

Vol. 104 N°1

Enero-Junio 2017

ISSN 2545-8655

**ANALES DE LA
ASOCIACIÓN QUÍMICA
ARGENTINA**

THE JOURNAL
OF THE
ARGENTINE CHEMICAL SOCIETY



Anales de la Asociación Química Argentina

The Journal of the Argentine Chemical Society

Editada desde 1913

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 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

Intellectual property registry No. 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. 104 N°1, Enero-Junio 2017

| | |
|---|--------------|
| Editorial | pp. <i>i</i> |
| Three New Thiosaccharin Derivatives Generated in a Complex Reaction System <i>Gustavo A. Echeverría, Oscar E. Piro, Juan Zinzuk and Enrique J. Baran</i> | pp. 1 - 10 |
| Kinetics of Water Sorption and Sugar Crystallization in Freeze-dried Bananas Previously Immersed in Concentrated Sucrose and Trehalose Solution <i>Hector Iglesias, Mara V. Galmarini, Luis F. Díaz and J. Chirife</i> | pp. 11-20 |
| Sustainable Biodiesel: Kinetic Study and Modeling of Catalytic Esterification of Used Vegetable Oils as the First Stage of the Product Process <i>Verónica Rodríguez, María F. Laborde, María C. Gely and Ana M. Pagano</i> | pp. 21-33 |
| Density Functional Theory (DFT) Study of H ₂ S Interactions on the P _r -doped C ₆ O ₂ (111) Surface <i>Alejandro Kinbaum, Eduardo Poggio-Fraccari, Fernando Mariño and Beatriz Irigoyen</i> | pp. 34-43 |
| Nickel Deposition on Ceria: a DFT+U Study <i>Dan Rajsfus, Agustín Salcedo, Brian Milberg and Beatriz Irigoyen</i> | pp. 44-53 |

EDITORIAL

En este nuevo número de Anales de la Asociación Química Argentina, cuya edición hemos retomado, quisiera destacar la importancia de esta publicación para muchas generaciones de químicos. En tiempos que parecen muy lejanos, pero en la historia no lo son tanto, las comunicaciones no eran lo que hoy día, y tener una revista de la calidad de Anales representaba estar informado de las actividades de investigación en Química en Argentina y países vecinos.

La Química es una ciencia básica, central para mejorar la calidad de vida de la población, ya que es el eje de estudios fundamentales y estratégicos para el desarrollo, tales como garantizar agua y alimentos seguros a la sociedad. El año 2011 fue declarado el año internacional de la Química por conmemorarse los cien años del Premio Nobel de Química a Madame Curie. El lema fue: Química, nuestra vida, nuestro futuro.

La Asociación Química Argentina, con 105 años de vida, es la Asociación que nuclea a todos los químicos independiente de su orientación, tanto de la Academia como de la Industria. Permite un espacio donde podamos nuclearnos y coincidir, creando sinergias a partir del intercambio. En todos estos años ha mantenido la periodicidad de los Congresos Nacionales, que brindan el marco para el encuentro, para conocernos, para compartir.

Anales de la Asociación Química Argentina constituye un medio de comunicación esencial para plasmar los avances de la Química en nuestro país y es importante que recupere el protagonismo que supo tener en el ámbito local.

Dra. Alicia Fernández Cirelli

Presidente

Asociación Química Argentina



THREE NEW THIOSACCHARIN DERIVATIVES GENERATED IN A COMPLEX REACTION SYSTEM

Gustavo A. Echeverría¹, Oscar E. Piro¹, Juan Zinczuk² and Enrique J. Baran^{3,*}

¹ Dto. de Física and IFLP (CONICET), Fac. de Cs Exactas, UNLP, 1900 La Plata, Argentina.

² IQUIR, CONICET/UNR, Fac. de Cs. Bioquímicas y Farmacéuticas, UNR, 2000 Rosario, Argentina.

³ CEQUINOR, CONICET/UNLP, Fac. de Cs. Exactas, UNLP, 1900 La Plata, Argentina.

* Corresponding author: baran@quimica.unlp.edu.ar

Received August 2nd, 2012. Accepted, September 10th, 2012.

