

# CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO Informe Científico <sup>1</sup>

PERIODO <sup>2</sup>: 2010-2012

Legajo Nº: 318/CI

1. DATOS PERSONALES

APELLIDO: Cabello NOMBRES: Carmen Inés

Dirección Particular: Calle: N°: Localidad: La Plata CP: 1900 Tel:

Dirección electrónica (donde desea recibir información): ccabello@quimica.unlp.edu.ar

#### 2. TEMA DE INVESTIGACION

"Preparación y Caracterización de nuevos materiales inorgánicos de interés en catálisis heterogénea y control ambiental".

3. DATOS RELATIVOS A INGRESO Y PROMOCIONES EN LA CARRERA

INGRESO: Categoría: Asistente Fecha: Abril de 1988

ACTUAL: Categoría: Independiente desde fecha: Junio de 2005

4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA

*Universidad y/o Centro:* Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" CINDECA-CCT CONICET La Plata-UNLP

Facultad: Departamento:

Otros:

Dirección Particular: Calle: 47 Nº: 257

Localidad: La Plata CP: 1900 Tel: 0221-4220288

Cargo que ocupa: Investigador Independiente y Profesor Adjunto.

<b>5.</b> DIRECTOR DE TRABAJOS.	
Firma del Director (si corresponde)	Firma del Investigador
(	Fecha30./05/2012

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

La actividad realizada en el período 2010- 2012 puede dividirse en dos grupos de acuerdo al tipo de material estudiado: En el primero de ellos se abordó el estudio y aplicación de materiales *oxídicos sintéticos*, mientras que el segundo grupo se refiere a materiales de

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Art. 11; Inc. "e"; Ley 9688 (Carrera del Investigador Científico y Tecnológico).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> El informe deberá referenciar a años calendarios completos. Ej.: en el año 2009 deberá informar sobre la actividad del período 1-1-2007 al 31-12-2008.



*origen natural*, arcillas tipo bentonita (montmorillonita) funcionalizadas y su aplicación como catalizadores en diversas reacciones catalíticas y como materiales adsorbentes.

En relación al estudio de especies oxídicas sintéticas, los compositos inorgánicos conteniendo el policatión: [AlO<sub>4</sub>Al<sub>12</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>7+</sup> identificado como Al<sub>13</sub> y especies iso- y hetero-polianiónicas (Heptamolibdato de amonio y estructuras tipo Anderson (XMo<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)<sup>3-</sup>donde X = Al(III), Co(III), Cr(III), W(VI) y V(V), en este período han sido evaluados con éxito en reacciones de oxidación de sulfuros de bajo impacto ambiental. El tema fue abordado por la Lic. Muñoz, becaria CONICET y alumna del doctorado Fac. Cs. Exts. UNLP quien ha culminado su Tesis Doctoral bajo mi dirección: "Diseño, síntesis y aplicación de catalizadores a base de polioxometalatos y de soportes oxídicos de origen natural y sintético". Aprobada 10 sobresaliente, 28/05/10. Actualmente la Dra. Muñoz se desempeña como Investigadora asistente del CONICET bajo mi dirección.

La tarea desarrollada en relación a los restantes sistemas oxídicos se puede clasificar de la siguiente manera:

I): Investigación de la actividad de heteropolitungstatos complejos de fórmula general [MII<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2]</sub><sup>10-</sup> (PMW) con M= Co(II), Zn(II), Mn(II) y Cu(II) en la reacción de oxidación selectiva de difenilsulfuro a difenilsulfóxido en presencia de peróxido de tertbutilo como oxidante.

La reacción de oxidación se llevó a cabo en batch a 80°C en tolueno como solvente y peróxido de t-butilo como oxidante, durante un período de 6 h. La evaluación catalítica realizada por cromatografía gaseosa reveló un comportamiento similar con conversiones de difenilsulfuro alrededor del 60% y una alta selectividad a difenilsulfóxido no menor al 95% para la mayoría de las fases estudiadas mientras que el sistema que contiene cobre con M(II) = Cu resultó el catalizador más activo presentando una conversión de 84%. El incremento en la actividad se correlaciona con el incremento del carácter oxidante del metal del cluster. En relación a este tema, la Bioqca. M. G. Egusquiza finalizó su Tésis doctoral la cual fue codirigida por quien informa y cuyo Tema es: "Nuevos materiales Catalíticos: Síntesis, Caracterización y Aplicación de Heteropolicompuestos en Procesos de Importancia Industrial". Aprobada 10 sobresaliente, 09/04/2010.

II)- Se analizó el efecto estructural y de la sustitución isomórfica W-Mo del sistema catalítico [NiIIMoVI $_{6-x}$ WVI $_x$ O $_{24}$ H $_6$ ] $^{4-}$  (tipo Anderson) evaluando su potencialidad catalítica en la oxidación de difenilsulfuro utilizando peróxido de hidrógeno como oxidante. Diferentes fases de la solución sólida fueron caracterizadas mediante técnicas físicoquimicas (DRS, micro-Raman, XRD, TPR, etc.). Las medidas catalíticas revelaron que las fases ricas en W resultaron selectivas para la formación de sulfona (conversión  $\sim$  80-88 %) en tanto que sólo el sistema bi-metálico Ni-Mo conduce a la producción de sulfóxido (conversión 98 %). Este comportamiento podría estar relacionado a distintas propiedades del W y el Mo como electronegatividad y potencial iónico, las que conducen a diferentes movilidades electrónicas en los procesos redox.

III): Preparación y caracterización de catalizadores a base de Rh(III)-Hexamolibdato  $/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y su aplicación en la hidrogenación selectiva de cinamaldehido a hidrocinamaldehido".

Se realizó la preparación de diversos catalizadores a base de Rh(III)-hexamolibdato (RhMo<sub>6</sub>) soportados en γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferentes propiedades texturales. La caracterización de fases puras y soportadas se llevó a cabo utilizando técnicas de análisis físico –químico como DRX, Microscopía-SEM-EDS y Espectroscopía vibracional Raman Microprobe asi como por XPS. En estas últimas técnicas se contó con la colaboración de la Dra. Delia Gazzzoli de la Univ. de Roma en el marco de un proyecto de colaboración CNR-CONICET. La interacción heteropolianión-soporte se analizó mediante Reducción Térmica Programada (RTP). Este estudio mostró además un efecto sinérgico entre el Rh y el Mo a través del cual la reducibilidad del Mo fue promovida por la presencia del metal



noble. Los sistemas a base de RhMo<sub>6</sub> mostraron en general una mejor performance catalítica en la hidrogenación de cinamaldehído a hidrocinamaldehído si se compara con la actividad mostrada por un catalizador convencional obtenido por impregnación sucesiva de sales de ambos metales Rh y Mo, el cual tiende a desactivarse con el tiempo. El trabajo se ha realizado en colaboración con el equipo de trabajo de la Dra. Mónica Casella y forma parte de la Tesis de Doctorado del Ing. Guillermo Bertolini la que se encuentra en la etapa final de redacción dando lugar a presentaciones en Congresos y un artículo enviado para su publicación.

