

# CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO

## Informe Científico<sup>1</sup>

**PERIODO** <sup>2</sup>: 1°-01-2012 al 31-12-2013

### 1. DATOS PERSONALES

*APELLIDO: CABELLO*

*NOMBRES: CARMEN INES*

*Dirección Particular: Calle: N°:*

*Localidad: La Plata CP: 1900 Tel:*

*Dirección electrónica (donde desea recibir información, que no sea "Hotmail"):  
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: 01-04-1988*

*ACTUAL: Categoría: Independiente desde fecha: 21-06-2005*

### 4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA

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

*Facultad:*

*Departamento:*

*Cátedra:*

*Otros:*

*Dirección: Calle: 47 N°: 257*

*Localidad: La Plata CP: 1900 Tel: 0221421/1353/0711*

*Cargo que ocupa: Investigador-Miembro del Consejo Científico*

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

*Apellido y Nombres:*

*Dirección Particular: Calle: N°:*

*Localidad: CP: Tel:*

*Dirección electrónica:*

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

<sup>2</sup> El informe deberá referenciar a años calendarios completos. Ej.: en el año 2014 deberá informar sobre la actividad del período 1°-01-2012 al 31-12-2013, para las presentaciones bianuales.

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

.....  
Firma del Investigador

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

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

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

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

La actividad realizada en el período puede dividirse en dos grupos de acuerdo al tipo de material estudiado: (I) En el primero de ellos se continuó el estudio y aplicación de alúminosilicatos de origen natural, mientras que el (II) segundo grupo se refiere a materiales oxídicos sintéticos y su aplicación como catalizadores en diversas reacciones catalíticas.

(I) (a) En relación al primer grupo de materiales, se continuó con el estudio de nuevos catalizadores como bulk o soportes de Mo a base de caolines, arcillas tipo montmorillonita y zeolitas modificadas químicamente para la oxidación selectiva de sulfuros aromáticos. Con el objetivo de obtener nuevos sistemas catalíticos, se modificó térmica y químicamente una caolinita, una zeolita (clinoptilolita) y una arcilla (montmorillonita). La potencialidad catalítica de éstos sistemas fue analizada a partir de la impregnación en equilibrio de todos los minerales modificados con especies condensadas conteniendo Mo (heptamolibdato de amonio, HMA), fases Anderson  $[XMo_6H_6O_{24}]^{3-}$  con X= Co(III) y Al(III)] y un derivado estructural Anderson conteniendo Co(III)  $[Co_2Mo_{10}O_{34}]^{6-}$ . Los nuevos materiales se evaluaron como catalizadores bulk o soportados en reacciones oxidativas de interés en química fina. Se estudió la oxidación selectiva de difenilsulfuro (DFS) con  $H_2O_2$  como oxidante limpio. Esta tareas forman parte del Plan de trabajos de la Tesis doctoral de la Ing. María Angélica Gallo quien se desempeña como becaria de estudio CICPBA, habiendo comenzado en abril de 2013.

(I) (b) Paralelamente se continuó con la tarea la caracterización de los catalizadores previamente preparados a base de arcillas modificadas químicamente de acuerdo a métodos convencionales obteniendo la arcilla pilareada "PILCs 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). En estas tareas, que forman parte del Plan de trabajo de la Dra. M. Muñoz (Inv. Asistente CONICET, a mi cargo) ha colaborado activamente el Dr. Esneyder Puello Polo, proveniente de Colombia, quien realizó una estadía con beca Postdoctoral CONICET bajo mi dirección (agosto de 2010-2012), habiendo participado en la funcionalización de un mineral de arcilla con dos tipos de amino-silanos, obteniendo una superficie apropiada para la posterior adsorción de heteropolimolibdatos tipo Anderson  $[MMo_6O_{24}H_6]^{3-}$  con M= Co(III) y Rh(III) y un derivado estructural,  $[Co_2Mo_{10}H_4O_{38}]^{6-}$ . Este proceso se realizó por impregnación en equilibrio. Los análisis químicos revelaron 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 estos materiales fueron evaluados en una reacción típica de hidrodesulfurización de tiofeno, obteniendo interesantes resultados los que se encuentran en elaboración. Para continuar la colaboración con el Dr. Puello Polo, en 2012 se firmó un acuerdo específico en el marco el Programa de química de la Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia, lugar donde se desempeña como docente-investigador. Se adjunta copia.

(I) (c) 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.

(I) (d) Finalmente, en relación a sistemas oxidicos 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 colaboración de geólogos, geoquímicos, ingenieros agrónomos, bio-tecnólogos, 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, defendió y aprobó con 10 sobresaliente su trabajo de tesis doctoral bajo la dirección de la Dra. Botto y la co-dirección de quien informa (diciembre de 2012).

(II) (a) En relación al grupo de materiales oxidicos sintéticos, se concluyó el estudio sobre el efecto de la interacción MoOx-ZrO<sub>2</sub> en función del método de preparación y su influencia en la oxidación selectiva de difenilsulfuro. En este trabajo también colaboró el Dr. Puello Polo y la Dra. Delia Gazzoli proveniente de la Univ. de Roma. El trabajo mostró que el empleo de diferentes condiciones de preparación de catalizadores MoO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> influye notablemente, demostrando a través de técnicas de caracterización apropiadas, buena dispersión y diferente interacción de las especies de Mo con ZrO<sub>2</sub>, efectos que pueden modificar la actividad catalítica.

(II) (b) Investigación de la actividad de heteropolitungstos 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 varias reacciones de oxidación selectiva como la epoxidación de limoneno en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y de oxidación de difenilsulfuro a difenilsulfóxido en presencia de peróxido de tert-butilo como oxidante. Dichas fases puras y soportadas en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> también se han estudiado como catalizadores de ODS, con buenos resultados. El sistema PWCu puro o soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o SiO<sub>2</sub> resultó efectivo en la oxidación del DFS siendo un método selectivo para la obtención de difenilsulfóxido sin producción significativa de difenilsulfona. Por Raman Microprobe, se comprobó la conservación de la estructura soportada. El empleo del catalizador heterogéneo presenta la interesante posibilidad de reutilización.

Por otro lado dicho sistema, PWCu, fue utilizado en soluciones diluidas, en ensayos biomedicinales como droga antitumoral de tejido ose humano, este trabajo se realizó en colaboración con el grupo de Bioquímica Patológica de la Fac. de Cs. Exts.UNLP, dirigido por la Dra. S. Etcheverry. Los resultados fueron promisorios y dieron lugar a un artículo recientemente aceptado para su publicación y una comunicación en el Simposio Internacional "Metal Ions in Biology and Medicine" donde recibió una mención honorífica. Estos trabajos forman parte del Plan de trabajos de la Dra. M. G. Egusquiza, quien se desempeña como docente-investigador.