Resumen

La reacción entre tiosacarina y etilamina muestra ser relativamente compleja. El producto principal de esta reacción es el 1,1 dióxido de 3-etilamino-1,2 benzisotiazol (**1**), que pudo ser claramente identificado por espectroscopia NMR e IR. El tiosacarinato de etilamonio (**2**) y el 1,1 dióxido de 3-vinilamino-1,2 benzisotiazol (**3**) se generan como subproductos minoritarios de la reacción y sus estructuras pudieron ser determinadas por métodos de difracción de rayos X. La sal (**2**) cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ con $a=13.1367(5)$, $b=9.9721(4)$, $c=8.8217(3)$ Å, $\beta=99.125(4)^\circ$, y $Z=4$, mientras que el compuesto (**3**) pertenece al grupo espacial $P2_1/m$ con $a=7.1572(5)$, $b=7.0242(7)$, $c=9.5503(8)$ Å, $\beta=95.008(7)^\circ$, y $Z=2$.

Abstract

The reaction between thiosaccharin and ethylamine showed to be relatively complex. The main product of this reaction is 3-ethylamino-1,2-benzisothiazole 1,1-dioxide (**1**), which could be clearly identified by NMR and IR spectroscopies. Ethylammonium thiosaccharinate (**2**) and 3-vinylamino-1,2-benzisothiazole 1,1 dioxide (**3**) were generated as minor by products during this reaction and their structures were determined by X-ray diffraction methods. The (**2**) salt crystallizes in the monoclinic $P2_1/c$ space group with $a=13.1367(5)$, $b=9.9721(4)$, $c=8.8217(3)$ Å, $\beta=99.125(4)^\circ$, and $Z=4$, whereas compound (**3**) belongs to the $P2_1/m$ space group with $a=7.1572(5)$, $b=7.0242(7)$, $c=9.5503(8)$ Å, $\beta=95.008(7)^\circ$, and $Z=2$.

Palabras clave: Reacción tiosacarina/etilamina; 1,1 dióxido de 3-etilamino-1,2-benzisotiazol; tiosacarinato de etilamonio; 1,1 dióxido de 3-vinilamino-1,2-benzisotiazol; estructuras cristalinas

Keywords: *Thiosaccharin/ethylamine reaction; 3-ethylamino-1,2-benzisothiazole 1,1 dioxide; ethylammonium thiosaccharinate; 3-vinylamino-1,2-benzisothiazole 1,1 dioxide; crystal structures.*



KINETICS OF WATER SORPTION AND SUGAR CRYSTALLIZATION IN FREEZE-DRIED BANANAS PREVIOUSLY IMMERSSED IN CONCENTRATED SUCROSE AND TREHALOSE SOLUTION

Hector Iglesias¹, Mara V. Galmarini,^{2,3*} Luis F. Díaz Barrios¹ and J. Chirife³

¹ Dto. de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA; CABA, Argentina.

² Member of CONICET Godoy Cruz 2290 (C1425FQB) CABA, Argentina.

³ Facultad de Ingeniería y Ciencias Agrarias, Pont. U. Católica Argentina., CABA, Argentina.

*Corresponding author: mgalmarini@gmail.com

Received October 31st, 2016. Accepted in final form, March 6th, 2017

Resumen

Se deshidrataron osmóticamente rodajas de banana, utilizando soluciones de 45% p/p de sacarosa o trehalosa. Luego fueron liofilizadas a una actividad de agua (a_w) de aproximadamente 0,10. Los productos liofilizados se almacenaron a diferentes humedades relativas (%HR) durante 100 días para detectar la pérdida de humedad asociada a la cristalización del azúcar. Después de una absorción inicial de agua, no se observó pérdida de contenido de humedad absorbida en función de %HR, probablemente debido a la cristalización del azúcar. Estos cambios se explican utilizando valores de temperatura de transición vítrea (T_g) de literatura de los sistemas relacionados (banana liofilizada, sacarosa y trehalosa amorfas) en varias HR. El uso de trehalosa en lugar de sacarosa en el baño osmótico, dio lugar a una importante ventaja tecnológica puesto que la cristalización de las muestras se llevó a cabo a una mayor HR que la banana liofilizada sin tratamiento osmótico o aquella osmóticamente tratada con sacarosa.

