

CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO Informe Científico¹

PERIODO ²: 2011-2012

Legajo N°:

1. DATOS PERSONALES

APELLIDO: PISTONESI

NOMBRES: MARCELO FABIAN

Dirección Particular: Calle: N°:

Localidad: BAHÍA BLANCA CP: 8000 Tel:

Dirección electrónica (donde desea recibir información): mpistone@criba.edu.ar

2. TEMA DE INVESTIGACION

DESARROLLO DE MÉTODOS AUTOMATIZADOS DE ANÁLISIS, UTILIZANDO SISTEMAS MINIATURIZADOS AUTOMÁTICOS PARA EL ANÁLISIS DEL BIOCMBUSTIBLES Y ALIMENTOS.

3. DATOS RELATIVOS A INGRESO Y PROMOCIONES EN LA CARRERA

INGRESO: Categoría: Asistente Fecha: 12/10/2005

ACTUAL: Categoría: Adjunto desde fecha: 28/08/2011

4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA

Universidad y/o Centro: UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Facultad:

Departamento: DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Cátedra: QUÍMICA ANALÍTICA

Otros: INQUISUR CONICET

Dirección: Calle: Av. Alem N°: 1253

Localidad: Bahía Blanca CP: 8000 Tel: 0291 4595100

Cargo que ocupa: Profesor Adjunto

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

Apellido y Nombres:

Dirección Particular: Calle: N°:

Localidad: CP: Tel:

Dirección electrónica:

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

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

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

.....
Firma del Investigador

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

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

Durante el periodo 2011-2012 se destacan las siguientes actividades:

-Director de la Beca de Introducción a la Investigación (UNS), de la alumna Jessica Demarquez. Durante el desarrollo de la beca se diseñó y optimizó un sistema flow-batch para la determinación directa de mercurio total en orina por CV-AAS. De este modo se intenta disminuir no sólo el tiempo de análisis sino también el consumo de muestras y reactivos, minimizando así la contaminación tanto del analista como del ambiente de trabajo y del medioambiente natural.

- Director Adjunto de la tesis del Bqco. Juan Belloni, Becario del CONICET, para optar al grado de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Tema "PRODUCTOS CÁRNICOS. DESARROLLO DE TÉCNICAS AUTOMÁTICAS PARA EL CONTROL DE PROPIEDADES HIGIÉNICO-SANITARIAS". En este caso las actividades de trabajo se enfocaron a la determinación de hidroxiprolina en salchichas en forma automatizada, empleando la metodología Flow Batch. El sistema Flow Batch, presenta como característica innovadora la posibilidad de efectuar el tratamiento de la muestra en una cámara de teflón que forma parte de dicho sistema.

-Director adjunto de la tesis del Lic. Matías Insausti, Becario del CONICET, para optar al grado de Doctor en Química. Tema "DESARROLLO DE NUEVOS MÉTODOS ANALÍTICOS AUTOMÁTICOS PARA EL ANÁLISIS DE COMBUSTIBLES BIODIESEL/DIESEL". Se desarrolló un nuevo método para la determinación simultánea de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), número de cetanos, calor de combustión y color en distintas formulaciones empleando fluorescencia molecular (fluorescencia sincrónica) y calibración multivariada usando regresión lineal múltiple (MLR) y algoritmo de las proyecciones sucesivas (APS).

-Codirector de Trabajo Final de Carrera en Ing. Electrónica (Departamento. de Ing. Eléctrica y Computadoras. UNS) del alumno Gabriel Martín Eggly. Título: " Sistema Automático Flow-Batch/FIA para la determinación de glicerol en muestras de biodiesel". Área Química Analítica, Dpto. de Química- INQUISUR y Dpto. de Ing. Eléctrica y Computadoras, UNS. Marzo 2012 y continua.

-CoDirector adjunto de la tesis del Mestre Paulo Henrique Gonçalves Dias Diniz, para optar al grado de Doctor en Química. Tema: "DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS ALTERNATIVAS PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO CHÁ VERDE E PRETO". Universidade Federal da Paraíba. Becário de la CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior). El Mestre Diniz comenzó a desarrollar nuevos métodos quimiométricos para análisis de clasificación (origen geográfico y/o proceso de elaboración) y cuantificación (parámetros de calidad) de té argentinos, brasileiros e internacionales.

-A partir del Programa de Cooperación Científico-Tecnológica MINCyT /CAPES (Argentina – Brasil) en la Universidad Federal de Paraíba, Brasil se realizó un trabajo relacionado con la calidad del biodiesel empleando métodos analíticos de referencia y

modelos de calibración multivariada de parámetros de calidad usando espectrometría NIR, fluorescencia molecular y quimiometría.

