

Vol. 106 N°1

ISSN 2545-8655

**ANNALES DE LA  
ASOCIACIÓN QUÍMICA  
ARGENTINA**

Enero-Junio 2019



# Anales de la Asociación Química Argentina

*Editada desde 1913*

## **Editora Invitada**

Dra. Mónica Casella

## **Comité Editorial Invitado**

Dra. Laura Briand  
Dr. Jorge E. Sambeth  
Dr. Francisco Pompeo  
Dr. Marco Ocsachoque  
Bib. Lidia Ibañez

## **Editora en Jefe**

Dra. Susana Larrondo

## **Co-Editora**

Dra. Noemí E. Walsoe de Reca

## **Comité Editorial**

Dra. Alicia Fernández Cirelli  
Dra. Alicia B. Pomilio  
Dr. Angel Alonso  
Dr. Alberto L. Capparelli  
Dr. Eduardo A. Castro  
Dra. Norma B. D'Accorso  
Dr. Arturo Vitale

## **Comité Académico Asesor**

Dra. Marta Litter (CNEA) – Dr. Gustavo Romanelli (CINDECA) – Dra. Alicia Penissi (IHEM)  
Dr. Carlos O. Della Védova (CEQUINOR) – Dr. Roberto J. J. Williams (INTEMA)  
Dra. Rosa Erra-Balsells (CIHIDECAR) – Prof. Rolando A. Spanevello (IQUIR)  
Dra. Aida Ben Altabef (INQUINOVA) – Dr. Jose Luis Crudo (CNEA)

## **Comité Científico Internacional**

Prof. Sylvio Canuto (Brazil) - Prof. Juan M. Diez Tascón (Spain)  
Prof. José Elguero (Spain) Prof. Ivan Gutman (Serbia) - Prof. Arsenio Muñoz de la Peña (Spain)  
Prof. Emeritus Francisco Tomás Vert (Spain)

## **Asistente Editorial**

Lic. Cristina E. Corbellani  
e-mail: [anales.aqa@gmail.com](mailto:anales.aqa@gmail.com)  
Registro de Propiedad Intelectual N° 164.756

## **Asociación Química Argentina**

Sánchez de Bustamante 1749, 1425 Buenos Aires, Argentina  
TE/FAX: 54-11-4822-4886  
<http://www.aqa.org.ar>

## Contenido

Vol. 106 N°1, Enero-Junio de 2019

Editorial..... pp. *i*

### Trabajos Regulares

Investigación de sitios ácidos del heteropoliácido de Wells Dawson por adsorción de piridina..... pp. 1- 7  
*Silvana R. Matkovic, Marta Bosco, Sebastián E. Collins, Laura E. Briand*

Encapsulación de biocida comercial para formulación de pinturas de larga duración..... pp. 8-15  
*Lucas E. Mardones, María S. Legnoverde, Andrea M. Pereyra, Elena I. Basaldella*

Lipasa B de *Candida antarctica* inmovilizada sobre SiO<sub>2</sub> nanoestructurado aplicada en la esterificación enantioselectiva de ibuprofeno ..... pp. 16-28  
*Carlos R. Llerena Suster, Matías E. Díaz Merino, Susana Morcelle del Valle, Laura E. Briand*

Síntesis multicomponente de dihidropirimidinonas (DHPMS) a partir de derivados de furfural catalizada por H<sub>14</sub>NaP<sub>5</sub>W<sub>29</sub>MoO<sub>110</sub>@SiO<sub>2</sub> ..... pp. 29-39  
*Omar M. Portilla Zúñiga, Gustavo P. Romanelli, Ángel G. Sathicq*

Ácido tungstofosfórico inmovilizado en sílice mesoporosa ordenada para su aplicación en catálisis heterogénea ..... pp. 40-46  
*Dolores Morales, Gustavo P. Romanelli, Luis R. Pizzio*

Preparación, caracterización y evaluación de la actividad catalítica en reacciones de oxidación de sulfuros, del ácido fosfomolibdico incluido en un soporte mixto de sílice y alúmina..... pp. 47-55  
*María B. Colombo Migliorero, Valeria Palermo, Gustavo P. Romanelli, Patricia G. Vázquez*

Aplicación de la lipasa b de *Candida antarctica* inmovilizada sobre quitosano a la resolución cinética de R/S-ibuprofeno ..... pp. 56-69  
*Carla José, Laura E. Briand*

Transesterification of soybean oil with methanol on alumina-supported CaO catalysts modified with MgO or ZnO..... pp. 70-86  
*Marisa B. Navas, José F. Ruggera, Mónica L. Casella*

Síntesis de acetilderivados de 3-metilindol usando catalizadores eco-compatibles..... pp. 87-94  
*Leticia J. Méndez, Ileana D. Lick, Alicia S. Cánepa*

Remoción de Cd<sup>+2</sup> utilizando materiales ricos en zeolita A obtenidos a partir de residuos industriales..... pp. 95-103  
*Maximiliano R. Gonzalez, Jorge D. Monzón, Andrea M. Pereyra, Elena I. Basaldella*

Síntesis de heterociclos mediante nanopartículas de sílice mesoporosa modificadas con ácido tungstofosfórico .....	pp. 104-110
<i>Alexis A. Sosa, Gustavo P. Romanelli, Luis R. Pizzio</i>	
Particulate matter combustion. Cordierite-supported potassium nitrate catalysts modified with transition metal oxides.....	pp. 111-127
<i>María S. Leguizamón Aparicio, Maia Montaña, María L. Ruiz, Sandra M. Mosconi, Juan J. Musci, Marco A. Ocsachoque, Mónica L. Casella, Ileana D. Lick</i>	
Estimación del perfil radial de velocidad axial en lechos fijos de baja relación DT/DP.....	pp. 128-153
<i>Carlos D. Luzi, Néstor J. Mariani, 2, Oscar M. Martínez, Guillermo F. Barreto</i>	

## EDITORIAL

La presente edición de los Anales de la AQA reúne varios de los trabajos científico-tecnológicos presentados en el marco de las IV Jornadas en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” llevadas a cabo los días 25 y 26 de septiembre de 2017 en la ciudad de La Plata (BA). Las Jornadas en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” se iniciaron en el año 2011 y se realizan cada dos años en el Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA).

Estas jornadas se desarrollan durante dos días en nuestro Centro y en ellas los becarios y jóvenes investigadores presentan el estado de avance de las líneas de investigación en las que participan.

Las temáticas abordadas que dieron lugar al presente número especial de los Anales de la AQA, involucran desarrollos en Química Fina, Química Orgánica; Procesos Catalíticos relacionados con la Industria Petroquímica, Reactores Catalíticos, Eliminación de Contaminantes; Síntesis, Desarrollo y Caracterización de Materiales; Biocatálisis y Tecnología de las Biotransformaciones; Energías Alternativas.

Como Editora Invitada deseo expresar mi profunda gratitud al Comité Editorial por su dedicación para la elaboración de este número especial, a los autores que contribuyeron con sus trabajos y a los revisores por sus consejos constructivos para la mejora de las presentaciones. Finalmente, un agradecimiento especial a la Editora en Jefe de los Anales de la AQA, Prof. Dra. Susana A. Larrondo por apoyarnos en la publicación de este número especial.

*Dra. Mónica L. Casella*

*Directora del CINDECA*

*Editora Invitada*

*Comité Editorial: Dra. Laura E. Briand  
Dr. Jorge E. Sambeth  
Dr. Francisco Pompeo  
Dr. Marco Ocsachoque  
Bib. Lidia Ibañez*





## INVESTIGACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS DEL HETEROPOLIÁCIDO DE WELLS DAWSON POR ADSORCIÓN DE PIRIDINA

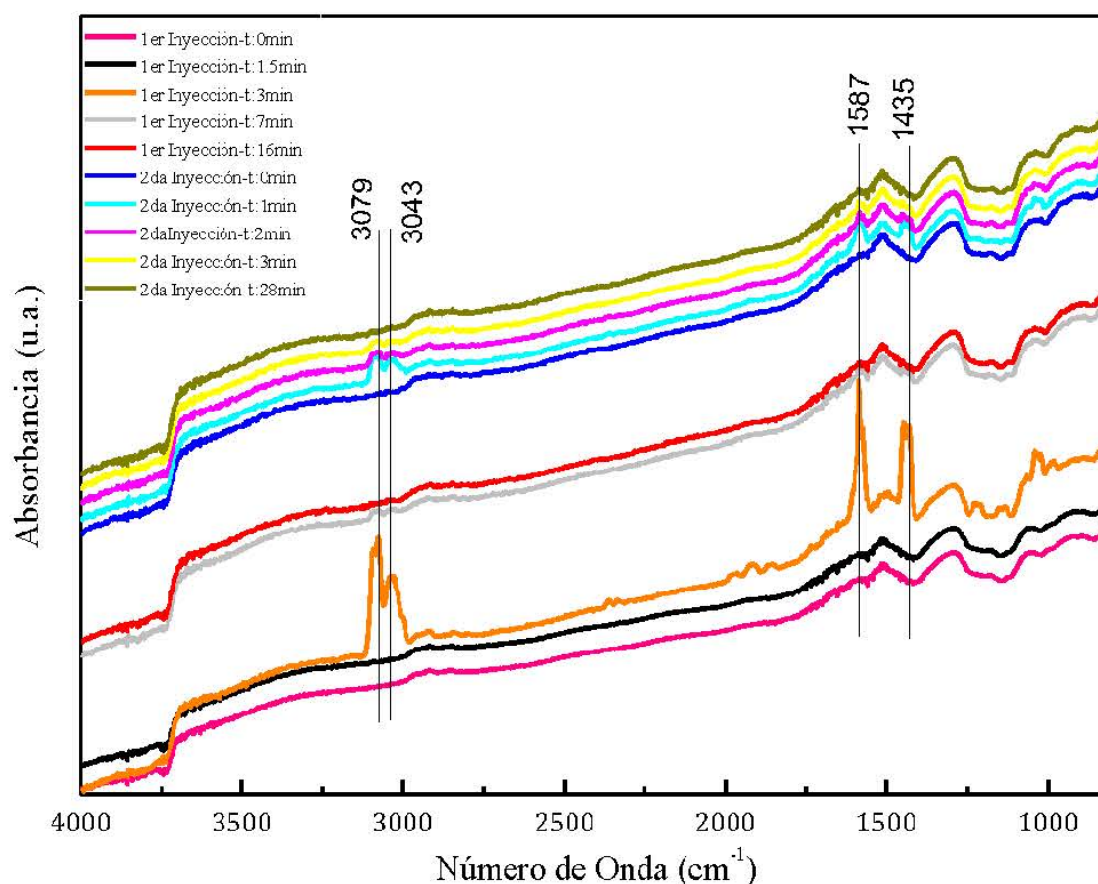
Silvana R. Matkovic<sup>1\*</sup>, Marta Bosco<sup>2</sup>, Sebastián E. Collins<sup>2</sup>, Laura E. Briand<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas – Dr. Jorge J. Ronco CINDECA-CCT La Plata-CONICET. Calle 47 No 257, B1900AJK, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup> Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (UNL-CONICET). Güemes 3450, S3000GLN, Santa Fe, Argentina.

