NANO UCO

LIBRO DE RESÚMENES

NANOUCO III

Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces

Córdoba, 10 y 11 de febrero de 2011

EDICIONES DON FOLIO

NANO UCO

LIBRO DE RESÚMENES

NANOUCO III

Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces

EDIFOL
EDICIONES DON FOLIO

Ediciones DON FOLIO
Medina Azahara, 15
14005 Córdoba

Autor:
Comité Científico

Presidente:
Luis Camacho Delgado

Secretario:
Rafael Madueño Jiménez

Depósito Legal:
CO 474-2011

I.S.B.N. :
978-84-15105-27-5

Imprime:
Copisterías Don Folio S.L.
Medina Azahara, 15
14005 Córdoba

Reservados todos los derechos.
Queda rigurosamente prohibida, sin la autorización escrita de los autores, bajo las sanciones establecidas en las leyes, la reproducción parcial o total de esta obra por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos.

Colaboración

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

consejo social uco

IAQFN

Instituto Andaluz de Química Fina y Nanoquímica

GOBIERNO DE ESPAÑA

MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN

JUNTA DE ANDALUCIA

Consejería de Economía, Innovación y Ciencia

Año Internacional de la QUÍMICA 2011

NANOUCO III
Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces

Comité Científico

Luis Camacho Delgado	(Dpto. Química Física) - Presidente
Rafael Madueño Jiménez	(Dpto. Química Física) - Secretario
Manuel Blázquez Ruiz	(Dpto. Química Física)
Miguel Valcárcel Cases	(Dpto. Química Analítica)
Agustina Gómez Hens	(Dpto. Química Analítica)
Mª Dolores Sicilia Criado	(Dpto. Química Analítica)
José María Marinas Rubio	(Dpto. Química Orgánica)
César Jiménez Sanchidrián	(Dpto. Química Orgánica)
Julián Morales Palomino	(Dpto. Química Inorgánica)
José Luis Tirado Coello	(Dpto. Química Inorgánica)
Mª Ángeles Ulibarri Cormenzana	(Dpto. Química Inorgánica)

Comité Organizador

Ángela López Lorente	(Dpto. Química Analítica)
Juan Godoy Navajas	(Dpto. Química Analítica)
Álvaro Caballero Amores	(Dpto. Química Inorgánica)
Bernardo León Mohedano	(Dpto. Química Inorgánica)
Mª Isabel López Martínez	(Dpto. Química Orgánica)
Alina Mariana Balu	(Dpto. Química Orgánica)
Fernando Cañaveras Robles	(Dpto. Química Física)
Cristina Roldán Carmona	(Dpto. Química Física)

PROGRAMA DEL ENCUENTRO

NANOUCO III
Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces

JUEVES 10 DE FEBRERO DE 2011

Horario: de 8.45 a 18.30 horas
Lugar: Aula B1 - "Aulario Averroes". Campus de Rabanales

08.45 – 09.00 Entrega de documentación

09.00 – 09.15 **Acto de Apertura**

09.15 – 09.30 **Comunicación Invitada (CI1)**
" Año Internacional de la Química 2011"
Prof. Manuel Blázquez Ruiz
Universidad de Córdoba

Moderador: Luis Camacho Delgado

09.30 – 10.15 **Conferencia Plenaria (PL1)**
"Relación entre nanoestructura y propiedades químicas en catalizadores a base de oro altamente disperso".
Prof. Serafín Bernal Márquez
Universidad de Cádiz

Moderador: José María Marinas Rubio

10.15 – 11.30 **Comunicaciones Orales (O1-O5)**
Moderadores: José M. Marinas Rubio y Bernardo León Mohedano

11.30 – 12.00 Café y visita a los posters

12.00 – 13.30 **Comunicaciones Orales (O6-O11)**
Moderadores: Julián Morales Palomino y Álvaro Caballero Amores

13.30 – 15.30 **Almuerzo**

15.30 – 16.15 **Conferencia Plenaria (PL2)**
"Sensores rápidos y sencillos para la detección de bacterias"
Prof. Francesc Xavier Rius Ferrús
Universidad Rovira i Virgili de Tarragona

Moderadora: Soledad Rubio Bravo

16.15 – 17.30 **Comunicaciones Orales (O12-O16)**
Moderadores: Soledad Rubio Bravo y Juan Godoy Navajas

17.30 – 18.30 Café y visita a los posters

21.00 – **Cena del Encuentro**

VIERNES 11 DE FEBRERO DE 2011

Horario: de 9.15 a 13.45 horas
Lugar: Aula Magna - "Aulario Averroes". Campus de Rabanales

09.15 – 10.00 **Conferencia Plenaria (PL3)**
"Impulso a la investigación en Nanomedicina en Andalucía: el Centro Andaluz de Investigación en Nanomedicina (BIONAND) y el Programa Andaluz de Investigación en Nanomedicina".
Prof. D. David Pozo Pérez
Universidad de Sevilla – CABIMER

Moderador: Manuel Blázquez Ruiz

10.00 – 11.15 **Comunicaciones Orales (O17-O21)**
Moderadores: Manuel Blázquez Ruiz y Cristina Roldán Carmona

11.15 – 11.45 Café y visita a los posters

11.45 – 12.00 **Comunicación Invitada (CI2)**
"*Oportunidades del SCAI en nanociencia y nanotecnología"*
Profª. María Teresa Martín Romero
Universidad de Córdoba – Servicio Central de Apoyo a la Investigación

Moderador: Rafael Madueño Jiménez

12.00 – 12.45 **Conferencia Plenaria (PL4)**
"Nanoparticulas multifuncionales. Una vía hacia el Diagnostico Molecular"
Prof. José Manuel Domínguez Vera
Universidad de Granada

Moderadora: María Teresa Martín Romero

12.45 – 13.30 **Comunicaciones Orales (O22-O24)**
Moderadores: Mª Teresa Martín Romero y Fernando Cañaveras Robles

13.30 – 13.45 **Mesa redonda. Clausura y Despedida**.
Moderadores: Luis Camacho Delgado y Rafael Madueño Jimenez

Conferencias Plenarias

Jueves 10 de febrero de 2011

Sesión de mañana

PL-1

Relación entre nanoestructura y propiedades químicas en catalizadores a base de oro altamente disperso
Serafín Bernal Márquez
Universidad de Cádiz

Sesión de tarde

PL-2

Sensores rápidos y sencillos para la detección de bacterias
Francesc Xavier Rius Ferrús
Universidad Rovira i Virgili de Tarragona

Viernes 11 de febrero de 2011

Sesión de mañana

PL-3

Impulso a la investigación en Nanomedicina en Andalucía: el Centro Andaluz de Investigación en Nanomedicina (BIONAND) y el Programa Andaluz de Investigación en Nanomedicina
David Pozo Pérez
Universidad de Sevilla

PL-4

Nanoparticulas multifuncionales. Una vía hacia el Diagnostico Molecular
José Manuel Domínguez Vera
Universidad de Granada

Comunicaciones Orales Invitadas

Jueves 10 de febrero de 2011

Sesión de mañana

OI-1

Año Internacional de la Química 2011
Manuel Blázquez Ruiz
Facultad de Ciencias – Universidad de Córdoba

Viernes 11 de febrero de 2011

Sesión de mañana

OI-2

Oportunidades del SCAI en nanociencia y nanotecnología
María Teresa Martín Romero
Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI) – Universidad de Córdoba

Comunicaciones Orales

Jueves 10 de febrero de 2011 (Sesión de mañana)

O-1

Nanopartículas soportadas sobre materiales mesoporosos para la síntesis de productos de alto valor añadido.
Alina Mariana Balu, Antonio Pineda, Juan Manuel Campelo, Ángel García, Rafael Luque, Jose Maria Marinas, Antonio Ángel Romero

O-2

Arquitecturas silíceas *CORE/SHELL* como nuevos soportes catalíticos
A.I. Carrillo, E. Serrano, J.García-Martínez

O-3

Modificación y funcionalización de materiales híbridos mesoporosos
M.D. Esquivel Merino, M.I. López Martínez, M. Mora Márquez, M.A. Carmona Castellano, J.R. Ruiz Arrebola, F.J. Romero-Salguero, C. Jiménez-Sanchidrián

O-4

Hidrogenación selectiva del crotonaldehido en fase acuosa sobre Pt/ZnO
J. Hidalgo-Carrillo, M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano

O-5

Nanopigmentos laminares: AO-10 en Hidrotalcitas
R. Extremera, M.R. Pérez, R. Otero, D. Chaara, I. Pavlovic, J.M. Férnández, M. A. Ulibarri y C. Barriga

O-6

Estudio del comportamiento electroquímico en baterías de litio de nanopartículas de Li_2NiTiO_4
J. Santos Peña, R. Trócoli, M. Cruz-Yusta, J. Morales

O-7

Nano-hilos de Sn y SnO crecidos sobre láminas de nano-tubos de TiO_2 como electrodos de baterías de Ion-Li
Gregorio F. Ortiz, Pedro Lavela, Ilie Hanzu, Thierry Djenizian, Philippe Knauth, José L. Tirado

O-8

Anclaje de nanopartículas de Silicio a nanofibras de carbón: electrodos de alta capacidad para baterías de ión litio.
Juan Luis Gómez-Cámer, Julián Morales, Luis Sánchez

O-9

Nano-alambres de dioxido de manganeso como material electroactivo en supercondensadores
O. Vargas, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales

Comunicaciones Orales

O-10

Nanopartículas de níquel para la electrooxidación de alcoholes en pilas de combustible
Ricardo Alcántara Román

O-11

Swelling, structure and hybrid Nanogel particles
Rafael Contreras Cáceres, Benjamín Sierra Martín, Antonio Fernández Barbero

Jueves 10 de febrero de 2011 (Sesión de tarde)

O-12

Absorción y traslocación a la parte aérea de nanopartículas magnéticas a través de la raíz de diferentes cultivos
Zuny Cifuentes, Laura Custardoy, Jesús M. de la Fuente, Clara Marquina, M. Ricardo Ibarra, Diego Rubiales, Alejandro Pérez de Luque

O-13

Uso de nanodiscos de Anfotericina B (AMB-NDS) para el tratamiento de enfermedades fúngicas en plantas
Alejandro Pérez de Luque, Zuny Cifuentes, Jennifer A. Beckstead, Robert O. Ryan

O-14

Photometric determination of thioglycolic acid in cosmetics by using a stopped-flow reverse flow-injection system and the formation of gold nanoparticles
Marina Sierra-Rodero, Juan Manuel Fernández-Romero, Agustina Gómez-Hens

O-15

A novel silver-quantum dots "sponge" nanocomposite as SERS-active substrate
Carolina Carrillo-Carrión, Bartolomé M. Simonet, Miguel Valcárcel, Bernhard Lendl

O-16

Propiedades sorbentes de nanopartículas de carbono: Nanotubos, Nanoconos y Nanocuernos
Juan Manuel Jiménez-Soto, Soledad Cárdenas, Miguel Valcárcel

Comunicaciones Orales

Viernes 11 de febrero de 2011 (Sesión de mañana)

O-17

Síntesis de nanopartículas híbridas con múltiples funcionalidades
Manuel Cano, Karima Ouadahi, Emmanuel Allard, Chantal Larpent

O-18

Intercambio de ligando en nanopartículas de Au protegidas por monocapas de mercaptopurina
Encarnación Reyes, Manuel Blázquez, Teresa Pineda, Rafael Madueño

O-19

Formación de bioconjugados de nanopartículas de oro con la proteina albúmina
Rafael Madueño, Manuel Blázquez, Teresa Pineda, Fernando Cañaveras

O-20

Langmuir monolayers as smart tools for studying physical interactions
J. J. Giner-Casares, G. Brezesinski, H. Möhwald

O-21

Theoretical description of the molecular fooprint of self-assembled monolayers of gold nanoparticles and surfaces
A. Jiménez, A. Sarsa, M. Blázquez, T. Pineda

O-22

Diodos orgánicos emisores de luz: Estrategias para la optimización de dispositivos y la obtención de un OLED blanco
Marta Pérez-Morales, Cristina Roldán-Carmona, Henk Bolink, Mike C. Petty, Maria T. Martín-Romero y Luis Camacho

O-23

Implicaciones jurídicas y bioéticas de la nanotecnología. Especial consideración al marco normativo europeo relativo a la nanomedicina
Daniel García San José

O-24

La información sobre nanociencia y nanotecnología en la prensa
José Manuel Gómez y Méndez, Noelia García Estévez

Posters

Jueves 10 y Viernes 11 de febrero de 2011

CFQ Ciencias Físicas y Químicas

P-1

Determination of Antioxidant Additives in Foodstuffs by Direct Measurement of Gold Nanoparticle Formation using Resonance Light Scattering Detection
A. Andreu-Navarro, J.M. Fernández-Romero, A. Gómez-Hens

P-2

Electrokinetic separation of non-steroidal antiinflamatory drugs by using graphene nanoparticles as pseudostationary phase
S. Benítez-Martínez, B.M. Simonet, M. Valcárcel

P-3

Microextracción supramolecular de Ocratoxina A (OTA) en pasas previa a su determinación por cromatografía/fluorescencia
Noelia Caballero-Casero, Sergio García-Fonseca y Soledad Rubio

P-4

Estudio de la capacidad de nanopartículas de carbono para la preconcentración de micelas aniónicas y neutras
E.Caballero-Díaz, B.M.Simonet, M.Valcárcel

P-5

Extracción de atrazina en muestras medioambientales mediante films de nanopartículas de carbono situados en interfases líquido-líquido
E.Caballero-Díaz, B.M.Simonet, M.Valcárcel

P-6

Disolventes nanoestructurados para la microextracción de astaxantina y cantaxantina en productos de piscifactoría
C. Caballo, E. M. Costi, M. D. Sicilia, S. Rubio

P-7

Use of supramolecular solvents in the determination of annatto in different Foodstuffs
Vanesa Cardeñosa, María Loreto Lunar and Soledad Rubio

P-8

µLC-SERS system using silver-quantum dots substrate for the separation and determination of nucleic acid bases
Carolina Carrillo-Carrión, Bartolomé M. Simonet, Miguel Valcárcel, Bernhard Lendl

Posters

P-9

Use of nile blue-doped silica nanoparticles as labels in heterogeneous immunoassays for antibiotic determination
J. Godoy-Navajas, M.P. Aguilar-Caballos, A. Gómez-Hens

P-10

Determinacion de procaina mediante espectroscopia Raman amplificada por superficies nanoestructuradas
Miguel Valcárcel Cases, Tolo Simonet Suau, M. Mar López Guerrero

P-11

Potencial de las nanopartículas híbridas en química analítica
A.I. López-Lorente, B.M. Simonet, M. Valcárcel

P-12

Influencia del estado de agregación en el espectro Raman de nanotubos de carbono monocapa (SWNTS)
A.I. López-Lorente, B.M. Simonet, M. Valcárcel

P-13

Análisis de compuestos perfluorados en suero sanguíneo mediante microextracción con disolventes supramoleculares y cromatografía líquida/ espectrometría de masas con trampa iónica
Noelia Luque, Ana Ballesteros-Gómez y Soledad Rubio

P-14

Usefulness of gold nanoparticles as labels for the determination of gliadins by immunoaffinity chromatography with light scattering detection
M.A. Molina-Delgado, M.P. Aguilar-Caballos, A. Gómez-Hens

P-15

Determinación de líquidos iónicos en muestras de agua de río mediante el empleo combinado de filtros modificados con nanotubos de carbono y microextracción mediante MEPS
M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet and M. Valcárcel

P-16

Relación entre propiedades químicas, físicas y espectros Raman de nanotubos de carbono y geles formados de la combinación de éstos con líquidos iónicos
M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet and M. Valcárcel

P-17

Preparation, separation and characterization of gold nanoparticle encapsulated liposomes and their potential application as analytical reagents
Vanessa Román Pizarro, Juan Manuel Fernández Romero, Agustina Gómez Hens

Posters

P-18

El material silíceo MSU-1 como adsorbente para la extracción analítica de compuestos de benzalconio en aguas residuales urbanas
Francisco José López Jiménez; Soledad Rubio

P-19

Green preparation of supported nanoparticles on porous materials: methods and applications
Rafael Luque, Antonio Pineda, Alina M. Balu, Juan M. Campelo, José M. Marinas, Antonio A. Romero

P-20

Actividad catalítica de nanopartículas de Fe_2O_3 soportadas sobre materiales mesoporosos del tipo MCM-41 y SBA-15 en reacciones de oxidación inducidas por microondas. Efecto sinérgico Fe/Al.
A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero

P-21

Caracterización por XPS y acidez de sistemas catalíticos nanoestructurados a base de fósforo, aluminio e hierro.
R. Navarro, F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas

P-22

Catalizadores de Pt sobre distintas zeolitas y su comportamiento en la hidrogenación enantioselectiva del piruvato de etilo
V. Montes, M.A. Aramendía, V. Borau, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano

P-23

Condensación de knoevenagel sobre sistemas $MgO-TiO_2$ y ZrO_2-TiO_2
L. Álvarez, M.A. Aramendía, V. Borau, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano

P-24

Caracterización por RMN ^{51}V, propiedades ácidas y comportamiento en la oxidación selectiva de tolueno de sistemas a base de fósforo-aluminio-vanadio
F. Blanco-Bonilla, F.M. Bautista, D. Luna, J.M. Marinas and M.T. Siles

P-25

Hidrogenolisis de glicerol con catalizadores de platino soportado sobre diferentes óxidos metálicos
Manuel Checa, Mª Angeles Aramendia, Alberto Marinas, José Mª Marinas y Francisco J. Urbano

P-26

Friedel-Crafts alkylation of *p*-xylene on Zr-SBA-15 materials:
Conventional heating versus microwave irradiation
M. D. Gracia, E. Losada, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero

Posters

P-27

Fotooxidación selectiva de alcohol crotílico a crotonaldehído
F.J. López, M. Maicu, M.A. Aramendía, M.C. Hidalgo, A. Marinas, J.A. Navío, F.J. Urbano

P-28

Activity of materials microporous and mesoporous (M41S, SBA-15) in the Friedel-Crafts alkylation of toluene with benzyl choride.
E. Losada, M.D. Gracia, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero

P-29

New biodiesel by using a low cost lipase derived from *thermomyces lanuginosus* and a response surface methodology
Cristóbal Verdugo, Diego Luna, Salvador Rodríguez, Enrique D. Sancho

P-30

Un nuevo método de sintesis del carbonato de manganeso como electrodo negativo en baterias de Ion-Litio
María José Aragón, Bernardo León, Carlos Pérez Vicente, José L. Tirado

P-31

Compuestos Metal-Carbono Derivados del petróleo para electrodos de batería ion-litio
F.J. Nacimiento, P. Lavela, J. L. Tirado, J. M. Jiménez, D. Barreda, R.Santamaría

P-32

Estudio de $CoFe_2O_4$ como electrodo para baterías de Ion-Li mediante espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe
Candela Vidal-Abarca, Pedro Lavela, José L. Tirado

P-33

Effect of boron addition on the electrochemical properties of $LiFePO_4$
R. Trócoli, M. Cruz, J. Morales, J. Santos Peña, S. Franger

P-34

Estudio del hueso de oliva como fuente de carbón para baterías de litio
Álvaro Caballero, Lourdes Hernán, Julián Morales

P-35

Improving the performance of biomass-derived carbons in rechargeable lithium batteries
Alvaro Caballero, Lourdes Hernán, Julián Morales, Mara Olivares y Vicente Gómez

Posters

P-36

Structural characterization and electrochemical behavior of transition metal carbonates

Shadi Mirhashemi Haghighi, Carlos Pérez Vicente, Bernardo León , José Luis Tirado

P-37

Sustitución con cromo en $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ obtenido mediante intercambio iónico y sus efectos sobre el comportamiento electroquímico en baterías de litio.

Nareerat Plylahan, Candela Vidal-Abarca, Pedro Lavela, José L. Tirado

P-38

Incorporación de herbicidas en hidrotalcitas modificadas

R. Otero, M.R. Pérez, D. Chaara, R. Extremera, JM. Fernández, C. Barriga, MA. Ulibarri, I. Pavlovic

P-39

Coloring stone by deposition of hybrid nanoparticles

R. Contreras-Cáceres, A. Cortés Izurdiaga, L. Sánchez Bajo, I. Martínez Soler, J. Caro Hidalgo and A. Fernández-Barbero

P-40

Estudio DFT de las Propiedades de Transporte de Carga de oligómeros basados en feniletinil-tienoacenos

Gregorio Garcia, Mónica Moral, Andrés Garzón, José Manuel Granadino-Roldán, Amparo Navarro, Manuel Fernández-Gómez

P-41

Estudio teórico y experimental de las propiedades conductoras de la 3,6-difenil-*S*-tetrazina

M. Moral, G. García, A. Garzón, J.M. Granadino-Roldán, M. Melguizo[‡], A. Peñas[‡], M. Fernández-Gómez

P-42

Organización lateral de monocapas mixtas

A. M. González Delgado, C. Rubia Payá, E. Jiménez Millán, J.J. Giner Casares, E. Muñoz y L. Camacho

P-43

Molecular organization and effective energy transfer in iridium metallosurfactant–porphyrin assemblies embedded in Langmuir–Schaefer films

Cristina Roldán-Carmona, Antonio M. González-Delgado, Andrés Guerrero-Martínez, Luisa De Cola, Juan J. Giner-Casares, Marta Pérez-Morales, María T. Martín-Romero and Luis Camacho

P-44

Ventajas de los líquidos iónicos para la caracterización de nanotubos de carbono mediante miscroscopia de barrido con electrones

R. Herrera, B.M. Simonet, M. Valcárcel

Posters

IT-CV. Ingeniería y Tecnología / Ciencias de la Vida

P-45

Electric characterization of lipid nanoparticle dispersions
J. Benavente, J. Hierrezuelo, J. Casado, R. Rico, J. M. López-Romero

P-46

Manufacture and electrochemical characterization of a nanoporous alumina membrane
M.I. Vázquez, V. Romero, V. Vega, J. García, V.M. Prida, J. Benavente

P-47

Fouling effects due to protein filtration across a ceramic nanoporous membrane
L. Peláez, V. Romero, L. Gelde, M.I. Vázquez, J. Benavente

P-48

Tecnicas instrumentales avanzadas del Servicio Central de Apoyo a la Investigacion aplicadas a la nanociencia.
F. Lafont, J. García-Olmo, IM García-Magdaleno, MT Martín-Romero

P-49

Propiedades auto-limpiantes en piedra natural mediante TiO_2 como agente fotocatalítico
M.D. Romero Sánchez, Celia Guillem López, A.M. López Buendía, P. Ballester Ortiz, B. González González

P-50

Nanopartículas y administración de fármacos
Martín-Banderas, L.; Durán, M.; Muñoz-Rubio. I; Cózar, M.J.; Holgado M.A.; Álvarez-Fuentes, J.; Arias, J.L.1; Fernández-Arévalo, M

P-51

Formulación de nanopartículas poliméricas para el tratamiento del cáncer colorrectal
Eva Sáez-Fernández, Visitación Gallardo, Mª Adolfina Ruiz, José L. Arias

P-52

Poli(ε-caprolactona) en el diseño de nanomedicinas antitumorales
Eva Sáez-Fernández, Visitación Gallardo, Mª Adolfina Ruiz, José L. Arias

P-53

Sintesis de nanopartículas con capacidad para responder a campos magnéticos externos como sistemas transportadores del agente quimioterápico Ftorafur
José L. Arias, Eva Sáez-Fernández, Margarita López-Viota, Mª Adolfina Ruiz

Posters

P-54

Desarrollo de nanopartículas biodegradables para el tratamiento de procesos inflamatorios

Eva Sáez-Fernández, Visitación Gallardo, Mª Adolfina Ruiz, José L. Arias

P-55

Comportamiento electroquímico de aerogeles de carbón nanoporosos en fenómenos de desionización capacitiva

G. Rasines, C. Macías, J.L. Tirado, P. Lavela

P-56

Cobalt oxide nanomaterials prepared by CVD as negative electrodes in lithium batteries.

D. Barreca,M. Cruz-Yusta, A. Gasparotto, C. Maccato, J. Morales, A. Pozza, C. Sada, L. Sánchez, E. Tondello

P-57

Evaluación de arqueosomas como sistema de vehiculización de principios activos de uso tópico

Ana González Paredes, Alberto Ramos Cormenzana, Anna Mª Fadda, Mercedes Monteoliva Sánchez.

Conferencias Plenarias

PL-1

RELACIÓN ENTRE NANOESTRUCTURA Y PROPIEDADES QUÍMICAS EN CATALIZADORES A BASE DE ORO ALTAMENTE DISPERSO

Serafín Bernal Márquez
Departamento de Ciencia de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. Campus Río San Pedro. 11510 Puerto Real (Cádiz)

El descubrimiento de las extraordinarias propiedades catalíticas del oro constituye sin duda uno de los grandes hallazgos de la reciente historia de la Catálisis Heterogénea. Tradicionalmente considerado un metal con elevada inercia química, y por tanto, con escaso interés en Catálisis, los trabajos publicados por M. Haruta y G.J. Hutchings, a finales de la década de 1980, han obligado a una completa revisión de estas ideas. Esta auténtica revolución conceptual tiene su origen en el desarrollo de métodos de síntesis que han permitido la preparación de nano-partículas de oro altamente dispersas sobre diversos óxidos metálicos, y, muy especialmente, sobre óxidos reducibles tales como TiO_2, CeO_2, y CeO_2-ZrO_2, entre otros. En efecto, según se reconoce en la actualidad, la dispersión metálica es un factor crítico, de tal manera que el excepcional comportamiento catalítico del oro solo puede observarse en sistemas en los que el tamaño medio de partícula metálica es inferior a 5 nm. Aunque la relación entre nano-estructura, propiedades químicas de superficie y comportamiento catalítico, debe considerarse un hecho completamente general en sistemas metálicos soportados, en esta presentación se tratará de demostrar que la relación es singular, y particularmente crítica, en el caso del oro.
Para ilustrar esta idea se analizarán datos relativos a sistemas constituidos por oro soportado sobre óxidos mixtos de tipo cerio-zirconio, una familia de catalizadores con muy alta actividad en reacciones tales como la oxidación de CO, *low-temperature water gas shift* (LT-WGS), ó PROX (Oxidación selectiva de CO en presencia de un gran exceso de hidrógeno).

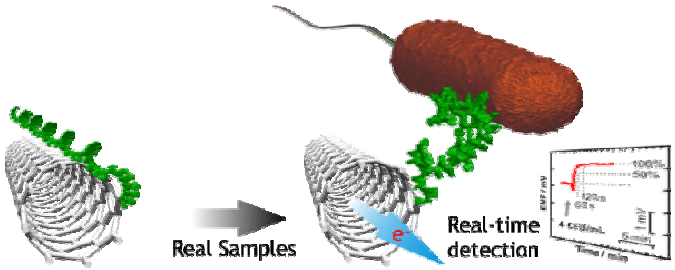
Siguiendo una aproximación en la que se combinan técnicas químicas (adsorción volumétrica, y espectroscopía FTIR), estudios experimentales de microscopía electrónica (HRTEM, HAADF-STEM), métodos de simulación mediante ordenador de imágenes HRTEM, y programas para el tratamiento de los datos de distribución de tamaño de partícula de oro, se presentarán y discutirán una serie de resultados que han permitido establecer relaciones cuantitativas muy detalladas entre nano-estructura y comportamiento químico, en los catalizadores investigados.

Rapid, *in-situ* detection of bacteria using nanostructured sensors

F. Xavier Rius

Departament de Química Analítica i Química Orgànica. Universitat Rovira i Virgili, 43007, Tarragona, Spain
fxavier.rius@urv.cat

The detection and identification of pathogen bacteria is essential to ensure quality at all stages of the food chain and to diagnose and control microbial infections [1]. Traditional detection methods, including those based on cell culturing, are tedious and time-consuming and their further application in real-samples generally implies more complex pre-treatment steps. Even though state-of-the-art techniques for detecting microorganisms enable the quantification of very low concentrations of bacteria, to date it has been difficult to obtain successful results in real-samples in a simple, reliable and rapid manner. In this talk I will show that the label free detection and identification of living bacteria in real samples can be carried out in a couple of minutes and in a direct, simple and selective way at concentration levels as low as 6 colony forming units/mL (CFU) in complex matrices such as milk or 26 CFU/mL in apple juice where the pre-treatment step of samples is extremely easy. We chose *Escherichia coli* (*E. coli*) CECT 675 cells as a model organism as a nonpathogenic surrogate for pathogenic *E. coli* O157:H7 to test the effectiveness of a potentiometric aptamer-based biosensor. This biosensor uses single-walled carbon nanotubes (SWCNT) as excellent ion-to-electron transducers and covalently immobilized aptamers as biorecognition elements [2,3]. The selective aptamer-target interaction significantly changes the electrical potential, thus allowing for both inter-species and inter-strain selectivity and enabling the direct detection of the target. This technique is therefore a powerful tool for the immediate identification and detection of microorganisms. We demonstrate the highly selective detection of living bacteria with an immediate linear response of up to 104 CFU/mL. The biosensor can be easily built and used, is regenerated without difficulty, and can be used at least 5 times with no loss in the minimum amount of detected bacteria.



References:
[1] Durner, J. *Angew Chem Int. Ed.* **49** (2010**)** 1026-1051.
[2] Zelada-Guillén, G.A.; Riu, J.; Duzgun, A.; Rius F.X. *Angew. Chem. Int. Ed*. **48** (2009) 7334-7337.
[3] Zelada-Guillén, G.A.; Bhosale, S.; Riu, J,; Rius, F.X. *Anal Chem* **2010**, *82*, 9254-9260.

PL-3

IMPULSO A LA INVESTIGACIÓN EN NANOMEDICINA EN ANDALUCÍA: EL CENTRO ANDALUZ DE INVESTIGACIÓN EN NANOMEDICINA (BIONAND) Y EL PROGRAMA ANDALUZ DE INVESTIGACIÓN EN NANOMEDICINA

David Pozo Pérez
CABIMER-Andalusian Center for Molecular Biology & Regenerative Medicine, 41092 Sevilla
david.pozo@cabimer.es

PL-4

NANOPARTÍCULAS MULTIFUNCIONALES. UNA VÍA HACIA EL DIAGNOSTICO MOLECULAR

José M. Domínguez-Vera. *Universidad de Granada*

Uno de los mayores retos en Nanomedicina es el desarrollo de nanoestructuras que permitan un diagnóstico cada vez más precoz de la patología, si es posible incluso a nivel molecular. Una vía prometedora para conseguir este Diagnóstico Molecular es el uso de nanopartículas multifuncionales que puedan servir como agentes de contraste de forma simultánea en diferentes modalidades de bioimagen: Resonancia Magnética de Imagen MRI, Tomografía de Emisión de Positrones PET, etc. Esta multimodalidad contrarresta las limitaciones de cada técnica de bioimagen y suma sus ventajas.

Nuestro grupo de investigación ha desarrollado una ruta para la preparación de una librería de nanoestructuras solubles en agua formadas por un bloque superparamagnético (para MRI), un Quantum Dot o dye (para Imagen de Fluorescencia), un radionúclido (para SPECT) así como la posibilidad de introducir diferentes targeting-ligands para acumular la nanoestructura de forma específica en determinados tejidos.

Comunicaciones Orales Invitadas

AÑO INTERNACIONAL DE LA QUÍMICA 2011

Manuel Blázquez
Decano de la Facultad de Ciencias, Edificio de Gobierno, 1ª Planta
Campus de Rabanales, Universidad de Córdoba
decano.ciencias@uco.es

En el Año 2011 se celebra el Año Internacional de la Química con el lema ***"Química, nuestra vida, nuestro futuro"***. Tal designación fue promovida por la IUPAC que consideró que había llegado el momento de celebrar los logros de la Química y sus contribuciones al desarrollo de la Humanidad. De esta forma, en su Asamblea General de 2007 adoptó una resolución para aprobar una proclamación en ese sentido. La UNESCO recomendó la adopción de tal resolución a propuesta de Etiopía, y finalmente, se produjo en la la Asamblea General de la ONU de diciembre de 2008 la declaración de ***"Año Internacional de la Química 2011".***

NanoUCO celebra la tercera edición este año y en el presente contexto es oportuno señalar que esta reunión científica participa plenamente de esta designación, la apoya y la hace propia. Estas jornadas representan una apuesta del Instituto Andaluz de Química Fina y Nanoquímica por la nanociencia y la nanotecnología, partiendo de la contribución de los grupos de investigación de Química y de otros grupos afines, de la Universidad de Córdoba, extendiéndose ahora al ámbito andaluz, siendo por tanto una actividad apropiada como impulso de los principios que alienta tal declaración.

Es evidente que **NanoUCO III** está en sintonía con las actividades planeadas en el ***"Año Internacional de la Química 2011"*** para aumentar el interés de la sociedad, y el de los jóvenes en particular por un futuro creativo de la Química. Además, se conmemora el centenario del Premio Nobel de Marie Curie y el centenario de la fundación de la Asociación Internacional de las Sociedades Químicas.

El año internacional de la Química se abre oficialmente en un Acto de la UNESCO en París el 27 de Enero. En España el Acto de Inauguración se celebra el 8 de Febrero en Madrid, en el CSIC. La Universidad de Córdoba se suma a esta celebración con el apoyo institucional a los actos que se han programado por la Facultad de Ciencias y el Instituto Andaluz de Química Fina y Nanoquímica. El Acto Inaugural Oficial en nuestra Universidad se celebra el 18 de Febrero.

En esta breve introducción se presenta el programa de actividades que en líneas generales comprende además de estas jornadas científicas, varias conferencias sobre Química Verde, Síntesis Orgánica, Química y Microondas, Catálisis, Historia y Sociedad, etc., y otros actos académicos como Jornadas de Laboratorio de Química para estudiantes de Enseñanza Secundaria, participación en el Paseo de la Ciencia y en las XXIV Olimpiada de Química, concurso de carteles para estudiantes, etc.

La Facultad de Ciencias y la Universidad de Córdoba promueven tal Declaración con la difusión a través de sus páginas web y la creación de una página web propia para difundir eventos y actividades así como direcciones de referencia de tal Declaración.

---

http://www.uco.es/quimica2011
http://www.chemistry2011.org
http://www.quimicaysociedad.org/
http://www.uco.es/
http://www.uco.es/organiza/centros/ciencias/

OPORTUNIDADES DEL SCAI EN NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA

Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI)
Universidad de Córdoba, Edificio Ramón y Cajal, Campus de Rabanales, E-14071 Córdoba
scai@uco.es

El Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba tiene como principal finalidad el mantenimiento, desarrollo y aplicación de las infraestructuras científicas y técnicas necesarias para que las investigaciones llevadas a cabo por los investigadores de la UCO, de otros Organismos Públicos de Investigación (OPIS) y de las empresas de nuestro entorno, puedan ser desarrolladas, ofreciéndoles el apoyo técnico y científico que precisen para ello, transfiriendo los conocimientos técnicos y metodológicos precisos.

En la actualidad la infraestructura científica del SCAI está constituida por equipos de última generación que cubren gran parte de las áreas de conocimiento que hoy en día se encuentran a la vanguardia del desarrollo tecnológico.

El área de Nanociencia y Nanotecnología, constituyéndose como una potente combinación de la ciencia de materiales y la biotecnología, en los últimos años se está desarrollando dando acceso a nuevas y útiles herramientas. Muestra de dicho desarrollo en diferentes disciplinas y con distintos objetivos son algunos de los últimos estudios publicado, tales como: Calentamiento inductivo de nanopartículas magnéticas con fines terapéuticos; Terapia celular dirigida con nanopartículas; Nanocatalizadores para la obtención de combustibles limpios; Nanoestructuras en películas delgadas para células fotovoltaicas flexibles o dispositivos electroluminiscentes; Desarrollo de materiales con determinadas propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, etc.

La caracterización de esas nuevas estructuras necesita de técnicas avanzadas de microscopia, espectroscopia, cromatografía, etc.

En el espíritu de una mejora continua en los servicios que presta nuestra organización, así como la extensión de los mismos hacia un mayor número de grupos de interés, y en la continua profundización de los ya existentes, el SCAI presenta las distintas oportunidades y perspectivas que tiene para promover y contribuir a la transferencia de tecnología y conocimiento científico para el desarrollo y la innovación de los grupos de investigación de la UCO y de los investigadores de otros OPIS y de las empresas.

NANO UCO

NANOUCO III
Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología
de Investigadores y Tecnólogos Andaluces

Comunicaciones Orales

O-1

NANOPARTÍCULAS SOPORTADAS SOBRE MATERIALES MESOPOROSOS PARA LA SÍNTESIS DE PRODUCTOS DE ALTO VALOR AÑADIDO.

Alina Mariana Balu, Antonio Pineda, Juan Manuel Campelo, Ángel García, Rafael Luque, Jose Maria Marinas, Antonio Ángel Romero

Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Ctra Nnal IV_a , Km 396, 14014, Córdoba (España).

z82babaa@uco.es

El diseño de catalizadores altamente activos y selectivos para la producción de compuestos de alto valor añadido ha experimentado un importante auge en las últimas décadas, debido al concienciamiento de la sociedad en temas medioambientales, a la búsqueda de nuevos procesos y metodologías más eficientes y a la vez benignas con el medioambiente, y a la necesidad de la mejora de procesos químicos, tanto del punto de vista económico como desde el punto de vista de la actividad y selectividad de los catalizadores[1].

Las nanoparticulas (NP) metálicas o de óxidos metálicos poseen propiedades interesantes (alta actividad y especificacidad de interacción) comparadas con los metales. Además, se emplean soportes/materiales porosos para controlar la estabilización, la dispersión homogénea y el tamaño de dichas NP. Los materiales obtenidos se denominan **NP soportadas** (NPS).

De esta forma, dichos materiales se sintetizan, cada vez con más frecuencia, utilizando metodologías más benignas con el medio ambiente, entre las que se incluyen el uso de disolventes (agua, etanol), las microondas y los ultrasonidos, siguiendo los principios de la Química Sostenible (Green Chemistry)[2]. Muchos de estos nanocatalizadores de diseño han sido descritos en las últimas décadas y empleados en diversas aplicaciones[3], formando en la actualidad algunos de ellos parte de procesos industriales[4].

Nuestro grupo de investigación ha publicado, recientemente, una revisión bibliográfica[5] que versa sobre la preparación de nanopartículas metálicas soportadas y su aplicación en catálisis. En esta comunicación se describe el trabajo de investigación llevado a cabo por nuestro grupo sobre le síntesis de nanocatalizadores, su caracterización y aplicación a procesos de catálisis heterogénea.

