

popular. Este autor forma parte del grupo de teóricos que en la década del '70 discutieron sobre la cultura popular en América Latina, poniendo en escena las producciones locales, sus formas específicas y, a partir de ellas, repasar las categorías con las que se aborda el arte. Sus contribuciones en la elaboración de una mirada autónoma tuvo el doble efecto de poner en crisis los conceptos trasplantados y, a la vez, considerar las formas populares (principalmente las mestizas e

indígenas) como genuinas expresiones de arte, en pie de igualdad con el arte ilustrado. Ello implica su no reducción a mostrarlas en clave etnográfica, folclórica o histórica, sino artísticas. Y ese es, justamente, el enfoque desde el cual nos proponemos investigar las producciones cerámicas de Casira.

REACCIONES DE COMPUESTOS SULFENILCARBONÍlicos CON TRIFLATO DE PLATA EN DIFERENTES CONDICIONES

Pelúas Melina Gisella

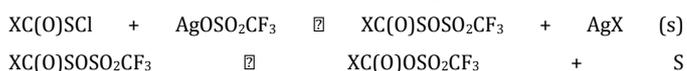
Della Védova Carlos O. (Dir.), Romano Rosana M. (Codir.)

Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CIC-CONICET

mpeluas@quimica.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVE: Espectroscopia FTIR, Matrices criogénicas, Espectroscopia Raman.

Las especies $\text{XC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3$, con $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \dots$ se han obtenido, en trabajo previos realizados por nuestro grupo de investigación, por la reacción del haluro de clorocarbonilsulfenilo, $\text{XC}(\text{O})\text{SCl}$, con la sal triflato de plata, $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$. Las reacciones se llevaron a cabo en sistemas cerrados libres de aire y a temperatura ambiente. Las mezclas de reacción se mantuvieron con agitación constante por aproximadamente 24 horas. En estas reacciones, además de la formación de AgCl , se segrega un átomo de S. Este hecho está de acuerdo con la esperada poca estabilidad de los ésteres sulfénicos. Un posible mecanismo de reacción que permitiría explicar estas observaciones consiste en la intermediación del ester sulfénico, que posteriormente se descompone formando el producto final, de acuerdo a las siguientes reacciones:



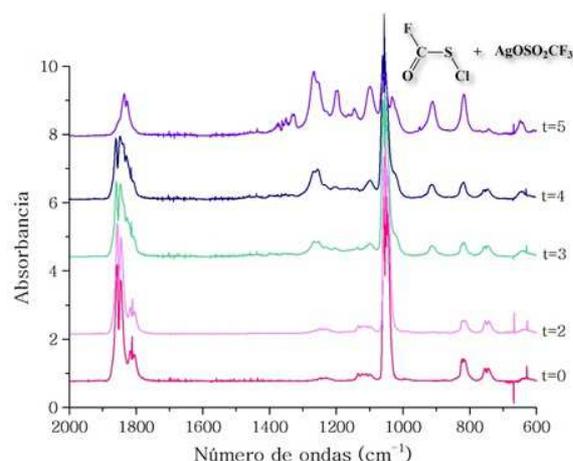
El objetivo de este trabajo consiste en intentar aislar y caracterizar el producto intermediario. Para ello se debió recurrir a métodos que permitan la detección de intermediarios reactivos. Se realizaron tres tipos de experiencias diferentes:

I. Reacciones "en vuelo" entre el vapor de $\text{XC}(\text{O})\text{SCl}$, con $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{CH}_3\text{O}$, diluido en Ar y la sal sólida, y posterior depósito de los productos resultantes en una ventana enfriada a aproximadamente 12 K. Los productos fueron analizados por espectroscopia FTIR. Esta técnica, denominada matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas, es especialmente útil para la detección de especies poco estables e intermediarios reactivos. Se ensayaron diferentes condiciones de reacción, variando la temperatura de la sal y la proporción de los reactivos. Además, luego del depósito de los productos y su estudio espectroscópico, se irradió la matriz formada con una lámpara que emite radiación en el rango de 200 a 800 nm, con el fin de estudiar los productos de fotólisis de las especies formadas. Se obtuvieron evidencias de la formación de productos conteniendo grupos carbonílicos. Se está analizando la identidad de los mismos por comparación con espectros IR de sustancias conocidas y con la simulación computacional de los espectros IR en el caso de sustancias no reportadas.

II. Reacciones heterogéneas gas-sólido con seguimiento por

espectroscopia FTIR in-situ. Estas reacciones se llevaron a cabo en una celda cerrada, previamente evacuada, con ventanas transparentes a la radiación IR que permiten tomar espectros de manera continua, y de esta forma monitorear el transcurso de la reacción. El espectro inicial presenta solo señales del reactivo en estado vapor, $\text{XC}(\text{O})\text{SCl}$. A medida que transcurre el tiempo de reacción puede observarse claramente la disminución de las señales del reactivo y la aparición de bandas asociadas a un nuevo producto. En el caso de la reacción del $\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$ con triflato de plata en estas condiciones, se observa que a 40 horas ha reaccionado aproximadamente la totalidad del reactivo. Los espectros se están analizando por comparación con los simulados para la especie intermediaria propuesta.

