

CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO Informe Científico¹

PERIODO ²: 2011-2012

Legajo N°:

1. DATOS PERSONALES

APELLIDO: MARTIRE

NOMBRES: Daniel Osvaldo

Dirección Particular: Calle: N°:

Localidad: Gonnet CP: 1897 Tel:

Dirección electrónica (donde desea recibir información): dmartire@inifta.unlp.edu.ar

2. TEMA DE INVESTIGACION

Estudios fotoquímicos de interés ambiental y biológico en sistemas homogéneos, micro y nanoheterogéneos. Caracterización de sustancias húmicas y desarrollo de procesos de fotosensibilización para la degradación de contaminantes.

3. DATOS RELATIVOS A INGRESO Y PROMOCIONES EN LA CARRERA

INGRESO: Categoría: ADJUNTO C/DIRECTOR Fecha: 01/06/1992

ACTUAL: Categoría: PRINCIPAL desde fecha: 13/11/2009

4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA

Universidad y/o Centro: INIFTA

Facultad: Facultad de Ciencias Exactas(UNLP)

Departamento: Química

Cátedra:

Otros:

Dirección: Calle: Diagonal 113 y 64 N°: S/N

Localidad: La Plata CP: 1900 Tel: 0221-4257430

Cargo que ocupa: INVESTIGADOR

5. DIRECTOR DE TRABAJOS. (En el caso que corresponda)

Apellido y Nombres:

Dirección Particular: Calle: N°:

Localidad: CP: Tel:

Dirección electrónica:

¹ Art. 11; Inc. "e" ; Ley 9688 (Carrera del Investigador Científico y Tecnológico).

² El informe deberá referenciar a años calendarios completos. Ej.: en el año 2008 deberá informar sobre la actividad del período 1°-01-2006 al 31-12-2007, para las presentaciones bianuales.

.....
Firma del Director (si corresponde)

.....
Firma del Investigador

6. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO.

Debe exponerse, en no más de una página, la orientación impuesta a los trabajos, técnicas y métodos empleados, principales resultados obtenidos y dificultades encontradas en el plano científico y material. Si corresponde, explicita la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.

1) Se investigaron los siguientes sistemas de interés ambiental:

a) Como parte de la tesis doctoral de la Lic. Marcela Martín (finalizada en diciembre de 2011) se realizaron los siguientes avances: a1) Se continuó con el estudio de la interacción de radicales oxidantes con sustancias húmicas. Ver trabajo publicado número 9. a2) Se avanzó en la caracterización de sustancias húmicas de diversos orígenes (comerciales, de compostaje, de suelos, de sedimentos marinos) mediante varias técnicas: FTIR, matrices de excitación-emisión de fluorescencia, espectroscopía UV-visible y análisis de carbono orgánico total. Ver trabajo publicado número 10. a3) Se emplearon sustancias húmicas aisladas de sedimento marino y se estudió su efecto sobre el crecimiento de diatomeas. Estos ensayos fueron realizados en colaboración con el grupo de la Dra. Karen Wiltshire de la Estación Biológica de Helgoland (Alemania) mediante un proyecto de colaboración financiado por DAAD. Los resultados obtenidos se encuentran en la etapa de redacción.

b) Como parte de la tesis doctoral de la Lic. Andrea Berkovic (finalizada en febrero de 2012), se realizaron los siguientes avances: c1) Se realizaron estudios sobre la fotólisis de quinonas para generar especies reductoras capaces de reducir y eliminar mercurio. Ver trabajo publicado número 15. c2) Se analizó el efecto de HgCl₂ sobre la fluorescencia de sustancias húmicas. Ver trabajo en prensa número 2.

d) Se estudió la generación térmica de radicales oxidantes para degradar fenol. Ver trabajo publicado número 3.

e) Se investigó la degradación fotoquímica de algunos contaminantes emergentes en distintas condiciones ambientales. Ver trabajos publicados número 11, 13 y 14 y trabajo en prensa número 3.

2) Como parte de la tesis doctoral de la Bioqca. Gabriela Bosio se iniciaron experimentos de incorporación a células Hela de beta-carotenos y de un caroteno fluorescente covalentemente ligado a fluoresceína (sintetizado ad-hoc). El análisis de la incorporación se hizo por HPLC en Argentina y por Raman y microscopía de fluorescencia y de oxígeno singlete en Dinamarca en el grupo del Prof. Peter Ogilby (Universidad de Aarhus). Se realizaron experiencias de fosforescencia de oxígeno singlete en células HeLa individuales y en suspensiones de células HL-60. Algunos de estos experimentos se realizaron en colaboración con el grupo del Dr. Miguel Reigosa del IMBICE. Ver trabajo en prensa número 4.

3) Se realizaron investigaciones de interés en el desarrollo de nuevos materiales. Así, se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas de sílice coloidal derivatizadas con varios alcoholes por espectroscopía infrarroja, determinaciones de área específica superficial, microscopía electrónica de transmisión, termogravimetría y análisis de carbono orgánico total. Se investigó la fotólisis directa de algunas de ellas y la reacción de las suspensiones coloidales de estas nanopartículas con tripletes de diversos colorantes. Ver trabajos publicados números 4 y 8. Además se prepararon y caracterizaron nanopartículas de magnetita recubiertas con ácidos húmicos para su empleo en la degradación fotoquímica de contaminantes. Ver trabajo publicado número 7.

4) Se estudió la oxidación de antioxidantes naturales. Se investigó la reactividad de compuestos polifenólicos, en especial flavonoides con especies radicales generadas fotoquímicamente. Se utilizaron los radicales sulfato y fosfato, que son fuertemente oxidantes y muy reactivos. El interés por estos radicales se basa en su fácil generación y detección espectroscópica y porque son capaces de reaccionar con los antioxidantes mediante mecanismos que dan lugar a radicales fenoxilos como ocurre por reacción de los antioxidantes con algunos ROS radicalarias. XXX

7. TRABAJOS DE INVESTIGACION REALIZADOS O PUBLICADOS EN ESTE PERIODO.

7.1 PUBLICACIONES. *Debe hacer referencia exclusivamente a aquellas publicaciones en las que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Toda publicación donde no figure dicha mención no debe ser adjuntada porque no será tomada en consideración. A cada publicación, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden que figuran en ella, lugar donde fue publicada, volumen, página y año. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparece en la publicación. La copia en papel de cada publicación se presentará por separado. Para cada publicación, el investigador deberá, además, aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del trabajo y, para aquellas en las que considere que ha hecho una contribución de importancia, deberá escribir una breve justificación.*

1) Reaction Kinetics and mechanisms of neonicotinoid pesticides with sulfate radicals. M.L. Dell'Arciprete, C.J. Cobos, D.O. Mártire, J.P. Furlong, and M.C. Gonzalez, New Journal of Chemistry 2011, 35, 672-680. Figuraba en prensa en el informe anterior.

Resumen (abstract): The reaction kinetics and mechanisms of three neonicotinoid insecticides, imidacloprid (IMD), thiacloprid (THIA) and acetamiprid (ACT) with sulfate radicals were studied by flash-photolysis of peroxodisulfate, $S_2O_8^{2-}$. The absolute rate constants $(3 \pm 1) \times 10^8$, $(1.1 \pm 0.6) \times 10^9$, and $(3 \pm 1) \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ were determined for IMD, ACT, and THIA, respectively. The reactivity and absorption spectra of the observed organic intermediates are in line with those reported for α -aminoalkyl radicals, and their absorption spectra agree very well with those estimated employing the time-dependent density functional theory with explicit account for bulk solvent effects. The mono- and di-hydroxylated oxidation products of the insecticides were identified as primary degradation products. The proposed reaction mechanism supports an initial charge transfer from the amidine nitrogen of the insecticides to the sulfate radicals. The pyridine moiety of the insecticides remains unaffected even after long irradiation times, until nicotinic acid is formed.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la discusión de los resultados y en la redacción del manuscrito. Los resultados obtenidos son importantes para el desarrollo de métodos de oxidación avanzada de los insecticidas.

2) The Role of Humic Acid Aggregation on the Kinetics of Photosensitized Singlet Oxygen Production and Decay, L. Carlos, B.W. Pedersen, P.R. Ogilby, and D.O. Mártire, Photochemical & Photobiological Sciences 2011, 2011, 10, 1080 - 1086. Figuraba en prensa en el informe anterior.