Agradecimientos:

Proyecto Ministerio de Ciencia e Innovación (AT2009-0031, CTQ2010-18126 y CTQ2008-01330/BQU), Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (P09-FQM-4781) y fondos FEDER.

Referencias:

[1] a)White, R.J.; Luque, R.; Budarin, V.; Clark, J.H.; Macquarrie, D.J. *Chem. Soc. Rev*., **2009**, *38*, 481; b)Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J.R. *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2005**, *44***,** 7852; c)Grunes, J.; Zhu, J.; Somorjai, G.A. *Chem. Commun*., **2003,** 2257.

[2] Anastas, P.T.; Warner, J. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, **1998**, pp.30.

[3] Gonzalez-Arellano, C.; Campelo, J.M.; Macquarrie, D.J.; Marinas, J.M.; Romero, A.A.; Luque, R. *ChemSusChem*, **2008**, *1***,** 746.

[4] Oro, L.; Oro, A.; Carmona, D.; Fraile, J.M. *Metal Catalysis in Industrial Organic Processes*, Ed. Chiusoli, G.P.; Maitlis, P.M. Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2006**, pp. 79.

[5] Campelo, J.M.; Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J.M.; Romero, A.A. *ChemSusChem*, **2009**, *2*, 14.

Arquitecturas silíceas *CORE/SHELL* como nuevos soportes catalíticos

A.I. Carrillo[a], E. Serrano[a], J.García-Martínez[a]
[a] *Laboratorio de Nanotecnología Molecular, Departamento de Química Inorgánica*
Universidad de Alicante, Carretera San Vicente s/n, E-03690, Alicante, España.Teléfono: 96-5903400 ext.2190. Correo electrónico: ada.carrillo@ua.esURL: www.ua.es/grupo/nanolab

El control de las propiedades morfológicas y estructurales de las sílices mesoporosas para la preparación de partículas en el rango de la microescala es de gran interés debido a sus potenciales aplicaciones en muchos procesos químicos y biológicos. Especial atención ha recibido la síntesis de esferas de sílice mesoporosa idóneas para su utilización en cromatografía, catálisis y cosmética.[1-4]

En este trabajo se propone un nuevo método de preparación de nanoesferas de sílice interconectadas con estructura *core/shell* y un tamaño de partícula en torno a los 200 nm. La preparación de los materiales se lleva a cabo en disoluciones concentradas de amoníaco (~20%), con muy bajas concentraciones de surfactante (C_{18}TAB) y en condiciones hidrotermales, adaptando el método de síntesis desarrollado por Han y colaboradores[5] en 2007. Así mismo, se ha realizado un estudio sistemático y detallado de la morfología resultante en los materiales finales en función de los parámetros sintéticos utilizados. La relación molar $n(NH_4OH):n(C_{18}TAB)$ = 2000:1 ha dado lugar, en todos los casos, a una morfología de esferas de sílice interconectadas.

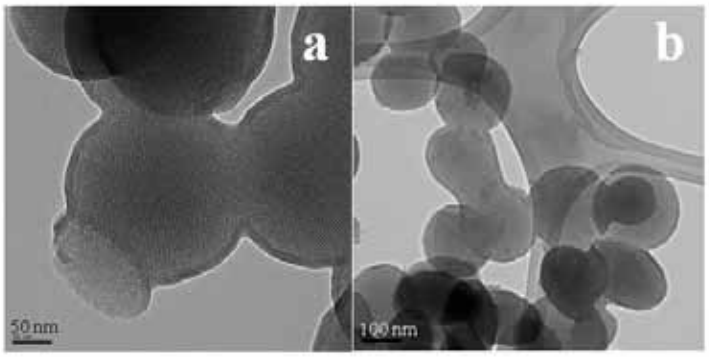


Figura 1. Imágenes de TEM de los materiales obtenidos con una morfología de esferas interconectadas. Composición molar del gel de síntesis a) $1SiO_2$: 0.03 C_{18}TAB: 60 NH_4OH: 2 H_2O, b) $1SiO_2$: 0.015 C_{18}TAB: 30 NH_4OH: 2 H_2O.

Tabla 1. Resumen de las propiedades estructurales obtenidas a partir del estudio de las isotermas de N_2 a 77 K y de la DRX de ángulo bajo de las muestras.

Muestra	d_p^a (nm)	A_{BET}^b (m^2/g)	V_p^c (cm^3/g)	d_{100}^d (nm)	a^d (nm)
$1SiO_2$:0.03 C_{18}TAB:60 NH_4OH	3.1	425	0.40	4.45	5.24
$1SiO_2$:0.015 C_{18}TAB:30 NH_4OH	3.4	450	0.45	4.50	5.29

[a] Diámetro medio de poro estimado utilizando el método BJH sobre la rama de adsorción de la isoterma de N_2. [b] Área BET calculada usando *multipoint BET method* sobre los datos de adsorción en el rango de presiones relativas (P/P_0) 0.05–0.30. [c] Volumen de mesoporo medido en el plató de la rama de adsorción de la isoterma de N_2 (P/P_0 = 0.8). [d] Espaciado d_{100} y parámetro de celda unidad, a, obtenido de acuerdo con la ecuación $a = 2/3^{1/2} \cdot d_{100}$ para simetría hexagonal a partir de los resultados del espectro de DRX.

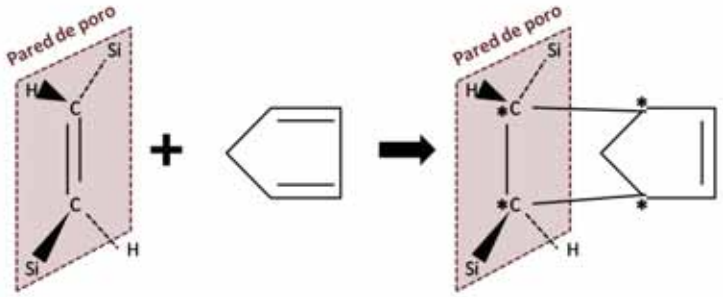
[1] Zhang, H.; Wu, J.; Zhou, L.; Zhang, D.; Qi, L. *Langmuir*, **2007**, 23, 1107.
[2] García-Martínez, J.; Brugarolas, P.; Domínguez. S. *Micropor. Mesopor. Mater*., **2007**, 100, 63.
[3] Li, Y.; Cheng, S.; Dai, P.; Liang, X.; Xe. Y. *Chem Commun*., **2009**, 1085.
[4] Huo, Q.; Feng, J.; Schuth, F.; Stucky, G.D. *Chem. Mater*., *1997*, 9, 14.
[5] Han Y.; Zhao L.; Ying J.Y. *Adv. Mater*., **2007**, 19, 2454.

MODIFICACIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS MESOPOROSOS

M.D. Esquivel Merino, M.I. López Martínez, M. Mora Márquez, M.A. Carmona Castellano, J.R. Ruiz Arrebola, F.J. Romero-Salguero, C. Jiménez-Sanchidrián
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Ctra. Nacional IV-A, km 396, 14014 Córdoba, España
E-mail: qo1jisac@uco.es

En la presente comunicación se muestran los nuevos avances conseguidos en el desarrollo de materiales híbridos mesoporosos sintetizados usando organosilanos de diferente naturaleza. En concreto, este estudio incide principalmente en el conocimiento y alteraciones convenientes de la estructura de dos materiales híbridos mesoporosos, el sintetizado utilizando bis(trietoxisilil)eteno (BTESE) y el sintetizado utilizando bis(trietoxisilil)benceno (BTESB)[1]. Una vez conseguida la síntesis y estabilización térmica y química de estos materiales, se ha procedido a su caracterización mediante diferentes técnicas, tanto estructurales como texturales[2]. De los resultados obtenidos se puede concluir que todos los materiales sintetizados poseen una mesoestructura hexagonal ordenada. Presentan, además, una elevada superficie específica (en torno a los 1000 m^2/g) y un diámetro de poro comprendido entre 3,0 y 3,5 nm.

Partiendo del sólido sintetizado utilizando BTESE, se ha procedido a modificar el doble enlace presente en la pared del poro mediante la reacción de Diels-Alder. Dicha reacción se ha llevado a cabo mediante calentamiento en autoclaves y se han utilizado dienos de diferente naturaleza. El objetivo principal ha sido conseguir un doble enlace distanciado de la pared que pueda ser funcionalizado con mayor facilidad, a la vez que se crean estereocentros derivados de la interacción supra-supra con la que sucede la cicloadición sobre una pared rígida. Si se utiliza como dieno el ciclopentadieno, el esquema de reacción sería el siguiente:



Los resultados obtenidos muestran que se han conseguido originar cavidades que, en un futuro, serán probadas en procesos de discriminación quiral.

Por otro lado, con este mismo sólido se han llevado a cabo diversos tratamientos de vulcanización sobre el doble enlace para conseguir introducir cadenas de azufre que, una vez oxidadas, conducen finalmente a grupos sulfónicos.

Sobre el material híbrido con puentes 1,4-fenileno se han realizado diversos tratamientos de sulfonación del anillo aromático. Estos sólidos funcionalizados se han utilizado como catalizadores en reacciones de esterificación, mostrando una actividad catalítica comparable a la de una amberlita (resina sulfónica comercial), sólido utilizado como referencia.

[1] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, 45, 3216-3251.
[2] M.P. Kapoor, A. Bhaumik, S. Inagaki, K. Kuraoka, T. Yazawa. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12 (10), 3078-3083.

HIDROGENACIÓN SELECTIVA DEL CROTONALDEHIDO EN FASE ACUOSA SOBRE Pt/ZnO

J. Hidalgo-Carrillo, M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano
Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, edificio Marie Curie, E-14014, Córdoba, España

Introducción

La hidrogenación selectiva del grupo carbonilo en aldehídos α,β- insaturados constituye uno de los retos de la química que aún no ha quedado satisfactoriamente resuelto. El Pt/ZnO ha mostrado ser uno de los catalizadores utilizados en hidrogenación quimiosiolectiva de compuestos carbonílicos α,β-insaturados más selectivo (≈90% alcohol insaturado) [1, 2].

Es posible que las comparaciones entre los distintos tratamientos de la reacción se vean afectadas de manera sustancial por las condiciones en las que ocurren. Con frecuencia, las interpretaciones claras de los efectos para un factor de tratamiento deben tener en cuenta los efectos de los otros factores. Para investigar más de un factor a la vez, se desarrolló un tipo especial de diseño de tratamientos, el diseño factorial.

Parte experimental

El sólido ha sido caracterizado mediante distintas técnicas como difracción de rayos-X, espectroscopia fotoeléctrónica de rayos-X (XPS), microscopia electrónica de transmisión (TEM), composición química por ICP-MS y EDX. Las reacciones de hidrogenación se realizaron a través de un diseño factorial, teniendo en cuenta la influencia de 3 factores. En nuestro caso, los factores incluidos en el diseño son la temperatura (20, 50 y 80 ºC), presión inicial de hidrógeno (20, 50 y 80 psi) y disolvente (0, 30, 60 y 100 % de agua en mezclas agua/dioxano).

Resultados y discusión

Para la interpretación de los datos del análisis multivariable se realizó un test ANOVA. Los datos estadísticamente significativos fueron determinados mediante el uso de un test-t con un 95% de intervalo de confianza. La influencia de las variables, tanto para la producción de moles de alcohol insaturado como para la conversión (Figura 1), se muestran a través un diagrama de pareto utilizando una distribución de probabilidad normal para los efectos normalizados. Se realizaron las superficies de respuesta para observar el avance de la reacción, tanto en términos de conversión como de producción de 2-butenol en mmoles (figura 2), frente a los diferentes factores de presión de hidrogeno, temperatura y disolvente.

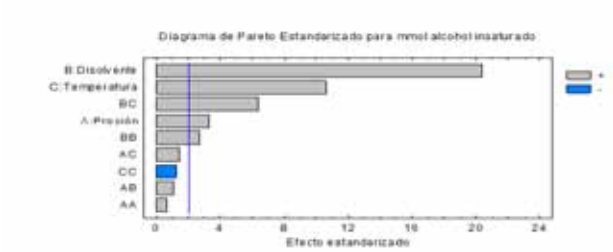


Figura 1. Diagrama de pareto para la conversión

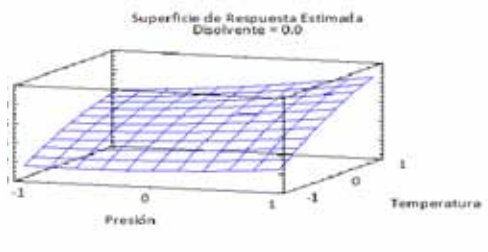


Figura 2.Superficie de respuesta para mmoles de Enol

Del estudio multivariable realizado se concluye que el factor más influyente es el disolvente y como punto óptimo cuando se realiza la reacción a 80ºC, 80 psi de hidrógeno y utilizando únicamente agua como disolvente, logrando en estas condiciones de reacción un 22% de conversión y una producción de 2-butenol en 8 horas de 1.78 mmoles.

Agradecimientos

Al MICINN (proyectos CTQ2008/01330, CTQ2010/18126), a la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (Proyectos P07-FQM-02695, P08-FQM-3931, y P09-FQM-4781) y Fondos FEDER.[i]

NANOPIGMENTOS LAMINARES: AO-10 EN HIDROTALCITAS

R. Extremera, M.R. Pérez, R. Otero, D. Chaara, I. Pavlovic, J.M. Férnández, M. A. Ulibarri y C. Barriga

Departamento Química Inorgánica e Ingenieria Química, Universidad de Córdoba. Facultad de Ciencias, Campus Universitario Rabanales, Edificio Marie Curie 1ªplanta, Córdoba 14071
cbarriga@uco.es

En los últimos años, los tintes orgánicos han ganado importancia en diversos campos de la industria tales como la pintura, plástico, tinta y dispositivos electrónicos ya que tienen muchas ventajas, como son la fotosensibilidad, intensidad de color y excelente transparencia. Sin embargo, también presentan una limitación considerable para algunas aplicaciones industriales y es que pueden ser inestables a factores externos tales como la luz, la temperatura o el oxígeno. Por ello, para algunas aplicaciones industriales, es preciso que estos compuestos sean retenidos en soportes como sílice, polímeros, minerales u otros compuestos inorgánicos, constituyendo de esta forma un nuevo enfoque para obtener nuevos materiales que presenten propiedades distintas.

Una forma de combinar los efectos de ambos materiales es la utilización de aditivos multifuncionales combinando las moléculas de tinte con arcillas laminares naturales y sintéticas para formar nanopigmentos, entre ellas se encuentran la hidrotalcitas o hidróxidos dobles laminares.

Los hidróxidos dobles laminares (HDLs), cuya estructura puede expresarse de forma general como $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_{x}(OH)_2](A^{n-})_{x/n}.mH_2O$ (donde M^{II} es un metal divalente y M^{III} es un metal trivalente y A^{n-} un anion nvalente) son materiales 2-D constituidos por láminas cargadas positivamente las cuales son compensadas por los aniones interlaminares. Dependiendo del tamaño de los aniones el espacio interlaminar se puede modificar alcanzando valores del orden de nanómetros, asícomo la cantidad de aniones intercalados que a su vez depende de la carga laminar. Cuando el tinte se intercala en la estructura del LDH y se adiciona a un polímero actúa no solo como material de relleno en el polímeros sintético si no también como material multifuncional ya que le confiere propiedades adicionales a la matriz polimérica y además es ecológico al no contener metales pesados en su composición como muchos pigmentos tradicionales (1-2)

El objetivo de nuestro trabajo es la preparación y caracterización de nanopigmentos con el fin de poderlo utilizar como aditivo en termoplásticos para mejorar la estabilidad del color frente a la luz UV y a la temperatura. Para ello se procedió a la síntesis directa de hidróxidos dobles laminares de Mg y Al con relación 2 y 4 utilizando el tinte naranja ácido (AO-10) como anión interlaminar Se han caracterizado los compuestos MgAl2OA-10 y MgAl4OA-10 mediante difracción de rayos-X, espectroscopia de FT-IR, análisis termogravimetrico y microscopia electrónica de barrido.

Los resultados de DRX confirma la intercalación del AO-10 en el espacio interlaminar por el aumento del espaciado basal desde $d_{(003)}$= 0,77 nm para un HDL con carbonato a 1,7 nm para el derivado orgánico. Asimismo, los espectros FT-IR presentan las bandas características del tinte en el nanopigmento. La comparación de las curvas de análisis térmico ATG del tinte en polvo y del nanopigmento permite establecer que se produce un aumento de la estabilidad térmica del tinte cuando está intercalado en el HDL. Se han realizado algunos ensayos de adición de diferentes cantidades de MgAl2AO-10 y MgAl4AO-10 sintetizados al polímero comercial PVA y se han caracterizado las películas del polímero con el nanopigmento disperso mediante DRX, espectrosocpia UV-V y AT

[1]Hartmut Fischer, "Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific application".Material Science and Engineering, C (2003) 23, 763-772,.
[2]R. Marangoni, C. Taviot-Guébo, A. Illaik, F. Wypych, F. Leroux, J. of Colloid and Interface Science (2008) 326, 366-373.

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN BATERÍAS DE LITIO DE NANOPARTÍCULAS DE Li_2NiTiO_4

J. Santos Peña[a], R. Trócoli,[a] M. Cruz-Yusta, J. Morales[a]
[a]*Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química,*
Edificio Marie Curie, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba

Recientemente se han propuesto algunas estructuras tipo NaCl basadas en titanatos, de fórmula Li_2MTiO_4 (M=V,Mn,Fe,Co,Ni) como electrodos positivos para baterías de ion litio. La gran mayoría de ellas podrían, teóricamente, suministrar capacidades cercanas a los 300 mAh/g, es decir, casi el doble del que de forma práctica se puede obtener del electrodo positivo por excelencia, $LiCoO_2$. Sin embargo, en muchas ocasiones los compuestos cristalizan en estructuras desordenadas donde litio y el metal de transición M se disponen aleatoriamente en los huecos octaédricos, impidiendo la existencia de un camino adecuado para la difusión del ión litio. Como resultado, la capacidad de estos sistemas se ve limitada y se obtienen ciclos de carga/descarga con histéresis acusada.

Nos hemos interesado en el compuesto con M=Ni, del que se tiene poca información bibliográfica, así como contradictoria [1,2]. Para comprender qué sucede exactamente en las celdas de litio que utilizan a este compuesto como electrodo hemos procedido a su síntesis en forma de nanopartículas (Figura 1) por un método de descomposición de oxalatos. Posteriormente a su caracterización hemos seguido la reacción de deslitiación electroquímica por métodos potenciostáticos y galvanostáticos así como por espectroscopía de impendacia electroquímica. Para eliminar reacciones parásitas hemos procedido a utilizar LiBOB como sal del electrólito, ya que presenta probada estabilidad electroquímica. Asimismo el colector de corriente fue consitutuido por una rejilla de titanio.

En esta comunicación se presentarán los resultados obtenidos, justificando el pobre ciclado electroquímico del compuesto en base a una pérdida continua de conductividad del material y una disminución de la difusión del litio en el seno del mismo conforme se desinserta litio.

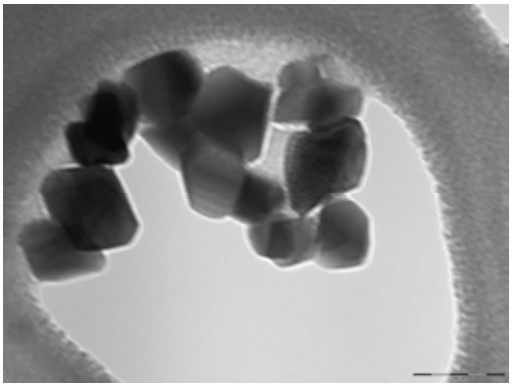


Figura 1. Imagen de TEM del Li_2NiTiO_4 sintetizado en este trabajo. Escala =500 nm.

[1] Prabaharan, S. R. S.; Michael, M. S.; Ikuta, H.; Uchimoto, Y.; Wakihara, M. *Solid State Ionics*, **2004**, *172*, 39.
[2] Küzma, M.; Dominko, R.; Meden, A.; Makovec, D.; Berle, M.; Jmnik, J.; Gaberscek, M. J. Power Sources, 2009, *189*,81.

NANO-HILOS DE Sn Y SnO CRECIDOS SOBRE LÁMINAS DE NANO-TUBOS DE TiO_2 COMO ELECTRODOS DE BATERÍAS DE ION-Li

Gregorio F. Ortiz* [a], **Pedro Lavela** [a], **Ilie Hanzu** [b], **Thierry Djenizian**[b], **Philippe Knauth**[b] **and José L. Tirado**[a]

[a] *Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Córdoba, Edificio Marie Curie, Campus de Rabanales. 14071 Córdoba – España*

[b] *Laboratoire Chimie Provence (UMR 6264), Université de Provence – CNRS, Electrochemistry of Materials Research Group, Centre Saint-Jérôme, F-13397 Marseille, France*

e-mail: q72maorg@uco.es

La optimización de baterías de ion-Li en términos de seguridad, coste, tamaño, peso, ciclado, energía/potencia está sujeta a nuevos avances tecnológicos y medioambientales y con la llegada de su implantación en vehículos eléctricos (VE) supone nuevos retos.[1]

Nuestro objetivo es la elaboración de nanohilos de metales y óxidos metálicos con un tamaño de partícula nanométrico. El presente trabajo está basado en la fabricación y uso de nanotubos de TiO_2 ($ntTiO_2$) auto-organizados paralelamente como guías en la preparación de nanohilos de Sn y SnO como electrodos negativos de baterías de ión-litio. Difiere de otras estrategias que usan moldes (por ejemplo membranas de alúmina) para acomodar metales e involucra algunos avances tecnológicos puesto que evita los problemas de disolución de membranas.[2,3] Para ello, en primer lugar se anodizan láminas de Ti soportadas en Si con objeto de fabricar una lámina de nanotubos de TiO_2 orientados paralelamente que poseen 900 nm de longitud, 80 nm de diámetro y 20 nm de espesor de la pared del tubo. En segundo lugar, se electrodeposita el estaño sobre la capa de $ntTiO_2$ aplicando una densidad de corriente constante de 5 mA cm^{-2} y usando electrólitos que contienen concentraciones adecuadas de Sn^{2+}. De acuerdo con los parámetros electroquímicos de síntesis (sustrato, corriente, tiempo, temperatura, etc.) se pueden obtener diferentes morfologías de Sn y SnO, destacando nano-hilos de 2 µm de longitud y unos 20 nm de diámetro (Figura 1).

Otra ventaja que ofrece el método de fabricación aquí expuesto es que nos permite preparar el material activo directamente sobre el colector de corriente y sin usar aditivos como el "negro de carbono" (conductor electrónico) y el "PVdF" (*agente* aglomerante).[4] Se han obtenido valores de capacidad del orden de 95 y 140 µA h cm^{-2} (~675 mAh g-1) usando cinéticas de 100 (4C) y 50 (2C) µA cm^{-2} preservando el 70 y 85 % de su capacidad inicial tras 50 ciclos, respectivamente. Los nt-TiO_2 permiten el transporte eficiente de electrones monodimensional y una relajación de la tensión superficial del estaño cuando se cicla entre 0.01 y 1.2 V frente al Li^+/Li.

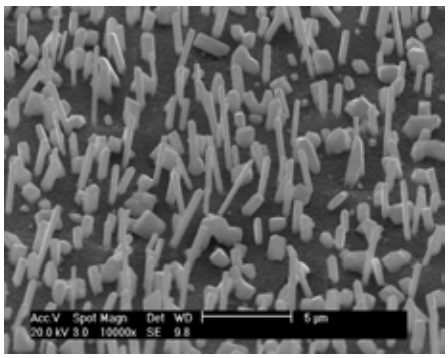


Figura 1. Nano-hilos de Sn crecidos sobre nt-TiO_2

Agradecimientos: Gregorio F. Ortiz desea expresar su agradecimiento al Ministerio de Ciencia e Innovación por su reincorporación al grupo FQM-288 a través del programa "Ramón y Cajal". Se expresa nuestro agradecimiento al instituto europeo "ERI-ALISTORE".

1. Tarascon, J.-M. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2010**, *368*, 3227.
2. Ortiz, G. F.; Hanzu, I.; Lavela, P.; Knauth, P.; Tirado, J. L.; Djenizian, T. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1926.
3. Hanzu, I.; Djenizian, T.; Ortiz, G. F.; Knauth, P. *J. Phys. Chem. C.* **2009**, *113*, 20568.
4. Ortiz, G. F.; Hanzu, I.; Djenizian, T.; Lavela, P.; Tirado, J. L.; Knauth, P. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 63.

ANCLAJE DE NANOPARTÍCULAS DE SILICIO A NANOFIBRAS DE CARBÓN: ELECTRODOS DE ALTA CAPACIDAD PARA BATERÍAS DE IÓN LITIO.

Juan Luis Gómez-Cámer[a], **Julián Morales**[a], **Luis Sánchez**[a]
[a] *Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba, Spain.*
E-mail: luis-sanchez@uco.es

El silicio es el candidato más prometedor para reemplazar al grafito como ánodo en baterías de ión-litio; su alta capacidad (3579 mAh/g, el valor teórico más alto de entre todos los elementos), su bajo potencial de trabajo frente al litio (0.12 V, comparable al del grafito), su coste moderado y su bajo impacto medioambiental son las razones que apoyan dicha candidatura (1). El principal reto a superar para la incorporación del silicio en baterías comerciales es la pérdida de material activo durante las operaciones de carga/descarga, debido a sus cambios de volumen durante la inserción y desinserción de litio. Esto conlleva la pérdida de contacto eléctrico con el colector de corriente y entre las partículas. Estos inconvenientes se consiguen solucionar de manera cada vez más eficaz, y hoy día se puede utilizar el silicio como electrodo negativo frente a cátodos de alto voltaje como $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (2).

Fibras de carbón obtenidas mediante pirólisis de partículas de polímero resorcinol/formaldehido, de morfología controlada, se emplearon para anclar nanopartículas de silicio a su superficie. El proceso de carbonización indujo fuertes interacciones entre las partículas de silicio y la matriz de carbón a través de una capa de óxido de silicio amorfo, como revelaron los registros de rayos X (DRX) y de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). La composición real de los composites preparados es $Si/SiO_x/C$ (fibras). La relación exacta entre los componentes fue determinada mediante análisis termogravimétrico (ATG).

Los composites preparados mostraron un excelente comportamiento electroquímico, liberando altos valores de capacidad específica, 2500 mAh/g_{Si} a densidades de corriente elevadas, 500 mA/g_{Si}, y buena retención de capacidad. Al contrario, el comportamiento mostrado por una mezcla simple de nanopartículas de silicio y nanofibras de carbón fue considerablemente peor, con una abrupta caída de la capacidad durante el ciclaje.

La mejora de las propiedades electroquímicas de los composites preparados se debe a la combinación de las propiedades de las nanopartículas Si/SiO_x y las propiedades texturales y morfológicas del carbón, que incrementan la conductividad electrónica del material y su capacidad para amortiguar los cambios de volumen de las partículas de silicio durante los procesos de inserción y desinserción del litio.

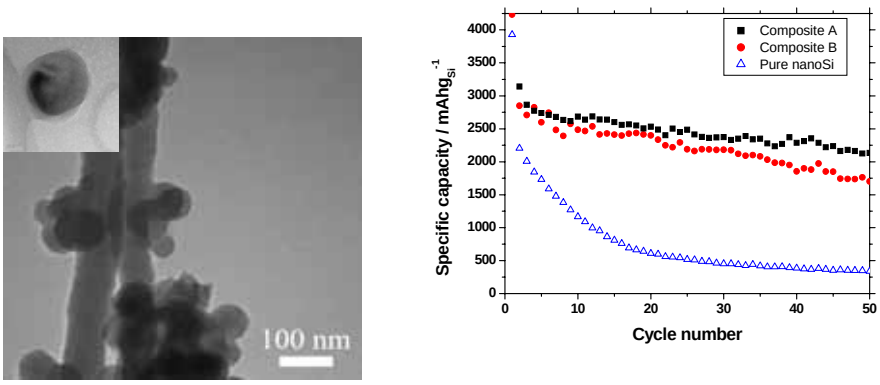


Figura 1: (izq.) Imagen TEM del composite Si/SiOx/C. Inset: detalle de una de las partículas nanométricas ancladas a las fibras de C. (dcha) Capacidades específicas liberadas por los composites A y B.

[1] http:/Panasonic.co.jp/corp/news/oficial.data/data.dir/en091225-3/en091225-3.html
[2] Arrebola, J. C.; Caballero, A.; Gómez-Cámer, J. L.; Hernán, L.; Morales, J.; Sánchez, L. *Electrochem. Commun.*, **2009**, *11*, 1061.

NANO-ALAMBRES DE DIOXIDO DE MANGANESO COMO MATERIAL ELECTROACTIVO EN SUPERCONDENSADORES

O. Vargas, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales
Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Universidad de Córdoba, Edificio Marie Curie, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba, España.
**iq1hepal@uco.es.*

El descubrimiento de la alta pseudo-capacitancia que el RuO_2 exhibe en electrolitos acuosos (superior a $700Fg^{-1}$) ha impulsado la búsqueda de óxidos alternativos de metales de transición menos tóxicos y caros que el Ru.[4] A pesar de que tanto el Fe como el Mn son buenos candidatos para tal fin,[5] el hecho que el Mn posea más estados de oxidación (particularmente Mn^{3+} y Mn^{4+}) lo convierte en una opción más favorable en el desarrollo de materiales funcionales para supercondensadores.[6]

En este estudio se prepararon nano-alambres (Fig. 1a) de MnO_2 tipo birnesita, mediante reacción directa de $NaMnO_4$ con etanol en condiciones hidrotermales. La presión de la bomba hidrotermal determinó el cambio de la morfología del óxido laminar: a menor presión se obtuvieron partículas con forma de nano-hojuelas (Fig. 1b). Los nano-alambres tienen de 10 a 20 nm de ancho y varios micrómetros de largo. De acuerdo a su difractograma de rayos X (DRX) los nano-alambres son poco cristalinos. La gran intensidad de la reflexión del plano (100), poco común en estos materiales, se asignó al crecimiento unidimensional de las partículas en esa dirección. Por el contrario, el DRX de las nano-hojuelas muestra una alta cristalinidad de las partículas, debido a su crecimiento en dos dimensiones.

Se evaluaron las propiedades electroquímicas de ambos materiales en disolución acuosa de Na_2SO_4 0.5M, mediante voltametría cíclica y pruebas de carga-descarga en régimen galvanostático en celdas de dos y tres electrodos. Los nano-alambres exhiben un comportamiento capacitivo ideal (Fig. 2a) y valores de capacitancia específica superiores a los de las nano-hojuelas (191 vs. $157Fg^{-1}$). La mejora en el desempeño exhibido por los nano-alambres puede ser asociada al alto desorden estructural y las tensiones de red provocadas por el crecimiento unidimensional, más que a su mayor área superficial.

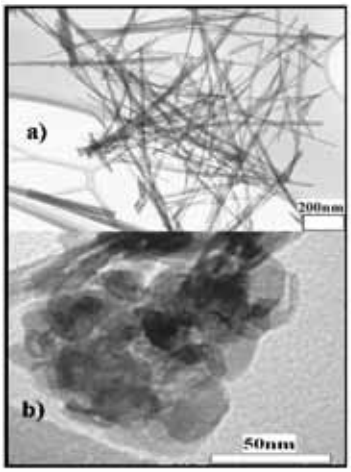


Figura 1. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para a) nano-alambres y b) nanohojuelas

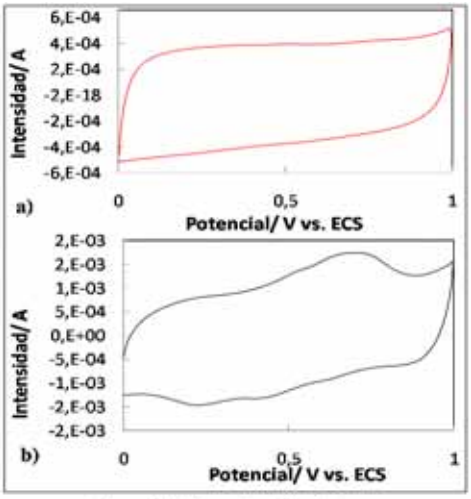


Figura 2. Voltametria ciclica de a) nano-alambres y b) nano hojuelas

Agradecimientos: Investigación financiada por MICINN (MAT2008-03160) y JA (FQM-175)

[1] J. P. Zheng, P. J. Cygan, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc*. **1995,** 142, 2699
[2] S. L. Kuo, N. L. Wu, *Electrochem. Solid State Lett.* **2005,** *8*, A495
[3] H. Y. Lee, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem*. **1999**, *144*, 220

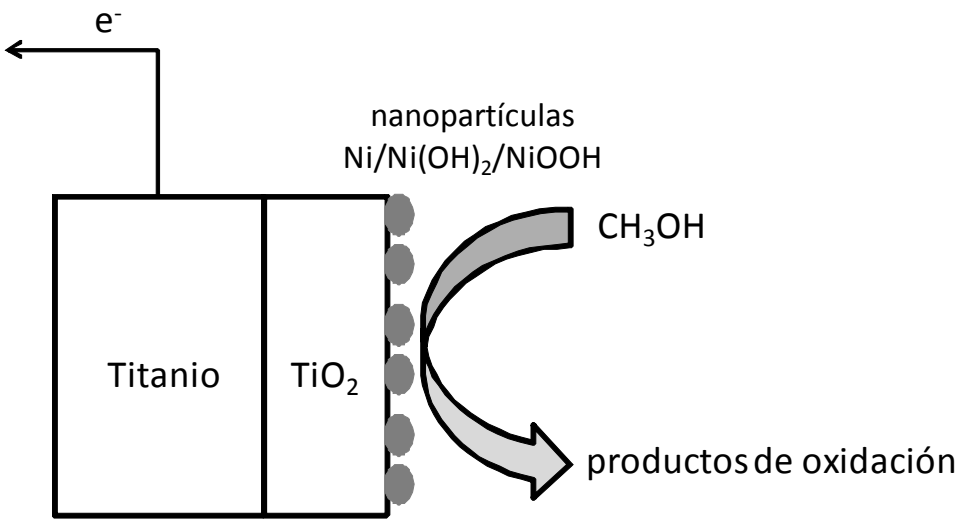
NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL PARA LA ELECTROOXIDACIÓN DE ALCOHOLES EN PILAS DE COMBUSTIBLE

Ricardo Alcántara Román
Laboratorio de Química Inorgánica. Universidad de Córdoba. Campus de Rabanales, Edificio C3. 14071 Córdoba (España)

Iq2alror@uco.es

Las pilas de combustible convierten energía química en energía eléctrica mediante la oxidación de moléculas pequeñas como hidrógeno, metanol y etanol. Los alcoholes de bajo peso molecular son más fáciles de almacenar que el hidrógeno, y pueden ser un recurso renovable (bioetanol). Para lograr la oxidación de estas moléculas a una velocidad adecuada es necesario utilizar catalizadores en los electrodos. Las partículas de tamaño muy pequeño suelen ser electrocatalizadores más eficientes que las partículas mayores. Las nanopartículas de platino, o de metales de la mena del platino, suelen usarse en pilas de combustible. Debido a la escasa abundancia y coste elevado de estos metales, es conveniente la sustitución del platino por otros elementos. Entre los elementos más prometedores, destaca el níquel.

En este trabajo se ha electrodepositado níquel sobre una lámina de titanio previamente anodizado. Como contraelectrodo se ha utilizado Pt, y como electrodo de referencia Ag/AgCl Las propiedades electrocatalíticas para la oxidación del metanol se han evaluado realizando experiencias de voltametría cíclica en un instrumento Autolab PGSAT12. Al aumentar el tiempo de electrodeposición del níquel sobre la lámina de titanio desde 0 hasta 5 minutos, se observa un aumento de la corriente resultante de la oxidación del metanol por el níquel (III).



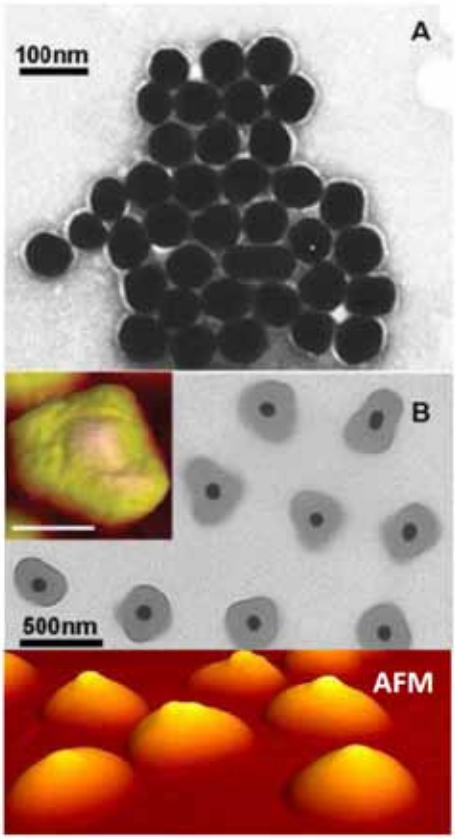
Agradecimientos.
R.A. agradece la financiación recibida del Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto CTQ2008-03192) y la ayuda prestada por G.O.J. y J.L.T..

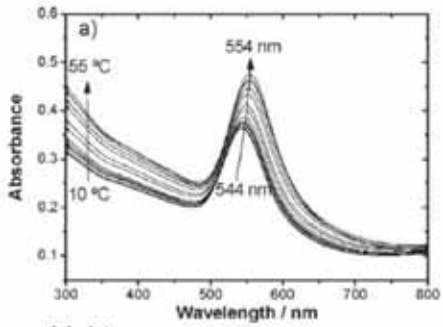
SWELLING, STRUCTURE AND HYBRID NANOGEL PARTICLES

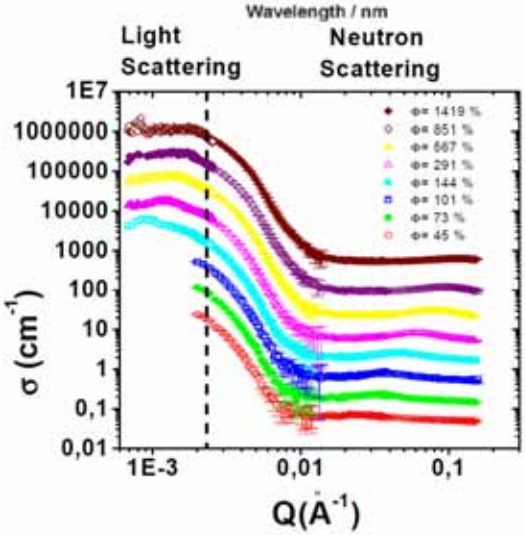
Rafael Contreras Cáceres, Benjamín Sierra Martín, Antonio Fernández Barbero

Group of Complex Fluids Physics, Department of Applied Physics,
University of Almería, 04120-Almería, Spain

Different aspects about the swelling of individual nanogel particles are revised: thermodynamics, microscopic structure, colloidal aggregation, solvent confinement,..., as well as discontinuous transitions. The structure of dense colloidal suspensions containing nanogel particles will be discussed. Finally, the properties of different material are combined to design and fabricate hybrid nanoparticles with modulated response.







