

# CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO

## Informe Científico<sup>1</sup>

PERIODO <sup>2</sup>: 2015-2016

### 1. DATOS PERSONALES

*APELLIDO: MÁRTIRE*

*NOMBRES: DANIEL OSVALDO*

*Dirección Particular: Calle:*

*Localidad: M.B. Gonnet CP: 1897 Tel:*

*Dirección electrónica (donde desea recibir información, que no sea "Hotmail"):  
danielmartire@gmail.com*

### 2. TEMA DE INVESTIGACION

Aplicaciones Ambientales y Biológicas de Nanomateriales.

**PALABRAS CLAVE (HASTA 3)** magnetita nanopartículas oxígeno  
singlete

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

*INGRESO: Categoría: Adjunto con Director Fecha: 1/6/1992*

*ACTUAL: Categoría: Principal desde fecha: 23/11/2009*

### 4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA

*Universidad y/o Centro: INIFTA*

*Facultad: Facultad de Ciencias Exactas-UNLP*

*Departamento: Química*

*Cátedra:*

*Otros:*

*Dirección: Calle: Diag. 113 y 64 N°: S/N*

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

*Cargo que ocupa:*

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

*Apellido y Nombres:*

*Dirección Particular: Calle: N°:*

*Localidad: CP: Tel:*

*Dirección electrónica:*

<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 2017 deberá informar sobre la actividad del período 1°-01-2015 al 31-12-2016, para las presentaciones bianuales. Para las presentaciones anuales será el año calendario anterior.

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

.....  
Firma del Investigador

## **6. RESUMEN DE LA LABOR QUE DESARROLLA**

*Descripción para el repositorio institucional. Máximo 150 palabras.*

El plan de trabajo tiene 2 partes:

PARTE 1: Aplicaciones Ambientales de Nanomateriales.

Objetivo:

Desarrollar los siguientes nanomateriales para ser empleados en procesos de descontaminación:

- (1) Suspensiones de nanopartículas (NPs) magnéticas para la adsorción de fluoruro y arsénico.
- (2) Suspensiones de nanomateriales fotocatalizadores bimetálicos (Fe/Cu, Fe/Co, Fe/Ni) para la degradación de carbamazepina, cafeína y dicromato.

PARTE 2: Efecto de Nanomateriales Metálicos sobre la Generación y Decaimiento de Oxígeno Singlete. Aplicaciones Biológicas.

Objetivos:

- (1) Examinar el efecto de la presencia de dispersiones de las NPs sobre los estados triplete de diversos sensibilizadores (Azul de Metileno, Riboflavina y Rosa de Bengala) sobre el rendimiento cuántico de generación de oxígeno singlete de los sensibilizadores ( $F_i$  delta).
- (2) Examinar el efecto fototérmico de los nanoplatos de Ag y la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) por irradiación.
- (3) Investigar la viabilidad y morfología de células HeLa incubadas con las NPs irradiadas con luz visible.

## **7. 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.*

En este período se prepararon y caracterizaron nanomateriales para el tratamiento de aguas contaminadas con distintos tipos de contaminantes.

Por un lado se trabajó con contaminantes emergentes, es decir aquellos que aparecen en los cursos de aguas y tienen origen antropogénico. En particular se empleó cafeína, un contaminante detectado en concentraciones de microgramos por litro en cuerpos de aguas superficiales de la Provincia de Buenos Aires (ver Elorriaga et al., Int. J. Environment and Health, Vol. 6, No. 4, pp.330–339). Para su degradación se empleó el proceso foto-Fenton siendo la fuente de hierro nanopartículas de magnetita recubiertas con sustancias bio-orgánicas solubles obtenidas de desechos domiciliarios (BOS, ver trabajo número 7). En esta línea de investigación con el fin de evaluar la estabilidad de las BOS bajo irradiación se realizó el trabajo número 1 que está relacionado con el número 6 por la similitud estructural de las sustancias húmicas con las BOS.