- Además, durante el período a informar se desarrolló un sistema Flow Batch para determinar mercurio en miel. El método propuesto presenta la ventaja de reducir el tiempo de tratamiento de la muestra de dos horas, según técnicas oficiales, a dieciséis minutos.

- Inconvenientes

Las dificultades que se presentaron durante este año, están relacionadas fundamentalmente por problemas económicos. El subsidio recibido sólo ha alcanzado para comprar lo estrictamente necesario, que en este caso son reactivos químicos e insumos de laboratorio. Esto implica que el avance de las investigaciones se lleven a cabo con el instrumental disponible, sin la posibilidad de adquirir nuevo equipamiento.

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

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

1) AUTOMATIZED FLOW-BATCH METHOD FOR FLUORESCENT DETERMINATION OF FREE GLYCEROL IN BIODIESEL SAMPLES USING ON-LINE EXTRACTION.

Autores: Marcelo B. Lima, Matías Insausti, Claudia E. Domini, Marcelo F. Pistonesi, Mario C. U. Araújo, Beatriz S. Fernández Band. Talanta, Volume 89, 21-26 (2012), ISSN:0039-9140.

Abstract: An automatic method, based on flow-batch (FB), for determining glycerol in biodiesel was developed. The FB systems draw upon the useful features of flow, batch and multi-commutation approaches. The standards and samples preparation, as well as, derivatization and analysis were fully automated. For that purpose, a homemade chamber was built. The proposed method is based on liquid-liquid extraction of glycerol and simultaneous oxidation with periodate, generating formaldehyde that reacts with acetylacetone. A fluorescent product of 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine was obtained. The fluorescence signal was recorded at $\lambda_{ex} = 417$ nm and $\lambda_{em} = 514$ nm. A linear response was observed from 0.10 to 5.00 mg L⁻¹ glycerol, variation coefficient 1.5%, sampling rate 14 h⁻¹ and detection limit 0.036 mg L⁻¹ glycerol. The procedure was successfully applied to the analysis of biodiesel samples, and the results agreed with the reference method (ASTM D6584-07) at 95% confidence level.

2) TURBIDIMETRIC AND PHOTOMETRIC DETERMINATION OF TOTAL TANNINS IN TEA USING A MICRO-FLOW-BATCH ANALYZER.

Autores: Marcelo B. Lima, Stéfani I.E. Andrade, David P. Harding, Marcelo F. Pistonesi, Beatriz S.F. Band, Mário C. U. Araújo. Talanta. Volume 88, 717-723, (2012). ISSN:0039-9140.

Abstract: Both turbidimetric and photometric determinations of total tannins in samples of green and black tea, using a micro-flow-batch analyzer (_FBA) were studied. The miniaturized system was formed using photocurable urethane-acrylate resin and ultraviolet lithography technique. The turbidimetric method was based on the precipitation reaction of Cu (II) with tannins in acetate medium at a pH of 4.5. The photometric method was based on the complexation reaction of tannins with ferrous tartrate. The turbidimetric _FBA was able to test 200 samples per hour. The photometric _FBA allowed 300 analyses per hour, generating 136 _L of residue per analysis. The paired t test, at a 95% confidence level, showed no statistically significant differences between results obtained by both methods and the reference method. The urethane-acrylate _FBA maintained satisfactory physical and chemical properties, and represents an improvement over conventional flow-batch analyzer.

3) AUTOMATIC FLOW-BATCH SYSTEM FOR ON LINE SAMPLE TREATMENT AND SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF HYDROXYPROLINE IN SAUSAGES.

Autores: J.A. Belloni, M.S. Di Nezio, M.F. Pistonesi, M.E. Centurión. Talanta. Volume 89, 526-530, (2012).ISSN:0039-9140.

Abstract: In this study an automatic method for sample treatment and spectrophotometric determination of hydroxyproline in commercial sausages was developed. A flow-batch system that includes the steps of sample hydrolysis and determination of the analyte was designed. The method presents a linear range between 0.60 and 3.60 _g mL⁻¹ of hydroxyproline. A relative standard deviation of 1.68% was obtained from hydroxyproline standard solution (n = 6, 1.20 _g mL⁻¹) and the detection limit was 0.12 _g mL⁻¹. The sample throughput was 1 sample h⁻¹ while the reference method (AOAC) was carried out in about 17 h. This method employs 16 h of hydrolysis while in the proposed method the hydrolysis time was 15 min. For this purpose a pressure hydrolysis chamber with a low cost halogen lamp was used. The flow-batch system is simple and allows the use of both chambers (hydrolysis and detection) simultaneously. The obtained results with the flow-batch method are in good agreement with that obtained with the reference method. Moreover, it is good alternative to the quality control of meat products.

