

INFORMACIÓ ADICIONAL

Propostes de Treballs Finals de Màster (TFM) 18-19

Equilibris en solució i Quimiometria

- Desenvolupament de mètodes espectroscòpics per a la determinació de flavanols en mostres d'aliments.

Directors: Santiago Hernández i Xavier Saurina

El 4-dimetilaminocinnamaldehyd (DMAC) és un agent derivatitzant que s'ha utilitzat per a la derivatització selectiva de flavonoides de la família dels flavan-3-ols, on s'inclouen compostos rellevants com la catequina, epicatequina i els seus oligòmers (les proantocianines –PACs–). El DMAC reacciona amb l'anell A de la unitat terminal de les molècules dels flavanols per formar un compost blau detectable espectrofotomètricament a 640 nm. Els derivats també són fluorescents, detectables a $\lambda_{exc}=280$ nm i $\lambda_{em}=347$ nm. S'optimitzaran les condicions de la reacció per desenvolupar nous mètodes analítics per a la determinació de flavanols en mostres d'aliments. Posteriorment els mètodes s'aplicaran a la quantificació de PACs amb propietats antimicrobianes en mostres de fruites i begudes antioxidants.

- Fusió d'imatges hiperespectrals per a l'estudi de teixits vegetals.

Director: Anna de Juan

- Propiedades analíticas de los nanoclústers de plata estabilizados por secuencias de DNA y RNA.

Director: Raimundo Gargallo.

Les nanopartícules de plata són agregats d'unes pocs àtoms de plata estabilitzats per diferents molècules, com ara polímers. Aquests agregats són estables en solució en determinades condicions experimentals i presenten una sèrie de característiques òptiques que els fan de molt interès en Nanotecnologia. El treball final de màster proposat planteja l'estudi de l'efecte estabilitzador de diferents seqüències de DNA i RNA sobre les nanopartícules. En una primera etapa, es preveu sintetitzar les seqüències i caracteritzar-les. En una segona etapa, es preveu estudiar l'efecte que té la seqüència en la formació i estabilització de les nanopartícules de plata fent servir la fluorescència molecular.

Las nanopartículas de plata son agregados de unas pocos átomos de plata estabilizados por diferentes moléculas, tales como polímeros. Estos agregados son estables en solución en determinadas condiciones experimentales y presentan una serie de características ópticas que los hacen de gran interés en Nanotecnología. El trabajo final

de máster propuesto plantea el estudio del efecto estabilizador de diferentes secuencias de DNA y RNA sobre las nanopartículas. En una primera etapa, se prevé sintetizar las secuencias y caracterizarlas. En una segunda etapa, se prevé estudiar el efecto que tiene la secuencia en la formación y estabilización de las nanopartículas de plata utilizando la fluorescencia molecular.

Bioanálisis

- Noves estratègies per a la preconcentració en línia de biomarcadors peptídics d'interès biomèdic emprant tècniques de separació acoblades a l'espectrometria de masses.

Directors: Dra. Victòria Sanz i Dr. Fernando Benavente.

- Desenvolupament de metodologies ultrasensibles per a la detecció de glicopèptids en mostres biològiques mitjançant tècniques de separació acoblades a l'espectrometria de masses.

Directors: Dra. Victòria Sanz i Dra. Estela Giménez

PhysChem

- Caracterització de columnes HILIC per a la determinació de substàncies polars d'interès biològic.

Directors: Martí Rosés i Xavier Subirats

La cromatografia líquida d'interacció hidrofílica (HILIC) és especialment adequada per a la determinació de substàncies polars d'interès biològic, però els mecanismes responsables de la retenció cromatogràfica són complexos i estan encara en fase d'estudi. En aquest treball s'aplicarà un model basat en relacions lineals d'energia lliure (LFER) i una aproximació picnomètrica per obtenir informació sobre el mode de retenció predominant en les condicions cromatogràfiques de treball i la relació de volums entre la fase mòbil i la fase estacionària dins de la columna.

- Selectivitat de noves fases estacionàries en cromatografia electrocinètica.

