

# CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO

## Informe Científico<sup>1</sup>

**PERIODO<sup>2</sup>: 2014 -2015**

Legajo N°:

### 1. DATOS PERSONALES

**APELLIDO:** *Rodríguez Nieto*

**NOMBRES:** *Felipe Jorge*

*Dirección Particular: Calle:*

*Localidad: La Plata CP: 1900 Tel:*

*Dirección electrónica (donde desea recibir información):* [rodriini@inifta.unlp.edu.ar](mailto:rodriini@inifta.unlp.edu.ar);  
[coconieta@gmail.com](mailto:coconieta@gmail.com)

### 2. TEMA DE INVESTIGACION

*“Diseño de Materiales de electrodo macro y nano estructurados aplicados al almacenamiento y conservación de energía”*

### 3. DATOS RELATIVOS A INGRESO Y PROMOCIONES EN LA CARRERA

*INGRESO: Categoría: Adjunto sin director Fecha: agosto 2006*

*ACTUAL: Categoría: Adjunto sin director desde fecha: agosto 2006*

### 4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA

*Universidad y/o Centro:*

*Actualmente desarrollo mis tareas de investigación en dos instituciones:*

*1) Laboratorios de la Cátedra de Química General e Introducción a la Química del Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Arturo Jauretche de Florencio Varela donde me desempeño como Profesor Titular Dedicación Exclusiva. Las actividades académicas las desarrollo en las cátedras de:*

**a) Cátedra de Introducción a la Química para la carrera de Ing. De Petróleo del Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Arturo Jauretche de Florencio Varela.**

**b) Cátedra de Química General: Curso del segundo año para las carreras de Ing. Electromecánica, Ing. en Informática, Ing. Industrial e Ing. en Transporte del Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Arturo Jauretche de Florencio Varela.**

<sup>1</sup> Art. 11; Inc. “e” ; Ley 9688 (Carrera del Investigador Científico y Tecnológico).

<sup>2</sup> El informe deberá referenciar a años calendarios completos. Ej.: en el año 2010 deberá informar sobre la actividad del período 1°-01-2008 al 31-12-2009, para las presentaciones bianuales.

**2) Instituto Nacional de Investigaciones Científicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA).**

*Facultad: Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata. Grupo de Investigación: Estudios Electroquímicos de Preparación y Caracterización de Superficies Metálicas.*

*Tema de Investigación actual: “Diseño de materiales de Electrodo Macro y Nano estructurados aplicados a la almacenamiento y conversión de energía”*

*Departamento de Química.*

*Dirección: Calle: diagonal 113 y 64 Nº: s/n*

*Localidad: La Plata CP: 1900Tel:*

*Cargo que ocupa: Investigador Adjunto sin Director*

*Otros:*

**5. DIRECTOR DE TRABAJOS:** No corresponde)

*Dirección electrónica: [coconiato@gmail.com](mailto:coconiato@gmail.com)*

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

En el presente periodo se continua trabajando en la obtención de partículas metálicas de tamaño nanométrico que tengan aplicaciones tecnológicas en diversos campos como celdas de combustible, baterías, farmacia, medicina, etc.). Se ha continuado con la realización de experimentos relacionados con la síntesis y caracterización de algunos óxidos e hidróxidos de algunos metales de transición como Zinc, Níquel, Plata y Cobre. Se viene realizando experimentos que permitan su caracterización tanto química como electroquímica que permitan definir tanto su pureza como su morfología. Por ello la caracterización y determinación tanto de la pureza como la morfología de los productos sintetizados se deben realizar con equipamiento de última generación (SEM, TEM, DRX, etc.) existentes en otros institutos de investigación. La aplicación de estas técnicas es indispensable y en la actualidad son técnicas de uso común en la caracterización y cuantificación de los resultados, por lo que su uso y aplicación en nuestro plan de trabajo introduce costos adicionales tanto económicos como en el manejo de los tiempos de las entidades que ofrecen estos servicios.

Asimismo, debo informar que en este periodo se ha finalizado un trabajo en colaboración que se desarrolló con uno de los grupos de Cinética y

Fotoquímica del INIFTA, conducido por el Dr. Fernando García Einschlag, con quien se realizó un trabajo en colaboración usando las técnicas Fenton y foto-fenton.

