

DE LA PAMPA VERDE ARGENTINA A LA TIERRA COLORADA DE OKLAHOMA¹

Palabras clave: catálisis heterogénea, nanotubos de carbono, conversión de biomasa, síntesis de materiales.
Key words: heterogeneous catalysis, carbon nanotubes, biomass conversion, materials synthesis.

De la pampa verde argentina a la tierra colorada de Oklahoma, el autor nos introduce en el mundo de la catálisis heterogénea, de la conjunción del trabajo creativo en la universidad con la transferencia al mundo productivo en EE.UU.

■ Daniel E. Resasco

Profesor Emérito
Gallogly Chair of Engineering #1
George Lynn Cross Professor
School of Sustainable Chemical, Biological and
Materials Engineering
University of Oklahoma
Norman, OK 73072

resasco@ou.edu

¹ Editor asignado: Miguel A. Blesa

■ DE ABUELOS INMIGRANTES A NIETOS EMIGRANTES

Argentina ha sido históricamente un país de inmigración. Entre finales del siglo XIX y la primera mitad del siglo XX, la inmigración fue particularmente de italianos y españoles, en ese orden cuantitativo. Este flujo fue fomentado por la Constitución de 1853, que promovía la llegada de extranjeros para desarrollar la tierra, mejorar las industrias e introducir conocimientos científicos y artísticos. Sin embargo, desde la década de 1980, se acentuó una corriente emigratoria, principalmente hacia Europa y Estados Unidos. Estos movimientos migratorios han sido consecuencia tanto de factores en la sociedad de origen como en el país receptor, que generalmente ofrece mejores condiciones de vida.

Mi historia personal y familiar refleja esas tendencias. Mis abue-

los inmigraron de Italia y España a Argentina a principios del siglo XX, mientras que, antes de que concluyera el siglo, mi esposa Tesy y yo –como muchos otros– emigramos hacia Estados Unidos, esa tierra que para muchos representaba una nueva promesa, como alguna vez lo había sido Argentina para nuestros abuelos.

Esa inquietud y el deseo de explorar nuevos horizontes parece estar en nuestros genes. Por años hemos viajado a distintos países, buscando nuestro lugar, nuestro destino. Mi abuelo paterno partió de Vernazza, en las *Cinque Terre* de Liguria, siendo muy joven y se casó en Argentina con mi abuela, originaria de Catania, Sicilia. Aunque comenzaron sin recursos económicos, el nuevo país les permitió formar una familia de diez hijos, que luego se establecieron exitosamente en Bahía Blanca. De la misma forma, mis

abuelos maternos, provenientes de Navarra, España, se asentaron en establecimientos rurales en Río Negro, criaron una familia numerosa y finalmente se instalaron en Bahía Blanca. La generación de mis padres y mis tíos, ya asentados económica y socialmente, nunca pensó en emigrar, pero los genes migratorios resurgieron en la generación siguiente. Así fue que, un día de enero de 1980, apenas recién casados, Tesy y yo nos encontramos con el pasaje en la mano, contemplando la pista de Ezeiza desde donde el avión nos llevaría a Nueva York y de allí a New Haven para hacer el doctorado en la Universidad de Yale. Sabíamos que, aunque íbamos a estar muy lejos, una parte nuestra siempre quedaría en esas calles de Bahía Blanca y Mar del Plata. Porque, como decía mi madre, “uno es de donde tiene el corazón”. Y el mío, aunque viajara lejos, siempre quedaría anclado en esa Argentina de inmigrantes y emi-

grantes, de sueños y nostalgias, de mates y despedidas. No fue fácil la decisión de quedarnos en Estados Unidos definitivamente, dejando lejos a nuestros queridos padres y hermanos. De hecho, fuimos y volvimos un par de veces antes de decidir quedarnos finalmente en Estados Unidos.

■ EL VIAJE ACADÉMICO: DE MAR DEL PLATA A YALE, IDA Y VUELTA.

Empecé mi primer semestre en Yale con una mezcla de entusiasmo y ansiedad. Llegamos en pleno invierno, con temperaturas bajo cero, después de haber estado un día antes en el cálido verano argentino. Este cambio de clima no fue el único shock que experimenté en mi primer mes; me preguntaba cómo me iría a adaptar al competitivo y exigente sistema universitario norteamericano, especialmente en cuanto a la dificultad de los cursos y el desarrollo de mis investigaciones, todo en un

nuevo idioma. Sin embargo, estas incertidumbres se desvanecieron en pocos meses. Pronto comprendí que la formación de pregrado que había recibido en la Universidad del Sur en Bahía Blanca me equiparaba con cualquier estudiante estadounidense de los mejores departamentos del país.