Directors: Susana Amézqueta i Martí Rosés

La cromatografia electrocinètica ofereix avantatges respecte a la convencional ja que permet separar compostos no només en funció de la seva polaritat sino també de la seva càrrega elèctrica. En aquest treball s'estudiaran diverses fases estacionàries amb diferents propietats i per tant selectivitat analítica.

- Comportament dels fàrmacs en fluids gastrointestinals simulats

Directors: Clara Ràfols i Elisabet Fuguet.

La solubilitat i el grau de ionització d'un fàrmac juguen un paper molt important en la seva absorció, i en conseqüència, en la seva biodisponibilitat. Cal tenir en compte que els fàrmacs que s'administren per via oral estan en contacte amb els fluids gastrointestinals, els components dels quals poden modificar la solubilitat i grau de ionització del fàrmac respecte als seus valors en aigua.

En aquest treball es seleccionarà un conjunt de fàrmacs de diferent naturalesa i s'estudiarà l'efecte de dos fluids que simulen les condicions del tracte intestinal abans (FaSSIF) i després (FeSSIF) de menjar sobre la solubilitat i grau de ionització del conjunt de fàrmacs.

- Estudi de les interaccions dels fàrmacs amb els components de medis biològics

Directors: Clara Ràfols i Susana Amezqueta

L'absorció d'un fàrmac no només ve determinada per les seves propietats fisicoquímiques, sinó també pel medi en què es troba. Alguns medis biològics, com els fluids gastrointestinals, tenen components que interaccionen amb els fàrmacs i en modifiquen les seves propietats (solubilitat, acidesa, lipofilitat, etc.), de manera que se'n modifica l'absorció i, com a conseqüència, la biodisponibilitat.

En aquest treball s'estudiaran les diferents interaccions que es poden donar entre els components dels fluids gastrointestinals i un conjunt de fàrmacs d'interès. En cada cas se seleccionarà la tècnica o tècniques (electroforesis capil·lar, fluorimetria, ITC, potenciometria i/o conductimetria) més adequades per caracteritzar la interacció.

Fluorescència

- Determinació del contingut total en polifenols en residus de la indústria

agroalimentària: Índexs d'activitat antioxidant *versus* cromatografia de líquids.

Directors: Mercè Granados i Xavier Saurina

Per a determinar el contingut total en polifenols hi ha diverses opcions; els mètodes més rellevants els podem classificar en dos grans grups: els basats en cromatografia de líquids i els basats en mesures de la capacitat antioxidant. Pel que fa als mètodes cromatogràfics, les separacions es fan en la modalitat de fase inversa i, fonamentalment, amb detecció UV o MS. Molts dels que mesuren la capacitat antioxidant fan alguna mesura espectrofotomètrica, després de que hagi tingut lloc algun procés redox. Aquests mètodes en principi són més simples que els cromatogràfics, però hi ha força controvèrsia sobre la informació que realment proporcionen, i sobre la relació entre els resultats que faciliten els diferents assaigs.

L'objectiu d'aquest projecte de Treball Final de Màster es avaluar diferents metodologies àmpliament utilitzades per a la determinació del contingut total de polifenols, que s'aplicaran a la caracterització d'una ampla varietat de sòlids generats en les indústries del sector agroalimentari (empreses de producció de suc vegetals, d'oli d'oliva i bodegues de ví). Els resultats obtinguts mitjançant cromatografia de líquids i a partir de mesures de capacitat antioxidant s'analitzaran mitjançant tècniques d'anàlisi multivariant.

- Seguiment de la matèria orgànica dissolta en diferents etapes d'una ETAP mitjançant cromatografia d'exclusió molecular.

Director: José Luis Beltrán.

Un dels problemes en les estacions de tractament d'aigües potables (ETAP) és el contingut en matèria orgànica dissolta (MOD), que es troba tant en aigües superficials com subterrànies. La MOD dona lloc a una sèrie de subproductes en les diferents etapes de purificació, alguns d'ells potencialment tòxics. Per tant, la DOM ha de ser eliminada en les ETAP abans de passar posteriorment al consum públic.

En aquest projecte hom pretén realitzar el control de la MOD, en les diferents etapes d'una ETAP, mitjançant cromatografia d'exclusió d'alta eficàcia (HPSEC) amb detecció per absorció molecular i per fluorescència molecular.