4) SCREENING ANALYSIS OF BIODIESEL FEEDSTOCK USING UV-VIS, NIR AND SYNCHRONOUS FLUORESCENCE SPECTROMETRIES AND THE SUCCESSIVE PROJECTIONS ALGORITHM.

Autores: Matías Insausti, Adriano A. Gomes, Fernanda V. Cruz, Marcelo F. Pistonesi, Mario C.U. Araujo, Roberto K.H. Galvão, Claudete F. Pereira, Beatriz S.F. Band. Talanta, Volume 97, 579-583 (2012). ISSN:0039-9140.

Abstract: This paper investigates the use of UV-vis, near infrared (NIR) and synchronous fluorescence (SF) spectrometries coupled with multivariate classification methods to discriminate biodiesel samples with respect to the base oil employed in their production. More specifically, the present work extends previous studies by investigating the discrimination of corn-based biodiesel from two other biodiesel types (sunflower and soybean). Two classification methods are compared, namely full-spectrum SIMCA (soft independent modelling of class analogies) and SPA-LDA (linear discriminant analysis with variables selected by the successive projections algorithm). Regardless of the spectrometric technique employed, full-spectrum SIMCA did not provide an appropriate discrimination of the three biodiesel types. In contrast, all samples were correctly classified on the basis of a reduced

number of wavelengths selected by SPA-LDA. It can be concluded that UV-vis, NIR and SF spectrometries can be successfully employed to discriminate corn-based biodiesel from the two other biodiesel types, but wavelength selection by SPA-LDA is key to the proper separation of the classes.

5) AUTOMATIC FLOW-BATCH SYSTEM FOR COLD VAPOR ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY DETERMINATION OF MERCURY IN HONEY FROM ARGENTINA USING ONLINE SAMPLE TREATMENT.

Autores: Marina A. Domínguez; Marcos Grünhut; Marcelo F. Pistonesi; María S. Di Nezio; María E. Centurión. *J. Agric. Food Chem.*, Volume 60 (19), 4812–4817, (2012). ISSN 0021-8561.

Abstract: An automatic flow-batch system that includes two borosilicate glass chambers to perform sample digestion and cold vapor atomic absorption spectroscopy determination of mercury in honey samples was designed. The sample digestion was performed by using a low-cost halogen lamp to obtain the optimum temperature. Optimization of the digestion procedure was done using a Box-Behnken experimental design. A linear response was observed from 2.30 to 11.20 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$. The relative standard deviation was 3.20% ($n = 11$, 6.81 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$), the sample throughput was 4 sample h^{-1} , and the detection limit was 0.68 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$. The obtained results with the flow-batch method are in good agreement with those obtained with the reference method. The flow-batch system is simple, allows the use of both chambers simultaneously, is seen as a promising methodology for achieving green chemistry goals, and is a good proposal to improving the quality control of honey.

6) USING A SIMPLE DIGITAL CAMERA AND SPA-LDA MODELING TO SCREEN TEAS

Autores: Paulo H. G. D. Diniz, Hebertty V. Dantas, Karla D. T. Melo, Mayara F. Barbosa, David P. Harding, Elaine C. L. Nascimento, Marcelo F. Pistonesi, Beatriz S. F. Band, Mário C. U. Araújo. *Analytical Methods*, Volume 4, 2648-2652 (2012). ISSN 759-9679.

Abstract: Classification or screening analysis of natural unprocessed teas using simple digital images and a variable selection algorithm is described. The proposed methodology uses color histograms generated on free downloadable software ImageJ 1.44p as a source of analytical information. Two chemometric methods were compared for classification of the resulting images, namely Soft Independent Modeling of Class Analogy (SIMCA), and Linear Discriminant Analysis (LDA) with variable selection by the Successive Projections Algorithm (SPA). The results were evaluated in terms of errors found in a sample set separate from the modeling process. The choice of more informative photometric color attributes (red-green-blue (RGB), hue (H), saturation (S), brightness (B), and grayscale) for screening the tea samples was made during the color modeling because SIMCA failed to give good results. Therefore the data treatment used SPA-LDA, which correctly classified all samples according to their geographical regions, whether from Brazilian, Argentinian or foreign soils.

Participación en los seis trabajos: se contribuyó en todos los casos en el desarrollo del montaje del sistema de muestreo, optimización de las variables experimentales, tratamiento quimiométrico de los datos obtenidos y discusión de resultados. Elaboración y redacción de los papers. Esta contribución debe fundamentalmente a la experiencia que se tiene en el tema de automatización, miniaturización y quimiometría. Además de dirigió a los respectivos investigadores

en formación y becarios.