(II) (c) 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 cinamaldehído a hidrocinamaldehído". Se concluyó el estudio de la preparación de diversos catalizadores a base de Rh(III)-hexamolibdato (RhMo<sub>6</sub>) soportados en  $\gamma$ -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 Raman Microprobe así como por XPS. En estas últimas técnicas se contó con la colaboración de la Dra. Delia Gazzoli de la Univ. de Roma en el marco de un proyecto de colaboración UNLP-Univ. Roma. 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 se vió 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. 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 fue

defendida y aprobada con 10 sobresaliente en la Fac. de Ingeniería en Nov. de 2013. Asimismo, el Ing. Bertolini en este período, ha continuado el estudio de la fase de Rh, soportada en arcillas pilareadas, heteroestructuradas y funcionalizadas como catalizadores de la hidrogenación de cinamaldehído a hidrocinamaldehído, y en la eliminación de nitratos en agua, obteniendo resultados promisorios.

(II) (d) Por otra parte se continuaron estudios en relación a la capacidad de hidroadsorción de especies oxídicas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y otros materiales cerámicos) mediante "Laser Speckle Dinámico" en colaboración con un grupo del CIOP-CICPBA-CCT CONICET La Plata. En primer lugar se realizó el análisis de la hidroadsorción de algunas alúminas comerciales y preparadas en el laboratorio, con diferentes propiedades texturales y acidez superficial. La caracterización del material se realizó mediante medidas texturales por el método BET; difracción de polvos por Rayos X (DRX) y análisis termogravimétrico (TGA). Este último método fue utilizado para calcular el número teórico de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida. Se determinó que es posible correlacionar el tiempo de relajación del efecto "Speckle" de cada especie con el número de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida / $\text{nm}^2$  de alúmina a temperatura ambiente. Asimismo se ha realizado el estudio de la propiedad higroscópica de zeolitas mesoporosas modificadas así como de porcelanas y papeles de uso electrotécnico. En todos los casos los resultados experimentales muestran la evolución temporaria de los diagramas de "speckle" de cada material durante el proceso de adsorción de agua permitiendo una clara diferenciación entre los diversos materiales de acuerdo a ciertos parámetros físicoquímicos como la porosidad y la acidez superficial de los mismos.

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 bilateral entre la UNLP y la Universidad de "La Sapienza" Roma, Italia, la Dra. Delia Gazzoli realizó sendas estadías en el Cindeca, la primera en abril de 2012 mediante CONICET-CNR y en marzo de 2013 mediante un subsidio UNLP para viajes, oportunidad en que efectuó el dictado de tres seminarios de Postgrado y se planificaron y discutieron resultados de las investigaciones de colaboración en marcha, actividad que se completó con una estadía de quien informa en la Univ. de Roma, realizada en el mes de junio del 2013, mediante una beca "Eurotango" otorgada por la "Comisión Europea". Cabe señalar que en el presente período parte de las medidas de caracterización por Raman Microprobe y otras de "RX in situ a Temperatura programada", necesarias para el desarrollo de la Tesis de Ma. Angélica Gallo, se han realizado en colaboración con la Dra. Delia Gazzoli, Investigadora del Departamento de Química de la Univ. de Roma, en el marco del Convenio de Colaboración entre esta Univ. y la UNLP, promovido por el CUIA, "Consortio Interuniversitario Italiano para la Argentina". En este sentido y a los fines de continuar con esta colaboración y dada la importancia de realizar un entrenamiento en estas técnicas y otras de alta complejidad, se ha firmado un Convenio Interuniversitario de Co-tutela de Tesis, donde la Dra. Gazzoli será la Co-directora Italiana de la Ing. M. A. Gallo. Este acuerdo entre ambas Universidades posibilitará el doble título de la Ing. Gallo, Dr. en Ciencias Químicas en Italia y de Dr. en Ing. en Argentina. Para poder desarrollar parte de la Tesis y realizar cursos de postgrado en Italia, se ha solicitado y se le ha asignado una beca de movilidad que será oportunamente otorgada por el Consorcio (CUIA). Se adjunta documentación probatoria.

#### **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 Rayos X, 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). Finalmente se realizaron test catalíticos que permitieron analizar el 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 hidrogenación selectiva de cinnamaldehído hacia hidrocinnamaldehído.
- a.2.- En procesos generales de oxidación: Reacciones de desulfurización oxidativa de DBS y DBT (estas últimas utilizando peróxidos como oxidantes limpios)
- a.3.- En procesos de hidrotratamiento, HDS hidrodesulfurización de tiofeno.

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), Dr. I. Shalamuk (INREMI), Dra. M. Casella Dr. G. Romanelli (CINDECA), Dr. M. Trivi (CIOP), Dr. E. Payen, Dra. C. Lamonier, Dr. M. Capron (Universite de Lille, Francia), Dr. Giovanni Ferraris, Dra. D. Gazzoli, Dra. I. Pettiti y Dr. G. Minelli (Universita la Sapienza, Roma, Italia).

Finalmente, se aprovechó la infraestructura del Laboratorio de 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.

**7.2 TRABAJOS EN PRENSA Y/O ACEPTADOS PARA SU PUBLICACIÓN.** *Debe hacer referencia exclusivamente a aquellos trabajos en los que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Todo trabajo donde no figure dicha mención no debe ser adjuntado porque no será tomado en consideración. A cada trabajo, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden en que figurarán en la publicación y el lugar donde será publicado. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparecerá en la publicación. La versión completa de cada trabajo se presentará en papel, por separado, juntamente con la constancia de aceptación. En cada trabajo, el investigador deberá aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del mismo y, para aquellos en los que considere que ha hecho una contribución de importancia, deberá escribir una breve justificación.*

7.2.1 Catalysts based on Rh(III)-hexamolybdate/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and their application in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde.

Guillermo R. Bertolini a, Carmen I. Cabello\*, Mercedes Muñoz, Mónica Casella, Delia Gazzoli, Ida Pettiti, Giovanni Ferraris "Centro de Investigación y Desarrollo en Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 366 (2013) 109– 115.