CECEM

- Cromatografia de líquids acoblada a l'espectrometria de masses de baixa i alta resolució per a la caracterització i classificació de cafès Arabica i Robusta mitjançant mètodes quimiomètrics.

Director: Dr. Oscar Núñez

El cafè es considera la beguda més popular del món amb més de mil milions de tasses consumides diàriament i amb un consum anual per càpita de més de 4 kg als EUA i de 5 kg de mitjana a Europa. Basant-se en les últimes dades epidemiològiques i de recerca, el consum de cafè s'associa amb un risc reduït de patir diverses malalties, com el baix risc de desenvolupar diabetis tipus 2 en individus sans, probablement a causa de la seva activitat antioxidant. Els polifenols es poden trobar entre les substàncies bioactives més notables del cafè com ara els àcids clorogènics, la família polifenòlica d'èsters dels àcids cafeic, ferulic i p-coumàric amb l'àcid quínic, que són els més abundants. De fet, el cafè és la principal font d'àcids clorogènics en la dieta humana i hi ha prou evidència de la seva important activitat antioxidant. A més, la distribució de polifenols, així com d'altres compostos bioactius, en mostres de cafè es pot atribuir a les diferents varietats de cafè emprades (arabica i robusta), així com les condicions geogràfiques i climatològiques de producció, entre d'altres paràmetres. Com a conseqüència, els perfils d'empremtes

bioactives es poden utilitzar com a descriptors químics per aconseguir la caracterització i la classificació de mostres.

En aquest projecte es pretén desenvolupar mètodes de cromatografia de líquids d'ultra-elevada eficàcia (UHPLC) acoplada a l'espectrometria de masses en tàndem (MS/MS), en un analitzador de triple quadrupol, i a l'espectrometria de masses d'alta resolució (HRMS), en un analitzador q-Orbitrap, per a la obtenció de descriptors químics que permetin la caracterització, classificació i autenticació de mostres. S'avaluarà la idoneïtat de diferents fonts d'ionització a pressió atmosfèrica com ara l'electrosprai (ESI) o la fotoionització a pressió atmosfèrica (APPI). Es faran servir estratègies dirigides (perfils polifenòlics) i no dirigides (perfils metabolòmics) els quals seran analitzats amb mètodes quimiomètrics com l'anàlisi de components principals (PCA) i l'anàlisi discriminant amb regressió de mínims quadrats parcials (PLS-DA).

- Estudi del perfil de pigments en aliments mitjançant MALDI-TOF (matrix-assisted laser desorption-time of flight) y UHPLC-MS/MS (ultra-high performance liquid chromatography coupled to tandem massspectrometry) per la detecció de frauds alimentaris.

Directors: Encarnación Moyano i Francisco Javier Santos

El frau alimentari es refereix a l'incompliment intencionat de la legislació alimentària pel que fa a l'oferta de productes amb una qualitat o quantitat inferior o diferent a l'assenyalada en l'envàs. Una pràctica que en els últims anys ha despertat recels en consumidors, autoritats i també en la pròpia indústria alimentària que veu minvada la seva imatge i confiança.

En aquest treball final de màster es pretén desenvolupar un mètode ràpid per l'anàlisi de pigments naturals i colorants amb l'objectiu de identificar frauds alimentaris en olis d'oliva. Les mostres d'oli, amb una mínima manipulació, s'analitzaran mitjançant la tècnica de ionització per làser assistida per una matriu (MALDI, *matrix-assisted laser desorption*) i s'emprarà un analitzador de masses d'alta resolució (temps de vol, TOF) per caracteritzar els pigments i colorants presents en les mostres. S'estudiaran diferents matrius per tal de maximitzar al senyal dels anàlits en MALDI-TOF-MS. Els espectres de masses de les mostres d'oli d'oliva obtinguts es processaran amb mètodes quimiomètrics per tal de classificar les mostres i identificar els frauds. El mètode de MALDI-TOF-MS serà validat mitjançant la comparació amb un mètode de referència com és la cromatografia de líquids d'ultra elevada eficàcia acoblada a l'espectrometria de masses en tàndem (UHPLC-MS/MS).

- Noves estratègies per a la determinació de nous retardants de flama en mostres ambientals i alimentaries mitjançant cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses.