\* Autor Corresponsal: matkovic@quimica.unlp.edu.ar Tel. 54 221 4 211353/21071

### Resumen Gráfico



Espectros IR in situ del  $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 13H_2O$  durante las inyecciones de piridina a temperatura ambiente en flujo de  $N_2$  a  $60ml \cdot min^{-1}$

## Resumen

El objetivo de esta investigación fue estudiar la interacción de la piridina con el ácido fosfotúngstico de Wells Dawson  $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 13H_2O$  másico con el fin de determinar la naturaleza y número de sitios ácidos Brønsted y Lewis presentes en el mismo. Este estudio se realizó mediante la técnica de quimisorción de piridina a temperatura ambiente y análisis por espectroscopia infrarroja *in situ* de la evolución de la interacción entre la molécula sonda y el material. La evidencia experimental permitió concluir que la compresión del heteropoliácido fosfotúngstico durante la preparación de una pastilla auto-soportada como también la baja superficie específica del material inhiben la adsorción de la molécula sonda.

## Abstract

This contribution investigates the interaction between pyridine and bulk phosphotungstic Wells Dawson heteropolyacid  $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 13H_2O$  in order to determine the nature and number of both Lewis and Brønsted acid sites. This study was performed through the chemisorption of pyridine at R.T. followed by the continuous analysis of the material with *in situ* infrared spectroscopy. The results allowed to conclude that the compression of the material during the preparation of the self-supported wafer and the low surface area of the heteropolyacid inhibit the adsorption of the molecular probe.

*Palabras clave:* HPA, Wells Dawson, heteropoliácido, piridina, sitios ácidos.

*Keywords:* HPA, Wells Dawson, heteropolyacid, pyridine, acid sites.





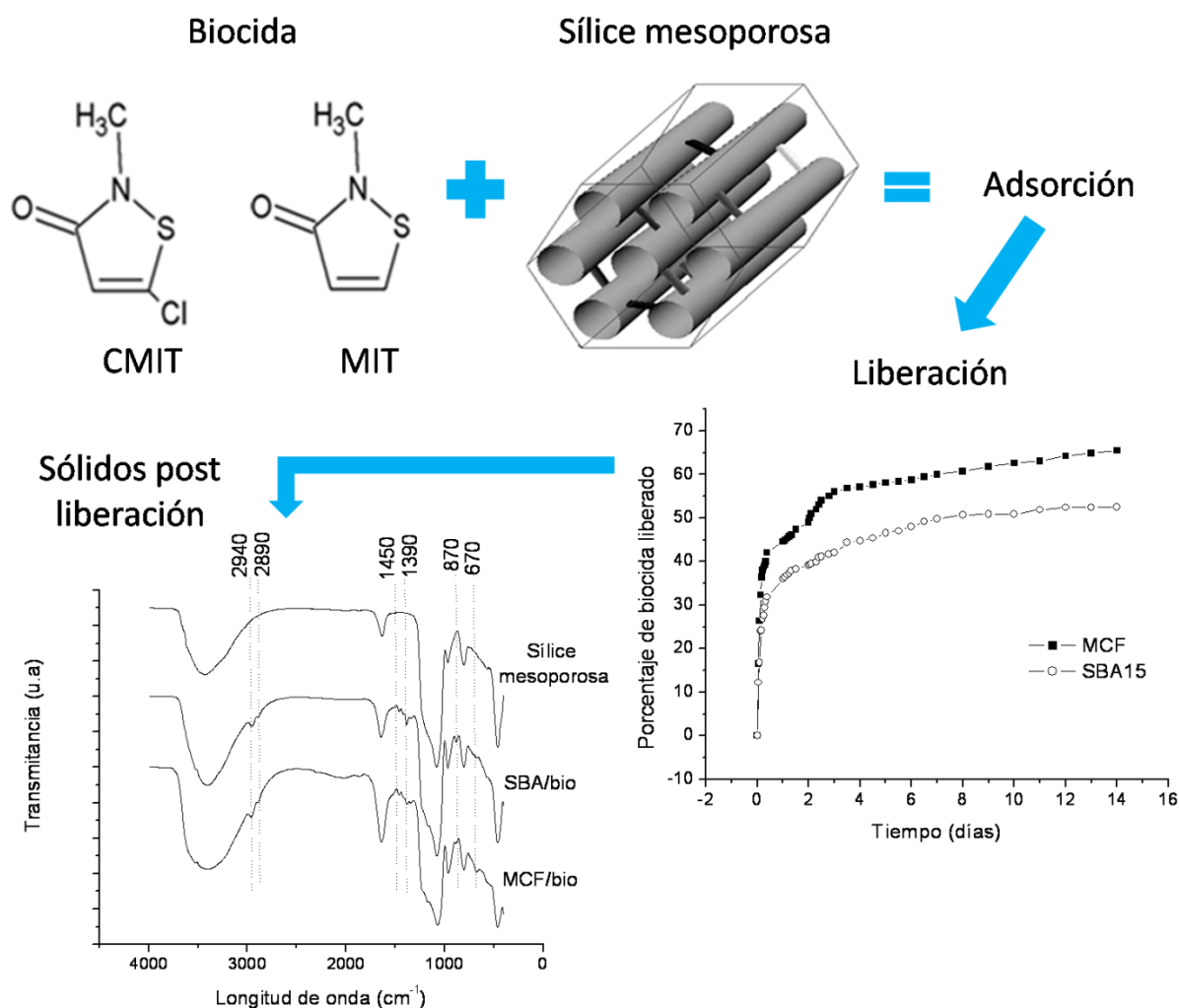
## ENCAPSULACIÓN DE BIOCIDA COMERCIAL PARA FORMULACIÓN DE PINTURAS DE LARGA DURACIÓN.

Lucas E. Mardones <sup>1\*</sup>, María S. Legoverde<sup>1</sup>, Andrea M. Pereyra<sup>1</sup>, Elena I. Basaldella<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata – CONICET Calle 47N° 257, B1900AJK La Plata, Argentina.

\*Autor Corresponsal: lucasmardones@hotmail.com

### Resumen Gráfico



### Resumen

En este trabajo se estudió la liberación de un biocida comercial (CMIT/MIT) encapsulado en dos tipos de matrices porosas: sílice mesoporosa ordenada (SBA-15) y esponjas síliceas mesocelulares (MCF). Dicho biocida es generalmente utilizado para la preservación de pinturas y está compuesto por una

mezcla de isotiazolinonas (CMIT/MIT: 3/1 en peso). Se observó que el biocida puede encapsularse en ambas matrices sin sufrir daño estructural.

Los ensayos de liberación en medio acuoso indicaron que la concentración de CMIT/MIT en el lixiviado depende de la disposición estructural del material silíceo, obteniéndose valores más bajos al utilizar la matriz ordenada. Las sílices que presentan desorden estructural parecen ser las matrices más efectivas para la liberación rápida, mientras que las matrices ordenadas son más adecuadas para lograr una desorción gradual del biocida. Los resultados mostraron que la incorporación de CMIT/MIT en matrices inertes podría ser ventajosa debido a que permitiría mantener una liberación continua, preservando su actividad biocida. El compuesto biocida puede liberarse reduciendo los riesgos ambientales y humanos, mejorando la calidad de los productos.

### **Abstract**

In this work, it was studied the release of a commercial biocide (CMIT/MIT) encapsulated in two types of porous matrices: ordered mesoporous silica (SBA-15) and mesocellular siliceous foams (MCF). The CMIT/MIT is generally used for preservation of paints and is composed of a mixture of isothiazolinones (CMIT/MIT: 3/1 by weight). It was observed that the biocide can be encapsulated in both matrices without cause structural damage.

The release assays in aqueous media indicated that the concentration of CMIT/MIT in the leachate depends on the structural arrangement of siliceous material, obtaining lower values when ordered matrices were used. Silicas with structural disorder appear to be the most effective matrices for fast release, while ordered matrices are more suitable to achieve gradual desorption of the biocide. The results showed that the incorporation of CMIT/MIT into inert matrices could be advantageous because it would allow to maintain a continuous release, preserving its biocidal activity. The biocidal compound can be released reducing environmental and human risks, improving the quality of the products.