Resumen (abstract): The effect of humic acid (HA) aggregate formation on the photosensitized generation and subsequent quenching of singlet molecular oxygen $O_2(^1D_g)$ was investigated. Time-resolved $O_2(^1D_g)$ phosphorescence traces were obtained from (a) bulk samples of HA dispersions and (b) microscope-based

experiments performed upon irradiation of a single HA aggregate. In the bulk experiments, the dependence of the O₂(a¹D_g) lifetime on the HA concentration yields a critical concentration for the formation of micrometric HA aggregates of 0.58 g L⁻¹. This value is consistent with that obtained using pyrene as a fluorescent probe (0.38 g L⁻¹). Microscope-based experiments were also performed with HA samples containing added singlet oxygen sensitizers; either the hydrophobic meso-tetraphenylporphyrin (TPP) or the hydrophilic 5,10,15,20-tetrakis(N-methyl-4-pyridyl)-21H,23H-porphine (TMPyP). Singlet oxygen phosphorescence could only be detected upon irradiation of TMPyP, a molecule which localizes on the exterior part of the HA aggregates. The inability to detect O₂(a¹D_g) phosphorescence from HA samples containing TPP is consistent with the model that the O₂(a¹D_g) produced in the interior of the aggregate was completely quenched by the high local concentration of HA reactive groups in this environment

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la planificación de los experimentos, en la discusión de los resultados y en la redacción del manuscrito. Los resultados obtenidos son importantes, ya que en ciertos ambientes naturales las sustancias húmicas se encuentran formando agregados micrométricos, lo que afecta la generación de especies reactivas en el interior de los mismos.

3) Phenol depletion by thermally activated peroxydisulfate at 70 °C. V.M. Mora, J.A. Rosso, D.O. Mártire, M.C. Gonzalez, *Chemosphere* 2011, 84, 1270–1275.

Resumen (abstract): The ability of thermal activated peroxydisulfate (PS) of mineralizing phenol at 70 °C from contaminated waters is investigated. Phenol in concentrations of 0.1 to 0.5 mM is quantitatively depleted by 5 to 10 mM activated PS in 15 min of reaction. However, mineralization of the organic carbon is not observed. Instead, an insoluble phenol polymer-type product is formed. A reaction mechanism including the formation of phenoxyl radicals and validated by computer simulations is proposed. High molecular weight phenolic products are formed by phenoxyl radical H-abstraction reactions. This is not the case for the room temperature degradation of phenol by sulfate radicals where sulfate addition to the aromatic ring mainly leads to the generation of hydroxycyclohexadienyl radicals leading to hydroxybenzenes and oxidized open chain products. Therefore, a change in the reaction mechanism is observed with increasing temperature, and thermal activation of PS at 70 °C does not lead to the mineralization of phenol. Thus PS activation at 70 °C may be considered a potential method to reduce the load of phenol in polluted waters by polymerization.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Se trata de un trabajo experimental en el que se estudia la degradación de fenol mediante un tratamiento térmico. Participé activamente en la discusión de los resultados obtenidos y redacción del manuscrito. La importancia radica en que este método térmico tiene aplicación en la eliminación de fenoles de aguas contaminadas.

4) Safranin-T Triplet-State Quenching by Modified Silica Nanoparticles. V. Arce, S. Bertolotti, F. Oliveira, C. Airolti, M.C. Gonzalez, P.E. Allegretti, and D.O. Mártire, *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 18122–18130.

Resumen (abstract): Modified silica nanoparticles (NPs) were obtained by esterification of the silanol groups of fumed silica nanoparticles with 4-hydroxymethyl-N,N-dimethylbenzenamine. These particles were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, ¹³C and ²⁹Si nuclear magnetic resonance,

thermogravimetry, X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy with energydispersive spectroscopy, and measurement of the specific surface area. Laser flash photolysis experiments at the excitation wavelength of 532 nm were performed with safranin-T and NP suspensions in acetonitrile. Comparative experiments of safranin-T with solutions of 4-hydroxymethyl-N,N-dimethylbenzenamine and two other related alcohols were performed. Evidence for the triplet safranin-T H-abstraction from the organic group of the particles is obtained. The electron transfer from the organic group to the triplet excited states of safranin-T also takes place, as shown by the absorption traces obtained at 50 μ s after the laser shot.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la planificación de los experimentos, en la discusión de los resultados y en la redacción del manuscrito. Los resultados obtenidos brindan información sobre las etapas elementales de las reacciones de transferencia de carga y abstracción de H en la que participan estados excitados de un colorante y moléculas orgánicas inmovilizadas sobre nanopartículas. Estos procesos resultan en la modificación superficial de las partículas.

5) Characterization of humic substances and their use in photochemical processes of environmental interest. P.M. David Gara, J.A. Rosso, M.V. Martin, G.N. Bosio, M.C. Gonzalez, and D.O. Mártire, Trends in Photochemistry and Photobiology 2011, 13, 51-70.

Photochemical processes in surface water induced by sunlight affect the redox chemistry of these waters. The humic substances (HS) are almost half of the dissolved organic carbon in natural waters and represent the main fraction of colored dissolved organic carbon that absorbs solar radiation. Upon UV-visible light absorption, the excited states of HS interact with species present in natural waters to form reactive intermediates, such as: singlet oxygen $O_2(1\Delta_g)$, hydroxyl radical ($\cdot OH$), superoxide radical anions ($O_2 \cdot^-$) and organic peroxides. In the presence of inorganic ions, additional reactive species are produced. Furthermore, experimental data indicate that the photoionization of HS yield solvated electrons ($eaq\cdot$). These reactive intermediates are responsible for the degradation of organic pollutants and dissolved organic matter. This chapter reviews: 1) recent research concerned with the characterization of HS from different origins; 2) the ability of HS to generate reactive species by photosensitization, 3) the reactivity of the reactive species with the HS and 4) the degradation of pollutants photosensitized by HS. General results about the photodegradation of contaminants are reviewed, but special attention is paid to that of two model compounds. These are clomazone and trichloroacetic acid (TCAA). The herbicide clomazone inhibits synthesis of chlorophyll and carotenoids in sensitive plants, resulting in foliage devoid of pigmentation. Trichloroacetic acid is highly phytotoxic, and is partly responsible for conifer forest dieback due to its accumulation in the tree needles and in soils. There is abundant evidence that soil microorganisms dehalogenate TCAA. However, removal by oxidative waste water treatment methods is only effective at temperatures over 40°C, if vacuum-UV photolysis of water is applied, and it cannot be totally removed by UVC photolysis. For these reasons, photosensitized degradation of clomazone and TCAA is of environmental interest.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la redacción del trabajo. Se trata de un review que recopila los datos obtenidos en nuestro grupo y en otros grupos durante los últimos años sobre

la caracterización de sustancias húmicas y la reactividad de las mismas con especies reactivas. Los datos sirven para el modelado de procesos que ocurren en aguas naturales y en tratamientos de contaminantes en presencia de materia orgánica.

6) Photophysics of novel 22Pi porphyrinoids. Daniel O. Mártire, Sigrid Russell, Hans-Jürgen Dietrich, Carlos J. Cobos and Silvia E. Braslavsky, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 2012, 16, 499-507.

Resumen (abstract): The photophysical properties of toluene solutions of two new 22Pi expanded porphycene compounds were measured using a combination of various steady-state and time-resolved techniques. The determined triplet energy ($ET = 109 \pm 3$) kJ.mol⁻¹, coincident with the calculated $ET = (96.0 \pm 10)$ kJ.mol⁻¹, of both red absorbing compounds is higher than the energy required to excite ground state molecular oxygen to singlet molecular oxygen. However, the intersystem crossing yield is very low (ca. 0.01), which makes these compounds poor photosensitizers. The triplet state yield of the two expanded 22Pi porphyrinoid compounds is much lower than that of the parent porphycene, whereas their fluorescence is as high (ca. 30%) as the value for porphycene. The slower than diffusional quenching rate constant of a porphycene triplet state by the two new compounds reflects a steric hindering factor of the exothermic energy transfer.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la planificación de experimentos, realización de los mismos y redacción del trabajo. Se trata de un trabajo en el que se caracterizan nuevos compuestos con propiedades aptas para ser empleado en el tratamiento fotodinámico de tumores.

7) The effect of humic acid binding to magnetite nanoparticles on the photogeneration of reactive oxygen species. L. Carlos, M. Cipollone, D.B. Soria, S. Moreno, P.R. Ogilby, F.S. García Einschlag and D.O. Mártire, *Separation and Purification Technology* 2012, 91, 23–29.

Resumen (abstract): The goal of this study was to investigate how the binding of humic acids (HA) to magnetite nanoparticles affects the ability of the HA to generate reactive oxygen species (ROS) upon irradiation. To this end, magnetite nanoparticles coated with two different HA were prepared by the co-precipitation method. These particles were characterized by several techniques. The nanoparticle-sensitized quantum yield of singlet oxygen generation at $\lambda_{exc} = 400$ nm and the quantum efficiencies ($\lambda_{exc} = 300$ –550 nm) of hydroxyl radical and hydrogen peroxide generation were measured and compared to the corresponding quantum yields obtained from solutions of the free HA. Despite being bonded to the magnetite nanoparticles, the HA are still able to generate ROS upon irradiation. As with free HA, the yields of ROS generation by the magnetite-bonded HA depend on the particular HA involved.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la planificación de experimentos y en la redacción del trabajo. Se trata de un trabajo en el que se caracterizan nuevos materiales que pueden emplearse en el tratamiento fotoquímico de aguas.