A nivel provincial, cabe señalar la importancia que tiene el desarrollo de métodos de reducción o extracción de los metales de las aguas, dada la alta contaminación

existente en ciertas aguas naturales de la región como en la cuenca del Riachuelo-Matanza, ya que la mayoría de las 3.600 plantas que se concentran en la zona usan en su producción metales pesados como plomo, cadmio y mercurio. En ese contexto se sintetizaron por primera vez nanopartículas de magnetita modificadas con ácidos fúlvicos para la reducción de Hg(II) y su posterior eliminación como cloruro mercurioso sólido (trabajo en redacción). Además se prepararon nanopartículas de sílice modificadas con grupos amino para la extracción de Pb(II) y Cd(II) (ver trabajo publicado número 2).

Por otro lado, se realizó un estudio de la fotofísica del sensibilizador Riboflavina (vitamina B2) y del efecto de las nanopartículas de plata sobre la misma (ver trabajo número 3). Los resultados obtenidos son de interés para el tratamiento fotodinámico del cáncer, ya que la presencia de las nanopartículas incrementa la producción de ROS (especies reactivas de oxígeno), lo que favorece la muerte de células cancerosas durante el procedimiento. En relación a las ROS, en el trabajo número 5 reportamos la reactividad de varias drogas de uso oftálmico con el oxígeno singlete, una de las ROS, y con los estados excitados de Riboflavina. Este resultado debería advertir sobre el empleo simultáneo de Riboflavina y luz UV (usado en los últimos años en oftalmología en el tratamiento de crosslinking de colágeno de la córnea) en presencia de drogas oftálmicas del tipo imidazolininas).

Por último, en el trabajo número 4 se prepararon y caracterizaron nanopartículas de sílice modificadas con ácido gálico, cuya capacidad antimicrobiana fue probada exitosamente frente a la bacteria *Paenibacillus larvae*, que genera la enfermedad loque americana en las larvas de abejas. En particular, el tema debería ser de interés provincial, ya que la enfermedad ha generado mortandad de las colmenas por ejemplo del Grupo de Cambio Rural "Río Salado" de Las Flores, provincia de Buenos Aires.

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

**8.1 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. Asimismo, para cada publicación deberá indicar si se encuentra depositada en el repositorio institucional CIC-Digital.*

1) Photoinduced transformation of waste-derived soluble bio-based substances. P. Avetta, S. Berto, A. Bianco Prevot, M. Minella, E. Montoneri, D. Persico, D. Vione, M. C. Gonzalez, D. O. Mártire, L. Carlos, A. Arques, *Chemical Engineering Journal* 2015, 274, 247-255.

Abstract: Waste-derived, soluble bio-based substances (SBO), are effective low-cost photosensitizers that could find application in pollutant photodegradation. For this reason, it is important to understand if and to what extent irradiation could modify their properties. The exposure of SBO to simulated sunlight induced important spectral and structural modifications. Both the whole material and its acid-soluble fraction were characterized, highlighting several properties in common with humic and fulvic substances, including absorption spectra, specific absorbance and fluorescence behavior. The latter was described with a three-component model using PARAFAC analysis. Irradiation induced SBO photobleaching, but the absorbance of the acid-soluble fraction increased with irradiation. This finding

suggests a progressive photochemical solubilization of SBO, which is confirmed by the increase of the carboxylic groups. In addition to absorbance, the fluorescence of whole SBO was also decreased by irradiation, thereby suggesting that both chromophores and fluorophores were photodegraded. The increasingly hydrophilic character given to SBO by irradiation also accounted for the photoinduced decrease of the surfactant properties of the material.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la planificación de los experimentos fotoquímicos, en la discusión de los resultados y en la redacción del manuscrito.

2) EXAFS and DFT Study of the Cadmium and Lead Adsorption on Modified Silica Nanoparticles, V.B. Arce, R.M. Gargarello, F. Ortega, V. Romañano, M. Mizrahi, J.M. Ramallo-López, C.J. Cobos, C. Airoidi, C. Bernardelli, E. R. Donati and D.O. Mártire, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2015, 151, 156–163; *ibid.* 149 (2015) 1021.

Abstract: Silica nanoparticles of 7 nm diameter were modified with (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) and characterized by CP-MAS <sup>13</sup>C and <sup>29</sup>Si 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 Pb<sup>2+</sup> compared to Cd<sup>2+</sup>.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la planificación de los experimentos, en el análisis y discusión de los resultados y en la redacción del manuscrito.