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.*

Título: A feasibility study on simultaneous discrimination of both the variety and geographical origin of teas

Abstract: In this study, several possible approaches for simultaneous discrimination of teas based on SPA-LDA features selection from the chemical composition, according to variety (black or green tea) and geographical origin (Argentina or Sri Lanka) are explored. Chemical composition (moisture, ash, caffeine, fluoride, polyphenols, and fifteen metals from both tea leaves and infusions) was used as input data for identification of the differentiating characteristics of tea samples. Thus, a strategy that allows tea discrimination using a reduced number of chemical parameters was developed. Alongside of SPALDA, SIMCA (soft independent modeling of class analogy), and PLS-DA (partial least squares discriminant analysis) were used for comparison. The elemental fingerprint (chemical signature) can be used for identifying the tea's variety and origin, and SPA-LDA provided the most successful result despite having selected just three chemical parameters (namely K, Al, and Mg). The result is extremely positive from the viewpoint of chemical analyses, because quantifications made using fewer elements naturally provide simpler, faster and less expensive methodologies. Talanta, TAL-S-13-01872.

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

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

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

8. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.

8.1 DESARROLLOS TECNOLÓGICOS. *Describir la naturaleza de la innovación o mejora alcanzada, si se trata de una innovación a nivel regional, nacional o internacional, con qué financiamiento se ha realizado, su utilización potencial o actual por parte de empresas u otras entidades, incidencia en el mercado y niveles*

de facturación del respectivo producto o servicio y toda otra información conducente a demostrar la relevancia de la tecnología desarrollada.

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

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

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

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

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

10. PUBLICACIONES Y DESARROLLOS EN:

10.1 DOCENCIA

10.2 DIVULGACIÓN

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

Co Director de una Beca Interna de Posgrado Tipo I del Lic. Matías Insausti, Becario del CONICET, para optar al grado de Doctor. Química. Dpto. de Química-INQUISUR, UNS. Tema "DESARROLLO DE NUEVOS MÉTODOS ANALÍTICOS AUTOMÁTICOS PARA EL ANÁLISIS DE COMBUSTIBLES BIODIESEL/DIESEL". Fecha de iniciación 1 de abril de 2010. Fecha de baja como Director Adjunto diciembre 2012 (motivos particulares)

Co Director de una Beca Interna de Posgrado Tipo I del Bqco. Juan Belloni, Becario del CONICET, para optar al grado de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Dpto. de Química-INQUISUR, UNS. Tema "PRODUCTOS CÁRNICOS. DESARROLLO DE TÉCNICAS AUTOMÁTICAS PARA EL CONTROL DE PROPIEDADES HIGIÉNICO-SANITARIAS". Fecha de iniciación 1 de abril 2010. Fecha de baja abril 2011 (renuncia del tesista en abril 2011 por haber accedido a un trabajo en el ámbito empresarial).

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

- Director Adjunto para optar al título de Dr. en Ciencia y Tecnología de los Alimentos del Bioquímico, Juan Alberto Belloni en el tema: "Productos cárnicos. Desarrollo de técnicas automáticas para el control de propiedades higiénico-sanitarias". Expediente de

Tesis 1947/2010. Fecha de inicio junio 2010. Fecha de baja abril 2011 (renuncia del tesista en abril 2011 por haber accedido a un trabajo en el ámbito empresarial).

- Director Adjunto para optar al título de Dr. en Química del Licenciado en Química Matías Insausti en el tema "Desarrollo de nuevos métodos analíticos automáticos para el análisis de combustibles biodiesel/diesel". Expediente de Tesis 3182/2010. Fecha de iniciación 16 de septiembre de 2010. Fecha de baja como Director Adjunto octubre 2012 (motivos particulares)

- CoDirector de la tesis del Mestre Paulo Henrique Gonçalves Dias Diniz, para optar al grado de Doctor en Química. Tema: "DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS ALTERNATIVAS PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO CHÁ VERDE E PRETO". Lugar: Programa de Pós-Graduação em Química/ Departamento de Química/Universidade Federal da Paraíba. Becário de la CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior). Inscripción (Matrícula): 110300023. Fecha de iniciación 1 de agosto de 2010. Fecha probable de defensa: 21 de junio de 2013.

- Co Director del alumno Elizeu Cordeiro Caiana, para optar al grado de Mestre en Química. Tema: "DESENVOLVIMENTO DE METODOS FLOURESCENTES PARA DETERMINAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS EM ALIMENTOS". Lugar: Programa de Pós-Graduação em Química/ Departamento de Química/Universidade Federal da Paraíba. Becário de la CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior). Fecha de iniciación 1 de noviembre de 2012. En ejecución.