8) Triplet State of 4-Methoxybenzyl Alcohol Chemisorbed on Silica Nanoparticles. Valeria B. Arce, Sonia G. Bertolotti, Fernando J. V. E. Oliveira, Claudio Airolti,

Antonio Arques, Lucas Santos-Juanes, Mónica C. Gonzalez, Carlos J. Cobos, Patricia E. Allegretti and Daniel O. Mártire, Photochemical & Photobiological Sciences 2012, 11, 1032–1040.

Resumen (abstract): The knowledge of photochemical kinetics in colloidal systems is important in understanding environmental photochemistry on dispersed solid surfaces. As model materials for the chemically sorbed organic compounds present in natural environments, modified silica nanoparticles (NPs) were obtained here by condensation of the silanol groups of fumed silica nanoparticles with 4-methoxybenzyl alcohol. These particles were characterized by different techniques. To evaluate their toxicity, the inhibition of the natural luminescence emission of the marine bacterium *Vibrio fischeri* in suspensions of the particles was measured. Laser flash-photolysis experiments ($\lambda_{exc} = 266 \text{ nm}$) performed with NP suspensions in acetonitrile–aqueous phosphate buffer mixtures showed the formation of the lowest triplet excited state of the chemisorbed organic groups ($\lambda_{max} = 390 \text{ nm}$). DFT calculations of the absorption spectrum of this radical support the assignment. From the calculated triplet energy, a thermodynamically favorable energy transfer from these triplet states to oxygen to yield singlet molecular oxygen is predicted. A value of 0.09 was measured for the quantum yield of singlet molecular oxygen generation by air-saturated suspensions of the nanoparticles in the mixture of solvents acetonitrile–aqueous phosphate buffer. The quantum yield of singlet molecular oxygen generation by the free 4-methoxybenzyl alcohol in the same solvent is 0.31.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la planificación de los experimentos, en la discusión de los resultados y en la redacción del manuscrito. Los resultados obtenidos brindan información sobre las etapas elementales de las reacciones de transferencia de carga y abatración de H en la que participan estados excitados de un compuesto orgánico quimisorbido sobre nanopartículas de sílice. Estos procesos resultan en la modificación superficial de las partículas.

9) Photolytic and Radiolytic Oxidation of Humic Acid. Marcela V. Martin, Gustavo T. Ruiz, Mónica C. Gonzalez, Claudio D. Borsarelli and Daniel O. Mártire, Photochemistry & Photobiology 2012, 88, 810–815.

Resumen (abstract): The reactions of Br_2^- , $\text{Br}\cdot$, $\text{HO}\cdot$ and $\text{N}_3\cdot$ with Aldrich humic acid (AHA) were investigated. The Br/Br_2^- radicals were obtained in flash-photolysis experiments ($\lambda_{exc} = 266 \text{ nm}$) performed with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ solutions in the presence of bromide ions. $\text{HO}\cdot$ and $\text{N}_3\cdot$ radicals were generated by pulse radiolysis of N_2O -saturated solutions. From the combination of a bilinear analysis and computer simulations of the absorbance traces, it was possible to obtain information on the rate constants for the reactions of the inorganic radicals with AHA and on the intermediate species involved in the mechanism. Evidence for the participation of phenoxyl radicals ($\lambda_{max} = 410 \text{ nm}$) is given.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la planificación de los experimentos, en la discusión de los resultados y en la redacción del manuscrito. Los resultados obtenidos brindan información sobre las etapas elementales de las reacciones entre radicales inorgánicos y sustancias húmicas. Estos datos sirven para el modelado de procesos que ocurren durante los tratamientos oxidativos de aguas contaminadas y de procesos que tienen lugar en aguas naturales.

10) Modulation of optical properties of dissolved humic substances by their origin and molecular complexity, Ricardo A. Mignone, Marcela V. Martin, Faustino E. Morán Vieyra, Valeria I. Palazzi, Beatriz López de Mishima, Daniel O. Mártire and Claudio D. Borsarelli, *Photochemistry & Photobiology* 2012, 88, 792–800.

Resumen (abstract): In this study, we show that several UV–Vis absorbance, steady-state and time-resolved fluorescence parameters of a series of dissolved humic substances (DHS) from different sources (e.g. terrestrial fulvic and humic acids, and humic acid-like molecules extracted from composted and vermicomposted wastes) correlate with the molar absorptivity at 280 nm per mole of organic carbon (ϵ_{280}), which in turn is proportional to the molecular complexity (e.g. molecular size, aromaticity and oxidation degree) of the DHS. Both absorbance and fluorescence spectral responses were sensitive to the molecular complexity associated with the maturation degree of the DHS. Depending on the DHS, different emitting responses by excitation at the UVA (340 nm) and VIS (460 nm) regions of the absorption spectra were observed. The results were explained in terms of the extent of intramolecular electronic interactions between electron donor groups, such as polyhydroxylated aromatics and indoles, and more oxidized acceptor groups (e.g. quinones or other oxidized aromatics) as the molecular complexity of the DHS increased.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la planificación de algunos experimentos, en la discusión de los resultados y en la redacción del manuscrito. La comparación entre resultados espectroscópicos obtenidos con sustancias húmicas y con muestras tomadas durante distintos tiempos de compostaje de residuos domiciliarios brindan información sobre las transformaciones que ocurren en los procesos de degradación de la materia orgánica. Como consecuencia mediante medidas sencillas puede determinarse el grado de compostaje de una muestra.

11) Reactivity of neonicotinoid insecticides with carbonate radicals. M.L. Dell'Arciprete; J. Soler; L. Santos-Juanes; A. Arques; D.O. Mártire; J. Furlong and M.C. Gonzalez, *Water Research* 46, 2012, 3479-3489.

Resumen (abstract): The reaction of three chloronicotinoid insecticides, namely Imidacloprid (IMD), Thiacloprid (THIA) and Acetamiprid (ACT), with carbonate radicals (CO_3^-) was investigated. The absorption spectra of the organic intermediates formed after CO_3^- attack to IMD is in line with those reported for α -aminoalkyl radicals. A reaction mechanism involving an initial charge transfer from the amidine nitrogen of the insecticides to CO_3^- is proposed and further supported by the identified reaction products. The pyridine moiety of the insecticides remains unaffected until nicotinic acid is formed. CO_3^- radical reactivity towards IMD, ACT, and THIA is low compared to that of $\text{HO}\cdot$ radicals, excited triplet states, and singlet oxygen, and is therefore little effective in depleting neonicotinoid insecticides.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la discusión de los resultados y en la redacción del manuscrito. Estos resultados sirven para estimar el efecto del ion carbonato en los tratamientos oxidativos avanzados de aguas contaminadas con insecticidas.

12) Understanding the Parameters Affecting the Photoluminescence of Silicon Nanoparticles. M. Llansola Portolés, R. Pis Diez, M.L. Dell'Arciprete, P. Caregnato,

J.J. Romero, D.O. Mártire, O. Azzaroni, M. Ceolín and M.C. Gonzalez, J. Phys. Chem. C 2012, 116, 11315-11325.

Resumen (abstract): Silicon nanoparticles of 1–5 nm size (SiNPs) were synthesized by a bottom-up (BU) approach involving a chemical wet method. The contribution of different emitters to the overall excitation–emission matrix was analyzed on the assumption that pure substances existing in a unique form show an excitation wavelength-invariant emission spectrum. The occurrence of emitters differing in size and aggregation was supported by transmission electron microscopy (TEM), small-angle X-ray scattering (SAXS), timeresolved single photon counting, and time-resolved anisotropy experiments. The effect on photoluminescence (PL) of the particle surface oxidation as a result of aging is studied and compared to that of surface oxidized particles obtained by a top-down (TD) approach following an electrochemical method with HF etching. Surface oxidation to SiO_x seems to introduce two different effects on the SiNP PL. An emission originated in surface states associated to SiO_x was identified and observed for SiNPs synthesized by both BU and TD approaches. Blue-shifted excitation–emission spectra associated to a silicon core in embedded SiO_x nanostructures were also identified. Theoretical studies were carried out to help understand the observed results.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la discusión de los resultados y en la redacción del manuscrito. Estos resultados sirven para estimar el efecto de la composición superficial sobre las características de la emisión de las nanopartículas de silicio, que han demostrado su aplicabilidad en diversos campos.

13) Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic substances. L. Carlos, D.O. Mártire, M.C. Gonzalez, J. Gomis, A. Bernabeu, A.M. Amat, A. Arques, Water Research 2012, 46, 4732–4740.