IV): El Lic. Matthieu Greber proveniente de la Univ. de Lille, Francia, en el marco de un Convenio ECOS-MINCyT, realizó una pasantía en junio-julio 2010, durante la cual participó en el estudio de la aplicación como catalizadores de heteropolianiones túngsticos, sílico-tungsticos y fosfo-túngsticos, substituidos por Ni(II), de fórmula general Ni<sub>x</sub>A<sub>y</sub>W<sub>12-y</sub>O<sub>40</sub> (A= Si ó P). A efectos comparativos se estudió la combinación de especies: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/NiW<sub>3</sub> y sales potásicas de las fases lacunares. Todas las especies se emplearon como bulk y soportadas en mineral de arcilla modificado químicamente y funcionalizado (PCHsF). Los sistemas puros y soportados caracterizados por ESEM-EDS preservan la relación Ni/W esperada. La evaluación catalítica en la reacción de oxidación de Difenilsulfuro (DFS) en batch utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante y acetonitrilo como solvente, mostró que la cantidad relativa de Ni influye sólo en la selectividad a sulfona, aumentando la producción de sulfóxido. Asimismo los sistemas de Ni o K, conteniendo P, tanto soportados como másicos, presentan la mayor actividad y selectividad a sulfona, al igual que aquellos sin heteroátomo.

Respecto al segundo grupo de sistemas oxídicos, materiales de origen natural, el Dr. Esneyder Puello Polo, proveniente de Colombia, quien inició una beca Postdoctoral CONICET bajo mi dirección en agosto de 2011, participó en el estudio y aplicación de un mineral de arcilla proveniente de depósitos argentinos. El mismo fue caracterizado y modificado químicamente de acuerdo a métodos convencionales como la intercalación del oligocatión [Al<sub>13</sub>] así como a través del uso de surfactantes con posterior adición del precursor silíceo TEOS con el fin de obtener un soporte poroso heteroestructurado (PCH). Este, fue luego funcionalizado con dos tipos de amino-silanos obteniendo una superficie apropiada para la adsorción de heteropolimolibdatos tipo Anderson [MMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> con M= Co(III) y Rh(III) y un derivado estructural, [Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>H<sub>4</sub>O<sub>38</sub>]<sup>6</sup>. Este proceso se realizó por impregnación en equilibrio. La caracterización físico-química del material de partida e impregnado se realizó por DRX, Microscopía electrónica ESEM-EDS, FT-IR, <sup>27</sup>Al RMN, AAS y BET. Los resultados del análisis químico por absorción atómica revelan que las especies PCHs funcionalizadas e impregnadas, presentan una concentración de Mo adsorbido entre 8 y 14 %. Los análisis físico-químicos por las técnicas mencionadas revelaron la interacción superficial con grupos Mo=O, sitios catalíticamente activos. Los materiales ricos en Mo fueron empleados en un test típico de oxidación de sulfuros en presencia de peróxido de hidrógeno obteniendo una conversión del 100% y una selectividad a sulfona superior al 90%.

Asimismo, durante el período se participó en un proyecto tendiente al uso de arcillas ferruginosas como material adsorbente de bajo costo, buena disponibilidad y sub-aprovechado. Se colaboró en un Proyecto financiado por CIC-PBA y UNLP, para la creación e instalación de un prototipo de planta para la retención de arsénico en aguas subterráneas de consumo que fue recientemente instalado en varias zonas rurales de la Pcia. por ejemplo en la Escuela Provincial Nº 1 ubicada en el Paraje "La Viruta" en el partido de Punta Indio y otra en Carlos Casares.

Paralelamente los materiales PILC y PCH han sido empleados como catalizadores para la síntesis de una benzodiazepina a partir de 1,2-diamino benceno y acetona. Dichos derivados orgánicos, poseen un gran número de propiedades farmacológicas como por ejemplo: anti-convulsionantes, analgésicos, sedativos, hipnóticos, anti-depresivos, etc. Este



trabajo en colaboración con el grupo dirigido por el Dr. Gustavo Romanelli y la Univ. de Lille fue recientemente aceptado para su publicación.

Se han iniciado los trabajos tendientes al aprovechamiento de caolinitas provenientes de Rio Negro. La caolinita es un filosilicato laminar tipo 1:1 de composición ideal Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>, que, por sus características físico-químicas así como por su abundancia y bajo costo, encuentra innumerables aplicaciones industriales. La posibilidad de uso como soporte en sistemas catalíticos o como adsorbente en procesos ambientales condujo al estudio de las propiedades estructurales, superficiales y químicas de los materiales obtenidos como resultado de la transformación térmica de la especie, así como de tratamientos extractivos y de modificación superficial. Una vez caracterizado adecuadamente, el mineral fue modificado térmica y químicamente mediante la aplicación de diferentes métodos, que involucraron su transformación en metacaolín a 550°C; el tratamiento con ácido sulfúrico 1:1 y la posterior funcionalización del residuo mediante el uso de surfactantes y/o amino-silanos adecuados. Se continúa con la aplicación de este material como soporte de catalizadores. Todos los trabajos han dado lugar a publicaciones en revistas internacionales y varios trabajos en congresos.

Finalmente, en relación a sistemas oxídicos de origen natural, también se ha focalizado el interés en otros alúmino-silicatos de origen sedimentario: las zeolitas tipo clinoptilolita. La investigación abarcó la utilización de dichos minerales al ámbito de la agroindustria y contó con la participación de geólogos, geoquímicos, ingenieros agrónomos, biotecnólogos, físicos y químicos, habiéndose realizado, en etapas anteriores, el trabajo de campo; la caracterización del material zeolítico; la modificación química y algunas pruebas biológicas en invernadero. Estas acciones constituyen un verdadero avance a las posibilidades de aporte de nutrientes nitrogenados en suelos diagnosticados como empobrecidos por la realización de prácticas agrícolas continuas y carentes de reposición. En este tema, la Lic. María F. Agosto, se encuentra próxima a defender su trabajo de tesis doctoral bajo la dirección de la Dra. Botto y la co-dirección de quien informa. En lo que se refiere al empleo de zeolitas en el ámbito de la protección ambiental, se participó, trabajando en forma conjunta, en una tarea de saneamiento de efluentes contaminados con amonio de una pequeña empresa química, CPQ SA ubicada en la localidad de San Lorenzo, Pcia. de Sta. Fe.

Por otra parte se continuaron estudios en relación a la capacidad de hidroadsorción de especies oxídicas (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) y aluminosilicatos minerales de aplicación en la eliminación de contaminantes, en colaboración con el CIOP Centro de Investigaciones Opticas-(CIC-CONICET-UNLP). Se realizó el análisis de la hidroadsorción de arcillas ricas en hierro procedentes de depósitos nacionales así como los productos de su modificación química realizada para incrementar el contenido de hierro. Para ello se empleó por primera vez el método "Laser de Speckle Dinámico" o DLS. Los resultados experimentales muestran la evolución temporaria de los diagramas de "speckle" de los materiales durante el proceso de adsorción de agua. Se concluye que la actividad del sistema se encuentra relacionada con diferentes propiedades fisicoquímicas como estructura del mineral, tipo de enlace de superfície (Si, Al, Fe)-OH, composición química y características texturales del sólido.

En el marco del Proyecto "Diseño, preparación y caracterización de materiales catalíticos avanzados para procesos alternativos de desulfurización eco-compatible de combustibles" MINCyT-ECOS SUD Francia Código: A07E05, del cual fui Director argentino, se realizó una misión en el mes de mayo de 2010 para discutir los resultados obtenidos y planificar tareas futuras. Posteriormente y en este contexto, se dirigió la pasantía en el CINDECA, del tesista Matthieu Greber, proveniente de la Universidad de Lille, para realizar tareas correspondientes a dicho proyecto. La misma se extendió desde junio hasta agosto de 2010.