Director: Francisco Javier Santos i Encarnación Moyano

Els retardants de flama s'han utilitzat durant anys com a resposta eficaç per lluitar contra els incendis i prevenir o retardar la combustió de materials tant diversos com tèxtils, plàstics, fusta o components elèctrics. Dins dels retardants de flama destaquen pel seu ampli ús els de caràcter halogenat, com els difenilèters polibromats (PBDEs), encara que s'ha demostrat que provoquen efectes tòxics en els éssers vius i presenten una elevada persistència i capacitat de bioacumulació a través de la cadena tròfica. Degut a aquests efectes la seva utilització ha estat prohibida a Europa i substituïts per altres de menor toxicitat i amb propietats similars, com el decabromodifeniletà (DBDPE), el bis (2-etilhexil)-3,4,5,6-tetrabromo-ftalat (TBPH) i alguns norbornens halogenats, com ara el Dechlorane Plus i diversos compostos relacionats. Encara que el seu ús s'està incrementant en els darrers anys no es disposa d'informació suficient sobre la seva presència i distribució en el medi ambient i no es disposa de mètodes analítics adequats que permetin la seva determinació. L'objectiu del present treball és el desenvolupament de mètodes analítics ràpids i fiables per la determinació de noves famílies de retardants de flama emprant diferents tècniques de micro-extracció i preconcentració combinades amb cromatografia de gasos-espectrometria de masses (GC-MS). Els mètodes analítics establerts s'aplicaran a la determinació d'aquests compostos en diferents mostres d'interès ambiental i alimentari per tal de disposar de dades que permetin avaluar la seva presència i distribució en aquests tipus de matrius.

Questram R

- Ús del biocarbó com a sorbent per a l'eliminació de lantànids en aigües contaminades: avaluació mitjançant l'ús d'una tècnica de sorció en continu.

Directors: Miquel Vidal i Anna Rigol

Els episodis de contaminació d'aigües requereixen intervencions per atenuar el seu impacte, que sovint es basen en l'ús de materials per retenir els contaminants. Un dels sorbents més comuns és el carbó activat. No obstant això, val la pena investigar alternatives més ecològiques, barates i que poden ser igualment efectives. El present projecte examinarà la idoneïtat del biocarbó de diversos orígens per eliminar lantànids presents en aigües contaminades. El biocarbó és el producte sòlid obtingut a partir de la piròlisi de residus vegetals. Es tracta d'un material molt porós, amb una elevada àrea superficial i amb gran capacitat de retenció tant de contaminants orgànics com inorgànics. En el present treball de fi de màster s'utilitzarà una tècnica de sorció en continu per avaluar l'eliminació de lantànids mitjançant biocarbó. Inicialment s'avaluarà la sorció de samari, la qual cosa permetrà extrapolar els resultats a escenaris de contaminació provocats per l'extracció de terres rares, així com a escenaris de contaminació per isòtops radioactius d'actínids i lantànids trivalents (considerats anàlegs químics). Els materials que s'empraran seran un carbó actiu comercial, que servirà de referència, i biocarbó procedent de diferents tipus de residus vegetals. Els assajos de sorció en continu es realitzaran mitjançant un equip que recull de forma automàtica fraccions de solució que passen a través d'una columna de material. El

material a estudiar s'empaqueta en la columna i es fa passar la solució contaminada a través seu. Les dades experimentals obtingudes consisteixen en corbes de ruptura (variació de la concentració de contaminant a l'eluat en front del temps) que cal ajustar a models matemàtics per tal d'obtenir paràmetres de sorció i cinètics. En el marc d'aquest treball fi de màster s'avaluarà la influència d'algunes condicions experimentals (ex. concentració de samari, flux i composició de la solució, alçada de la columna de material) i propietats del biocarbó (ex. origen, porositat, grandària de partícula, superfície específica) sobre aquests paràmetres de sorció. Fins el moment s'han obtingut paràmetres de sorció en alguns dels biocarbons d'interès, però emprant una tècnica de *batch*, en la que la solució acaba estant en equilibri amb la fase sòlida i limita la sorció de més quantitat de contaminant. L'ús d'una tècnica en continu permet simular un escenari més real en el que l'aigua contaminada passa de forma continua a través del material. En el present treball també es pretén comparar els paràmetres de sorció obtinguts amb les dues metodologies.