Resumen (abstract): The photodegradation of a mixture of the emerging pollutants (EPs) clofibric acid, amoxicillin, acetamiprid, acetaminophen, carbamazepine, and caffeine was studied under irradiation with a xenon lamp. The quantum efficiencies of the EPs were determined when irradiated individually. Experiments with the mixture of the EPs showed that indirect photoprocesses attributable to interaction between EPs can either enhance the photodegradation rate by photosensitization or decrease it by quenching processes. The addition of humic substances (HS) to the solutions resulted in an increase of indirect photoprocesses with higher effects on acetaminophen and carbamazepine; this was more remarkable when a filter was used to cut off radiation in the range 280-295 nm. Experiments carried out with chemical probes indicated that the triplet excited states of HS play a major role in the photosensitization process, although the contribution of other species cannot be completely ruled out. Additionally, *V. fischeri* toxicity tests showed a synergistic effect produced by the mixture of EPs before irradiation. Photodegradation resulted in an enhanced toxicity of the solution at the initial steps of the process, which was associated both with synergistic effects and with the formation of toxic photodegradation by-products of clofibric acid.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la discusión de los resultados y en la redacción del manuscrito. Se analiza el efecto de los otros componentes de la mezcla sobre la fotodegradación de cada componente individual. Es importante este tipo de análisis porque los

contaminantes en las mezclas reales están acompañados de otros. Se eligieron contaminantes emergentes para este trabajo.

14) Oxidation of Ophthalmic Drugs Photopromoted by Inorganic Radicals. S. Criado, J.A. Rosso, C.J. Cobos, N.A. García and D.O. Mártire, J. Photochem. A 2012, 244, 32– 37.

Resumen (abstract): The rate constants of the reactions of the sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) and hydrogen phosphate ($\text{HPO}_4^{\bullet-}$) radicals with the imidazoline derivatives naphazoline, tetrahydrozoline, oxymetazoline, xylometazoline, and the model compound 2-methyl-2-imidazoline (IZ), were measured by flash-photolysis. The experimental values of these rate constants are on the order of 10^8 – $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The reactions with the sulfate radicals proceed by an initial attack on the aromatic rings, which leads to the formation of N-centered radicals of naphazoline and to phenoxyl radicals of the other substrates. The experimental absorption spectra of the intermediates were compared to those obtained from theoretical time-dependent density functional calculations with explicit account for bulk solvent effects.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la planificación de los experimentos, discusión de los resultados y en la redacción del manuscrito. La generación de radicales oxidados de estas drogas oftálmicas (contaminantes emergentes) tiene importancia ya que estas especies son intermediarios reactivos que pueden formarse en aguas naturales contaminadas y durante los tratamientos oxidativos de aguas de desecho.

15) Photoinduced Reduction of Divalent Mercury by Quinones in the Presence of Formic Acid under Anaerobic Conditions. Andrea M. Berkovic, Sonia G. Bertolotti, Laura S. Villata, Mónica C. Gonzalez, Reinaldo Pis Diez, and Daniel O. Mártire, Chemosphere 2012, 89, 1189–1194.

Resumen (abstract): The laser flash photolysis technique ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$) was used to investigate the mechanism of the HgCl_2 reduction mediated by $\text{CO}_2^{\bullet-}$ radicals generated from quenching of the triplet states of 1,4-naphthoquinone (NQ) by formic acid. Kinetic simulations of the experimental signals support the proposed reaction mechanism. This system is of potential interest in the development of UV-A photoinduced photolytic procedures for the treatment of Hg(II) contaminated waters. The successful replacement of NQ with a commercial fulvic acid, as a model compound of dissolved organic matter, showed that the method is applicable to organic matter-containing waters without the addition of quinones.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la planificación de los experimentos, discusión de los resultados y en la redacción del manuscrito. Se propone un método de eliminación de mercurio de aguas contaminadas y se estudia desde el punto de vista mecanístico el método propuesto.

16) Reactivity of Inorganic Radicals and Excited Triplet States in Colloidal Silica Suspensions. Valeria B. Arce, Paula Caregnato, Mónica C. Gonzalez and Daniel O. Mártire. Silica Nanoparticles: Preparation, Properties and Uses. Nova Science Publishers Inc., USA, Año: 2011, Chapter 2, páginas: 39-80. Libro de 288 páginas. Editor: Juan Vivero-Escoto. Series: Nanotechnology Science and Technology, Chemical Engineering Methods and Technology. ISBN: 978-1-61324-452-4.

Resumen (abstract): Aquatic photochemistry studies the degradation of contaminants induced by light (either terrestrial sunlight or artificial light used in engineered water treatment systems). In addition to the “direct photolysis” or “direct phototransformation” route there exist a variety of photochemical reactions involving chromophores already present in natural waters and producing reactive species that initiate the degradation of the target contaminant (“indirect phototransformation”). Since the main absorber of light in natural waters is colored dissolved natural organic matter (CDOM), the excited triplet states of CDOM are involved in the indirect phototransformation of contaminants. However, irradiation of CDOM leads to the formation of other species, such as singlet molecular oxygen, solvated electrons, hydrogen peroxide, and hydroxyl radicals among others.

Most of these species are able to initiate chemical reactions in which undesirable organic components are attacked and ultimately destroyed, thus providing a mechanism for selfcleansing of the water sources.

Silica is a ubiquitous material in the environment, which is present in great amounts in natural waters. This material is an excellent sorbent of contaminants, as well as reactive species involved in their degradation. Thus, it is relevant to know the mechanisms of the reactions that take place at the silica/water interfaces.

Because colloidal silica has a very high specific surface area and is optically transparent in the near-infrared, visible and ultraviolet regions, it is very appropriate for investigating interfacial reaction kinetics involving photochemically generated species.

This chapter reviews recent research concerned with the kinetic behavior of two kinds of reactive species in colloidal silica suspensions. On one hand, excited triplet states, mainly those of benzophenone, and on the other hand inorganic radicals, such as SO_4^- , Cl^- , Cl_2^- , HPO_4^- , $(\text{SCN})_2^-$.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la redacción de este capítulo de libro. Se resumen los resultados de literatura relacionados con la interacción de radicales libres y estados excitados con nanopartículas de sílice desnudas y modificadas con moléculas orgánicas. El libro en el que fue publicado es un material de consulta para investigadores que trabajan con nanopartículas de sílice.

7.2 TRABAJOS EN PRENSA Y/O ACEPTADOS PARA SU PUBLICACIÓN. *Debe hacer referencia exclusivamente a aquellos trabajos en los que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Todo trabajo donde no figure dicha mención no debe ser adjuntado porque no será tomado en consideración. A cada trabajo, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden en que figurarán en la publicación y el lugar donde será publicado. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparecerá en la publicación. La versión completa de cada trabajo se presentará en papel, por separado, juntamente con la constancia de aceptación. En cada trabajo, el investigador deberá aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del mismo y, para aquellos en los que considere que ha hecho una contribución de importancia, deberá escribir una breve justificación.*

1) Carlos, L., Einschlag, F.S.G., González, M.C. and Mártire, D.O. (2013) Applications of Magnetite Nanoparticles for Heavy Metal Removal from Wastewater. In "Waste Water - Treatment Technologies and Recent Analytical Developments", book edited by Fernando Sebastian García Einschlag and Luciano Carlos, ISBN 978-953-51-0882-5. Publisher: In Tech.

Abstract (resumen): We here present recent developments on the use of magnetite nanoparticles (NPs) and magnetite-containing composite nanomaterials for the removal of heavy metals from waters.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la redacción de este capítulo de libro. Se resumen los resultados recientes de literatura relacionados con el empleo de nanopartículas magnéticas para la remoción de metales de aguas contaminadas.

2) Application of soluble bio-organic substances (SBO) as photocatalysts for wastewater treatment: Sensitizing effect and photo-Fenton-like process. J. Gomis, R.F. Vercher, A.M. Amat, D.O. Mártire, M.C. González, A. Bianco Prevot, E. Montoneri, A. Arques, L. Carlos, *Catalysis Today*, en prensa.

Resumen (abstract): Soluble bio-organic substances (SBO) isolated from urban biorefuses have been investigated in photo-catalytic processes for wastewater treatment using a cationic dye, namely crystal violet (CV) as target compound. The SBO have been found to enhance the photobleaching of CV solutions with an optimal SBO concentration of ca. 20 mg L⁻¹. Mechanistic investigation based on chemical probes and changes in the absorption spectrum of CV in the presence of SBO seems to indicate that a complex formed between sensitizer and substrate plays a major role in the process. SBO have also been tested for the implementation of photo-Fenton processes at circumneutral media: the observed pseudo first order rate constants for CV decoloration was higher for UV/SBO/Fe(II)/H₂O₂ (5.5 × 10⁻³ min⁻¹) than for UV/Fe(II)/H₂O₂ (1.5 × 10⁻³ min⁻¹). A modified mechanism, in which HO• are less relevant than at the acidic medium, is in agreement with results of experiments carried out with chemical probes.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la discusión de los resultados y en la redacción del manuscrito. Se analiza el empleo de compuestos aislados de compostaje de basura como fotocatalizadores en el tratamiento de aguas.

