

CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO
Informe Científico¹

PERIODO ²: 2015

1. DATOS PERSONALES

APELLIDO: ARCE
NOMBRES: VALERIA BEATRIZ
Dirección Particular: Calle: N°:
Localidad: City Bell CP: 1896 Tel:
Dirección electrónica:
varce@ciop.unlp.edu.ar

2. TEMA DE INVESTIGACION

Síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas fabricadas con química húmeda y por ablación láser de pulsos cortos. Aplicaciones a la biología y el medioambiente.

3. DATOS RELATIVOS A INGRESO Y PROMOCIONES EN LA CARRERA

INGRESO: Categoría: Asistente Fecha: 5 / 7 / 2013
ACTUAL: Categoría: Asistente desde fecha: 5 / 7 / 2013

4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA

Universidad y/o Centro: CIOP
Facultad: -
Departamento:-
Cátedra:-
Otros: CIC-CONICET
Dirección: Calle: Cno. Centenario y 506
Localidad: Gonnet CP: 1897 Tel: 484-0280
Cargo que ocupa: Investigador Asistente

5. DIRECTOR DE TRABAJOS

Apellido y Nombres: Schinca Daniel Carlos
Dirección Particular: Calle: N°:
Localidad: La Plata CP: 1900 Tel:
Dirección electrónica: daniels@ciop.unlp.edu.ar

.....
Firma del Director

.....
Firma del Investigador

Co-DIRECTOR DE TRABAJOS

Apellido y Nombres: Mártire Daniel Osvaldo
Dirección Particular: Calle: N°:
Localidad: Gonnet CP: 1897 Tel:
Dirección electrónica:
dmartire@inifta.unlp.edu.ar

.....
Firma del Co-Director

.....
Firma del Investigador

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

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 2014 deberá informar sobre la actividad del período 1°-01-2012 al 31-12-2013, para las presentaciones bianuales.

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.

Resultados y Discusión

1- Síntesis de nanopartículas de plata recubiertas con SiO₂ (Ag@SiO₂):

Se prepararon previamente AgNP, por dos métodos diferentes para ser utilizadas como núcleo. Se sintetizaron nanopartículas por reducción de AgNO₃ con NaBH₄ en presencia de citrato trisódico. A una solución de citrato trisódico se añadió una solución de AgNO₃, la mezcla se mantuvo en agitación magnética en un baño de hielo/agua. Luego se agregó gota a gota una solución de NaBH₄ recién preparada. Se mantuvo en agitación a 0°C durante 2 h aproximadamente. Se fabricaron nanopartículas de plata por ablación utilizando un láser de Ti:Za de pulsos ultracortos de 100 fs de duración y una longitud de onda central en 800 nm, enfocado sobre un blanco sólido de plata sumergido en soluciones de citrato trisódico. Luego se realizó la cobertura con SiO₂ siguiendo método de Stöber. Se realizaron estudios de espectroscopía óptica y TEM, los cuales confirman la formación de estructura del tipo core@shell (Ag@SiO₂).

2- Síntesis de nanopartículas SiO₂ recubiertas con Ag (SiO₂@Ag):

Para la síntesis de SiO₂@Ag se prepararon previamente nanopartículas de SiO₂ de 50nm de diámetro mediante método de Stöber. El recubrimiento de las esferas de sílice revestidas con plata incluye 3 pasos: adsorción de iones Sn²⁺ sobre la superficie de las NPs de sílice seguida de la reducción de iones Ag⁺ con los iones Sn²⁺ superficiales para crear núcleos de Ag metálica que actúen como semilla de cristalización y finalmente la deposición de la capa de plata que se logra en presencia de AgNO₃ y formaldehído. Se realizaron estudios de espectroscopía óptica y TEM, los cuales confirman la formación de estructura del tipo core@shell (SiO₂@Ag).

3- Síntesis de partículas de óxidos metálicos con química húmeda:

Se sintetizaron nanopartículas Fe₃O₄ (NPs) por el método de coprecipitación utilizando FeCl₃.3H₂O y FeCl₂.4H₂O, sobre las mismas se realizaron diferentes modificaciones.

En primer lugar se realizó una cobertura con SiO₂ siguiendo método de Stöber, luego estas NPs fueron incluidas en distintos geles de agarosa preparados con diferentes cantidades de la misma con el fin de lograr un film responsivo al efecto de campo magnético. Otra porción de NPs fue modificada superficialmente con APTES para luego soportar un polímero sobre ellas. Las nanopartículas modificadas con APTES fueron estudiadas por FTIR.

Además, con el fin de obtener NPs de mayor tamaño se realizó una modificación de la técnica reportada por Ge et al utilizando FeCl₃, NaOH y PEG, en atmósfera de Ar.