En lo que se refiere a colaboraciones científicas con el exterior, cabe agregar que en el marco del Proyecto "Preparación y Caracterización de nuevos materiales inorgánicos de interés en catálisis heterogénea y control ambiental", proyecto bianual 2009/10, CONICET-CNR entre el "Istituto per lo studio dei materiali nanostrutturati" (Sesione MICE), (CNR)- Universidad de "La Sapienza" Roma, Italia y el CINDECA- Argentina la Dra. Delia Gazzoli realizó dos estadías en el Cindeca (septiembre de 2010 y octubre de 2011), oportunidades en que se planificaron y discutieron resultados de las investigaciones de colaboración en lo referente al sistema Rh(III)-Hexamolibdato/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y su aplicación en la hidrogenación selectiva de cinamaldehido a hidrocinamaldehido" y otros temas.

Cabe señalar que se ha comenzado a interaccionar con grupos de Latinoamérica especialmente con grupos de Venezuela y Colombia. En el primer caso, se destaca que en ocasión de celebrarse el *Año Internacional de la Química* fui invitada a ofrecer una conferencia plenaria en el XVIII Congreso Venezolano de Catálisis, Punto Fijo, Venezuela, en Nov. de 2011. Asimismo he sido invitada a dar un seminario en el curso para maestría para alumnos de la Maestría de Ing. Física en la Fac. Cs. Naturales, Exactas y de la Ed., Instituto de Postgrado, Univ. del Cauca, Popayán, Colombia, oportunidad en que se planificaron tareas con el Prof. Gilberto Bolaños tendientes al estudio y caracterización de minerales de interés electrónico, conteniendo Tantalita y Columbita. Estos trabajos están en marcha y dieron lugar a una presentación en un Workshop internacional.

## Metodología empleada:

En el caso de los todos los sistemas oxídicos y HPOMs, los trabajos realizados incluyeron una etapa de síntesis, que se complementó con la de caracterización físico-química, también utilizada en los restantes grupos de materiales, empleando técnicas de análisis que permiten el estudio estructural, espectroscópico y térmico: difracción por RX (XRD) incluyendo estudios en función de la temperatura y en atmósferas diversas ("procesos in situ"), varias espectroscopías: vibracional (FTIR y Raman microprobe), de reflectancia difusa (DRS), de fotoelectrones (XPS), de resonancia electrónica (ESR) y magnética nuclear (RMN-MAS) de sólidos. Los estudios térmicos comprendieron el análisis convencional DTA-TG-DTG así como la reducción a temperatura programada (TPR). El análisis químico se realizó por diferentes métodos como ICP y Absorción atómica AAS y se complementó con medidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) incluyendo el análisis químico EDAX y de XRF así como estudios texturales de superficie específica y porosimetría (BET). La siguiente etapa fue la de preparación y caracterización de catalizadores heterogéneos utilizando preferentemente y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte, se estudiaron las isotermas de adsorción de los diferentes precursores y la interacción con este soporte. Finalmente se realizaron test catalíticos que permitieron comportamiento de los materiales (tanto sintéticos como naturales), como catalizadores de algunos procesos de bajo impacto ambiental y de importancia industrial:

- a.1.- En química fina : Reacciones de oxidación con agua oxigenada, oxidación de naftol y epoxidación de limoneno; Reacciones de hidrogenación selectiva de cinnamaldehido hacia hidrocinnamaldehido.
- a.2.- En procesos generales de oxidación: Oxidación de metanol y reacciones de desulfurización oxidativa de DBS y DBT (estas últimas utilizando peróxidos como oxidantes limpios)
- a.3.- En procesos de hidrotratamiento, HDS y HYD.

Las tareas se realizaron en el Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. Jorge Ronco (CINDECA) en colaboración con investigadores y grupos de trabajo del país y del exterior. En particular con la Dra. I. L. Botto (CEQUINOR), Dra. Mónica



Casella Dr. Gustavo Romanelli (CINDECA), Dr. I. Schalamuk (INREMI), Drs. E. Herrero y S. Casuscelli (UTN Córdoba), Dr. M. Trivi (CIOP), Dr. E. Payen, Dra. C. Lamonier, Dr. Mickael Capron (Universite de Lille, Francia), Dr. Giovanni Ferraris, Dra. D. Gazzoli, Dra. Ida Pettiti y Dr. G. Minelli (Universita la Sapienza, Roma, Italia) y Dr. Gilberto Bolaños (Univ. del Cauca, Colombia).

Finalmente, se aprovechó la infraestructura de los Laboratorios de Lille y Roma para la realización de medidas espectroscópicas, estructurales, etc. y la planificación de tareas para continuar el desarrollo del trabajo en colaboración y mantener la posibilidad de acceso a equipamiento no disponible en nuestros laboratorios.

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

## 7.1 PUBLICACIONES

**7.1.1.** "Al<sub>13</sub>-[X-Mo/WO<sub>n</sub>] (X = Al, Co, V, P) composites as catalysts in clean oxidation of sulfides", Mercedes Muñoz, Gustavo Romanelli, Irma L. Botto, Carmen I. Cabello, Carole Lamonier, Mickael Capron, Pascale Baranek, Pascal Blanchard and Edmond Payen. Applied Catalysis B: Environmental 100 (2011) 254–263. ISSN 0926-3373.

#### Abstract

Several phases of general formula Al<sub>13</sub>-[XMo<sub>6</sub>] (X= Al(III), Co(III), Cr(III), V(V) and Al<sub>13</sub>- $P/[WO_4]n$ ) were prepared by combining the  $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$   $(Al_{13})$  Keggin-type isopolycation with different iso or heteropolymetalates such as [(Al/Co/V)Mo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>(H<sub>6</sub>)]<sup>x-</sup>,  $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]^6$ ,  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]6$  and  $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^9$ . The characterization was carried out bymeans of XRD,  $^{27}\text{AlNMR}$ , FTIR and RamanMicroprobe techniques. The catalytic activity of bulk composites, structurally constituted by an ordered distribution of the condensed metallic species in an Al(III) oxidic matrix, were proved in two aromatic sulfide oxidation reactions: diphenylsulfide (DPS) to diphenylsulfone in presence of H2O2 dibenzothiophene (DBT) todibenzothiophenone by means of tert-butyl hydroperoxide (t-BuOOH). Both reactions were carried out in batch at 80 and 75 °C respectively. Results indicated that oxidation activity improved as the electronic density of the sulfur substrate increased, being higher for DPS (over 90%) than for DBT. Composites based on Anderson heteropolymolybdates presented a better performance in both reactions. <sup>27</sup>Al MAS NMR spectroscopic properties can be associated to the catalytic behavior. On the other hand, catalysts based on polytungstates did not show activity except for that containing P as heteroatom. Besides, by <sup>27</sup>Al NMR and Raman Microprobe, it was verified that these phases kept their structure after reaction showing an interesting possibility of being re-used.

**Keywords**: Inorganic composites; heteropolyoxometalates; Al<sub>13</sub>-polycation; <sup>27</sup>Al NMR; Raman Microprobe; Oxidative desulfurization; Diphenylsulfide; Dibenzothiophene; Sulfone **Grado de Participación**:

Se aportó la idea, se dirigió la preparación y caracterización de las especies en estudio. Se participó en la discusión y elaboración de los datos obtenidos. Se realizó la redacción del artículo.