3) Evaluation of the Hg²⁺ binding potential of fulvic acids from Fluorescence Excitation-Emission Matrices. Andrea M. Berkovic, Fernando S. García Einschlag, Mónica C. Gonzalez, Reinaldo Pis Diez, and Daniel O. Mártire, *Photochemical & Photobiological Sciences*, en prensa.

Resumen (abstract): The effect of Hg²⁺ on the fluorescence intensity of three fulvic acids (Pahokee Peat, Pony Lake and Suwannee River) was studied. The fluorescence intensity decreased in the presence of added Hg²⁺, while the fluorescence lifetimes were independent of the concentration of Hg²⁺ in solution. These results are indicative of ground-states association between the fulvic acids and Hg²⁺ with formation of stable nonfluorescent complexes (static quenching process). The analysis of the excitation–emission matrices with the Singular Value Decomposition (SVD) and Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Squares (MCR-ALS) methods provided additional valuable information regarding the binding properties between Hg²⁺ ions and specific fluorescence components of the fulvic acids. The three fulvic acids were shown to contain the same three groups of fluorophores characterized by excitation/emission pairs in the following regions: (320–330 nm/425–450 nm), (370–375 nm/465–500 nm), (290–295 nm/370–395 nm). These pairs are almost not affected by the change of pH from 2.0 to 7.0. Ryan–

Weber and modified Stern–Volmer methods were used to analyze the static fluorescence quenching of the individual components. Similar conditional stability constants of Hg²⁺ binding for the three components were found by both methods. The obtained log K values are in the range of 4.4 to 5.4.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la planificación de los experimentos, discusión de los resultados y en la redacción del manuscrito. Se propone un método de análisis de las matrices de excitación-emisión de fluorescencia de ácidos fúlvicos en presencia de mercurio en solución acuosa. Los resultados brindan información sobre la interacción de los metales pesados con la materia orgánica de aguas naturales o de tratamiento.

4) Chloride anion effect on the advanced oxidation processes of methidathion and dimethoate: role of Cl₂^{•-} radical. P. Caregnato, J.A. Rosso, J.M. Soler, A. Arques, D.O. Mártire, and M.C. Gonzalez, Water Research, en prensa.

Resumen (abstract): The reaction of phosphor-containing pesticides such as methidathion (MT) and dimethoate (DM) with dichloride radical anions (Cl₂⁻) was investigated. The second order rate constants were determined for the reaction of Cl₂⁻ with MT and DM. A reaction mechanism involving an initial charge transfer from the sulfide groups of the insecticides to Cl₂⁻ is proposed and supported by the identified transient intermediates and reaction products. The formation of chlorinated byproducts was determined. The unexpected consequences of an efficient Cl₂⁻ reactivity towards MT and DM on the degradation capacity by Advanced Oxidation Procedures applied to polluted waters containing the insecticides and chloride anions is discussed.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la redacción del manuscrito. En este trabajo se analiza el efecto del ion cloruro en la degradación de dos pesticidas fosforados mediante métodos avanzados de oxidación.

5) Antioxidant β-Carotene does not Quench Singlet Oxygen in Mammalian Cells. G. Bosio, T. Breitenbach, J. Parisi, M. Reigosa, F. Blaikie, B. Pedersen, E. Silva, D.O. Mártire, P. Ogilby. J. Am. Chem. Soc., en prensa.

Resumen (abstract): Carotenoids, and β-carotene in particular, are important natural antioxidants. Singlet oxygen, the lowest excited state of molecular oxygen, is an intermediate often involved in natural oxidation reactions. The fact that β-carotene efficiently quenches singlet oxygen in solution-phase systems is invariably invoked when explaining the biological antioxidative properties of β-carotene. We recently developed unique microscope-based time-resolved spectroscopic methods that allow us to directly examine singlet oxygen in mammalian cells. We now demonstrate that intracellular singlet oxygen, produced in a photosensitized process, is in fact not efficiently deactivated by β-carotene. This observation requires a re-evaluation of β-carotene's role as an antioxidant in mammalian systems and now underscores the importance of mechanisms by which β-carotene inhibits radical reactions.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la planificación de experimentos, discusión de resultados y redacción del manuscrito. En este trabajo se realizan experimentos en células individuales del tipo HeLa que muestran que el beta caroteno intracelularmente no

reacciona con el oxígeno singlete. Es decir que la capacidad antioxidante del beta caroteno en células de mamíferos no se debe a la desactivación del oxígeno singlete. Se espera gran repercusión de estos resultados que fueron publicados en una revista de alto índice de impacto.

7.3 TRABAJOS ENVIADOS Y AUN NO ACEPTADOS PARA SU PUBLICACION.

Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo, indicando el lugar al que han sido enviados. Adjuntar copia de los manuscritos.

1) Photophysics of hemicyanines. Daniel O. Mártire, Walter Massad, Hernán Montejano, Mónica C. Gonzalez, Paula Caregnato, Laura S. Villata, Norman A. García.

Abstract:

The fluorescence emission spectra and fluorescence quantum yields of the hemicyanines LDS 698, LDS 722 and LDS 730 were measured in different media. We were unable to detect the presence of any transient species in LFP experiments performed with Ar-saturated solutions of the dyes in methanol. However, in the presence of 0.08 M potassium iodide the absorption of the triplet states was clearly observed. Oxygen consumption measurements in the absence and presence of a chemical trap (furfuryl alcohol) in MeOH: H₂O 1:1 (V / V) solutions of the dyes containing KI confirmed the generation of singlet molecular oxygen.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la planificación de los experimentos, en la discusión de los resultados y en la redacción del manuscrito. Los resultados obtenidos son importantes ya que las hemicianinas son colorantes láser y es necesario conocer el efecto del medio sobre la fotofísica de los mismos y sobre sus posibles vías de fotodegradación.

2) One-electron oxidation of antioxidants. A kinetic-thermodynamic correlation. Laura Villata, Mónica Gonzalez and Daniel Mártire.

Abstract:

The values of the bimolecular rate constants for the reactions of ABTS radical cation with epicatechin [(69.2 ± 0.4) s⁻¹ M⁻¹], epigallocatechingallate [(13.2 ± 0.2) s⁻¹ M⁻¹] and Trolox [(4.8 ± 0.2) s⁻¹ M⁻¹] are obtained by spectrophotometric measurements. A correlation between the Gibbs energy ΔG_0 for the one-electron charge transfer reactions from several antioxidants to radical species with the rate constants of these reactions is proposed. This correlation can be used to predict rate constants of reactions of known ΔG_0 values.

7.4 TRABAJOS TERMINADOS Y AUN NO ENVIADOS PARA SU PUBLICACION.

Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo.

7.5 COMUNICACIONES. *Incluir únicamente un listado y acompañar copia en papel de cada una. (No consignar los trabajos anotados en los subtítulos anteriores).*

XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Córdoba, 3 al 6 de mayo de 2011.

-Estudio cinético de reacciones del radical catión de ABTS con sustancias oxidantes. Y. Berrueta Martínez, M.A. Álvarez Manso, L. Villata, M. González y D. Mártire.

-Aplicación de nanopartículas modificadas con agentes quelantes para la extracción de iones metálicos. V.B. Arce, P.E. Allegretti y D.O. Mártire.

Congreso de Ciencias Ambientales COPIME, Buenos Aires, 5 al 7 de octubre de 2011.

-Nanopartículas de sílice modificada y su aplicación en la adsorción de metales pesados. R. Gargarello, V.B. Arce, F. Ortega, V. Romagnano, C. Bernardelli, E.R. Donati, P.E. Allegretti y D.O. Mártire.

21st Inter-American Photochemical Society Conference, Mendoza 17 al 20 de mayo de 2011.

-Synthesis, characterization and photophysical properties of silica nanoparticles modified with cinnamic alcohol. J. Scotto, V.B. Arce, M.C. Gonzalez, P.E. Allegretti and D.O. Mártire.

-Reduction of mercury(II) by carbon dioxide radical generated from the interaction of formate with the triplet states of 1,4-naphthoquinone. A.M. Berkovic, M.C. Gonzalez, R. Pis Diez, S.G. Bertolotti and D.O. Mártire.

-Singlet oxygen quenching by beta-carotene in HeLa cells. G. Bosio, T. Bretenbach, F.H. Blaikie, B.W. Pedersen, D. Mártire and P. Ogilby.

-Synthesis and derivatization of silicon nanoparticles with thiols terminated groups. Variation in the luminescent properties. P. Caregnato, M.L. Dell'Arciprete, D. Mártire and M.C. Gonzalez.