*Palabras claves: SBA-15, MCF, adsorción, liberación controlada, isotiazolinonas.*

*Keywords: SBA-15, MCF, adsorption, controlled release, isothiazolinones.*



Anales de la  
Asociación  
Química Argentina

## LIPASA B DE *CANDIDA ANTARCTICA* INMOVILIZADA SOBRE $\text{SiO}_2$ NANOESTRUCTURADO APLICADA EN LA ESTERIFICACIÓN ENANTIOSELECTIVA DE IBUPROFENO

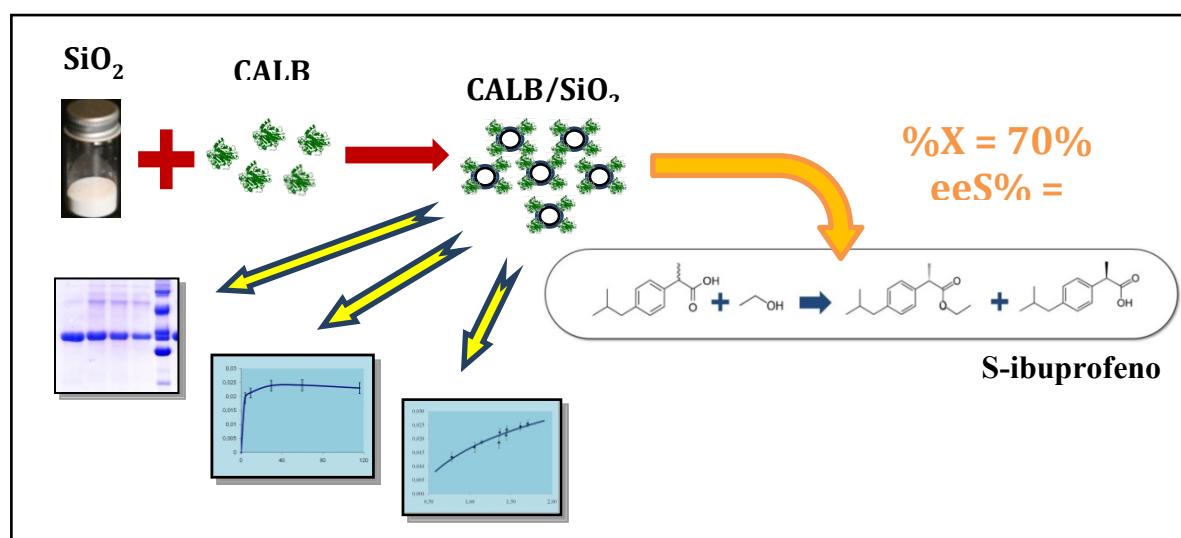
Carlos R. Llerena Suster<sup>1,2,\*</sup>, Matías E. Díaz Merino<sup>1</sup>, Susana Morcelle del Valle<sup>1</sup>,  
Laura E. Briand<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación de Proteínas Vegetales (CIPROVE), Depto. de Cs. Biológicas, Fac. Cs. Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina;

<sup>2</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas –Dr Jorge J. Ronco CINDECA-CCT La Plata-CONICET, La Plata, Argentina.

\* Autor Corresponsal: cllerena@quimica.unlp.edu.ar

### Resumen Gráfico



## Resumen

En el presente trabajo se prepararon biocatalizadores por adsorción simple de la lipasa B de *Candida antarctica* (CALB) sobre dióxido de silicio nanoestructurado que se aplicaron en la resolución cinética enzimática de ibuprofeno racémico.

Se estudió la cinética de inmovilización y la isoterma de adsorción de la lipasa a partir de distintas soluciones de un extracto crudo. El límite máximo de dispersión de la proteína sobre el óxido es de  $0,025\mu\text{moles}/\text{m}^2$  (25mg cada 100mg de soporte) y se obtuvo en menos de 30 minutos de inmovilización. Mediante electroforesis desnaturalizante, se determinó que existió una adsorción selectiva de la CALB con respecto a otras proteínas del extracto enzimático.

Los biocatalizadores se utilizaron para esterificar ibuprofeno con etanol en isooctano como co-solvente. Se alcanzó un 70% de conversión a las 24 hs. con 58% de exceso enantiomérico hacia el S-ibuprofeno.

Los ensayos de estabilidad mostraron que los biocatalizadores sólo perdieron entre 7 y 25% de su actividad después de más de siete meses de almacenamiento a 4°C. Los biocatalizadores con mayor carga enzimática resultaron ser los más estables.

## Abstract

This investigation presents the synthesis of biocatalysts based on the lipase B of *Candida antarctica* CALB adsorbed on nanostructured silica oxide and their application of the kinetic resolution of racemic ibuprofen.

The kinetic of the immobilization and the isotherm of adsorption were studied. The maximum dispersion limit of the protein onto the oxide support was  $0,025\mu\text{moles}/\text{m}^2$  (25mg per 100mg of support) and was achieved in 30min of immobilization. The studies by SDS-PAGE indicated that CALB was selectively adsorbed onto the SiO<sub>2</sub> support.

The biocatalysts were used in the esterification of ibuprofen with ethanol with isooctane as cosolvent. The conversion of ibuprofen reached up to 70% at 24 hours of reaction with 58% of enantiomeric excess towards de S-ibuprofen.

The stability assays showed that the biocatalysts only lost between 7 and 25% of their activity after more than seven months of storage at 4°C. Those biocatalysts with a protein loading higher than 21 mg onto 100mg of support were the most stable ones.

*Palabras claves:* Lipasa B de *Candida antarctica*, dióxido de silicio, resolución cinética, ibuprofeno

*Keywords:* *Candida antarctica* lipase B, silicon dioxide, kinetic resolution, ibuprofen



## SÍNTESIS MULTICOMPONENTE DE DIHIDROPIRIMIDINONAS (DHPMS) A PARTIR DE DERIVADOS DE FURFURAL CATALIZADA POR $H_{14}NaP_5W_{29}MoO_{110}@SiO_2$

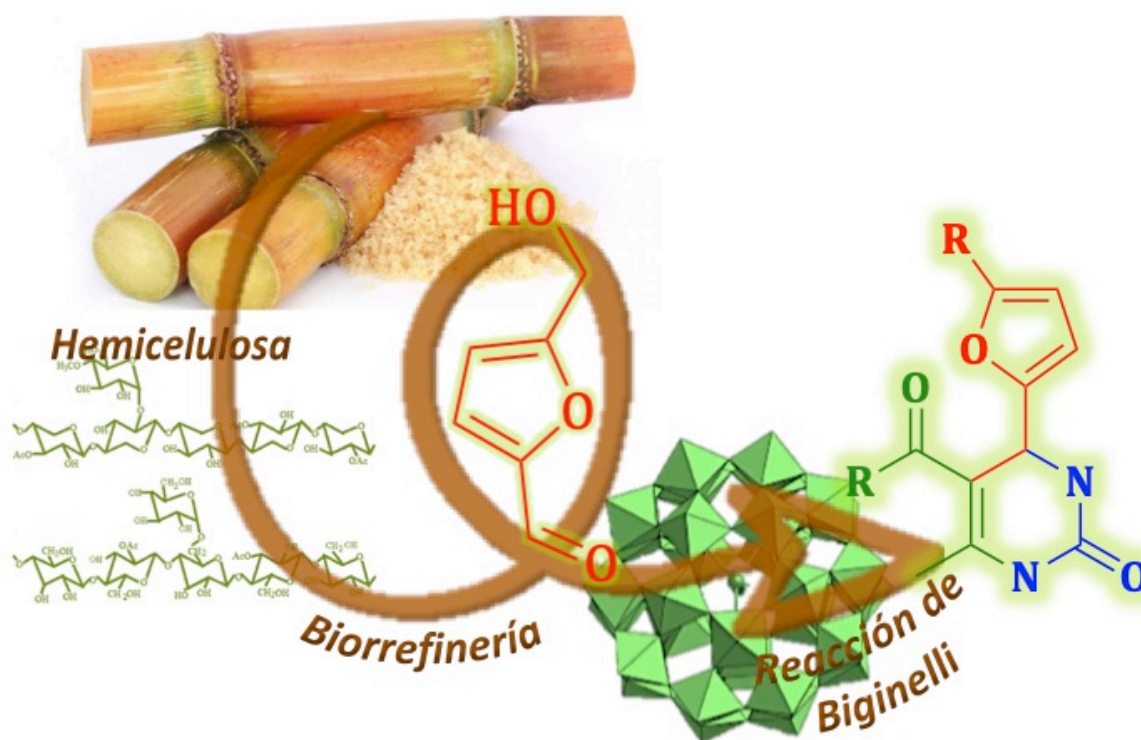
Omar M. Portilla Zúñiga<sup>1\*</sup>, Gustavo P. Romanelli<sup>1,2\*</sup>, Ángel G. Sathicq<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA).  
Calle 47 N° 257, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina

<sup>2</sup> Cátedra de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Nacional  
de La Plata. Diagonal 113 N° 469 esquina 117, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina

\* Autor Corresponsal: ommipz@gmail.com ; gpr@quimica.unlp.edu.ar

### Resumen Gráfico



### Resumen

Las dihidropirimidinonas (DHPMS) son compuestos orgánicos que han mostrado ser biológicamente activos. Por tal razón es importante el estudio de su preparación por metodologías más eficientes. En este trabajo se desarrolló un método eficiente, práctico y con alto rendimiento para la síntesis de DHPMS siguiendo una metodología libre de disolvente mediante el uso como catalizador del ácido de Preyssler ( $H_{14}NaP_5W_{29}MoO_{110}$ ) encapsulado en una red de sílice. Las DHPMS se obtienen siguiendo la metodología de Biginelli, usando como material de partida furfural y 5-metilfurfural dos derivados de biomasa. El catalizador estudiado es reutilizable, limpio e insoluble en solventes orgánicos. El proceso

cuenta con una alta economía atómica y un corto tiempo de reacción en comparación a los procesos desarrollados con otros heteropoliácidos. Todos los productos obtenidos fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas clásicas.