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

VI Congreso Argentino de Química Analítica; Santa Fé , 26-29 de septiembre de 2011.

1. "Classificação de chás verdes e pretos comercializados na Argentina e no Brasil empregando espectroscopia NIR, SPA-LDA e SIMCA".

Autores: Paulo Henrique Gonçalves Dias Diniz; Eugenio Campaña; Karla Danielle Tavares De Mel; Mayara F. Barbosa; Marcelo F. Pistonesi; Fernández Band Beatriz; Mario Ugulino De Araújo.

2. "Clasificación de biodiesel empleando espectroscopia de fluorescencia sincrónica y LDA-SPA".

Autores: Matías Insausti; M. Gomes; A. Vera Cruz; Marcelo F. Pistonesi; Mario Ugulino De Araújo; M. Galvao; Fernández Band Beatriz.

3. "Determinación simultánea de parámetros de calidad en mezclas biodiesel/diesel, usando espectroscopia de fluorescencia sincrónica y modelos de calibración multivariada MLR – APS".

Autores: Matías Insausti; Carlos Romano; Marcelo F. Pistonesi; Fernández Band Beatriz.

4. "Diseño y optimización de un sistema Flow Batch para la determinación directa de mercurio total en orina".

Autores: Jessica Demarquez, Marcelo Fabián Pistonesi.

5. "Um Microflow-Batch para determinação fotométrica e turbidimétrica de taninos em chá verde e preto". Autores: Yebá N:M: Fagundes; Marcelo B. Lima; Stefani I.E. Andrade; Mario Ugulino De Araújo; Marcelo F. Pistonesi; Fernández Band Beatriz.

6. "Sistema automático para el tratamiento y cuantificación de hidroxipolina en productos cárnicos".

Autores: Juan Belloni, Susana Di Nezio, Marcelo Pistonesi, María Eugenia Centurión.

7. "Sistema Flow batch para determinación de glicerol libre en muestras de biodiesel".
Autores: Marcelo B. Lima; Matías Insausti; Marcelo F. Pistonesi; Mario Ugulino De Araújo; Fernández Band Beatriz.

16° Encontro Nacional de Química Analítica; Campos do Jordao, San Pablo. 23-26 de octubre de 2011.

"Classificação de chás in natura por imagens digitais"

Autores: Paulo H. G. D. Diniz, Hebertty V. Dantas, Karla D. T. Melo, Mayara F. Barbosa, Elaine C. L. Nascimento, Marcelo F. Pistonesi, Beatriz S. F. Band, Mário C. U. Araújo.

5to. Congreso Iberoamericano de Química Analítica. 2do. Congreso Uruguayo de Química Analítica; Montevideo, Uruguay. 7-10 de octubre 2012.

1. "Determinación de humedad, cafeína y polifenoles totales en té verdes y negros, argentinos y asiáticos, empleando espectrometría NIR".

Autores: Paulo Henrique Gonçalves Dias Diniz; Pistonesi Marcelo; Fernández Band Beatriz; Mario Ugulino De Araújo.

2. "Evaluación de parámetros de calidad en té verdes y negros argentinos y asiáticos empleando SIMCA y SPA-LDA".

Autores: Paulo Henrique Gonçalves Dias Diniz; Alvarez M. B.; Pistonesi Marcelo; Mario Ugulino De Araújo; Fernández Band Beatriz.

3. "Sistema automático Flow Batch-FIA para la determinación de glicerol libre en muestras de biodiesel".

Autores: Eggly G.; Paulo Henrique Gonçalves Dias Diniz; Santos R.; Marcelo F. Pistonesi; Mario Ugulino De Araújo; Fernández Band Beatriz.

4. "Determinación simultánea de metales en muestras de propóleos de Argentina empleando electrodos de bismuto y calibración multivariada".

Autores: Pierini, G.D.; Pistonesi, M.F.; Di Nezio, M.S.; Centurión, M.E.

12th International Conference on Flow Analysis. September 23-28 de septiembre 2012, Thessaloniki, (Greece).

"Automatized flow-batch method for sonochemiluminescent determination of free glycerol in biodiesel samples using on-line extraction"

Autores: Paulo Henrique Gonçalves Dias Diniz; Marcelo Pistonesi; Mario Ugulino De Araújo; Fernández Band Beatriz.

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

Estancia externa. Programa de Cooperación Científico-Tecnológica SPU (Programa de Internacionalización de la Educación Superior y Cooperación Internacional Secretaría de Políticas Universitarias) /CAPES. Las tareas científicas se llevaron a cabo en el centro que dirige el Profesor Dr. Mário César Ugulino de Araújo (Coordinador brasileño del proyecto), Química Analítica, Departamento de Química, Universidad Federal de Paraíba, Brasil. SPU-CAPES (Argentina – Brasil), (Código: PPCP/2011 , 20012/2015). (desde 3 noviembre de 2012 hasta el 4 de abril de 2013).