4- Estudio de las aplicaciones de las nanopartículas de plata:

Se comenzó con el estudio de la capacidad antimicrobiana de las nanopartículas de plata. Se prepararon suspensiones acuosas de almidón de maíz comercial de concentración 3% p/v. Sobre suspensiones filmogénicas gelatinizadas a 78°C durante 20 min, se adicionó AgNO₃ de concentración tal que la concentración final de Ag en las películas estuviera entre 5 y 50µM. Se agregó maltosa como agente reductor, el sistema se mantuvo en agitación constante durante 20 min a 78° C, para lograr la formación de las AgNPs, luego las suspensiones filmogénicas se enfriaron a 50° C y se les agregó glicerol como plastificante. Se prepararon películas control siguiendo el mismo procedimiento pero sin el agregado de AgNO₃.

Las nanopartículas de plata fueron caracterizadas por espectroscopía UV-visible y TEM, lo que confirma la formación de nanopartículas con tamaños entre 5 y 20nm. Las películas obtenidas se caracterizaron por diversas técnicas como SEM y espectroscopía UV-visible. Se determinó la capacidad antimicrobiana de las películas activas empleando el método de difusión en agar. En general las películas formuladas con concentraciones de AgNPs mayores a 25 µM

inhibieron el desarrollo de *E.coli* ATCC y *Salmonella spp.*, responsables de la mayoría de las enfermedades transmitidas por alimentos.

5- Redacción de trabajos científicos:

Se encuentran en etapa de escritura 2 trabajos referidos a los estudios realizados durante el año 2014-2015, que serán enviados para su publicación en el transcurso del presente año.

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.*

Título: EXAFS and DFT Study of the Cadmium and Lead Adsorption on Modified Silica Nanoparticles

Autores: Valeria B. Arce, Romina M. Gargarello, Florencia Ortega, Virginia Romañano, Martín Mizrahi, José M. Ramallo-López, Carlos J. Cobos, Claudio Airoidi, Cecilia Bernardelli, Edgardo R. Donati and Daniel O. Mártire

Publicación: Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 151, 156–163.

Abstract

Silica nanoparticles of 7 nm diameter were modified with (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) and characterized by CP-MAS ¹³C and ²⁹Si NMR, FTIR, zeta potential measurements, and thermogravimetry. The particles were shown to sorb successfully divalent lead and cadmium ions from aqueous solution. Lead complexation with these silica nanoparticles was clearly confirmed by EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) with synchrotron light measurements. Predicted Pb–N and Pb–C distances obtained from quantum-chemical calculations are in very good agreement with the EXAFS determinations. The calculations also support the higher APTES affinity for Pb²⁺ compared to Cd²⁺.

Participación

En este trabajo he sintetizado las nanopartículas modificadas con APTES. Para esto se utilizó una modificación del método reportado por Foscheira. He realizado la caracterización de las nanopartículas por diferentes métodos, como FTIR, BET, TG, DLS y espectroscopía UV-vis. He realizado las experiencias de adsorción, tanto las cinéticas como las isotermas para los diferentes sistemas. Realicé el análisis de los resultados.

He participado de la discusión de los resultados y de la redacción del trabajo.

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.

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- Título: Two different methods for surface modification of silica with gallic acid. Antimicrobial activity of the functionalized particles.

Autores: Tamara A. Vico; Valeria B. Arce, M. Florencia Fangio; Liesel B. Gende, Celso A. Bertran, Daniel O. Mártire, M. Sandra Churio

Publicación: New Journal of Chemistry

Abstract

Silica nanoparticles functionalized with gallic acid (GA) were synthesized by two different methods and characterized by UV-Vis, FTIR, NMR and EPR spectroscopies and thermal analyses. The stability of the nanoparticles in the presence of air and their antimicrobial activity against *Paenibacillus larvae* were explored. In comparison with free GA, the functionalized material exhibit increased stability and antimicrobial activity. The nanoparticles also retain the capacity to produce free radicals in alkaline conditions. Thus, the incorporation of GA to the SiO₂ nanoparticles improves the properties of the natural compound for the application tested.

Participación

En este trabajo he sintetizado las nanopartículas modificadas con ácido gálico por dos métodos diferentes, uno de los cuales requiere la modificación superficial de las nanopartículas de sílice con APTES. He realizado la caracterización de las nanopartículas por diferentes métodos, como FTIR, BET, TG, ¹³C and ²⁹Si NMR y espectroscopía UV-vis, como también el análisis de los resultados.

He participado de la discusión de los resultados y de la redacción del trabajo.