3) Effect of Silver Nanoparticles on the Photophysics of Riboflavin: Consequences on the ROS Generation. María Belén Rivas Ailello, Juan José Romero, Sonia G. Bertolotti, Mónica C. Gonzalez, and Daniel O. Mártire, *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 21967–21975.

Abstract: Metal-enhanced singlet oxygen, O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>), generation is a desirable effect to augment the amount of O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) produced upon irradiation of organic sensitizers. Herein, we employed pectin for stabilizing 9 nm silver nanoparticles and showed that these particles are able to form a ground-state complex with riboflavin (Rf). Pump-probe transient absorption spectroscopy and laser flash-photolysis experiments proved that the excited state of the riboflavin–Ag complex feeds the triplet state of the sensitizer, which results in an enhanced intersystem crossing process. The higher amounts of riboflavin triplet states formed in the presence of the nanoparticles result in higher yields of singlet oxygen and hydrogen peroxide produced in the irradiated colloidal suspensions. As a result, not only the effect on singlet oxygen but also the effect on superoxide radical ion should contribute to a better performance of Riboflavin as a sensitizer applied to the photodynamic therapy of tumors.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la planificación de los experimentos, en el análisis y discusión de los resultados y en la redacción del manuscrito.

4) Two choices for the functionalization of silica nanoparticles with gallic acid. Characterization of the nanomaterials and their antimicrobial activity against

Paenibacillus larvae. Tamara A. Vico, Valeria B. Arce, María F. Fangio, Liesel B. Gende, Celso A. Bertran, Daniel O. Mártire, María S. Churio, Journal of Nanoparticle Research, 2016, 18, 348 (12 páginas).

**Abstract:** Silica nanoparticles attached to gallic acid were synthesized from 7-nm diameter fumed silica particles by different functionalization methods involving the condensation of hydroxyl or carboxyl groups. The particles were characterized by thermal analyses and UV-vis, FTIR, NMR, and EPR spectroscopies. In comparison to free gallic acid, enhanced stability and increased antimicrobial activity against Paenibacillus larvae were found for the functionalized nanoparticles. Thus, both derivatization strategies result in improved properties of the natural polyphenol as antimicrobial agent for the treatment of honeybee pathologies.

**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.

5) Visible light-mediated photodegradation of imidazoline drugs in the presence of Riboflavin. Possible undesired effects on imidazoline-based eye drops, Cecilia Challier, Daniel O. Mártire, Norman A. García and Susana Criado, J. Photochem. A: Chemistry, 2017, 332, 399–405. (Disponible online: 11-9-2016).

**Abstract:** The imidazoline-based ophthalmic drugs oxymetazoline and xylometazoline are widely used as ocular decongestants in pharmaceutical preparations. In this paper, the degradation of these drugs and the model compound 2-methyl-2-imidazoline, was studied in the presence of the vitamin B2 (Riboflavin) and visible light. The photogenerated Riboflavin electronically excited triplet state interacts with oxymetazoline and xylometazoline and as a result different free radicals and reactive oxygen species are produced. These species interact with the drugs in further steps, producing their degradation. Oxymetazoline is more easily photo-degradable than xylometazoline towards reactive oxygen species. Particularly, oxymetazoline reacts four orders of magnitude faster than xylometazoline with singlet oxygen. This fact is due to the presence of an OH-group in the benzene ring of oxymetazoline, increasing the oxidability of the drug. The degradation of xylometazoline by reactive oxygen species becomes more important as its concentration increases. This finding should warn against long-time treatments with xylometazoline. An eventual local accumulation of the drug may cause adverse effects in the ocular organ in the presence of Riboflavin. In parallel, the present results advise for a moderate precaution in relation to light exposure after topical application of the imidazoline derivatives oxymetazoline and xylometazoline.

**Tipo de participación personal e importancia de la contribución:** Participé activamente en la discusión de los resultados y en la redacción del manuscrito.

6) Transient spectroscopic characterization and theoretical modeling of fulvic acid radicals formed by UV-A radiation. Marcela V. Martin, Ricardo A. Mignone, Janina A. Rosso, Pedro David Gara, Reinaldo Pis Diez, Claudio D. Borsarelli, Daniel O. Mártire, J. Photochem. A: Chemistry, 2017, 332, 571–579. (Disponible online: 5-10-2016).