-Study on the photodegradation of emerging pollutants in aqueous solution under simulated sunlight: Effect of natural sensitizers. L. Carlos, D.O. Mártire, J. Gomis, A. Bernabeu and A. Arques.

Fourth IWA Specialty Conference Natural Organic Matter: From Source to Tap and Beyond. Costa Mesa, California (USA), Julio de 2011.

-Effect of humic acids on the photodegradation of emerging pollutants under UVA-vis irradiation.
A. Arques, L. Carlos, D. O. Mártire, J. Gomis, A. Bernabeu.

7th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA7). Oporto, Portugal. Junio de 2012.

-Bio-organic substances as solar photocatalysts for wastewater treatment. R. Vercher, J. Gomis, A. Amat, A. Arques, L. Carlos, D. O. Mártire, M. C. González, A. Bianco-Prevot.

Congreso Argentina Ambiental 2012. Mar del Plata, Argentina. Mayo de 2012.

-Fotodegradación del colorante Violeta Cristal empleando como fotocatalizador un biosurfactante extraído a partir de residuos urbanos. L. Carlos, J. Gomis, D. O. Mártire, A. Arques, M. C. Gonzalez.

-Estudio de adsorción de metales pesados y colorantes catiónicos sobre nanopartículas de magnetita recubiertas con biosurfactantes. G. Magnacca, L. Carlos, M. Cuevas, M. Cipollone, M. C. Gonzalez, D. O. Mártire.

-Adsorción de metales pesados por nanopartículas de sílice y otros materiales modificados. R. Gargarello, V. Arce, F. Ortega, V. Romañano, C. Bernardelli, E. Donati y D. Mártire.

-Efecto de la quimisorción sobre la fotodegradación sensibilizada de plaguicidas. J.P. Escalada, V.B. Arce, G. Porcal, A. Biasutti, S. Criado, N. A. García y D.O. Mártire.

XI ELAFOT. Córdoba, Argentina. 1-4 Octubre de 2012.

-PC liposomes as carriers of a singlet oxygen quencher. Gabriela Bosio, José Luis Alessandrini, Daniel Mártire and PeterOgilby.

-Aplicación de sustancias bio-orgánicas solubles (SBO) como aditivo en el proceso foto-Fenton a pH neutro para el tratamiento de aguas contaminadas. Carlos, Luciano; Gomis, Juan, Arques, Antonio, Gonzalez, Mónica, Mártire, Daniel.

-Fotoquímica de valerofenona en agua en presencia de nanopartículas de sílice. Ruiz, Danila L.; Allegretti, Patricia E.; Mártire, Daniel O.

-Adsorción de riboflavina sobre nanopartículas de sílice modificadas con alcohol cinámico. Arce, Valeria B.; Juliana Scotto y Mártire, Daniel O.

-Fotodegradación sensibilizada de pesticidas fenólicos adsorbidos químicamente a nanopartículas de sílice. Escalada, Juan Pablo; Arce, Valeria B.; Criado, Susana; García, Norman A. y Mártire, Daniel O.

7.6 INFORMES Y MEMORIAS TECNICAS. *Incluir un listado y acompañar copia en papel de cada uno o referencia de la labor y del lugar de consulta cuando corresponda.*

8. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.

8.1 DESARROLLOS TECNOLÓGICOS. *Describir la naturaleza de la innovación o mejora alcanzada, si se trata de una innovación a nivel regional, nacional o internacional, con qué financiamiento se ha realizado, su utilización potencial o actual por parte de empresas u otras entidades, incidencia en el mercado y niveles de facturación del respectivo producto o servicio y toda otra información conducente a demostrar la relevancia de la tecnología desarrollada.*

8.2 PATENTES O EQUIVALENTES. *Indicar los datos del registro, si han sido vendidos o licenciados los derechos y todo otro dato que permita evaluar su relevancia.*

8.3 PROYECTOS POTENCIALMENTE TRANSFERIBLES, NO CONCLUIDOS Y QUE ESTAN EN DESARROLLO. *Describir objetivos perseguidos, breve reseña de la labor realizada y grado de avance. Detallar instituciones, empresas y/o organismos solicitantes.*

8.4 OTRAS ACTIVIDADES TECNOLÓGICAS CUYOS RESULTADOS NO SEAN PUBLICABLES *(desarrollo de equipamientos, montajes de laboratorios, etc.).*

8.5 Sugiera nombres (e informe las direcciones) de las personas de la actividad privada y/o pública que conocen su trabajo y que pueden opinar sobre la relevancia y el impacto económico y/o social de la/s tecnología/s desarrollada/s.

9. SERVICIOS TECNOLÓGICOS. Indicar qué tipo de servicios ha realizado, el grado de complejidad de los mismos, qué porcentaje aproximado de su tiempo le demandan y los montos de facturación.

10. PUBLICACIONES Y DESARROLLOS EN:

10.1 DOCENCIA

10.2 DIVULGACIÓN

Quién es Quién en Nanotecnología en Argentina, 2012, Fundación Argentina de Nanotecnología.

11. DIRECCION DE BECARIOS Y/O INVESTIGADORES. Indicar nombres de los dirigidos, Instituciones de dependencia, temas de investigación y períodos.

DIRECCIÓN DE BECARIOS:

(1) Director de Lic. Marcela Martín (Becaria interna de post-grado Tipo II de Conicet) desde 1-04-10 hasta la 31-3-2012.

(2) Director de Lic. Andrea Berkovic (Becaria interna de post-grado Tipo II de Conicet) desde 1-04-10 hasta la 31-3-2012.

(3) Co-director de Lic. Gabriela Bosio (Becaria interna de post-grado Tipo I de Conicet) a partir de 01/05/10 hasta la fecha.

(4) Director de la Bioqca. Valeria Arce (becaria de Formación Superior de la UNLP). Desde 1/04/10 hasta la fecha.

(5) Director de la Dra. Romina Gargarello (Becaria post-doctoral de ANPCyT) desde el 1/05/11 hasta 31/12/12.

(6) Director del Dr. Juan Pablo Escalada (Becario post-doctoral de Conicet) desde el 1/04/11 hasta la fecha.

(7) Director de la Dra. Danila Ruiz (Becaria post-doctoral de Conicet) desde el 1/04/11 hasta la 31/3/2013.

DIRECCIÓN Y CO-DIRECCIÓN DE INVESTIGADORES:

(1) Director de la Dra. Laura Villata (Investigadora Adjunta de CIC) desde enero de 2007.

(2) Co-director de la Dra. Paula Caregnato (Investigadora Asistente de CONICET) desde febrero de 2008 hasta la fecha.

(3) Director del Dr. Luciano Carlos (Investigador Asistente de CONICET) desde enero de 2011 hasta la fecha.

12. DIRECCION DE TESIS. Indicar nombres de los dirigidos y temas desarrollados y aclarar si las tesis son de maestría o de doctorado y si están en ejecución o han sido defendidas; en este último caso citar fecha.

-Director de tesis de doctorado de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata de la Lic. Marcela Martín. Fecha de defensa: 20/12/2011. Tema: "Caracterización y fotoquímica de sustancias húmicas de diferentes orígenes". Calificación: Sobresaliente (10).

-Director de tesis de doctorado de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata de la Lic. Andrea Berkovic. Fecha de defensa: 07/03/2012. Tema: "Estudios fotoquímicos de complejos de Hg(II) en solución acuosa y desarrollo de métodos alternativos de reducción de Hg(II) en solución". Calificación: Sobresaliente (10).

- Director de tesis de doctorado de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata de la Bioqca. Gabriela Bosio. Tema "Desarrollo y uso de sondas moleculares para monitorear el efecto de diferentes entornos intracelulares del oxígeno singlete". En ejecución.

13. PARTICIPACION EN REUNIONES CIENTIFICAS. *Indicar la denominación, lugar y fecha de realización, tipo de participación que le cupo, títulos de los trabajos o comunicaciones presentadas y autores de los mismos.*

- "The employment of humic substances in photochemical experiments. Micro- and nano-heterogeneous systems" 21st Inter-American Photochemical Society Conference, Mendoza (Argentina), 19 de Mayo de 2011. Conferencia plenaria.

- Miembro del comité científico del XI ELAFOT, Córdoba (1-4 octubre de 2012). Dictado de Conferencia en honor a la Prof. Silvia E. Braslavsky, XI ELAFOT, 3 de octubre de 2012.

14. CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC. *Señalar características del curso o motivo del viaje, período, instituciones visitadas, etc.*

- Visita a la Universidad Politécnica de Valencia, Alcoy (Alicante), España.

Profesor anfitrión: Dr. Antonio Arques.

Fuente de Financiación: Marie Curie Actions-IRSES International Research Staff Exchange Scheme.

Período: desde el 19/04/12 al 19/05/12.