7.4 TRABAJOS TERMINADOS Y AUN NO ENVIADOS PARA SU PUBLICACION. *Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo.*

Se encuentran en etapa de escritura y revisión 2 trabajos referidos a los estudios realizados durante el año 2014-2015, que serán enviados para su publicación en el transcurso del presente año.

Resumen trabajo 1: Stability, configuration and sizing of Ag nanoparticles generated by femtosecond laser ablation in liquid

Las nanopartículas de plata presentan interesantes propiedades físicas, químicas y optoelectrónicas con un buen potencial para el uso en diagnóstico médico. En este trabajo se presentan los resultados de la determinación de tamaño de pequeñas Nps de plata fabricadas por ablación láser en líquido utilizando espectroscopía de extinción óptica. La suspensión coloidal fue obtenida utilizando un láser de Ti:Za de pulsos ultracortos de 100 fs de duración con una longitud de onda central en 800 nm, enfocado sobre un blanco sólido de plata sumergido en una solución de agua con diferentes concentraciones de citrato trisódico, utilizando 100 mJ y 500 mJ de energía. El ajuste teórico de los espectros experimentales de las suspensiones coloidales de plata se basa en Teoría de Mie, incluyendo modificaciones con el tamaño en la función dieléctrica a través de la constante de amortiguamiento del modelo de Drude para los electrones libres como también modificaciones con el tamaño en la contribución de los electrones ligados. Los resultados obtenidos pueden ser utilizados en los procesos de

fabricación para la determinación in situ del tamaño promedio de núcleo (Ag) para Nps cuyo tamaño se encuentra en el rango 1-10 nm.

Resumen trabajo 2: Stability and characterization of silver nanoparticles obtained by chemical methods and femtosecond laser ablation in starch solution

Las NPs de Ag en solución, soportadas sobre un sustrato o incorporadas en matrices orgánicas o inorgánicas muestran notables propiedades físicas y químicas que dependen del tamaño y la forma. En el caso de las propiedades ópticas, estos parámetros junto con el índice de refracción del medio circundante y la presencia de una cubierta determinan las características de la resonancia plasmónica. Los nanomateriales tienen implicaciones de amplio alcance en una variedad de áreas, incluyendo la física, la química, la electrónica, entre otras.

Polímeros naturales como almidón y quitosano han sido utilizados para estabilizar nanopartículas de plata, utilizando diferentes reductores, como por ejemplo glucosa, el uso de materiales biocompatibles en la síntesis y estabilización de nanopartículas, juegan un importante papel. En este trabajo se compara la estabilidad de NPs de Ag fabricadas utilizando la técnica física de ablación láser de un blanco sólido en solución y un método de síntesis química, empleando almidón soluble como estabilizador en ambos casos. El estudio de la estabilidad se logró analizando la posición del pico del plasmón de los espectros de extinción obtenidos inmediatamente después de la preparación y luego de varias semanas.

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 TÉCNICAS. *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

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

Apellido y Nombres: Joaquín E. Martínez Porcel

Título: Nanopartículas de sílice con revestimiento de metales nobles para uso en terapia fotodinámica de tumores.

Dirección: Dr. Daniel O. Mártire

Co-dirección: Dra. Valeria B. Arce

Período: Inicio: abril 2015

Categoría: becario doctoral CONICET

Lugar: INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

Apellido y Nombres: Celeste S. Demaría

Título: Preparación y caracterización de nanopartículas de plata y oro recubiertas con sustancias húmicas con aplicaciones en medio ambiente

Dirección: Dra. Valeria B. Arce

Período: Octubre 2015- Octubre 2016

Categoría: Becas formativas para alumnos. Facultad de Ciencias Exactas

Lugar: INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

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.*

Tesis de grado:

Apellido y Nombres del tesinista: Matías Nicolás Pila

Título: "Efecto del sustituyente, el solvente, y la luz sobre la estructura de bases de Schiff derivadas de salicilaldehído".

Dirección: Dra. Danila L. Ruiz

Co-dirección: Dra. Valeria B. Arce

Periodo: Septiembre de 2014 – marzo 2015. **Fecha defensa:** marzo 2015

Categoría: Alumno Avanzado de la Licenciatura en Química (Orientación Química Orgánica). Facultad de Ciencias Exactas (UNLP).

Lugar: LADECOR, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

Apellido y Nombres del tesinista: Florencia Ortega

Título: "Películas activas a partir de almidón y nanopartículas de plata para mejorar los procesos de conservación de alimentos".

Dirección: Dra. Valeria B. Arce

Co-dirección: Dra. María Alejandra García

Periodo: 2015

Categoría: Alumno Avanzado de la Licenciatura en Ciencia y Tecnología de los alimentos. Facultad de Ciencias Exactas (UNLP).