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  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different textural properties were prepared, characterized and tested in the liquid-phase hydrogenation of cinnamaldehyde. The characterization of pure and supported systems was carried out using several techniques including XRD, SEM-EDS microscopy, Raman microprobe, X-ray photoelectron spectroscopies and temperature programmed reduction (TPR). The catalytic performance was monitored by conversion of the starting cinnamaldehyde as a function of time: the initial activities represented as the turnover frequency (TOF), were measured considering the surface Rh atoms. The planar heteropolyanion RhMo<sub>6</sub>/(EI) based systems showed enhanced catalytic activity over the RhMo conventional catalyst obtained by successive impregnation of both transition metal ions (Rh(III) chloride and heptamolybdate). The selectivity for the RhMo<sub>6</sub> systems was mainly toward HCAL unlike the conventional catalyst which showed selectivity toward CA. This study also showed a synergetic effect between Rh and Mo through which Rh promoted Mo reducibility.

7.2.2 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<sup>1</sup>\* Irma L. Botto, Mickael Capron. *Journal of Porous Materials*, 20(1), (2013) pp 65-73. ISSN1380-2224 Springer.

**Abstract:** The synthesis of 1,5 benzodiazepine using natural and modified Argentinean bentonite (as pillared layered clay and porous clay heterostructure) 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.

7.2.3. 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*, 26 (2012) 117–121. ISSN: 1566-7367.

**Abstract:** The complex heteropolyoxotungstates of formula K<sub>10</sub>[M<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2</sub>]·20H<sub>2</sub>O (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 a phase transfer agent at 2 °C. In these biphasic conditions PWCu was the most active phase. Subsequently this phase was supported on γ-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.

7.2.4. MoOx-ZrO<sub>2</sub> System: Preparation, Characterization and Catalytic Activity for Selective Oxidation of Diphenylsulfide. Esneyder Puello Polo, Carmen I. Cabello and Delia Gazzoli, *Current Catalysis*, 2013, en prensa.

**Abstract:** MoOx-ZrO<sub>2</sub> based catalysts were prepared by equilibrium adsorption in basic (pH 8) or in acid (pH 2) conditions with molybdenum content up to 3 wt.% (pH 8) and up to 8 wt.% (pH 2) using hydrous zirconium oxide, designated as ZrO<sub>2</sub>(383), as support. The samples were characterized by textural analysis (BET), X-ray diffraction (XRD), Raman and X-ray photoelectron (XPS) spectroscopies. The catalytic behavior was analyzed for the selective oxidation of diphenylsulfide (DPS) to diphenylsulfone (DPSO<sub>2</sub>) or diphenylsulfoxide (DPSO) using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidizing agent. The results show that the pH of the contacting solution affects the uptake of the Mo species and the molecular state of the adsorbed species. Raman spectroscopy identified polymolybdate structures at pH 2 and molybdate aggregates at pH 8. XRD analysis revealed that at increasing molybdenum concentration the interaction between the supported species and the zirconia surface favored the tetragonal volume fraction of zirconia at the expense of the thermodynamically

stable monoclinic phase in all series of samples. High conversion of DPS (88%) and selectivity to diphenylsulfone (DPSO<sub>2</sub>) (60%) was obtained for the pH 2 series of catalysts. These results suggest that the acid environment was the most efficient synthesis parameter leading to the formation of polymolybdates species which are considered the active phases in this reaction.

7.2.5. Structural and Compositional Effect of Heteropolyoxoanions [NiMo<sub>6-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]<sub>4-</sub> on the Catalytic Activity of Clean Selective Oxidation of Diphenylsulfide. Mercedes Muñoz, María G. Egusquiza, Irma L. Botto and Carmen I. Cabello. *Current Catalysis*, 2013, en prensa.

Abstract: Diphenylsulfide oxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant was studied through the structural effect of the isomorphous W-Mo systems, Anderson type, with [Ni(II)Mo(VI)<sub>6-x</sub>W(VI)<sub>x</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]<sub>4-</sub> composition. These phases were proved as alternative catalysts instead of W and Mo conventional systems. The characterization of the substituted phases was carried out by different physico-chemical techniques (AAS, DRS, micro-Raman, XRD, TPR). The catalytic evaluation for the phase NiW<sub>6</sub> revealed that the process was selective to the sulfone formation (selectivity ~ 81-88 %) while the Ni-Mo bi-metallic system (NiMo<sub>6</sub>) was only selective to the sulfoxide production (selectivity 98 %). The activity was 90 % at 60 and 180 min for the NiMo<sub>6</sub> and NiW<sub>6</sub> respectively, whereas the substituted phases presented intermediate values. The observed differences can be related to the strength of the bridge bonds (Mo-O...Ni and W-O...Ni) associated to the higher electronegativity and ionic potential of Mo with respect to W. Hence, the W-O bond is more reactive by the inductive effect of Ni, which produces a higher oxidation of diphenylsulfide to give sulfone, considering the electronic mobility in the redox processes.

**7.3 TRABAJOS ENVIADOS Y AUN NO ACEPTADOS PARA SU PUBLICACION.**  
*Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo, indicando el lugar al que han sido enviados. Adjuntar copia de los manuscritos.*

7.3.1 Polyoxometalates as antitumor agents: Bioactivity of a new polyoxometalate with copper on a human osteosarcoma model Leon, I.E.; Di Virgilio, A.L.; Porro, V.; Egusquiza, G.; Cabello, C. I.; Bollati-Fogolin, M.; Etcheverry, S.B. Enviado a "Chemico-Biological Interactions", 2013.

Abstract: Polyoxometalates (POMs) are early transition metal oxygen anion clusters. They display interesting biological effects mainly related to their antiviral and antitumor properties. On the other hand, copper compounds also show different biological and pharmacological effects in cell culture and in animal models. We report herein for the first time, a detailed study of the mechanisms of action of a HPOMs with copper(II) K<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>[Cu<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2</sub>]<sub>20</sub>H<sub>2</sub>O (PW<sub>9</sub>Cu), in a model of human osteosarcoma derived cell line, MG-63. The compound inhibited selectively the viability of the osteosarcoma cells for 25 to 100 μM (p<0.01). Besides, we have clearly shown a more deleterious action of PW<sub>9</sub>Cu on tumor osteoblast than in normal cells. Cytotoxicity studies also showed deleterious effects for PW<sub>9</sub>Cu. The increment of reactive oxygen species (ROS) and the decrease of the ratio GSH/GSSG were involved in the antiproliferative effects of PW<sub>9</sub>Cu. Besides, the compound caused cell cycle arrest in G<sub>2</sub> phase, triggering apoptosis as determined by flow cytometry. As a whole, these results showed the main mechanisms of the deleterious effects of PW<sub>9</sub>Cu in the osteosarcoma cell line, demonstrating that this compound is a promisory for cancer treatments.