### **Abstract**

Dihydropyrimidinones are organic compounds with biological activity. For this reason, it is important to study their preparation for efficient methodologies. In this work we developed an efficient, practical and high performance method for the synthesis of DHPMS following a solvent-free methodology using Preyssler acid ( $H_{14}NaP_5W_{29}MoO_{110}$ ) encapsulated in a silica framework as catalyst. The DHPMS are obtained following the Biginelli methodology, using two biomass derivatives as starting material (furfural and 5-methylfurfural). The catalyst studied is reusable, clean and insoluble in organic solvents. The process has a high atomic economy and a short reaction time compared to the processes developed with other heteropolyacids. All the products obtained were characterized by classical spectroscopic techniques.

*Palabras Clave: Dihidropirimidinonas, Heteropoliácidos, Síntesis eco-compatible.*

*Keywords: Dihydropyrimidinones, Heteropolyacids, eco-compatible synthesis.*



Anales de la  
Asociación  
Química Argentina

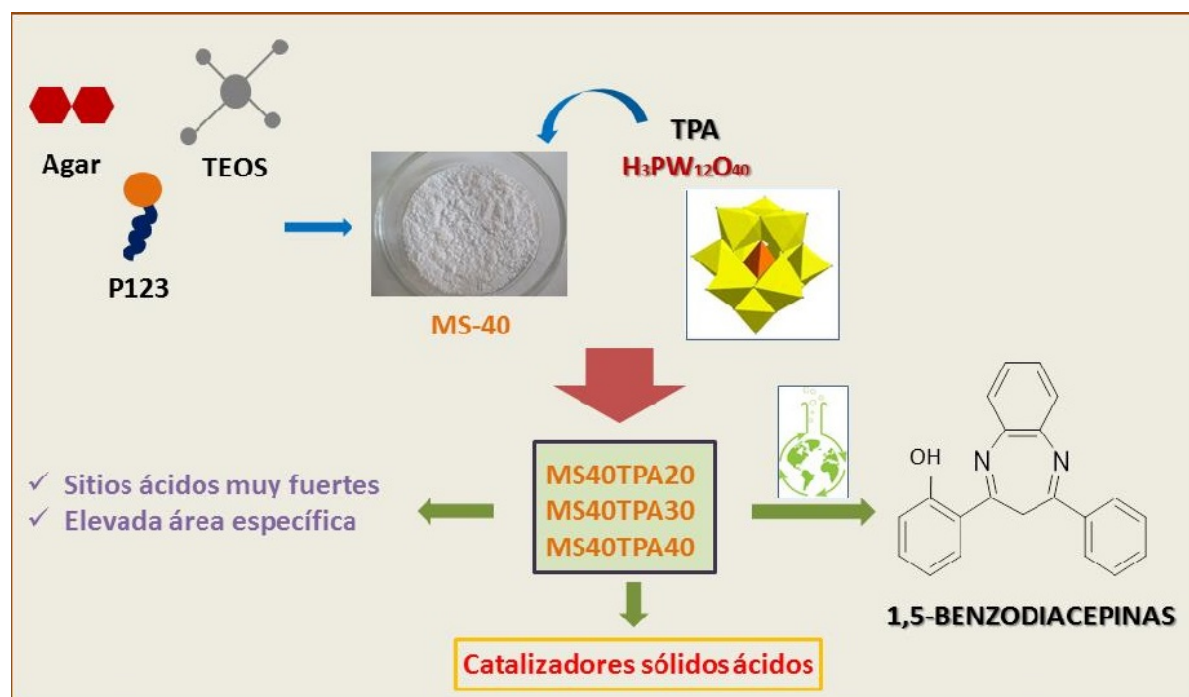
## ÁCIDO TUNGSTOFOSFÓRICO INMOVILIZADO EN SÍLICE MESOPOROSA ORDENADA PARA SU APLICACIÓN EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Dolores Morales<sup>1\*</sup>, Gustavo P. Romanelli<sup>1</sup>, Luis R. Pizzio<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA, CCT-La Plata-CONICET), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Calle 47 N° 257 La Plata (1900)

\*Autor Corresponsal: [mdmorales@quimica.unlp.edu.ar](mailto:mdmorales@quimica.unlp.edu.ar)

### Resumen Gráfico



### Resumen

Se sintetizó sílice mesoporosa con estructura ordenada empleando Pluronic P123 como formador de poro, tetraetilortosilicato (TEOS) como alcóxido precursor y un volumen variable de solución de agar al 0,5 % p/p. Los materiales se caracterizaron mediante BET, FT-IR, titulación potenciométrica con n-butilamina, DRX y SAXS, exhibiendo excelentes propiedades texturales

para su empleo como soporte de heteropoliácidos. La caracterización de los materiales resultantes de la inmovilización del ácido tungstofosfórico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ , TPA) en el soporte, mostró que la estructura Keggin de dicho ácido se encuentra presente en el material sintetizado y que los mismos presentan una alta acidez. Por este motivo, resultan potencialmente adecuados para su aplicación en reacciones de síntesis orgánica de tipo one-pot.

#### **Abstract**

Mesoporous silica with an ordered structure was synthesized, using Pluronic P123 as a template, tetraethylorthosilicate (TEOS) as alkoxide precursor and a variable volume of 0.5% p/p aqueous agar solution. The materials were characterized by BET, FT-IR, potentiometric titration with n-butylamine, XRD and SAXS. They showed excellent textural properties for their use as heteropolyacid support. The characterization of the materials obtained from the immobilization of tungstophosphoric acid ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) showed that the Keggin structure is present in the synthesized material and that they have a high acidity. Thus, the prepared catalysts are potentially suitable for their application in one-pot organic synthesis reactions.

*Palabras Clave: sílice mesoporosa, estructura ordenada, ácido tungstofosfórico, caracterización, 1,5- benzodiazepinas.*

*Keywords: mesoporous silica, ordered structure, tungstophosphoric acid, characterization, 1,5-benzodiazepines.*





Anales de la  
Asociación  
Química Argentina

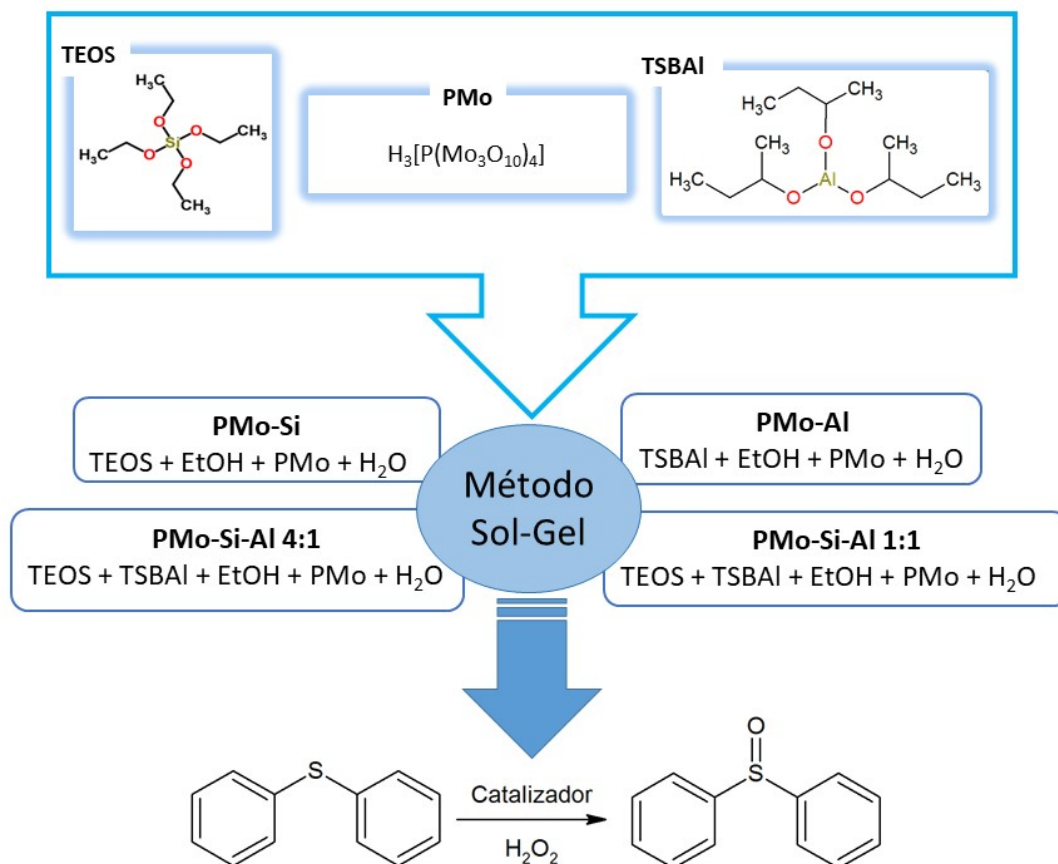
## PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN REACCIONES DE OXIDACIÓN DE SULFUROS, DEL ÁCIDO FOSFOMOLÍBDICO INCLUIDO EN UN SOPORTE MIXTO DE SÍLICE Y ALÚMINA

María B. Colombo Migliorero<sup>1\*</sup>, Valeria Palermo<sup>1</sup>, Gustavo P. Romanelli<sup>1</sup>,  
Patricia G. Vázquez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA-CCT-CONICET), Universidad Nacional de La Plata, calle 47 N° 257, B1900AJK, La Plata, Argentina.