**Abstract:** Laser flash-photolysis experiments ( $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$ ) performed with aqueous solutions of Pony Lake and Waskish Peat fulvic acids at  $\text{pH} = 2$  showed formation of transient species with absorption maxima at 470–480 nm with  $\text{O}_2$ -independent lifetimes of 600–700 ms, which were assigned to a phenoxyl radicals. Formation of these radicals occurs after photoionization of the fulvic acids followed by fast deprotonation process. Photoacoustic experiments at the same excitation

wavelength yielded the O<sub>2</sub>-independent fraction of energy stored at times longer than 135 ns. DFT calculations were performed to estimate the absorption spectra and energy content of the phenoxyl radicals and triplet excited state of the Buffle's model of the fulvic acid. Combination of the DFT and photoacoustic data yielded the photoionization quantum yields of both FA, which were compared to reported values obtained by steady-state and time-resolved techniques.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la planificación de los experimentos, en el análisis y discusión de los resultados y en la redacción del manuscrito.

7) Biowaste-derived substances as a tool for obtaining magnet-sensitive materials for environmental applications in wastewater treatments. Flavia Franzoso, Roberto Nisticò, Federico Cesano, Ingrid Corazzari, Francesco Turci, Domenica Scarano, Alessandra Bianco Prevot, Giuliana Magnacca, Luciano Carlos, Daniel O. Mártire, Chem. Eng. J., 2017, 310, 307–316. (Disponible online: 5-10-2016).

Abstract: In this study, bio-based substances (BBS) obtained from composted urban biowaste are used as stabilizers for the synthesis of magnet-sensitive nanoparticles (NPs). The BBS-stabilized NPs are characterized by means of different techniques (FTIR, XRD, SEM, BET analysis, magnetization curves). Additionally, TGA coupled on-line with FTIR and GC/MS analysis of the exhausted gas are performed in order to simultaneously identify all the degradation products and evaluate the exact composition of such BBS-stabilized materials. Moreover, Fenton-like or photo-Fenton-like experiments carried out at circumneutral pH are performed in order to evaluate the BBS-functionalized NPs photo-activity towards the degradation of caffeine (taken as model emerging pollutant). The obtained promising results encourage the use of BBS as a green alternative tool for the preparation of smart materials with enhanced magnet-sensitive properties, also suitable for applications in wastewater purification treatments.

Tipo de participación personal e importancia de la contribución: Participé activamente en la planificación de los experimentos fotoquímicos, en la discusión de los resultados y en la redacción del manuscrito.

**8.2 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.*

**8.3 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.*

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

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

AA2015, II Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, II Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental, Buenos Aires, 1 al 4 de diciembre de 2015:

- Fotodegradación de contaminantes por nanopartículas magnéticas. Aparicio F., Carlos L. y

Mártire D. O. Presentación oral a cargo de D. Mártire.

- Vías de fotodegradación del herbicida bromoxinil en solución y adsorbido en nanopartículas de sílice. Escalada J., Arce V. B., Carlos L., Porcal G. V., Biasutti M. A., Criado S., García N. A. y Mártire D. O. Presentación oral a cargo de J.P. Escalada.

XVI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados (Nano 2016), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, 11 al 13 de Mayo de 2016:

- Control fotoquímico empleando nanopartículas metálicas. Juan J. Romero, M. Belén Rivas Aiello, José H. Hodak, Daniel O. Mártire y Mónica C. Gonzalez.

- Fotocatálisis con Nanopartículas Magnéticas de Fe-Cu recubiertas con materia orgánica proveniente de residuos sólidos urbanos. F. Aparicio, D.O. Mártire, L. Carlos, G. Magnacca.

III Reunión de Fotobiólogos Moleculares Argentinos (III GRAFOB), San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina, 29 al 31 de Agosto de 2016.

- Efecto de nanopartículas de plata sobre la fotofísica y generación de especies reactivas por la Rivoftavina. Estudio en células HeLa. M.B. Rivas Aiello, J.J. Romero, D.C. Castrogiovanni, S.G. Bertolotti, M.C. Gonzalez, D.O. Mártire.

VII Encuentro de Física y Química de Superficies. Santa Fe, Argentina. Universidad Nacional del Litoral. 26 al 28 de Octubre.