Lugar: INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

Tesis de postgrado:

Apellido y Nombres: Joaquín E. Martínez Porcel

Título: Nanopartículas de sílice con revestimiento de metales nobles para uso en terapia fotodinámica de tumores.

Dirección: Dr. Daniel O. Mártire

Co-dirección: Dra. Valeria B. Arce

Período: Inicio: abril 2015

Categoría: becario doctoral CONICET

Lugar: INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

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.*

Evento: BIOPOLI 2015: II Workshop on Bio-degradable Polymers and Biocomposites III Workshop BIOPURFIL, Bio-based Polyurethane Composites with Natural Fillers

Presentación: Composite active starch films containing silver nanoparticles

Autores: Valeria B. Arce, M. Alejandra García y Florencia Ortega

Lugar y fecha: Buenos Aires, 11 al 13 de noviembre de 2015.

Participación:

En este trabajo he la síntesis de las nanopartículas acoplada a la preparación del film de almidón. Como también he participado en la caracterización de las NP y películas activas.

He participado de la discusión de los resultados, redacción del trabajo resumen y elaboración del poster.

Evento: XX Simposio Nacional de Química Orgánica (SINAQO 2015)

Presentación: Efecto de la temperatura y la luz en bases de schiff derivadas de salicilaldehído.

Autores: Matías N. Pila, Valeria B. Arce y Danila L. Ruiz

Lugar y fecha: Mar del Plata, 11 al 14 de noviembre de 2015.

Participación:

En este trabajo he realizado los estudios de los espectros UV-Vis de las diferentes bases de schiff en distintos solventes, y en el estudio del efecto de la temperatura y acción de la luz sobre las mismas.

He participado de la discusión de los resultados, redacción del trabajo resumen y elaboración del poster.

Evento: Décimo séptima Escuela J. J. Giambiagi: "Luz y Tecnologías basadas en iluminación", Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Dpto de Física, UBA

Presentación: Characterization by Optical Extinction Spectroscopy of Ag NPs synthesized by fs laser ablation using different stabilizers

Autores: David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Valeria B. Arce, Lucía B. Scaffardi and Daniel C. Schinca

Lugar y fecha: Buenos Aires, 2015.

Participación:

En este trabajo se han caracterizado suspensiones de nanopartículas de plata fabricadas en presencia de diferentes estabilizadores.

He participado de la discusión de los resultados, redacción del trabajo resumen y elaboración del poster.

Evento: XI Taller de Óptica y Fotofísica (TOPFOT) - VI Encuentro de Estudiantes de Óptica y Fotofísica (EEOF)

Presentación: Análisis teórico de un sensor de nanopartícula aislada de Ag para la detección de contaminantes orgánicos en agua.

Autores: David Muñetón Arboleda; Jesica M. J. Santillán; Valeria B. Arce; Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.

Lugar y fecha: Corrientes, Argentina, 26 al 29 de mayo de 2015.

Participación:

En este trabajo participado del estudio teórico de un sensor de plata para detección de etanol y benceno en agua

He participado de la discusión de los resultados, redacción del trabajo resumen y elaboración del poster.

Evento: XI Encuentro: Superficies y materiales nanoestructurados NANO 2015

Presentación: Nanopartículas de Ag y SiO₂@Ag: síntesis química y análisis espectral.

Autores: Joaquín Martínez Porcel, David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Lucía B. Scaffardi, Daniel C. Schinca, Daniel O. Mártire y Valeria B. Arce.

Lugar y fecha: Rosario, 13 al 15 de mayo de 2015.

Participación:

En este trabajo he realizado la síntesis de nanopartículas de Ag y de nanopartículas del tipo core@shell SiO₂@Ag. Se estudiaron los espectros de las AgNP junto a las de SiO₂@Ag.

He participado de la discusión de los resultados, redacción del trabajo resumen y elaboración del poster

Evento: XIX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica

Presentación: Caracterización de nanopartículas de sílice asociadas a ácido gálico para su empleo en sanidad apícola

Autores: Tamara Vico, M. Florencia Fangio, Valeria Arce, Dalila E. Orallo, Daniel Martire, M. Sandra Churio

Lugar y fecha: Buenos Aires, 12 al 15 de abril de 2015.

Participación:

En este trabajo he sintetizado las nanopartículas modificadas con ácido gálico por dos métodos diferentes, uno de los cuales requiere la modificación superficial de las nanopartículas de sílice con APTES. He realizado la caracterización de las nanopartículas por diferentes métodos, como FTIR, BET, TG, ¹³C and ²⁹Si NMR y espectroscopía UV-vis, como también el análisis de los resultados.