\*Autor Corresponsal: [mbmigliorero@quimica.unlp.edu.ar](mailto:mbmigliorero@quimica.unlp.edu.ar)

### Resumen Gráfico



### Resumen

En este trabajo se reporta la preparación de materiales a base de sílice y alúmina en los cuales se realizó la inclusión del ácido fosfomolíbdico, con estructura primaria tipo Keggin, como fase activa, para su aplicación como catalizadores heterogéneos en la oxidación selectiva de sulfuros.

En nuestro grupo de trabajo se utilizan desde hace mucho tiempo compuestos de la familia de los heteropoliácidos (HPAs), como catalizadores en diversas reacciones de síntesis orgánica, debido a sus propiedades red-ox y su alta fuerza ácida. Estudios anteriores demuestran que al incluir el HPA en una matriz de alúmina se produce un aumento en su actividad catalítica (dependiendo de la reacción), debido a la interacción HPA-OH del soporte, existiendo simultáneamente la fase primaria con la fase lacunar del HPA utilizado, en este caso uno con estructura primaria tipo Keggin. En cambio, al utilizar sílice como soporte, la estructura primaria se mantiene estable posibilitando su reutilización posterior.

Todos los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante FT-IR y titulación potenciométrica y su capacidad catalítica fue evaluada en la reacción de oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido, obteniéndose excelentes resultados de conversión y selectividad hacia el producto buscado, en condiciones de reacción amigables con el medio ambiente.

### **Abstract**

In this work we report the preparation of materials based on silica and alumina in which the inclusion of phosphomolybdic acid, with Keggin type primary structure, as an active phase was performed for its application as heterogeneous catalysts in the selective oxidation of sulfides.

In our research group, heteropolyacids (HPAs) compounds have been used for a long time as catalysts for various organic synthesis reactions, because they have a high acid strength and red-ox properties. Previous studies show that including the HPA in an alumina matrix an increase in its catalytic activity occurs (depending on the reaction) due to the interaction HPA-OH of the support, with the primary phase existing in parallel to the lacunar phase of the used HPA, in this case with Keggin type primary structure. On the other hand, by using silica as support, the primary structure remains stable, allowing its subsequent reuse.

All synthesized materials were characterized by FT-IR and potentiometric titration, and their catalytic capacity was evaluated in the selective oxidation of diphenyl sulfide to diphenyl sulfoxide. Excellent conversion and selectivity results were achieved in ecofriendly reaction conditions.

*Palabras Claves:* Catálisis heterogénea, heteropoliácido Keggin, sílice, alúmina, oxidación selectiva

*Keywords:* Heterogeneous catalysis, Keggin heteropolyacid, silica, alumina, selective oxidation



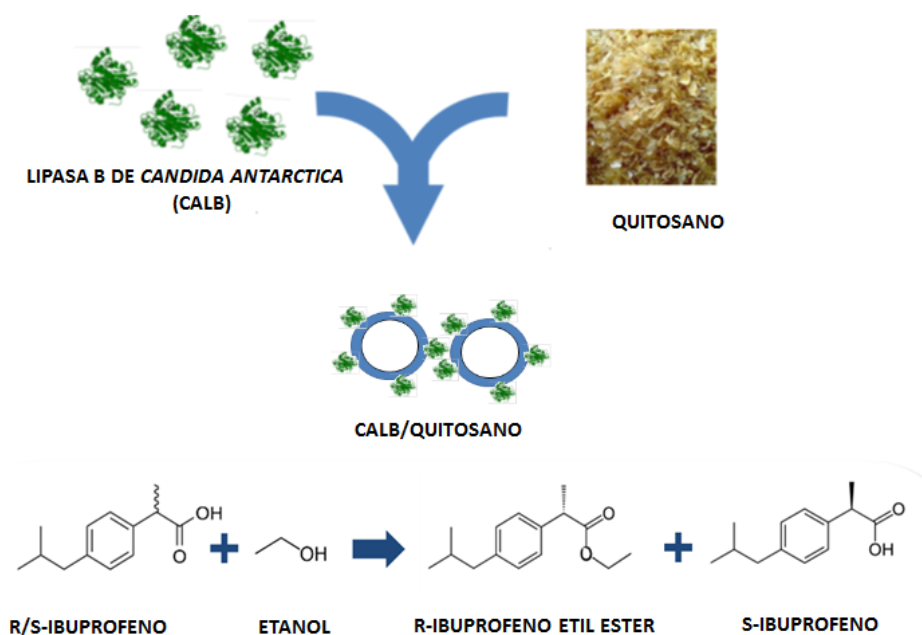
## APLICACIÓN DE LA LIPASA B DE CANDIDA ANTARCTICA INMOVILIZADA SOBRE QUITOSANO A LA RESOLUCIÓN CINÉTICA DE R/S-IBUPROFENO

Carla José<sup>1\*</sup>, Laura E. Briand<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas-Dr. Jorge J. Ronco, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, CCT La Plata, Calle 47 No 257, B1900AJK La Plata, Buenos Aires, Argentina

\*Autor Corresponsal: carlajose@quimica.unlp.edu.ar

### Resumen Gráfico



### Resumen

La presente investigación evaluó la performance catalítica de la lipasa B de *Candida antarctica* inmovilizada en quitosano aplicada a la esterificación de rac-ibuprofeno con alcoholes de cadena corta, con y sin co-solvente agregado. Se evidencia que la adsorción de CALB sobre quitosano permite obtener un catalizador activo en la resolución cinética de rac-ibuprofeno, resultando actividades específicas iguales o levemente superiores a las obtenidas con el catalizador de referencia Novozym®4345. Las mejores performances catalíticas fueron obtenidas al emplear etanol como agente nucleofílico para ambos catalizadores. Respecto a la enantioselectividad, CALB adsorbida en quitosano resultó poco selectiva en las condiciones estudiadas, aumentando la discriminación de enantiómeros en presencia de acetonitrilo, condición en la cual el S-ibuprofeno es esterificado a

mayor velocidad. Sin embargo, la actividad observada para este nuevo catalizador plantea la optimización de variables en la resolución cinética y su potencial aplicación en síntesis de prodrogas de rac-ibuprofeno.

### **Abstract**

The present investigation evaluated the catalytic performance of the lipase B of *Candida antarctica* immobilized in chitosan applied to the esterification of rac-ibuprofen with short chain alcohols, with and without added co-solvent. It is evident that the adsorption of CALB on chitosan allows to obtain an active catalyst in the kinetic resolution of rac-ibuprofen, resulting in specific activities equal or slightly higher than those obtained with the reference catalyst Novozym®4345. The best catalytic performances were obtained by using ethanol as a nucleophilic agent for both catalysts. Regarding the enantioselectivity, CALB adsorbed on chitosan was not selective in the conditions studied, increasing the discrimination of enantiomers in the presence of acetonitrile, a condition in which S-ibuprofen is esterified at a higher rate. However, the activity observed for this new catalyst raises the optimization of variables in the kinetic resolution and potential application in synthesis of rac-ibuprofen prodrugs.

*Palabras Clave: biocatálisis, enantiómeros, profenos, lipasas, enzimas inmovilizadas.*  
*Keywords: biocatalysis, enantiomers, profens, lipases, immobilized enzymes.*



Anales de la  
Asociación  
Química Argentina

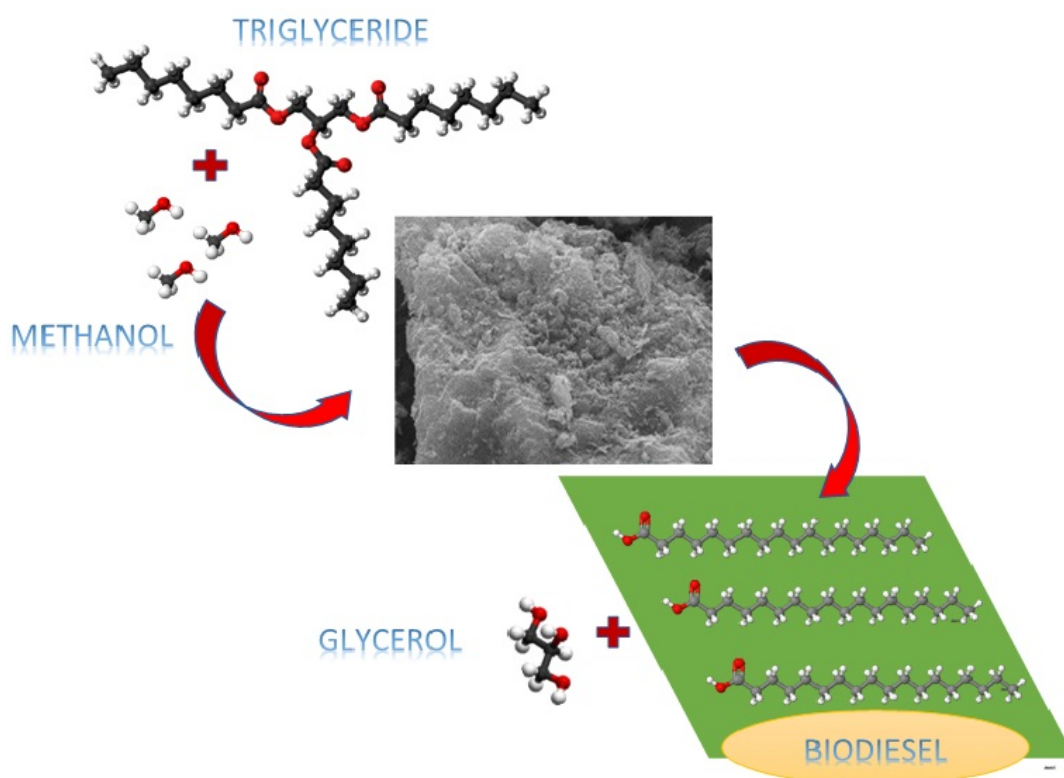
## TRANSESTERIFICATION OF SOYBEAN OIL WITH METHANOL ON ALUMINA-SUPPORTED CaO CATALYSTS MODIFIED WITH MgO OR ZnO