[1]Serrano Ruiz, M.; Romerosa, A.; Sierra-Martin.; Fernández-Barbero, A. ANGEWANDTE. CHEMIE. INT. ED., **2008**, 47, 8665.
[2]Contreras-Cáceres, R; ...; Fernández-Barbero, A; Liz-Marzan, L, ADVANCED MATERIALS, **2008**, 20, 1666.
[3]Contreras-Cáceres, R; ...; Fernández-Barbero, A; Liz-Marzan, L, ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, **2009**, 19, 1.
[4]López Cabarcos, E.; Rubio Retama, J..;Frick B.; Seydel, T.; Fernández-Barbero, A.; MACROMOLECULES, **2008**, 41, 4739.

Acknowledgements: Financial support from Project MAT2010-17858, Andalucian Excellence Projects FQM-02353 and FQM-230-2010, FEDER program and EU-COST Action D43.

ABSORCIÓN Y TRASLOCACIÓN A LA PARTE AÉREA DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS A TRAVÉS DE LA RAÍZ DE DIFERENTES CULTIVOS

Zuny Cifuentes[a], Laura Custardoy[b,c,d], Jesús M. de la Fuente[d], Clara Marquina[b,c], M. Ricardo Ibarra[c,d], Diego Rubiales[e], Alejandro Pérez de Luque[a]

[a] *IFAPA, Centro Alameda del Obispo, Área de Mejora y Biotecnología, Avda. Menédez Pidal s/n, Apdo. 3092, Córdoba, 14080 Spain.*

[b] *Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), CSIC-Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, Zaragoza, 50009 Spain.*

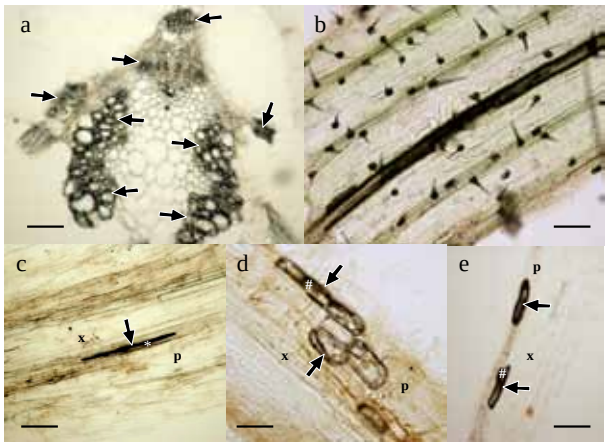
[c] *Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, Zaragoza, 50009 Spain.*

[d] *Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, Campus Rio Ebro, Edificio i+d+i, Mariano Esquillor s/n. Zaragoza, 50018 Spain.*

[e] *CSIC, Instituto de Agricultura Sostenible, Alameda del Obispo s/n, Apdo. 4084, Córdoba, 14080 Spain.*

bb2pelua@uco.es

El desarrollo de nanodispositivos para agricultura e investigación vegetal permitirá nuevas aplicaciones, que variarán desde nuevos tratamientos con agroquímicos hasta la aplicación de ácidos nucleicos en zonas específicas para transformación genética.[7] Sin embargo, todavía hay un largo camino que recorrer hasta que tales dispositivos puedan ser usados ampliamente. Su comportamiento dentro de las plantas aún no se conoce con exactitud, y sus posibles efectos tóxicos, bien sobre las plantas expuestas directamente a ellos o sobre los animales y personas en caso de que se introduzcan en la cadena trófica, son desconocidos. En este trabajo mostramos cómo nanopartículas magnéticas recubiertas de carbono para formar un fluido biocompatible (bioferrofluido) pueden penetrar fácilmente a través de la raíz de cuatro especies de plantas cultivadas (guisante, girasol, tomate y trigo). Las partículas alcanzan el cilindro vasular, se mueven utilizando la corriente de transpiración en el xilema y se distribuyen por la parte aérea de las plantas en menos de 24 horas. Se detectó una fuerte acumulación de nanopartículas en tricomas de hojas de trigo, lo que sugiere una posible vía de excreción/detoxificación. Este tipo de estudios presentan gran interés de cara a dilucidar el movimiento y acumulación de nanopartículas en tejidos vegetales para desarrollar futuras aplicaciones en campo o laboratorio.



[7] González-Melendi, P.; Fernández-Pacheco, R.; Coronado, M. J.; Corredor, E.; Testillano, P. S.; Risueño, M. C.; Marquina, C.; Ibarra, M. R.; Rubiales, D.; Pérez-de-Luque, A. *Annals of Botany*, **2008**, 101, 187.

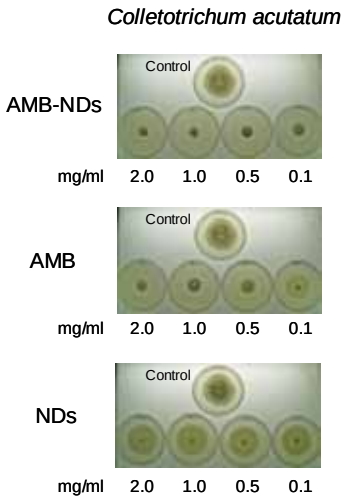
USO DE NANODISCOS DE ANFOTERICINA B (AMB-NDs) PARA EL TRATAMIENTO DE ENFERMEDADES FÚNGICAS EN PLANTAS

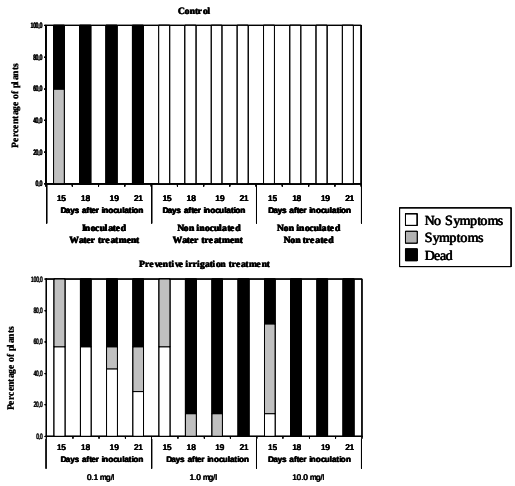
Alejandro Pérez de Luque[a], Zuny Cifuentes[a], Jennifer A. Beckstead[b], Robert O. Ryan[b]
[a] *IFAPA, Centro Alameda del Obispo, Área de Mejora y Biotecnología, Avda. Menédez Pidal s/n, Apdo. 3092, Córdoba, 14080 Spain.*
[b] *Children's Hospital Oakland Research Institute, 5700 Martin Luther King Jr Way, Oakland, CA 94609, USA.*
bb2pelua@uco.es

El desarrollo de nanodispositivos que actúen como transportadores de sustancias abre la posibilidad de usar compuestos químicos desarrollados con otros propósitos (drogas antifúngicas o antibióticos) para su empleo en agricultura.[8] La anfotericina B (AMB), un fármaco perteneciente a la familia de los antimicóticos poliénicos, podría utilizarse contra hongos fitopatógenos. Una nueva formulación introduciendo el fármaco en nanodiscos (NDs) aumenta su solubilización y lo proteje de daños externos.[9] La efectividad del complejo AMB-NDs ha sido testada frente a varios hongos fitopatógenos *in vitro* y sobre plantas vivas infectadas (garbanzo y trigo).

El complejo AMB-NDs aumentó la sensibilidad de la mayoría de los hongos al antimicótico *in vitro*, comparado con los tratamientos de AMB libre. Dicha sensibilidad varía dependiendo de la especie fúngica e incluso con la forma especial del hongo. Solamente el crecimiento de *Phytophthora cinnanomi*, previamente identificado como insensible a otros antimicóticos poliénicos,[10] permaneció inalterado a las dosis ensayadas. Se obtuvieron algunos efectos positivos frente a los síntomas de la fusariosis vascular con AMB-NDs aplicados en garbanzo, mientras que los resultados en el caso de la roya del trigo fueron variables y dependientes de la especie de trigo y el tipo de tratamiento.

Los resultados confirman que utilizar NDs como el método de formulación de AMB aumenta su efectividad frente a hongos fitopatógenos in vitro, y abre la posibilidad de su uso con plantas infectadas.



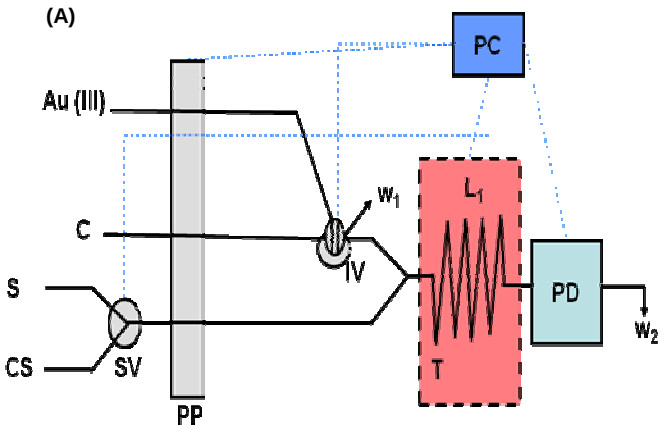


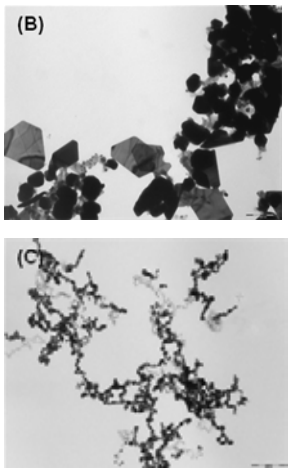
[8] Pérez-de-Luque, A. ; Rubiales, D. *Pest Management Science*, **2009**, 65, 540.
[9] Tufteland, M. L.; Selitrennikoff, C. P.; Ryan, R. O. *Pest Management Science*, **2009**, 65, 624.
[10] Tsao, P. H.; Ocana, G. *Nature*, **1969**, 223, 636.

PHOTOMETRIC DETERMINATION OF THIOGLYCOLIC ACID IN COSMETICS BY USING A STOPPED-FLOW REVERSE FLOW-INJECTION SYSTEM AND THE FORMATION OF GOLD NANOPARTICLES

Marina Sierra-Rodero, Juan Manuel Fernández-Romero, Agustina Gómez-Hens
Department of Analytical Chemistry, Marie Curie Annex Building, Campus of Rabanales, University of Córdoba, E-14071-Córdoba, Spain. Phone: 34-957218645, Fax: 34-957218644
e-mail: q22sirom@uco.es, web site: *http://www.uco.es/investiga/grupos/FQM-303*

The positive effect of thiol compounds as reducing agents in the synthesis of gold nanoparticles (AuNPs) in the presence of a micellar medium of Triton X-100 (TX-100) has been photometrically studied using a reverse flow-injection system which operates in the stopped-flow mode (SF-rFIA) (Figure A). The reaction of synthesis consists on the injection of tetrachloroauric acid ($HAuCl_4$) in a mixture of the thiol and the surfactant. The reaction plug is stopped in a thermostatic bath at 90 ºC during 4 minutes and then is translated to the photometer where the signal is measured at λ=540 nm. The analytical usefulness of this new system has been assessed by its application to the determination of thioglycolic acid (TGA), which was chosen as analyte model.





Figures B and C depict the TEM images obtained for the mixture of $HAuCl_4$ and TGA in the absence and in the presence of TX-100 respectively. Figure B shows the formation of irregular polyhedral metallic clusters with a wide range of sizes, estimated between 60 and 300 nm. However the TEM image obtained in the presence of TGA and TX-100 shows the formation of spherical AuNPs with sizes in the range 10–40 nm.

The formation of AuNPs increases in a linear mode with the concentration of TGA. The dynamic range of the calibration graph was 5.97 - 80 µmol L^{-1}, and the detection limit was 1.73 µmol L^{-1}. Other thiol compounds (cysteine, N-acetylcysteine and homocysteine) and related compounds (methionine and homocystine) gave similar results, but gluthatione did not give any signal. The precision of the method, expressed as relative standard deviation, ranged between 1.5 and 2.3 %. The method was applied to the determination of TGA in several cosmetic samples with acceptable recoveries in all instances, which ranged between 90.32 and 101.46 %.

A NOVEL SILVER-QUANTUM DOTS "SPONGE" NANOCOMPOSITE AS SERS-ACTIVE SUBSTRATE

Carolina Carrillo-Carrión[a,b], **Bartolomé M. Simonet**[b], **Miguel Valcárcel**[b], **Bernhard Lendl**[a] [a]
Institute of Chemical Technologies and Analytics, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9/164AC, A-1060 Vienna, Austria. Bernhard.Lendl@tuwien.ac.at
[b] *Department of Analytical Chemistry, Campus of Rabanales (Anex-C3), University of Cordoba, E-14071 Cordoba, Spain. qa2sisub@uco.es*

This work reports the evolution of a new class of composite, Silver-Quantum Dots (Ag-QD) structures for surface enhanced Raman scattering (SERS) study. The use of QDs as reducing agent to produce silver colloid suspension as SERS substrate has not been reported yet. Here, the new Ag-QD SERS-active substrates with high enhancement were prepared by an *in situ* reduction method using CdSe/ZnS QDs as reducing agent of the Ag(I) ions to Ag(0). Besides acting as reductant the QDs are incorporated into the structure resulting in Ag-QD composites. The synthesized Ag-QD colloid has been characterized by UV-vis spectrometry, scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX), electron diffraction, and SERS. A surprising finding is the particular sponge-like morphology of the new synthesized material which provides a high density of "*hot spots*". They have been found to be highly efficient for SERS, even it enables the detection of a selected dye molecule down to single molecular level. Moreover, the SERS activity of these colloids was tested using various analytes and compared with those exhibited by the Leopold-Lendl silver colloid. Additionally, the new Ag-QD (compared to the common Ag colloid) establishes a relationship between the morphology (size, shape and spacing between particles) on the enhancement of SERS spectra, which provides further insight into the enhancement mechanism of SERS.

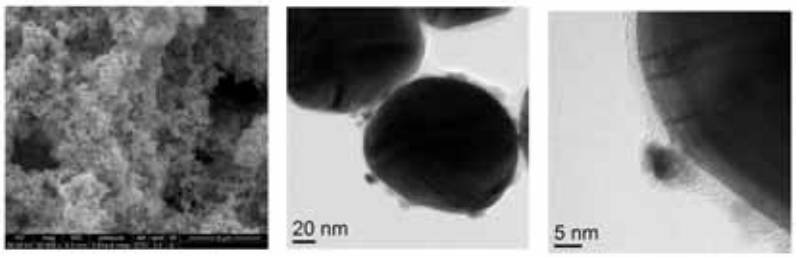


Figure 1. SEM and HTEM micrographs of the synthesized Ag-QD composite.

Assessment of the silver-colloid-QD dispersion using rhodamine-6-G showed that the SERS enhanced signal was stable with time, which is important for quantification of SERS results. Additionally, where very low concentrations of rhodamine-6-G were used the periodicity of the SERS signal intensities obtained indicates that single molecule detection is achievable (Fig. 2).

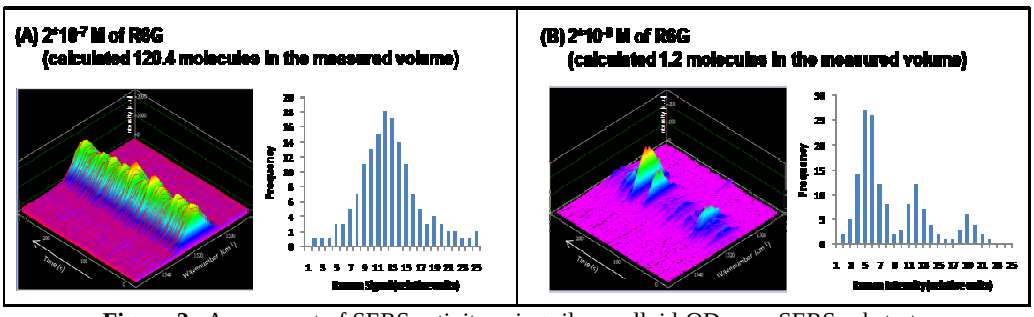


Figure 2. Assessment of SERS activity using silver colloid-QDs as a SERS substrate.

PROPIEDADES SORBENTES DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONO: NANOTUBOS, NANOCONOS Y NANOCUERNOS

Juan Manuel Jiménez-Soto, Soledad Cárdenas, Miguel Valcárcel
Departamento de Química Analítica. Universidad de Córdoba
Edificio Anexo Marie Curie, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba, España
Tlf/Fax: +34 957 218616, e-mail: a22jisoj@uco.esiación y direcciones (Arial 9, cursiva).

La Nanociencia y Nanotecnología Analíticas se han consolidado como una de las principales áreas de interés de la Química. En su continuo desarrollo se han descubierto nuevas nanoestructuras, así como nuevas propiedades y aplicaciones de las mismas. En esta comunicación se comparan las propiedades sorbentes y aplicaciones de tres nanoestructuras de carbono: nanotubos, nanoconos y nanocuernos.

Los nanotubos de carbono pueden ser considerados como nanomateriales huecos constituidos a partir de una lámina de grafeno. Estos nanomateriales están caracterizados por una elevada área superficial y unas excelentes propiedades químicas, eléctricas y mecánicas.

Por otro lado, los nanoconos de carbono son una forma intermedia entre una lámina de grafeno y un fulereno. Estas nanoestructuras adquieren una forma cónica con un vértice cuyo ángulo varía en función del número de pentágonos que contenga dicho vértice. Esos anillos pentagonales hacen que la densidad electrónica del nanocono esté concentrada en su vértice, afectando de este modo a la estructura sp^2 del carbono.

Por último, cabe destacar los nanocuernos de carbono como una nueva clase de material relacionado con los nanotubos, pero con un matiz estructural, ya que los nanocuernos están compuestos por un cilindro hueco con un diámetro constante de 2 nm, una longitud entre los 30 y los 50 nm, y la terminación de dicho cilindro se hace mediante un cerramiento con forma cónica. Los nanocuernos de carbono forman fácilmente unos agregados altamente estables, los cuales han sido identificados como una estructura con forma de dalia. Estos agregados proporcionan a la estructura una alta porosidad y una elevada área superficial, y es por ello por lo que dicha nanoestructura presenta una alta afinidad por los compuestos orgánicos, obteniéndose con ella una gran capacidad sorbente sobre los mismos.

La capacidad sorbente de estas tres nanoparticulas está afectada fundamentalmente por tres variables. (i) la densidad electrónica en la superficie de las nanoestructuras, la cual es homogénea en el caso de los nanotubos, mientras que los nanocuernos y los nanoconos muestran una alta concentración de electrones en sus vértices debido a su estructura cónica; (ii) la tendencia a formar agregados y la estabilidad de los mismos, siendo los agregados de nanocuernos los más estables, seguidos por los nanotubos de carbono; y (iii) las impurezas en el material puro, así como los cambios en la superficie después de haber sido sometidos a un tratamiento químico o térmico.

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS CON MÚLTIPLES FUNCIONALIDADES

Manuel Cano, Karima Ouadahi, Emmanuel Allard, Chantal Larpent.
Group of Reactivity and Catalysis, UMR CNRS 8180, Institut Lavoisier, Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines. 45 avenue de Etats-Units. 78035 Versailles Cedex. France.

La posibilidad de combinar simultáneamente diferentes tipos de materiales funcionales dentro de una única nanoestructura ofrece una nueva vía, de gran potencial, para incrementar la eficiencia y versatilidad de los nanomateriales en sus numerosas aplicaciones en biología[1]. En este sentido las nanopartículas (NPs) híbridas magneto-fluorescentes son especialmente interesantes, ya que permiten su manipulación física mediante un campo magnético externo o una mejora importante del contraste en las imágenes obtenidas por resonancia magnética (IRM)[2] y además pueden ser empleadas como marcadores fluorescentes, brillantes y estables. De ahí su gran potencial de aplicación en nanomedicina, tanto en pruebas de diagnóstico como en el desarrollo de materiales terapéuticos[3].

El objetivo de este trabajo es la obtención una nueva nanopartícula híbrida mediante la combinación de dos tipos de NPs, una magnética-inorgánica (NP-Fe_3O_4) y otra poliméricafluorescente-orgánica (Nanolatex, NL). Para ello, se comenzó sintetizando la NP-Fe_3O_4 [4]. A continuación, la NP-Fe_3O_4 fue sometida a un proceso de funcionalización en dos pasos, primero con dopamina y después el producto obtenido se hizo reaccionar vía grupo amino con N,N´-Bis(acriloil)cistamina. El seguimiento de la funcionalización se realizó mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR) y análisis termogravimétrico (ATG). Por otro lado, se llevó a cabo una polimerización de monómeros hidrofóbicos mediante una microemulsión de aceite/agua dando lugar a una suspensión acuosa de NL de Poliestireno clorofenilofuncionalizada (NL_{Cl}), la cual sería sometida posteriormente a una postfuncionalización con una poliamina (DAB1) $(NL_{NH2})_5$. La composición química de los polímeros se obtuvo mediante análisis elemental (AE), permitiendo evaluar su contenido en halógenos y en aminas respectivamente. Luego, se llevó a cabo la encapsulación de un colorante fluorescente (el 1,9-difenilantraceno, DFA) en la NL_{NH2} y para comprobar su contenido en DPA (DPA_{20}@ NL_{NH2}) se empleó la espectroscopias de absorción y emisión ultravioleta-visible. Finalmente, una vez sintetizadas y funcionalizadas ambos tipos de NPs, se hicieron reaccionar en un exceso de DPA@NL_{NH2} para la formación de una NP híbrida, con núcleo magnético y superficie fluorescente. El seguimiento de dicha reacción se realizó mediante: AE y ATG para estimar la cantidad enlazada de DPA_{20}@NL_{NH2} a cada NP-Fe_3O_4 y quasy-elastic light scattering (QELS) para la medida del tamaño de la NP híbrida obtenida. Actualmente se continúa trabajando en una mejor caracterización de dicha NP y en sus posibles aplicaciones en nanomedicina.

Agradecimientos

A la Fundación Progreso y Salud de la Consejería de Salud de la Junta de Andalucía por la concesión y financiación de esta Beca de Perfeccionamiento Postdoctoral en Nanomedicina 2010-2012 (Ref. 0399). Al igual que al CNRS y a la Universidad de Versalles por su financiación.

---

1 Quarta, A.; Di Corato, R.; Manna, L.; Ragussa, A. *IEEE Trans. Nanobioscience* **2007**, *6*, 298.
2 Gao, J. H.; Zhang, W.; Huang, P. B.; Zhang, B. ; Xu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3710.
3 Mulder, W. J. M.; Griffioen, A. W.; Strijkers, G. J.; Cormode, D. P. *Nanomedicine* **2007**, *2*, 307.
4 Polshettiwar, V.; Baruwati, B.; Varma, R. S. *Green Chem.* **2009**, *11*, 127.
5 Allard, E.; Larpent C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6206; Larpent, C.; Cannizzo, C.; Delgado, A.; Gouanvé, F.; Sanghvi, P.; Gaillard, C.; Bacquet, G. *Small* **2008**, *4*, 833.

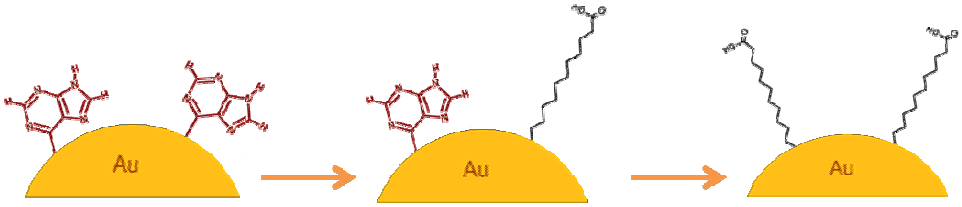
INTERCAMBIO DE LIGANDO EN NANOPARTICULAS DE Au PROTEGIDAS POR MONOCAPAS DE MERCAPTOPURINA

Encarnación Reyes, Manuel Blázquez, Teresa Pineda, Rafael Madueño

Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales 14014 Córdoba

rafael.madueno@uco.es

La amplia variabilidad estructural de los compuestos orgánicos los hace materiales atractivos desde el punto de vista funcional en el campo de la química de materiales. Uno de los objetivos principales de la Nanotecnología en la actualidad es ligar la flexibilidad de los compuestos orgánicos con los materiales inorgánicos más tradicionales para crear, de esta manera, estructuras híbridas orgánica/inorgánica con nuevas propiedades, en particular, nanoclústeres metálicas protegidas por monocapa (MPCs). Ya que estas nanopartículas están protegidas por capas de ligando, un valor añadido a estos sistemas es la capacidad de alterar la química de la capa protectora. Esto se ha llevado a cabo mediante diferentes aproximaciones, siendo el intercambio del ligando protector con otro que posea una funcionalidad diferente (Esquema), una de las más utilizadas.[1]



Esquema

En este trabajo se ha llevado a cabo el intercambio de moléculas de 6-mercaptopurina (6MP) que componen la capa protectora de nanopartículas de Au (6MP-MPCs) por moléculas de ácido 11-mercaptoundecanoico (MUA) y 11-mercaptoundecanol (MUOH). Los 6MP-MPCs sintetizados en nuestro laboratorio poseen un diámetro de 2.4 nm y presentan un alto grado de monodispersidad y son solubles en disolventes polares.[2, 3]

La reacción de intercambio se monitoriza mediante espectroscopia UV-visible y tiene lugar en un tiempo muy corto, lo que contrasta con lo observado en otras reacciones de intercambio.[4] Los productos finales 6MP-MUA- o 6MP-MUOH-MPCs que se obtienen de las diferentes relaciones de intercambio ligando/clúster metálico se caracterizan mediante espectroscopia FT-IR, obteniéndose que para altas concentraciones de MUA y MUOH el intercambio de 6MP es completo. Se observa que la velocidad de intercambio disminuye a medida que el tamaño del clúster aumenta, llegando a hacerse muy lenta en superficies 2D. Se concluye que la presencia de defectos en la monocapa provocados por la mayor relación de sitios de anclaje en vértices y aristas es responsable de la facilidad del intercambio de ligando en las nanopartículas de menor tamaño.

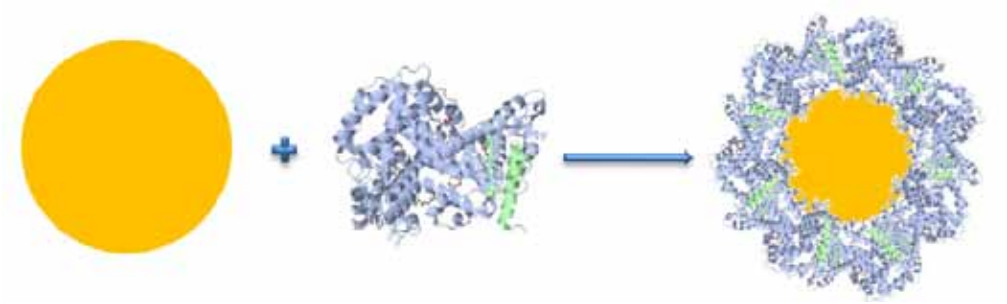
1. Caragheorgheopol, A.; Chechik, V., *PCCP* **2008,** 10, 5029.
2. Viudez, A.J.; Madueno, R.; Blazquez, M.; Pineda, T., *J. Phys. Chem. C* **2009,** 113, 5186.
3. Reyes, E.; Madueno, R.; Blazquez, M.; Pineda, T., *J. Phys. Chem. C* **2010,** 114, 15955.
4. Dass, A.; Holt, K.; Parker, J. F.; Feldberg, S. W.; Murray, R. W., *J. Phys. Chem. C* **2008,** 112, 20276.

FORMACIÓN DE BIOCONJUGADOS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO CON LA PROTEINA ALBÚMINA.

Rafael Madueño, Manuel Blázquez, Teresa Pineda, Fernando Cañaveras[b]
Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Ed. Marie Curie 2ª Planta
Campus de Rabanales, Universidad de Córdoba
q32carof@uco.es.

La creación de bioconjugados capaces de buscar e interaccionar con células específicas *in vivo*, atravesar membranas celulares y nucleares y liberar y distribuir fármacos es un objetivo principal en el campo de la Farmacología, Fisiología y Medicina. En este sentido, la conjugación de nanopartículas de oro con proteínas, no solo da lugar a la estabilización del sistema sino que introduce funciones biocompatibles en estas nanopartículas para que puedan utilizarse en otros tipos de interacciones o acoplamientos biológicos.[1, 2] Sin embargo, en la mayoría de los casos, la proteína sufre cambios estructurales al interaccionar con la superficie de la nanopartícula en el bioconjugado.[3] Estos cambios en la estructura y función pueden tener efectos importantes en las aplicaciones ya que los cambios conformacionales de la proteína conjugada pueden significar la pérdida de actividad biológica o la activación de la respuesta inmune.

En el presente trabajo se ha llevado a cabo un estudio de la interacción de nanopartículas de oro protegidas por monocapas de diferente naturaleza con la proteína albúmina humana (HSA), con el objeto de formar bioconjugados (Esquema).



Esquema

Se ha encontrado que la interacción de HSA con la superficie de la nanopartícula proporciona una mayor estabilidad frente a la agregación en presencia de elevada concentración salina, en contraste con lo que ocurre en ausencia de proteína donde las nanopartículas sufren un proceso de floculación en las condiciones experimentales que corresponden al medio biológico. Se ha determinado la concentración crítica de floculación que corresponde a un recubrimiento mayor que una monocapa completa en el caso más favorable.

La magnitud de la interacción proteína-nanopartícula en el bioconjugado se ha determinado mediante espectroscopía de fluorescencia tomando ventaja del proceso de quenching de la fluorescencia intrínseca de la proteína que tiene lugar al formarse el complejo. Al mismo tiempo, se han obtenido conclusiones sobre los cambios estructurales que se producen en la proteína después de la interacción.

1. Katz, E.; Willner, I., *Angew. Chem.* **2004,** 43, 6042-6108.
2. Katz, E.; Willner, I., *Chemphyschem* **2004,** 5, 1084-104.
3. Shang, L.; Wang, Y. Z.; Jiang, J. G.; Dong, S. J., *Langmuir* **2007,** 23, 2714-2721.

LANGMUIR MONOLAYERS AS SMART TOOLS FOR STUDYING PHYSICAL INTERACTIONS

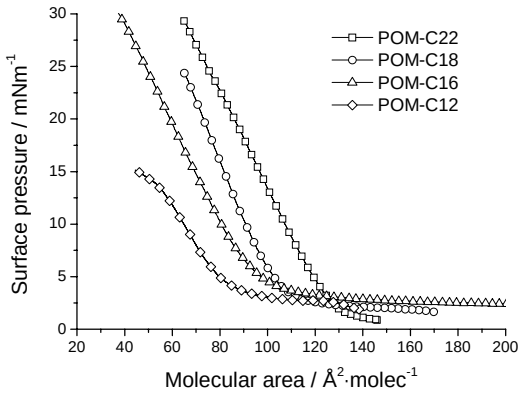
J. J. Giner-Casares[a,b], **G. Brezesinski**[b], **H. Möhwald**[b]
[a]*Department of Physical Chemistry and Applied Thermodynamics, University of Cordoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Córdoba, Spain E-14014.*
[b]*Interfaces Department, Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Science Park Golm, 14476, Potsdam, Germany.*
jjginer@uco.es

Langmuir monolayers are regarded as a classical topic within Colloid and Interface science.[1] As a simple physical system, Langmuir monolayers offer the possibility of modeling different interactions at the air/water interface. To this point, lipid monolayers have been widely used for biophysical studies on a physical chemistry perspective.[2]

"Classical" surfactants, such as fatty acids or phospholipids, have been extensively studied since the 70´s. With the development of new surface analysis techniques for in situ research, e. g., Brewster Angle Microscopy, as well as UV-vis and IR reflection spectroscopy in the early decade of 1990, new information could be achieved.

In the present situation, Langmuir technique may offer new answers for questions arising from Biophysics and Nanotechnology. The use of biologically relevant lipid monolayers in combination with complex biomolecules, such as proteins or DNA, is expected to offer new insights on molecular mechanisms. New steps on Nanotechnology have been made regarding the use of non-standard surface active molecule at the air/water interface, such as nanoparticles or colloidal particles.

In this communication, new polyoxometalate surfactants Langmuir monolayers are presented as an example of new materials for monolayer buildings. Additionally, the effect of ions in a model antimicrobial peptide is discussed.



[1] I. Langmuir, I. *J. Amer. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848.
[2] G. Brezesinski, H. Möhwald. *Adv. Coll. Int. Sci.* **2003**, *100*, 563.
[3] S. Landsmann, C. Lizandara-Pueyo, S. Polarz. *J. Amer. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5315.

THEORETICAL DESCRIPTION OF THE MOLECULAR FOOPRINT OF SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS OF GOLD NANOPARTICLES AND SURFACES

A. Jiménez[a], A. Sarsa[a], M. Blázquez[b], T. Pineda[b]
[a]*Departamento de Física, Campus de Rabanales, Edif.. C2, Universidad de Córdoba. 14071 Córdoba*
[b]*Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Campus de Rabanales, Edif. C3, Universidad de Córdoba, 14071-Córdoba.*

In the study of self-assembled monolayes at the nanoscale, the footprint plays a very important role, at both theoretical and experimental sides as well as for possible technical applications. This magnitude is gives the surface occupied per molecule. In this work, this magnitude is calculated theoretically for a self-assembled monolares of alkanethiol molecules on gold surfaces. Two-dimensional surfaces and spherical nanoparticles are considered in the calculations. The footprint is determined by calculating the surface tension in the simulations. The surface tension is obtained starting from its thermodynamics definition and working in the canonical ensemble. The dependence of the results on the molecular length and the surface curvature are discussed. A simple theoretical model is developed for the molecular coverage as a function of the nanoparticle radius. The results are compared with the experimental results obtaining a very good agreement.

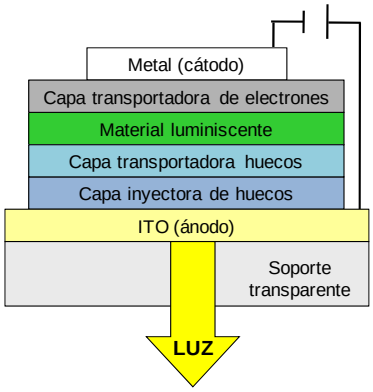
DIODOS ORGÁNICOS EMISORES DE LUZ: ESTRATEGIAS PARA LA OPTIMIZACIÓN DE DISPOSITIVOS Y LA OBTENCIÓN DE UN OLED BLANCO

Marta Pérez-Morales[a], Cristina Roldán-Carmona[a], Henk Bolink[b], Mike C. Petty[c], Maria T. Martín-Romero[a] y Luis Camacho[a]

[a]*Dpto.Química Física y Termodinámica Aplicada, Campus de Rabanales, Universidad de Córdoba.*
[b]*Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia.*

[c]*School of Engineering, University of Durham (Reino Unido).*

Los Diodos Orgánicos Emisores de Luz (OLEDs) están siendo, desde su descubrimiento en la década de los 80, objeto de un fuerte interés no sólo por parte de la comunidad científica, sino también del mercado tecnológico actual.[1] En concreto, el diseño de nuevos materiales funcionales, y la obtención de dispositivos altamente eficaces y con estructuras sencillas, que sean fácilmente procesables y exportables al mercado.



Esta comunicación resume los resultados obtenidos por nuestro grupo en el campo de los dispositivos electroluminiscentes, en dos investigaciones llevadas a cabo de forma paralela pero con dos finalidades muy distintas. En primer lugar, se han trabajado diversas estrategias para la mejora global de un dispositivo OLED azul electrofosforescente),[2] entre ellas la variación del espesor de la capa luminiscente, el empleo de nuevos cátodos alternativos, el uso de polímeros de diferente conductividad como inyectores de huecos, y la inserción de diferentes materiales transportadores de electrones. Las diferentes modificaciones introducidas paso a paso en el dispositivo inicial conducen a una mejora paulatina en las propiedades del OLED, obteniendo finalmente un dispositivo de alta luminiscencia y eficacia. En segundo lugar, se ha conseguido un OLED que emite luz blanca.[3] Para ello, se han mezclado en una sola capa emisora dos compuestos luminiscentes: un emisor azul y uno amarillo (un polímero y un complejo de iridio). La mezcla del color azul y amarillo está basada en los diagramas CIE, es decir, debe haber una proporción de mezcla de ambos compuestos que genere luz blanca. Sólo en el caso del complejo de iridio como emisor amarillo se ha obtenido luz blanca. Además, el rendimiento de este OLED se ha mejorado añadiendo en la misma película un transportador de electrones.

[1] *Organic Light-Emitting Devices: A Survey*; Springer-Verlag: New York, **2004**.
[2] Mathai, M. K.; Choong, V.; Choulis, S. A.; Krummacher, B.; So, F. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 243512.
[3] C.H. Chang, C.C. Chen, C.C. Wu, S.Y. Chang, J.Y. Hung, Y. Chi, *Organic Electronics*, **2010**, *11*, 266

O-23

IMPLICACIONES JURÍDICAS Y BIOÉTICAS DE LA NANOTECNOLOGÍA. ESPECIAL CONSIDERACIÓN AL MARCO NORMATIVO EUROPEO RELATIVO A LA NANOMEDICINA

Daniel García San José[b]
[b]*Profesor Titular de Derecho Internacional Público en la Universidad de Sevilla. Campus ramón y Cajal, Enramadilla 18-20, 41018, Sevilla. dagarcia@us.es*

Los conocimientos científicos en el campo de la nanotecnología y, en especial, en el ámbito de la nanomedicina están experimentando desarrollos de tal intensidad y a un ritmo tan vertiginoso, que resulta notorio el desfase normativo en la regulación de las implicaciones que para los seres humanos tienen tales desarrollos científico-técnicos.