- Visita a la Universidad de Aarhus, Dinamarca.

Center for Oxygen Microscopy and Imaging.

Profesor anfitrión: Dr. Peter Ogilby.

Fuente de Financiación: ANPCyT.

Período: desde el 08/05/12 al 12/05/12.

15. SUBSIDIOS RECIBIDOS EN EL PERIODO. *Indicar institución otorgante, fines de los mismos y montos recibidos.*

1) Institución otorgante: Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (Director de subsidio para grupos). Tema: " Sustancias húmicas (SH) como fotosensibilizadores naturales. Evaluación de las posibles aplicaciones tecnológicas de las SH para el tratamiento de aguas contaminadas " PICT 2007 número PICT-2007-00308. Período: 2009-2011.

2) Institución otorgante Universidad Nacional de La Plata. Tema: Estudio cinético de reacciones modelo para degradación de contaminantes en sistemas naturales y técnicos. Proyecto de Incentivos: Código: X 524. Período: 2009- 2012.

3) Institución otorgante: Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (Director de subsidio para grupos). Tema: " Síntesis y caracterización de nanopartículas de sílice y sílice mesoporosa con aplicaciones ambientales". PICT 2008 número PICT-2008-00686. Período: 2010-2012.

- Integrante del Proyecto No. 269128, Marie Curie Actions-IRSES International Research Staff Exchange Scheme, de la UE: Isolation, Characterization and screening of environmental applications of Bio-Organic substances obtained from urban biomasses (EnvironBOS). Período: 2011-2012.

16. OTRAS FUENTES DE FINANCIAMIENTO. *Describir la naturaleza de los contratos con empresas y/o organismos públicos.*

17. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO.

2o Premio al trabajo "Nanopartículas de sílice modificada y su aplicación en la adsorción de metales pesados" R. Gargarello, V.B. Arce, F. Ortega, V. Romagnano, C. Bernardelli, E.R. Donati, P.E. Allegretti y D.O. Mártire. Congreso de Ciencias Ambientales COPIME, Buenos Aires, 5 al 7 de octubre de 2011.

Primer premio obtenido en el congreso "Argentina Ambiental 2012", sección: Residuos Sólidos y Efluentes, por el trabajo titulado: Estudio de adsorción de metales pesados y colorantes catiónicos sobre nanopartículas de magnetita recubiertas con biosurfactantes. G. Magnacca, L. Carlos, Mayra Cuevas, M. Cipollone, M. C. Gonzalez, D. O. Mártire. 2012.

18. ACTUACION EN ORGANISMOS DE PLANEAMIENTO, PROMOCION O EJECUCION CIENTIFICA Y TECNOLÓGICA. *Indicar las principales gestiones realizadas durante el período y porcentaje aproximado de su tiempo que ha utilizado.*

- Integrante de la Comisión Asesora Técnica del área Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 2011 y 2012.
 - Desde marzo de 2009 hasta la fecha: miembro de la Comisión de Planeamiento del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP).
 - Desde diciembre de 2011 hasta diciembre de 2012 Consejero del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP).
 - Durante 2011 miembro jurado de 3 concursos de Profesores de la Universidad Nacional del Sur (Bahía Blanca).
 - Durante 2011 miembro de jurado de Concurso de Profesor de la Universidad Nacional de San Martín.
 - Durante 2011 miembro jurado de Profesores y Docentes Instructores de la Universidad Nacional de Quilmes.
 - Durante 2012 evaluador de proyecto de CONICYT (Chile).
 - Durante 2012 miembro jurado de 1 concurso de Profesor de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires.
 - Evaluador de becas de la Universidad Nacional de Mar del Plata, año 2011 y 2012.
 - Evaluador de Carrera de Investigador de CONICET, año 2011.
 - Evaluador de proyectos PICT de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica durante 2011 y 2012.

19. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO. *Indicar el porcentaje aproximado de su tiempo que le han demandado.*

- Denominación: Profesor Titular Ordinario DS.
Período: Desde 1/11/08 hasta la fecha.
Lugar de Trabajo: Facultad de Ciencias Exactas (Universidad Nacional de La Plata).
Cargo: Dedicación Simple.
Cátedras: Introducción a la Química y Química General.

20. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES. *Bajo este punto se indicará todo lo que se considere de interés para la evaluación de la tarea cumplida en el período.*

- Miembro de jurado de tesis doctoral del Lic. Ernesto Maximiliano Arbeloa, Facultad de ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Mar del Plata. Fecha: 21 de febrero de 2011.
- Miembro de jurado de tesis doctoral del Ing. Jorge Martín Meichtry, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires. Fecha: 14 de marzo de 2011.
- Miembro de jurado de tesis doctoral del Lic. Juan Pablo Escalada de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de Río Cuarto. Fecha: 28 de marzo de 2011.
- Miembro del jurado de tesis doctoral de la Lic. Marta Díaz de la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina. Fecha: 6 de abril de 2011.
- Miembro del jurado de tesis doctoral de la Bioqca. Paula Denofrio de la Universidad Nacional de La Plata. Fecha: 14 de junio de 2011.
- Miembro del jurado de tesis doctoral del Lic. José R. Molina de la Universidad Nacional de Salta. Fecha: 1 de julio de 2011.
- Miembro del jurado de tesis doctoral de la Lic. Gabriela Ferrari de la Universidad Nacional de San Luis. Fecha: 19 de marzo de 2012.
- Miembro del jurado de tesis doctoral del Lic. Gastón Corthey de la Universidad Nacional de La Plata. Fecha: 6 de septiembre de 2012.
- Miembro del jurado de tesis doctoral del Lic. Guillermo Menéndez de la Universidad de Buenos Aires. Fecha: 5 de noviembre de 2012.
- Miembro del jurado de tesis doctoral de la Lic. Virginia Diz de la Universidad de Buenos Aires. Fecha: 19 de diciembre de 2012.
- Miembro de la comisión de tesis doctoral del Lic. Juan Pablo Escalada de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de Río Cuarto desde julio de 2006 hasta la marzo de 2011.
- Miembro de la comisión de tesis doctoral de la Lic. Laura Hernández de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de Río Cuarto desde 2011 hasta la fecha.
- Miembro del jurado de Tarabajo Final de Laboratorio de Procesos Biotecnológicos de la Srta. Camila Castro, 23 de marzo de 2011.
- Miembro del jurado de tesina para obtener el título de Licenciado en Química de la Srta. Antonela Cánova. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Fecha: 30 de marzo de 2011.
- Referee de la revista Photochemistry and Photobiology (American Society for Photobiology) durante 2011.
- Referee de la revista Journal of Physical Chemistry (A y C) (American Chemical Society) durante 2011.
- Referee de la revista Journal of Porphyrins and Phthalocyanines (Wiley Interscience) durante 2011.
- Referee de la revista Photochemical and Photobiological Sciences durante 2011.
- Referee de la revista Journal of Photochemistry and Photobiology: A Photobiology (Elsevier) durante 2011 y 2012.
- Referee de la revista Separation and Purification Technology (Elsevier) durante 2011.
 - Referee de un Book Proposal de la American Chemical Society, 2012.
- Referee de capítulos de libro (CRC Press), 2012.

21. TITULO Y PLAN DE TRABAJO A REALIZAR EN EL PROXIMO PERIODO. *Desarrollar en no más de 3 páginas. Si corresponde, explicita la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.*

Título: Estudios fotoquímicos de interés ambiental y biológico en sistemas homogéneos, micro y nanoheterogéneos. Caracterización de sustancias húmicas y desarrollo de procesos de fotosensibilización para la degradación de contaminantes.

El plan de trabajo presenta las siguientes ramas principales:

1. Síntesis, caracterización y empleo en experimentos fotoquímicos de nanopartículas (NPs) modificadas. Se continuará con la síntesis de nanopartículas de sílice modificadas con diferentes grupos orgánicos. Se emplearán estas partículas en experimentos fotoquímicos y como nanoscavengers para secuestrar iones metálicos de soluciones acuosas.

2.- Estudio de las sustancias húmicas (SH) y sustancias bio-orgánicas solubles (SBO) aisladas a partir de los residuos sólidos urbanos, como fotosensibilizadores naturales y agentes complejantes. Evaluación de su posible uso en sistemas técnicos para tratamientos de aguas. El objetivo general de esta parte del plan de trabajo es investigar las eficiencias y mecanismos de degradación de contaminantes en sistemas acuosos. Se evaluarán y compararán las eficiencias y mecanismos de degradación de contaminantes de interés ambiental en soluciones acuosas, en procesos redox avanzados y fotosensibilizada por SH o SBO.