Marisa B. Navas<sup>1</sup>, José F. Ruggera<sup>1</sup>, Mónica L. Casella<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA)  
(CCT CONICET La Plata y Facultad de Ciencias Exactas, UNLP), calle 47 n° 257 (1900) La  
Plata, Argentina

\*Autor Corresponsal: casella@quimica.unlp.edu.ar

### Resumen Gráfico



## Resumen

Con el fin de estudiar la reacción de transesterificación de aceite de soja empleando metanol, se prepararon catalizadores de CaO, MgO y ZnO soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y mezclas en relaciones molares 0.25, 0.5, 1 y 5 entre Mg/Ca y Zn/Ca. Los catalizadores fueron caracterizados empleando difracción de rayos X, fisisorción de N<sub>2</sub> y microscopía de barrido electrónico. Los catalizadores preparados presentaron en todos los casos características de sólidos mesoporosos, de gran área superficial, exhibiendo la fase cristalina óxido. Los catalizadores mezcla de MgO y CaO exhibieron selectividades a ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) muy cercanas al 100%, aunque ninguno superó en rendimiento a FAME al catalizador puro de MgO, que presentó un máximo de 57%. Los catalizadores mezcla de ZnO y CaO de proporciones 0.25, 0.5 y 1 Zn/Ca presentaron selectividades a FAME muy cercanas al 100%, y un rendimiento a FAME máximo de 37% para el catalizador 1 Zn/Ca.

## Abstract

In order to study the transesterification reaction of soybean oil with methanol,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported CaO, MgO and ZnO catalysts were prepared, as well as mixtures of Mg/Ca and Zn/Ca having molar ratios of 0.25, 0.5, 1 and 5. The catalysts were characterized using X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> physisorption and electron scanning microscopy (SEM). The results were consistent in all the cases with mesoporous solids, with large surface areas, exhibiting the oxide crystalline phase. Mg/Ca mixed catalysts presented fatty acids methyl esters (FAME) selectivities of almost 100%. Nevertheless, no mixture exceeded the FAME yield of the pure MgO catalyst, which showed a maximum of 57%. Zn/Ca mixed catalysts of 0.25, 0.5 and 1 atomic ratios, showed FAME selectivities very close to 100%. A maximum FAME yield of 37% was obtained with the Zn/Ca catalyst having an atomic ratio of 1.

*Palabras clave: Transesterificación, aceite de soja, CaO, mezclas de óxidos, MgO, ZnO*

*Keywords: Transesterification, soybean oil, CaO, mixed oxides, MgO, ZnO*



Anales de la  
Asociación  
Química Argentina

## SÍNTESIS DE ACETILDERIVADOS DE 3-METILINDOL USANDO CATALIZADORES ECO-COMPATIBLES

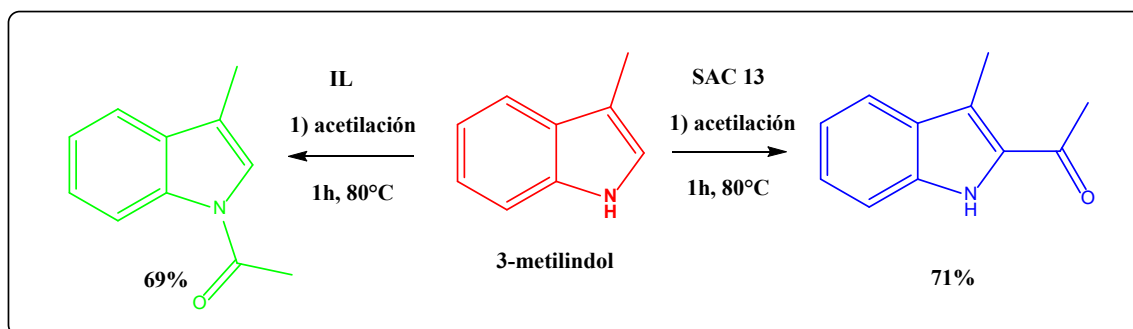
Leticia J. Méndez<sup>1\*</sup>, Ileana D. Lick<sup>1</sup>, Alicia S. Cánepa<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas – Dr. Jorge J. Ronco. CINDECA (CCT La Plata – CONICET - CIC – UNLP), Calle 47 No 257, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup> Centro de Compuestos Orgánicos-CEDECOR (UNLP), Calle 47 No 257, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

\* Autor Corresponsal: mendezl@quimica.unlp.edu.ar

### Resumen Gráfico



### Resumen

Se estudió la reacción de acilación de 3-metilindol para la obtención de derivados 2-acetil y *N*-acetil indoles, usando catalizadores homogéneos del tipo líquido iónico (TEBSA, TMBSA y Nafion sc.) y un catalizador heterogéneo como SAC 13. Los catalizadores algunos fueron obtenidos por síntesis en el Laboratorio y otros se adquirieron comercialmente. Los productos fueron obtenidos con una selectividad del 71% hacia uno de los isómeros en tiempos de reacción de 1 hora con la conversión completa del reactivo. Los mismos fueron caracterizados mediante espectroscopia de <sup>1</sup>H RMN y <sup>13</sup>C RMN. Pudo obtenerse de manera selectiva el *N*-acetil-3-metilindol y el 2-acetil-3-metilindol bajo ciertas condiciones de reacción usando un método eco-compatible.

### Abstract

The acylation reaction of 3-methylindole to obtain 2-acetyl and *N*-acetyl derivatives was studied using ionic liquids (TEBSA, TMBSA and Nafion sc.) as homogeneous catalysts and a heterogeneous catalyst such as SAC 13. Some of the catalysts used were of synthetic origin and others were purchased commercially. The products were obtained with 71% selectivity towards one of the isomers, with reaction times of 1 hour and complete conversion of the reagent. They were characterized by <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy. *N*-acetyl-3-methylindole and 2-acetyl-3-methylindole could be obtained selectively under certain reaction conditions using an eco-compatible method.

Palabras Clave: acilación, líquido iónico, SAC 13, 3-metilindol

Keywords: acylation, ionic liquid, SAC 13, 3-methylindole



Anales de la  
Asociación  
Química Argentina

## REMOCIÓN DE $\text{Cd}^{+2}$ UTILIZANDO MATERIALES RICOS EN ZEOLITA A OBTENIDOS A PARTIR DE RESIDUOS INDUSTRIALES

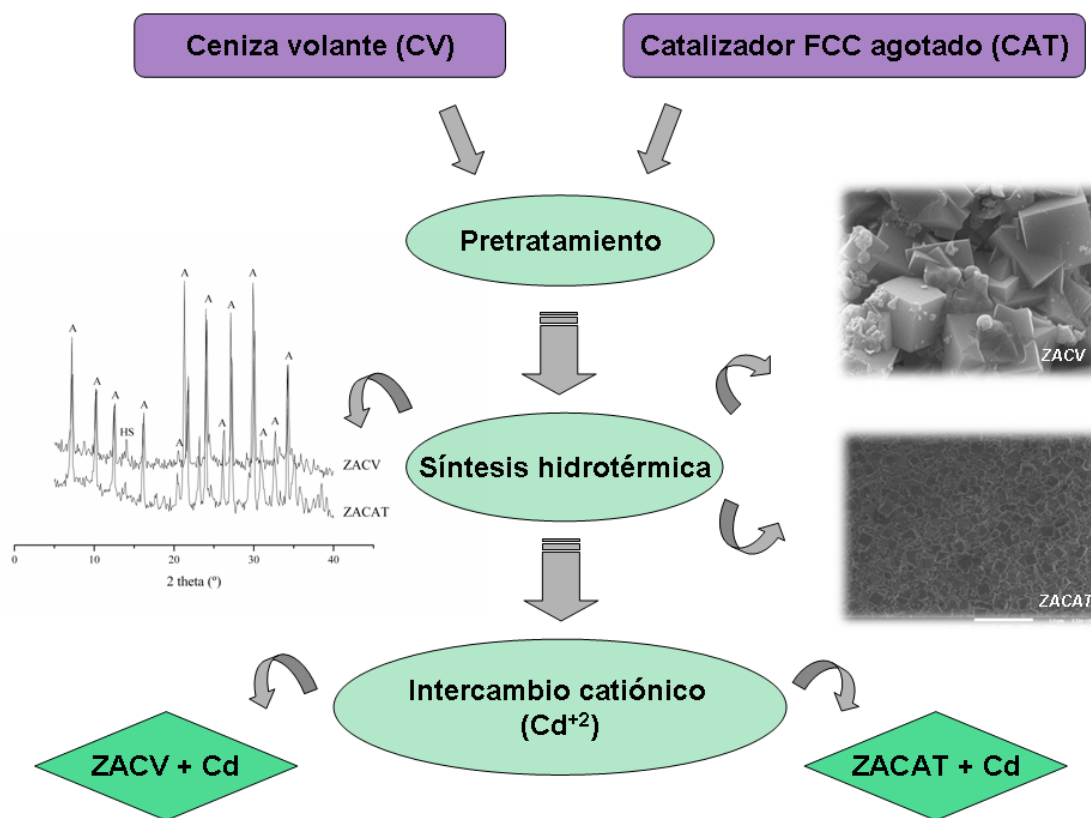
Maximiliano R. Gonzalez<sup>1</sup>, Jorge D. Monzón<sup>2</sup>, Andrea M. Pereyra<sup>1,2</sup>,  
Elena I. Basaldella<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J.J. Ronco (CINDECA)  
(CONICET-CIC-UNLP), 47 N° 257, (B1900 AJK), La Plata, Argentina.