- Determinació de Sr-89 i Sr-90 mitjançant la desconvolució d'espectres d'escintil·lació líquida.

Directors: Dr. Jordi Fons i Dra. Anna Rigol

La determinació de ^{89}Sr i ^{90}Sr en matrius ambientals i en aliments és de gran importància atesa la seva radiotoxicitat i l'afinitat que tenen per fixar-se en els ossos al ser anàlegs químics del calci.

Atesa la seva naturalesa química, ambdós isòtops no es poden separar emprant tècniques radioquímiques i la seva determinació es realitza a partir de l'activitat del descendent del ^{90}Sr , el ^{90}Y . En aquest procediment cal assolir l'equilibri secular entre ambdós radionúclids, que triga aproximadament 25 dies.

L'objectiu del present projecte de màster és optimitzar un mètode per a determinar ^{89}Sr i ^{90}Sr de forma més ràpida, a partir de l'anàlisi de l'espectre obtingut per espectrometria d'escintil·lació líquida i sense haver d'esperar a l'equilibri amb el ^{90}Y .

- Preparació d'una resina centellejadora selectiva per Ni-63

Directors: Alex Tarancón i Héctor Bagán

Durant el desmantellament de les censals nuclears es necessari l'anàlisi d'un gran nombre de mostres per a determinar els isòtops radioactius presents als materials de construcció. Un dels elements més importants a determinar és el ^{63}Ni , malgrat això, els mètodes tradicionals per a la seva determinació són llargs y costosos. Una alternativa per a la seva mesura ràpida són les PS resins que permeten la mesura, mitjançant el suport sòlid d'escintil·lador plàstic, i la separació, mitjançant un extractant selectiu immobilitzat al suport, en una sola etapa. L'objectiu d'aquest treball és el desenvolupament d'una resina escintil·ladora plàstica per a la separació i mesura de ^{63}Ni en mostres procedents d'instal·lacions radioactives.

- Preparació i caracterització de nous materials polimèrics centellejadors per l'absorció i mesura de ^{222}Rn .

Directors: José F. García i Alex Tarancón

El ^{222}Rn és un gas radioactiu d'origen natural el qual s'estima que és responsable del 10% dels casos de càncer de pulmó. La seva mesura es pot realitzar amb l'ús de certs polímers centellejadors els quals presenten una alta absorció de ^{222}Rn i detecten les

partícules β i α emeses per la tècnica de centelleig. En el present treball es prepararan nous polímers centellejadors per diferents tècniques (polimerització, impressió de gas, evaporació/extracció) i es caracteritzaran exhaustivament (IR, SEM, AFM, radiomètria, porosimetria) amb l'objectiu de identificar les propietats físiques i químiques que defineixen les capacitats d'absorció i detecció de ^{222}Rn el que permetrà disposar d'un polímer adient per a la seva mesura en mostres d'aigua i sòl.

Questram M

- **Obtenció d'arsenosucres d'algues comestibles mitjançant tècniques cromatogràfiques preparatives.**

Directors: Dr. José Fermín López i Dra. Cristina Minguillón.

Aquest treball es durà a terme tant als Laboratoris del Grup d'Especiació Analítica de la Secció de Química Analítica (Campus Diagonal, Barcelona) com als Laboratoris del Departament de Nutrició, Ciències de l'Alimentació i Gastronomia (Campus Torribera, Sta. Coloma de Gramenet).

La importància de la determinació d'espècies d'arsènic en aliments queda palesa en la legislació vigent que des del 2015 estableix uns valors màxims d'arsènic inorgànic (iAs: As (III) + As (V)) permesos. D'altra banda, d'altres espècies d'arsènic que poden arribar a ser majoritàries en matrius d'algues comestibles com és el cas dels arsenosucres, no es disposa de patrons comercials que permetin avançar en el coneixement del comportament i toxicitat d'aquestes espècies.