3.- Estudio de la generación fotoquímica de radicales capaces de reducir $HgCl_2$ en solución acuosa. Continuando con la línea del trabajo publicado por nuestro grupo en *Journal of Physical Chemistry A* y el que actualmente se encuentra en prensa en *Chemosphere*, se investigará el desarrollo de métodos alternativos de reducción fotoquímica de compuestos de $Hg(II)$ con luz de mayor longitud de onda. Estos resultados son de interés para el desarrollo de nuevos métodos de tratamiento de aguas contaminadas con mercurio. En la próxima etapa se espera poder determinar en forma cuantitativa rendimientos cuánticos de foto-reducción.

4.- Síntesis de nanopartículas de magnetita recubiertas con SH y SBO. Las partículas se caracterizarán mediante diversas técnicas: FT-IR, Termogravimetría (TGA), Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (TEM-EDS), Difracción de Rayos X (XRD), isoterma de BET, magnetización de saturación y medidas de potencial zeta. Se emplearán las NPs con el objetivo de analizar las propiedades adsorbentes de estos materiales. Se estudiarán las cinéticas de adsorción y se determinarán isotermas de adsorción de contaminantes orgánicos sobre las NPs. Asimismo se estudiarán los efectos de la concentración de las NPs, el pH del medio y la fuerza iónica sobre la capacidad de las NPs en la remoción del contaminante.

5. Se continuará trabajando en la oxidación de antioxidantes del tipo flavonoides con radicales inorgánicos como $SO_4\cdot-$, $Cl_2\cdot-$ y $Br_2\cdot-$. El interés por estos radicales se basa en su fácil generación y detección espectroscópica y en su habilidad para reaccionar con los antioxidantes mediante mecanismos que dan lugar a radicales fenoxilos como ocurre con algunos ROS radicalarios. Es de esperar que la reactividad de los antioxidantes con estos radicales sea muy similar a la que tiene lugar en los procesos naturales, fundamentalmente teniendo en cuenta que se respetará el medio en que se encuentran. Por otro lado, los radicales $SO_4\cdot-$, $Cl_2\cdot-$ y $Br_2\cdot-$ se generan naturalmente en las aguas naturales debido a la contaminación antropogénica de nuestro ambiente. Las reacciones propuestas tienen por lo tanto también interés ambiental.

6. En el marco de la tesis doctoral de la Bioqca. Gabriela Bosio se desarrollarán sondas moleculares para el monitoreo de oxígeno singlete en diferentes entornos celulares. Una parte de este trabajo se desarrollará en el INIFTA y otra en el grupo del Prof. Peter Ogilby de la Universidad de Aarhus (Dinamarca). La instrumentación disponible para estos estudios incluye un microscopio de oxígeno singlete que es único. Brevemente, las células a estudiar se mantendrán en una cámara de atmósfera controlada, la que será montada sobre una plataforma móvil de un microscopio

invertido. Los sensibilizadores incorporados en las células se irradiarán con un sistema de laser de femtosegundo que se enfocará en la célula mediante el objetivo del microscopio. La luz emitida, ya sea fosforescencia de oxígeno singlete o fluorescencia o fosforescencia del sensibilizador, será recogida mediante el objetivo del microscopio, aislada espectralmente mediante un filtro de interferencia, y transmitida a un fotomultiplicador enfriado que opera en su modo de conteo de fotones individuales.

Referencias

Abou-El-Sherbini KS, Kenawy, IMM, Hamed MA, Issa RM, Elmorsi R. Separation and preconcentration in a batch mode of Cd(II), Cr(III, VI), Cu(II), Mn(II, VII) and Pb(II) by solid-phase extraction by using of silica modified with N-propylsalicylaldehyde, *Talanta* 2002, 58, 289–300.

Baddi GA, Hafidi M, Gilard V, Revel J-C. Characterization of humic acids produced during composting of olive mill wastes: elemental and spectroscopic analyses (FTIR and ¹³C-NMR). *Agronomie* 2003, 23, 661.

Berkovic AM, Gonzalez MC, Russo N, Michelini M, Pis Diez R, and Mártire DO. The Reduction of Hg(II) by the Carbon Dioxide Radical Anion: A Theoretical and Experimental Investigation. *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 12845–12850.

Carlos L., M. Cipollone, D.B. Soria, S. Moreno, P.R. Ogilby, F.S. García Einschlag and D.O. Mártire, The effect of humic acid binding to magnetite nanoparticles on the photogeneration of reactive oxygen species. , *Separation and Purification Technology* 2012, 91, 23–29.

Carlos L, Pedersen BW, Ogilby PR, and Mártire DO. The Role of Humic Acid Aggregation on the Kinetics of Photosensitized Singlet Oxygen Production and Decay, *Photochemical & Photobiological Sciences* 2011, 10, 1080 - 1086.

Carlos, L., Einschlag, F.S.G., González, M.C. and Mártire, D.O. (2013) Applications of Magnetite Nanoparticles for Heavy Metal Removal from Wastewater. In "Waste Water - Treatment Technologies and Recent Analytical Developments", book edited by Fernando Sebastian García Einschlag and Luciano Carlos, ISBN 978-953-51-0882-5. Publisher: In Tech.

da Silva E., B.W. Pedersen, T. Breitenbach, R. Toftegaard, M.K. Kuimova, L.G. Arnaut, and P.R. Ogilby, Irradiation- and Sensitizer-Dependent Changes in the Lifetime of Intracellular Singlet Oxygen Produced in a Photosensitized Process, *J. Phys. Chem. B*, 2012, 116, pp 445–461

David Gara P, Bosio GN, Arce VB, Poulsen L, Ogilby PR, Giudici R, Gonzalez MC, and Mártire DO. Photoinduced Degradation of the Herbicide Clomazone. Model Reactions for Natural and Technical Systems. *Photochemistry & Photobiology*, 2009, 85, 686–692.

Howard AG, Khadry NH. Nanoscavenger based dispersion preconcentration; sub-micron particulate extractants for analyte collection and enrichment. *The Analyst* 2005, 130, 1432-1438.

Khetan, S. K.; Collins, T. J. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: A challenge to green chemistry. *Chem. Rev.* 2007, 107, 2319-2364.

Kohn T and Nelson KL, Sunlight-Mediated Inactivation of MS2 Coliphage via Exogenous Singlet Oxygen Produced by Sensitizers in Natural Waters, *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41,192-197

Latch DE and McNeill K. Microheterogeneity of Singlet Oxygen Distributions in Irradiated Humic Acid Solutions, *Science* 2006, 311, 1743- 1747.

Prakasham RS, Sarala Devi G, Rajya Laxmi K. and Ch. Subba Rao. Novel Synthesis of Ferric Impregnated Silica Nanoparticles and Their Evaluation as a Matrix for Enzyme Immobilization. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111 (10), 3842 -3847.

Ruiz AE, Caregnato, P, Arce VB, Schiavoni M; Mora VC, Gonzalez MC, Allegretti PE, and Mártire DO. Synthesis and characterization of butoxylated silica nanoparticles. Reaction with benzophenone triplet- states, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 7623-7628.

Sanchez-Moreno C. Review: Methods Used to Evaluate the Free Radical Scavenging Activity in Foods and Biological Systems. Food Science and Technology Internacional 2002, Vol. 8, No. 3, 121-137 .

Skovsen E, Snyder JW and Ogilby PR, Two-Photon Singlet Oxygen Microscopy: The Challenges of Working with Single Cells, Photochem. Photobiol., 2006, 82: 1187–1197.
Snyder, J. W.; Skovsen, E.; Lambert, J. D. C.; Ogilby, P. R. Subcellar time-resolved studies of singlet in single cells. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 14558–14559.

Condiciones de la presentación:

- A. El Informe Científico deberá presentarse dentro de una carpeta, con la documentación abrochada y en cuyo rótulo figure el Apellido y Nombre del Investigador, la que deberá incluir:
 - a. Una copia en papel A-4 (puntos 1 al 21).
 - b. Las copias de publicaciones y toda otra documentación respaldatoria, en otra carpeta o caja, en cuyo rótulo se consignará el apellido y nombres del investigador y la leyenda “Informe Científico Período”.
 - c. Informe del Director de tareas (en los casos que corresponda), en sobre cerrado.
- B. Envío por correo electrónico:
 - a. Se deberá remitir por correo electrónico a la siguiente dirección: infinvest@cic.gba.gov.ar (puntos 1 al 21), en formato .doc zipeado, configurado para papel A-4 y libre de virus.
 - b. En el mismo correo electrónico referido en el punto a), se deberá incluir como un segundo documento un currículum resumido (no más de dos páginas A4), consignando apellido y nombres, disciplina de investigación, trabajos publicados en el período informado (con las direcciones de Internet de las respectivas revistas) y un resumen del proyecto de investigación en no más de 250 palabras, incluyendo palabras clave.

Nota: El Investigador que desee ser considerado a los fines de una promoción, deberá solicitarlo en el formulario correspondiente, en los períodos que se establezcan en los cronogramas anuales.