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

7.4.1 Catalysts based on nickel salt heteropolytungstates for selective oxidation of diphenylsulfide. Mercedes Muñoz\*, Matthieu Greber, Karima Ben Tayeb, Carole Lamonier, Carmen I. Cabello.

Abstract: Keggin heteropolytungstates of general formula  $Ni_xAyW_{12-y}O_{39}O_{40}$  (A= Si/P) were synthesized and characterized. All species were studied as bulk or supported on modified and functionalized clay mineral. Characterizations by Raman,  $^{31}P$  and  $^{29}Si$ -NMR and ESEM-EDS techniques showed that pure and supported systems preserved the Ni/W relationship and the expected heteropolyanions' structural properties. The catalytic evaluation in the oxidation of diphenylsulfide, using  $H_2O_2$  as oxidant, showed that the relative amount of Ni affects the reaction selectivity, increasing the sulfoxide production. Also all P containing systems, as bulk or supported, showed the highest activity and selectivity to sulfone, as did those without heteroatom.

7.4.2. Mo supported catalysts based on bentonite, kaolinite and clinoptilolite. Synthesis, characterization and desulfurative oxidation evaluation, María Angélica Gallo, Mercedes Muñoz, Florencia Agosto, Irma L. Botto, Carmen Inés Cabello, Delia Gazzoli.

Abstract: Catalysts of Mo supported on modified natural aluminosilicates: Bentonite, kaolinite and zeolite (clinoptilolite), were prepared, characterized and evaluated in the selective oxidation of diphenyl sulfide with hydrogen peroxide. Each mineral was chemically modified with different thermal or chemical pretreatments according to their composition and structure, making new textural properties. Subsequently, were functionalized with different aminosilanes, obtaining suitable surfaces for adsorption of various iso and hetero-polyoxomolybdates (POMs) of known structure. All materials were characterized by various physicochemical techniques. The catalytic tests were performed in "batch" to  $80^\circ C$ , using acetonitrile as solvent. Functionalized systems containing 10 to 14% of Mo reached close to 100% conversion with selectivity to sulfone between 87 and 99% at 240 minutes of reaction.

7.4.3. Study of catalysts based on Rh(III)-heteropolymolybdates supported on aluminosilicates modified for selective hydrogenation of cinnamaldehyde, Guillermo R. Bertolini, Virginia Vetere, Mónica L. Casella, Luis Gambaro and Carmen I. Cabello\*.

Abstract: In the present paper, the Anderson phase with Rh (III) has been synthesized and characterized for the preparation of catalysts by impregnation in equilibrium of clay mineral from Argentinean deposits (bentonite), previously modified and functionalized by different techniques to be used as support. This study has shown that it was possible to obtain bimetallic RhMo catalysts from the adsorption of Anderson-type heteropolymolibdates  $[RhMo_6O_{24}H_6]^{3-}$ , supported on two types of heterostructured and functionalized clays: (PILC-F and PCH-F). The functionalization process led to a support that allowed adsorption of a greater amount of active phase. All the systems were evaluated in the liquid-phase hydrogenation of cinnamaldehyde. The  $RhMo_6/PCH$  and  $RhMo_6/PCH-F$  catalysts were found to be more active due to the fact that the characteristics of the support allow fixing a greater amount of metal with hydrogenating capacity and present sites of different acid strength. These systems were selective to hydrocinnamaldehyde. A

selectivity to HCAL of 77% to 25 % of conversion was obtained with the RhMo<sub>6</sub>/PCH-F catalyst.

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

### **Congresos Internacionales**

7.5.1. Estimation of hygroscopic power of electrotechnical materials by dynamic speckle technique, G. Bertolini C. I. Cabello, R. Arizaga, M. Trivi, G. Barbera, SPIE proceedings, Porto, Portugal, Julio 2013.

7.5.2. Bioactivity of a new polyoxometalate with copper. Anti-tumoral activity in a human osteosarcoma model. Leon, I.E.; Di Virgilio, A.L.; Porro, V.; Egusquiza, G.; Cabello, C.; Bollati-Fogolin, M.; Etcheverry. 12th Symposium on Metal Ions in Biology and Medicine, Punta del Este, Uruguay, 11-13 Marzo 2013. ISBN: 978-9974-0-0911-0.

7.5.3. New catalytic materials based on natural kaolinites modified for clean oxidation of sulfides, Muñoz Mercedes, Gallo, María. A., Cabello Carmen I., Botto, Irma L., IV International Workshop on Layered Materials, 26-28 Nov. 2012, Campinas, Brasil.

7.5.4. Dynamic speckle technique to analysis of hydro-adsorption processes in clay surfaces, María J. González, Guillermo Bertolini, Irma L. Botto, Carmen I. Cabello, Ricardo Arizaga and Marcelo Trivi. Latin America Optics and Photonics Technical Digest © OSA 2012, Sao Sebastiao, San Pablo, Brasil, Nov. de 2012.

7.5.5. Influencia del tipo de soporte en la actividad catalítica del sistema Rh(III)-hexamolibdato en la reacción de Hidrogenación Selectiva de Cinamaldehído. G. Bertolini, C. Cabello, M. Muñoz, M. Casella, D. Gazzoli, I. Pettiti and G. Ferraris. XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2 al 7 de septiembre de 2012. Santa Fe, Argentina. ISBN 978-987-657-806-6, Ediciones UNL, Santa Fe.

7.5.6. Análisis de la Hidroadsorción de alúminas mediante "Laser Speckle Dinámico". G. Bertolini, C. Cabello, R. Arizaga y M. Trivi. XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2 al 7 de septiembre de 2012. Santa Fe, Argentina. XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2 al 7 de septiembre de 2012. Santa Fe, Argentina. ISBN 978-987-657-806-6, Ediciones UNL, Santa Fe.

7.5.7. Oxidación selectiva de sulfuros orgánicos catalizada por el heteropolimetalato PWCu soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>. María G. Egusquiza, Carmen I. Cabello, Gustavo Romanelli, Horacio J. Thomas, Carole Lamonier. XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2 al 7 de septiembre de 2012. Santa Fe, Argentina. ISBN 978-987-657-806-6, Ediciones UNL, Santa Fe.

7.5.8. Nuevos catalizadores como bulk o soportes de Mo a base de caolines modificados para la oxidación selectiva de sulfuros aromáticos. Mercedes Muñoz, Gabriel Sathicq, Edgardo Soto, Carmen I. Cabello, Irma L. Botto. XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2 al 7 de septiembre de 2012. Santa Fe, Argentina. ISBN 978-987-657-806-6, Ediciones UNL, Santa Fe.