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

### **7.1 PUBLICACIONES**

#### **a) *B-Chronic Lymphocytic Leukemia Autophagyc Cell Death by the Use of Manganese Doped Zinc Oxide Nanoparticles and Photo-Dynamic Therapy.***

*Peña Luengas Sandra, Marín Gustavo H., Rodríguez Nieto Felipe, Dreon Marcos, Roque Gustavo, Núñez Luis, Sanchez Fransisco, Tarditti Adrian, Schinella Guillermo, Pistaccio Luis, Goya Rodolfo, Tau Jose Maria, Ichim Thomas, Riordan Neil, Rivera-Montalvo Luis, Mansilla Eduardo. International Journal of Drug Delivery Technology. 2014; 5 (1); 15 -25*

#### **ABSTRACT**

B-Chronic Lymphocytic Leukemia (B-CLL) usually follows an adverse, relentless clinical course by slowly developing drug resistance to fludarabine and other chemotherapeutic agents, as well as by acquiring new different genetic abnormalities. As B-CLL cells spontaneously produce high amounts of Reactive Oxygen Species (ROS) having an altered redox state in relation to that of normal B lymphocytes, we decided to probe different metal Zinc nanoparticles (ZnNPs) and quantify the levels of Singlet Oxygen (SO) to see if variations of its intracellular concentrations could execute and accelerate deadly programs in leukemic cells rather than in normal B lymphocytes, when applied with Photodynamic Therapy (PDT). In this way, we developed and tested a variety of metal ZnNPs of which one made of 0.5% Manganese Doped Zinc Oxide (ZnO:Mn) was finally selected for further testing as it had the best fludarabine resistant B-CLL cells in vitro killing activity, specially when combined with PDT. An interesting and rapidly dying process of B-CLL cells, known as autophagy, was always seen under Transmission Electronic Microscopy (TEM) when incubated with these 0.5% Mn doped ZnO NPs. This phenomenon correlated well with those intracellular increases of SO when PDT was administered, and measured by a novel method first described by us. As this therapy seems to be very specific to fludarabine resistant B-CLL cells, producing almost no damage to normal lymphocytes, it could surely contribute in the near future as a new

innovative targeted strategy to be delivered in the clinical setting for the definitive benefit of these bad prognostic patients.

### **b) Enhanced Singlet Oxygen Production by Photodynamic Therapy and a Novel Method for Its Intracellular Measurement**

Sandra L. Pena Luengas,<sup>1</sup> Gustavo Horacio Marin,<sup>2</sup> Kevin Aviles,<sup>3</sup> Ricardo Cruz Acuña,<sup>4</sup> Gustavo Roque,<sup>2</sup> **Felipe Rodríguez Nieto**, Francisco Sanchez, Adrian Tarditi, Luis Rivera, and Eduardo Mansilla. CANCER BIOTHERAPY AND RADIOPHARMACEUTICALS Volume 29, Number 10, 2014

DOI: 10.1089/cbr.2014.1718

#### **Abstract**

The generation of singlet oxygen (SO) in the presence of specific photosensitizers (PSs) or semiconductor quantum dots (QDs) and its application in photodynamic therapy (PDT) is of great interest to develop cancer therapies with no need of surgery, chemotherapy, and/or radiotherapy. This work was focused on the identification of the main factors leading to the enhancement of SO production using Rose Bengal (RB), and Methylene Blue (MB) as PS species in organic and aqueous mediums. Subsequently, the capacity of zinc oxide (ZnO), zinc sulfide (ZnS), and ZnO/ZnS core-shell QDs as well as manganese (Mn + 2 ) doped ZnO and ZnS nanoparticles (NPs) as potential PS was also investigated. Many variable parameters such as type of quencher, PSs, NPs, as well as its different concentrations, light source, excitation wavelength, reaction time, distance from light source, and nature of solvent were used. The degradation kinetics of the quenchers generated by SO species and the corresponding quantum yields were determined by monitoring the photo-oxidation of the chemical quencher and measuring its disappearance by fluorometry and spectrophotometry in the presence of NPs. Small intracellular changes of SO induced by these metal Zn (zinc) NPs and PDT could execute and accelerate deadly programs in these leukemic cells, providing in this way an innovative modality of treatment. In order to perform further more specific in vitro cytotoxic studies on B-chronic lymphocytic leukemia cells exposed to Zn NPs and PDT, we needed first to measure and ascertain those possible intracellular SO variations generated by this type of treatment; for this purpose, we have also developed and tested a novel method first described by us.