**7.1.2.** "Materials Adsorption Characterization by Random Coherent Electromagnetic Waves", C. I. Cabello, G. Bertolini, M. J. González, I. L. Botto, R. Arizaga y M. Trivi. PIERS 2011: Proceeding of Progress in Electromagnetics Research Symposium (PIERS), Editorial: The Electromagnetics Academy, Marrakesh, 2011. ISSN 1559-9450, ISBN: 978-1-934142-16-5.

#### **Abstract**



When a coherent beam coming from a laser illuminates a rough object, a typical granular interference pattern named speckle is observed. Besides, a laser light scattered from diffuse objects produces a similar pattern.

If this surface does not remain rigid, but it presents some type of local movement, then the intensity pattern evolves in time. This phenomenon, well known as dynamic speckle, is characteristic of biological samples. This behavior can also be observed in non-biological industrial processes, including the drying of paint, corrosion and heat exchange.

This activity takes place when the sample changes its properties due to movement of the scattering centers, changes in the optical path due to variations of refractive index, configuration changes or combination of these situations.

The study of the temporary evolution of the speckle patterns may provide an interesting tool to characterize the parameters involved in these processes.

The present work addresses the implementation of dynamic laser speckle technique to the hydro-adsorption analysis of two types of clay minerals with 1:1 and 2:1 structural distribution of the Si/Al-O layer: kaolinite, and bentonite-type. This last because of hydrophilicity properties can be functionalized. The adsorption capacity can

be improved by chemical modification with surfactants and TEOS to give porous clays heterostructured (PCH) phases. Samples present different structural and chemical composition, surface area, pore volume and hydration capability. Experimental results show the temporal evolution of the materials speckle patterns during the process of water adsorption. Studies with commercial silica (SiO<sub>2</sub>) with different textural properties show the correlation of the speckle activity with the hydro-adsorption process.

The isomorphous Al-Si replacement in the covalent structure and the variable proportion of large cations is different, so the surface behavior is affected and therefore the availability of the surface groups to interact with water by H-bonding. From these distinctive properties, it is possible to correlate the dynamic speckle stabilization time of each species with the Si/Al ratio. This analysis can be considered as a potential new method to study different porous and small size particles of interest such as absorbents or catalysts supports.

#### Grado de Participación:

Se aportó la idea, se dirigió la preparación y caracterización de las especies en estudio. Se participó en la discusión y elaboración de los datos obtenidos. Se participó en la redacción del artículo.

## 7.2 TRABAJOS EN PRENSA Y/O ACEPTADOS PARA SU PUBLICACIÓN

**7.2.1** "Porous modified bentonite as efficient and selective catalyst in the synthesis of 1,5-benzodiazepines". Mercedes Muñoz, Gabriel Sathicq, Gustavo Romanelli, Silvina Hernández, Carmen I. Cabello, Irma L. Botto, Mickael Capron. Journal of Porous Materials Ed. Springer, 2011. En prensa.

#### **Abstract**

The synthesis of 1,5 benzodiazepine using natural and modified Argentinean bentonite (pillared layered clay and porous clay heterostructure) as catalysts through a condensation reaction between *o*-phenylenediamine (*o*-PDA) and excess of acetone as reactive and solvent at room temperature is reported. The catalysts were found to be highly active and selective, affording a high yield of the corresponding benzodiazepine. The effects of the modification of the natural bentonite and reaction conditions, such as temperature, time and amount of catalyst were investigated. The catalysts were also successfully employed for the preparation of other derivatives of 1,5-benzodiazepine using substituted *o*-PDAs and ketones. In all cases, the reactions are highly selective and are completed within 1 - 3 h. The catalyst showed excellent activity in all cases, showing 86 - 90 % isolated yields of the corresponding



derivatives of 1,5-benzodiazepine. The easy work-up procedure and the recyclable catalyst make this methodology attractive for large-scale operations.

**Keywords:** Bentonite; Modified bentonite; catalysis, heterogeneous; 1,5-Benzodiazepines. **Grado de Participación:** 

Se aportó la idea, se dirigió la preparación y caracterización de las especies en estudio. Se participó en la discusión y elaboración de los datos obtenidos. Se participó en la redacción del artículo.

**7.2.2**. "Advance in the study of limonene epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by Cu(II) complex heteropolytungstates María G. Egusquiza, Carmen I. Cabello, Irma L. Botto, Horacio J. Thomas, Sandra Casuscelli, Eduardo Herrero and Delia Gazzoli., Catalysis Communications, Elsevier. 2012. Aceptado para su publicación.

#### **Abstract**

The complex heteropolyoxotungstates formula of  $K_{10}[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2].20H_2O$ (PWM) with M Co(II), Zn(II), Cu(II) and Mn(II), and their precursor, Δ-Na<sub>8</sub>HPW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>.19H<sub>2</sub>O (Δ-PW<sub>9</sub>), were evaluated as bulk in limonene epoxidation using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant, 1,2 dicloroethane as solvent and metiltricaprilamonium chloride (Aliquat 336) as phase transfer agent at 2° C. In these biphasic conditions PWCu was the most active phase. Subsequently this phase was supported on y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the metal load was determined by AAS, ICP and X-ray Fluorescence and the preservation of PWCu structure was confirmed by XPS and Raman Microprobe. PWCu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was evaluated at 70° C with acetonitrile as solvent. The pure PWCu showed a higher conversion to epoxide but lower selectivity due to the formation of secondary products.

**Key words:** complex heteropolytungstates, limonene epoxidation, hydrogen peroxide.

## Grado de Participación:

Se aportó la idea, se dirigió la preparación y caracterización de las especies en estudio. Se participó en la discusión y elaboración de los datos obtenidos. Se realizó la redacción del artículo.

## 7.3 TRABAJOS ENVIADOS Y AUN NO ACEPTADOS PARA SU PUBLICACION.

**7.3.1** "Catalysts based on Rh(III)-hexamolybdate /γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and their application in the selective hydrogenation of cinnamaldeyde to Hydrocinnamaldehyde", Guillermo R. Bertolini, Carmen I. Cabello, Mercedes Muñoz, Mónica Casella, Delia Gazzoli, Ida Pettiti and Giovanni Ferraris, 2011. Enviado a Journal of Mol. Catal. Ed. Elsevier.

#### **Abstract**

Several catalysts based on [RhMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (RhMo<sub>6</sub>) heteropolyanion supported on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were prepared and characterized for testing the selective hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldeyde. The characterization of pure and supported system was carried out using several techniques including as XRD, SEM-EDS Microscopy, Raman and X-ray photoelectron Spectroscopies and TPR. The systems based on RhMo<sub>6</sub> showed, in general, a better catalytic performance in the hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde if compared to activity shown by a RhMo catalyst obtained by successive impregnation of salts of both metallic ions, Rh(III) chloride and heptamolybdate. This last system tends to deactivate through time. The heteropolyanion-support interaction was analyzed by means of Temperature Programmed Reduction (TPR). A synergetic effect between Rh and Mo through which Mo reducibility was promoted by Rh was found.

**Key words:** Heteropolyoxomolybdates, Anderson phases of Rh(III), RhMo<sub>6</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cinnamaldehyde, Selective hydrogenation, hydrocinnamaldehyde.