- Síntesis de Nanopartículas magnéticas para el tratamiento de iones fluoruros en solución. L.Morán. G.N. Bosio, D.O. Mártire.

- Modificación superficial de biovidrio 58S con ácido gálico. J.E.Martinez Porcel, V.B.Arce, P.Gomes, C.A. Bertran. D.O. Mártire.

XII ELAFOT, Maresias (SP, Brasil), 26-30 de abril de 2015.

- Singlet oxygen generation enhanced by silver nanoparticles. Biological applications. M.B. Rivas Aiello and D.O. Mártire.

**8.6 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. Indicar en cada caso si se encuentra depositado en el repositorio institucional CIC-Digital.*

**9. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.**

**9.1 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.*

**9.2 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.

**9.3 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.

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

**9.5** 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.

**10. 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.

**11. PUBLICACIONES Y DESARROLLOS EN:**

**11.1 DOCENCIA**

**11.2 DIVULGACIÓN**

En cada caso indicar si se encuentran depositados en el repositorio institucional CIC-Digital.

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

Becarios:

- Director de la Lic. María Belén Rivas Aiello (Becaria doctoral de CONICET, temas Estratégicos) desde 1/10/13 hasta la fecha.

- Director del Lic. Joaquín Martínez Porcel (Becario doctoral de CONICET) desde 1/10/15 hasta la fecha.

- Director de la Lic. Francisca Aparicio (Becaria doctoral de CONICET) desde 1/04/15 hasta la fecha.

- Director de la Ing. Lucía Morán Ayala (Becaria doctoral de CONICET) desde 1/04/16 hasta la fecha.

Investigadores:

- Director de la Dra. Gabriela Bosio (Investigadora Asistente de Conicet) desde junio de 2015 hasta la fecha.

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

- Co-Director de la Dra. Valeria Arce (Investigadora Asistente de CIC) desde agosto de 2013.

- Director del Dr. Juan Pablo Escalada (Investigador Asistente de CONICET) desde noviembre de 2016.

**13. 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 Biotecnóloga María Belén Rivas Aiello. Tema “Efecto de nanomateriales metálicos sobre la generación y decaimiento de oxígeno singlete (1O<sub>2</sub>). Aplicaciones biológicas”.
- Director de tesis de doctorado de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata de la Lic. Francisca Aparicio. Tema “Generación de nanopartículas (NPs) magnéticas como materiales adsorbentes y fotosensibilizadores de bajo costo para tratamiento de aguas”.
- Director de tesis de doctorado de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata del Biotecnólogo Joaquín Martínez Porcel. Tema “Nanopartículas de sílice con revestimiento de metales nobles para uso en terapia fotodinámica de tumores”.
- Director de tesis de doctorado de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata de la Ing. Lucía Morán Ayala. Tema “Uso de nanomateriales magnéticos para el tratamiento de iones fluoruro y arsénico en solución”.
- Director de tesis de doctorado de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata del Ing. Marcos Peralta. Tema “Desarrollo de nanopartículas magnéticas para la remoción de contaminantes orgánicos hidrofóbicos en sistemas acuosos”. Lugar de trabajo: Probien, Neuquén.

**14. 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.*

-Dictado de la Conferencia “Suspensiones de nanopartículas de sílice y magnetita en estudios de interés ambiental” en el XIX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Buenos Aires, 13 de abril de 2015.

-Dictado de la Conferencia Plenaria “The use of silica and magnetite nanoparticles in photochemical studies of environmental interest” en el XII Encontro Latino-americano de Fotoquímica e Fotobiología”, Maresias (SP, Brasil), 29 de abril de 2015.

-Dictado de la conferencia “Nanoparticles for the Adsorption and Photodegradation of Contaminants” en la mesa redonda “Nanotechnology applied to Water in Latin America - round table I” en el Workshop Nanotechnology Applications in Water and Alternative Energies, Curitiba, Brasil, 28-29 de mayo de 2015.

-Dictado de la conferencia “Aplicaciones Ambientales de Nanomateriales de Sílice y Magnetita”, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 21 de septiembre de 2015.

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

- Visita a la Universidad de Antioquia (Medellín, Colombia) como miembro del jurado de tesis doctoral de la Lic. Jazmín Porras López de la . Fecha: 21 de septiembre de 2015.