En estos dos trabajos científicos, mi participación ha sido realizada, principalmente en la síntesis y caracterización de las nanopartículas de Zn, y de óxido de zinc, las mismas que posteriormente han sido incorporadas en los medios adecuados para su aplicación

**c) Iron cycling during the autocatalytic decomposition of benzoic acid derivatives by Fenton-like and photo-Fenton techniques.**

**Abstract**

In the context of our work on the oxidative degradation of a series of hydroxyl derivatives of benzoic acid (HBAs) by Fenton-like and photo-Fenton processes, we present a comprehensive study of the factors that affect the reduction of Fe(III) species, the rate limiting step in the Fenton reaction. We have investigated: (i) the formation of Fe(III)-HBA complexes, (ii) the ability of these complexes to participate in reductive pathways, and (iii) the formation of intermediate products capable of reducing ferric species

The results show that salicylate-like HBAs form stable bidentate ferric complexes in aqueous solutions at pH 3.0 and that Fe(III) complexation significantly decreases the overall degradation rates in Fenton systems by slowing down Fe(II) production through both dark and photo-initiated pathways. Interesting, in contrast to ferric complexes of aliphatic carboxylates that undergo a photo-induced decarboxylation upon excitation in the 300-400 nm wavelength range, ferric-salicylate complexes yield Fe(II) and hydroxyl radicals by oxidation of water molecules in the coordination sphere of the metal center. However their efficiencies are significantly lower than of the Fe(III) aqua complex. Moreover, Fe(III)-HBA complexes are inert upon excitation of the LMCT bands involving the organic ligand (i.e., 400-600 nm).

As observed of the aromatic compounds, Fe(III)-reducing intermediates formed during the Fenton oxidation of HBAs play a key role in iron cycling. The analysis of the primary oxidation/hydroxylation products as well as Fe(III)-reduction studies showed that among dihydroxy aromatic derivatives, hydroquinone-like structures were much more efficient than catechol-like structures for reducing Fe(III). Although all trihydroxy derivatives produced Fe(II), ring opening reactions prevailed under the conditions of the Fenton reaction.

The results of our investigation on the Fenton-oxidation of HBA derivatives show that, in each particular case, the complex interplay of the aforementioned factors should be

carefully evaluated for developing optimal applications of Fenton processes at technological level.

En este trabajo, mi participación ha estado relacionada con el desarrollo e interpretación de las medidas experimentales.

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

**6a)** *Structural, textural and electrochemical characterization of a novel nickel hydroxide nanoparticles obtained at high current density electrolysis technique. **Felipe Rodríguez Nieto** , Daniela Becker, Leandro Andrini, Santiago Figueroa. 3<sup>rd</sup> International Colloids Conference. Xiamen China. 2013*

*He asistido y participado de esta conferencia con un subsidio otorgado por la Universidad Nacional Arturo Jauretche. Se adjunta copia del poster presentado.*

## **7.- DOCENCIA**

En este periodo, continuo desarrollando mis tareas académicas como Profesor titular por concurso, de la Cátedra de química general del Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Arturo Jauretche, donde me desempeño además Coordinador de las Cátedras de Química General e Introducción a la Química, asignatura que se da para todas las carreras que ofrece el Instituto de Ingeniería de la UNAJ.

Asimismo soy el autor de toda la guía de trabajos prácticos que la cátedra realiza actualmente, donde los estudiantes participan del desarrollo de la asignatura realizando experimentos de manera individual y personalizada. La misma que ha sido revisada y actualizada en este periodo.

## **8.-Actividades de extensión**

Continúo participando en el proyecto de extensión que tiene la UNAJ de “Capacitación en la enseñanza experimental de la química dirigida especialmente a docentes de educación secundaria de la zona de Florencio Varela y alrededores. En general se dicta un curso de capacitación anual que dura 3 meses con una sesión semanal de

actividades que se realizan en el laboratorio de química del Instituto de Ingeniería de la UNAJ.