En aquest treball es pretén implementar una metodologia analítica per aïllar arsenosucres basada en l'ús de la cromatografia en contracorrent a partir de mostres reals i procedir a la seva caracterització mitjançant espectrometria de masses. En tots els casos, la determinació d'espècies d'arsènic es durà a terme mitjançant HPLC-ICP-MS.

- **Anàlisi d'espècies d'arsènic en aliments per HPLC-ICP-MS: eines pel control de qualitat dels resultats.**

Directors: Dra. Angels Sahuquillo i Dr. José Fermín López.

Per a l'estimació del risc per la salut associat a la ingesta d'arsènic, cal disposar de dades analítiques fiables de les espècies d'arsènic presents als aliments, essent l'arsènic inorgànic (iAs: As (III) + As (V)) la forma més perillosa degut a la seva toxicitat. A tal efecte, cal disposar de mètodes d'anàlisi validats així com materials de referència de permetin el control de qualitat intern de les mesures. Com a eina imprescindible per l'assegurament extern de la qualitat cal disposar de mostres ben caracteritzades per a l'organització d'assajos d'aptitud.

En aquest treball es durà a terme la preparació de materials de referència d'aliments (cereals i productes de la pesca) destinats a la determinació d'arsènic inorgànic per donar resposta a la legislació vigent. La caracterització dels materials, així com els estudis d'homogeneïtat i estabilitat, es duran a terme mitjançant HPLC-ICP-MS.

Electroanàlisi

Elèctrodes serigrafiats modificats amb dimetilgloxima per a la determinació de metalls pesants en mostres naturals

Directors: Núria Serrano i Xavier Cetó

Els metalls pesants com el cadmi, el plom, el mercuri, l'arsènic, el crom, el coure, el manganès i el níquel han estat associats a la contaminació i la possible toxicitat o ecotoxicitat. Les tècniques de redissolució són especialment adequades per a la determinació de traces d'ions metàl·lics en mostres d'origen ambiental i biològic, a causa dels seus excel·lents límits de detecció i la seva sensibilitat davant la presència de diferents espècies metàl·liques, entre d'altres.

Històricament, les tècniques electroanalítiques s'han basat en l'ús d'un nombre reduït de materials electròdics (Hg, Au, Pt, C), on el Hg ha exercit un paper fonamental durant dècades. Actualment, hi ha una pressió per limitar-ne l'ús, i a la llarga eliminar-ne, la seva utilització. Per això, a dia d'avui, hi ha un gran interès en el desenvolupament d'elèctrodes alternatius als clàssics de Hg.

Aprofitant l'ús ben conegut de la dimetilgloxima com a agent complexant per a ions metàl·lics com el níquel, el cobalt, el pal·ladi, el plom..., l'objectiu d'aquest treball seria l'optimització dels paràmetres experimentals (concentració de dimetilgloxima i solvent a emprar, condicions d'assecat, condicions de mesura, etc.) per a la preparació d'elèctrodes serigrafiats modificats amb dimetilgloxima per a la posterior determinació simultània de metalls pesants.

- Determinació de principis actius farmacèutics mitjançant tècniques voltamperomètriques i quimiomètriques.

Director: Cristina Ariño

- Voltamperometria amb elèctrodes serigrafiats per al cribatge de filtres UV en mostres ambientals previ a la seva determinació per HPLC-MS/MS.

Directors: José Manuel Díaz Cruz i M. Silvia Díaz Cruz

CSIC

- Determinació d'antibiòtics, metabòlits i els seus productes de transformació en cultius vegetals.

Director: Josep M. Bayona

- Presència i impacte de contaminants orgànics en rapinyaires.

Director: Silvia Lacorte

- Explorando la química de la simbiosis mediante espectrometría de masas de alta resolución. Proyecto SIMAGUA.

Director: Victor Matamoros

- Assessing complex brain disorders induced by pollutants using zebrafish as model organism.

Directors: Demetrio Raldúa y Melissa Faria

- Caracterización química y reprotóxica del agua clorada y de sus subproductos de desinfección.

Directors: Cristina Postigo i Cinta Porte

UAB

- Study of the calcium oxalate hydrates transformation. A comparative study by different spectroscopical techniques

Director: Montserrat López Mesas

Lugar: Grup de Tècniques de Separació en Química (GTS), Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona (UAB).