Abstract

Banana slices were osmotically dehydrated in 45% w/w sucrose or trehalose solutions and freeze-dried to a water activity (a_w) of about 0.10. Freeze-dried products were stored at different relative humidities (%RH) up to 100 days to detect moisture loss associated with sugar crystallization. Following an initial water uptake, loss of sorbed moisture content was observed depending on %RH and this was likely due to sugar crystallization. These changes were adequately explained using literature glass transition temperature (T_g) values of related systems (freeze-dried banana, amorphous sucrose and trehalose) at various RH. The use of trehalose instead of sucrose in the osmotic bath, resulted in an important technological advantage since crystallization of the freeze-dried samples took place at higher RH than either for plain banana or that osmotically treated with sucrose.

Palabras clave: Liofilización, sacarosa, trehalosa, osmosis, cristalización, temperatura de transición vítrea.

Keywords: Freeze-drying; sucrose; trehalose; osmosis; crystallization; glass transition temperature



SUSTAINABLE BIODIESEL: KINETIC STUDY AND MODELING OF CATALYTIC ESTERIFICATION OF USED VEGETABLE OILS AS THE FIRST STAGE OF THE PRODUCTION PROCESS

Verónica Rodríguez³, María F. Laborde^{1,2,3}, María C. Gely^{2,3}, Ana M. Pagano^{2,3,*}

¹Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

²Redes Interuniversitarias REDES VIII – Proy. 35-83-0096, Sec. de Pol. Universitarias (SPU), Min. de Educación de la Nación, Argentina

³Núcleo TECSE, Área de Procesos, Depto. Ing. Química, F. de Ingeniería, UNICEN, 7400 Olavarría, Argentina.

* Corresponding. Author: apagano@fio.unicen.edu.ar/anamariapagano@gmail.com

Received December 28th, 2016. Accepted in final form April 12th, 2017

Resumen

Con ánimo de contribuir a satisfacer las necesidades de producción sostenible de biocombustibles en procesos industriales, en el presente trabajo se ha estudiado la cinética de esterificación de aceites vegetales usados (UVOs) con etanol, empleando aceite de girasol acidificado. El proceso se llevó a cabo en un reactor discontinuo termostatzado con agitación magnética. Se ensayaron diferentes temperaturas (50, 60 y 70°C) y tiempos de reacción en el intervalo de 0-90 minutos. Se aplicó una relación molar de etanol / ácido oleico de 60: 1. El catalizador utilizado fue H₂SO₄ (5% p/p con respecto al contenido de ácidos grasos libres). Se determinó una conversión del 75,54% a 70°C. Estos datos cinéticos experimentales se utilizaron en la simulación del proceso completo de esterificación desarrollado en Aspen HYSYS[®] con resultados de conversión similares.

Abstract

In an attempt to satisfy the needs for sustainable production of biofuel in industrial processes, the present work develops the esterification kinetics of used vegetable oils (UVOs) with ethanol, employing acidified sunflower oil. The process was carried out in a thermostated batch reactor with magnetic stirring. Different temperatures (50°C, 60°C and 70°C) and reaction times in the range 0-90 minute were assayed. An ethanol/oleic acid molar ratio of 60:1 was applied. The catalyst used was H₂SO₄ (5% w / w relative to the free fatty acid). A conversion of 75.54% was determined at 70 °C. These experimental kinetic data were used in the simulation of the complete esterification process performed in Aspen HYSYS[™] with similar conversion results.

Palabras Clave: Biodiesel, esterificación catalítica, aceites vegetales usados, cinética de reacción.

Keywords: Biodiesel, catalytic esterification, used vegetable oils, reaction kinetics.



DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT) STUDY OF H₂S INTERACTIONS ON THE Pr-DOPED CeO₂(111) SURFACE

Alejandro Kinbaum¹, Eduardo Poggio-Fraccari^{1,2}, Fernando Mariño^{1,2}, Beatriz Irigoyen^{1,2*}

¹ UBA. Dto. de Ingeniería Química, Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires, Argentina.

² CONICET-UBA, I. de Tec. del Hidrógeno y Energías Sostenibles (ITHES). Buenos Aires, Argentina.

* Corresponding author. E-mail: beatriz@di.fcen.uba.ar

Received February 27th, 2017. Approved April 18th, 2017.