- Visita al grupo del Dr. Peter Ogilby del Departamento de Química de la Universidad de Aarhus, Dinamarca en octubre de 2015.

- Visita a la Facultad de Cs. Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile, Santiago de Chile como miembro de la comisión de tesis doctoral de la Lic. Jennifer Rodríguez, agosto de 2016.

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

- Miembro del grupo responsable del Proyecto PICT-E 2014 para la adquisición de un equipo de laser flash-fotólisis.

- Miembro del Steering Committee del proyecto «Enhancing water quality by developing novel materials for organic pollutant removal in tertiary water treatment» MSCA-RISE-2014: Marie Skłodowska-Curie Research and Innovation Staff Exchange (RISE) Grant Agreement no: 645551.

- Miembro del grupo responsable del proyecto PIO CONICET-UNPSJB No. 153-201501-00001CO. Sustancias que condicionan el ambiente acuático para la pesca artesanal y la maricultura: identificación de potenciales agentes nocivos y evaluación de metodologías para su degradación.

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

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

- Miembro del Comité Científico del AA2015, II Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, II Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental, Buenos Aires, 1 al 4 de diciembre de 2015.

- Miembro del Comité científico de BALEWARE 2016: Sustainable Energy and Clean Water, 11-13 de diciembre de 2016 NM-AIST, Arusha, Tanzania.

**19. 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.*

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

- Denominación: Profesor Titular Interino Dedicación Exclusiva.

- Período: Desde 1/04/14 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.

- Dictado del Curso de posgrado: “Especies reactivas involucradas en tratamientos fotoquímicos de aguas.” 40 horas de duración. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta, Salta, 4-7 de abril de 2016.

- Dictado del Curso de posgrado: “Especies reactivas involucradas en tratamientos fotoquímicos de aguas.” 40 horas de duración. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Neuquén, 4-7 de julio de 2016.

**21. 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.*

Responsable del curso de posgrado de la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP) “Alternative methods and new materials for the degradation of water pollutants” dictado por los Profs. Enzo Laurenti y Paola Calza, 9-11 de diciembre de 2015, 15 horas, lugar de dictado: CCT La Plata.

- Miembro del jurado de tesis doctoral de la Lic. Laura Hernández de la Universidad Nacional de Río Cuarto. Fecha: 27 de marzo de 2015.
- Miembro del jurado de tesis doctoral de la Lic. Dalila Orallo de la Universidad Nacional de Mar del Plata. Fecha: 29 de junio de 2015.
- Miembro del jurado de tesis doctoral de la Lic. Jazmín Porras López de la Universidad de Antioquia (Medellín, Colombia). Fecha: 21 de septiembre de 2015.
- Miembro del jurado de tesis doctoral de la Lic. Maira Gaspar Tosato de la Universidad de Buenos Aires. Fecha: 21 de marzo de 2016.
- Miembro del jurado de tesis doctoral del Bioq. Federico Rasse Suriani de la Universidad Nacional de La Plata. Fecha: 30 de marzo de 2016.
- Miembro del jurado de tesis doctoral del Ing. Cristian Muzzio de la Universidad de Buenos Aires. Fecha: 12 de octubre de 2016.
- Miembro del jurado de tesis doctoral la Lic. Marina Peluffo de la Universidad Nacional de La Plata. Fecha: 15 de diciembre de 2016.
- Miembro del jurado de tesina para obtener el título de Licenciado en Química del Sr. Matías Pila. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Fecha: 16 de marzo de 2015.
- Miembro del jurado de tesina para obtener el título de Licenciado en Alimentos de la Srta. Florencia Ortega. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Fecha: 18 de marzo de 2016.
- 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 marzo de 2015.
- Miembro de la comisión de tesis doctoral del Lic. David Possetto de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de Río Cuarto desde 2014 hasta la fecha.
- Miembro de la comisión de tesis doctoral de la Lic. Jennifer Rodríguez de la Facultad de Cs. Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile, Santiago de Chile.

**22. TITULO, 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.*

Aplicaciones Ambientales y Biológicas de Nanomateriales.