No sólo el Derecho, también la Bioética se han visto sorprendidos por los avances en la nanociencia y la nanotecnología (llegando incluso a hablarse de la "nanoética") con aplicaciones en los ámbitos de la salud, el medio ambiente, la energía o la comunicación, pero también con eventuales riesgos para los seres humanos. Como se ha destacado en un reciente estudio, la principal causa de inquietud desde estos sectores jurídico y ético estriba en el hecho de que a escala nanométrica las propiedades de los materiales cambian con respecto a su escala macroscópica y se incrementan los riesgos de toxicidad y las dificultades de controlar la trazabilidad, la biocompatibilidad y la biodegradación de los materiales inertes y los nanoproductos en tratamientos clínicos, contextos laborales y de investigación y en el Medio Ambiente en general[12].

En esta comunicación se analizan diversas disposiciones normativas internacionales –como el artículo 25.2 del Acuerdo TRIPS (Trade Related Aspects of Intellectual Property Rights) cuya cláusula de moralidad permite a los Estados Partes impedir patentar invenciones que sean contrarias al orden público o la moral con vista a proteger la vida humana, animal o vegetal, o con el fin de evitar un grave detrimento del Medio Ambiente-, o el artículo 6.2 de la Directiva Europea 98/44/EC que, en idéntico sentido, recoge sin carácter exhaustivo ejemplos de exclusión de patentes sobre la base de la moral. Estas consideraciones son particularmente relevantes para presentar el marco europeo de referencia para los investigadores en nanotecnología y nanomedicina –a través de la Opinión del *European Group on Ethics in Science and New Technologies*[13] nº 21, de 17 de enero de 2007 titulada "On the Ethical Aspects of the Nanomedicine". En particular, se presenta la tesis de que del principio de precaución puede afectar a la patentabilidad de los resultados de la investigación en nanotecnología y nanomedicina del mismo modo que la cláusula de la moral ha afectado a la patentes de invenciones biomédicas que implican embriones humanos, hecho ya demostrado con la Decisión del Órgano Plenario de la Oficina Europea de Patentes, de 25 de noviembre de 2008, en el conocido como *caso WARF*[14].

Aportamos en esta comunicación unas conclusiones que, aunque provisionales por la naturaleza de las cosas, apuntan una solución desde el Bioderecho internacional a esta situación descrita[15].

---

[12] Buxó, M. J.; Casado, M. *Nanotecnología y Bioética Global*, Observatori de Bioètica i Dret, Barcelona, 2010, p. 26.
[13] http://ec.europa.eu/european_group_ethics/htm Este órgano depende de la Comisión Europea.
[14] La Decisión puede obtenerse en http://www.epo.org/topics/news/2008/20081127.html
[15] Ideas sobre las que llevo tiempo trabajando y en parte aparecen recogidas en *International Biolaw*, Laborum, 2010.

O-24

LA INFORMACIÓN SOBRE NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA EN LA PRENSA.

José Manuel Gómez y Méndez, Noelia García Estévez.
Director del Equipo de Investigación de Análisis y Técnica de la Información, Universidad de Sevilla, expertoper@us.es.
Investigadora. Universidad de Sevilla, noeliagarcia@us.es.

Los Medios de Comunicación Social marcan la vida ciudadana desde la inmediatez y sirven para fijar referentes de convivencia que estratifican la sociedad actual y a su vez logran la difusión temática a grandes escalas con incidencia directa en el receptor del mensaje según campos y áreas de coberturas periodísticas. Por mucho que se ha desarrollado durante el pasado siglo XX, la Radio y la Televisión, así como en el actual siglo XXI está iniciándose la introducción de nuevos canales o soportes informativos, el papel de la Prensa –como elemento impreso- no deja de obtener máximos cupos de atenciones en la difusión periodística.

Ante esa realidad mediática sería necesario conocer cómo en la Prensa se transmiten las informaciones sobre Nanociencia y Nanotecnología en el día a día de la vida. ¿Se especifica, se informa? ¿Qué se cuenta? Una delimitación del campo de atención periodística nos llevará al análisis del tratamiento de la información sobre este campo científico emergente y su temática, dentro del más riguroso estudio de las aplicaciones científicas de las mediciones periodísticas en el ámbito de las Ciencias Sociales.

Se intentarán obtener unos resultados que nos reflejen, dentro del periodo pautado de estudio, la realidad de una muestra de la configuración tanto del contenido como del continente periodístico sobre este campo de las ciencias. Y las conclusiones aportarán el grado de divulgación social que se obtiene informativamente.

NANO UCO

NANOUCO III
Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología
de Investigadores y Tecnólogos Andaluces

Posters

P-1

DETERMINATION OF ANTIOXIDANT ADDITIVES IN FOODSTUFFS BY DIRECT MEASUREMENT OF GOLD NANOPARTICLE FORMATION USING RESONANCE LIGHT SCATTERING DETECTION

A. Andreu-Navarro, J.M. Fernández-Romero, A. Gómez-Hens
Department of Analytical Chemistry
University of Córdoba
Campus of Rabanales
Annex to Marie Curie building
14071-Córdoba. Spain
E-mail: ga1gohea@uco.es
Web: http://www.uco.es/FQM-303/

The capability of antioxidant compounds to reduce gold(III) to gold nanoparticles (AuNPs) has been kinetically studied in the presence of cetyltrimethylammonium bromide using stopped-flow mixing technique and resonance light scattering as detection system. This study has given rise to a simple and rapid method for the determination of several synthetic and natural antioxidant used as additives in foodstuff samples. The formation of AuNPs was monitored by measuring the initial reaction-rate of the system in about 5 s, using an integration time of 0.1 s. Dynamic ranges of the calibration graphs and detection limits, obtained with standard solutions of the analytes, were (µmol L^{-1}): gallic acid (0.04 – 0.59, 0.01), propyl gallate (0.04 – 1.41, 0.01), octyl gallate (0.03 – 0.35, 0.08), dodecyl gallate (0.02 – 0.30, 0.007), butylated hydroxyanisol (0.07 – 0.39, 0.009), butylated hydroxytoluene (0.04 – 0.32, 0.01), ascorbic acid (0.11 – 1.72, 0.03) and sodium citrate (0.07 – 1.29, 0.02). The regression coefficients were higher than 0.994 in all instances. The precision of the method, expressed as RSD%, was established at two concentration levels of each analyte, with values ranging between 0.6 and 4.8 %. The practical usefulness of the developed method was demonstrated by the determination of several antioxidant additives in foodstuff samples, which were extracted, appropriately diluted and assayed, obtaining recoveries between 95.4 and 99.5 %. The results obtained were validated using two reference methods.

ELECTROKINETIC SEPARATION OF NON-STEROIDAL ANTIINFLAMATORY DRUGS BY USING GRAPHENE NANOPARTICLES AS PSEUDOSTATIONARY PHASE

S. Benítez-Martínez, B.M. Simonet, M. Valcárcel
Departamento de Química Analítica, Universidad de Córdoba
Edificio Anexo C3, Campus de Rabanales, 14071Córdoba.
E-mail: ga1meobj@uco.es

Graphene has attracted much attention since its first discovery in 2004. Several forms of carbon materials such as graphite and, highly ordered mesoporous carbon, carbon nanofiber, carbon nanotubes etc. have been studied to immobilize redox enzymes and used for developing enzyme-based electrochemical devices. Recently, a new form of large surface-to-volume ratio carbon material, graphene, which is a flat monolayer of carbon atoms tightly packed into a two-dimensional (2D) honeycomb lattice, has received a considerable attention. One of the factors makes graphene so attractive is its low energy dynamics of electrons with atomic thickness. It is a semiconductor with zero band gap and high carrier mobility and concentration and shows nearly ballistic transport at room temperature. These unusually electronic properties make graphene one of the most promising candidate materials for future nanoelectronic applications, including graphene-based field effect transistors, gas sensors, nanoelectromechanical switch, supercapacitors, lithium secondary batteries, and so forth. Of particular interest for us is to explore its application in the field of capillary electrokinetic separations. In this way, carbon nanoparticles such as carbon nanotubes (both single walled and multi walled), fullerenes and nanocones has been proposed as pseudostationary phase (PSP) to enhance electrophoretic separation. Normally, they are used as surfactant coated nanoparticles or functionalized as soluble oxidized nanoparticles. In this communication, we explore the use of graphene. As main characteristic, it is possible to use graphene as PSP withouth the need to add additional surfactant to the background electrolyte. Two types of graphenes have been compared. Graphene composed by 1-3 graphene sheets and graphene nanoparticles composed by 4-6 graphene sheets. Both nanosystems have been demonstrated their potential to separate non-steroidal anti-inflammatory drugs derivates of arylpropyl group. However, the highest resolution and low migration time were obtained with individual graphene sheets. It has been observed as migration time increase when increasing the number of graphene sheets in the nanoparticle. Compared with other nanoparticles, graphene allows higher resolution enhancement and they are more soluble and easy to prepare. This results in a high reproducibility of migration times and stability of the background noise.

P-3

MICROEXTRACCIÓN SUPRAMOLECULAR DE OCRATOXINA A (OTA) EN PASAS PREVIA A SU DETERMINACIÓN POR CROMATOGRAFÍA/FLUORESCENCIA

Noelia Caballero-Casero, Sergio García-Fonseca y Soledad Rubio
Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias. Universidad de Córdoba
Edificio Anexo Marie Curie. Campus de Rabanales, 14071- Córdoba. España
Teléfono/Fax: 957218644; noelia.caballero.c@gmail.es; www.uco.es/investiga/grupos/FQM-186

La Ocratoxina A (OTA) es una micotoxina presente en numerosos alimentos como cereales, café, uvas pasas, vino, especias, etc.; debido a la acción de distintas especies de hongos (*Penicillum*, *Aspergillus*) bajo condiciones ambientales de elevadas temperatura y humedad. La Agencia Internacional de Investigación contra el Cáncer (IARC) considera la OTA como un posible cancerígeno humano (grupo 2b). Además son numerosos los estudios que ponen de manifiesto el carácter nefrotóxico, inmunosupresivo y neurotóxico de la OTA. La Unión Europea ha establecido niveles máximos de concentración de OTA en los numerosos alimentos en los que se puede encontrar.

Con esta investigación se pretende desarrollar un método para la determinación de OTA de forma simple, rápida y sostenible tanto económica como ambientalmente. Además el método analítico debe alcanzar los requerimientos de límites máximos de OTA establecidos por la Unión Europea. Para las pasas el límite está establecido en 10µg/Kg.

El método desarrollado está basado en la microextracción de la OTA con un disolvente supramolecular constituido por vesículas de ácido decanoico y decanoato de tetrabutilamonio y la separación y cuantificación de la micotoxina mediante cromatografía de líquidos y detección fluorescente. El procedimiento de extracción es simple y rápido; la muestra (0.3 g) se agita magnéticamente con 0,4ml de disolvente durante 10 minutos a 2700 r.p.m. Después de la separación de los componentes insolubles de la matriz, se analiza directamente una alícuota del sobrenadante. La cuantificación es exacta y no está afectada por los componentes de la matriz. Las recuperaciones para muestras fortificadas con OTA a dos niveles de concentración (10µg/Kg y 20µg/Kg) se encontraron en el intervalo comprendido entre el 96 y el 99%. El límite de cuantificación del método es de 5,4µg/Kg, suficientemente bajo para cumplir con las regulaciones de la Unión Europea. La precisión del método, expresada como desviación estándar relativa fue del 3%. El método es válido para la determinación de los diferentes tipos de pasas: sultana, sultana blanca, moscatel. Moscatel de Chile y moscatel de Málaga.

P-4

ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONO PARA LA PRECONCENTRACIÓN DE MICELAS ANIÓNICAS Y NEUTRAS.

E.Caballero-Díaz, B.M.Simonet, M.Valcárcel
Departamento de Química Analítica, Universidad de Córdoba
Edificio Anexo C3, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba.
Teléfono: 957 218616 E-mail: qa1meobj@uco.es

Existen una gran variedad de nanopartículas de carbono, cada una de las cuales tiene propiedades físico-químicas diferentes. Los nanotubos de carbono son las nanopartículas de carbono que presentan mayor interés por su estructura electrónica pi que les permite tener elevada capacidad para quimiosorber compuestos superficialmente.

Partiendo del objetivo inicial de simplificar la técnica de extracción punto de nube, reduciendo los tiempos de extracción, la temperatura requerida para la separación de fases (fase acuosa y fase enriquecida en surfactante), y la complejidad del procedimiento, en este trabajo se propone un procedimiento alternativo a la separación de las micelas de tensioactivo conteniendo los analitos, de la matriz problema. Este procedimiento emplea nanopartículas de carbono, aprovechando la capacidad de éstas de interaccionar tanto con los contaminantes como con los complejos micelares conteniendo los analitos. Se compararon diferentes nanopartículas de carbono con el propósito de evaluar las más adecuadas por su mayor interacción con los complejos micelares.

La interacción de los complejos micela-analito con las nanopartículas se evaluó con dos procedimientos experimentales distintos. En uno de los procedimientos se emplearon filtros de nylon previamente modificados con nanopartículas de carbono, como sistema de retención de los complejos micela-analito. El otro procedimiento experimental llevado a cabo, y finalmente seleccionado como óptimo, consistió en una interacción, previa a la filtración, entre nanopartículas, micelas y contaminantes, procedimiento que mejoró considerablemente los resultados de retención de contaminantes. El sistema se evaluó eluyendo los analitos con disolvente orgánico y midiendo su fluorescencia nativa.

Se optimizaron distintas variables influyentes en el procedimiento experimental para finalmente evaluar el tipo de nanopartículas de carbono más apropiado por su mayor interacción con los analitos y con las micelas de tensioactivo. En concreto se compararon nanodiamantes, fullerenos, SWCNTs y MWCNTs. Los mejores resultados se obtuvieron con nanotubos de carbono de pared múltiple a pesar de que los nanodiamantes presentaban una superficie específica mucho mayor. Los resultados demostraron que la retención de los complejos micela-analito sobre los MWCNTs es cuantitativa en las condiciones de trabajo. Se trata, por consiguiente, de un método alternativo, de menor duración, coste y complejidad que el convencional, para la separación de fases en la técnica de extracción punto de nube, siendo los resultados dependientes del tipo de nanopartícula de carbono empleada.

EXTRACCIÓN DE ATRAZINA EN MUESTRAS MEDIOAMBIENTALES MEDIANTE FILMS DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONO SITUADOS EN INTERFASES LÍQUIDO-LÍQUIDO

E.Caballero-Díaz, B.M.Simonet, M.Valcárcel
Departamento de Química Analítica, Universidad de Córdoba
Edificio Anexo C3, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba.
Teléfono: 957 218616 E-mail: qa1meobj@uco.es

La atrazina es uno de los herbicidas más ampliamente usado, y se aplica principalmente para eliminar las malas hierbas en los cultivos. Debido a su moderada solubilidad (30 mg/L) en agua y a su buena estabilidad en el medio ambiente, la atrazina a menudo es detectada en multitud de compartimentos ambientales como atmósfera, aguas superficiales y subterráneas, y suelos, con los problemas ambientales que eso conlleva.

La atrazina y sus metabolitos se encuentran siempre se da a niveles traza en el medio ambiente, con lo cual es necesario un paso de preconcentración previo a su determinación. En los procesos de tratamiento de muestras, los métodos de extracción han sido ampliamente descritos.

Las nanopartículas de carbono han sido objeto de interés recientemente por sus propiedades físico-químicas y multitud de aplicaciones derivadas de ellas. Estos nanomateriales presentan una gran tendencia a adsorber analitos en su superficie. Luego cabe esperar que si llegan nanopartículas al medioambiente, contaminantes orgánicos presentes en el medio puedan quedar preconcentrados en su superficie. Las nanopartículas pueden ser usadas, por tanto, como adsorbentes en métodos de extracción. El rendimiento de la extracción está condicionado en parte por el tipo y las características de las nanopartículas empleadas en el procedimiento.

En este trabajo, se propone un método alternativo de extracción de atrazina en muestras de agua de río. Ésta se fundamenta en la extracción líquido-líquido pero a través de un film de nanopartículas situado en la interfase líq-líq. Para ello se optimizó en primer lugar la cantidad de nanopartícula de carbono (nanotubos de pared simple, nanotubos de pared múltiple o nanodiamantes) que debía añadirse al medio bifásico para disponer de una lámina o film de nanopartículas situado en la interfase. En todos los casos el film se formó espontáneamente y simplemente se ajustó la cantidad de nanopartículas para obtener un cubrimiento total de la interfase y evitar, en la medida de lo posible, la presencia de agregados. Con este sistema, las nanopartículas introducen la capacidad de adsorción y actúan de canales para la extracción consiguiendo así una mayor especificidad. El sistema se ha ensayado para la extracción y determinación de atrazina de muestras ambientales (agua de río y muestras de suelo). Los mejores resultados de extracción se obtuvieron utilizando nanotubos de carbono de pared múltiple. En el caso de los nanodiamantes se compararon nanodiamantes puros, con nanodiamantes hidrofóbicos e hidrofílicos. Si bien en todos los casos se formó el film de nanopartículas, los mejores resultados de extracción se obtuvieron con nanodiamantes hidrofóbicos. Extraída la atrazina de la matriz medioambiental, ésta fue determinada y cuantificada mediante electroforesis capilar acoplada a un detector de UV/Vis.

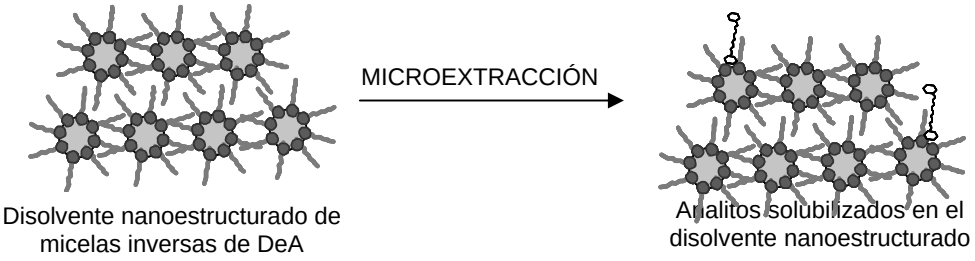
DISOLVENTES NANOESTRUCTURADOS PARA LA MICROEXTRACCIÓN DE ASTAXANTINA Y CANTAXANTINA EN PRODUCTOS DE PISCIFACTORÍA

C. Caballo, E. M. Costi, M. D. Sicilia, S. Rubio
Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias. Universidad de Córdoba
Edificio Anexo Marie Curie. Campus de Rabanales, 14071- Córdoba. España
Teléfono/Fax: 957218644; qa1rubrs@uco.es; www.uco.es/investiga/grupos/FQM-186

Los disolventes nanoestructurados formados mediante la coacervación de disoluciones de tensioactivos constituyen una poderosa herramienta para la microextracción de compuestos en un amplio intervalo de polaridades. En este trabajo se propone el uso de un disolvente constituido por micelas inversas de ácido decanoico (ADe) para la microextracción de astaxantina y cantaxantina en productos de piscifactoria. Este disolvente se sintetiza mediante la adición de agua a una disolución de micelas inversas de DeA en tetrahidrofurano (THF). En presencia de agua se produce un aumento del tamaño de los agregados, que debido a su baja solubilidad en la mezcla de disolventes se separan como una segunda fase que constituye el disolvente supramolecular nanoestructurado.

La astaxantina y cantaxantina son dos carotenoides responsables del color rosado de determinados peces (ej. salmones, truchas asalmonadas, etc.). Este color rosado es considerado un índice de calidad y determina la aceptación del producto en el mercado y su precio. La dieta de los peces criados en piscifactoría debe contener carotenoides para que adquieran su color rosado, lo que supone un incremento del coste de producción. Por lo tanto, para asegurar la calidad del producto y ajustar costes es necesario controlar el contenido en carotenoides en los peces. Los métodos desarrollados hasta el momento para la determinación de carotenoides en materiales biológicos utilizan elevados volúmenes de disolventes orgánicos tóxicos, inflamables y altamente contaminantes para la extracción de los analitos, además, son lentos y laboriosos y las grasas del pescado extraídas junto con los carotenoides interfieren en la determinación.

Una alternativa a los disolventes orgánicos es la microextracción con el uso de disolventes nanoestructurados. El proceso de microextracción de los carotenoides de las muestras de pescado se realiza en menos de 30 minutos utilizando material convencional de laboratorio y bajas cantidades de muestra (500 mg) y de disolvente (800 µL), siendo posible realizar el tratamiento de hasta 10 muestras simultáneamente. En el extracto líquido obtenido se determina la concentración de astaxantina y cantaxantina mediante cromatografía líquida con detección fotométrica y el contenido total de carotenoides mediante medidas fotométricas sin interferencia de las grasas del pescado. La elevada eficacia del proceso de microextracción se debe a la capacidad del disolvente supramolecular para solubilizar a los analitos mediante diferentes tipos de interacciones (hidrófobas y formación de puentes de hidrógeno) y al elevado número de centros de solubilización existentes en el mismo.



USE OF SUPRAMOLECULAR SOLVENTS IN THE DETERMINATION OF ANNATTO IN DIFFERENT FOODSTUFFS

Vanesa Cardeñosa, María Loreto Lunar and Soledad Rubio

Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias. Edificio Anexo Marie Curie. Campus de Rabanales. 14071-Córdoba. Spain. e-mail: qa1rubrs@uco.es. www.uco.es/grupos/FQM-186

Natural as well as synthetic food colorants are widely used by food manufacturers to attract the attention of consumers. Annatto food colour is one of the oldest known natural colouring agent used as a food additive in the European Union and elsewhere. It is obtained from the outer layer of the seeds of the tropical tree *Bixa Orellana*. Main components of annatto are the carotenoids bixin and norbixin. Both, bixin and norbixin are designated as E 160b and give colour shades in the range red-orange-yellow in different foods such as dairy products, flour confectionary, fish, soft drinks, meat products, snack foods, and dry mixes. The use of food colours in the European Union is controlled by the Directive 94/36/EC, which contains a list of permitted colours, a list of foodstuffs to which these colours may be added and, where appropriate, maximum limits on the level of addition. So, the determination of bixin and norbixin is required for the control of the compliance of current legislation.

Quantification of bixin and norbixin in food has been frequently performed by liquid chromatography with UV-VIS diode array detection. Sample treatment is always the bottleneck of these methods since tedious and solvent-consuming procedures are used.

Supramolecular solvents are an environmental friendly alternative to traditional organic solvents for analytical extractions. They have exceptional properties for extraction processes, which derive from the special structure of the supramolecular assemblies making them up. The different regions of polarity and acidity present in the three-dimensional structure of aggregates offer various types of binding to solutes, which results in very high extraction efficiencies.

In this work, the octanoic acid reverse micelle-based supramolecular solvent has been proposed for the extraction of bixin and norbixin from different foodstuffs prior to its determination by liquid chromatography and photometric detection. The procedure involved the extraction of minute quantities (200-350 mg) of homogenized food sample with 1200 μL of supramolecular solvent in a single step. The overall sample treatment, which included extraction and centrifugation, took about 20 min, and several samples could be simultaneously treated using conventional lab equipment. The precision of the method, expressed as relative standard deviation, was about 1.5 % and the quantitation limits for bixin and norbixin were around 0.29 mg Kg^{-1} and 0.34 mg Kg^{-1}, respectively, which were far below the maximum limits on the level of addition permitted. The method was successfully applied to the determination of bixin and norbixinin in different kind of samples (snacks, mimolette cheese, caramel cream and ice-cream) with recoveries that ranged between about 78 and 113%.

µLC-SERS SYSTEM USING SILVER-QUANTUM DOTS SUBSTRATE FOR THE SEPARATION AND DETERMINATION OF NUCLEIC ACID BASES

Carolina Carrillo-Carrión[a,b], **Bartolomé M. Simonet**[b], **Miguel Valcárcel**[b], **Bernhard Lendl**[a] [a]
Institute of Chemical Technologies and Analytics, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9/164AC, A-1060 Vienna, Austria. Bernhard.Lendl@tuwien.ac.at
[b] *Department of Analytical Chemistry, Campus of Rabanales (Anex-C3), University of Cordoba, E-14071 Cordoba, Spain. qa2sisub@uco.es*

There is a continued interest in the development of highly sensitive, molecular specific detection techniques in miniaturised separation systems such as capillary based liquid chromatography. Surface enhanced Raman scattering (SERS) is a promising detection technique but in order to be truly useful, a reliable analysis system must be achieved. Without such robustness SERS detection will not gain widespread acceptance in a combined system for analytical chemistry.

In the present work, we report the usefulness of an at-line capillary-liquid chromatography—(microdispenser)—surface-enhanced Raman spectroscopy coupling (Figure 1). The novel advances proposed here were the microdispenser used as interface and the type of SERS substrate employed for recording SERS spectra. As SERS-active substrate, a novel colloidal synthesis method where hydroxylamine based silver colloids are formed in the presence of CdSe/ZnS Quantum Dots (QDs) was reported. The QDs act as a co-reducer and form a link separator between the colloid particles establishing more controlled enhancement.

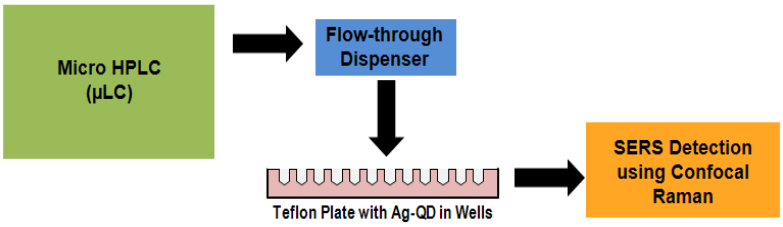


Figure 1. Overview of the hyphenated chromatographic separation and SERS detection system.

As an assessment of the effectiveness of the hyphenated µLC SERS system a mixture of purine and pyrimidine bases were separated as shown in Figure 2. The detection limits obtained were in the range 0.5-1 ng (of sample injected into the µLC column).

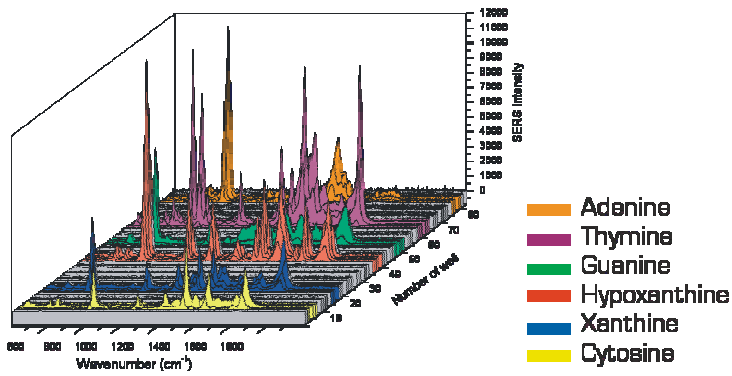


Figure 2. SERS spectra of the µLC separated purine and pyrimidine bases shown as a function of well position on the microtiter plate.

USE OF NILE BLUE-DOPED SILICA NANOPARTICLES AS LABELS IN HETEROGENEOUS IMMUNOASSAYS FOR ANTIBIOTIC DETERMINATION

J. Godoy-Navajas, M.P. Aguilar-Caballos, A. Gómez-Hens
Department of Analytical Chemistry
University of Córdoba
Campus of Rabanales
Annex to Marie Curie building
14071-Córdoba. Spain
E-mail: ga1gohea@uco.es
Web: http://www.uco.es/FQM-303/

The use of silica nanoparticles (NPs) as labels in immunoassays with optical detection has very interesting features: 1) transparency of silica to visible light, 2) almost negligible photo-bleaching phenomena of encapsulated organic dyes, 3) stability of silica matrix at medium-term, since it is not susceptible to microbiological degradation and, 4) porosity or swelling changes do not happen at moderate pH variations. In addition, the spectral selectivity of conventional fluorophores can be enhanced by using long-wavelength emitting organic compounds, such as cyanines, thiazines and oxazines, since their emission is not overlapped by static background signals from sample matrix, which usually happen at shorter wavelengths. Nile blue-doped silica NPs, synthesized using a simple reverse-micelle method[1], have been assayed for analytical purposes.

The use of these NPs is described for the first time to develop heterogeneous immunoassays for the determination of the veterinary antibiotic monensin. Two different formats, with antigen and antibody capture, have been assayed using black and shallow Proxy-plate 96-well microplates as solid supports. The first assay relies on the immobilization of anti-sheep IgG previously to the incubation of sheep anti-monensin antibodies. Then, a mixture of monensin and tracer (monensin bound to nile blue-doped silica NPs) is added and, after subsequent incubation and washing steps, the fluorescence of the bound tracer fraction is measured onto the dry surface of the well. The second assay format, relies on the competition of the monensin present in the samples with a monensin-BSA conjugate, which has been previously immobilised onto the well surface, for the active sites of anti-monensin antibodies. In both instances, the fluorescence signal obtained can be correlated to the analyte concentration. Preliminary studies have shown that the best results are achieved with the antibody capture heterogeneous immunoassay. The use of NPs as labels allows a decreased number of steps to perform this assay compared to those required for the development of ELISA assays, since the use of enzyme conjugate and substrate solutions is avoided.

[1] Godoy-Navajas, J., Aguilar Caballos, M.P., Gomez-Hens, A. *J. Fluoresc.*, **2010,** 20, 171.

P-10

DETERMINACION DE PROCAINA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA RAMAN AMPLIFICADA POR SUPERFICIES NANOESTRUCTURADAS.

Miguel Valcárcel Cases [a], Tolo Simonet Suau[a], M. Mar López Guerrero[b].
[a]*Universidad de Córdoba, Campus universitario de Rabanales.*
[b]*Universidad de Málaga, Campus de Teatinos S/N, 29071.*
mmlopez@uma.es

Las técnicas espectroscópicas intensificadas por superficies metálicas nanoestructuradas han suscitado gran interés en los últimos años. El efecto SERS (*Surface-enhanced Raman Scattering*) se descubrió en los años setenta y consiste en un aumento de la difusión inelástica (señal Raman), procedente de determinadas moléculas en presencia de una nanoestructura metálica especialmente preparada. Actualmente se acepta que el aumento gigantesco de la intensidad Raman se debe a dos mecanismos fundamentales:
a) el modelo electromagnético (EM)
b) el modelo químico o de transferencia de carga (TC).
Ambos contribuyen al efecto SERS aunque la contribución de cada uno depende del sistema a estudiar. La técnica SERS implica un aumento tanto de la sensibilidad como de la selectividad, lo que hace del Raman una técnica con prometedoras aplicaciones analíticas.
En muchos casos la molécula se adsorbe de manera espontánea sobre dicha superficie, bien por mecanismos físicos (fisisorción) o bien mediante la formación de un enlace covalente (quimisorción).

La Procaína es un fármaco que bloquea la conducción nerviosa, previniendo el inicio y la propagación del impulso nervioso. Por esta característica se le confiere la capacidad de actuar como un anestésico local, tiene acción sobre el envejecimiento y generalmente es utilizada para combinarla con otros medicamentos.

Como punto de partida se sintetizan nanopartículas de Plata para obtener la amplificación SERS de la señal Raman. La síntesis se llevo a cabo por reducción de una disolución de $AgNO_3$ usando como agente reductor hidroxilamina con vigorosa agitación durante 10 minutos, estas nanopartículas presentan una distribución de tamaño y forma bastante uniforme. Observado el aumento de la señal se estudio el efecto de tener presente en el medio nanopartículas ferromagnéticas. Éstas se sintetizaron a partir de una suspensión $FeCl_3$ en etilenglicol, adicionándole acetato sódico. Esta suspensión se introduce en un recipiente hermético y llevándose a 200ºC durante 16 horas.

Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que puede realizarse la determinación de Procaína con nanopartículas de plata en presencia de nanopartículas ferromagnéticas. Por ello como segunda etapa del estudio se evaluará la posibilidad de preconcentrar Procaína con nanopartículas ferromagnéticas preconcentradas con ayuda de campos magnéticos y finalmente determinarlas mediante SERS.

P-11

POTENCIAL DE LAS NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS EN QUÍMICA ANALÍTICA

A.I. López-Lorente, B.M. Simonet, M. Valcárcel
Departamento de Química Analítica, Universidad de Córdoba
Edificio Anexo C3, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba.
E-mail: qa1meobj@uco.es

Un área de particular interés dentro de la nanotecnología es la síntesis de nanomateriales. La combinación de dos nanomateriales con diferentes propiedades en la misma partícula abre nuevas posibilidades para el desarrollo de herramientas analíticas enfocadas a la simplificación de métodos analíticos.

Las nanopartículas (NPs) híbridas pueden definirse como nanomateriales bien estructurados que están constituidos por dos o más tipos de nanocomponentes individuales que pueden unirse a través de puentes moleculares orgánicos/inorgánicos o bien enlazarse directamente. La unión de dos (o más) NPs puede dar lugar a i) un efecto sinérgico que mejora o combina las propiedades de los dos nanomateriales, o ii) la explotación individual de las propiedades de una o ambas NPs.

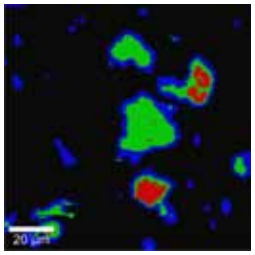
Todavía podemos encontrar pocos ejemplos en la bibliografía que aprovechen el efecto sinérgico o la complementariedad de las propiedades de las nanopartículas que, por ejemplo permite simplificar procesos de preparación de muestra, por ejemplo la síntesis de nanopartículas híbridas CNTs-magnéticas permiten explotar las propiedades adsortivas de los CNTs para la preconcentración de analitos, y pueden separarse fácilmente gracias a las propiedades magnéticas que poseen[i]. La combinación de nanopartículas de plata con magnéticas ha demostrado tener mejor actividad SERS que las de plata[ii]. Otro ejemplo es el empleo de CNTs unidos a QDs para la determinación de PAHs, que se adsorben en los CNTs, y cuya fluorescencia en presencia de las nanopartículas metálicas aumenta considerablemente[iii].

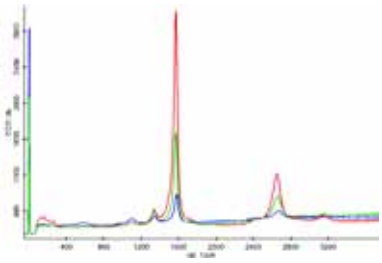
INFLUENCIA DEL ESTADO DE AGREGACIÓN EN EL ESPECTRO RAMAN DE NANOTUBOS DE CARBONO MONOCAPA (SWNTS)

A.I. López-Lorente, B.M. Simonet, M. Valcárcel
Departamento de Química Analítica, Universidad de Córdoba
Edificio Anexo C3, Campus de Rabanales, 14071Córdoba.
E-mail: ga1meobj@uco.es

La espectroscopia Raman es una de las técnicas que más se emplean para la caracterización de CNTs. Las bandas más significativas son las bandas de respiración radiales (RBM, 100-300 cm^{-1}), vibración fundamental de elongación tangencial (banda G, 1400-1700 cm^{-1}), de desorden (D, ~1350 cm^{-1}), y el sobretono de este último (G', 2500-2800 cm^{-1}) en el caso de los nanotubos de carbono monocapa (SWNTs).

Se han medido espectros de distintos nanotubos mono y multicapa encontrándose que en el caso de los primeros existe una dependencia del estado de agregación de la muestra en algunas de las bandas del espectro Raman, como es el caso de la banda D que está relacionada con los defectos de los CNTs y con el carácter sp^3 del enlace. Mediante análisis por K-NN se han podido clasificar los diferentes espectros en base a la diferencia en intensidades relativas de las bandas encontrándose diferencias en los agregados respecto a nanotubos libres. En la figura se observa la distribución por zonas en la muestra de los distintos espectros encontrados.





Asimismo para el caso de SWNTs aislados se ha podido comprobar que la banda D sufre variaciones a lo largo del nanotubo, resultado que se ha atribuido a los defectos de los carbonos en los extremos del tubo (presencia de pentágonos).

P-13

ANÁLISIS DE COMPUESTOS PERFLUORADOS EN SUERO SANGUÍNEO MEDIANTE MICROEXTRACCIÓN CON DISOLVENTES SUPRAMOLECULARES Y CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA/ ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON TRAMPA IÓNICA.

Noelia Luque, Ana Ballesteros-Gómez y Soledad Rubio.
[a] *Departamento de Química Analítica, Edificio Anexo Marie Curie, Facultad de Ciencias, Campus de Rabanales, CP: 14071 Universidad de Córdoba. www.uco.es/sac*

Los compuestos perfluorados (PFCs) son contaminantes emergentes de gran interés debido a su distribución global en la fauna a causa de su gran persistencia y bioacumulación. Preocupan especialmente las elevadas concentraciones que se han encontrado en el análisis de algunas muestras de sangre y tejidos humanos (ng-mg L^{-1}). En la actualidad se está realizando un considerable esfuerzo para el desarrollo de estrategias adecuadas para monitorizar los PFCs en sangre lo cual es necesario para estimar la exposición de las personas a estos compuestos a través de diferentes rutas tales como la bebida o la comida.

Este trabajo de investigación presenta un novedoso método de microextracción para la simultánea extracción y preconcentración de ácidos carboxílicos perfluorados (6-14 átomos de carbono) y sulfonatos perfluorados (6-8 átomos de carbono) de muestras de suero sanguíneo usando un disolvente supramolecular (SS) hecho de micelas inversas de ácido hexanóico. Los SS constituidos de micelas inversas son líquidos inmiscibles en agua formados por agregados supramoleculares de micelas inversas dispersas en una fase continua de agua:tetrahidrofurano (THF) y se generan a partir de disoluciones anfifílicas mediante un proceso secuencial de autoensamblaje a dos escalas, molecular y nano. En primer lugar, las moleculas anfífilicas forman espontáneamente agregados tridimensionales y a continuación la acción de un estimulo externo (agua) hace que las nanoestructuras generadas se autoensamblen en agregados mayores con un tamaño de distribución en la escala nano y macro que finalmente se separan de la disolución por un fenómeno conocido como coacervación. En este trabajo, se describe por primera vez un SS de micelas inversas de acido hexanoico y se aplica a la extracción de PFCs.