Abstract

In this work, we performed a density functional theory (DFT) study of the H₂S interactions on a low praseodymium (Pr)-doped CeO₂(111) surface. For this study, we considered a 3.7 at% Pr doping and conducted DFT calculations using the GGA formalism with the 'U' correction on Ce(4f) and Pr(4f) orbitals. The H₂S molecule weakly interacts on both the stoichiometric and oxygen deficient (111) surface of undoped CeO₂ (ceria). However, on the Ce_{0.963}Pr_{0.037}O₂(111) surface with an oxygen vacancy (O-hole site near to Pr dopant), the presence of praseodymium promotes the dehydrogenation process with formation of HS and H species.

Resumen

En este trabajo presentamos un estudio basado en la teoría del funcional de la densidad (density functional theory, DFT) de las interacciones del H₂S sobre la superficie CeO₂(111) dopada con un bajo contenido de praseodimio (Pr). Para este estudio, se consideró un dopado de 3,7 at% de Pr y se efectuaron cálculos DFT usando el formalismo GGA e introduciendo la corrección 'U' sobre los orbitales Ce(4f) y Pr(4f). La molécula H₂S interactúa débilmente en la superficie CeO₂(111) sin dopar, tanto estequiométrica como deficiente de oxígeno. Sin embargo, en la superficie Ce_{0.963}Pr_{0.037}O₂(111) con una vacancia de oxígeno (sitio O-hole cerca del dopante Pr), la presencia de praseodimio promueve el proceso de deshidrogenación con la formación de las especies HS y H.

Palabras Clave: Sulfuro de hidrógeno; Óxido de cerio; Praseodimio; Cálculos DFT+U

Keywords: Hydrogen sulfur; Cerium oxide; Praseodymium; DFT+U calculations



NICKEL DEPOSITION ON CERIA: A DFT+U STUDY

Dan Rajsfus¹, Agustín Salcedo^{1,2}, Brian Milberg^{1,2}, Beatriz Irigoyen^{1,2*}

¹ Universidad de Buenos Aires. Departamento de Ingeniería Química, Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires, Argentina.

² CONICET - Universidad de Buenos Aires. Instituto de Tecnologías del Hidrógeno y Energías Sostenibles (ITHES). Buenos Aires, Argentina.

* Corresponding author. E-mail: beatriz@di.fcen.uba.ar

Received February 25th, 2017. Accepted in final form May 10th, 2017

Abstract

In this work, we studied the deposition of nickel (Ni) particles and on the (111) surface of CeO₂ (ceria) within a DFT+U framework in order to gain a better understanding of the structural characteristics of Ni/CeO₂ catalysts at atomic level. We examined different geometrical configurations for Ni: isolated (*hollow*) and in clusters (pyramidal and rhomboidal). Our results show that, for these configurations, there is a strong interaction between Ni and the support, with a charge transference from Ni to ceria. In the case of the Ni₄ clusters, the computed adsorption energy indicates that the rhomboidal configuration is more stable than the pyramidal one. Besides, there is a charge delocalization in the hole between the Ni¹⁺ and O²⁻ ions in both Ni₄ configurations.

Resumen

En este trabajo se estudió la deposición de partículas de níquel (Ni) sobre la superficie (111) del CeO₂ (ceria) efectuando cálculos mecano-cuánticos DFT+U, con el objetivo de mejorar la comprensión a nivel atómico de las características estructurales de los catalizadores Ni/CeO₂. Se analizaron diferentes configuraciones geométricas para el Ni: aislado (*hollow*) y formando clústeres (piramidal y romboidal). Nuestros resultados indican que para esas configuraciones existe una fuerte interacción entre la fase activa Ni y el soporte, computándose una transferencia de carga desde el Ni hacia el CeO₂. En cuanto a los clústeres Ni₄, los valores calculados de energía de adsorción indican que la disposición romboidal es más estable que la piramidal. Además, se observa una deslocalización de densidad electrónica en la cavidad entre los iones Ni¹⁺ y los aniones O²⁻ en ambas configuraciones.

Palabras Clave: Deposición de níquel; Óxido de cerio; Clusters Ni₄; Cálculos DFT+U

Keywords: Nickel deposition; Cerium oxide; Ni₄ clusters; DFT+U calculations