#### 7.4 .TRABAJOS TERMINADOS Y AUN NO ENVIADOS PARA SU PUBLICACION.

**7.4.1.** "Influence of structure features and Ni(II) substitution in silico and phospho-tungstic heteropolyanions as catalysts for selective oxidation of diphenylsulfide". Matthieu Greber, Karima Ben Tayeb, Carole Lamonier, Mercedes Muñoz, Gustavo Romanelli, Carmen I. Cabello.

#### **Abstract**

Tungstic, silico-tungstic and phospho-tungstic Ni(II)- heteropolyanions of general formula Ni<sub>x</sub>A<sub>y</sub>W<sub>12-y</sub>O<sub>40</sub> (A= Si or P), were synthesized and characterizated. The combination of species H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/NiW<sub>3</sub> and potassium salts of lacunar phases were also prepared for comparison purposes. All species were studied as bulk or supported on clay mineral chemically modified and functionalized (PCHF). Characterization by spectroscopic Raman, <sup>31</sup>P-NMR and Microscopic ESEM-EDS techniques show that pure and supported systems preserve the relationship Ni/W and heteropolyanions structural properties expected. The catalytic evaluation in the oxidation reaction of diphenylsulfide (DFS), in batch using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant and acetonitrile as solvent, showed that the Ni relative amount only affects the selectivity to sulfone increasing the sulfoxide production. Also, all containing P systems (Ni or K) as bulk or supported showed the highest activity and selectivity to sulfone, as those without heteroatom.

**Key words**: Ni (II) phospho- and silico-tungstates, chemical modified clays, selective oxidation of aromatic sulfides.

#### Grado de participación:

Se aportó la idea. Se dirigió la caracterización de las especies en estudio. Se participó en la discusión y elaboración de los datos obtenidos. Se redactó el artículo.

#### 7.5 COMUNICACIONES

## Congresos Internacionales, Artículos completos publicados en Actas (con referato).

- **7.5.1** "Catalizadores a base de heteropolimolibdatos soportados en arcillas funcionalizadas para la oxidación selectiva de difenilsulfuro". Esneyder Puello Polo, Guillermo Bertolini, Mercedes Muñoz Gustavo Romanelli y Carmen I.Cabello. XVIII Congreso Venezolano de Catálisis 28-30, Noviembre 2011, Punto Fijo, Estado Falcón. Venezuela ISBN: 978-980-12-3931-4. 8 páginas. Comunicación oral.
- **7.5.2** "Aplicación de heteropolianiones tungsticos, sílicotungsticos y fosfotungsticos substituidos por Ni(II) en la oxidación selectiva de difenilsulfuro". Matthieu Greber, Mercedes Muñoz, Karima Ben Tayeb, Carole Lamonier, Gustavo Romanelli y Carmen I. Cabello. XVII Congreso Arg. de Catálisis y VI Congreso de Catálisis del Mercosur, 17-20 octubre de 2011, Salta, Argentina. Actas. Ed. Univ. de Salta, ISBN: 978-987-633-075-6. 8 páginas.
- **7.5.3** "Hidrogenación selectiva de Cinamaldehído sobre catalizadores de Rh(III)-hexamolibdato soportados en aluminosilicatos naturales funcionalizados". Guillermo R. Bertolini, Virgina Vetere, Mónica L. Casella, Luís Gambaro y Carmen I. Cabello. XVII Congreso Arg. De Catálisis y VI Congreso de Catálisis del Mercosur, 17-20 octubre de 2011, Salta, Argentina. Actas. Ed. Univ. de Salta, ISBN: 978-987-633-075-6. 8 páginas.
- **7.5.4** "Avances en el estudio cinético de la epoxidación de limoneno con  $H_2O_2$  catalizada por heteropolitungstatos complejos". María G. Egusquiza, Carmen I. Cabello, Irma L. Botto, Horacio J. Thomas, Sandra Casuscelli, Eduardo Herrero, Mónica Crivello, Celso Pérez. XVII Congreso Arg. De Catálisis y VI Congreso de Catálisis del Mercosur, 17-20 octubre de 2011, Salta, Argentina. Actas. Ed. Univ. de Salta, ISBN: 978-987-633-075-6. 8 páginas.

- **7.5.5** "Preparación y evaluación de fases de Anderson Rh/CoMo<sub>6</sub> soportadas en arcillas porosas heteroestructuradas para la oxidación selectiva de difenilsulfuro". Esneyder Puello Polo, Lucrecia Lapuente, Guillermo Bertolini, Mercedes Muñoz, Gustavo Romanelli y Carmen I. Cabello. XVII Congreso Arg. De Catálisis y VI Congreso de Catálisis del Mercosur, 17-20 octubre de 2011, Salta, Argentina. Actas. Ed. Univ. de Salta, ISBN: 978-987-633-075-6. 8 páginas.
- **7.5.6** "Original and Fe-activated clay minerals to remove arsenic in groundwater: surface characterization by Laser techniques". María J. González, Guillermo Bertolini, Delia Gazzoli, Irma L. Botto, Carmen I. Cabello, Ricardo Arizaga and Marcelo Trivi. ECASIA'11 European Conference on applications of surface and interfaces Analysis, Actas 4-9 septiembre 2011, Cardiff City Hall, Cardiff, Wales, UK.
- **7.5.7** "Mineral Species to Removal Contaminants: Characterization Trough Dynamic Speckle Techniques". María J. González, Guillermo Bertolini, Irma L. Botto, Carmen I. Cabello, R. Arizaga and Marcelo Trivi. ICO-22 22nd General Congress of the International Commission for Optics (ICO), Puebla, México Agosto 15-19, 2011. Actas Electrónicas. N° 2284762.
- **7.5.8** "Heterostructured Argentinean clays as efficient and selective catalysts in the synthesis of 1,5-benzodiazepines". Mercedes Muñoz, Gabriel Sathicq, Gustavo Romanelli, Carmen Inés Cabello, Irma L. Botto, Delia Gazzoli, Giovanni Ferraris. XX International. Materials Research Congress. Agosto 14-19, 2011. Cancun, México. Acta electrónica.
- **7.5.9** "Physicochemical aspects of natural and modified kaolinite for catalytic and Industrial application" "Lucrecia Lapuente, Mercedes Muñoz, María José González, Edgardo Soto, Carmen Inés Cabello, Irma L. Botto. XX International. Materials Research Congress. Agosto 14-19, 2011. Cancun, México. Acta electrónica.
- **7.5.10** "Catalysts based on Rh(III)-hexamolybdate/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and their application in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde". Guillermo R. Bertolini, Carmen I. Cabello, Mercedes Muñoz, Mónica Casella, Delia Gazzoli, Ida Pettiti and Giovanni Ferraris. XX International. Materials Research Congress. Agosto 14-19, 2011. Cancun, México. Acta electrónica.
- **7.5.11** "Preparation and evaluation of Rh-CoMo<sub>6</sub> Anderson phases supported on porous heterostructured clays for clean oxidation of diphenilsulfide". Esneyder Puello Polo, Lucrecia Lapuente, Guillermo Bertolini, Mercedes Muñoz, Gustavo Romanelli, Irma L. Botto and Carmen I. Cabello. XX International. Materials Research Congress. Agosto 14-19, 2011. Cancun, México. Acta electrónica.
- **7.5.12** "Magnetic properties of Coltan", O.L. Sánchez Santander, D. Oyola Lozano, C. Cabello, V. Barone, I. L. Botto, Y.A. Rojas Martínez, H. Bustos Rodríguez, G. Bolaños, "1st Centennial of Superconductivity: Trends on Nanoscale Superconductivity and Magnetism International Workshop 2011:1st CSW-2011 Cali, Colombia, 29 junio-1° de Julio de 2011.
- **7.5.13** "Materials Adsorption Characterization by Random Coherent Electromagnetic Waves". C. I. Cabello, G. Bertolini, M. J. González, I. L. Botto, R. Arizaga y M. Trivi. PIERS 2011: Marruecos, Marzo 20-23, 2011. Proceeding of Progress in Electromagnetics Research Symposium (PIERS), Editorial: The Electromagnetics Academy, Marrakesh, 2011. ISSN 1559-9450, ISBN: 978-1-934142-16-5.
- **7.5.14** "Efecto estructural y composicional del heteropolioxoanión [Ni(II)Mo(VI)<sub>6-x</sub>W(VI)<sub>x</sub> $O_{24}H_6$ ]<sup>4-</sup> sobre la actividad catalítica de oxidación selectiva de difenilsulfuro en presencia de peróxido de hidrógeno". Silvina Hernandez, Mercedes Muñoz, María G. Egusquiza, Gustavo Romanelli, Irma L. Botto, y Carmen I. Cabello. XXII CICAT Congreso Iberoamericano de Catálisis, Cón-Cón, Chile, 10 al 15 de septiembre de 2010, Actas.