El procedimiento implica la acidificación de 910 µL de suero con 43 µL de ácido clorhídrico y la adición de 450 µL de THF y 97 µL de ácido hexanóico, condiciones bajo las cuales se forman aproximadamente 275 µL de disolvente supramolecular después de agitar la muestra en vortex y ultracentrifugarla. La extracción de los PFCs se basa en la formación de agregados mixtos de analito:ácido hexanóico mediante interacciones hidrofóbicas y puentes de hidrógeno. La cuantificación de los PFCs en el extracto se realizó mediante curvas de calibración preparadas en el disolvente supramolecular. Se utilizó la columna analítica Fluoroctyl para asegurar cuantificación exacta de los sulfonatos ya que se evita la coelución con conocidas interferencias biológicas (por ejemplo los ácidos cólicos) que son imposibles de separar usando columnas C_8 y C_{18}. Este método se aplicó para la determinación de PFCs en diferentes muestras de suero animal y humano. Las recuperaciones obtenidas estuvieron comprendidas entre 70-108% y la precisión del método entre 1-13%. Los límites de detección fueron 0.2-0.3 ng mL^{-1} para los sulfonatos y 0.2-1.5 ng mL^{-1} para los ácidos. Las concentraciones encontradas en suero humano estuvieron comprendidas entre 0.8 y 3.8 ng mL^{-1} y por debajo del límite de cuantificación en el caso de las muestras de suero animal.

Este método ofrece una alternativa simple, económica y rápida a los métodos que se usan actualmente para estudiar los niveles de PFCs en humanos.

P-14

USEFULNESS OF GOLD NANOPARTICLES AS LABELS FOR THE DETERMINATION OF GLIADINS BY IMMUNOAFFINITY CHROMATOGRAPHY WITH LIGHT SCATTERING DETECTION

M.A. Molina-Delgado, M.P. Aguilar-Caballos, A. Gómez-Hens
Department of Analytical Chemistry
University of Córdoba
Campus of Rabanales
Annex to Marie Curie building
14071-Córdoba
Spain
E-mail: qa1gohea@uco.es
Web: http://www.uco.es/FQM-303/

A simple and fast immunoaffinity method is proposed for the determination of gliadins for the first time using gold nanoparticles (AuNPs) as labels. The tracer used consists in a gliadin-gold nanoparticle conjugate prepared by the adsorption of gliadins onto the nanoparticle surface. This approach prevents the use of chemical reactions for the covalent linking of the protein to the nanoparticle, which minimizes potential denaturation processes during the coupling process. The proposed method relies on the injection in a commercial Protein G column of a preincubated mixture containing gliadins, polyclonal anti-gliadin antibodies, and the gliadin-gold nanoparticle tracer.

Two different tracers, using AuNPs with diameters of 10-nm and 20-nm, were synthesized in order to compare their features for the development of the method. This approach allows the separation of free and bound tracer fractions without any additional elution step, and the direct measurement of the light scattering intensity of the free tracer through the peak height of the immunochromatogram, which is proportional to the analyte concentration. The immunocolumn can be used up to 25 times without eluting and regenerated for at least 20 times. The dynamic ranges of the method are 0.5-15.0 and 1.5 – 15.0 μg mL^{-1} gliadins, using 20-nm and 10-nm Au-NPs as labels, respectively. The detection limits, calculated according to IUPAC recommendations were 0.2 μg mL^{-1} and 0.8 μg mL^{-1} gliadins, for 20-nm and 10-nm AuNP-gliadin tracer, respectively. The precision, expressed as relative standard deviation, ranges between 2.7 and 2.9% using 20-nm AuNPs and 4 and 6.1% for 10–nm AuNPs. The method has been applied to the analysis of beer samples by treating them with ethanol for the removal of alcohol insoluble compounds from sample matrix which, unlike gliadins, are not soluble in this medium.

This study contributes to expand the versatility of AuNPs in bioassays and, more specifically, to the applications of protein-AuNPs interactions. A very simple immunoaffinity procedure with a relatively high sample throughput has been achieved by using commercial pre-packed Protein G columns and pre-incubated mixtures of the immunoreagents and samples. The multiple incubation and washing steps that are usually needed for the performance of competitive and sandwich ELISA methods used for the determination of gliadins, are avoided using this method.

P-15

DETERMINACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS EN MUESTRAS DE AGUA DE RÍO MEDIANTE EL EMPLEO COMBINADO DE FILTROS MODIFICADOS CON NANOTUBOS DE CARBONO Y MICROEXTRACCIÓN MEDIANTE MEPS

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet and M. Valcárcel

Departamento de Química Analítica. Universidad de Córdoba
Edificio Anexo C3.Campus de Rabanales – 14071 Córdoba.
Teléfono: 957 218616. E-mail: qa1meobj@uco.es

Los líquidos iónicos (LI´s) son considerados sales fundidas, compuestos por cationes orgánicos y aniones inorgánicos u orgánicos, cuyos puntos de fusión son ligeramente superiores a la temperatura ambiente. El interés por los líquidos iónicos ha crecido en los últimos años debido a sus excelentes propiedades fisicoquímicas y al hecho de que han sido promovidos como disolventes "verdes", aunque éste sea aún un hecho por demostrar. Debido al aumento del empleo de los líquidos iónicos, actualmente, es necesaria su determinación en el medio ambiente, sobre todo los más usados y potencialmente más contaminantes, que son aquellos que basan su estructura en el ión imidazolio.

Partiendo de este hecho, hemos desarrollado un método miniaturizado para determinar trazas de líquidos iónicos (imidazolio y piridinio) en muestras de agua de río. Para ello, llevamos a cabo la preconcentración de dichos analitos mediante el empleo de MEPS de sílica. Con el fin de mejorar el procedimiento y evitar los posibles efectos de matriz incluimos una etapa previa de limpieza de la muestra, pasando la misma a través de filtros de naylon comerciales modificados con nanotubos de carbono multicapa. Se seleccionaron los nanotubos de carbono por su ya demostrada capacidad para retener (ab-/adsorber) contaminantes, habiendo verificado previamente que no retenían a los analitos objeto de estudio.

La determinación de dichos analitos se llevó a cabo mediante electroforesis capilar. El método permite la determinación de concentraciones de 50 µg/L de líquido iónico con una RSD inferior al 9%.

P-16

RELACIÓN ENTRE PROPIEDADES QUÍMICAS, FÍSICAS Y ESPECTROS RAMAN DE NANOTUBOS DE CARBONO Y GELES FORMADOS DE LA COMBINACIÓN DE ÉSTOS CON LÍQUIDOS IÓNICOS

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet and M. Valcárcel

Departamento de Química Analítica. Universidad de Córdoba
Edificio Anexo C3.Campus de Rabanales – 14071 Córdoba.
Teléfono: 957 218616. E-mail: qa1meobj@uco.es

La combinación de nanotubos de carbono con líquido iónico conduce a la formación de geles físicos, también llamados "soft materials" que presentan unas propiedades características, ya que se produce un efecto sinérgico de las propiedades individuales de cada material. La formación del gel depende del tipo de líquido iónico y del nanotubo de carbono así como de la capacidad del nanotubo de carbono por ordenarse dentro del líquido iónico formando una estructura ordenada.

Desde su descubrimiento, los nanotubos han sido ampliamente estudiados como materiales para SPE y SPME, debido a su elevada capacidad de ad- y absorción de una amplia variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos. En muchas ocasiones esta capacidad se reduce debido a la tendencia a la agregación de los CNT´s. Para solventar este hecho se emplean los líquidos iónicos como una nueva clase de dispersantes de CNTs.

En este estudio se han sintetizado ocho geles diferentes mediante la combinación del líquido iónico HMIM PF_6 con siete tipos de nanotubos de carbono multi pared y uno de pared simple. El objetivo de este trabajo ha sido llevar a cabo un estudio comparativo de las propiedades fisicoquímicas de dichos geles. En primer lugar se ha estudiado la estabilidad física de los mismos en diferentes disolventes orgánicos, evaluando la estabilidad de la dispersión CNT/LI y la cantidad de líquido iónico que pasa al disolvente tras llevar a cado el proceso completo. En segundo lugar hemos evaluado la capacidad de los geles para preconcentrar fluoranteno de muestras de agua mediante el desarrollo de una unidad de microextracción.

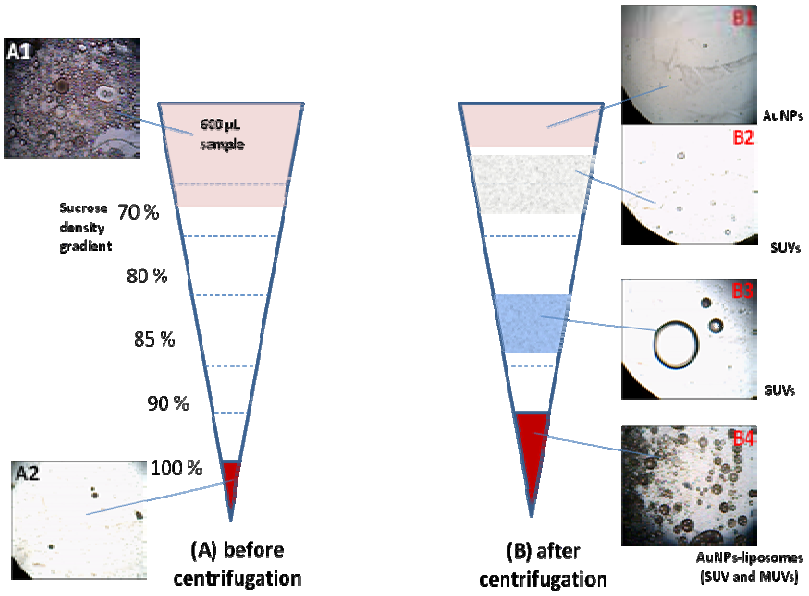
Así mismo hemos relacionado dichas propiedades con las diferencias observadas mediante el análisis de los diferentes materiales por Espectroscopia Raman.

PREPARATION, SEPARATION AND CHARACTERIZATION OF GOLD NANOPARTICLE ENCAPSULATED LIPOSOMES AND THEIR POTENTIAL APPLICATION AS ANALYTICAL REAGENTS

Vanessa Román Pizarro, Juan Manuel Fernández Romero, Agustina Gómez Hens

Department of Analytical chemistry. Annex Marie Curie Building. Campus of Rabanales. University of Cordoba. E-14071 Spain. Phone: 34-957218645, Fax: 34-218644, Email: g52ropiv@uco.es, Web site: http://www.uco.es/investiga/grupos/FQM-303

A method for the synthesis, separation and characterization of gold nanoparticle (AuNP) encapsulated liposomes is presented. These NPs were prepared using the conventional citrate method and then were encapsulated into giant unilamellar vesicules (GUVs) by the rapid solvent evaporation method (RSE). The different liposome size populations were separated using sucrose density gradient centrifugation. Extracts of the liposomes were then centrifuged at 4000 rpm at 4 ºC for 15 min by sucrose density gradient centrifugation (SDGC) programmes, which provide efficient liposome separation in different sizes.



Optical microscopy was used for a preliminary study of the AuNP encapsulated liposomes in order to achieve the liposome size populations. As can be seen in Figure A, the liposomes initially obtained show wide size variability (Figure A1) and include encapsulated and empty liposomes. After the SDGC treatment, these liposomes are transformed into nano and microstructures with an established size distribution. The empty liposomes (SUV and GUVs) were adequately separated in the sucrose density zones comprised between 70 and 85 % of sucrose; whereas the AuNP encapsulated liposomes (SUV and MUVs) were placed at sucrose density zones higher than 90 %. Figure B1 shows that the remained AuNPs were found in the top of the eppendorf tube. TEM and AFM techniques will be used to complete the characterisation of the AuNP encapsulated liposomes.

The usefulness of these liposomes as analytical reagents is being checked as amplification probes in competitive affinity reactions. Also, they will be tested in control release assays and liposomes fusion using microfluid systems.

P-18

EL MATERIAL SILÍCEO MSU-1 COMO ADSORBENTE PARA LA EXTRACCIÓN ANALÍTICA DE COMPUESTOS DE BENZALCONIO EN AGUAS RESIDUALES URBANAS

Francisco José López Jiménez; Soledad Rubio
Departamento de Química Analítica. Universidad de Córdoba
Edificio Marie Curie (Anexo) C.U. Rabanales. 14071 Córdoba
Tel: 34957218643; Fax: 34957218644; http://www.uco.es/sac
qa1rubrs@uco.es

Los materiales mesoporosos son fundamentalmente silicatos y aluminosilicatos que poseen estructura porosa ordenada con estrecha distribución de tamaños (2-10 nm) junto con elevada área superficial (~ 1000 m^2/g) y volumen de poro (> 0.8 cm^3/g). La estructura ordenada se produce en presencia de agregados de moléculas anfifílicas (que se denominan agente director) en torno a los cuales se produce la polimerización de los componentes inorgánicos. Los materiales mesoporosos se han utilizado en múltiples aplicaciones (catálisis, sensores ópticos, descontaminación de aguas, etc), sin embargo apenas existen aplicaciones descritas en procesos de extracción analítica.

En este trabajo se propone la aplicación del sólido mesoporoso MSU-1 a la extracción en fase sólida de compuestos de benzalconio en aguas residuales urbanas. Los compuestos de benzalconio son homólogos de alquilbencildimetilamonio, con longitudes de cadena hidrocarbonada de entre 12 y 16 átomos de carbono, ampliamente utilizados en productos de limpieza y desinfección. Son tóxicos en ambientes acuáticos, incluso a muy baja concentración, y apenas existen datos sobre su degradación y distribución en el ambiente. Existe por tanto la necesidad de disponer de métodos simples, rápidos y económicos para la determinación de compuestos de benzalconio en ambientes acuáticos.

El sólido mesoporoso MSU-1 se sintetizó utilizando tetraetoxisilano como fuente de sílice y micelas no iónicas del tensioactivo Tergitol 15-S-12 como agente director de la estructura. Este sólido presenta estructura hexagonal, poros altamente interconectados, diámetros de poro de alrededor de 3.1 nm y una superficie específica en torno a 1005 m^2/g.

La extracción en fase sólida de los compuestos de benzalconio en muy diferentes tipos de agua y en las condiciones optimizadas fue siempre superior al 93 %. El proceso de extracción completo implica el tratamiento de 250 mL de agua residual influente, 500mL de agua residual efluente o 1250 mL de agua de río con 500mg de MSU-1 y la elución con 2 mL de metanol de los que se inyectaron 20 µL en un cromatógrafo de líquidos acoplado a un espectrómetro de masas con trampa iónica con interfase de ionización por electrospray.

El método propuesto proporciona límites de detección comprendidos entre 2.7 y 12.7 ng/L, con una precisión, expresada como desviación estándar relativa comprendida entre 3.6 y 6.6 %. La elevada eficacia de MSU-1 para la extracción de compuestos de benzalconio deriva de las fuertes interacciones electrostáticas entre la sílice y el grupo amonio de los tensioactivos y del efecto *template* de los poros para los agentes tensioactivos.

GREEN PREPARATION OF SUPPORTED NANOPARTICLES ON POROUS MATERIALS: METHODS AND APPLICATIONS.

Rafael Luque, Antonio Pineda, Alina M. Balu, Juan M. Campelo, José M. Marinas, Antonio A. Romero.

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie C3, 14014, Córdoba, Spain, q62alsor@uco.es

Nanotechnology, Energy and Environment are three key hot topics ubiquitous in all current and future challenges of our society.

In the aim of bridging the gap between these three important research areas, designer (nano)materials can offer an interesting alternative to face this challenges due to the precise control of their properties that can be tuned depending on the application[1,2]. Among them, supported nanoparticles have received a great deal of attention over the past few years due to their interesting properties and applications in a wide range of areas including medicine,sensors and catalysis (Figure 1)[1].

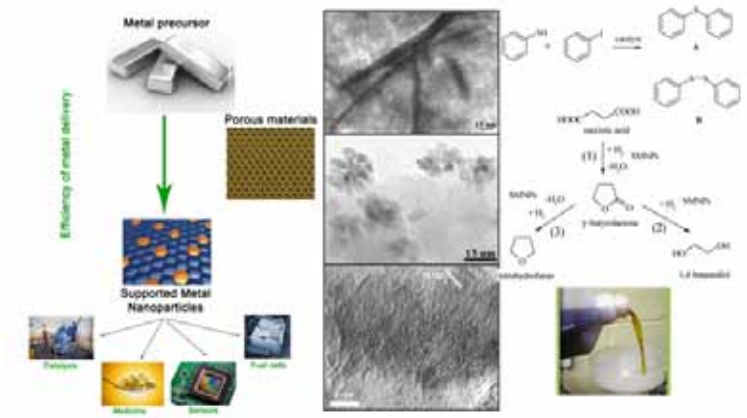


Figure 1. Preparation of designer nanomaterials and their applications (left). Examples of some nanomaterials and their applications in catalysis for the production of fine chemicals and biofuels (right); From top to bottom: Cu nanoparticles on HMS for the C-S coupling of thiols with aryl halides; Rh nanoflowers supported on mesoporous zirconia for the aqueous hydrogenation of organic acids and MgO/SrO nanocrystals for biodiesel production.

This contribution is aimed to provide an overview of the design of greener catalytic (nano)materials for the production of high added value chemicals and advanced biofuels from biomass valorisation.

Acknowledgements: RL gratefully acknowledges Ministerio de Ciencia e Innovacion, Gobierno de España for the concession of a Ramon y Cajal contract (RYC-2009-04199) and funds from projects CTQ2010-18126 and CTQ2008-01330/BQU as well as Consejeria de Educacion y Ciencia, Junta de Andalucia (P09-FQM-4781) are also acknowledged.

References:

[1] White, R.J.; Luque, R.; Budarin, V.; Clark, J.H.; Macquarrie, D.J. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 481
[2] Campelo, J.M.; Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J.M.; Romero, A.A. *ChemSusChem*, **2009**, *2*, 14

P-20

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE Fe_2O_3 SOPORTADAS SOBRE MATERIALES MESOPOROSOS DEL TIPO MCM-41 Y SBA-15 EN REACCIONES DE OXIDACIÓN INDUCIDAS POR MICROONDAS. EFECTO SINÉRGICO Fe/Al.

A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero
Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra Nnal IV, Km 396, E-14014 Córdoba, Spain. e-mail: q82pipia@uco.es.

La síntesis de nanopartículas de óxido de hierro, soportadas sobre aluminosilicatos mesoporosos del tipo MCM-41 y SBA-15, asistida por microondas se muestra como una vía interesante para la deposición de nanopartículas en materiales porosos ya que permite controlar los parámetros de la irradiación con microondas y el tamaño y/o morfología de las nanopartículas[1-3]. Para la caracterización de las nanopartículas soportadas se han empleado varias técnicas instrumentales entre las que se incluyen la difracción de rayos-X (DRX), la adsorción de nitrógeno, el análisis termogravimétrico y térmico diferencial (ATG-ATD), la microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX) y de transmisión de alta resolución (AC-(S)TEM y HDAADF-STEM), la Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al (RMN MAS del ^{27}Al), la Espectroscopía UV-Vis y la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS). La actividad catalítica de los materiales sintetizados ha sido investigada utilizando como reacción test la oxidación de alcohol bencílico a benzaldehido, usando como oxidante el peróxido de hidrógeno, en fase líquida bajo irradiación con microondas.

Los datos de actividad catalítica muestran conversiones y selectividades elevadas para tiempos de reacción cortos. No obstante, el resultado más importante se obtiene al comparar la actividad catalítica de los nanocatalizadores de Fe_2O_3 soportado sobre silicatos Si-MCM-41 y Si-SBA-15 y sobre aluminosilicatos Al-MCM-41 y Al-SBA-15, ya que estos últimos requieren tiempos de reacción muy cortos para alcanzar conversiones elevadas con respecto a las nanopartículas de Fe_2O_3 soportados sobre los silicatos Si-MCM-41 y Si-SBA-15. Teniendo en cuenta que el contenido metálico determinado en el análisis elemental es aproximadamente del 0,5 % en peso de Fe, en todos los casos, y que los resultados RMN MAS del ^{27}Al han demostrado la interacción de las nanopartículas de Fe_2O_3 con el Al, podemos proponer la existencia de un efecto sinérgico Fe/Al que incrementa el rendimiento de las nanopartículas de Fe_2O_3 soportadas sobre los materiales Al-SBA-15 y Al-MCM-41, es decir, se han generado especies más activas para las reacciones de oxidación[4].

Agradecimientos

Proyecto Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ 2010-18126, AT2009-0031, 2008-01330/BQU), Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (P09-FQM-4781) y fondos FEDER.

Bibliografia

[1] Campelo J. M., Conesa T. D., Gracia M. J., Jurado M. J., Luque R., Marinas J. M., Romero A. A., *Green Chem*, **2008**, 10, 853.
[2] Campelo J. M., Luna D., Luque R., Marinas J. M., Romero A. A., *ChemSusChem*, **2009**, 2, 18.
[3] Luque R., Balu A. M., Campelo J. M., Gomez-Arellano C., Gracia M. J., Luna D., Marinas J. M., Romero A. A., *Green Chem*, **2009**, 117, 408.
[4] Balu A. M., Pineda A., Yoshida K., Campelo J. M., Gai P. L., Luque R., Romero A. A., *Chem. Comm*, **2010**, 46, 7825.

CARACTERIZACIÓN POR XPS Y ACIDEZ DE SISTEMAS CATALÍTICOS NANOESTRUCTURADOS A BASE DE FÓSFORO, ALUMINIO E HIERRO.

R. Navarro*, F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas.
*Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, *e-mail: narorq1@gmail.com*

Introducción: La hidroxilación directa de benceno (B) a fenol (F) en un solo paso, usando oxido nitroso (N_2O) como oxidante selectivo, es una reacción ecológica, a diferencia del proceso convencional industrial en tres pasos, vía cumeno [1]. El N_2O se ha investigado extensamente en los últimos veinte años como oxidante en la hidroxilación directa de F sobre zeolitas Fe-ZSM-5 [2]. Actualmente está aceptado que el Fe es necesario para la reacción así como la importancia de la presencia de Al [3]. Sobre esta base y siguiendo con nuestra investigación sobre el estudio y comportamiento catalítico de sistemas nanoestructurados a base de aluminio-hierro-fósforo en la hidroxilación directa de B a F en presencia de N_2O [4], informamos aquí de los resultados obtenidos en la determinación de la acidez mediante desorción programada de piridina (TPD) y del estudio por XPS de dichos sistemas catalíticos.

Experimental: Las medidas XPS se han llevado a cabo en un sistema de análisis superficial multitécnica (modelo Spec^{TM}) en condiciones de ultra alto vacio ($P<10^{-10}$ mbar) y utilizando una fuente convencional de rayos-X (XR-50, Specs, Mg-K_α, 1253,6 eV) en modo intermitente ("stop-and-go"). Las muestras se depositaron en una lámina adhesiva de doble cara y sometidas durante 12 h a vacío ($<10^{-6}$ Torr). Los espectros de alta resolución se adquirieron a temperatura ambiente con un analizador de energía multicanal Phoibos 150-MCD. Los experimentos TPD se han realizado en un aparato equipado con un detector TCD. Los sólidos (W=0,05g) se someten a un pretratamiento bajo flujo He=10mL/min desde Tª ambiente, 20ºC/min hasta 350 ºC, posteriormente son saturados de piridina y sometidos a un proceso de termodesorción (50ºC, 1h; 50-400ºC a 10ºC/min).

Resultados y discusión: Los espectros XPS de los nanocatalizadores de Fe-Al-P son coherentes con los resultados UV-vis obtenidos en investigaciones anteriores [4] que indican la existencia de especies aisladas de Fe en coordinación octaédrica y tetraédrica para los sistemas de menores contenidos de Fe, y de aglomeración o asociación de las especies de Fe tipo oligómeros de Fe o estructuras similares al Fe_2O_3 (energía de ligadura 711,7 y 723,9 eV) para sistemas con mayores contenidos de Fe. Además la deconvolución de la banda O1s muestra la presencia de componentes que podrían asignarse a las bandas de entornos Al-O-Fe (~527 eV) y P-O-Fe (~531 eV). Se confirma también la existencia de especies de Fe en estados de oxidación 0, +2 y +3. Por otra parte, los resultados de TPD indican que predominan los centros de fortaleza débil-media (80-200ºC) en todos los sólidos y que los sistemas con mayor contenido de Fe (20,5% en peso) son los únicos que presentan centros ácidos muy fuertes (300-400ºC). También se observó que el sistema que presenta mejores valores de conversión de B a F es el que presenta mayor valor de acidez total (FeAlP 1%Fe calc.450ºC: 201,6 µmol Pi/g).

Agradecimientos: MICINN y fondos FEDER (CTQ 2008-01330; CTQ2010-18126); Junta de Andalucía y fondos FEDER (P07-FQM-2695; P09-FQM-4781).

Referencias

[1] Panov, G; *Cattech*, **2000**, *4*, 18.
[2] Parmon, V. N.; Panov, G.I.; Uriarte, A.; Noskov, A.S.; *Catal. Today*, **2005**, *100*, 115.
[3] Sun, K.; Xia, H.; Feng, Z.; van Saten, R.; Hensen, E.; Li, C.; *J. Catal.*, **2008**, *254*, 383.
[4] Bautista, F.M.; Navarro, R.; Montoro, M.I.; Luna, D.; Marinas, J.M.; *6th WCOC*, **2009**, 274

CATALIZADORES DE Pt SOBRE DISTINTAS ZEOLITAS Y SU COMPORTAMIENTO EN LA HIDROGENACIÓN ENANTIOSELECTIVA DEL PIRUVATO DE ETILO

***V. Montes*, M.A. Aramendía, V. Borau, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano**
Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14014-Córdoba. e-mail: *q22mojiv@uco.es*.

Los catalizadores de Pt son los más efectivos conocidos hasta la fecha en las hidrogenaciones enantioselectivas de compuestos carbonílicos alfa-beta insaturados. Se piensa que el gran condicionante en estos catalizadores es el tamaño de partícula y su morfología. Dichas características determinarán las propiedades eléctricas de la superficie del Pt, además de la afinidad para la adsorción de los reactivos y el modificador, marcando así su actividad en la reacción. Por el contrario, el papel del soporte no es significativo en la reacción [1], sino que las características de este soporte determinan en parte las características finales de la partícula metálica. Han sido probados infinidad de soportes: alúminas, ferritas, y en general toda clase de óxidos y materiales zeolíticos. Estos últimos tienen las ventajas de ser soportes muy estables, además de ser materiales muy caracterizados, con superficies específicas altas, y con la posibilidad de modificar su acidez variando la relación Si/Al. En este trabajo, se trata de comprobar si existe influencia de la acidez del soporte en las características del sistema resultante y cómo varía la actividad para los diferentes sistemas, según el disolvente de la reacción.

En el trabajo realizado se han sintetizado catalizadores, consistentes en Pt depositado (al 5% en peso) sobre dos soportes de zeolita USY comercial con distinta relación Si/Al. Soporte 1: USY CV780 con relación Si/Al= 78. Soporte 2: USY CV300 con relación Si/Al=5. Las zeolitas se someten previamente a una etapa de limpieza durante 24h a 550ºC. El platino se incorpora por tres vías: vía1: impregnación con acetil acetonato de Pt. vía 2: incorporación de H_2PtCl_6 mediante reducción con citrato y vía 3: impregnación con H_2PtCl_6; Posteriormente, hay una etapa de secado a 130ºC durante 2 horas, seguida de una calcinación durante 5 horas a 500ºC. Previo a su uso en la reacción, el catalizador es tratado a 300ºC con flujo de N_2 durante 1 hora y activado con un flujo de hidrogeno a 400ºC durante 2 horas.

Los sistemas resultantes, son probados en la reacción de hidrogenación enantioselectiva del piruvato de etilo. Las condiciones de trabajo fueron 20 mg de catalizador, 0.007 mmol de modificador (cinconidina), 200µL de sustrato (piruvato de etilo) y 10 mL de disolvente. Se han ensayado estas condiciones de reacción con los disolventes: tolueno, isopropanol, ácido acético, acetato de etilo, n-hexano, y etanol. La reacción se lleva a cabo bajo presión atmosférica de H_2 durante 17 horas con agitación magnética a 500 rpm.

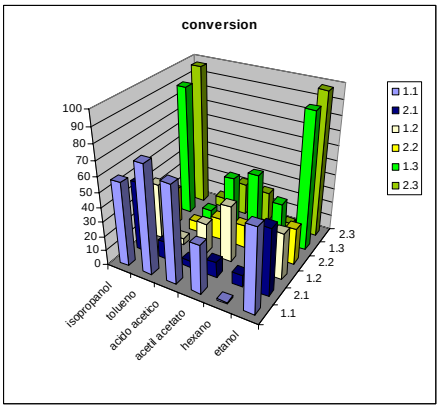


Figura 1. Resultados expresados en términos de conversión. El nombre del catalizador viene dado por dos números. El primero de ellos hace referencia al soporte utilizado y el segundo a la vía de incorporación del platino (ver texto).

Agradecimientos
Al MICINN (proyectos CTQ2008/01330, CTQ2010/18126), a la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (Proyectos P07-FQM-02695, P08-FQM-3931, y P09-FQM-4781) y Fondos FEDER

Como muestra la figura, las conversiones alcanzadas vienen, fundamentalmente, condicionadas por el procedimiento de incorporación del metal y no tanto por el soporte utilizado. En general, las reacciones transcurren con conversiones mayores al emplear los alcoholes etílico e isopropílico. Los mayores excesos enantioméricos (e.e.) se logran con el sistema 1.1. siendo del 56% al emplear ácido acético.

[1] A. Baiker, T. Mallat, J. Catal. **2010**. *271*. 115.

P-23

CONDENSACIÓN DE KNOEVENAGEL SOBRE SISTEMAS $MgO-TiO_2$ Y ZrO_2-TiO_2

L. Álvarez*, M.A. Aramendía, V. Borau, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano
Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14014Córdoba.

La catálisis heterogénea básica se encuentra mucho menos desarrollada que la ácida, probablemente como resultado de i) el bajo precio de los hidróxidos sódico y potásico, catalizadores básicos más empleados; ii) la gran fuerza impulsora que la petroleoquímica ha ejercido tradicionalmente en la catálisis ácida; iii) la inestabilidad de los sistemas básicos al aire, debido a su tendencia a carbonatarse, con la consiguiente desactivación de los centros activos. No obstante, los requerimientos medioambientales invitan a la sustitución del NaOH y KOH por sistemas heterogéneos básicos que pueden ser empleados en reacciones de formación de enlaces C-C como la adición de Michael o la condensación de Knoevenagel [1-2]. Este último proceso supone la adición nucleófila sobre un carbonilo (de un aldehído o cetona) de un carbono activado (ácido) seguida de la perdida de una molécula de agua.

En el presente trabajo se estudia la condensación de benzaldehido con malononitrilo y cianoacetato de etilo sobre sistemas $MgO-TiO_2$ y ZrO_2-TiO_2. Los sólidos $MgO-TiO_2$ se sintetizaron partiendo de mezclas en diferentes proporciones de una disolución acuosa de
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y TiO_2 en suspensión. El pH se ajustó a 10 con NaOH 1M y los sólidos resultantes fueron filtrados, secados y calcinados a 600ºC. Análogamente, partiendo de mezclas de disoluciones acuosas de $ZrOCl_2.6H_2O$ con TiO_2 en suspensión, se sintetizaron sistemas ZrO_2-TiO_2 siendo, en este caso, la temperatura de calcinación de 400ºC.

La reacción de Knoevenagel se realizó en microondas, empleando un tubo de 10 mL, con una presión máxima de 50psi, 110ºC y 200W de potencia, 2mL de 1,4-dioxano, 2,6 mmoles de benzaldehido; 5,5 mmoles de malononitrilo o etilcianoacetato y 46 mg de catalizador. El proceso se siguió mediante HPLC-DAD, con confirmación de los productos por espectrometría de masas. Los resultados son discutidos en función de las propiedades texturales, estructurales y quimico-superficiales de los sistemas.

Agradecimientos
Al MICINN (proyectos CTQ2008/01330, CTQ2010/18126), a la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (Proyectos P07-FQM-02695, P08-FQM-3931, y P09-FQM-4781) y Fondos FEDER.

Referencias
[1] A. Corma, S. Iborra, Adv. Catal. 2006 49 239-302.
[2] A. Marinas, J. M. Marinas, M. A. Aramendía, F. J. Urbano: *en: New Developments in Catalysis Research. Editor: Lawrence P. Bevy, 2005, Nova Science Publishers, Inc,* 85-127.
[3] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra and A. Velty, J. Mol. Catal. A, 182-183 (2002) 327.

CARACTERIZACIÓN POR RMN ^{51}V, PROPIEDADES ÁCIDAS Y COMPORTAMIENTO EN LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE TOLUENO DE SISTEMAS A BASE DE FÓSFORO-ALUMINIO-VANADIO

F. Blanco-Bonilla[a], F.M. Bautista, D. Luna, J.M. Marinas and M.T. Siles
Dpto Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales. [a]e-mail: q32blbof@uco.es

Introducción

Como parte de nuestro trabajo en el estudio de sistemas de Al-V-P-O y su aplicación como catalizadores en la oxidación selectiva de hidrocarburos, aquí se muestra el comportamiento catalítico de varios sistemas P/V/Al con diferentes relaciones molares (AlVPO-I, AlVPO-II y AlVPO-III) y tratamientos térmicos (AlVPO-450 y 550) y un sistema binario VPO (utilizado a modo comparativo) preparados por coprecipitación usando un método sol-gel [1,2] y de un sistema de vanadio (10 wt.% V_2O_5) soportado sobre fosfato de aluminio amorfo (10V/$AlPO_4$) obtenido mediante impregnación. Además, se muestran los resultados de la caracterización estructural de estos sistemas mediante RMN ^{51}V, usando un espectrómetro de 400WB a altas frecuencias de giro (25 y 30kHz), que viene a complementar los anteriormente realizados por TGA, XRD, DRIFT, DR UV-V y ^{31}P y ^{27}Al RMN AM [1,2]. La oxidación de tolueno se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo y flujo continuo a presión atmosférica [3] a las siguientes condiciones de trabajo: T=300-360ºC, W=100mg, F_T=0.6mL/H, F_{O2}=30 y F_{He}=75mL/min.

Resultados y Discusión

Los resultados de RMN ^{51}V, que corroboran los anteriormente obtenidos por las otras técnicas de caracterización, muestran la presencia de nanoestructuras de β-$VOPO_4$ así como de V_2O_5 como principales componentes en los sistemas ternarios y binarios, mientras que en el sistema soportado 10V/$AlPO_4$, es el V_2O_5 la única especie de vanadio presente. No obstante, también ponen de manifiesto la presencia de otras nuevas estructuras minoritarias, difíciles de detectar por otras técnicas, que pueden ser debidas a distorsiones de dichas estructuras y/o a diferentes especies de fosfato de vanadilo (α-$VOPO_4$). Anteriores resultados, usando menores frecuencias de giro (3.5-6kHz), muestran únicamente la presencia de nanoestructuras de β-$VOPO_4$ En relación a la conversión de tolueno, los sistemas ternarios (AlVPO) son más activos que los binarios (VPO), su actividad aumenta con el contenido en aluminio y disminuye con el tratamiento térmico. Los sistemas más activos también muestran una elevada capacidad de reducción y acidez. El sistema soportado exhibe una baja conversión y una alta selectividad a los productos deseados (benzaldehido y ácido benzóico), similares a los valores obtenidos para los sistemas coprecipitados de mayor contenido en vanadio. La mayor conversión, aunque no a los productos deseados, la exhiben los catalizadores con mayor cantidad en aluminio y menor temperatura de calcinación. La existencia de una interacción entre especies de vanadio con especies de aluminio podría proporcionar nuevos sitios activos de vanadio con propiedades ácidas y redox diferentes a las mostradas por los componentes puros**.**

Agradecimientos

MICINN y fondos FEDER (CTQ 2008-01330; CTQ2010-18126); Junta de Andalucía y fondos FEDER (P07-FQM-2695; P09-FQM-4781).

Referencias

[1] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero and M.T. Siles, Stud. Surf. Sci. Catal., 130 (2000) 803.
[2] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero and M.T. Siles, Catal. Today, 78 (2003) 269.
[3] F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas and M.T. Siles, Chem. Eng. J. 120 (2006) 3.

HIDROGENOLISIS DE GLICEROL CON CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADO SOBRE DIFERENTES ÓXIDOS METÁLICOS

Manuel Checa[a], Mª Angeles Aramendia[a], Alberto Marinas[a], José Mª Marinas[a] y Francisco J. Urbano[a].

[a]Departamento de Química Orgánica. Universidad de Córdoba. Edificio Marie Curie (Anexo). Campus de Rabanales. Tel: +34 957 218638; Fax: +34 957 212066

E-mail: manuelchecagomez@gmail.com

Introducción

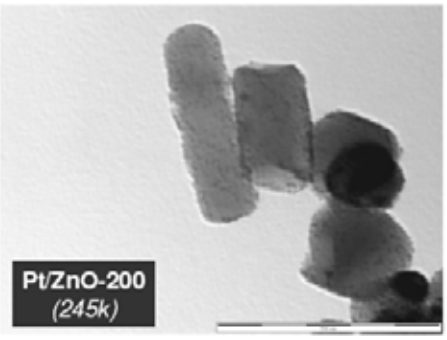
Actualmente, la industria del biodiesel produce glicerol como principal subproducto del proceso de producción. Este compuesto supone un interesante punto de partida para una gran cantidad de rutas sintéticas entre la que se encuentra la hidrogenolísis, lo que permitiría alcanzar una mayor rentabilidad en el proceso de obtención de biodiesel[3].

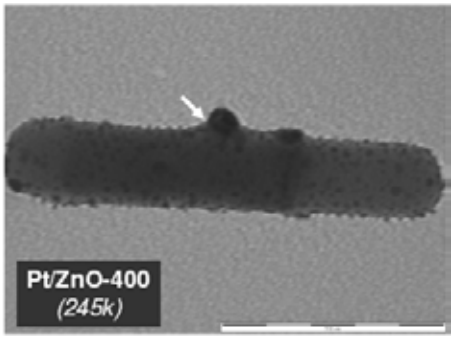
El empleo de catalizadores metálicos soportados es una de las principales vías para llevar a cabo la reacción de hidrogenolísis del glicerol, destacando al platino como el metal que conduce a una mayor selectividad hacia los diferentes propanodioles. Por otra parte, se ha evidenciado la existencia de interacciones fuertes metal-soporte (Strong Metal-Support Interactions) entre el Pt y los soportes formados por óxidos metálicos parcialmente reducibles.