A pesar de haber cursado mis estudios entre 1970 y 1975, en años difíciles para Argentina, esos fueron también tiempos de gran entusiasmo y crecimiento para la Ingeniería Química en Bahía Blanca. Durante esos años se creó la Petroquímica Bahía Blanca mientras que el PLAPIQUI (Planta Piloto de Ingeniería Química) se consolidó como uno de los institutos de investigación más prestigiosos del país. Desde la distancia, pude apreciar que los cursos de pregrado que allí había tomado fueron impartidos por instructores de renombre internacional, como Esteban Brignole,¹ Enrique Rostein,

Hugo de Lasa y Carlos Gigola, quienes estaban al mismo nivel o incluso superaban a los instructores de mis cursos de posgrado. De hecho, muchos de los libros que utilizábamos en estos cursos de posgrado ya los habíamos estudiado en Bahía Blanca durante mi formación de pregrado, lo cual aumentó mi confianza notablemente.

Los años de mi doctorado en Yale fueron un período de crecimiento personal y profesional que considero entre los mejores de mi vida. Allí nacieron mis dos hijas mayores y nos asentamos como familia. En medio de esta aventura académica y vital, el cálido abrazo de amistades argentinas, entre las que destacan Armando Rouco y Carlos Gigola (ambos del PLAPIQUI), junto con el apoyo incondicional de mi hermana Diana, quien también emigró para hacer su PhD, nos brindó ese toque de hogar y comprensión tan necesario. Su presencia fue el bálsamo que



Figura 1. Enero 1980. Universidad de Yale. Daniel frente a la entrada del Old Campus.

transformó nuestra nueva vida en el extranjero en una experiencia llena de afecto y camaradería, creando un oasis de familiaridad en tierras lejanas.

Al mismo tiempo, mi director de tesis Prof. Gary Haller fue un mentor ejemplar que incentivó mi pasión por la investigación científica y los fundamentos fisicoquímicos de la catálisis, lo que tuvo un impacto duradero en mi trayectoria profesional y sentó las bases para mi futura carrera en este campo.

El tema de mi tesis de investigación fue sobre interacciones metal-soporte en catalizadores metálicos soportados. El resultado de mis estudios derivó en un modelo que describe el fenómeno conocido interacción fuerte metal-soporte (conocida en inglés por la sigla SMSI) que ocurre cuando catalizadores de metales nobles del Grupo VIII como Pt, Rh, Ir soportados en catalizadores de óxidos reducibles como TiO_2 , CeO_2 , V_2O_5 son reducidos a alta temperatura ($\sim 500^\circ\text{C}$). La característica de este fenómeno era la inhibición casi completa de la capacidad de estos sistemas para adsorber hidrógeno. En mi tesis doctoral concluimos que este fenómeno puede ser explicado, al menos parcialmente, por un bloqueo geométrico de los sitios por especies reducidas de TiO_2 que migran a la superficie del metal, bloqueando parcialmente sus sitios. Esta imagen encuentra un análogo en la estructura de las partículas bimetalicas observadas en los catalizadores del Grupo VIII (activos)-Grupo Ib (inactivos). En ambos casos, las reacciones más afectadas son aquellas llamadas "sensibles a la estructura" en las que la actividad cambia drásticamente con el tipo de plano expuesto de la partícula metálica o la presencia de especies inactivas sobre la superficie. Por ejemplo, la hidrogenólisis de alcanos es una de estas reaccio-

nes, mientras que solo se observan efectos modestos para las reacciones "insensibles a la estructura," como la hidrogenación-deshidrogenación de compuestos cíclicos. Este modelo recibió rápida aceptación de la comunidad científica y aún hoy es reconocido como la explicación más aceptada del fenómeno SMSI, luego reforzado por observaciones experimentales, como estudios de microscopía electrónica de transmisión, que mostraron partículas metálicas cubiertas parcial o totalmente por filmes provenientes del soporte tras la reducción a alta temperatura (Haller y Resasco 1989).