7.5.9. Efecto de la interacción MoOx-ZrO<sub>2</sub> en función del método de preparación y su influencia en oxidación selectiva, de difenilsulfuro. Esneyder Puello Polo, Carmen

I. Cabello y Delia Gazzoli. XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2 al 7 de septiembre de 2012. Santa Fe, Argentina. ISBN 978-987-657-806-6, Ediciones UNL, Santa Fe.

7.5.10. "Aplicación del método "LASER Speckle Dinámico" en la Hidroadsorción de Alúminas", G. R. Bertolini, C. I. Cabello, R. Arizaga y M. R. Trivi. Encuentro Brasileiro y Simposio Iberoamericano sobre Adsorción, Recife-PE-Brasil. 6-10 MAY 2012, Actas Electrónicas.

7.5.11. "Obtención de pigmentos cerámicos azules del tipo "Egyptian Blue". Ana M. Ermili, Irma L. Botto y Carmen I. Cabello. XI Congreso y Exposición Internacional de la Industria cerámica, del vidrio, refractarios y suministros.16-19 de Octubre de 2013, Olavarria, Argentina.

### **Congresos Nacionales**

7.5.12. Preparación y caracterización de soportes de catalizadores a base de bentonita, caolinita y zeolitas naturales de aplicación en procesos de ODS. María A. Gallo, Mercedes Muñoz, Florencia Agosto, Carmen I. Cabello y Delia Gazzoli. XVIII Congreso Argentino de Catálisis, 30 octubre-1 noviembre de 2013 San Luis, ARG.ISBN: 978-987-1852-85-7.

7.5.13. Estudio de catalizadores soportados a base de arcillas modificadas y heteropolimolibdatos de Rh(III) en hidrogenación de cinamaldehído. Guillermo R. Bertolini, Virginia Vetere, Mónica L. Casella y Carmen I. Cabello. XVIII Congreso Argentino de Catálisis, 30 octubre-1 noviembre de 2013 San Luis, ARG. ISBN: 978-987-1852-85-7.

7.5.14. Estimación de la propiedad higroscópica de porcelanas electrotécnicas mediante "Laser Speckle Dinámico". Guillermo Bertolini, Carmen I. Cabello, Ricardo Arizaga, Marcelo Trivi, y Gustavo Barbera. "SAASA-2º Simposio sobre adsorción, adsorbentes y sus aplicaciones", San Luis, febrero 2013.

7.5.15. Evaluación mediante "Laser Speckle Dinámico" de la capacidad hidroadsorbente de sílices mesoporosas SBA-15 funcionalizadas". María S. Legnoverde Rey, Elena Basaldella, Guillermo Bertolini, Carmen I. Cabello, Ricardo Arizaga y Marcelo Trivi. "SAASA-2º Simposio sobre adsorción, adsorbentes y sus aplicaciones", San Luis, febrero 2013.

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

No consigno

## **8. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.**

**8.1 DESARROLLOS TECNOLÓGICOS.** *Describir la naturaleza de la innovación o mejora alcanzada, si se trata de una innovación a nivel regional, nacional o internacional, con qué financiamiento se ha realizado, su utilización potencial o actual por parte de empresas u otras entidades, incidencia en el mercado y niveles de facturación del respectivo producto o servicio y toda otra información conducente a demostrar la relevancia de la tecnología desarrollada.*

Se han dirigido las experiencias para la síntesis y caracterización de pigmentos azules a base de silicatos mixtos de Cu, empleados usualmente para esmaltes de cerámica artística. El trabajo realizado por personal técnico del CINDECA, ceramista y docente de la Facultad de Bellas Artes, fue presentado en el XI Congreso y Exposición Internacional de la Industria Cerámica, del vidrio, refractarios y suministros, en octubre de 2013. Ver Artículo 7.5.11.

Se planea continuar con estos trabajos orientados a facilitar la comprensión de la preparación de pigmentos, intentando desarrollar materiales y técnicas de bajo costo.

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

Ver CV.

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

Estudio de la capacidad higroscópica de materiales minerales y sintéticos mediante la técnica de Speckle Laser Dinámico.

Responsable: Dra. Carmen I. Cabello

Objetivos:

En colaboración con el Centro de Investigaciones Ópticas (CIOP-CIC-CONICET), se realiza el estudio de aplicación de la técnica Laser denominada "speckle dinámico". Dicha técnica ha demostrado ser de utilidad en el estudio de la hidroadsorción de diferentes materiales biológicos e inorgánicos (sílices, alúminas) y de interés industrial (pinturas, semillas etc.). Al iluminar una superficie rugosa con un diodo LASER, la luz reflejada corresponde a una distribución de intensidades aleatoria, que se denomina "speckle". En el caso de un material adsorbente, en un tiempo inicial del proceso de adsorción, el speckle tendrá un determinado perfil de intensidades y al finalizar el proceso de adsorción dicho perfil habrá cambiado. La evolución temporaria del efecto "speckle" dinámico atribuido a la presencia de dispersores móviles (enlaces superficiales reactivos a la interacción con el medio acuoso), representa una herramienta no destructiva, de bajo costo operativo y simple equipamiento, para analizar las propiedades adsorbentes en materiales de diverso interés industrial.

Metas alcanzadas:

Se ha realizado el análisis de hidrofiliidad ó hidroadsorción de óxidos sintéticos de interés como soportes catalíticos: sílica-gel y alúminas comerciales con diferentes propiedades adsorbentes y parámetros texturales. Las medidas preliminares muestran la evolución temporal de los diagramas de "speckle" durante el proceso de adsorción de agua del material. Los resultados sugieren una buena correlación entre la diferente hidrofiliidad de las especies y las características texturales, área superficial y porosimetría, mostrando que la técnica de "speckle dinámico" es una herramienta promisoría en estudios de "fisorción".

En el marco de un proyecto dirigido al estudio y aplicación de geomateriales (especies minerales originales como arcillas tipo bentonita, caolinitas, zeolitas y arcillas ferruginosas, puras o modificadas químicamente) para la eliminación de aniones de comprobada toxicidad en el agua de consumo (arseniatos, fluoruros y nitratos), se realizan medidas de hidroadsorción de arcillas ricas en hierro

procedentes de depósitos nacionales así como los productos de su modificación química para incrementar el contenido de hierro.