### Congresos Nacionales. Abstracts publicados en Actas (con referato).

**7.5.15** "Algunos aspectos físicoquímicos del estudio de kaolinita en la preparación de soportes de interés industrial". Lucrecia Lapuente, Mercedes Muñoz, María J. Gonzalez,



Edgardo Soto, Carmen I. Cabello y Irma L. Botto. XVII Congreso Argentino de Físicoquimica y Qca. Inorgánica, Córdoba, 3-6 mayo de 2011.

- **7.5.16** "Estudio de la hidroadsorción de especies minerales de aplicación en la eliminación de contaminantes mediante la técnica de Speckle". M. J. González, G. Bertolini, I. L. Botto, C. I. Cabello, R. Arizaga y M. Trivi. XVII Congreso Argentino de Físicoquimica y Qca. Inorgánica, Córdoba, 3-6 mayo de 2011.
- 7.5.17 "Procesos de oxidación selectiva de Sulfuros aromáticos eco-compatibles catalizados por heteropolitungstatos con diferente complejidad estructural". S. Hernandez, M. Muñoz, M. G. Egusquiza, G. Romanelli, I. L. Botto, M. Greber, C, Lamonier, H. J. Thomas y C. I. Cabello. Reunión Interdisciplinaria de Procesos y Tecnología Química RITEQ 2010, Valle Hermoso, Córdoba, 24 al 27 de Octubre de 2010, Actas.
- 7.5.18 "Análisis de la hidroadsorción de materiales siliceos y sílico-aluminatos naturales mediante "Speckle LASER" G. Bertolini, C. I. Cabello, I. L. Botto, R. Arizaga y M. Trivi. Reunión Interdisciplinaria de Procesos y Tecnología Química RITEQ 2010, Valle Hermoso, Córdoba, 24 al 27 de Octubre de 2010, Actas.

#### INFORMES Y MEMORIAS TECNICAS.

- 8. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.
- 8.1 DESARROLLOS TECNOLÓGICOS

Integrante del Proyecto "Desarrollo de estrategias tecnológicas para la eliminación de Arsénico en aguas subterraneas mediante el empleo de geomateriales" Proyecto ANPCyT 2494/06 finalización prorrogada hasta junio de 2012. Dirección Dra. I. L. **Botto** 

PATENTES O EQUIVALENTES

Ver CV.

PROYECTOS POTENCIALMENTE TRASNFERIBLES, NO CONCLUIDOS Y QUE ESTAN EN DESARROLLO.

Ver ítem 8.1

OTRAS ACTIVIDADES TECNOLÓGICAS CUYOS RESULTADOS NO SEAN **PUBLICABLES** 

No cosigno

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

Dra. Irma I. Botto, CEQUINOR, Fac. Ciencias Exactas, UNLP, Calle 47 y 115, (1900) La Plata. Tel. 4259485.

9. SERVICIOS TECNOLÓGICOS.

No consigno

Actualización de los Apuntes de Clase para la Cátedra "Materiales y componentes electrotécnicos" Facultad de ingeniería UNLP.

Apunte sobre "Técnica Vibracional Raman Microprobe" destinado a alumnos de Postgrado en Ingeniería y Ciencias Químicas.

## 11.DIVULGACIÓN

Participación en la Expo Universidad 2011 para la divulgación de actividades medio Ambientales, en calidad de Integrante de los nodos 2 ("Desarrollo tecnológico-ambiental") y 3 ("Contaminación Aire, Suelo y Agua"), de la Red de Estudios Ambientales La Plata, REALP del CCT CONICET La Plata.

1º Jornadas de divulgación en Ciencias Aplicadas organizadas en el CINDECA, Facultad de Cs. Exactas e Ingeniería UNLP, Noviembre de 2010. Presentación del Poster: "Analisis de la hidroadsorción de materiales silíceos y sílico-aluminatos naturales mediante "speckle laser". Guillermo R. Bertolini, Carmen I. Cabello, Irma L. Botto, Ricardo Arizaga y Marcelo Trivi.

1º Jornadas de divulgación en Ciencias Aplicadas organizadas en el CINDECA, Facultad de Cs. Exactas e Ingeniería UNLP, Noviembre de 2010. Presentación del Poster: "Efecto estructural y composicional del heteropolioxoanión [NiIIMo(VI)<sub>6-x</sub>W(VI)<sub>x</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> sobre la actividad catalítica de oxidación selectiva de difenilsulfuro en presencia de peróxido de hidrógeno. Silvina Hernandez, Mercedes Muñoz, María G. Egusquiza, Gustavo Romanelli, Irma L. Botto, y Carmen I. Cabello.

### 12. DIRECCION DE BECARIOS Y/O INVESTIGADORES.

Dirección de Beca Postdoctoral latinoamericana CONICET del Dr. Esneyder Puello Polo, proveniente del IVIC Venezuela, Tema de trabajo: "Diseño, preparación y caracterización de catalizadores avanzados para procesos alternativos de Desulfurización (HDS y ODS) y otras reacciones de bajo impacto ambiental" Desde agosto de 2010, hasta agosto de 2012.

Dirección de la Lic. Mercedes Muñoz, becaria CONICET desde 2004 hasta enero de 2012 y alumna de la Carrera del doctorado en Ciencias de la Facultad de Ciencias Exactas UNLP.

Dirección de la Dra. Mercedes Muñoz, Investigadora Asistente CONICET a partir de febrero de 2012.CINDECA-CCT CONICET-La Plata-UNLP.

Dirección del Ing. Qco. Guillermo Bertolini, Profesional de apoyo CONICET del CINDECA CINDECA-CCT CONICET-La Plata-UNLP.

### 13. DIRECCION DE TESIS.

Dirección del trabajo de Tesis del Ing. Qco. Guillermo Bertolini, Profesional de apoyo CONICET del CINDECA, alumno del doctorado de la Fac. de Ingeniería, Area departamental de Ingeniería Qca. Tema: "Síntesis de nuevos materiales oxídicos y su aplicación en procesos de oxidación e hidrogenación catalítica." Fecha de inicio Mayo de 2006, en etapa de redacción.