He participado de la discusión de los resultados, redacción del trabajo resumen y elaboración del poster

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

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

Institución otorgante: Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires

Subsidio automático para Investigadores
Monto recibido: \$8700

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.

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.*

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

Cargo: Profesor Adjunto

Dedicación: Simple

Cátedra: Introducción a la Química y Química General. Facultad de Ciencias Exactas. U.N.L.P.

Carácter: Interino (por registro de aspirantes)

Periodicidad: 01-04-2015 hasta 29-02-2016

En este cargo he cumplido 9 horas semanales frente a alumnos, demandando aproximado un 15% de mi tiempo.

Cargo: Profesor Adjunto

Dedicación: Simple

Cátedra: Química Analítica. Facultad de Ciencias Exactas. U.N.L.P.

Carácter: Interino (por designación transitoria)

Periodicidad: 01-10-2014 hasta 31-03-2015

En este cargo he cumplido 9 horas semanales frente a alumnos, demandando aproximado un 15% de mi tiempo.

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.*

Supervisión de estudiantes:

Supervisión de las actividades de la alumna Carla Mucci en el estudio de la foto-reducción de HgCl_2 mediada por sustancias húmicas en solución, por irradiación anaeróbica con luz UV-A. Estas investigaciones fueron iniciadas con anterioridad. Trabajando actualmente en el tema.

Formación de Recursos Humanos en Extensión

Co-directora de la Beca de Formación en Extensión Universitaria de la Srta. Lucía Sierra, otorgada por la Universidad Nacional de La Plata para realizar tareas en el marco del Proyecto de Extensión "La Ciencia también es cosa de chicos" (febrero- diciembre 2015).

Proyectos de investigación de los cuales forma parte:

1- Efecto de Nanomateriales Metálicos en la Generación y Decaimiento de Oxígeno Singlete. Aplicaciones Biológicas. ANPCyT, PICT 2012- 1817.
Director: Daniel O. Mártire

Participación: grupo responsable
Fecha de participación: 05-2013 a la fecha

2- Interacción de nanomateriales con sustancias húmicas, especies reactivas y la radiación solar. Efecto sobre sus propiedades fisicoquímicas. ANPCyT, PICT 2012 – 2359.

Director: Mónica C. Gonzalez
Participación: grupo responsable
Fecha de participación: 05-2013 a la fecha

3- Pulsos ultracortos de luz en plasmónica y generación de radiación teraherz. Código: 11/I197

Institución: Universidad Nacional de La Plata
Director: Daniel C. Schinca
Fecha de participación: enero 2015 a la fecha

Evaluador en revistas científicas

Evaluador de la revista *The Journal of Physical Chemistry* en el año 2015

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: Síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas fabricadas con química húmeda y por ablación láser de pulsos cortos. Aplicaciones a la biología y el medioambiente.

Objetivos generales

- 1) Síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas, bimetálicas y con estructuras core@shell conformadas por un núcleo metálico y un recubrimiento dieléctrico o con núcleo dieléctrico y recubrimiento metálico.
- 2) Estudio de las aplicaciones de las nanopartículas sintetizadas para efectos bactericidas, sensores de contaminantes orgánicos y catálisis.

El desarrollo desglosado de estos objetivos generales contiene tareas que se enmarcan en un plan global de investigación con proyección entre tres y cuatro años. En el próximo período se llevarán a cabo las líneas de trabajo relacionadas con la síntesis química de partículas de tipo core@shell como así también la fabricación y estudio de estabilidad de nanopartículas metálicas por ablación láser en diferentes solventes orgánicos.

1) Síntesis y caracterización

A) Fabricación de nanopartículas metálicas por procesos físicos: ablación con pulsos ultracortos intensos de luz (utilizando un láser de femtosegundos de Ti:Za). Análisis de mecanismos.

Se fabricarán nanopartículas metálicas en solución por ablación con pulsos ultracortos utilizando metales nobles y de transición por su interés en la formación de compósitos. Se estudiarán y parametrizarán los procesos involucrados [1,2]. Se efectuarán estudios sistemáticos de fabricación de nanopartículas de distintos metales por ablación láser para caracterizar su distribución de tamaño. La metodología a utilizar se basa en la caracterización de distintos parámetros, tales como fluencia, energía por pulso, duración de pulso (fs y ns), que permitan obtener nanopartículas pequeñas. El proceso de ablación se llevará a cabo en distintos solventes orgánicos y en solución acuosa en presencia de

diferentes agentes estabilizantes, como almidón soluble y sustancias húmicas entre otros. Se realizará un estudio comparativo de los mismos [3-5].

También se explorará la ablación de muestras de aleaciones con el objeto de estudiar la fabricación de nanopartículas que permitan caracterizar la ubicación de la resonancia de plasmón para diversas aplicaciones. Se analizarán y parametrizarán los procesos involucrados en la fabricación de nanopartículas y su relación con variables del láser como longitud de onda, energía por pulso, etc.