La caracterización de las especies originales y modificadas se realiza mediante DRX, análisis químico (ICP ES), BET y SEM-EDS. La mineralogía del mineral de partida esta dominada por la presencia de "illita", contando con la presencia óxidos de hierro (de diferente cristalinidad). El mineral fue modificado mediante la precipitación "in situ" de la fase nanoscópica ferrihidrita, obtenida a partir de una solución de sal de hierro trivalente por ajuste del pH.

Los materiales ensayados fueron: (a) mineral agotado procedente del tratamiento de agua conteniendo exceso de  $AsO_4^{3-}$  (400 ppb); (b) mineral original; (c) mineral modificado químicamente mediante el agregado de 6 % de ferrihidrita y (d) ferrihidrita pura. La actividad del sistema se encuentra relacionada con diferentes propiedades fisicoquímicas como estructura mineral, tipo de enlace de superficie (Si, Al, Fe)-OH, composición química y características texturales del sólido.

Asimismo se han comenzado análisis para la estimación de la propiedad higroscópica de porcelanas y papeles electrotécnicos en colaboración con el personal de la Cátedra de Materiales y componentes electrotécnicos y del IITREE de la Fac. de Ingeniería.UNLP.

Recientemente la empresa "IPA, Tecnología en agua" fabricante de filtros de agua, ha mostrado interés por este método y se están haciendo las tratativas para realizar pruebas en muestras provenientes de esta Industria situada en Villa Lynch, Pcia. de Buenos Aires.

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

No consigno

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

Dra. Irma L. Botto, CEQUINOR; Dr. Horacio J. Thomas, PLAPIMU (CICPBA-UNLP); Dr. Marcelo R. Trivi, Investigador CICPBA, CIOP, CICPBA-CCT CONICET La Plata.

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

Ver 8.3.

#### **10. PUBLICACIONES Y DESARROLLOS EN:**

##### **10.1 DOCENCIA**

##### **10.2 DIVULGACIÓN**

10.2.1. Aprovechamiento de aluminosilicatos naturales en el reemplazo de insumos importados: Preparación de sílices y otros materiales para su aplicación catalítica en Procesos químicos eco-compatibles. Mercedes Muñoz, Florencia Agosto, Irma L. Botto, Carmen I. Cabello. I Jornada "Cuidando al medio ambiente desde diferentes enfoques" realizadas por la Red de Estudios Ambientales La Plata del Conicet La Plata, 8 de Junio de 2012.

10.2.2. Minerales de arcilla activados con Fe para la remoción de As en aguas subterráneas: Caracterización superficial mediante técnicas Laser". Guillermo Bertolini, María J. González, Delia Gazzoli, Irma L. Botto, Carmen I. Cabello, Ricardo Arizaga y Marcelo Trivi. I Jornada "Cuidando al medio ambiente desde

diferentes enfoques" realizadas por la Red de Estudios Ambientales La Plata del Conicet La Plata, 8 de Junio de 2012.

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

Dirección de la Ing. Química Angélica Gallo con Beca de estudio CICPBA a partir de abril de 2013, Tema de trabajo: "Preparación, caracterización y evaluación de nuevos materiales mesoestructurados con diferente relación Si/Al como catalizadores de hidro y oxidación para la obtención de combustibles libres de azufre".

Dirección de Beca Postdoctoral CONICET del Dr. Esneyder Puello Polo, proveniente de la Univ. del Atlántico, Barranquilla, Colombia. Tema de trabajo: "Diseño, preparación y caracterización de catalizadores avanzados para procesos alternativos de Desulfuración (HDS y ODS) y otras reacciones de bajo impacto ambiental" Inicio agosto de 2010, hasta agosto de 2012.

Dirección del Ing. Guillermo Bertolini, como Profesional de apoyo CONICET y como alumno del Doctorado en la Fac. de Ingeniería, desde 2006 hasta la fecha.

Dirección de la Lic. Mercedes Muñoz. Beca interna Postdoctoral CONICET 01/06/2010-31/03/2012. 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 y sintético". Aprobada 10 sobresaliente, Mayo 2010.

Dirección de la Dra. Mercedes Muñoz, Investigador Asistente CONICET desde enero 2012. Tema: "Estudio para la funcionalización de alúmino-silicatos naturales y su aplicación en tecnologías de interés en la preservación del medioambiente".

Dirección de la tarea de investigación de la Dra. M. G. Egusquiza como docente-investigador de la Fac. de Ciencias Exactas, desde 1998, continúa.

Dirección del trabajo de entrenamiento en investigación de la estudiante de Ing. Química Agustina Longarzo, Agosto 2013-Abril 2014.

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

Dirección del trabajo de Tesis Doctoral 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." Aprobada 10 sobresaliente, 27 de Noviembre de 2013.

Co-dirección del trabajo de Tesis Doctoral de la Lic. María Florencia Agosto, becada por 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: "Estudio Tecnológico de zeolitas de depósitos argentinos: su aplicación en agroindustria y protección ambiental". Aprobada con sobresaliente 10, 21 de Diciembre de 2012.

Dirección del trabajo de Tesis Doctoral de la Ing. Química Angélica Gallo con Beca de estudio CICPBA a partir de abril de 2013, Tema de trabajo: "Preparación, caracterización y evaluación de nuevos materiales mesoestructurados con diferente relación Si/Al como catalizadores de hidro y oxidesulfurización para la obtención de combustibles libres de azufre". Alumna del doctorado de la Facultad de Ingeniería, UNLP y de la Univ. de Roma "La Sapienza"-Co Directora italiana: Dra. Delia Gazzoli. En ejecución.

Co-dirección del trabajo de Tesis Doctoral de Ruth Dary Mojica Sepúlveda a partir de Diciembre de 2013, Tema: "Preparación y evaluación de materiales híbridos con potencial actividad antibacteriana y catalítica". Directora: Delia B. Soria. Fac. de Ciencias Exactas, UNLP, en ejecución.

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

Coordinadora en la Sesión oral para CATÁLISIS EN SÍNTESIS QUÍMICA: QUÍMICA FINA Y FARMACÉUTICA, PETROQUÍMICA, POLIMERIZACIÓN, QUÍMICA VERDE en el XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis, Santa Fe, Argentina, 2-7 septiembre de 2012.

Asistencia al Workshop: Segundas Jornadas en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco". Organización del evento a cargo del CINDECA en homenaje a los 40 años Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco". Lugar: CCT-CONICET La Plata. Fecha: 19-22/05/13.

Asistencia al Primer Congreso Internacional Científico y Tecnológico de la provincia de Buenos Aires. Teatro Argentino La Plata, Buenos Aires, Argentina. 19 y 20 de septiembre de 2013.