Dirección del trabajo de Tesis de la Lic. Mercedes Muñoz, becaria CONICET y alumna de la Carrera del doctorado en Ciencias de la Facultad de Ciencias Exactas UNLP. Tema: "Diseño. síntesis y aplicación de catalizadores a base de polioxometalatos y de soportes oxídicos de origen natural. Aprobada 10 sobresaliente, Mayo de 2010.

Co-dirección del trabajo de Tesis de la Lic. en Química Florencia Agosto, becaria de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANCyIPT) para obtener el título de Dr. en Ciencias de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP. Tema : "Estudio Tecnológico de zeolitas de depósitos argentinos: su aplicación en agroindustria y protección ambiental". Fecha de Inicio: Abril de 2004, En etapa de redacción.

Co-dirección del trabajo de Tesis de la Biogca. María Gabriela Egusquiza, docente investigadora de la Fac. de Ciencias Exactas y ex becaria de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, para obtener el título de doctor en Ciencias de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP. Tema: "Nuevos materiales Catalíticos: Síntesis, Caracterización y Aplicación de Heteropolicompuestos en Procesos de Importancia Industrial". Lugar de trabajo: Cindeca, Aprobada 10 sobresaliente, abril de 2010.

#### 13.1 ALUMNOS Y PRACTICANTES RENTADOS Y AD-HONOREN.

Dirección del entrenamiento en investigación de la estudiante de Ing. Qca. Alejandra Hidalgo, Pasantía Ad-honorem Fac. Ciencias Exactas Nov. 2009-Abril 2010.

Dirección del entrenamiento en investigación de la estudiante de Ing. Qca. Lucrecia Lapuente, Pasantía rentada por la Fac. Ciencias Exactas Abril 2010- Diciembre de 2011.

#### 14. PARTICIPACION EN REUNIONES CIENTIFICAS.

Dictado de una Conferencia Plenaria y presentación de un trabajo oral en el XVIII Congreso Venezolano de Catálisis (Punto Fijo, Venezuela, 30 Nov. 2011) sobre el tema: "Diseño y preparación de catalizadores estructuralmente avanzados para Procesos Funcionales al medio Ambiente".

Asistencia al XX International. Materials Research Congress. Agosto 14-19, 2011. Cancun, México. Ver ítem 7.5.

Asistencia al Congreso Progress in Electromagnetics Research Symposium (PIERS 2011), organizado por The Electromagnetics Academy, Marruecos, Marzo 20-23 de 2011. Ver ítem 7.5.

### 15. DICTADO DE CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC.

Participación como docente responsable del dictado del Curso de Postgrado para la Carrera de doctorado de Ingeniería Mención Materiales, Univ. Tecnológica Nacional. Fac. Regional La Plata. Noviembre de 2011. Tema: Introducción a Arcillas, zeolitas y materiales mesoporosos ordenados como adsorbentes selectivos. Preparación, caracterización y aplicaciones tecnológicas.

Participación en el XVIII Congreso Venezolano de Catálisis (Punto Fijo, Venezuela, 30 Nov. 2012) para el Dictado de una Conferencia Plenaria sobre el tema: "Diseño y preparación de catalizadores estructuralmente avanzados para Procesos Funcionales al medio Ambiente" y una comunicación oral, ver ítem 7.5.1 Comunicaciones.



Participación en el Escuela de Catálisis en el Marco del XVIII Congreso Venezolano de Catálisis (Punto Fijo, Venezuela, 30 Nov- 2 Dic. 2012) para dictar seminarios de Postgrado sobre la "Técnica Vibracional Raman Microprobe".

Dictado de un seminario en la Fac. Cs. Naturales, Exactas y de la Educación, Instituto de Postgrado, Univ. del Cauca, Popayán, Colombia, sobre el tema: "Síntesis y Caracterización Físico-química de materiales oxídicos sintéticos y naturales y su aplicación en Procesos Químicos eco-compatibles" para alumnos de la Maestría de Ing. Física, 24-28 de enero de 2011.

Estadía como investigador invitado en el "Istituto per lo studio dei materiali nanostrutturati" CNR, Universidad de la Sapienza, Roma, Italia, el marco del proyecto de Colaboración Cientifica Univ. Nac. de La PLata-CONICET y CNR, denominado: "Preparación y Caracterización de nuevos materiales inorgánicos de interés en catálisis heterogénea y control ambiental", proyecto bianual 2009/10. Marzo de 2011.

Estadía como Investigador invitado en lal "Unitè de Catalyse et de Chimie du Solide de la Univ. de Lille, Francia, en el marco del Proyecto de Cooperación Internacional MINCyT-

ECOS Sud Francia" denominado: "Diseño, preparación y caracterización de materiales catalíticos avanzados para procesos alternativos de desulfurización de gasoil ecocompatibles". Junio de 2010.

Estadía en el "Istituto per lo studio dei materiali nanostrutturati" CNR, Universidad de la Sapienza, Roma, Italia, el marco del proyecto de Colaboración Cientifica Univ. Nac. de La PLata-CONICET y CNR, denominado: "Preparación y Caracterización de nuevos materiales inorgánicos de interés en catálisis heterogénea y control ambiental", proyecto bianual 2009/10. Marzo de 2010.

#### 16. SUBSIDIOS RECIBIDOS EN EL PERIODO.

Subsidio para erogaciones corrientes, Proyecto CIC PBA: "Síntesis y estudio de la propiedades espectroscópicas, estructurales y térmicas de heteropolicompuestos de interés en catálisis de aplicación industrial". desde 2003 hasta 2011, Continúa. Director del proyecto.

Integrante del Proyecto CICPBA "Desarrollo de estrategias tecnológicas para la eliminación de Arsénico en aguas subterraneas mediante el empleo de geomateriales" Proyecto 2494/06 prórroga hasta junio de 2012. Dirección I. L. Botto y I. Shalamuck. 2008-continúa.

Proyecto acreditado por la UNLP "Materiales Inorgánicos naturales y sintéticos de interés tecnológico 11/X430" Co- directora del proyecto, Directora: Prof. Dra. Irma Lía Botto. Desde 2010, continúa.

Proyecto de Modernización de equipamiento "Estudio teórico-Experimental de Componentes para la tecnología energética y de Materiales,", para la implemetación de un Microscópio electrónico ambiental, ANCPyT PME 01891-12, Responsable del Nodo 12, Continúa a partir de 2008.

Proyecto ANPCyT "Caracterización y Aplicación de Sistemas Oxídicos Sintéticos y Naturales para el Desarrollo de Tecnologías Eco-Compatibles". PICT 1134 BID



1728/OC-AR convocatoria 2006. Inicio 2008 prorrogado hasta 2011. Integrante del grupo responsable. Monto total: 215.000 \$.

Participante del Proyecto de extensión Fac. Ciencias Exactas UNLP "Soluciones alternativas a problemas ambientales mediante el empleo de materias primas naturales". A partir de mayo 2006 hasta 2011. Integrante del grupo responsable del Proyecto.

## 16.1 CONVENIOS DE COOPERACIÓN INTERNACIONAL

Proyecto de Cooperación Internacional MINCyT- ECOS Sud Francia entre el CINDECA y "Unitè de Catalyse et de chimie du solide de la Univ. de Lille, denominado: "Diseño, preparación y caracterización de materiales catalíticos avanzados para procesos alternativos de desulfurización de gasoil eco-compatibles". 2008-2010. Director Argentino del Proyecto.