<sup>2</sup> Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional La Plata, 60 y 124, 1900, La Plata,  
Argentina.

\* Autor Corresponsal: eib@quimica.unlp.edu.ar

### Resumen Gráfico





## Resumen

Se sintetizó zeolita A a partir de cenizas volantes y de catalizador de FCC agotado. Previamente a la síntesis se realizó un pretratamiento de fusión alcalina para mejorar la conversión de los residuos industriales en zeolita A. Los productos de la síntesis fueron caracterizados por difracción de rayos X y por microscopía electrónica de barrido. Ambas clases de sólidos ricos en zeolita A fueron empleados para la remoción de  $\text{Cd}^{+2}$  de soluciones acuosas.

Los resultados indican que para elevadas concentraciones iniciales del catión en la solución, la zeolita A obtenida a partir de cenizas volantes, presentó una mayor eficiencia de remoción. En ambos sólidos, el aumento del pH observado durante el intercambio iónico favoreció la precipitación del cadmio presente en solución, Este hecho mejoró la capacidad de eliminación del catión obteniéndose valores menores a los límites permitidos por la legislación provincial vigente.

## Abstract

Zeolite A was synthesized from fly ash and a spent FCC catalyst. Prior to the synthesis, an alkaline fusion pretreatment was carried out to improve the conversion of industrial wastes into zeolite A. The products of the synthesis were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Both types of solids rich in zeolite A were used for the removal of  $\text{Cd}^{+2}$  from aqueous solutions.

The results indicated that for high initial cation concentrations in the solution, zeolite A obtained from fly ash presented higher removal efficiency. In both solids, the increase of the pH observed during the ion exchange procedure favoured the precipitation of the cadmium present in solution. This fact improved cation removal capacity, obtaining values lower than the limits allowed by the current provincial legislation.

*Palabras clave: catalizador de FCC agotado, ceniza volante, zeolita A, remoción de  $\text{Cd}^{+2}$ .*  
*Keywords: spent FCC catalyst, fly ash, A zeolite, removal of  $\text{Cd}^{+2}$ .*



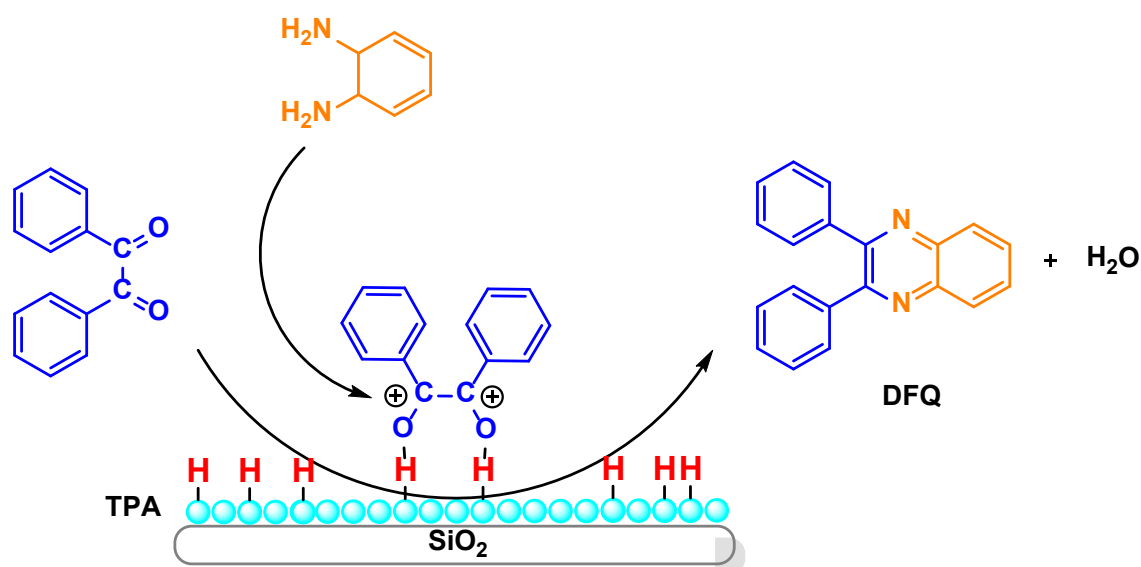
## SINTESIS DE HETEROCICLOS MEDIANTE NANOPARTICULAS DE SILICE MESOPOROSA MODIFICADAS CON ACIDO TUNGSTOFOSFORICO

Alexis A. Sosa<sup>1\*</sup>, Gustavo P. Romanelli<sup>1</sup>, Luis R. Pizzio<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J.J. Ronco (CINDECA) (CONICET-CIC-UNLP), 47 N° 257, (B1900 AJK), La Plata, Argentina.

\* Autor Corresponsal: [asosa@quimica.unlp.edu.ar](mailto:asosa@quimica.unlp.edu.ar)

### Resumen Gráfico



### Resumen

Los heterociclos están presentes en la mayoría de productos naturales bioactivos y drogas sintéticas, entre otras. Las aminas heterocíclicas son sustancias, muy comunes y tienen muchas propiedades biológicas importantes. Entre estas aminas, encontramos a las quinoxalinas, estas sustancias son de gran interés químico y biológico debido a la versatilidad que poseen, ya que pueden usarse en colorantes, agroquímicos y como bloques de construcción en fármacos, siendo este último uso uno de los más importantes en la química medicinal. Desde su descubrimiento, la síntesis de estos compuestos fue creciendo en interés en la medida que se descubrían sus propiedades, siendo la actividad biológica una de las más importantes. Motivados con estos antecedentes y la creciente demanda medioambiental de generar nuevas rutas de síntesis que involucren la catálisis heterogénea como punto de partida, en el presente trabajo se reporta la síntesis de 2,3 difenilquinoxalina (DFQ) empleando nanopartículas de sílice mesoporosa modificadas con ácido tungstofosfórico como catalizador.

### Abstract

Heterocycles are present in most bioactive natural products and synthetic drugs, among others. Heterocyclic amines are substances, very common and have many important biological properties. Among these amines, we find quinoxalines, these substances are of great chemical and biological

interest due to the versatility they possess, since they can be used in dyes, agrochemicals and as building blocks in drugs, the latter being one of the most important in medicinal chemistry. Since its discovery, the synthesis of these compounds was growing in interest as their properties were discovered, being the biological activity one of the most important. Motivated by this background and the growing environmental demand to generate new synthetic routes that involve heterogeneous catalysis as a starting point, in this work we report the synthesis of 2,3 diphenylquinoxaline (DFQ) using mesoporous silica nanoparticles modified with tungstophosphoric acid as a catalyst.

*Palabras Claves: Heterociclos, Quinoxalinas, Sílice, Ácido Tungstofosfórico*

*Keywords: Heterocycles, Quinoxalines, Silica, Tungstophosphoric Acid*



## PARTICULATE MATTER COMBUSTION. CORDIERITE-SUPPORTED POTASSIUM NITRATE CATALYSTS MODIFIED WITH TRANSITION METAL OXIDES

María S. Leguizamón Aparicio<sup>1</sup>, Maia Montaña<sup>1</sup>, María L. Ruiz<sup>2</sup>, Sandra M. Mosconi<sup>2</sup>, Juan J. Musci<sup>3</sup>, Marco A. Ocsachoque<sup>1</sup>, Mónica L. Casella<sup>1</sup>, Ileana D. Lick\*<sup>1</sup>

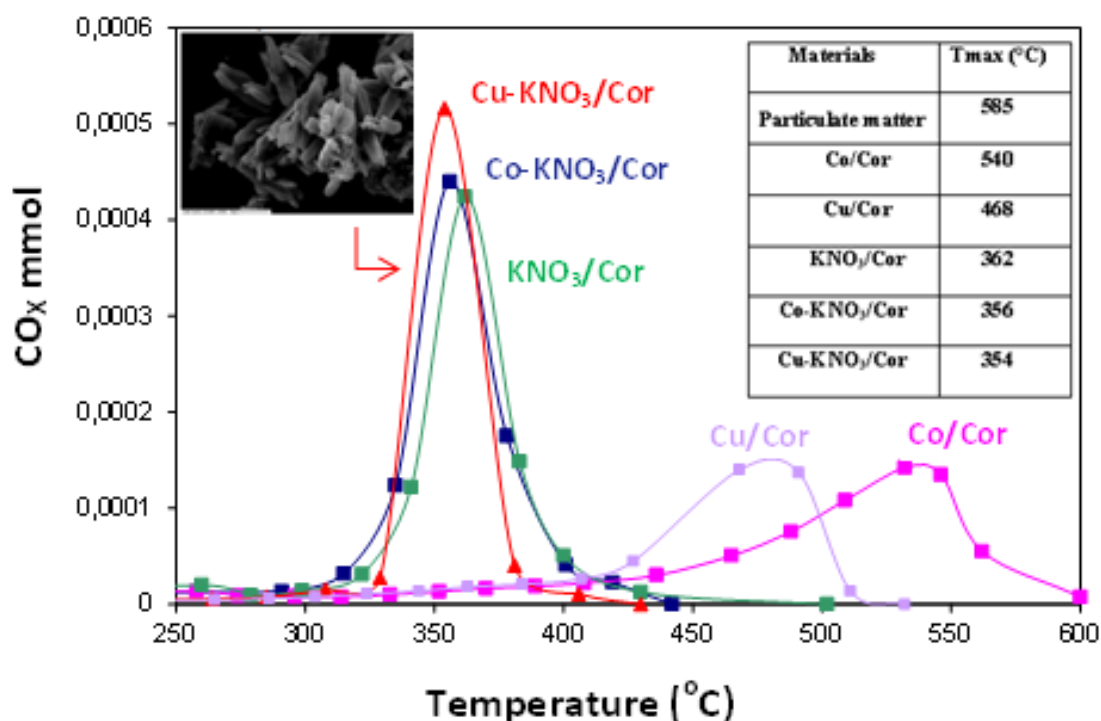
<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J.J. Ronco (CINDECA) (CONICET-CIC-UNLP), 47 N° 257, (B1900 AJK), La Plata, Argentina.