### **9.) Otras actividades:**

En este periodo he continuado realizando la aplicación a diversas convocatorias para conseguir subsidios económicos para realizar proyectos de investigación científica aplicados. Es así que se ha realizado las siguientes:

**9a)** Presentación a proyectos de investigación 2012-2013 de la Universidad nacional Arturo Jauretche: Se presentó el proyecto denominado: “Diseño de materiales macro y nano estructurados aplicados al almacenamiento y conversión de energía. Este proyecto fue beneficiado con un subsidio de 40,000 pesos otorgado por la UNAJ y con el cual se viene equipando el laboratorio. Este subsidio permitió comprar un peachímetro, un conductímetro y una estufa para el funcionamiento del laboratorio de Química general de la UNAJ. Se consolido el informe final y la compra de estos materiales recién a fines de 2014

**9b)** Presentación al programa de subsidios para proyectos de investigación Científica Tecnológica, convocatoria 2013 realiza por la CICIPBA. El proyecto presentado denominado “Síntesis y caracterización de materiales macro y nano estructurados aplicados al almacenamiento y conversión de energía. Este proyecto fue denegado a ser subsidiado por la CICIPBA.

**9c)** Presentación a un subsidio otorgado por el MINCYT a través del programa “Aportes no Reembolsables para el financiamiento de Proyectos de fortalecimiento de las capacidades para la prestación de Servicios Tecnológicos FIN–SET 2013 para la creación de un “Laboratorio Integral de Servicios Tecnológicos Analíticos de Control de Calidad, de Caracterización de Materiales e ingeniería Inversa del Instituto de Ingeniería de la UNAJ.

Este proyecto fue defendido ante las comisiones asesoras del MINCYT y llego a instancias finales. Finalmente fue desestimado.

**9d)** He participado como Miembro de Comisiones Asesoras en concursos para Ingreso a la carrera docente en la UNAJ.

**2 TRABAJOS EN PRENSA Y/O ACEPTADOS PARA SU PUBLICACIÓN.**

*No se tiene*

**7.3 TRABAJOS ENVIADOS Y AUN NO ACEPTADOS PARA SU PUBLICACION.**

*No se tiene*

**7.4 TRABAJOS TERMINADOS Y AUN NO ENVIADOS PARA SU PUBLICACION.**

*No se tiene*

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

**7.6 INFORMES Y MEMORIAS TECNICAS.**

*No se tiene.*

**8. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.**

**8.1 DESARROLLOS TECNOLÓGICOS.**

*No se tiene*

**8.2 PATENTES O EQUIVALENTES.**

*No se tiene*

**8.3 PROYECTOS POTENCIALMENTE TRANSFERIBLES, NO CONCLUIDOS Y QUE ESTAN EN DESARROLLO.**

*No se tiene*

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

*No se tiene*

**9. SERVICIOS TECNOLÓGICOS**

*No se tiene*

**10. PUBLICACIONES Y DESARROLLOS EN:**

**10.1 DOCENCIA**

**10.2 DIVULGACIÓN**

No se tiene

**11. DIRECCION DE BECARIOS Y/O INVESTIGADORES.**

**12. DIRECCION DE TESIS.**

**13. PARTICIPACION EN REUNIONES CIENTIFICAS.**

a) Asistencia y participación al 3rd Colloids Energy Conference realizado en Xiamen China del 1 al 4 abril de 2013, donde se presentó el trabajo. "Structural, Textural and Electrochemical Characterization of a novel Hydroxide Nanoparticles obtained at high current density Electrolysis technique. Se adjunta el poster presentado.

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

No se tiene

**15. SUBSIDIOS RECIBIDOS EN EL PERIODO.**

Subsidio de 40,000 pesos otorgado por la Universidad Nacional Arturo Jauretche para realizar el proyecto de investigación denominado: "Diseño de materiales macro y nano estructurados aplicados al almacenamiento y conversión de energía.

**16. OTRAS FUENTES DE FINANCIAMIENTO.**

Subsidio anual otorgado por la CICPBA a los investigadores de carrera de la CICPBA.

**17. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO.**

No se tiene

**18. ACTUACION EN ORGANISMOS DE PLANEAMIENTO, PROMOCION O EJECUCION CIENTIFICA Y TECNOLÓGICA.**

-He sido designado miembro de la comisión asesora en Grandes Instalaciones en Ciencia y Tecnología como representante del Consejo Interuniversitario Nacional y participado en varias reuniones de coordinación para evaluar diversas presentaciones.

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

En el presente periodo he desarrollado las siguientes actividades docentes:

1.- Como Profesor Titular Ordinario dedicación exclusiva de la Catedra de Química General e Introducción a la Química para todas las carreras del Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Arturo Jauretche de Florencio Varela. He participado en la coordinación y organización de la Catedra en todas sus actividades académicas así como en el desarrollo puesta a punto de todos los trabajos prácticos que se dictan como parte de los contenidos de la asignatura.