El plan de trabajo tiene las siguientes partes que se describirán en forma separada:

- 1) Aplicaciones Ambientales de Nanomateriales.
- 2) Efecto de Nanomateriales Metálicos sobre la Generación y Decaimiento de Oxígeno Singlete. Aplicaciones Biológicas.

PARTE 1: Aplicaciones Ambientales de Nanomateriales.

Objetivos:

Esta parte del proyecto tiene el siguiente objetivo:

Desarrollar nanomateriales para ser empleados en procesos de descontaminación. Con este fin se prepararán y caracterizarán:

(1) Suspensiones coloidales de nanopartículas (NPs) magnéticas con distintos recubrimientos para la adsorción de contaminantes inorgánicos (fluoruro, arsénico).

Para la adsorción de fluoruros se prepararán nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemita) recubiertas con Al(OH)<sub>3</sub> mediante diversos métodos.

Para la adsorción de arsénico se modificarán NPs de magnetita o maghemita recubiertas con sustancias húmicas mediante un procedimiento de cuaternización para que adquieran carga positiva favoreciendo la adsorción de iones arseniato por atracción electrostática.

En todos los casos se caracterizarán los materiales por diversas técnicas (TEM, NEXAFS y XRD) antes y después de la adsorción. Se compararán las isotermas de adsorción obtenidas en distintas condiciones (pH, temperatura) para decidir cuál es el material más apropiado.

Además se evaluará la toxicidad de los materiales preparados mediante ensayos de bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri*.

(2) Suspensiones coloidales de nanomateriales bimetálicos (Fe/Cu, Fe/Co, Fe/Ni) como fotocatalizadores para la degradación de contaminantes orgánicos emergentes (carbamazepina, cafeína) e inorgánicos (dicromato).

Las síntesis de estos materiales se basan en una modificación de un método de bibliografía en el que se complejaron sales de Fe y Cu con ciclodextrinas y luego se calcinaron a distintas temperaturas. En nuestro caso además de extender la síntesis a otros metales se emplearán sustancias bio-orgánicas solubles (BOS) derivadas de residuos urbanos en reemplazo de las ciclodextrinas. Los nanomateriales resultantes se caracterizarán por HR-TEM, FTIR, DRX, EXAFS y TGA. Se emplearán en ensayos de foto-oxidación de carbamazepina y foto-reducción de dicromato.

**PARTE 2: Efecto de Nanomateriales Metálicos sobre la Generación y Decaimiento de Oxígeno Singlete. Aplicaciones Biológicas.**

El efecto citotóxico de oxígeno singlete se usa actualmente en prácticas clínicas en una modalidad de tratamiento llamada terapia fotodinámica de tumores (PDT), en la que la producción controlada de oxígeno singlete lleva a la erradicación de tejido no deseado.

El oxígeno singlete se produce más común y convenientemente vía fotosensibilización. Por absorción de luz los sensibilizadores más eficientes producen estados triplete de largos tiempos de vida que transfieren su energía de excitación al estado fundamental de la molécula de oxígeno en un proceso colisional para producir oxígeno singlete. Es deseable emplear fotosensibilizadores con generación muy eficiente de oxígeno singlete, que presenten altos coeficientes de absorción y que sean más estables. Con este propósito, en este proyecto se estudiará la habilidad de los nanomateriales para generar oxígeno singlete por irradiación. También se explorará el daño celular causado por los sensibilizadores al ser expuestos a la luz visible.

A continuación se listan los objetivos específicos de esta parte del plan y las actividades previstas para cada uno de ellos:

(1) Explorar la posible generación de oxígeno singlete por irradiación de nanomateriales de metales nobles (Ag y Au).

Para ello se sintetizarán NPs de Au, de aleaciones Au/Ag y del tipo core-shell de SiO<sub>2</sub> con recubrimiento de Ag. Se sintetizarán además nanoplatos de Ag.

Los nanomateriales se caracterizarán por HR-TEM, DRX y BET (esta técnica se empleará en el caso de las NPs core-shell).

(2) Examinar el efecto de la presencia de dispersiones de las NPs sobre los estados triplete de diversos sensibilizadores (Azul de Metileno, Riboflavina y Rosa de Bengala) sobre el rendimiento cuántico de generación de oxígeno singlete de los sensibilizadores ( $\Phi_{\Delta}$ ).