Asistencia al Workshop de "Preparación y Caracterización de catalizadores". Organización del evento a cargo del CINDECA en homenaje a los 40 años del Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco". Lugar: CCT-CONICET La Plata. Fecha: 10- 11/09/2012.

Participación en "Expo-UNLP" 2012, Presentación en poster para el Nodo 2 "Desarrollo tecnológico ambiental": "Aprovechamiento de aluminosilicatos naturales en el reemplazo de insumos importados. Preparación de alúminas, sílices y otros materiales para su aplicación catalítica en Procesos químicos eco-compatibles". La Plata.

Asistencia al Simposio "Latin America Optics and Photonics Technical Digest OSA" 2012, Sao Sebastiao, San Pablo, Brasil, Nov. de 2012. Se presentó el trabajo 7.5.4.

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

Estadía como investigador en el Dipartimento di Chimica e "Istituto per lo studio dei materiali nanostrutturati" CNR, Universidad de la Sapienza, Roma, Italia, mediante una beca para personal de staff del Programa europeo Eurotango II de la Comisión Europea para realizar tareas en el marco del Proyecto de colaboración: "Preparación y Caracterización de nuevos materiales inorgánicos de interés en catálisis heterogénea y control ambiental". 20 junio al 20 julio de 2013.

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

Subsidio Proyecto Institucional 2013 CICIPBA 832/14: "Preparación y caracterización de nuevos materiales por modificación e interacción química de sistemas oxídicos sintéticos y naturales para el reemplazo de insumos importados en catálisis y otras aplicaciones", Monto anual 20.000\$. Bidual 2014-2016. Otorgado, aún no iniciado.

Proyecto de Incentivos acreditado por UNLP, Código: 11/172, título: Diseño, preparación y caracterización de materiales estructuralmente avanzados para su aplicación en tecnologías funcionales al medio ambiente, Monto 2012: 7834\$, Monto 2013: 16.999\$. Duración 2012-2015.

Subsidio otorgado por la UNLP para la estadía de la Dra. Delia Gazzoli, proveniente de la Universidad de Roma "La Sapienza", a realizarse en junio de 2013. Monto: 5000\$

Director Proyecto CIC-PBA: Título: "Preparación y Caracterización de nuevos materiales inorgánicos de interés en catálisis heterogénea y control ambiental". Monto: 5600 \$. Duración Abril 2012-Abril 2013.

Integrante del PIP CONICET 11220110100003: "Diseño de nano y micromateriales: Aplicación como catalizadores en síntesis ecocompatible de productos para la industria farmacéutica, agroquímica, de alimentos, y la valorización de derivados provenientes de biomasa". Director Gustavo Romanelli, Co-Directora Patricia Vazquez. Monto anual: 100.000\$. Inicio 2012.

Director Proyecto CIC-PBA.: "Síntesis y estudio de la propiedades espectroscópicas, estructurales y térmicas de heteropolícompuestos de interés en catálisis de aplicación industrial". Monto: 5100\$.-Duración: Abril 2011-abril 2012.

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

No consigno

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

Poster con mención honorífica:

"Bioactivity of a new polyoxometalate with copper. Anti-tumoral activity in a human osteosarcoma model. Leon, I.E.; Di Virgilio, A.L.; Porro, V.; Egusquiza, G.; Cabello, C.; Bollati- Fogolin, M.; Etcheverry. 12th Symposium on Metal Ions in Biology and Medicine, Punta del Este, Uruguay, 11-13 Marzo 2013.

**18. ACTUACION EN ORGANISMOS DE PLANEAMIENTO, PROMOCION O EJECUCION CIENTIFICA Y TECNOLÓGICA.** *Indicar las principales gestiones realizadas durante el período y porcentaje aproximado de su tiempo que ha utilizado.*

Coordinación de la visita en CINDECA y Cursillo de Postgrado en Fac. de Ingeniería realizados por la Dra. Delia Gazzoli proveniente del "Istituto per lo studio dei materiali nanostrutturati" CNR, Universidad de la Sapienza, Roma, Italia la Univ. de Roma en el marco del Proyecto bilateral de Cooperación científica UNLP-Univ. de Roma

denominado: "Preparación y Caracterización de nuevos materiales inorgánicos de interés en catálisis heterogénea y control ambiental". Período marzo –abril de 2013.

Convenio para la Co-tutela de Tesis de la Ing. M. A. Gallo, para optar al grado de Dr. en Ingeniería de la Fac. de Ing. UNLP y Dr. en Ciencias Químicas en la Univ. de Roma "La Sapienza". Dirección de la Tesis en Argentina: C. I. Cabello, Co-dirección Dr. Luís Gambaro; Co-tutela en Italia: Dr. D. Gazzoli. Celebrado en febrero de 2014, firmado por los respectivos Directores, Coordinadores del doctorado de cada Facultad y Rectores.

Acuerdo firmado para la colaboración científica entre las líneas de trabajo: "Nuevos materiales y oxi-hidro-tratamiento catalítico" del Programa de Química, Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia y la línea de investigación "Síntesis y Desarrollo de materiales de interés Catalítico" del CINDECA. Dr. E. Puello Polo y C. I. Cabello. Inicio 2012.

Coordinación de la visita realizada por la Dra. Delia Gazzoli proveniente del "Istituto per lo studio dei materiali nanostrutturati" CNR, Universidad de la Sapienza, Roma, Italia la Univ. de Roma en el marco del Proyecto bilateral de Cooperación científica CONICET-CNR "Preparación y Caracterización de nuevos materiales inorgánicos de interés en catálisis heterogénea y control ambiental". Período Abril de 2012.

Miembro del Jurado de Tesis Doctoral de la Lic. Silvia Mendieta para alcanzar el grado de Dr. en Ingeniería mención química. Tema: "Hidróxidos de Doble Capa: Síntesis, Caracterización y Aplicación como Catalizadores o Matrices de Productos de Interés Farmacéutico". Directora Dra. Mónica Crivello, Co-Director Celso Pérez, UTN Regional Córdoba, 19 de Nov. 2012.

Miembro del jurado de Tesis Doctoral de la Bqca. Luciana Naso en el tema: "Obtención y estudios de complejos de metales de transición con moléculas bioactivas. Evaluación de sus propiedades enzimáticas y biológicas in vitro" bajo la Dirección de la Dra. Patricia Williams y la Codirección del Dra. Evelina Ferrer, Fac. de Ciencias Exactas, Junio 2012, UNLP.

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.