Resultados y Discusión

En nuestro caso, hemos empleado catalizadores de Pt soportado sobre óxidos metálicos parcialmente reducibles (TiO_2, ZrO_2, ZnO y SnO_2), sintetizados mediante el método de deposición-precipitación.

La reacción puede llevarse a cabo bajo atmósfera reductora (H_2) como inerte (Ar, N_2), si bien en la primera la conversión y la selectividad hacia 1,2-Propanodiol (1,2-PDO) son superiores. Para el caso de los soportes más fácilmente reducibles (ZnO y SnO_2), se aprecia que la activación a alta temperatura conduce a una ligera mejora de la conversión mientras que para los soportes más difícilmente reducibles (ZrO_2 y TiO_2) se produce una disminución de la conversión de glicerol. La difracción de Rayos-X muestra la formación de aleaciones Pt:Sn y Pt:Zn en los catalizadores Pt/ZnO y Pt/SnO_2 mostrándose éstos como los más activos de los ensayados.





En cuanto a las condiciones de reacción para el Pt/ZnO-200, se aprecia que los cambios en la presión inicial de H_2 conducen a una mayor selectividad hacia el 1,2-PDO, mientras que un aumento en la temperatura o en la concentración de glicerol conlleva la pérdida de la selectividad. En cualquier caso, las selectividades a 1,2-propanodiol obtenidas se encuentran entre el 10 y el 50% en función del catalizador y de la temperatura de reducción del mismo.

[3] Zhou, C.H.; Beltramini, J.N.; Fan, Y.X.; Lu, G.Q.; *Chemical Society Reviews*, **2007**, 37, 527-549.

FRIEDEL-CRAFTS ALKYLATION OF *p*-XYLENE ON Zr-SBA-15 MATERIALS:CONVENTIONAL HEATING VERSUS MICROWAVE IRRADIATION

M. D. Gracia, E. Losada, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero

Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra Nnal IV, Km 396, E-14014 Córdoba, Spain. Email- q82grsem@uco.es

Introduction

Friedel–Crafts alkylations comprise a very important type of processes of common use in organic chemistry. The substitution of homogeneous mineral acids as catalysts in these reactions for more environmentally friendly solid acid catalysts including acidic microporous (zeolites) and mesoporous (M41S, SBA) is currently an important challenge in our aim to switch to more sustainable and minimum waste processes.

Friedel-Crafts reactions have been reported to be catalysed by metal-incorporated nanoporous materials (e.g. Al, Ga) as a consequence of the highly active acid sites generated after silicon substitution within the porous frameworks. The isomorphous substitution of Si for Zr in SBA type materials has been reported to generate Lewis acid sites[1]. Herein, we report the direct preparation of Zr-SBA-15 materials via sol-gel hydrothermal synthesis. The activity of the materials was subsequently investigated in the alkylation of *p*-xylene with benzyl alcohol.

Experimental

Materials were synthesized following a previously reported protocol by our group[2] using $ZrONO_3$ .x H_2O as Zr precursor. Samples were denoted as Zr-X where X stands for the Si/Zr ratio in the synthesis gel (e.g. Si/Zr 40, 20, 10 and 5). Well structured Zr-SBA-15 materials with high surface areas and narrow pore size distributions were obtained. Materials were characterized by adsorption of pyridine (PY) and 2,6-dimethyl pyridine (DMPY), X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), Thermal Analysis (TG/DTA), Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS), and N_2 adsorption.

The solid acids were also tested for activity in the Friedel-Crafts alkylation of *p*-xylene with benzyl alcohol. Reactions were carried out under conventional heating and microwave irradiation.

Conclusions

Zr-SBA-15 materials were found to be highly active, selective and reusable in the Friedel-Crafts alkylation of *p*-xylene with benzyl alcohol under both conventional heating and microwave irradiation. Reaction rates were considerably increased under microwaves compared to conventionally heated reactions, reducing times of reaction from 24h to a few minutes. Zr-10 was the optimum catalyst for the alkylation reaction, providing quantitative conversion of starting material after 5 minutes of microwave irradiation. This novel methodology may pave the way to the utilisation of solid acids both to improve the green credentials of chemical products using low impact technologies (e.g. microwaves) and the utilisation of benign and reusable catalysts in chemical processes.

Acknowledgements

The authors greatly acknowledge funds from Ministerio de Ciencia e Innovación (Projects CTQ2008-01330/BQU and CTQ2010-18126) and Junta de Andalucía (FQM-191 and P09-FQM-4781), cofinanced with FEDER funds.

---

[1] Vinu A., Sawant D.P., Ariga K., Hossain K. Z., Halligudi S. B., Hartmann M., Nomura M. *Chem. Mater*. **2005**, 17, 5339.

[2] Gracia M. J., Losada E., Luque R., Campelo J. M., Luna D., Marinas J. M., Romero A.A., *Appl. Catal. A.* ***2008***, 349, 148.

FOTOOXIDACIÓN SELECTIVA DE ALCOHOL CROTÍLICO A CROTONALDEHÍDO

F.J. López[1], M. Maicu[2], M.A. Aramendía[1], M.C. Hidalgo[2], A. Marinas[1], J.A. Navío[2], F.J. Urbano[1]

[1]Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14014-Córdoba, alberto.marinas@uco.es; [2] Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Américo Vespucio s/n, 41092 Sevilla

Las reacciones catalizadas promovidas por la luz han resultado de gran interés como una herramienta muy útil dentro de la llamada química verde, ya que se han empleado para desarrollar reacciones orgánicas selectivas con una menor contaminación. Multitud de fotooxidaciones selectivas han sido descritas empleando como sustratos alcanos, hidrocarburos aromáticos, alquilaromáticos, alquenos y alcoholes[1] entre otros compuestos orgánicos.

El trabajo llevado a cabo por nuestro grupo de investigación consistió en la oxidación selectiva del alcohol crotílico a crotonaldehído mediante el empleo de una fuente de radiación ultravioleta con máximo a 365nm y utilizando diferentes catalizadores basados en óxido de titanio. En un primer momento, el estudio consistió en encontrar las condiciones óptimas de reacción (disolvente, intensidad de radiación, tiempo, concentración de sustrato…) utilizando al TiO_2 P25 de Degussa como catalizador base, debido a su carácter de referencia dentro de las reacciones fotocatalizadas. Una vez optimizados estos parámetros de reacción, se llevó a cabo estudio de los diferentes catalizadores no comerciales, basados en óxido de titanio sólo o modificado mediante metales de transición.

Los catalizadores constituidos por TiO_2 sin modificar fueron preparados a partir de dos precursores diferentes (tetraisopropóxido de titanio o tetracloruro de carbono) y fueron sometidos durante su síntesis a diferentes métodos de envejecimiento (agitación magnética, reflujo, microondas y ultrasonidos). Asimismo, en el estudio se emplearon catalizadores de TiO_2 obtenidos a partir de tetraisopropóxido de titanio, modificados con metales de transición, tales como el Fe, Pd, Pt, Zn, Zr y Ag. Todos estos catalizadores habían sido caracterizados previamente en otro trabajo[2]. Finalmente, se ensayaron unos catalizadores de oro fotodepositados sobre P25, en colaboración con el Profesor Navío de la Universidad de Sevilla.

De los sistemas ensayados, los mejores catalizadores sin modificar fueron los sintetizados a partir del precursor tetraisopropóxido de titanio, aunque presentaron una actividad inferior a la del P25 de referencia. Dentro de los catalizadores de TiO_2 modificados con metales de transición, los de plata y circonio mostraron una actividad semejante a la del P25. Finalmente, los catalizadores de P25 con oro fotodepositado mostraron la mayor actividad de todas. Aún así, a una conversión dada, la selectividad mostrada hacia crotonaldehído fue la misma para todos los sistemas variando, únicamente, la velocidad de reacción de un catalizador a otro.

Agradecimientos
Al MICINN (proyectos CTQ2008/01330, CTQ2010/18126), a la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (Proyectos P07-FQM-02695, P08-FQM-3931, y P09-FQM-4781) y Fondos FEDER.

Referencias

1 A. Iyer, H. Galindo, S. Sithambaram, C. King'ondu, C.H. Chen, S.L. Suib, Appl. Catal. A, 2010 375 295-302.

2 M.A. Aramendia, J.C. Colmenares, A. Marinas, J.M. Marinas, J.M. Moreno, J.A. Navio, F.J. Urbano, Catal. Today, 2007 128 235-244.

ACTIVITY OF MATERIALS MICROPOROUS AND MESOPOROUS (M41S, SBA-15) IN THE FRIEDEL-CRAFTS ALKYLATION OF TOLUENE WITH BENZYL CHORIDE.

E. Losada, M.D. Gracia, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero

Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra Nnal IV, Km 396, E-14014 Córdoba, Spain. Email- elialosada@hotmail.com.

Introduction

The zeolites (H-BEA-75, H-MOR-5) are solid crystalline microporous with a well definited structure. The high acidity of the exchanged with protons zeolites, it has been in use in numerous organic reactions, as well as in the synthesis of intermediates also in "Fine Chemicals" obtention[1]. On the other hand, MCM-41 and SBA-15 materials, represent a new generation of solid mesoporos. They have received a increasing scientific interest due to its narrow distribution of the pore size and its high superficial areas, volumes of pore, which makes them promising candidates for their utilization in the field of the heterogeneous catalysis[2,3]. Likewise, the materials Al-, Ga-SBA-15 were been obtained using the procedure of synthesis described before for by our group of investigation [4]. In this work, the pore size distribution as well as the acidity of the above presented materials, was investigated in the Friedel-Crafts alkylation is of great interest for the production of pharmaceutical intermediates and "Fine Chemicals[5]".

Experimental

The Friedel-Crafts alkylation was carried out by means of conventional heating. The experiments with conventional heating were realized in a reactor multipoint (Carrousel Reaction Station TM, Radleys Discovery Technologies). The reaction products were separated and analyzed using a gas chromatograph. The analysed were carried out to temperature programmed for the investigated reaction.

Conclusions

The mesoporous Ga-SBA-15, with a higher contribution of Lewis acid sites, were highlty active and selective to monoalkylated products (2- and 4-methyl diphenylmethane) in the liquid-phase alkylation.

The zeolites, with size of minor pore that the mesoporosos materials its present a high catalytic activity, in case of the H-BEA-75, for 30 min of reaction, to conversion is to 99.6 %.

Acknowledgements

The authors greatly acknowledge funds from Ministerio de Ciencia e Innovación (Projects CTQ2008-01330/BQU and CTQ2010-18126) and Junta de Andalucia (FQM-191 and P09-FQM-4781), cofinanced with FEDER funds.

---

[1] Catalysts for Fine Chemical Synthesis, Ed. E.G. Derouane, John Wiley and Sous Ltd., Chichester, **2006**.
[2] Clark J. H., Cullen S. R., Barlow S. J., Bastock T. W., J. Chem. Soc. Perkin Trans. **1994** , 1117.
[3] Cao J., He N., Li C., Dong J., Xu Q., Mesopor. Mol. Sieves. **1998**, 117, 461.
[4] Gracia M. J., Losada E., Luque R., Campelo J. M., Luna D., Marinas J. M., Romero A.A., *Appl. Catal. A.* **2008**, 349, 148.
[5] Nakamura H., Kashiwara Y., Arata K., Bull. Chem. Soc. Jpn. **2003,** 76 ,1071.

NEW BIODIESEL BY USING A LOW COST LIPASE DERIVED FROM *THERMOMYCES LANUGINOSUS* AND A RESPONSE SURFACE METHODOLOGY

Cristóbal Verdugo[a], **Diego Luna**[a], **Salvador Rodríguez**[b], **Enrique D. Sancho**[b].

a Department of Organic Chemistry, University of Córdoba, Campus de Rabanales, Ed. M. Curie, E-14014 Córdoba (Spain)

b Department of Microbiology, University of Córdoba, Ed. S. Ochoa, E-14014, Córdoba (Spain)

q92veesc@uco.es

Biodiesel production has received considerable attention in the recent years as a biodegradable and non polluting fuel [1-4]. Utilizing soluble lipase biocatalyst presented an alternative approach to lipase-mediated biodiesel production. This new biodiesel integrates the glycerine as a monoglyceride, avoiding in this way its elimination. The multi factorial design of the response surface methodology (RSM) was employed to evaluate the effects on the conversion of oil into FAEE (Fatty Acid Ethyl Esters) and MG (Monoglycerides) of several conditions as temperature, molar ratio of ethanol to oil and pH. Water amount and concentration of lipase were also investigated. Soluble lipase Lipopan 50 BG, produced by submerged fermentation of genetically modified Termomyces lanuginosis/Aspergillus oryzae microorganism, was proposed here as a low cost biocatalysts for a new biodiesel production with sunflower oil. The results indicated that pH, molar ratio of ethanol to oil and water content were significant factors on the conversion.

In Figure 1 it is shown the great influence of pH, and to lesser extent of the ratio oil / ethanol (proportion) in the conversion, while temperature did not affect significantly. In another graph it is shown the influence of the water content, which presents a maximum at 15 µL of added water.

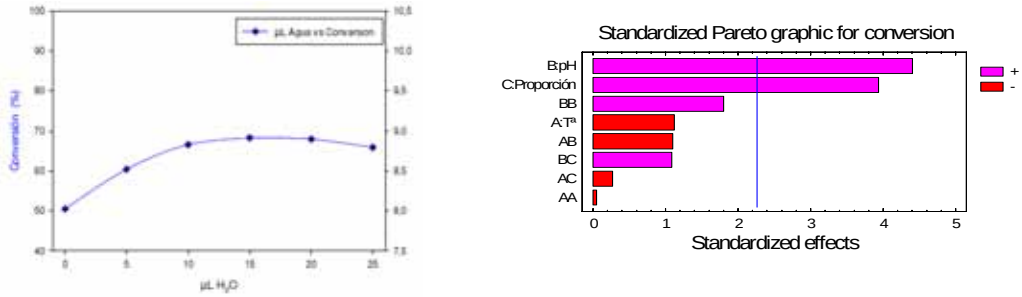


Figure 1. Water content influence and Pareto graphic.

Lipopan 50 BG can be used as biocatalyst in the production of a new kind of biodiesel that integrates glycerin as monoglycerides. It is possible to optimize conditions to prepare a new kind of biofuel with composition and properties suitable to use in diesel engines. This method has the advantages of avoiding the generation of glycerol as byproduct in the process and its short reaction time. This process minimizes waste generation and maximizing efficiency of the process.

[1] W. Du, Y.Y. Xu, D.H. Liu, J. Zeng, Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors, J. Mol. Catal. B: Enzym. 30 (2004) 125–129.

[2] F. Ma, M.A. Hanna, Biodiesel production: a review, Bioresour. Technol. 70 (1999) 1–15.

[3] J.F. Reyes, M.A. Sepúlveda, PM-10 emissions and power of a diesel engine fueled with crude and refined biodiesel from salmon oil, Fuel 85 (2006) 1714–1719.

[4] D.A. Wardle, Global sale of green air travel supported using biodiesel, Renewable Sustainable Energy Rev. 7 (2003) 1–64.

UN NUEVO MÉTODO DE SINTESIS DEL CARBONATO DE MANGANESO COMO ELECTRODO NEGATIVO EN BATERIAS DE ION-LITIO

María José Aragón, Bernardo León, Carlos Pérez Vicente, José L. Tirado.
Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Córdoba, Edificio C3, Campus Rabanales, 14071 Córdoba, España

Actualmente, una gran variedad de compuestos, nunca imaginados como materiales activos de electrodo en baterías de litio, se han estudiado mostrando reacciones reversibles con el litio. En particular, los electrodos de conversión que incluyen óxidos de metales de transición,[1,2] muestran una reducción de los iones de metal al estado metálico, junto con la formación de óxido de litio. En recientes estudios realizados, nuestro grupo ha podido extender este proceso para el caso de partículas submicrométricas de carbonato de manganeso[3] y nanocintas de oxalatos de hierro y cobalto.[4,5] En ellos se revela como estos compuestos se pueden utilizar directamente como electrodos de conversión frente al litio. En este trabajo, hemos introducido un nuevo camino para la obtención de $MnCO_3$.

El carbonato de manganeso se sintetizó por un método de micelas inversas a partir de dos emulsiones utilizando CTAB como surfactante, hexanol como cosurfactante, isooctano como fase aceite. Dos disoluciones de nitrato de manganeso y carbonato sódico 0.3 M se utilizaron como fase acuosa respectivamente. La relación en peso de la emulsiones fue: 16.76% CTAB, 13.9% hexanol, 59.29% isooctano y 10,05% fase acuosa. Posteriormente, las emulsiones fueron mezcladas lentamente y el precipitado obtenido se obtuvo por centrifugación. Finalmente, éste se sometió a un proceso de secado y descomposición térmica a vacio.

El carbonato de manganeso mostró una estructura romboédrica tipo calcita. Las imágenes realizadas en el MET permitieron observar partículas cristalinas con tamaño uniforme y hábitos de forma rómbica. Las partículas quedan definidas por unos bordes poco pronunciados con un tamaño medio aproximado de 200 nm.

Los electrodos fueron preparados por una mezcla de material activo (60%) con negro de carbono (30%) y PVdF (10%) disuelto en N-metil-pirrolidona. La reacción electroquímica del $MnCO_3$ anhidro con litio tiene lugar con una pequeña meseta a ≈0.9 V y una segunda meseta extendida a ≈0.4 V (≈1500 $mAhg^{-1}$). El carbonato da lugar a un producto amorfo después de la primera descarga. Por analogía con otros materiales electródicos de conversión, la primera etapa se puede asociar a la formación de manganeso metálico. El ciclado de estos materiales permite valores de capacidad superiores a 400 $mAhg^{-1}$, incluso a velocidades elevadas.

Podemos decir como conclusión que el carbonato de manganeso, obtenido por este nuevo método de baja temperatura, puede ser un candidato interesante como material activo en electrodos negativos para baterías ión-litio

Este trabajo se ha realizado gracias a la financiación del MEC mediante el proyecto MAT2008-05880.

1. Poizot, P; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Tarascon, J. M.; J. Electrochem, Soc., **2002**.149, A1212
2. Alcántara, R.; Jaraba, M.; Lavela, P.; Tirado, J. L.; Chem. Mater., **2002**,14, 2847.
5. Aragón, M. J.; Pérez-Vicente, C., Tirado, J. L.; Electrochem. Commun., 2007, 9, 1744.
6. Aragón, M. J.; León, B.; Pérez-Vicente, C.; Tirado, J. L.; Inorg. Chem., 2008, 47, 10366.
7. Aragón, M. J.; León, B.; Pérez Vicente, C.; Tirado, J. L.; Chadwick, A. V.; Berko, A.; Beh, S. Y.; Chem Mater., 2009, 21, 1834.

COMPUESTOS METAL-CARBONO DERIVADOS DEL PETRÓLEO PARA ELECTRODOS DE BATERÍA ION-LITIO

F.J. Nacimiento[a], P. Lavela[a], J. L. Tirado[a], J. M. Jiménez[b] D. Barreda[c], R.Santamaría[c]
a Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales,14071 Córdoba, España
b REPSOL YPF. Ctra. N-V km 18, 28930 Móstoles, Madrid, España
c Instituto Nacional del Carbón, CSIC. Apartado 73, 33080 Oviedo, España
iq1lacap@uco.es

Los materiales de carbono son ampliamente utilizados como ánodos en pilas comerciales de litio-ion. Sin embargo, la limitada capacidad específica liberada por el grafito ha llevado a la investigación de nuevas composiciones, como son aleaciones basadas en litio-silicio o litio-estaño y óxidos de metales de transición que conducen a reacciones de conversión con el litio.[4,5] En ambas familias de compuestos se han descrito enormes capacidades específicas, aunque el pobre comportamiento en el ciclado a largo plazo, y una mayor polarización carga / descarga limita su eventual aplicación. La composición ha sido prevista como una manera de superar las limitaciones tecnológicas de los materiales. Así, el compuesto conjunto es más eficiente que la suma de los componentes por separados.[6] Teniendo en cuenta este supuesto, mostramos resultados sobre compuestos de metal-carbono, donde la parte metálica está constituida por estaño y cobalto.

Los materiales de carbono derivados del petróleo basados en diferentes materias primas fueron co-pirolizados a 800 º C en presencia de dióxido de estaño o de una mezcla de óxidos de estaño y cobalto. El contenido de metales total varió de 10 a 50%.

Los patrones de difracción de rayos X revelaron la reducción del óxido metálico durante la carbonización y la formación de compuestos intermetálicos nanométricos cobalto, estaño. El análisis químico de las cenizas confirmó la composición esperada del metal. La microscopía electrónica permitió demostrar la influencia de las materias primas del petróleo sobre la dispersión del metal. La eficacia del procedimiento, se evidencia por una alta dispersión del metal en cargas elevadas. Los estudios electroquímicos se realizaron con el fin de determinar la fiabilidad de los compuestos preparados como electrodos en baterías de ión litio. Las celdas de Litio evaluadas fueron ensambladas usando el compuesto metal-carbono como electrodo de trabajo frente a un disco de litio metal como electrodo auxiliar. El ciclado se llevó a cabo a temperatura ambiente y a diferentes tipos de cinéticas. La grafica de capacidad frente a número de ciclo evidencia el efecto beneficioso de la adición de cobalto para conservar valores altos de capacidad, en comparación con la muestra libre de cobalto.

Agradecimientos: Los autores agradecen al MEC por el apoyo financiero (Contract PET2005_0670_01).

---

[4]. J.L. Tirado, R. Santamaría, G.F. Ortiz, R. Menéndez, P. Lavela, J.M. Jiménez-Mateos, F. J. Gómez García, A. Concheso, R. Alcantara,. *Carbon* **2007,** 45, 1396-1409.

[5]. P. Lavela, J. L.Tirado. *J. Power Sources* **2007**, 172, 379-387.

[6] H. Huang, L.F. Nazar. *Angew. Chem. Int*. Ed. **2001**, 40, 3880-3884.

ESTUDIO DE $CoFe_2O_4$ COMO ELECTRODO PARA BATERÍAS DE ION-LI MEDIANTE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ^{57}Fe

Candela Vidal-Abarca, Pedro Lavela, José L. Tirado.
Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Córdoba, Edificio C3, Campus Rabanales, 14071 Córdoba, España
q02vigac@uco.es

Los óxidos de metales de la primera serie transición muestran reacciones electroquímicas reversibles en celdas de litio, denominadas de conversión[7]. Las capacidades reversibles registradas son cerca de dos veces la capacidad teórica del grafito. Sin embargo, una polarización significativa entre carga y descarga y altas capacidades irreversibles en el primer ciclo limitan su empleo práctico. La espectroscopia Mossbauer de ^{57}Fe (MS) ha resultado ser un instrumento relevante en el estudio del contenido de hierro en oxidos.[8] El presente estudio trata de dilucidar el mecanismo redox en $CoFe_2O_4$ obtenido mediante micelas inversas[9] en celdas de litio sometidas a procesos sucesivos de descarga (reducción) y carga (oxidación).

La reacción electroquímica de conversión general partículas nanométricas (ca. 20 Å) del metal de transición inmersas en una matriz de Li_2O. La figura 1 muestra los espectros MS de electrodos sometidos a la reacción con litio. Los electrodos descargados (fig.1a y c), muestran un perfil asimétrico que puede ser descompuesto en dos dobletes asociados con átomos de hierro en nuevos entornos superparamagneticos inducidos por el tamaño nanométrico de las partículas de hierro reducidas. Los átomos de hierro situados en la región de fronteras de grano residen en un entorno de baja isotropía, dando lugar a la señal más desdoblada. La señal menos desdoblada es comúnmente asignada a átomos de hierro localizados dentro de las partículas. Los valores de desplazamiento isomérico cercanos a 0 mm/s revelan la reducción de los átomos de hierro durante la descarga de la celda.

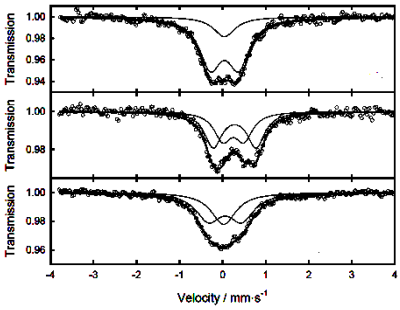


Fig 1. Espectros MS ^{57}Fe de electrodos tras (a) primera descarga a 0.0 V, (b) primera carga a 3.0 V, (c) sexta descarga a 0.0 V contra. Li/Li^+.

Los espectros MS ^{57}Fe de los electrodos cargados se descomponen igualmente en dobletes ahora más desdoblados (Fig. 1b). Los valores de desplazamiento isomérico entre 0.3 y 0.4 mm/s, corresponden a Fe^{3+}, confirmando la reversibilidad del proceso electroquímico. Los desdoblamientos cuadrupolares registrados evidencia que el dominio ferrimagnético presente en la muestra de partida no se recupera y por tanto un elevado desorden cristalino es responsable del dominios super-paramagnético. Es importante notar que las señales atribuibles a Fe^{2+} no han sido observadas en el producto reducido, ni en el reoxidado lo que permite un pleno uso del par Fe^{3+}/Fe^0 en la celda electroquímica.

[7]. P. Lavela, J.L. Tirado, *J. Power Sources*. **2007**, 172, 379–387
[8]..P. Lavela, J.L. Tirado, M. Womes, J.C. Jumas, *J. Phys. Chem*. C. **2009**, 113, 20081–20087
[9]. C. Vidal-Abarca, P. Lavela, J.L. Tirado. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, 11, A198-A201

EFFECT OF BORON ADDITION ON THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $LiFePO_4$

R. Trócoli[a], M. Cruz [a], J. Morales[a], J. Santos Peña[a], S. Franger [b]
[a]*Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química,*
Edificio Marie Curie, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba
[b]*Laboratoire de Physico−Chimie de l'Etat Solide, Université Paris XI, Orsay (Francia)*

$LiFePO_4$, a phosphate with structure related to olivine, is currently the most promising positive electrode for lithium ion batteries [1]. The competitiveness of this compound comes from both, the maximal capacity (170 mAh/g) and the flat potential (3.5V) that $LiFePO_4$ can supply. However, rate capability of this electrode is somewhat small due to the slow lithium insertion/deinsertion kinetics.

In order to save this drawback, several groups adopted the successful strategy of reducing the particle size of the material to a nanometric level. In this communication, we adopted a different approach: the modification of pristine $LiFePO_4$ by introducing B into the system. Samples were prepared by heating a mixture consisting of $LiFePO_4$ and BPO_4 in different doping levels (3, 6 and 9 % in weight ratio) at 700°C. On the one hand, X−rays diffraction patterns revealed a crystalline biphasic system when BPO_4 was added in 9% level. On the other hand, the phospholivine cell parameters remained unchanged for all the systems. Taking into account the ionic radii criterion, these results are likely to indicate that, up to a 9% B level, the materials are composites containing an amorphous boron−based phase and $LiFePO_4$. Transmission electron microscopy images (Fig.1) revealed the nanosized structure of the composites and suggested the amorphous phase to be surrounding the $LiFePO_4$ particles as a thin film.

Electrochemical measurements (galvanostatic, potentiostatic and electrochemical impedance spectroscopy) were carried out on cells based on the systems. An improved rate capability for the 3%B "doped" phosphate was observed and will be discussed on the basis of the electronic and ionic conductivities of this material.

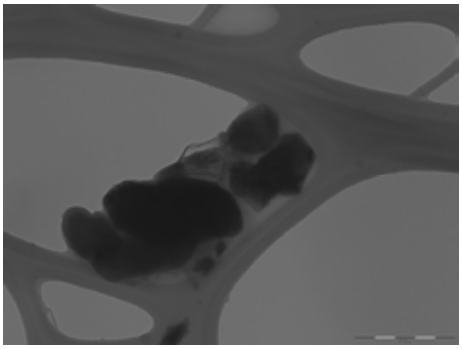


Figure 1. TEM image of 3%B−$LiFePO_4$ prepared in this work. Scale bar =500 nm.

[10] Nanjundaswamy K.S.; Goodenough J.B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1188.

ESTUDIO DEL HUESO DE OLIVA COMO FUENTE DE CARBÓN PARA BATERÍAS DE LITIO

Álvaro Caballero, Lourdes Hernán, Julián Morales
Dpto. Química Inorgánica, Edificio Marie Curie, Universidad de Córdoba, 14701 Córdoba
alvaro.caballero@uco.es

Los restos de las almazaras constituyen uno de los principales residuos generados por la industria agroalimentaria española. Tanto el alperujo (mezcla de alpechín y orujo) como los huesos y los restos de poda del olivar han sido acumulados hasta hace poco tiempo en grandes balsas como única solución "medioambiental". Una alternativa energética se está desarrollando actualmente con la incorporación y combustión de estos residuos en plantas de generación eléctrica gracias al aprovechamiento de su alto contenido calórico. Asimismo, los huesos de oliva pueden ser valorizados gracias a su transformación en carbón activado. Este carbón puede ser empleado en los usos típicos de los materiales carbonosos tales como adsorbentes, descontaminantes. [11,12]

En el presente trabajo hemos estudiado el uso del carbón procedente del hueso de aceituna como material activo en baterías de litio. El carbón, especialmente en su forma grafitizada, ha sido el producto más común empleado como material activo del electrodo negativo en las baterías comerciales de litio.[13] El mercado mundial de estas baterías ha crecido exponencialmente en los últimos años gracias al auge de un amplio número de dispositivos electrónicos portátiles tales como teléfonos móviles, reproductores de música, ordenadores portátiles,.. y se prevé un incremento todavía mayor cuando se generalice la producción de vehículos híbridos ó eléctricos. Por ello se vuelve crucial la búsqueda de materiales con mejores prestaciones económicas y medioambientales que sustituyan a los empleados en la actualidad. El carbón activo obtenido a partir del hueso de oliva podría ser entonces una alternativa a considerar.

En este estudio se prepararon carbones activados a través de la calcinación de la biomasa utilizando alta temperatura y activando con corriente de vapor. Los análisis demostraron un alto grado de pureza para el carbón sintetizado, así como elevados valores de superficie específica y desorden en su estructura.
Los ensayos electroquímicos, llevados a cabo en celdas botón, mostraron el comportamiento típico de los carbones desordenados cuando se enfrentan a una lámina de litio que actúa como electrodo positivo. Se observaron altos valores de capacidad irreversible en los primeros ciclos de carga-descarga, pudiendo ser solventado este escollo gracias a la adopción de un novedoso modelo de protocolo de ciclaje. El notable rendimiento de este material se manifestó en su estabilidad durante ciclajes prolongados y en la capacidad de soportar altas densidades de corrientes, lo cual permite que la batería sea cargada en menor tiempo que las estándar.
Dado el buen comportamiento de este material, se analizó su uso en baterías completas Li-ion, empleando como material catódico un óxido de litio-manganeso ($LiMn_2O_4$, fase espinela). Los resultados electroquímicos para estas baterías corroboraron los estudios previos realizados en semi-celdas de litio, obteniendo una batería Li-ion que libera una energía específica alrededor de los 240 Wh/kh y con una estabilidad en ciclaje considerable.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido desarrollado gracias a la financiación recibida del Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto MAT2008-03160) y de la Junta de Andalucía (FQM-175 y Proyecto FQM-01647)

[11] M.L. Martínez, M.M. Torres, C.A. Guzmán, D.M. Maestri, *Industrial Crops and Products*, 23 (2006) 23
[12] M.T. González, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon*, 32 (1994) 1407
[13] J.C. Arrebola, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, *Journal of Electrochemical Society* 156 (2009) A986

IMPROVING THE PERFORMANCE OF BIOMASS-DERIVED CARBONS IN RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES

Alvaro Caballero,[a] Lourdes Hernán,[a] Julián Morales,[a] Mara Olivares[b] y Vicente Gómez[b]
[a] *Dpto. Química Inorgánica, Edificio Marie Curie, Universidad de Córdoba, 14701 Córdoba*
[b] *Dpto. Química Orgánica e Inorgánica, Universidad de Extremadura, Badajoz*
alvaro.caballero@uco.es

Carbon continues to be the paradigmatic material for manufacturing anodes for the Li-ion battery,[14,15] which is the energy storage device currently dominating the battery market with its wide use in portable electronic gadgets such as laptop computers, digital cameras, and cell phones, among others. Disordered carbons are usually prepared by pyrolysis of organic-based compounds. At present, activated carbons obtained from biomass are an effective choice by virtue of (i) their providing an alternative method of waste management and (ii) the low cost of the raw materials.[16]

Three different activated carbons obtained from cherry stones were studied. Samples were chemically activated by using an aqueous KOH or $ZnCl_2$, and heating at 500 and 800 ºC for 2 h. A detailed description of their preparation conditions and textural properties can be found elsewhere.[17] Electrochemical measurements were made on 2032 coin–type cells supplied by Hohsen Corp, using a voltage windows between 0.0–3.0 V.

Disordered carbons obtained from cherry stones were tested as electrodes for lithium batteries and their properties compared with those of short multiwalled carbon nanotubes (s-MWCNT), proposed as novel candidates for use in these electrochemical devices. Cells were cycled (up to one hundred cycles) over a wide range of rates (C/10 to 5C). Previously, their structural, textural and morphological properties were examined by X-ray diffraction (XRD) patterns, N_2 adsorption data and electron microscopy images (SEM and TEM), respectively.

All carbons exhibited irreversible capacity (IC) to an extent roughly governed by the H/O content among other variables. The best performing carbons were obtained at low calcination temperatures (500 ºC). Although these conditions can increase IC, the effect can be offset by limiting the amount of Li inserted in the first discharge. Moreover, this method improves capacity retention and rate capabilities. This approach allows one to obtain activated carbons with specific capacities as high as 200 mAh g^{-1} at 5C —a high rate indeed. Their performance after as many as one hundred cycles over a wide range of charge/discharge rates was found to surpass that of short multiwalled carbon nanotubes, and also to match that of the best performing carbons reported so far.

Chemically activated carbons obtained from biomass residues (cherry stones here) are attractive candidate materials for anodes in Li-ion batteries provided they meet some simple requirements: i) calcination temperature should be low enough to ensure a high hydrogen content; ii) the first discharge should be limited to an appropriate value.

Acknowledgements: This work was funded by Junta de Andalucía (Group FQM 175 and Project FQM-01647).

[14] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahar, P. Novak, *Adv. Mater.*,**1998**, 10, 725
[15] M. Wissler, *J. Power Sources*, **2006**, 156, 142
[16] A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, M. Olivares-Marín, V. Gómez-Serrano, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2009**, 12, A167
[17] M. Olivares Marín, C. Fernández Gonzalez, A. Macías García and V. Gómez Serrano, *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, 252, 5980

STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF TRANSITION METAL CARBONATES.

Shadi Mirhashemi Haghighi, Carlos Pérez Vicente, Bernardo León , José Luis Tirado
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering, Cordoba University
z92mimis@uco.es sh.mir83@gmail.com

As a result of the studies done to replace graphite as a conventional anode material, recently a large number of compounds have shown reversible reactions with lithium. Particularly, transition metal oxides[18] and fluorides[19, 20] have shown to participate in conversion reaction with lithium, showing a reduction of the metal ions to the metallic state together with the formation of lithium oxide or lithium fluoride, respectively. Recently, this process was extended to submicronic particles of manganese carbonate[21]. In this work, we were able to extend this process to nanostructured particles of manganese cobalt carbonate ($Mn_{1-x}Co_xCO_3$).

The synthesis of nanostructured Mn /Co carbonates ($Mn_{1-x}Co_xCO_3$, x = 0-0.5) was done with reverse micelle method. Two water-in-isooctane microemulsions, one containing $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ and $Co(NO_3)_2.6H_2O$ and the other one containing $NaHCO_3$ as aqueous phase and stabilized with CTAB (surfactant) and hexanol (co-surfactant) were mixed in order to obtain $Mn_{1-x}Co_xCO_3$ nanostructured particles.

The x-ray patterns of for all the samples were in agreement with a Calcite structure and the variation of unit cell parameters, a and c, with Co content was linear and in agreement with Vegard's law.

According to the TEM images, submicronic monodispersed regular shaped particles in the samples with x = 0, 0.1 and 0.2 per formula, submicronic monodispersed distorted particles for $Mn_{0.7}Co_{0.3}CO_3$, a mixture of distorted particles and agglomerates for $Mn_{0.6}Co_{0.4}CO_3$ and only agglomerates for $Mn_{0.5}Co_{0.5}CO_3$ were observed. This was also confirmed by Williamson-Hall method calculations.

In relation to galvanostatic characterizations, all the samples showed similar initial capacity (ca. 1500 $mAhg^{-1}$) and a considerable irreversible capacity of 500 $mAhg^{-1}$ that decreased significantly upon cycling. The capacity fading was significant for all the samples, while $Mn_{0.7}Co_{0.3}CO_3$ and $Mn_{0.6}Co_{0.4}CO_3$ showed the highest capacity retention. The potentiostatic discharge/charge cycles for all the samples showed a reduction peak in the range 0.5 to 0.0 V related to Mn^{2+} and Co^{2+} cation reduction. This peak shifted to lower voltages by increasing the voltage sweep rate and by decreasing the cobalt content. The main contribution to capacity at low discharge sweep rates and higher cobalt contents was faradic, while capacitive contribution became important in high rates of discharge and lower amounts of cobalt.

18 P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, J. M. Tarascon, *J. Electrochem, Soc.*, **2002,** 149, 1212.

19 H. Li, G. Richter, J. Maier, *Adv. Mater.*, **2003,** 15, 736.

20 P. Liao, B. L. MacDonald, R. A. Dunlap, J. R. Dahn, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 454.

4 Aragón, M. J.; Pérez-Vicente, C.; Tirado, J. L. *Electrochem. Commun*. **2007**, 9, 1744.

SUSTITUCIÓN CON CROMO EN $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ OBTENIDO MEDIANTE INTERCAMBIO IÓNICO Y SUS EFECTOS SOBRE EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN BATERÍAS DE LITIO.

Nareerat Plylahan, Candela Vidal-Abarca, Pedro Lavela, José L. Tirado.
Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales,14071 Córdoba, España.
z92plpln@uco.es

Los compuestos de estequiometría $A_3Fe_2(XO_4)_3$ (A = Li, Na; X= P, As, S) con estructura del tipo NASICON presentan propiedades con potencial aplicabilidad para usarse en baterías de litio recargables. Destacamos sus propiedades redox favorables, la buena conductividad iónica y su bajo coste. $Li_3Fe_2(PO_3)_4$ con estructura romboédrica posee grandes cavidades donde el litio puede insertarse y de este modo desarrollar elevadas capacidades específicas que pueden mantenerse para un número elevado de cilcos.[1] Aún así, el rendimiento electroquímico puede mejorarse mediante la sustitución parcial del hierro por otros metales de transición tales como Ti o Cr [2,3]. El objetivo de este estudio es evaluar los efectos de la sustitución parcial de hierro por cromo en $Na_3Fe_{2-y}Cr_y(PO_4)_3$, de estructura anti-NASICON. Posteriormente, se obtiene $Li_3Fe_{2-y}Cr_y(PO_4)_3$ por intercambio iónico.