Proyecto "Preparación y Caracterización de nuevos materiales inorgánicos de interés en catálisis heterogénea y control ambiental", proyecto bianual 2009 y 2010, de

Colaboración Científica CONICET-CNR entre el "Istituto per lo Studio dei materiali nanostrutturati" (I.S.M.N.) (Sesione MICE), (CNR)- Universidad de "La Sapienza" Roma, Italia y el CINDECA- Argentina

### 17. OTRAS FUENTES DE FINANCIAMIENTO.

Ver Item 16

18. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO.

No consigno.

19. ACTUACION EN ORGANISMOS DE PLANEAMIENTO, PROMOCION O EJECUCION CIENTIFICA Y TECNOLÓGICA.

Habiendo ejercido el cargo de Subdirector a partir de Oct 1999 hasta noviembre de 2009 y Subdirector a cargo en varias oportunidades, se continúa la actividad de gestión en el ámbito científico como miembro del Consejo Científico (elegido por Concurso a partir de 2010) del Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J. J. Ronco (CINDECA) dependiente de la UNLP y el CONICET. En este sentido se realizaron diversas tareas institucionales participando en las reuniones del Consejo Científico del mismo, así como representando al Centro en diversas reuniones y encuentros de carácter institucional como las efectuadas en la sede del CCT CONICET La Plata.

Integrante de los Nodos 2 ("Desarrollo tecnológico-ambiental") y 3 ("Contaminación Aire, Suelo y Agua"), de la Red de Estudios Ambientales La Plata, REALP del CCT CONICET La Plata.

### 20. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO.

Cargo: Profesor Adjunto Ordinario, Dedicación: Simple Cátedra: "Materiales y Componentes Electrotécnicos" del Departamento de Electrotécnia, Fac. de Ingeniería, UNLP. Titular del cargo, designación por concurso en julio de 2008, Continúa a partir del 2004.



Participación como docente responsable en el dictado del Curso de Postgrado "Introducción a Arcillas, zeolitas y materiales mesoporosos ordenados como adsorbentes selectivos. Preparación, caracterización y aplicaciones tecnológicas" dirigido a alumnos de la Carrera de doctorado de Ingeniería Mención Materiales, Univ. Tecnológica Nacional. Fac. Regional La Plata. Temas desarrollados: "Técnicas espectroscópicas vibracionales FTIR y Raman, Aplicación a los sistemas de interés". Noviembre de 2011.

Participación en el Escuela de Catálisis en el Marco del XVIII Congreso Venezolano de Catálisis (Punto Fijo, Venezuela, 30 Nov- 2 Dic. 2011) para dictar seminarios de Postgrado sobre la "Técnica Vibracional Raman Microprobe".

Dictado de un seminario en la Fac. Cs. Naturales, Exactas y de la Educación, Instituto de Postgrado, Univ. del Cauca, Popayán, Colombia, Tema: "Síntesis y Caracterización Físicoquímica de materiales oxídicos sintéticos y naturales y su aplicación en Procesos Químicos eco-compatibles" para alumnos de la Maestría de Ing. Física en el marco del Cursillo denominado "Técnicas ópticas y físicoquimicas aplicadas a la ingeniería, las ciencias biológicas y preservación del medioambiente": organizado por el Programa de Maestría en Ingeniería Física y el grupo de Optica y Laser GOL., 24-28 de enero de 2011.

## 21. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES.

Cabe destacar que en ocasión de celebrarse el año *Internacional de la Ouímica* fui invitada a ofrecer una conferencia plenaria en el XVIII Congreso Venezolano de Catálisis, Punto Fijo, Venezuela, en Nov. de 2011, sobre el tema: "Diseño y preparación de catalizadores estructuralmente avanzados para Procesos Funcionales al medio Ambiente".

Se logró la categorización "tipo II" en el Programa de Incentivos a la Investigación a partir de 2010.

## MIEMBRO DE JURADOS (TESIS - CONCURSOS – OTROS)

Miembro del jurado de Tesis Doctoral (mención materiales) presentada por Ing. Qca. María Soledad Legnoverde Rey en la Fac. Regional La Plata, UTN, titulada: "Síntesis y modificaciones superficiales de matrices silíceas ordenadas para catálisis y adsorción/liberación controlada de moléculas orgánicas", Marzo 2012.

Miembro suplente del jurado de Tesis Doctoral presentada por la Lic. Valeria Palermo, en la Fac. de Ciencias Exactas, UNLP, titulada: "Síntesis y caracterización de heteropoliácidos constituyendo materiales híbridos para su aplicación como catalizadores en la oxidación ecocompatible de sulfuros", Marzo de 2012.

Incorporación a la Sociedad Argentina de Catálisis a partir de 2010.

Miembro del jurado de Tesis Doctoral presentada por Ing. Qca. Julia E. Tasca en la Fac. de Ciencias Exactas, UNLP, titulada: "Preparación caracterización y Actividad Catalítica de CuFeO<sub>4</sub> para el control de emisiones atmosféricas.", Junio de 2010.

Réferi de las revistas Applied Catalysis B: Environmental y Applied Clay Science (Elsevier).



#### 22. TITULO Y PLAN DE TRABAJO A REALIZAR EN EL PROXIMO PERIODO.

En base a lo expuesto precedentemente en el item 6, el plan de trabajo propuesto para los próximos dos años se centrará en la continuidad de los temas mencionados a desarrollar en el marco de Proyectos acreditados y financiados por UNLP, CICPBA, ANCYPT, CONICET etc.

En forma sucinta, el siguiente listado presenta la actividad programada para 2012-2014 en base a las temáticas abordadas en el reciente período en las que se ha logrado diferente grado de avance. Al respecto, cabe señalar que el título del tema propuesto, si bien se continuará enfocando desde una óptica inorgánica y catalítica, se ha cambiado respecto al presentado anteriormente, para mostrar mas claramente los objetivos.

**Título**: "Diseño, preparación y caracterización de materiales estructuralmente avanzados para su aplicación en tecnologías funcionales al medio ambiente".

- -Estudio de la hidroadsorción de los materiales a base de alúminas, sílices y aluminosilicatos (arcillas y caolinitas) originales y modificados destinados a distintas aplicaciones por el método de Speckle Laser dinámico disponible en el Ciop (La Plata).
- -Evaluación de los materiales naturales (aluminosilicatos) con el fin de someterlos a modificaciones químicas tendientes a desarrollar materiales para reemplazo de insumos importados (Ej: obtención de alúminas y sílices para soportes y adsorbentes).
- -Estudio de la interacción de HPOMs con soportes convencionales y naturales alternativos para su comparación.
- -Estudio del proceso de preparación de catalizadores y soportes según las reacciones de interés (HDS, ODS, HYD) adecuando los procesos de activación del soporte, pilareado, impregnación en equilibrio con especies de baja complejidad, etc.
- -Caracterización de los catalizadores por las técnicas disponibles en nuestro instituto.
- -Ensayos exploratorios de actividad catalítica como bulk o soportados de los materiales preparados de acuerdo a sus características particulares, en reacciones test como: Hidro y oxidesulfurización, oxidación e hidrogenación selectiva de reactivos orgánicos ecocompatibles de interés en química fina.
- -Ensavos exploratorios de los materiales preparados como adsorbentes como bulk o soportados.
- -Ensayos biomedicinales de HPOMs en cultivos celulares tumorales en colaboración con la Cátedra de Bioquímica Patológica de la Fac. de Ciencias Exactas, a cargo de la Dra. S. Etcheverry.