<sup>2</sup> INTEQUI (CONICET-UNSL), 25 de Mayo 384, Villa Mercedes, San Luis, Argentina.

<sup>3</sup> CITNOBA, (CONICET-UNNOBA), Newbery 261, Junín, Buenos Aires, Argentina.

\* Autor Corresponsal: [ilick@quimica.unlp.edu.ar](mailto:ilick@quimica.unlp.edu.ar)

### Resumen Gráfico



### Resumen

En este trabajo se estudian catalizadores de nitrato de potasio modificados con óxidos de metales de transición soportados sobre cordierita como catalizadores para la combustión de material particulado proveniente de emisiones de motores Diesel. Los catalizadores se prepararon mediante el método de humedad incipiente utilizando los respectivos nitratos. Estos catalizadores se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), calorimetría diferencial de barrido (DSC), reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopía FTIR y microscopía de barrido provista con analizador EDS.

Los catalizadores que contienen  $\text{KNO}_3$  presentan alta actividad en presencia de  $\text{O}_2/\text{NO}$ . La temperatura de la máxima velocidad de quemado disminuye más de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  con respecto al proceso sin catalizador. La actividad se puede asociar con la presencia del  $\text{KNO}_3$  y la contribución del par redox  $\text{NO}^{3-}/\text{NO}^{2-}$  y al efecto de mojado de la superficie que aporta la sal soportada.

### Abstract

In this work, cordierite-supported potassium nitrate catalysts modified with transition metal oxides are studied as catalysts for the particulate matter combustion from diesel engine emissions. The catalysts were prepared by nitrate solutions. The catalysts were characterized by XRD, differential scanning calorimetry (DSC), thermal programmed reduction (TPR), vibrational spectroscopy (FTIR) and Scanning microscopy provided with EDS analyzer.

$\text{KNO}_3$  containing catalysts present high activity in the presence of  $\text{O}_2/\text{NO}$ . The  $T_{\text{max}}$  obtained with these catalysts decreases more than  $200\text{ }^\circ\text{C}$  with respect to the temperature of the non-catalyzed process. The activity is associated with the presence of  $\text{KNO}_3$  and the role of this salt can be attributed to the  $\text{NO}^{3-}/\text{NO}^{2-}$  redox cycle contribution and to the surface wetting effect.

*Palabras clave: material particulado; oxidación, aniones nitrato, cordierita.*

*Keywords: particulate matter; oxidation, nitrate anions, cordierite.*



## ESTIMACIÓN DEL PERFIL RADIAL DE VELOCIDAD AXIAL EN LECHOS FIJOS DE BAJA RELACIÓN DT/DP

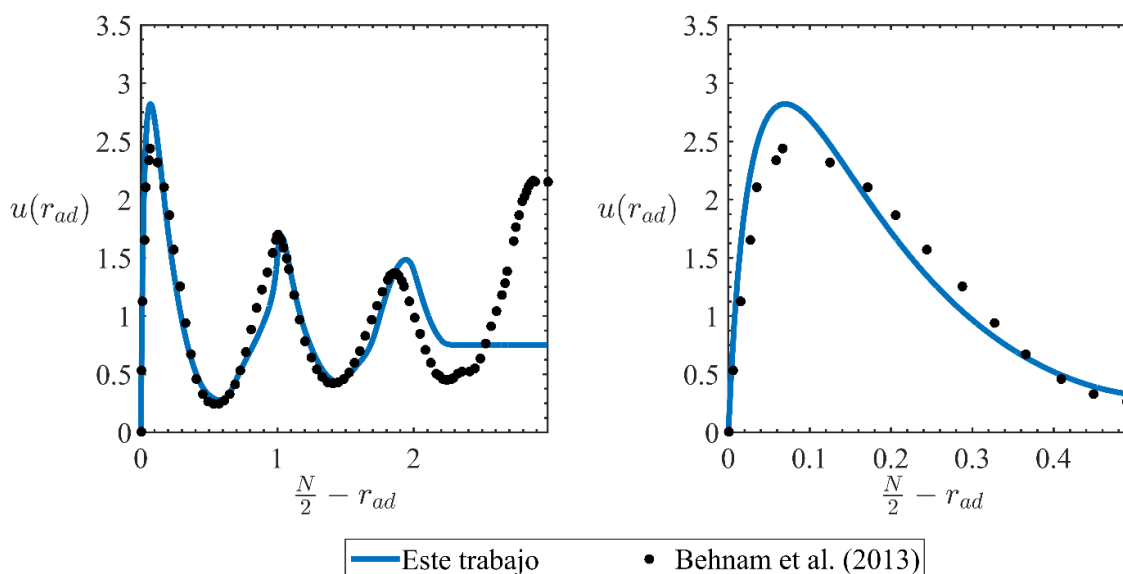
Carlos D. Luzi<sup>1,2\*</sup>, Néstor J. Mariani<sup>1,2</sup>, Oscar. M. Martínez<sup>1,2</sup>, Guillermo F. Barreto<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> PROIRQ, Departamento de ingeniería química, Facultad de ingeniería, UNLP, La Plata, Argentina.

<sup>2</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J.J. Ronco (CINDECA) (CONICET-CIC-UNLP), 47 N° 257, (B1900 AJK), La Plata, Argentina.

\* Autor Corresponsal: carlos.luzi@ing.unlp.edu.ar

### Resumen Gráfico



### Resumen

Los reactores multitubulares rellenos con catalizador de tipo granular en el interior de los tubos normalmente presentan una relación de diámetro de tubo a diámetro de pastilla,  $N$ , entre 5 y 10, por lo que la pared del tubo ejerce una notable influencia sobre la distribución del relleno. Esto genera un perfil radial de porosidad que promueve un perfil radial en la velocidad axial del fluido. Una alternativa frecuentemente empleada para estimar tal perfil consiste en resolver la llamada ecuación de Brinkman extendida, disponiendo del perfil radial de porosidad e introduciendo una viscosidad efectiva. Las correlaciones disponibles para esta última resultan aplicables solo en un acotado intervalo de números de Reynolds. En adición, la formulación en sí no considera el área específica local de las pastillas,  $a_v(r)$ , para establecer las resistencias al flujo impuestas por el relleno, sino una relación en términos de la porosidad local. Consecuentemente, los perfiles de velocidad obtenidos no resultan realistas para  $Re_p$  elevados.

En el presente trabajo, se propone una serie de modificaciones a la ecuación extendida de Brinkman, orientada a lechos rellenos de esferas de un único tamaño con  $5 \leq N \leq 10$ . El empleo explícito de  $a_v(r)$  y la propuesta de una expresión para la viscosidad efectiva que conduce a valores acotados y razonables para altos  $Re_p$ , permite una estimación del perfil radial de velocidad consistente con datos experimentales y resultados de simulaciones mediante CFD disponibles en bibliografía.

## Abstract

Multitubular reactors with tubes packed with catalytic pellets usually present a tube to particle diameter ratio,  $N$ , between 5 and 10 and thus the tube wall exerts a considerable effect on the particle distribution. Then, a radial porosity profile arises that generates a radial profile in the axial velocity of the fluid. A widespread alternative for estimating such a velocity profile is to solve the so-called extended Brinkman equation, using an available radial porosity profile and introducing an effective viscosity. Literature correlations available for the latter are applicable only in a limited range of Reynolds numbers. In addition, the formulation itself does not consider the local specific area of the pellets,  $a_v(r)$ , to establish the flow resistance imposed by the packing, but uses instead an expression in terms of the local porosity. Consequently, the predicted velocity profiles are not realistic for high  $Re_p$  numbers.

In the present contribution, it is proposed a series of modifications to the extended Brinkman equation for beds filled with spheres of uniform size presenting  $5 \leq N \leq 10$ . The explicit use of  $a_v(r)$  and a novel expression for the effective viscosity, which leads to bounded and reasonable values for high  $Re_p$ , allow a tight estimation of the radial velocity profile consistent with experimental data and simulation results achieved using CFD.

*Palabras Claves:* Lechos fijos; perfil radial de velocidad axial; perfil radial de porosidad; área específica local de pastilla.

*Keywords:* Fixed-bed; radial velocity profile on axial direction; radial porosity profile; Particle local surface area.