La dedicación a la docencia en el presente período me ha demandado aproximadamente el 60% de mi tiempo.

## **20. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES.**

## **21. TITULO Y PLAN DE TRABAJO A REALIZAR EN EL PROXIMO PERIODO.**

**Título:** “.SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MACRO Y NANO ESTRUCTURADOS APLICADOS AL DESARROLLO DE DISPOSITIVOS PARA ALMACENAMIENTO Y CONVERSIÓN DE ENERGÍA

El objetivo fundamental está relacionado con la búsqueda de nuevos materiales para el desarrollo de tecnologías limpias, especialmente las relacionadas con la conversión y almacenamiento de energía así como con los procesos de degradación de contaminantes orgánicos y en general ambientales. Se intentará dar especial énfasis a estudiar materiales que permitan desarrollar dispositivos capaces de almacenar energía mediante hidrógeno para luego poder reconvertirla en energía eléctrica. Por lo tanto, se pretende estudiar los hidruros metálicos en sus diversas aplicaciones relacionadas con la conversión de energía basada en el hidrógeno y sus consecuencias benéficas en relación con los recursos renovables y no renovables

Otro objetivo importante en el estudio de los electrocatalizadores radica en el hecho de que a nivel de la nanoescala adquieren nuevas propiedades que cambian con su tamaño y forma que depende de la naturaleza del material. Por ejemplo en semiconductores nanopartículas de silicio (NP-Si) con tamaños comprendidos entre 1 y 5 nm exhiben fotoluminiscencia debido al efecto del confinamiento cuántico, la longitud de onda de la excitación y el espectro luminiscente es función del tamaño y de la naturaleza química de la superficie. En metales nobles, nanopartículas de 10 nm muestran una nueva banda de absorción resultante de las oscilaciones de los electrones en la banda de conducción de la superficie de una partícula a la otra que tiene una frecuencia que absorbe en el visible y

es llamada absorción de plasmones en la superficie; asimismo la disminución del tamaño incrementa la relación superficie a volumen, lo que las hace especialmente atractivas en el campo de la catálisis en general. Es por ello que desde este punto de vista se plantea avanzar en la síntesis de nanopartículas de algunos metales.

Las actividades a desarrollar en este Proyecto comprenden:

- 1.-Evaluación de las condiciones óptimas de preparación de electrodos aplicados al desarrollo de diversos tipos de baterías: Estudio de condiciones como: naturaleza del sustrato, composición del electrolito, modificaciones de las propiedades fisicoquímicas e hidrodinámicas del sistema.
- 2.-Estudio de las características de los electrodos de hidruro metálico optimizando la composición y estructura superficial de las aleaciones metálicas para alcanzar altas capacidades de almacenamiento de hidrógeno y velocidades de carga-descarga máximas.
- 3.-Aplicación de perturbaciones periódicas de potencial para modificar la cristalografía y topografía superficial de sustratos metálicos y aleaciones a fin de obtener áreas superficiales grandes con estructura definida.
- 4.- Obtención de electrodeósitos metálicos usando diversas técnicas electroquímicas (voltamperometría cíclica y sus variaciones, cronoamperometría, coulombimetría) aplicando diversas rutinas de perturbación de potencial. Determinación de la influencia de las distintas variables que afectan la respuesta electroquímica de estos sistemas, de acuerdo a la técnica utilizada.
- 5.- Diseño y optimización de métodos de síntesis y caracterización de nanopartículas de diversos metales como Pt, Pd, Ni, Cu, Zn.
- 6.- Diseño y Preparación de materiales de electrodo porosos en base a sustratos de diversas clases de carbón y modificados por la incorporación de nanopartículas, aplicados específicamente al diseño de electrodos con aplicación tecnológica en el desarrollo de baterías, celdas de combustible y degradación de contaminantes
- 7.-Caracterización superficial de los sustratos: composición superficial: XPS, difracción de rayos X; microscopía electrónica de barrido (SEM), tamaño y distribución de partícula por microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- 8.- Preparación de sustratos por modificación de su superficie por técnicas de electrofacetado y ensayar estos materiales en aplicaciones electroanalíticas o como electrocatalizadores. Realizar su caracterización por técnicas electroquímicas y superficiales de manera similar a lo indicado en el punto 4