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

"Sistemas continuos de análisis". PGI. Proyecto del Grupo de Investigación Consolidado UNS, (PGI 24/Q032) aprobado en el marco del Decreto 2427/93 (Programa de Incentivos), 2009-2011. Directora: Dra. Beatriz S. Fernández Band. Codirector: Dra. María Eugenia Centurión. Monto: 17000\$

“Calidad del Biodiesel. Estudios y desarrollos de métodos analíticos de referencia y modelos de calibración de parámetros de calidad”. Programa de Cooperación Científico-Tecnológica MINCyT/CAPES BR/08/05. Directores responsables: Dra. Beatriz S. Fernández Band (UNS- Argentina) y Dr. Mario Ugulino de Araujo (Universidad Federal de Paraíba, Brasil). Periodo 2009-2011.

Proyectos conjuntos de investigación del MERCOSUR. Secretaria de Políticas Universitarias (SPU) - CAPES PPCP 013/2011. Directores responsables: Dra. Beatriz S. Fernández Band (UNS- Argentina) y Dr. Mario Ugulino de Araujo (Universidad Federal de Paraíba, Brasil). Periodo 2011-2015.,

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.*

Profesor Adjunto con dedicación exclusiva por antecedentes y oposición.

Materias y cursos dictados en el año 2011

Código: 6265

Asignatura: Prácticas de química Analítica (pregrado)

Primer cutrimestre

Horas semanales (dictado de clases): 8 horas

Duración (en semanas): 16

Código: 6052

Química Ambiental (pregrado)

Primer cuatrimestre

Horas semanales (dictado de clases): 4 horas

Duración (en semanas): 12

Código: 6292

Asignatura: Química Analítica Avanzada (pregrado)

Segundo cutrimestre

Horas semanales (dictado de clases): 8 horas

Duración (en semanas): 16

Materias y cursos dictados en el año 2012

Código: 6052

Química Ambiental B (pregrado)

Primer cuatrimestre

Horas semanales (dictado de clases): 3 horas

Duración (en semanas): 16

Código: 6052

Asignatura: Química Analítica General (pregrado)

Primer cuatrimestre

Horas semanales (dictado de clases): 4 horas

Duración (en semanas): 16

Código: 6052

Asignatura: Química Analítica Fundamentar (pregrado)

Segundo cuatrimestre

Horas semanales (dictado de clases): 4 horas

Duración (en semanas): 4

Curso Curricular: Postgrado (reconocido por la Secretaría de Postgrado y Educación Continua de la Universidad Nacional del Sur)

“Tópicos de Química Analítica”. A cargo del dictado del 25 % de clases teóricas.

Duración: 1er. Cuatrimestre 2011 (60 horas totales)

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.*

Coordinador del Área III, Química Analítica. Departamento de Química. Período 2009-2011. UNS

Miembro de la Comisión de Postgrado del Departamento de Química. U.N.S. 2009 - 2012.

Supervisor de las tareas que se realizan en el Laboratorio de Computación de Química (LACOQUI) del Departamento de Química. UNS. 2009 y continúa.

Consejero Suplente del Departamento de Química. 2009 - 2012.

Coordinador de la Comisión de Prensa. INQUISUR. CONICET. UNS. 2010 - 2012.

Miembro de la Comisión Directiva (vocal suplente) de la Asociación Argentina de Químicos Analíticos, San Luis. Período 2009-2011.

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.*

DESARROLLO DE NUEVOS MÉTODOS ANALÍTICOS PARA EL ANÁLISIS DE MUESTRAS MEDIAMBIENTALES , BIOCOMBUSTIBLES Y ALIMENTOS.

OBJETIVO GENERAL

El objetivo principal radica en desarrollar e implementar nuevos métodos analíticos que permitan detectar y/o cuantificar diferentes sustancias para el análisis en muestras medioambientales, biocombustibles y alimentos de la región de Bahía Blanca y su zona de influencia. Se pretende desarrollar métodos automatizados de análisis, utilizando sistemas miniaturizados automáticos empleando la metodología Flow-Batch. Se hará uso de herramientas quimiométricas para los estudios de clasificación y calibración multivariada.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

Medio ambiente: Desarrollar sistemas de valoración preliminar basado en los indicadores (químicos y bioquímicos) e índices globales, que permita conocer el estado de producción primaria del estuario de Bahía Blanca.