De los resultados obtenidos se puede concluir que es posible obtener $Li_3Fe_{2-y}Cr_y(PO_4)_3$ ($0 \leq y \leq 1$) con elevado nivel de pureza mediante sencillos procesos de precipitación. El incremento del contenido en cromo no afectó significativamente al parámetro de celda unidad. La espectroscopia Mössbauer mostró que los valores de desplazamiento isomérico disminuyen ligeramente con el aumento del contenido en cromo, como cabría esperar del carácter más electropositivo de este metal que reduce la covalencia en el enlace. $Li_3Fe_{2-y}Cr_y(PO_4)_3$ mostró mejor comportamiento electroquímico que $Na_3Fe_{2-y}Cr_y(PO_4)_3$ como cabría esperar de su estructura más abierta lo que lleva a una difusión más rápida de los iones litio. Contenidos de cromo superiores a y = 0.6 condujeron a bajas capacidades. Concretamente, los mejores resultados se obtuvieron para la composición $Li_3Fe_{1.8}Cr_{0.2}(PO_4)_3$ que insertó 1.7 Li por formula de un máximo posible de 2 Li (Fig. 1). Estos valores conducen a una capacidad específica de 105 mAh/g al final de la primera descarga. La optimización de las condiciones de síntesis mediante la introducción de métodos sol-gel para la obtención del precursor y evaporación del disolvente a baja presión y temperatura permitió incluso mejorar la reversibilidad de estos materiales catódicos.

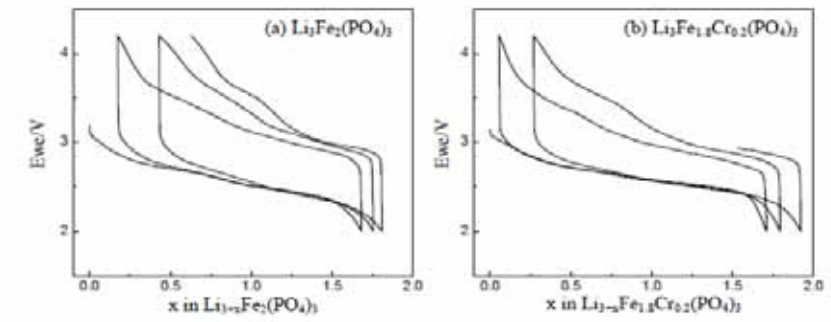


Fig. 1. Ciclado de celdas de litio usando (a) $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ y (b) material sustituido con cromo.

[1] Masquelier C.; Padhi A. K.; Nanjundaswamy K. S.; Goodenough J. B. J. Solid State Chem. **1998**, *135*, 228.
[2] Sun J.K.; Huang F.Q.; Wang Y.M.; Shan Z.C.; Liu Z.Q.; Liu M.L.; Xia Y.J.; K.Q. Li, J. Alloys Compd. **2009**, *469*, 327.
[3] Patoux S. ; Rousse G. ; Leriche J.B.; Masquelier C. Chem. Mater. **2003**, *15*, 2084.

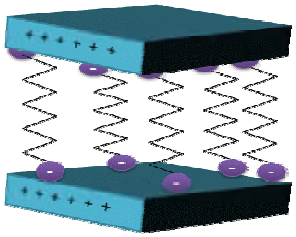
P-38

INCORPORACIÓN DE HERBICIDAS EN HIDROTALCITAS MODIFICADAS

R. Otero, M.R. Pérez, D. Chaara, R. Extremera, JM. Fernández, C. Barriga, MA. Ulibarri, I. Pavlovic.
Departamento Química Inorgánica e Ingeniería Química
Facultad de Ciencias. Edificio Marie Curie, Campus Rabanales 14071 Córdoba

El uso generalizado de pesticidas en la agricultura ha originado su acumulación en suelos, aguas superficiales y subterráneas, provocando en algunos ocasiones graves problemas medioambientales. Por otra parte, en las últimas décadas ha aumentado el interés por el desarrollo de nuevos adsorbentes, tales como los hidróxidos dobles laminares (LDHs) o hidrotalcitas, que pueden eliminar los pesticidas de manera eficiente.

Los LDHs consisten en capas de tipo brucita con una sustitución parcial de átomos divalentes por trivalentes dando lugar a un exceso de carga positiva, la cual es compensada por la intercalación de aniones en el espacio interlaminar. La introducción de una molécula orgánica en la interlámina permite adsorber moléculas no polares a través de interacciones hidrofóbicas.



En este trabajo se investiga la capacidad de dos organohidrotalcitas, una modificada con anión tetradecanoato y otra con anión dodecilsulfato, en la adsorción de S-Metolachlor (herbicida de pre-emergencia) y Fluometuron (pre y post-emergencia) en diferentes condiciones de pH, tiempo de contacto y concentración inicial del plaguicida. Los experimentos de desorción fueron realizados con agua y etanol para obtener información acerca de la reciclabilidad del proceso. Las cantidades de pesticida adsorbido/desorbido fueron determinadas mediante medidas de UV-VIS.

Los resultados muestran una mejor adsorción en la HT-DDS que en la HT-TTD. Las cinéticas para ambos pesticidas indican una mayor rapidez de adsorción para HT-DDS (4 o 5 h) que para HT-TTD (24 h). La isoterma para S-Metolachlor y Fluometuron en ambas hidrotalcitas es de tipo L indicando una adsorción especifica entre adsorbente y pesticida. Los experimentos de desorción ponen de manifiesto que en el caso del Fluometuron es total en agua para HT-DDS, mientras que para S-Metolachlor es del 25 %. Por otra parte, la desorción con etanol para el S-Metolachlor es del 100%. Adicionalmente, la desorcion del S-Metolachlor para TH-TTD es del 63%. Los adsorbentes y los productos de adsorción han sido caracterizados por XRD, FT-IR, que confirman la presencia de estos pesticidas en los productos de adsorción.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto AGL 2008-04031, por la Junta de Andalucía (FQM -214) y por la beca FPU (Rocío Otero) del Ministerio de Educación.

COLORING STONE BY DEPOSITION OF HYBRID NANOPARTICLES

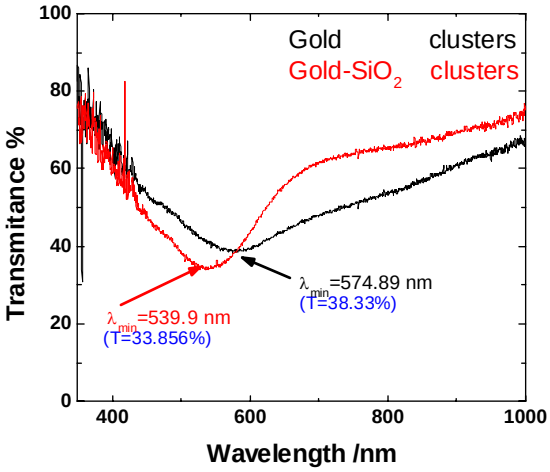
R. Contreras-Cáceres[a], A. Cortés Izurdiaga[b], L. Sánchez Bajo[b], I. Martínez Soler[b], J. Caro Hidalgo[b] and A. Fernández-Barbero[a]

[a]Grupo de Física de Fluidos Complejos, Dpto. de Física Aplicada, Universidad de Almería, 04120 Almería

[b]Centro Tecnológico Andaluz de la Piedra, Ctra. Olula-Macael, Km 1.7, 04867 Macael, Almería

We present an improved process for coloring stone surfaces through the deposition, by means of dip coating, of core-shell silica-coated gold nanoparticles. We find that silica shell acts as a dielectric gap between metallic cores, which prevents the plasmon coupling that typically appears when bare gold nanoparticles are aggregated. Consequently, the colour associated to stable core-shell Au-SiO_2 particle dispersions does not change once the colloidal stability is weakened during deposition. The method works fine in different natural stones, such as limestone, sandstone, marble and travertine, thus being an alternative to traditional coloring methods with organic molecules.

Aggregated Au particles Aggregated Au-SiO_2 particles



Acknowledgements: Financial support from Transference Project CTAP-UAL-0043/06, Project MAT2010-17858, Andalusia Excellence Projects FQM-02353 and FQM-230-2010, FEDER program and EU-COST Action D43.

ESTUDIO DFT DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE CARGA DE OLIGÓMEROS BASADOS EN FENILETINIL-TIENOACENOS

Gregorio Garcia, ***Mónica Moral, Andrés Garzón, José Manuel Granadino-Roldán, Amparo Navarro, Manuel Fernández-Gómez***

Departamento de Química Física y Analítica. Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén. Paraje las Lagunillas, s/n. 23071, Jaén, Spain.E-mail: mfg@ujaen.es

Las geometrías y propiedades de transporte de carga de una familia de oligómeros π- conjugados y su posible aplicación como materiales semiconductores tipo *n*, han sido evaluadas por medio de la teoría del funcional de la densidad, DFT. Los compuestos seleccionados están basados en unidades de feniletinilenos alternados con tienoacenos, los cuales contienen entre uno y cuatro anillos de tiofeno fusionados, $PhEtT_{x=1-4}$ (ver Figura 1). Su capacidad conductora ha sido evaluada mediante la energía de los niveles LUMO, afinidad electrónica, energía de reorganización intramolecular, acoplamiento electrónico e impacto de la inyección de carga sobre la geometría molecular. Como resultado, todos ellos muestran valores adecuados de estas propiedades para ser considerados candidatos para materiales semiconductores tipo *n*.

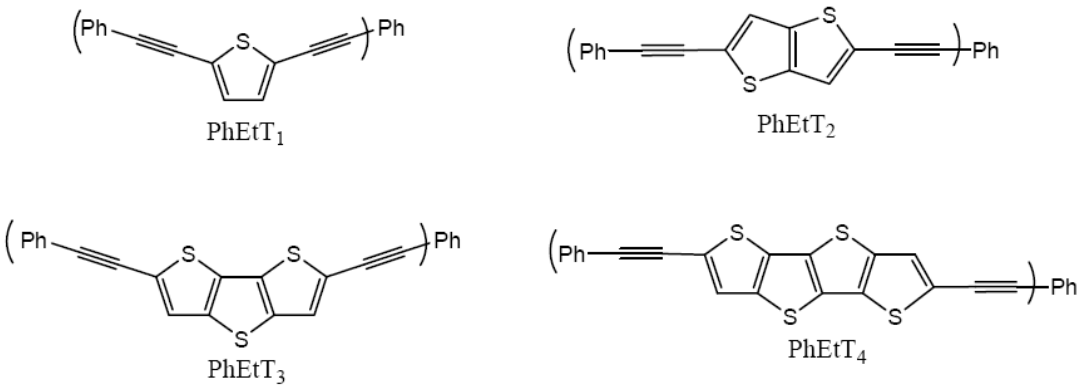


Figura 1: Estructura molecular de los compuestos seleccionados

Agradecimientos. Los autores agradecen a la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa, Junta de Andalucía, (contracto PAI-FQM 337 y proyecto FQM-P06-01864) por el soporte económico y al Centro Informático Científico de Andalucía (CICA) por el uso de los recursos computacionales. G. G. agradece a la Unidad Asociada CSIC-Universidad de Jaén por una ayuda predoctoral.

P-41

ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE LAS PROPIEDADES CONDUCTORAS DE LA 3,6-DIFENIL-*S*-TETRAZINA.

M. Moral, G. García, A. Garzón, J.M. Granadino-Roldán, M. Melguizo‡, A. Peñas‡, M. Fernández-Gómez*

Departamento de Química Física y Analítica y ‡Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén. Campus las Lagunillas, 23071, Jaén. España.
e-mail: mfg@ujaen.es

El estudio de las propiedades electrónicas de sistemas -conjugados ha alcanzado una gran importancia en los últimos años[22]. Desde el descubrimiento del efecto del dopado con yodo u otros aceptores en la conductividad eléctrica del poliacetileno[23], los polímeros conductores han sido estudiados, teórica y/o experimentalmente, con el fin de mejorar sus aplicaciones[24]. Por otra parte, debido a los problemas de procesabilidad encontrados en el proceso de dopado de dichos polímeros, gran parte de los estudios actuales se centran en el diseño de materiales que posean propiedades conductoras intrínsecas[25]. Estos materiales están en general basados en sistemas aril-conjugados y presentan interesantes propiedades en lo que a conductividad se refiere, tales como facilidad en la inyección de carga, baja energía de reorganización, y estabilidad térmica y química[26-8].

Esta comunicación presenta el estudio teórico y experimental de la estructura y las propiedades electrónicas de la difenil-*s*-tetrazina y de diferentes polímeros constituidos por bloques de fenil-s-tetrazina como unidad repetitiva. Se ha realizado la síntesis de la difenil-*s*-tetrazina a partir de una variante de la reacción de Pinner utilizando como catalizador N-acetilcisteína (Figura 1). Además se han llevado a cabo estudios espectroscópicos que han permitido profundizar en el estudio de la estructura de dichos compuestos, tanto en fase sólida como en disolución.

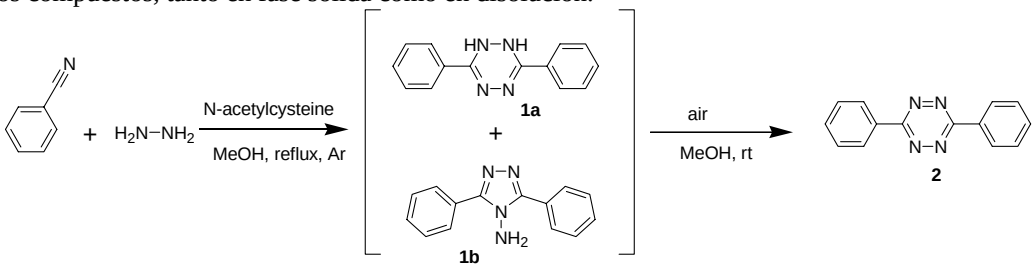


Figura 1: Síntesis de difenil-s-tetrazina

Los estudios teóricos se han centrado en diferentes oligoméricos compuestos por unidades repetitivas de fenil-*s*-tetrazina, hasta alcanzar un hilo molecular ideal mediante cálculo periódico. La aproximación oligomérica ha permitido investigar la evolución de una serie de propiedades electrónicas relacionadas con la conductividad y las propiedades opto-electrónicas de los oligómeros. Así, hemos podido predecir algunas propiedades del polímero ideal como son el hueco de banda, la energía LUMO, afinidad electrónica y la energía de reorganización.

Agradecimientos: Los autores agradecen a la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa, Junta de Andalucía, (contrato PAI-FQM 337 y proyecto FQM-P06-01864) el soporte económico.

---

[22] J. Roncaly, Chem. Rev., **1997**, *97*, 173.
[23] H. Shirakawa y cols., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , **1977,** 578.
[24] G.G. Wallace et als. *Conductive Electroactive Polymers. Intelligent Polymer Systems 3rd. Ed.*, CRC Press Boca Raton **2009.**
[25] S. Ozen y cols., *J. Phys. Chem.C.*, **2007,** *111*, 16362.
[26] T. Yasuda y cols., *Macromolecules*, **2005,** *38*, 4687.
[6] E. Jansson y cols.,*Chem. Phys.*, **2006,** *330*, 166.
[7] J.M. Granadino-Roldán y cols., *J.Chem.Phys.*, **2009,** *130*, 234907.
[8] A. Garzon y cols., *J. Chem. Phys.*, **2010,** *132*, 064901.

ORGANIZACIÓN LATERAL DE MONOCAPAS MIXTAS

A. M. González Delgado, C. Rubia Payá, E. Jiménez Millán, J.J. Giner Casares, E. Muñoz y L. Camacho

Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Ed. Marie Curie, 2ª planta, E-14014, Córdoba (España)

En este trabajo se muestra que es posible construir estructuras bidimensionales (2D) bien definidas en la interfase aire-agua, en la que se controla la organización lateral a través de la preparación de películas mixtas, y seleccionando los componentes de manera que haya interacciones atractivas entre ellos.

El objetivo aquí es establecer la conexión lateral entre los componentes a través de la auto-agregación de colorantes. Esto puede lograrse mediante la selección de un adecuado equilibrio entre los tamaños de los grupos hidrofóbicos y polares. De este modo, la estructura del dominio depende de la capacidad que tenga la molécula para inclinarse y llenar el espacio disponible.

Así, se ha estudiado la organización molecular y la morfología de películas mixtas formadas por ácido Dimiristoil-fosfatídico (DMPA) y el colorante Hemicianina, bromuro de 4-[4-Dimetilamino) estiril]-1-docosilpiridiniun (SP) mediante microscopía de ángulo de Brewster (BAM) y espectroscopía de reflexión en la interfase aire agua.

Para este sistema mixto, se forman dominios circulares, con regiones horizontales brillantes y regiones verticales oscuras. Se observó además que en función de la temperatura, crecen ramas de los dominios circulares, y el brillo de estas ramas depende de su dirección de crecimiento. Así, observamos mediante las imágenes de BAM, algunas ramas que simultáneamente cambian su brillo cuando estas cambian su dirección de crecimiento. En ambos casos las estructuras se forman por la agregación de la hemicianina.

Los dominios circulares de BAM se han simulado utilizando las ecuaciones de Fresnel para materiales biaxiales anisotrópicos.

MOLECULAR ORGANIZATION AND EFFECTIVE ENERGY TRANSFER IN IRIDIUM METALLOSURFACTANT–PORPHYRIN ASSEMBLIES EMBEDDED IN LANGMUIR–SCHAEFER FILMS

Cristina Roldán-Carmona,[a] Antonio M. González-Delgado,[a] Andrés Guerrero-Martínez,[b] Luisa De Cola,[c] Juan J. Giner-Casares,[a,d] Marta Pérez-Morales,[a] María T. Martín-Romero[a] and Luis Camacho[a]

[a]Department of Physical Chemistry and Applied Thermodynamics, University of Cordoba, Campus Rabanales, Edificio Marie Curie, Cordoba, E-14014, Spain.
[b]Department of Physical Chemistry, University of Vigo, Campus Universitario, Vigo, E-36310, Spain.
[c]Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms Universität Münster, Mendelstrasse 7, D-48149 Münster, Germany.
[d]Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Interfaces Department, Science Park Golm, D-14476 Potsdam, Germany
E-mail: q22rocac@uco.es

Air–water interface is an ideal model for the assembly of organized ultrathin films containing different molecules with various functions and well-defined architectures by using the Langmuir trough technique [1,2]. Mixed Langmuir monolayers and Langmuir–Schaefer (LS) films containing the cationic metallosurfactant bis(2-phenylpyridine)(4,40-diheptadecyl-2,20-bipyridine)-iridium(III) chloride (Ir-complex) and the anionic tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin (TSPP) in 4 : 1 molar ratio have been successfully prepared by the co-spreading method at the air–water interface. The presence of both luminescent species at the interface, as well as the organization of the TSPP underneath the Ir-complex matrix in Langmuir and LS films, is inferred by surface techniques such as π–A isotherms, reflection spectroscopy, Brewster angle microscopy (BAM) and UV–visible absorption spectroscopy. A red-shift in the absorption band of the porphyrin under the compression of the mixed monolayer suggests the J-aggregation of the TSPP under the Ir-complex matrix. Furthermore, the intermolecular energy transfer between Ir-complex and TSPP molecules in solution and in transferred mixed films has been investigated through steady-state fluorescence and lifetime measurements. These results indicate that effective intermolecular energy transfer occurs from the Ir-complex to the TSPP molecules in LS films. The influence of the spatial proximity of donor and acceptor molecules has been studied by the insertion of lipid spacers among them.

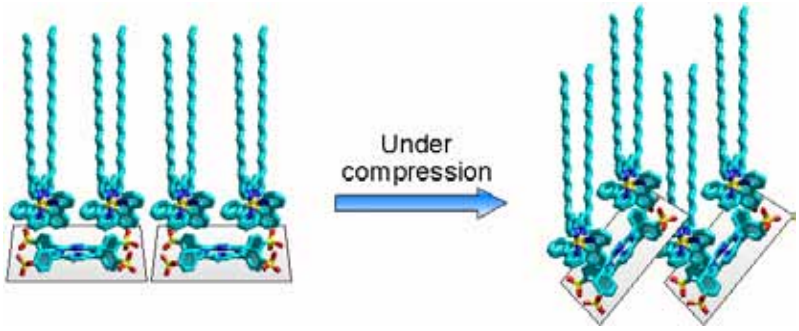


Figure 1. Schematic illustration of J-aggregate formation in the mixed Ir-Complex:TSPP 1:4 monolayer at high surface pressure.

[1] H. Kuhn, *Pure Appl. Chem.*, **1981**, 53, 2105.
[2] S. Di Bella, S. Sortino, S. Conoci, S. Petralia, S. Casilli and L. Valli, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5368.

P-44

VENTAJAS DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO MEDIANTE MISCROSCOPIA DE BARRIDO CON ELECTRONES

R. Herrera, B.M. Simonet, M. Valcárcel
Departamento de Química Analítica, Universidad de Córdoba
Edificio Anexo C3, Campus de Rabanales, 14071Córdoba.
E-mail: qa1meobj@uco.es

Los métodos de medición de mayor jerarquía metrológica para la determinación del tamaño, de la distribución del tamaño y la morfología de las Nanopartículas (NPs) son los basados en técnicas de microscopía de transmisión (TEM) y barrido (SEM) con electrones. Estas técnicas implican la observación directa de las NPs y la consecuente determinación del tamaño basado en una medida definida del mensurando, por lo general el diámetro.

La caracterización de NPs es una de las demandas constantes en las Nanociencias y en las Nanotecnologías, en sectores productivos y de investigación. Los microscopios han demostrado que las NPs, independientemente de su naturaleza, presentan conglomerados o agregados, lo que limita la calidad de las mediciones.

Una caracterización efectiva de NPs se logra en una muestra que es dispersa y representativa. Se ha observado que el procedimiento de preparación de muestra influye directamente en las condiciones señaladas anteriormente.

En este trabajo se usaron dos procedimientos de preparación de muestra, procedimiento convencional basado en el análisis de dispersiones de nanotubos de carbono en metanol y un procedimiento propuesto basado en el uso de líquido iónico (LI). El método propuesta se basa en una primera etapa de dispersión/disolución de los nanotubos de carbono en el líquido iónico mediante el empleo de ultrasonidos como energía auxiliar, la filtración del sistema para la eliminación del exceso de líquido iónico y el análisis por SEM de la superficie del filtro para la caracterización de nanotubos. Debido a las propiedades conductoras de los líquidos iónicos y a su elevado punto de ebullición, la pequeña cantidad de éstos que queda adsorbida sobre los nanotubos de carbono no afecta a su posterior análisis por SEM. La comparación de la distribución de diámetros y longitud de los nanotubos de carbono con ambos procedimientos, pone de manifiesto el mayor poder de resolución del nuevo tratamiento de muestra siendo posible una caracterización más exacta y precisa de la muestra.

P-45

ELECTRIC CHARACTERIZATION OF LIPID NANOPARTICLE DISPERSIONS

J. Benavente[1], J. Hierrezuelo[2], J. Casado[2], R. Rico[2], J. M. López-Romero[3]
1) Departamento de Física Aplicada I. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. E-29071 Málaga. España.
2) Departamento Química Orgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. E-29071 Málaga. España.
3) Icon Nanotech S.L., C/ Severo Ochoa 34, Edificio Bioinnovación, PTA. E-29590 Málaga.
J_Benavente@uma.es

Lipid nanoparticles (LNPs) were obtained by combining ultrasound and high-pressure homogenization methods [1], using glyceryl triestearate (8%) as the main lipid component while L- -phosphatidylcholine (4%) and sodium taurocholate (12%) were used as surfactants; manufacture procedure was detailed indicated in ref. [2]. Nanoparticles separation from the cream was performed by passing the milky suspension through a filter plate and Fig. 1 shows the AFM micrograph of lipid nanoparticles, which have an average size of 400 nm [2].

Electrical characterization of LNPs dispersions with different relative nanoparticles content (10, 25, 50 75 and 100 %) was performed by impedance spectroscopy (IS) measurements using a Frequency Response Analyzer (FRA Solartron 1260, England) at a maximum voltage of 0.01 V, and 100 frequency data points ranging between 1 Hz and 10^7 Hz.

Fig. 2 shows the Nyquist plots for dispersions with relative LNPs content of 10 % and 100 %. A non-linear analysis of the Nyquist plots allows the determination of the electrical resistance and capacitance of the different systems using equivalent circuits as models, which consist in a parallel association of a resistance and a capacitor [3]. Fig. 3 shows the variation of LNPs dispersions electrical resistance with the LNPs content, which clearly shows the electrical character of the studied lipid nanoparticles. Moreover, the obtained relationship could be used as a calibration curve for dispersion concentration identification.

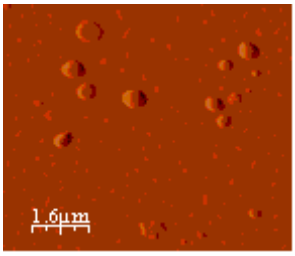


Fig. 1: AFM picture [2]

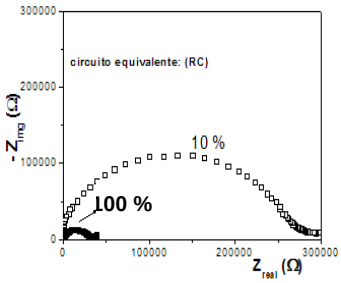


Fig. 2: Nyquist plots

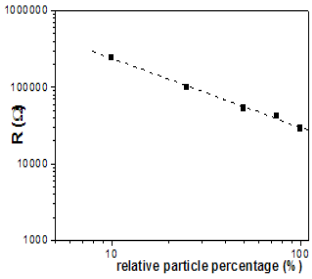


Fig. 3: Resistance vs LNPs content

[1] S.-S. Feng, G. Huang. J. Controlled Released 71 (2001) 53-69.
[2] J. Benavente, M.I. Vázquez, J. Hierrezuelo, R. Rico, J.M. López-Romero, M.R. López-Ramirez. J. Membr. Sic., **355 (2010) 45-52.**

[3] J. Benavente. Electrical Characterization of Membranes, in *Monitoring and Visualizing Membrane-Based Process*. Wiley-VCH (2009) Pgs. 177-207.

Acknowledgements: To CICYT (Projects MAT07-65065 and CTQ10-17633) for financial support.

MANUFACTURE AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF A NANOPOROUS ALUMINA MEMBRANE

M.I. Vázquez[1], V. Romero[1], V. Vega[2], J. García[2], V.M. Prida [2], J. Benavente[1]
[1]) Departamento de Física Aplicada I. Falcultad de Ciencias. Universidad de Málaga. E-29071 Málaga. Spain.
[2]) Departamento de Física. Falcultad de Ciencias. Universidad de Oviedo. E-33007 Oviedo. Spain.
J_Benavente@uma.es

The excellent chemical and thermal stability of inorganic materials when compared with polymers is a basic point for their application in separation systems as membranes. Manufacture and characteristic parameters related with the salt and ion fluxes across a nanoporous alumina membrane are presented in this work.

The studied alumina membrane was obtained by the two-step anodization process developed by Masuda et al. [1-2] and using a high purity Al foil. The anodization process was performed at 195 V vs. Pt counter electrode in an aqueous solution of phosphoric acid (1 wt.%) containing 5 vol.% of ethanol as an anti-freezing agent. The membrane geometrical parameters determined by SEM micrographs analysis (Fig. 1) are: average pore radius r_p = 110 nm, average porosity = 18 % and thickness x = 63 m, but a certain asymmetry can be observed in the micrograph shown Fig. 1.b.

Electrochemical characterization was carried out with NaCl solutions measuring solute permeation (feed concentration between 0.01 M and 0.5 M) and membrane potential (a constant 0.01 M solution at one membrane side and a variable solution at the other side ($0.002 \leq C_c$ (M) ≤ 0.1)) [3]. Salt and ions fluxes through the membrane for both opposite direction were measured. From these results characteristic electrochemical parameter such as the fixed charge concentration, ionic transport numbers and salt diffusion coefficient in the alumina membrane can be determined [4].

The membrane presents positive charge with a slight effect on counter-ion permselectivity due to its relatively high pore size. However, as can be seen in Fig. 2 differences were obtained for diffusive permeability depending on the flux direction, in agreement with the morphological membrane asymmetry previously indicated, which might be associated to different concentration-polarization effects at both membrane surfaces.

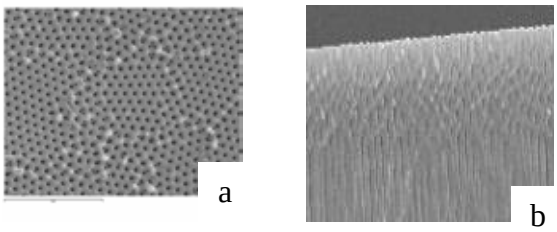


Fig. 1: SEM micrographs of surface (a) and top cross-section (b)

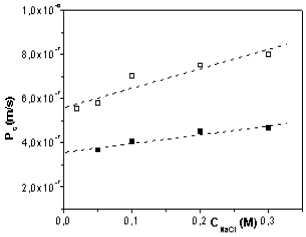


Fig. 2: Permeability vs salt concentration

[1] H. Masuda, K. Fukuda, Science 268 (1995) 1466
[2] V.M. Prida, K.R. Pirota, D. Navas, A. Asenjo, M. Hernández-Vélez, M. Vázquez, J. Nanosci. & Nanotech. 7 (2007) 272.
[3] J.D. Ramos, C. Milano, V. Romero, S. Escalera, M.C. Alba, M.I. Vázquez J. Benavente, J. Membr. Sci. 352, 153 (2010).
[4] A. Filipov, V. Staros, N. Kononenko, N. Berezina, Adv Colloids Interf Sci. 139 (2008) 20.

Acknowledgements: To CICYT (Project MAT07-65065) for financial support.

FOULING EFFECTS DUE TO PROTEIN FILTRATION ACROSS A CERAMIC NANOPOROUS MEMBRANE

L. Peláez, V. Romero, L. Gelde, M.I. Vázquez, J. Benavente
Grupo de Caracterization Electrocinética en Membranas e Interfases. Departamento de Física Aplicada I. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. E-29071 Málaga. España.
J_Benavente@uma.es

A planar and flexible composite ceramic nanoporous membrane, Z50S from Degussa (Germany), consisting in a fibrous stainless steel network covered by a sublayer of Al_2O_3 particles plus an external layer of ZrO_2 was used for protein (BSA) filtration. Membrane geometrical parameters indicated by the supplier [1] are: average pore size r_p= 50 nm, average porosity = 25%, and thickness x = 80 – 100 m.

Hydraulic permeability, diffusional permeability and zeta potential for clean Z50S samples were determined from volume flow, mass transport and streaming potential measurements carried out with water and NaCl solutions at different concentrations and constant pH = (5.9 ± 0.3) [2]. Fig. 1.a shows a study of membrane system diffusional permeability as a function of solution stirring rate (hydrodynamic conditions), which allows the determination of the intrinsic membrane permeability (P_s = 1.8x10^{-6} m/s) and the thickness of concentration-polarization layers (= 1.9 mm) [3]. Parameters modification after filtration of a solution containing 5 g/litre of bovine serumalbumin (BSA) gives information on the membrane fouling, that is, the effect of protein adsorption/deposition on the membrane structure (external surface and/or nanopores).

Results show a significant reduction in the hydraulic permeability for the fouled sample (around 60 %), which is mainly attributed to the reduction of pore size due to protein deposition (around 25 %). This point is supported by zeta potential results (Fig.1.b), which show a reduction in the membrane electropositive character when clean and BSA-fouled samples are compared (ie. point BSA ~ 4.9).

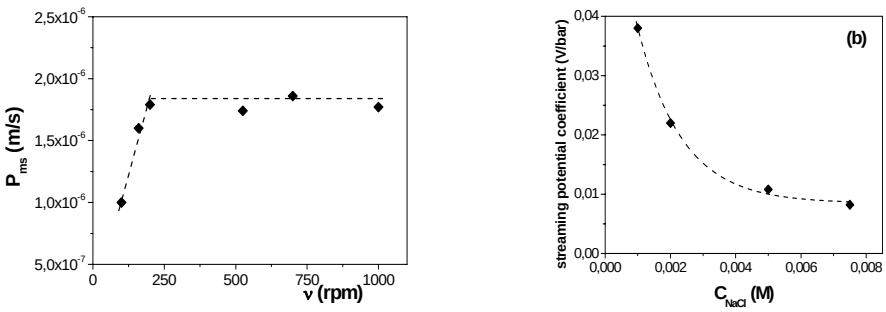


Fig. 1: (a) Membrane system diffusional permeability vs solutions stirring rate. (b) Streaming potential coefficient vs solution concentration.

[1] S. Augustin, V. Hennige, G. Hörpel, C. Hying. Desalination, 146 (2002) 23-29.
[2] A.Cañas, M.J.Ariza, J.Benavente. J. Membr. Sci., 183 (2001) 135-146.
[3] L. Pelaez, M.I. Vázquez, J. Benavente. Ceramics International 36 (2010) 797-801.

Acknowledgements: To CICYT (Project MAT07-65065) for financial support.

P-48

TECNICAS INSTRUMENTALES AVANZADAS DEL SERVICIO CENTRAL DE APOYO A LA INVESTIGACION APLICADAS A LA NANOCIENCIA.

F. Lafont, J. García-Olmo, IM García-Magdaleno, MT Martín-Romero

Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI). Universidad de Córdoba. Ed. Ramón y Cajal, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba.
scai@uco.es

El Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba, dispone de varias técnicas instrumentales que pueden dar soporte a trabajos de investigación en el campo de la Nanociencia y Nanotecnología. Entre ellas destacar Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión, Resonancia Magnética Nuclear, Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Espectrometría de Masas de Baja y Alta Resolución (HRMS y LRMS), Espectroscopia y Microespectroscopía de Infrarrojo Cercano y Medio, Microanálisis Elemental CHNS, etc.

En concreto, las técnicas de Espectroscopia y Microespectroscopía de Infrarrojo Cercano y Medio mediante transformada de Fourier, han sido empleadas para la caracterización de nanocomposites[1], determinación de microestructuras de materiales derivados del carbono como fullerenos y nanotubos[2], análisis de superficies e interfases como pueden ser monocapas[3] ó determinación del tamaño de nanopartículas[4]. Para poder realizar ensayos similares a los anteriormente expuestos, en la Unidad de Espectroscopía NIR/MIR del SCAI, se disponen de 2 espectrofotómetros con transformada de Fourier y microscopios acoplados tanto para realizar medidas en la región del infrarrojo cercano (Espectrofotómetro FT-NIR Perkin Elmer Spectrum One NTS con microscopio Autoimage), como en la región de infrarrojo medio (Espectrofotómetro FT-MIR Bruker Tensor 27 con microscopio Hypeion 2000).

Por otra parte, la Espectrometría de Masas se utiliza de forma importante en la caracterización química de muchos de los materiales utilizados en este campo de la ciencia[5], por ejemplo en la caracterización de fullerenos[6] y otro tipo de compuestos relacionadas[6,7], determinación cualitativa y cuantitativa de diferentes elementos químicos depositados sobre nanomateriales… En este caso, se disponen de diferentes equipos de CG/MS, HPLC/MS e ICP/MS, para determinación tanto de moléculas orgánicas como inorgánicas.

[1] Wu, J.; Bai, S.; Shen, X.P.; Jiang, L. *Appl. Surf. Sci.*, **2010,** 257,747
[2] Centrone, A.; Brambilla, L.; Gherghel, L. Mathis, C. Mullen, K.; Zerbi G. *Carbon*, **2005,** *43, 1593*
[3] Lummerstorfer, T.; Kattner, J.; Hoffmann, H.; *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007,** 388, 55
[4] Khanmohammadi, M.; Garmarudi, A.; Khoddami, N.; Khanlari, M. Microchem. J., **2010**, 95, 337
[5] *Introduccion a la Nanotecnología*, Poole, C.P.; Owens F.J., Editorial Reverte (2007)
[6] Gaumet, J.J.; Strouse, G. *Materials Science and Engineering* ***2002****, 19, 1*
[7] Guang, B.; LU, W.; Fang, J.; Cole, R.B.; *J. Am Soc. Mass Spectrometry* ***2007****, 18, 517*

PROPIEDADES AUTO-LIMPIANTES EN PIEDRA NATURAL MEDIANTE TiO_2 COMO AGENTE FOTOCATALÍTICO

M.D. Romero Sánchez[a], Celia Guillem López[a], A.M. López Buendía[a], P. Ballester Ortiz[b], B. González González[b]

[a]AIDICO. Instituto Tecnológico de la Construcción. Camí de Castella, 4. 03660 Novelda-Alicante.
[b]Fundación CIAC. Investigación grupo PAIDI, TEP938, Construcción Sostenible. C/Historiador Díaz del Moral, 8,1º. 14001 Córdoba.

Introducción

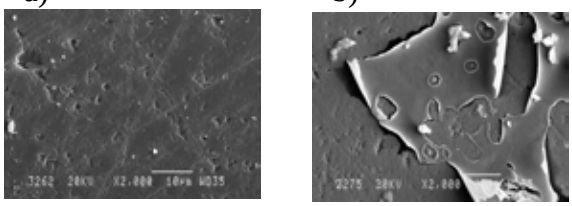
La piedra natural se utiliza como piedra ornamental por sus excelentes propiedades estéticas y mecánicas. Además, otros requisitos para la piedra natural son durabilidad y mantenimiento de su apariencia, color y textura. TiO_2 en forma de anatasa es un agente fotocatalítico capaz de degradar contaminantes orgánicos bajo la acción de radiación ultravioleta (UV) [1, 2].

En este trabajo, el objetivo ha sido el estudio de la efectividad de TiO_2 como agente auto-limpiante en piedra natural, para mantener las propiedades estéticas durante más tiempo e incrementar el valor añadido de la piedra natural. La influencia de la concentración de TiO_2 y la porosidad de la piedra han sido los aspectos considerados.