A partir de la teoría de Mie [6] se reproducirán los espectros de extinción utilizando el radio de la partícula como parámetro de ajuste y se determinarán los radios medios de cada caso particular.

B) Síntesis química de partículas metálicas, bimetálicas y con estructuras core@shell conformadas por un núcleo metálico y un recubrimiento dieléctrico, con núcleo dieléctrico y recubrimiento metálico o multicapas.

Se sintetizarán nanopartículas de plata (AgNP) estabilizadas con almidón soluble y nativo. En ambos casos las AgNP se sintetizarán mezclando AgNO_3 con una solución almidón gelatinizado, utilizando maltosa como agente reductor [7]. Se prepararán nanopartículas de plata recubiertas con ácidos húmicos (AH) y fúlvicos (AF) de distinto origen. Se emplearán sustancias húmicas comerciales como ácido húmico de Aldrich, y extractos de AF obtenidos de vermicompost, entre otros. Las AgNP se sintetizarán por reducción de compuestos inorgánicos de estos metales (AgClO_4 o AgNO_3) en solución empleando agentes reductores como borhidruro de sodio, citrato de sodio, glucosa, ácido ascórbico. Se ensayarán síntesis del tipo de las de Turkevich- Frens [8] u otras utilizando como reductor y estabilizante dos compuestos diferentes [9-11]. Con el fin obtener nanopartículas monodispersas se seguirá la técnica descrita por Houshen Li et al. [12]. También se realizarán síntesis utilizando como reductores a las mismas sustancias húmicas [13-16].

La preparación de nanopartículas de Cu se puede realizar por reducción de una sal de cobre con diferentes reductores como hidracina, NaBH_4 o ácido ascórbico utilizando CTAB, citrato o almidón soluble como estabilizantes [17,18].

Las nanopartículas de oro se sintetizarán mezclando HAuCl_4 junto con la solución de surfactante (NaAOT), luego se agregará la solución del agente reductor (NaBH_4) en etanol [19].

Las nanopartículas bimetálicas pueden sintetizarse a partir de una solución que contenga Au(AOT)_3 y AgNO_3 , en presencia de NaBH_4 como reductor. Se obtienen nanopartículas Au@Ag de composiciones diferentes cuando se trabaja en diferentes relaciones molares [19]. Las nanopartículas de Au@Cu pueden obtenerse de manera similar utilizando solución de $\text{Cu(NO}_3)_2$.

Las nanopartículas de SiO_2 recubiertas con metales se sintetizarán por dos vías alternativas. Previo al recubrimiento metálico se funcionalizarán las nanopartículas de sílice con APTES para que se adsorba sobre las nanopartículas quedando los grupos amino en la parte externa [20], también es posible realizar la modificación superficial con APTES colocado este reactivo en la mezcla de reacción de la síntesis de las partículas de SiO_2 [21]. Luego de aislar las partículas de los reactivos residuales se añadirá una dispersión coloidal de nanopartículas de plata u oro. El segundo proceso de fabricación de las esferas de sílice revestidas con plata incluye 3 pasos: adsorción de iones Sn^{2+} sobre la superficie de las nanopartículas de sílice seguida de la reducción de iones Ag^+ con los iones Sn^{2+} superficiales para crear núcleos de Ag metálica que actúen como semilla de cristalización y finalmente la deposición de la capa de plata que se logra en presencia de AgNO_3 y formaldehído [22]. Las nanopartículas de SiO_2 se prepararán previamente por el método de Stöber [23].

Se prepararán nanopartículas metálicas recubiertas con SiO_2 . Se sintetizan previamente nanopartículas metálicas, por ablación láser o por reducción de una sal de plata. El recubrimiento de realizará mediante la técnica Stöber [23] o una modificación de la misma utilizando dimetilamina [24].

Se prepararán estructuras multicapa del tipo $\text{Ag@SiO}_2@Ag$ empleando el método de síntesis publicado [25]. Brevemente, el método ambientalmente benigno consiste en la irradiación láser de 355 nm de nanoesferas del tipo Ag@SiO_2 previamente preparadas por el método de Stöber [26] para transformarlas en estructuras sándwich $\text{Ag@SiO}_2@Ag$.

C) Caracterización de tamaño de nanopartículas metálicas simples o core@shell en suspensión fabricadas con química húmeda o por ablación láser.

Para la caracterización se utilizará extinción espectral en el rango óptico extendido, espectroscopía de partícula simple y espectroscopía de plasmones superficiales.