(3) Examinar el efecto fototérmico de las suspensiones de los nanoplatos de Ag y la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) por irradiación. Con este fin se registrarán las temperaturas de suspensiones acuosas coloidales de los nanoplatos luego de distintos tiempos de irradiación en el NIR. Con el fin de evaluar el efecto fototérmico intracelular se incubarán células HeLa con los nanoplatos y el colorante Rodamina B cuyos tiempos de vida de fluorescencia dependen de la temperatura. Así,

el colorante servirá como termómetro óptico en ensayos de FLIM a realizarse en colaboración con el Dr. Thomas Gensch del Forschungszentrum Jülich (Alemania). De esta forma podrá verificarse si los nanoplatos son potenciales agentes para usarse en la terapia fototérmica de cáncer.

(4) Investigar la viabilidad y morfología de células HeLa incubadas con los nanomateriales irradiados con luz visible durante diferentes tiempos. La microscopía de fluorescencia se empleará para determinar la localización de los nanomateriales y la experimentos de co-localización se harán empleando una sonda selectiva para organelas acídicas (LysoSensor Green DND-189). Los ensayos de viabilidad y morfología se realizarán en el IMBICE. En el ensayo de MTT para actividad enzimática mitocondrial se basa en que las células activas metabólicamente reducen MTT a un derivado de color azul, formazán, cuya concentración puede cuantificarse espectrofotométricamente. El ensayo de azul de tripán sensa la permeabilidad de la membrana y se basa en que las células vivas (viables) no incorporan el colorante, mientras que las muertas lo hacen.

#### Bibliografía:

[Bianco Prevot 2010] A. Bianco Prevot, D. Fabbri, E. Pramauro, C. Baiocchi, C. Medana, E. Montoneri, V. Boffa, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2010, 209, 224-231.

[Bonnett 2000] R. Bonnett, *Chemical Aspects of Photodynamic Therapy*; Gordon and Breach Science Publishers: Amsterdam, 2000.

[Bosio 2013] G.N. Bosio, T. Breitenbach, J. Parisi, M. Reigosa, F.H. Blaikie, B. W. Pedersen, E.F.F. Silva, D.O. Mártire and P.R. Ogilby, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 272–279.

[Carlos 2012] L. Carlos, M. Cipollone, D.B. Soria, S. Moreno, P.R. Ogilby, F.S. García Einschlag and D.O. Mártire, *Separ.Purif.Technol.* 2012, 91, 23–29.

[Foote 1995] C.S. Foote and E.L. Clennan. In *Active Oxygen in Chemistry*; Foote, C. S., Valentine, J. S., Greenberg, A., Liebman, J. F., Eds.; Chapman and Hall: London, 1995; pp 105-140.

[Hone 2002] D.C. Hone, P.I. Walker, R. Evans-Gowing, S. FitzGerald, A. Beeby, I. Chambrier, M.J. Cook and D.A. Russell, *Langmuir*, Vol. 18, 2002, 2985-2987.

[Hwang 2008] E.T. Hwang, J.H. Lee, Y.J. Chae, Y. Seok Kim, B. Chan Kim, B. Sang and M. Bock Gu, 2008, *Small*, 4, 746–750.

[Kang 2013] H.-Y. Kang and H. P. Wang, *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47, 7380–7387.

[Liu 2008] J.F. Liu, Z.S. Zhao and G.B. Jiang, *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 6949-6954.

[Lu 2001] X.Q. Lu and R. Jaffe, *Water Res.*, 2001, 35, 1793-1803.

[Magnacca 2014] G. Magnacca, A. Allera, E. Montoneri, L. Celi, D. Benito, L. Gagliardi, M. Gonzalez, D. Mártire, L. Carlos, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2014, 2, 1518-1524.

[Maity 2007] D. Maity and D.C. Agrawal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2007, 308, 46-55.

[Morones 2005] J.R. Morones, J.L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B. Kouri, J. Tapia Ramírez and M.J. Yacaman, 2005, *Nanotechnology*, 16, 2346–2353.

[Ogilby 1982] P. R. Ogilby and C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 2069-2070.

---

#### **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 22).
  - 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: [infinvest@cic.gba.gob.ar](mailto:infinvest@cic.gba.gob.ar) (puntos 1 al 22), 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.