Experimental

Se han utilizado diferentes tipos de piedra natural con distinta porosidad, a los que se ha aplicado TiO_2 con distintas concentraciones. Se ha evaluado la degradación de materia orgánica en las superficies tratadas después de la exposición a distintos tiempos de radiación UV, mediante ángulos de contacto (efecto hidrofílico) y colorimetría (degradación de materia orgánica a partir de cambios de color). Se incluye en la figura, micrografías SEM de la superficie de piedra natural (a) y (b) tratada con TiO_2 y contaminación orgánica. Se puede observar la degradación de la materia orgánica.

a) b)



Conclusiones

Se ha demostrado que TiO_2 es efectivo como agente fotocatalítico en la descomposición de materia orgánica en la superficie de piedra natural. La disminución del ángulo de contacto en las superficies tratadas indica un efecto hidrofílico. La concentración de TiO_2 y la porosidad de la piedra natural determinan la efectividad de la actividad fotocatalítica, principalmente para tiempos largos de radiación UV.

Agradecimientos

Integrated project I-STONE, Contract no. NMP2-Ct-2005-515762 y ECO-STONE project LIFE08 ENV/E/000126

Referencias bibliográficas

1. Cassar, L., Beeldens, A., Pimpinelli, N., Guerrini, G.L., *Int. RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials*, 8-9 Oct 2007, Florence, Italy.
2. Mönkemeyer, M., Groβ, F., Sepeur, S., European Coatings Conference, Berlin, 29-30 Nov 2007.

P-50

NANOPARTÍCULAS Y ADMINISTRACIÓN DE FÁRMACOS

Martín-Banderas, L.; Durán, M.; Muñoz-Rubio. I; Cózar, M.J.; Holgado M.A.; Álvarez-Fuentes, J.; Arias, J.L.[1]; Fernández-Arévalo, M
Dept. Pharmacy and Pharmaceutical Technology, Univ. Sevilla, Spain
luciamartin@us.es

Introducción

En la actualidad el 95% de nuevas moléculas terapéuticas presentan propiedades farmacocinética y biofarmaceuticas inaporpiadas. El desarrollo de sistmas nanoparticulares ofrece la posibilidad de incrementar el éxito terapeutico y la seguridad de estos activos. En este sentido, en el presente resumen se citan algunas nanosistemas desarrollados por nuestro grupo de investigación. Estos se basan básicamente en polímeros biodegradables como quitosano (CS) o copolímeros de ácido láctico y glicólico (PLGA) así como fosofolipidos naturales. Empleando distintas técnicas (microfluidicas, mecánicas, etc.) ha sido posible la encapsulación de moléculas de naturaleza muy diferente en cuanto a propiedades fisicoquimicas como biofarmacéuticas obteniéndose partículas monodispersas de tamaño controlado en la escala nanométrica.

Técnicas empleadas para la producción de las nanopartículas

- Flow Focusing (FF)[1,2]. Se trata de una técnica de atomización basada principalmente en una geometría determinada y el efecto de fuerzas hidrodinámicas. Se caracteriza por la formación de un chorro en estado estacionario el cual sale a través de un pequeño orificio para posteriormente romper en pequeñas gotas de tamaño y estrucutra deseados.
- Homogenización por Alta Presión (HPH). Se trata de un proceso mecánico por el cual es posible reducir el tamaño de partículas o gotas a escala nanométrica. El proceso ocurre en un válvula especial de homogenizacion. En el proceso intervienen fenómenos de turbulencia y de corte combinados con compresión, alta presión, aceleración e impacto provocando la desintegración de las partículas y proporcionando un alto grado de monodispersión.
- Nanoprecipitación (NPP)[3] basada en la precipitación del polímero y el activo al adicionar un no-solvente de forma controlada.
- Emulsión-extracción del disolvente (EED). Técnica derivada de la anterior.
- Gelificación ionotrópica (GI) técnica basada en la formación de geles de polímero al adicionar iones polivalentes que por interacciones electrostáticas generan una red de polímero en la cual quedan atrapados los activos.

Ejemplos de nanopartículas desarrolladas

- Nanopartículas de PLGA-gemcitabina para administración oral producidas mediante FF.
- Nanopartículas de PLGA-insulina para administración oral producidas mediante EED y FF.
- Nanopartículas de PLGA- Δ9-THC (Δ9-tetrahidrocannabinol) o CB13 para administración oral producidas mediante FF y NPP.
- Nanopartículas Lipídicas (LN)[4] para administración tópica producidas por HPH.
- Nanopartículas fluorescentes de quitosano-péptido para administración parenteral producidas por GI.
- Nanopartículas paramagnéticas de quitosano-péptido para administración parenteral producidas por GI.

---

1 Martín-Banderas L. et al. *Adv. Mat.*, **2006,** 18, 559-64
2 Ingeniatrics Tecnologías S.L. (Seville, Spain)
3 Fessi et al. *Int J Pharm* **1989,** 55, R1-R4
4 Lippacher, A; Muller, RH; Mader, K. *Int J Pharm* **2001,** 214, 9-12

FORMULACIÓN DE NANOPARTÍCULAS POLIMÉRICAS PARA EL TRATAMIENTO DEL CÁNCER COLORRECTAL

Eva Sáez-Fernández, Visitación Gallardo, Mª Adolfina Ruiz, José L. Arias

Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada. Campus Universitario de Cartuja, s/n. 18071, Granada, España.
e-mail: jlarias@ugr.es

Los principales problemas de la quimioterapia proceden esencialmente de la relativa falta de especificidad derivada de la biodistribución de los agentes antitumorales y de los efectos secundarios generados por la acción inespecífica de éstos en tejidos y órganos sanos[1]. Además, las moléculas antitumorales presentan un perfil farmacocinético desfavorable, que determina su escasa concentración en el interior de las células cancerosas[2]. El objetivo del presente trabajo es la determinación de las condiciones óptimas para desarrollar sistemas poliméricos biodegradables constituidos por poli(ε-caprolactona) (PCL) como vehículo del agente antineoplásico 5-fluorouracilo (5-FU, indicado en el tratamiento del cáncer colorrectal). Se espera que con la utilización de esta nanoplataforma se logre minimizar la extensa biodistribución y baja especificidad de este fármaco por las células diana.

El método de disposición interfacial del polímero permitió obtener nanopartículas de morfología esférica y tamaño ≈ 120 nm (figura 1a)[3]. La vehiculización de 5-FU se ensayó mediante adsorción superficial y absorción en matriz, y cuantificó mediante electroforesis y espectrofotometría. La primera metodología resultó ser mucho más eficaz que el método de adsorción superficial (figura 1b). En concreto, la absorción en matriz permitió obtener un valor máximo de *entrapment efficiency* ≈ 51 %, frente al ≈ 17 % alcanzado mediante adsorción. De todos los factores analizados que afectan la incorporación de fármaco en las nanopartículas, la concentración de 5-FU utilizada es la que más claramente condiciona este proceso.

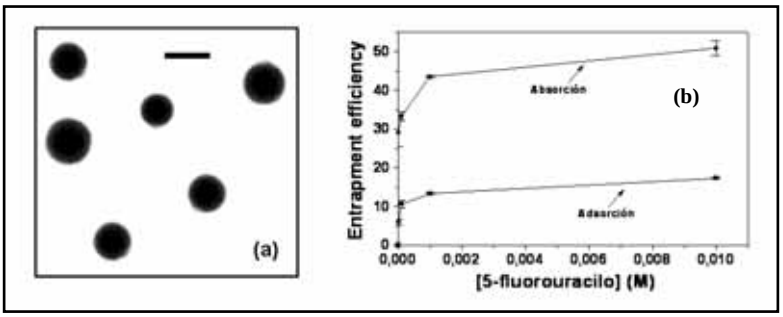


Figura 1. (a) Imagen HRTEM de nanopartículas de PCL (longitud de barra: 150 nm); b) *Entrapment efficiency* (%) de 5-FU en la superficie (■) y en la matriz (●) de las nanopartículas en función de la concentración molar de fármaco.

Se han identificado las condiciones óptimas de formulación de una nanomedicina contra el cáncer colorrectal. Se están realizando tests *in vitro* de su citotoxicidad en células cancerosas.

Referencias

1. Allen, T.M.; Cullis, P.T. *Science* **2004**, 303, 1818.
2. Arias, J.L. *Molecules* **2008**, 13, 2340-2369.
3. Arias, J.L.; *et al*. *Colloids Surf. B: Biointerfaces* **2010,** 75, 204.

Agradecimientos

Proyecto PE2008-FQM-3993 de la Junta de Andalucía.

P-52

POLI(ε-CAPROLACTONA) EN EL DISEÑO DE NANOMEDICINAS ANTITUMORALES

Eva Sáez-Fernández, Visitación Gallardo, Mª Adolfina Ruiz, José L. Arias

Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada. Campus Universitario de Cartuja, s/n. 18071, Granada, España
e-mail: jlarias@ugr.es

Una de las aproximaciones más prometedoras para mejorar el perfil terapéutico de los fármacos antitumorales es su asociación con sistemas coloidales. Esta estrategia debe permitir la acumulación específica de estas moléculas en el tejido tumoral, una mejora de su farmacocinética y la prolongación de la exposición de las células tumorales a estos agentes activos[1]. Para ello, el diseño de las nanopartículas debe ser cuidado especialmente. En concreto, la geometría (forma y tamaño), características superficiales (carga eléctrica y aspectos termodinámicos relacionados con la hidrofilia/hidrofobia del material), biocompatibilidad (biodegradabilidad y toxicidad) son aspectos críticos. Se propone incluso la aplicación de estrategias de transporte pasivo y activo para optimizar el destino biológico de estas nanoplataformas de aplicación en quimioterapia.

Quizás, uno de los materiales más prometedores para el diseño de nanotransportadores cargados con moléculas antitumorales es el polímero biodegradable poli(ε-caprolactona) (PCL). Este poliéster alifático es muy adecuado para el transporte controlado de fármacos debido a su alta permeabilidad a muchos medicamentos y no toxicidad, su excepcional capacidad para formar copolímeros y su baja tasa de degradación, en comparación con otros polímeros como la poli(D,L-lactida-*co*-glicolida) (PLGA). Es por ello, que el objetivo principal de este trabajo es la investigación de las posibilidades reales que ofrecen las nanoplataformas basadas en PCL en el transporte de fármacos antineoplásicos al tejido tumoral. Analizaremos también la superioridad que presentan la PCL en el transporte de moléculas antitumorales, sobre otro tipo de polímeros biodegradables. Para ello, se realizó el análisis de datos experimentales propios sobre la vehiculización de antitumorales en estas nanopartículas poliméricas. Además, completa este estudio una búsqueda bibliográfica exhaustiva sobre coloides poliméricos transportadores de fármacos (bases de datos: THOMSON, PUBMED, REGISTRY, etc.).

La PCL es un polímero biodegradable y cristalino extremadamente hidrófobo, ampliamente utilizado en el transporte de fármacos por su lenta biodegradación. Entre los principales métodos seguidos en su síntesis destacan la disposición interfacial, polimerización interfacial, evaporación de disolventes, desolvatación de macromoléculas, polimerización a través de la emulsión en fase acuosa continua o en fase orgánica, o atomización electrohidrodinámica[2]. Se ha comprobado que el uso de este polímero en el tratamiento del cáncer, mejora notablemente la actividad de fármacos como 5-fluorouracilo, doxorrubicina y paclitaxel, ya que incrementa la eficacia terapéutica y reduce la toxicidad sistémica. Además, esta asociación podría ofrecer una vía definitiva para el tratamiento de células resistentes a estos fármacos. El diseño de nanomedicinas basadas en la asociación PCL-fármaco antitumoral presenta en principio un resultado muy prometedor contra el cáncer. Sin embargo, con el fin de lograr una actividad antitumoral óptima, es necesario un mayor estudio para mejorar el diseño de nanotransportadores capaces de responder a estímulos fisiológicos o físicos, así como a mejorar el transporte específico de fármacos a la célula cancerosa.

Referencias

1. Arias, J.L. *Molecules* **2008,** 13, 2340.
2. Sinha, V.R.; Bansal, K.; Kaushik, R.; Kumria, R.; Trehan, A. *Int. J. Pharm.* **2004**, 278, 1.

Agradecimientos

Proyecto PE2008-FQM-3993 de la Junta de Andalucía.

SINTESIS DE NANOPARTÍCULAS CON CAPACIDAD PARA RESPONDER A CAMPOS MAGNÉTICOS EXTERNOS COMO SISTEMAS TRANSPORTADORES DEL AGENTE QUIMIOTERÁPICO FTORAFUR

José L. Arias, Eva Sáez-Fernández, Margarita López-Viota, Mª Adolfina Ruiz

Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada. Campus Universitario de Cartuja, s/n. 18071, Granada, España. e-mail: evasaez@ugr.es

La eficacia y seguridad de la quimioterapia está condicionada por las altas dosis necesarias para obtener una actividad eficaz, por la pobre farmacocinética de los fármacos antitumorales y por el desarrollo de mecanismos de resistencia por las células cancerosas a estos principios activos[1]. Para optimizar la concentración de fármacos antineoplásicos en el tejido antitumoral, el desarrollo de nanoestrategias de transporte activo de agentes quiioterápicos[2]. Éstas se basan en el diseño de fundamentalmente en el diseño de nanopartículas con capacidad para responder a estímulos externos, o funcionalizados con moléculas que posibiliten su entrega en la célula cancerosa mediante endocitosis. En este sentido, una de las áreas de investigación más prometedoras es el desarrollo de nanopartículas con capacidad para responder a campos magnéticos aplicados. La utilización de estos sistemas debe permitir el control de la biodistribución del fármaco vehiculizado y su acumulación específica en el tejido diana mediante el uso de un campo magnético externo[3].

La presente investigación se centra en el desarrollo de nanopartículas formadas por un núcleo magnético (magnetita) y recubiertas por un polímero biodegradable (chitosan) como sistema transportador del fármaco antitumoral Ftorafur.

La metodología de síntesis desarrollada para la obtención de nanopartíclas mixtas (magnetita/chitosan) está basada en el método de formulación de nanopartículas de polímero puro mediante coacervación[4]. Bajo las condiciones óptimas de síntesis se obtuvo un tamaño de partícula medio entorno a 200 nm. La gran capacidad de estas nanopartículas para responder a campos magnéticos aplicados quedó perfectamente definida por su ciclo de histéresis (figura 1a). Por ejemplo, la magnetización de saturación de este sistema se encuentra en torno a 70 kA/m. En cuanto a la liberación del fármaco desde las nanopartículas, se comprobó (figura 1b) que en el caso de la adsorción era casi completa después de 3 horas, debido a un proceso logrado de desorción cuando el fármaco es absorbido en la matriz de las nanopartículas, su liberación se realiza mediante un proceso bifásico típico de este polímero biodegradabe.

Concluyendo, las nanopartículas compuestas (magnetita/chitosan), presentan unas propiedades muy interesantes (p. ej., direccionabiliad magnética, gran vehiculización de fármaco y liberación sostenida de éste) para el transporte eficaz de ftorafur a la masa tumoral.

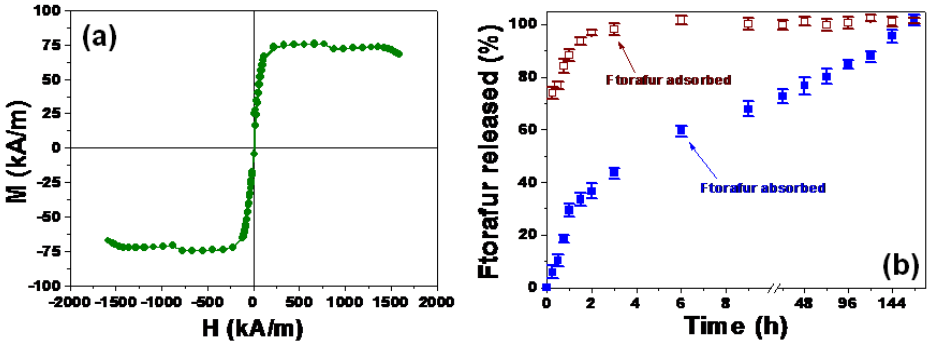


Figura 1. a) Ciclo de histéresis de las partículas compuestas; b) Diagrama del proceso de liberación *in vitro* del Ftorafur, cuando el fármaco se vehiculiza en la superficie (□) y en la matriz (■) en las nanopartículas de magnetita/chitosan.

Referencias

1. Arias, J.L. *Molecules* **2008**, 13, 2340.
2. Reddy, L.H. *J. Pharm. Pharmacol.*, **2005**, 57, 1231.
3. Arias, J.L.; Gallardo, V.; Gómez-Lopera, S.A.; Plaza, R.C.; Delgado, A.V. *J. Control. Release* **2001**, 77, 309.
3. Berthold, A.; Cremer, K.; Kreuter, J. *J. Control. Release* **1996**, 39, 17.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado gracias a la financiación económica de los proyectos PE2008-FQM-3993 de la Junta de Andalucía.

DESARROLLO DE NANOPARTÍCULAS BIODEGRADABLES PARA EL TRATAMIENTO DE PROCESOS INFLAMATORIOS

Eva Sáez-Fernández, Visitación Gallardo, Mª Adolfina Ruiz, José L. Arias

Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada. Campus Universitario de Cartuja, s/n. 18071, Granada, España
e-mail: jlarias@ugr.es

En la actualidad, la utilización de diclofenaco sódico en clínica se encuentra seriamente comprometida por diferentes factores generalmente asociados con sus propiedades fisicoquímicas. En concreto[1]: *i*) una pobre selectividad de acción por el tejido diana; *ii*) una biodistribución demasiado extensa en el organismo; y *iii*) un perfil farmacocinético desfavorable (rápido aclaramiento plasmático y rápida degradación *in vivo*). De esta manera, es necesario utilizar dosis elevadas de fármaco y un patrón posológico demasiado riguroso para el paciente, si se quiere alcanzar el efecto farmacológico deseado. Esto provocará generalmente la aparición de reacciones adversas (severas) y un alto índice de incumplimiento terapéutico.

Para solventar estos problemas desde un punto de vista tecnológico, numerosas investigaciones han tratado de desarrollar nuevas formas de dosificación que mejoren la biodisponibilidad de este principio activo independientemente de la vía de administración seleccionada. Sin embargo, los problemas de especificidad persisten.

Es por ello, que el presente trabajo se centra en el desarrollo de nanopartículas poliméricas biodegradables como sistemas transportadores de diclofenaco sódico. Pensamos que de esta manera debe lograrse una máxima acumulación de la dosis administrada en el lugar de acción, incrementándose así su eficacia. El sistema desarrollado está basado en el polímero poli(ε-caprolactona).

La metodología de síntesis de las nanopartículas de poli(ε-caprolactona) está basada en el método de disposición interfacial del polímero[2]. Las condiciones óptimas de síntesis nos permitieron obtener nanopartículas esféricas de 97 ± 7 nm y morfología esférica (figura 1a). La caracterización fisicoquímica del polímero permitió definir su elevada hidrofobia y una carga eléctrica superficial negativa controlable mediante la modificación del pH y de la fuerza iónica del medio de dispersión.

La vehiculización de diclofenaco sódico en las nanopartículas se ensayó mediante procedimientos de adsorción superficial y absorción en matriz. Su determinación se realizó mediante medidas electroforéticas.

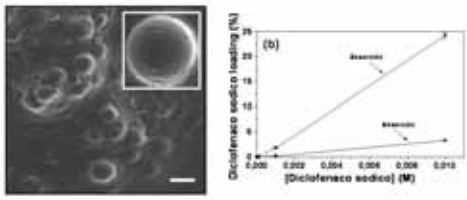


Figura 1. a) Imagen de FeSEM de poli(ε-caprolactona) (longitud de barra: 20 nm); b) *Drug loading* de diclofenaco sódico en la superficie (■) y en la matriz (●) de las nanopartículas de poli(ε-caprolactona) en función de la concentración de fármaco ulizada.

Como puede apreciarse en la figura 1b, la metodología de incorporación en matriz es mucho más eficaz que el método de adsorción superficial. Brevemente, el primer método permite obtener un valor máximo de "drug loading" ≈ 25 %, frente al ≈ 3 % alcanzado mediante el método de adsorción superficial. De todos los factores analizados la concentración de fármaco utilizada es la que más claramente condiciona la vehiculización de diclofenaco.

Se ha puesto a punto una metodología de preparación de nanopartículas de poli(ε-caprolactona) que permite una importante vehiculización de diclofenaco sódico. En estos momentos se está realizando la funcionalización de las nanopartículas para lograr su mayor acumulación en tejidos inflamados.

Referencias

1. Ulbrich, W,; Lamprecht, A. J. *R. Soc. Interface*, **2010**, 7, 555.
2. Arias, J.L.; López-Viota, M.; Sáez-Fernández, E.; Ruiz, M.A. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2010,** 75, 204.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado gracias a la financiación económica de los proyectos PE2008-FQM-3993 de la Junta de Andalucía.

COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE AEROGELES DE CARBÓN NANOPOROSOS EN FENÓMENOS DE DESIONIZACIÓN CAPACITIVA

G. Rasines[a], C. Macías[a], J.L. Tirado[b], P. Lavela[b].
a Nanoquimia S.L., P.I. La Minilla, La Rambla, 14540 Córdoba, España
b Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales,14071 Córdoba, España
carlosmacias@nanoquimia.com

Sólo aproximadamente el 2.5 % de agua existente sobre el planeta es dulce por lo que es un recurso limitado. Ésta influye determinantemente en el progreso y bienestar de la sociedad ya que tanto la industria como la agricultura dependen de ella. Paradójicamente, no todos los países tienen acceso fácil a agua potable, mientras que en sus costas abunda el agua salada o simplemente sufren de una elevada salinización de sus aguas subterráneas. Para resolver este problema, se han ideado varios procesos que permiten desalinizar el agua, incluyendo sistemas de separación por membrana como la ósmosis inversa; y separación térmica como la destilación flash. De hecho, varios de estos sistemas se emplean actualmente en plantas comerciales para proporcionar agua dulce en regiones donde es escasa. La eficacia del proceso de desalinización está notablemente influenciada por el consumo de energía. En este sentido, la desionización capacitiva puede suponer un competidor serio frente a los procesos de ósmosis inversa.[1]

La desionización capacitiva es un proceso electroquímico que secuestra los iones u otras especies cargadas en la doble capa electrizada de un supercondensador. Paralelamente, los iones retirados contribuyen a un almacenamiento de energía capacitva. Si esta energía es recuperada eficientemente, este proceso probablemente consumiría menos energía que otras tecnologías de desalinización. La mayoría de los sistemas de desionización capacitiva emplean carbones de elevada superficie de diverso origen y con múltiples morfologías. Los aerogeles orgánicos carbón obtenidos a partir de una síntesis sol-gel, se caracterizan por una estructura nanoporosa que contribuye eficazmente a la formación de la doble capa eléctrica. La estructura de los aerogeles de carbón consiste en una red tridimensional de nanopartículas de carbono con un diámetro promedio entre 5 y 10 nm. Poseen superficies específicas muy altas (400–900 m^2/g), baja densidad (0.3–1.0 g/cm^3), buena conductividad eléctrica (5–50 S/cm), y elevada pureza (>99.5% carbon).[2]

Los voltamogramas revelan una forma cuadrada para la muestra registrada a 0.5 mV/s, mientras que mayores velocidades provocaron una distorsión en su forma. Comportamientos similares se han observado en carbones activados y en carbones mesoporosos.[3] Esto puede asociarse al aumento de la resistencia ofrecida por el movimiento del electrólito entre los poros cuando se aplican altas velocidades. La reversibilidad del proceso de adsorción capacitiva se midió sobre una disolución de NaCl en concentración 1.5 g/L. Se aplicaron sucesivos ciclos cronopotenciométricos de carga a 1.2 V y descarga a 0 V para la regeneración de los electrodos. La dependencia periódica de la adsorción de la sal con el tiempo se midió en una celda de adsorción. Dicha celda usó dos electrodos de carbón con masas de aproximadamente 450 mg cada uno, separados por fibra de vidrio y sumergidos en un volumen de 10 mL. Durante el periodo de carga (100 minutos) la concentración de la disolución de partida disminuyó hasta valores cercanos a 1.4 g/L para posteriormente recuperarse con una alta reversibilidad durante la descarga.

[1] M. A. Anderson, A. L. Cudero J. Palma. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 3845–3856.
[2] S.-W. Hwang, S.-H. Hyun. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *347*, 238–245.
[3] L. Li, L. Zou, H. Song, G. Morris. *Carbon* **2009**, *47*, 775–781.

COBALT OXIDE NANOMATERIALS PREPARED BY CVD AS NEGATIVE ELECTRODES IN LITHIUM BATTERIES.

D. Barreca,[1]* M. Cruz-Yusta,[2] A. Gasparotto,[3] C. Maccato,[3] J. Morales,[2] A. Pozza,[3] C. Sada,[4] L. Sánchez,[2] E. Tondello[3]

1 CNR-ISTM and INSTM - Department of Chemistry - Padova University, 35131 Padova, Italy;.
2 Dpto. de Química Inorgánica e Ingeniería Química - Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba, Spain;
3 Department of Chemistry - Padova University and INSTM, 35131 Padova, Italy;
4 Department of Physics and CNISM - Padova University, 35131 Padova, Italy.

Among 3d transition metal oxide nanosystems, cobalt oxides (CoO and Co_3O_4) have received a considerable attention as anode materials for Li-ion batteries with attractive electrochemical performances. In spite of this widespread interest, a major drawback for their technological utilization is the modest capacity retention, which is still far from meeting the actual technological requests. On this basis, an open challenge is the development of alternative synthetic routes to cobalt oxide nanomaterials, enabling the simultaneous control of their phase composition and morphology and the exploitation of their applicative potential. This contribution presents an innovative procedure for the preparation of cobalt oxide nanoelectrodes supported on Ti substrates, whose key advantage is the absence of ancillary materials (e.g. binders, conductors) commonly used in electrode preparation. The target systems were grown by Chemical Vapor deposition (CVD) from a novel precursor, Co(hfa)2.TMEDA (hfa = 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionate, TMEDA = N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine), and characterized by Glancing Incidence X-ray Diffraction (GIXRD), Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), and Atomic Force Microscopy (AFM). A suitable selection of the growth temperature and reaction atmosphere enabled to control both the phase composition (CoO vs. Co_3O_4) and the morphology of the resulting nanosystems, key issues to obtain improved functional performances as Li-cell anodes. The electrochemical reaction with Li+ ions was studied in the potential window 3.0-0.0 V, revealing a fast lithium storage process. High coulombic efficiencies and capacity retention upon cycling were observed for electrodes characterized by lower-sized particles and a higher surface roughness, enabling a shorter Li+ path length. Remarkably, the capacity recovery was the highest ever obtained up to date for nano-electrodes assembled without the use of ancillary materials. The present results candidate the proposed synthetic strategy as a valuable mean for the tailored synthesis of oxide nanoelectrodes endowed with improved functional performances.

[1] D. Barreca, M. Cruz-Yusta, A. Gasparotto, C. Maccato, J. Morales, A. Pozza, C. Sada, L. Sánchez, E. Tondello, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10054.
[2] D. Barreca, E. Comini, A. Gasparotto, C. Maccato, A. Pozza, C. Sada, G. Sberveglieri. E. Tondello, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, *10*, 8054.
[3] A. Gasparotto, D. Barreca. A. Devi, R.A. Fischer, E. Fois, A. Gamba, C. Maccato, R. Seraglia, G. Tabacchi, E. Tondello, *ECS Transactions* **2009**, *25*, 549.

P-57

EVALUACIÓN DE ARQUEOSOMAS COMO SISTEMA DE VEHICULIZACIÓN DE PRINCIPIOS ACTIVOS DE USO TÓPICO

Ana González Paredes[1,2], Alberto Ramos Cormenzana[1], Anna Mª Fadda[2], Mercedes Monteoliva[1] Sánchez.

[1]Dpto. de Microbiología, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, España
[2]Dpto. Farmaco Chimico Tecnologico, Università di Cagliari ,Italia
dirección e-mail: agonpar@ugr.es

Introducción: Las arqueas son unos microorganismos diferentes a las bacterias y cuyos lípidos de membrana son químicamente diferentes a los que componen las de bacterias y eucariotas. Existen diversos estudios que ponen de manifiesto que la utilización de estos lípidos para la elaboración de liposomas, los cuales se denominan arqueosomas, les confiere una mayor resistencia frente a la oxidación, hidrólisis química y ataque de esterasas, resultando más estables que los liposomas tradicionales[1].

Objetivo: Evaluar la capacidad de los arqueosomas como sistema de vehiculización para sustancias activas que ejerzan su actividad a nivel tópico y compararlo con liposomas convencionales de fosfatidilcolina.

Metodología: Se utilizaron dos tipos de sustancias activas: un extracto antioxidante de origen natural y un glucocorticoide con actividad antiinflamatoria. Los lípidos polares para la elaboración de arqueosomas se obtuvieron a partir de los extractos lipídicos totales mediante precipitación con acetona fría[2]. A partir de ellos se prepararon vesículas multilaminares (MLV) mediante el método de hidratación del film lipídico[3] y a partir de éstas, mediante tratamiento con ultrasonidos se obtuvieron vesículas unilaminares (SUV) de menor tamaño. Se elaboraron diferentes formulaciones variando la concentración de lípido usada. La caracterización de las vesículas se llevó a cabo mediante DLS para determinar tamaño de partícula, índice de polidispersión y potencial zeta, y mediante observación al TEM para determinar la morfología de las vesículas. Se llevaron a cabo estudios de permeación *in vitro* para los arqueosomas que contenían el glucocorticoide, los cuales se realizaron sobre piel de cerdo neonato en células de difusión vertical de Franz.

Resultados: Los arqueosomas obtenidos resultaron más estables que las formulaciones análogas a base de fosfatidilcolina y produjeron un acúmulo de sustancia activa en la piel también superior, lo que hace de ellos un prometedor sistema de vehiculización para fármacos de administración tópica e incluso transdérmica.

Referencias:

1.Gambacorta, A.; Gliozzi, A.; Derosa, M. World Journal of Microbiology & Biotechnology **1995**, 11 (1), 115-131.
2.Choquet, C. G.; Patel, G. B.; Beveridge, T. J.; Sprott, G. D. Applied and Environmental Microbiology **1992**, 58 (9), 2894-2900.
3.Bangham, A. D.; Hill, M.; Miller, N. G. Methods in membrane biology, Korns, E. d., Ed. Plenum Press: New York, **1974**; pp 1-68.

Indice de Autores

LISTADO

Aguilar-Caballos, M.P. P-9, P-14
Alcántara, R. O-10
Allard, E. O-17
Álvarez, L. P-23
Álvarez-Fuentes, J. P-50
Andreu-Navarro, A. P-1
Aragón, M.J. P-30
Aramendia, M.A. O-4, P-22, P-23, P-25, P-27
Arias, J.L. P-50, P-51, P-52, P-53, P-54

Ballester-Ortiz, P. P-49
Ballesteros-Gómez, A. P-13
Balu, A.M. O-1, P-19, P-20
Barreca, D. P-56
Barreda, D. P-31
Barriga, C. O-5, P-38
Bautista, F.M. P-21, P-24
Beckstead, J.A. O-13
Benavente, J. P-45, P-46, P-47
Benítez-Martínez, S. P-2
Bernal, S. PL-1
Blanco-Bonilla, F. P-24
Blázquez, M. OI-1, O-18, O-19, O-21
Bolink, H. O-22
Borau, V. P-22, P-23
Brezesinski, G. O-20

Caballero, A. O-9, P-34, P-35
Caballero-Casero, N. P-3
Caballero-Díaz, E. P-4, P-5
Caballo, C. P-6
Camacho, L. O-22, P-42, P-43
Campelo, J.M. O-1, P-19, P-20, P-21, P-26, P-28
Cano, M. O-17
Cañaveras, F. O-19
Carmona, M.A. O-3
Cárdenas, S. O-16
Cardeñosa, V. P-7
Caro-Hidalgo, J. P-39
Carrillo, A.I. O-2
Carrillo-Carrión, C. O-15, P-8
Casado, J. P-45
Chaara, D. O-5, P-38
Checa, M. P-25
Cifuentes, Z. O-12, O-13
Contreras-Cáceres, R. O-11, P-39
Cortés, A. P-39
Costi, E.M. P-6
Cózar, M.J. P-50
Cruz-Yusta, M. O-6, P-33, P-56
Custardoy, L. O-12

De Cola, L. P-43
De la Fuente, J.M. O-12
Djenizian, T. O-7
Domínguez, J.M. PL-4
Durán, M. P-50

Esquivel, M.D. O-3
Extremera, R. O-5, P-38

Fadda, A.M. P-57
Fernández, J.M. O-5, P-38
Fernández-Arévalo, M. P-50
Fernández-Barbero, A. O-11, P-39
Fernández-Gómez, M. P-40, P-41
Fernández-Romero, J.M. O-14, P-1, P-17
Franger, S. P-33

Gallardo, V. P-51, P-52, P-54
García, A. O-1
García, G. P-40, P-41
García, J. P-46
García-Estévez, N. O-24
García-Fonseca, S. P-3
García-Magdaleno, I.M. P-48
García-Martínez, J. O-2
García-Olmo, J. P-48
García-San José, D. O-23
Garzón, A. P-40, P-41
Gasparotto, A. P-56
Gelde, L. P-47
Giner-Casares, J.J. O-20, P-42, P-43
Godoy-Navajas, J. P-9
Gómez, J.M. O-24
Gómez, V. P-35
Gómez-Cámer, J.L. O-8
Gómez-Hens, A. O-14, P-1, P-9, P-14, P-17
González-Delgado, A.M. P-42, P-43
González-González, B. P-49
González-Paredes, A. P-57
Gracia, M.D. P-26, P-28
Granadino-Roldán, J.M. P-40, P-41
Guerrero-Martínez, A. P-43
Guillem-López, C. P-49

Haghighi, S.M. P-36
Hanzu, I. O-7
Hernán, L. O-9, P-34, P-35
Herrera, R. P-44
Hidalgo, M.C. P-27
Hidalgo-Carrillo, J. O-4
Hierrezuelo, J. P-45
Holgado, M.A. P-50

Ibarra, M.R. O-12

Jiménez, A. O-21
Jiménez, J.M. P-31
Jiménez-Millán, E. P-42
Jiménez-Sanchidrián, C. O-3
Jiménez-Soto, J.M. O-16

Knauth, P. O-7

Lafont, F. P-48
Larpent, C. O-17
Lavela, P. O-7, P-31, P-32, P-37, P-55
Lendl, B. O-15, P-8
León, B. P-30, P-36
López, F.J. P-27
López, M.I. O-3
López-Buendía, A.M. P-49
López-Guerrero, M.M. P-10
López-Jiménez, F.J. P-18
López-Lorente, A.I. P-11, P-12
López-Romero, J.M. P-45
López-Viota, M. P-53
Losada, E. P-26, P-28
Luna, D. P-20, P-21, P-24, P-26, P-28, P-29
Lunar, M.L. P-7
Luque, N. P-13
Luque, R. O-1, P-19, P-20, P-26, P-28

Maccato, C. P-56
Macías, C. P-55
Madueño, R. O-18, O-19
Maicu, M. P-27
Marinas, A O-4, P-22, P-23, P-25, P-27
Marinas, J.M. O-1, O-4, P-19, P-20, P-21, P-22, P-23, P-24, P-25, P-26, P-28
Marquina, C. O-12
Martín-Banderas, L. P-50
Martín-Romero, M.T. OI-2, O-22, P-43, P-48
Martinez-Soler, I. P-39
Melguizo, M. P-41
Möhwald, H. O-20
Molina-Delgado, M.A. P-14
Monteoliva-Sánchez, M. P-57
Montes, V. P-22
Mora, M. O-3
Moral, M. P-40, P-41
Morales, J. O-6, O-8, O-9, P-33, P-34, P-35, P-56
Muñoz, E. P-42
Muñoz-Rubio, I. P-50

Nacimiento, F.J. P-31
Navarro, A. P-40
Navarro, R. P-21
Navío, J.A. P-27

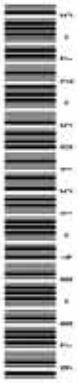
Olivares, M. P-35
Ortiz, G.F. O-7
Otero, R. O-5, P-38
Ouadahi, K. O-17

Pavlovic, I. O-5, P-38
Peláez, L. P-47
Peñas, A. P-41
Pérez, M.R. O-5, P-38
Pérez de Luque, A. O-12, O-13
Pérez-Morales, M. O-22, P-43
Pérez-Vicente, C. P-30, P-36
Petty, M.C. O-22
Pineda, A. O-1, P-19, P-20
Pineda, T. O-18, O-19, O-21
Plylahan, N. P-37
Polo-Luque, M.L. P-15, P-16
Pozo, D. PL-3
Pozza, A. P-56
Prida, V.M. P-46

Ramos-Cormenzana, A. P-57
Rasines, G. P-55
Reyes, E. O-18
Rico, R. P-45
Rius, F. PL-2
Rodríguez, S. P-29
Roldán-Carmona, C. O-22, P-43
Román-Pizarro, V. P-17
Romero, A.A. O-1, P-19, P-20, P-26, P-28
Romero, V. P-46, P-47
Romero-Salguero, F.J. O-3
Romero-Sánchez, M.D. P-49
Rubia-Payá, C. P-42
Rubiales, D. O-12
Rubio, S. P-3, P-6, P-7, P-13, P-18
Ruiz, M.A. P-51, P-52, P-53, P-54
Ruiz-Arrebola, J.R. O-3
Ryan, R.O. O-13

Sada, C. P-56
Sáez-Fernández, E. P-51, P-52, P-53, P-54
Sánchez, L. O-8, P-56
Sánchez-Bajo, L. P-39
Sancho, E.D. P-29
Santamaría, R. P-31
Santos-Peña, J. O-6, P-33
Sarsa, A. O-21
Serrano, E. O-2

Sicilia, M.D. P-6
Sierra, B. O-11
Sierra-Rodero, M. O-14
Siles, M.T. P-24
Simonet, B.M. O-15, P-2, P-4, P-5, P-8, P-10, P-11, P-12, P-15, P-16, P-44
Tirado, J.L. O-7, P-30, P-31, P-32, P-36, P-37, P-55
Tondello, E. P-56
Trócoli, R. O-6, P-33
Ulibarri, M.A. O-5, P-38
Urbano, F.J. O-4, P-22, P-23, P-25, P-27
Valcárcel, M. O-15, O-16, P-2, P-4, P-5, P-8, P-10, P-11, P-12, P-15, P-16, P-44
Vargas, O. O-9
Vázquez, M.I. P-46, P-47
Vega, V. P-46
Verdugo, C. P-29
Vidal-Abarca, C. P-32, P-37



EDIFOLIO