Implementación de técnicas de espectroscopía de campo oscuro: La microscopía de campo oscuro es una variante de la microscopía óptica que permite realizar detalles pequeños de la muestra. Se basa en el fenómeno de reflexión total interna frustrada. La metodología a seguir para lograr este objetivo consiste en la adaptación de un microscopio óptico de campo brillante para convertirlo en campo oscuro con el fin de medir espectros de partícula simple a través de la observación de la emisión plasmónica de nanopartículas metálicas únicas.

La caracterización de nanopartículas será complementada con diversas técnicas experimentales, tales como TEM, AFM, FTIR, XPS, TGA, Raman y fluorescencia.

2) Aplicaciones

A) Actividad bactericida

Desarrollar películas biodegradables a partir de almidón de maíz con y sin el agregado de con el fin de obtener envases con capacidad antimicrobiana aptos para alimentos.

Para la obtención de las películas se prepararán suspensiones acuosas de almidón de maíz las que se gelatinizarán, luego se incorporará glicerol como plastificante. Las AgNP estabilizadas con almidón nativo o soluble se agregaran a las suspensiones filmogénicas gelatinizadas, y posteriormente se realizará el agregado de glicerol. Se obtendrán las películas por el método de moldeo [27-29].

Las películas obtenidas se caracterizarán evaluando sus propiedades fisicoquímicas, de barrera, mecánicas y ópticas así como también su microestructura. Para esto se utilizarán diversas técnicas como AFM, SEM, UV-visible y FTIR. Se determinará el espesor de las películas, por microscopía y mediante un medidor electrónico de espesores y la solubilidad en distintas condiciones. Se analizarán las propiedades ópticas midiendo el color superficial en un colorímetro. En cuanto a las propiedades de barrera se evaluarán las permeabilidades de los envases a los gases y al vapor de agua.

La determinación de la capacidad antimicrobiana de las películas activas se llevará a cabo empleando el método de difusión en agar [30]. Para este estudio se utilizarán cepas aisladas de *S. aureus*, *Candida spp.*, *Salmonella spp.* Y *P. enicillium spp.* Discos de las películas desarrolladas se colocarán en cajas de Petri con PCA (Plate Count Agar) para el testeo de bacterias y con Agar Malta para hongos y levaduras. Se realizarán observaciones visuales y se medirán las zonas inhibitorias de las películas a diferentes tiempos de incubación. Estas experiencias se realizarán en colaboración con la Dra. Leda Giannuzzi.

B) Sensores

Evaluación de la capacidad de los nuevos materiales como sensores para detectar contaminantes orgánicos

Se utilizarán nanopartículas de plata estabilizadas con sustancias húmicas [31] para el estudio su posible aplicación como sensores de contaminantes. Se realizará un seguimiento del pico del plasmón y un estudio del FWHM de las suspensiones de AgNP en función de la concentración de contaminante. Entre los contaminantes emergentes presentes en el agua cabe destacar fármacos, compuestos perfluorados, productos de cuidado y de higiene personal, entre otros. El estudio del desarrollo y aplicación de nuevas tecnologías para su eliminación es crucial dado que el impacto ambiental de estos residuos no es despreciable. Los contaminantes a emplear serán contaminantes emergentes como carbamazepina, ibuprofeno, cafeína, entre otros.

Además se propone investigar el efecto de la presencia de contaminantes orgánicos sobre la

fluorescencia de las sustancias húmicas ligadas a las AgNP. Los datos serán analizados en forma similar a la propuesta en el trabajo de Pallem [15] y también se realizarán estudios resueltos en el tiempo. Los ensayos resueltos en el tiempo demuestran que los decaimientos de fluorescencia de las sustancias húmicas en solución son multi-exponenciales [32]. La determinación de tiempos de vida de fluorescencia en suspensiones coloidales de nanopartículas de Ag y Au permitirá analizar la variación de cada una de las componentes respecto de los valores obtenidos en soluciones de los ácidos húmicos. Se espera que la fluorescencia se vea afectada en ausencia y en presencia de contaminantes.

C) Catalizadores

Se evaluarán las propiedades catalíticas de las estructuras sándwich del tipo Ag@SiO₂@Ag sintetizadas previamente en la degradación de los colorantes orgánicos.

Estos materiales han sido empleados como fotocatalizadores para la degradación de Rodamina B, pero el mecanismo de acción fotocatalítica no se conoce. Por esa razón se propone la determinación de rendimientos cuánticos de producción especies reactivas de oxígeno (oxígeno singlete, radical hidroxilo, radical anión superóxido y peróxido de hidrógeno) mediante diversos métodos [33]. Se espera que los resultados sirvan para poder evaluar con buen criterio la conveniencia del empleo de estos catalizadores para la degradación de determinados contaminantes.