III. Reacciones heterogéneas líquido-sólido con seguimiento in-situ por espectroscopia Raman. Para estas experiencias se utilizó una celda especialmente diseñada, que permite monitorear la evolución de la reacción mediante la medida de espectros Raman. Se realizó el estudio de la reacción entre $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCl}$ y $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$. No se observaron señales que puedan asociarse con la especie intermediaria. El único producto de reacción detectado en la fase líquida fue el $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$.



REFERENCIAS

- [1] C. O. Della Védova, A. J. Downs, V. P. Novikov, H. Oberhammer, S. Parsons, R. M. Romano y A. Zawadski, *Inorg.Chem.* **43**, **2004**, 4064
- [2] C. O. Della Védova, A. J. Downs, E. Moschione, S. Parsons y R. M. Romano, *Inorg. Chem.* **43**, **2004**, 8143.

- [3] F. Trautner, C. O. Della Védova, R. M. Romano, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **784**, **2006**, 272.

ACIDIFICACIÓN DE BENTONITAS PARA SU USO COMO CATALIZADOR EN SÍNTESIS DE SOLKETAL

Perez Federico Martín

Nichio Nora N. (Dir.)

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP –CONICET-CIC. Laboratorio del Depto. de Ing. Química - Facultad de Ingeniería – UNLP.

federicoperez.ing@gmail.com

PALABRAS CLAVE: Glicerol, Biomasa, Arcillas.

Argentina tiene, por su capacidad de producir biodiesel, una posición muy importante en el mundo. Ha logrado aumentar la producción anual de 700.000 toneladas en 2008 a más de 1.500.000 toneladas en 2016. Como subproducto del proceso de producción de biodiesel se obtiene un 10% en peso de glicerol. Esto ha ubicado al glicerol en el foco de numerosas investigaciones para poder desarrollar procesos que conviertan esta materia prima en productos de valor agregado. Una reacción que aún no ha sido ampliamente estudiada es la acetalización de glicerol con aldehídos y cetonas para producir compuestos oxigenados ramificados, como 2,2-dimetil-1,3-dioxan-5-ol y 2,2-dimetil-1,3-dioxalan-4-metanol. Este último es un compuesto que se conoce con el nombre solketal, y puede ser utilizado como aditivo para combustibles para reducir la emisión de particulados, reducir la formación de gomas y aumentar el octanaje de naftas [1].

Diversos catalizadores han sido estudiados para producir solketal, como zeolitas [2], resinas de intercambio [3], carbones activados funcionalizados [4], heteropoliácidos inmovilizados en sílice [5] y arcillas [6].

En Argentina se encuentra uno de los yacimientos de arcillas, tipo bentonita, más importante de Latinoamérica. En este trabajo se estudian catalizadores basados en bentonitas extraídas de la provincia de Río Negro, modificadas por el tratamiento con ácido nítrico, para la producción de solketal, mediante la acetalización de glicerol con acetona. Para ello, se tratan las arcillas con ácido nítrico de distinta concentración (0,01, 0,1, 0,15, 0,25 y 0,5 M) durante 1 hora y a 30°C. Se evalúa su actividad en la reacción de síntesis de solketal, modificando la masa de catalizador entre 25-150mg y el tiempo de reacción entre 15-60 minutos. Todos los ensayos se realizan a una temperatura de 40°C y una velocidad de agitación de 500 rpm, con una relación molar 1:6 de glicerol: acetona. Además, se estudia el efecto del etanol como solvente sobre la conversión de la reacción.

Para establecer una relación entre la actividad de los catalizadores y sus propiedades físico-químicas se utilizan técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX), titulación potenciométrica, etc.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se concluye que la bentonita acidificada presenta buena actividad como catalizador de la reacción de acetalización de glicerol con acetona, mientras que la arcilla natural no es activa. La máxima conversión alcanzada es cercana a 60%, valor correspondiente al equilibrio termodinámico.

La selectividad a solketal es muy buena. Los productos de reacción sólo son solketal y su isómero, 2,2-dimetil-1,3-dioxan-5-ol, con una selectividad del 87% para las conversiones más bajas y un 98% para las más altas.

Por otro lado, se determinó que la presencia de un solvente como etanol resulta desfavorable y disminuye la conversión máxima, lo que podría deberse a la adsorción de las moléculas de etanol en los poros del material, impidiendo el contacto de los reactivos con los protones intercambiados.

REFERENCIAS

- [1] C. J. A. Mota, C. X. A. da Silva, N. Rosenbach, J. Costa, F. da Silva, *Energy Fuels* **24**, **2010**, 2733-2736.
- [2] H. Serafim, I. Fonseca, A. Ramos, J. Vital, J. Castanheiro, *Chemical Engineering Journal* **178**, **2011**, 291-296.
- [3] J. Esteban, F. García-Ochoa, M. Ladero, *Green Process Synth* **6**, **2016**, 79.
- [4] R. Rodrigues, M. Gonçalves, D. Mandelli, P. P. Pescarmona, W. Carvalho, *Catal. Sci. Technol* **4**, **2014**, 2293.
- [5] P. Ferreira, I. Fonseca, A. Ramos, J. Vital, J. Castanheiro, *Applied Catalysis B: Environmental* **98**, **2010**, 94-99.
- [6] M. Timofeeva, V. Panchenko, V. Krupskaya, A. Gil, M. Vicente, *Catalysis Communications* **90**, **2017**, 65-69.