Biocombustibles: Diseño y montaje de sistemas Flow-batch y microFlow-batch para el análisis de muestras biodiesel, biodiesel/diesel. Se evaluarán los parámetros de calidad de los biocombustibles donde el biodiesel se utiliza como aditivo. Se realizarán estudios para observar la influencia de este aditivo, obtenido de diferentes materias primas, sobre las propiedades fisicoquímicas de mezclas biodiesel/diesel.

Alimentos: Desarrollar e implementar métodos analíticos automáticos para el análisis de muestras de té verde y negro nacionales e internacionales. A partir de la información obtenida se analizará cuales son los parámetros más significativos para la caracterización de las muestras comerciales, como también detectar adulteraciones y falsificaciones.

ACTIVIDADES Y METODOLOGIAS

Para evaluar los parámetros de calidad de las muestras en las diferentes matrices se emplearán técnicas de detección adecuada (fluorescencia, absorción molecular, quimioluminiscencia, NIR y Mid-IR), realizando estudios en función del pH, temperatura, fotodegradación, reacciones con oxidante enérgicos, reacciones enzimáticas, etc. Por otra parte, hay que tener en cuenta la matriz donde se encuentra el analito, la cual puede estar en distintos estados y habrá que decidir si hay que aislar al analito, separar interferentes, disolver, disgregar, etc. lo que conlleva a usar las técnicas adecuadas. Todas estas técnicas de pretratamiento se optimizan adecuadamente.

Para automatizar parcial y/o totalmente el método desarrollado, se empleará la metodología Flow-Batch. Se emplearán diseños experimentales adecuados para optimizar las distintas variables. Se realizarán estudios de las variables químicas y Flow-Batch (velocidades de flujo, selección de la cámara más adecuada para el mezclado y/o detección, tiempo de accionamiento de válvulas, etc.) involucrados en el sistema desarrollado. El método propuesto será validado adecuadamente y será aplicado a muestras comerciales. La metodología Flow Batch se basa en la combinación de las características intrínsecas de los sistemas en flujo con la robustez de los sistemas en batch o discretos. La etapa de carga de la muestra y/o reactivos y el transporte de los mismos se realiza en forma similar a los sistemas de flujo continuo. La mezcla, reacción y medida de la señal se efectúan en una cámara en forma discontinua. Funcionan apenas sobre un riguroso control vía microprocesador garantizando el tiempo del accionamiento de válvulas solenoides y en consecuencia los volúmenes de las soluciones adicionados a la cámara.

El diseño y la implementación de estos sistemas de flujo continuo se basan en el tipo de análisis a llevar a cabo. Esto significa que para cada analito o familia de compuestos hay que seleccionar reactivos, condiciones experimentales y detector apropiado.

Luego se debe optimizar ese diseño, lo que se puede llevar a cabo por el método univariante o multivariante con aporte quimiométrico.

En determinaciones de multicomponentes se haría uso de herramientas quimiométricas, como calibración multivariada (PLS, APS, MCR-ALS, PARAFAC, etc.).

El tratamiento automatizado de la muestra y sistema FIA o Flow Batch desarrollado para la determinación del o de los analitos serán acoplados con el objeto de automatizar la mayor parte del proceso analítico.

La validación de los métodos desarrollados se hará aplicando técnicas quimiométricas y cualimétricas adecuadas para cada caso (materiales de referencia, comparación con métodos estándar, etc.).

El esquema general del Plan de trabajo, que corresponde a cada grupo de analitos en cada matriz seleccionada, será el siguiente:

a. Se seleccionará una especie o grupo de analitos, en base a la bibliografía, teniendo en cuenta que la revisión bibliográfica se actualiza en forma permanente.

b. Se estudiará el medio apropiado en función de la técnica de detección seleccionada de manera tal que la señal represente la presencia del analito en estudio y en caso de ser necesario una derivatización del/los analito/s con una o más reacciones químicas, se buscará el/los reactivo/s adecuado/s.

Algunas especies pueden ser fotodegradadas, para lo que se utilizan sistemas continuos con foto-reactores. Estos reactores son lámparas de distinta intensidad de radiación y longitudes de onda que proveen fotones que actúan como “reactivo químico”. En estos casos es necesario estudiar potencia de la lámpara, longitud del reactor, caudal, tiempo de foto-reacción, etc.

c. Se analizará el uso de reactivos (surfactantes, ciclodextrinas, otros) que puedan provocar un aumento de absorbancia y/o corrimiento batocrómico en el espectro.

d. De utilizarse algún proceso de extracción, ya sea para separar interferencias como para preconcentrar al/los analitos, se estudiarán el tipo de soporte para rellenar las mini-columnas, cantidad de material de relleno, caudales de carga y elución, tiempos de retención, factor de enriquecimiento, etc.

e. Las muestras que se analizarán pueden provenir de diversas matrices, por lo tanto se debe tener en cuenta:

Matrices sólidas: Para cada muestra en particular, se buscará el adecuado tratamiento: disgregación, disolución, extracción, etc., empleando Horno microondas (convencional o focalizado), ultrasonido entre otros. Esto implica buscar el solvente apropiado, las condiciones del aparato utilizado para el tratamiento y las variables del sistema en continuo que permitan acoplar directamente este tratamiento con el montaje Flow Batch diseñado para la detección y/o determinación correspondiente.