Referencias

- [1] L. B. Scaffardi and J. O. Tocho, *Nanotechnology*, 17, 1309 (2006)
- [2] L. B. Scaffardi, M. Lester, D. Skigin and J. O. Tocho, *Nanotechnology*, 18, 315402-8 (2007)
- [3] Santillán, Jesica M. J. y col. 99° Reunión Nacional de Física AFA (Tandil, 2014).
- [4] Muñeton Arboleda, D. y col. TOPFOT 2014 (Campana, Buenos Aires, 2014).
- [5] Vasilev, K. et al. *Nanotechnology* 2010, 21, 215102.
- [6] G.Mie, *Ann.Phys (Leipzig)* 25, 377 (1908)
- [7] *Materials Letters* 2013, 106, 332–336.
- [8] G. Frens, 1973, *Nature Physical Science*, 241, 20
- [9] C.J. Murphy et al. 2005, *J. Phys. Chem. B*, 109, 13857-13870.
- [10] P. Podsiadlo et al. 2008, *Langmuir*, 24, 568-574.
- [11] M. Schnippering, M. Carrara, A. Foelske, R. Kötzt, D.J. Fermín, 2007, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 725–730.
- [12] Houshen Li et al. *Langmuir* 2014, 30, 2498–2504.
- [13] R.A. Álvarez-Puebla, D.S. dos Santos, Jr., R.F. Aroca, 2007, *Analyst.*, 132, 1210-1214.
- [14] S.T. Dubas, V. Pimpan, 2008, *Materials Letters*, 62, 2661–2663.
- [15] V.L. Pallem, H.A. Stretz, and M.J.M. Wells, 2009, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 7531-7535.
- [16] D.S. dos Santos, R.A. Alvarez-Puebla, O.N. Oliveira, Jr. and R.F. Aroca, 2005, *J. Mater. Chem.*, 15, 3045–3049.
- [17] S.-H. Wu, D.-H. Chen. *Journal of Colloid and Interface Science* 273 (2004) 165–169.
- [18] M. Valodkar et al. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 30, 2007, pp. 535–540. / *J. Hazardous Materials* 201– 202 (2012) 244– 249
- [19] Kim, M. J.; Na, H. J.; Lee, K. C.; Yoo, E.; Lee, M., 2003, *J. Mater. Chem.*, 13, 1789–1792.
- [20] S.J. Oldenburg, R.D. Averitt, S.L. Westcott, N.J. Halas, *Chem. Phys. Lett.* 288 (1998) 243.
- [21] A. Rahman et al. *Naturwissenschaften*, 2009, 96, 31-38.
- [22] M. Zhu, G. Qian, Z. Hong, Z. Wang, X. Fan, M. Wang, *J. Phys. Chem. Sol.* 2005, 66, 748–752.
- [23] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interf. Sci.* 26 (1968), 62.
- [24] Niitsoo, O.; Couzis, A., 2011, *Journal of Colloid and Interface Science*, 354, 887–890.
- [25] J. Lee and D.-J. Jang, *RSC Adv.*, 2015, 5, 64268-64273
- [26] C. Li, J. Mei, S. Li, N. Lu, L. Wang, B. Chen, W. Dong, *Nanotechnology*, 2010, 21, 245602
- [27] García, M.A.; Martino, M.N. y Zaritzky, N.E. (1998). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(9), 3758–3767.
- [28] Liu, Z. y Han, J.H. (2005). *Journal of Food Science*, 70(1), 31–36.
- [29] García, M.A., Martino, M.N. y Zaritzky, N.E. (2000)., *Starch/Stärke*, 52(4), 118-124.
- [30] Pranoto, Y., Rakshit, S.K. y Salokhe, V.M. *LWT – Food Science and Technology*, 2005, 38, 859-865.
- [31] S.T. Dubas, V. Pimpan / *Materials Letters* 62 (2008) 2661–2663
- [32] C.D. Clark et al. 2002, *Marine Chemistry*, 78, 121-135.
- [33] L. Carlos et al. *Separation and Purification Technology* 2012, 91, 23–29.

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:
- Una copia en papel A-4 (puntos 1 al 21).
 - 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".
 - Informe del Director de tareas (en los casos que corresponda), en sobre cerrado.
- B. Envío por correo electrónico:
- Se deberá remitir por correo electrónico a la siguiente dirección: ininvest@cic.gba.gob.ar (puntos 1 al 21), en formato .doc zipeado, configurado para papel A-4 y libre de virus.
 - 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.
- C. Sistema SIBIPA:
- Se deberá peticionar el informe en la modalidad on line, desde el sitio web de la CIC, sistema SIBIPA (ver instructivo).

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.