Responsable por el CINDECA en la recepción a la delegación de la Univ. Tecnológica de Malasia en visita oficial para realizar convenios de cooperación científica en la Argentina, organizada por el CONICET, octubre de 2013.

Actuación como miembro del Banco de evaluadores del MINCyT-CONICET. Se evaluaron pedidos de promoción a la Carrera del Inv. del CONICET y Proyectos de Investigación.

Evaluación de trabajos científicos para las siguientes publicaciones periódicas: Appl. Catal. y Polyhedron.

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

Cargo docente: Profesor Adjunto ordinario desde 2009 en la Cátedra Materiales y Componentes Electrotécnicos Fac. de Ingeniería UNLP .Dedicación simple.

Participación como docente del Curso de Postgrado para la Carrera de doctorado de Ingeniería Mención Materiales, Univ. Tecnológica Nacional. Fac. Regional La Plata. Marzo de 2013: "Introducción a Arcillas, zeolitas y materiales mesoporosos ordenados como adsorbentes selectivos. Preparación, caracterización y aplicaciones tecnológicas". Temas desarrollados: "Técnicas espectroscópicas vibracionales FTIR y Raman, Aplicación a los sistemas de interés".

Estas tareas ocupan al menos el 30 % del tiempo disponible.

**20. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TÍTULOS ANTERIORES.** *Bajo este punto se indicará todo lo que se considere de interés para la evaluación de la tarea cumplida en el período.*

Miembro del Consejo Científico del CINDECA desde agosto 2011 hasta la fecha.

**21. TÍTULO Y PLAN DE TRABAJO A REALIZAR EN EL PROXIMO PERIODO.** *Desarrollar en no más de 3 páginas. Si corresponde, explicita la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.*

"Preparación y caracterización de nuevos materiales por modificación e interacción química de sistemas oxídicos sintéticos y naturales para el reemplazo de insumos importados en catálisis y otras aplicaciones"

Objetivos: El proyecto de tipo interdisciplinario está dirigido a la preparación, caracterización y evaluación de materiales estructuralmente avanzados a base de sistemas oxídicos sintéticos (heteropolimetallatos) y especies naturales (alúmino-silicatos y minerales metalíferos) los que podrán desarrollarse por modificación química o por interacción superficial entre ellos para ser aplicados en procesos catalíticos, control ambiental y electrotécnica. La caracterización y evaluación se realizará por diferentes técnicas de análisis físico y/o químico como estructurales, espectroscópicas, térmicas, eléctricas, magnéticas, tests catalíticos eco-ambientales y biomedicinales etc. de acuerdo a las características intrínsecas del material.

Plan de trabajo

-El presente Plan incluye los planes correspondientes a dos tesis doctorales en ejecución. Se llevará a cabo a partir del siguiente orden de acuerdo a los objetivos y metodología propuestos:

1-Actualización bibliográfica del estado del arte y comienzo de la realización de experiencias en la selección e identificación de materiales naturales.

2-Selección y preparación del material a estudiar.

-Síntesis de heteropolianiones simples o complejos.

-Selección del material mineral (metalífero o alúmino-silicatos: arcillas, zeolitas, caolinitas, tierras de diatomeas y cenizas volcánicas).

-Modificación química de los minerales: Por pilareado (PILCs); por uso de surfactantes neutros y silíceos TEOS (PCHs); por funcionalización de las superficies de PILCs y PCHs con surfactantes catiónicos.

-Preparación de productos de interacción superficial: Procesos de adsorción por impregnación en equilibrio de los materiales a base de soportes convencionales o

modificados: Aluminas, sílices y aluminosilicatos PILC y/o PCH con soluciones acuosas de diferentes heteropolianiones.

3- Caracterización de las especies originales y preparadas.

- Por técnicas básicas estructurales y fisicoquímicas como DRX, FTIR, Microscopía electrónica de barrido, Termo-analíticas gravimétricas y en distintas atmósferas, (TGA-DTA, TPR); Absorción atómica, Texturales (área BET y porosimetría), etc. a disposición en nuestra universidad.

- Por técnicas no disponibles en nuestra Universidad: <sup>27</sup>Al Resonancia Magnética Nuclear, Raman Microprobe, Foteoelectrónica de Superficie etc., disponibles en Universidades del exterior con las que se mantiene colaboración.

- Estudio de la hidroadsorción de los materiales a base de aluminas, sílices y aluminosilicatos originales y modificados destinados a distintas aplicaciones por el método de Speckle Laser dinámico disponible en el Ciop (La Plata).

- Estudio de la interacción de HPOMs con soportes convencionales y naturales alternativos para su comparación.

- En relación a HPOMs sintéticos, se continuarán los ensayos biomedicinales en células cancerígenas humanas a fin de probar su capacidad antitumoral en colaboración con la Cátedra de Bioquímica Patológica de la Fac. de Ciencias Exactas, UNLP.

- Estudio del proceso de preparación de catalizadores y soportes según las necesidades, 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.

4- Evaluación de los materiales

---

### **Condiciones de la presentación:**

- A. El Informe Científico deberá presentarse dentro de una carpeta, con la documentación abrochada y en cuyo rótulo figure el Apellido y Nombre del Investigador, la que deberá incluir:
- Una copia en papel A-4 (puntos 1 al 21).
  - Las copias de publicaciones y toda otra documentación respaldatoria, en otra carpeta o caja, en cuyo rótulo se consignará el apellido y nombres del investigador y la leyenda "Informe Científico Período ....."
  - Informe del Director de tareas (en los casos que corresponda), en sobre cerrado.
- B. Envío por correo electrónico:
- Se deberá remitir por correo electrónico a la siguiente dirección: [ininvest@cic.gba.gob.ar](mailto:ininvest@cic.gba.gob.ar) (puntos 1 al 21), en formato .doc zipeado, configurado para papel A-4 y libre de virus.
  - En el mismo correo electrónico referido en el punto a), se deberá incluir como un segundo documento un currículum resumido (no más de dos páginas A4), consignando apellido y nombres, disciplina de investigación, trabajos publicados en el período informado (con las direcciones de Internet de las respectivas revistas) y un resumen del proyecto de investigación en no más de 250 palabras, incluyendo palabras clave.
- C. Sistema SIBIPA:
- Se deberá peticionar el informe en la modalidad on line, desde el sitio web de la CIC, sistema SIBIPA (ver instructivo).

---

**Nota:** El Investigador que desee ser considerado a los fines de una promoción, deberá solicitarlo en el formulario correspondiente, en los períodos que se establezcan en los cronogramas anuales.