Matrices líquidas: hay que considerar si el analito tiene que ser separado, preconcentrado, diluido, etc., en cada caso hay que desarrollar el sistema correspondiente. En la mayoría de los casos se utiliza mini-columnas rellenas con el material que se adapte ya sea para separar o para preconcentrar o para retener los interferentes, etc.

Matrices gaseosas: estas muestras se absorben en un solvente, es la técnica mas usual. En todos los casos la muestra pretratada es ingresada en línea al sistema FIA o flow Batch para su posterior análisis. Este acoplamiento debe optimizarse en función de los parámetros del sistema seleccionado.

g. Una vez que el nuevo método ha sido totalmente optimizado, incluyendo el tratamiento de la muestra en continuo, se debe validar. Para ello se deben determinar todas las propiedades analíticas, buscar el más alto nivel metrológico posible y si no se dispone de los materiales certificados, se validará por otro camino para asegurar la mayor calidad analítica. También sería muy importante calcular la incertidumbre expandida, para lo cual habría que calcular la incertidumbre en cada uno de los pasos que comprende el método analítico.

FACTIBILIDAD

El plan trabajo se llevará a cabo en el Área III, Química Analítica. Departamento de Química, INQUISUR-CONICET, Universidad Nacional del Sur.

Equipamiento

El equipamiento que se dispone en el Laboratorio FIA, de esta Universidad, para llevar a cabo el presente Proyecto es:

1 Espectrofotómetro UV-V Perkin Elmer Lambda 2 acoplado a un FIAS 300 Perkin Elmer, 2 Espectrofotómetros UV-V Hewlett Packard con arreglo lineal de diodos, 1

Espectrofluorímetro Aminco Bowman Serie 2, 1 Luminómetro. 1 Detector de arreglo de diodos miniatura con fibra óptica tipo SR, USB2000-FLG, Ocean Optics. Fuente de descarga con lámpara de Xe, PX-2, Ocean Optics. Celda de flujo de fluorescencia SMA, FIAlab Instruments. Portacelda CUV-ALL-UV Ocean Optics. Software Ocean Optics. 3 Bombas peristálticas Wilson Minipuls 3, 1 bomba peristáltica Cole Parmer de 20 rpm y 1 bomba peristáltica Watson Marlow, 3235, 400 rpm. 8 Válvulas de inyección Rheodyne, celdas de flujo de cuarzo de diferentes volúmenes internos para espectrometría UV-Vis y fluorescencia, tubos de bomba para diversos caudales, conectores, puntas de confluencias, etc. Válvulas solenoides y celdas para realizar "flow batch". 1 Horno de microondas focalizado para ser conectado en línea con el montaje FIA. 2 Baños ultrasónicos. Lámparas de UV de diferentes potencias para reacciones fotoquímicas. Jeringa para microextracción en fase sólida (SPME) SUPELCO. Fibras SPME de polidimetilsiloxano SUPELCO.

Además se cuenta con los equipos del Laboratorio de Instrumentación de uso compartido (LIUC), perteneciente al Departamento de Química, INQUISUR-CONICET de esta Universidad: 1 espectrofotómetro UV-Visible (GBC CINTRA 20 con "Network/Workstation"); 1 cromatógrafo de Gases (KONIK HRGC 3000C con "Workstation", detectores: FID y TCD); 1 cromatógrafo de Gases acoplado a un espectrómetro de masa (HEWLETT PACKARD HP6890 con HP ChemStation); 1 cromatógrafo de Gases (SHIMADZU GC-14B con "chromatography workstation" detectores FID y TCD); 1 cromatógrafo de Gases (SHIMADZU GC-9A con registrador C-R6A, Chromatopac, Shimadzu detector: ECD); 1 equipo de electroforesis capilar Beckman, Modelo MDQ, con detector UV-V de arreglo de diodos; 1 Espectrofluorímetro SHIMADZU RF5301; 1 potenciómetro BAS EPSILON equipado con un electrodo de disco rotatorio RDE2; 1 Calorímetro diferencial DSC Q20. TA Instruments; 1 Lofilizador L-A-B4. Rifcor. Horno microondas Monowave 300 Anton.

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: infinvest@cic.gba.gov.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.

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.