■ CARRERA EN ARGENTINA: EL INTEMA Y LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

Al concluir mi doctorado, regresamos a Mar del Plata, donde gracias al respaldo de los doctores Roberto Williams² y Daniel Löffler, me incorporé como investigador indepen-

diente del CONICET en el recién fundado INTEMA y como profesor en la Universidad Nacional de Mar del Plata. Durante seis años, mi trayectoria como investigador y docente fue gratificante y próspera, recibiendo un inmenso apoyo profesional y amistoso de todo el personal, tanto académico como administrativo. Allí comencé mi trayectoria como director de proyectos y mentor de estudiantes de doctorado (Cristina Garcia, Estela Fortini, Rosita Fenoglio, Walter Álvarez) y posdoctorandos (Guillermo Núñez, Patricia Suárez). En esos años enfocamos nuestro trabajo en la oxiclорación de CH_4 sobre sales soportadas y las interacciones de pequeñas partículas metálicas en óxidos y zeolitas. Esta etapa fue crucial para iniciarme en la gestión de equipos de investigación, sentando las bases para mi futuro desarrollo como investigador y educador. A nivel nacional, tuve la oportunidad de conocer y ser conocido por los principales investiga-

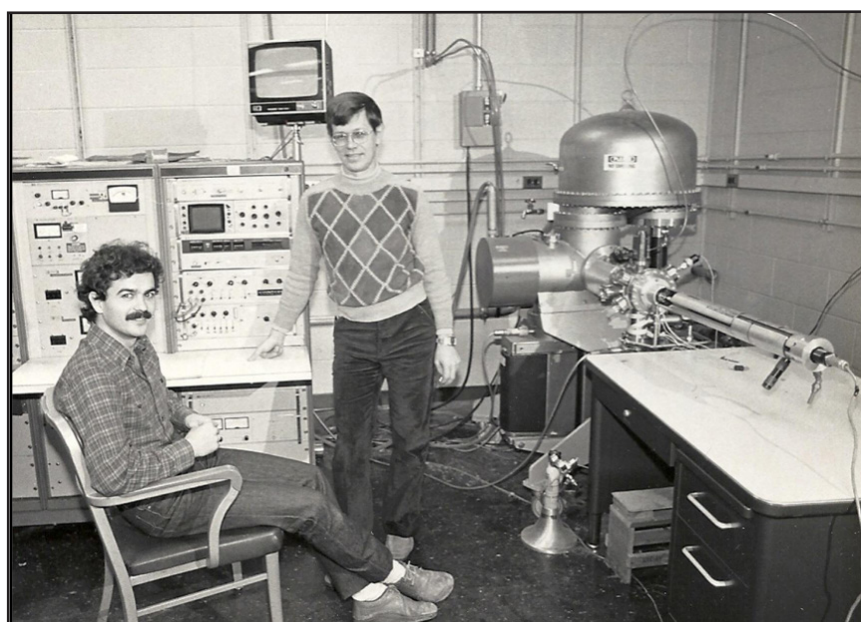


Figura 2. Daniel Resasco con el Prof. Haller, su director de tesis doctoral, frente al Perkin-Elmer XPS, que en esa época se lo llamaba ESCA y había sido desarrollado unos pocos años antes. Contar en forma exclusiva con este equipo, que era capaz de realizar reacciones in-situ, era un privilegio poco común para cualquier investigador.

dores en el campo de la ingeniería química y la catálisis en el país de importantes institutos como PLAPIQUI, INCAPE, CINDECA, INTEC. Entre las mayores satisfacciones que tuve a nivel profesional fue recibir el premio Bernardo Houssay para investigadores jóvenes, en su primera edición de 1987.

Paralelamente, nuestra vida familiar se colmó de dicha y afectos. En este período, dimos la bienvenida a nuestros otros tres hijos, completando así una hermosa familia. Todo esto fue posible gracias a la generosidad y dedicación incomparables de mi esposa Tesy, quien demostró una valentía y convicción extraordinarias en la crianza de nuestros cinco hijos. Sin embargo, a pesar de nuestros esfuerzos y logros, la coyuntura económica no favoreció nuestro asentamiento definitivo en Argentina. Con gran pesar, nos vimos obligados a despedirnos nuevamente de nuestros padres, mi hermana menor María Andrea, mi cuñado Hernán y sus respectivas familias.

Una vez más, el Prof. Haller demostró su inagotable apoyo al facilitarme una posición temporaria como instructor en Yale. Simultáneamente, me facilitó acceso a sus contactos en la industria del petróleo, y así conseguí un puesto en I&D. Tras un par de años, esta valiosa experiencia de investigación industrial me permitió competir eficazmente por una posición académica.

■ CONSOLIDACIÓN PROFESIONAL: UNIVERSIDAD DE OKLAHOMA

En 1993, tuve el privilegio de recibir una oferta para unirme a la planta docente de la Universidad de Oklahoma, una institución que desde el primer momento me recibió con calidez y me ofreció un entorno óptimo para mi desarrollo científico y profesional. Fue en este estado, famo-

so por sus *cowboys* y su tierra roja, donde logré mis mayores éxitos y alcancé un reconocimiento internacional que superó mis expectativas. Oklahoma se ha convertido en un lugar innovador y emprendedor, lo que sorprende a algunos dada su historia. Desde los años 90, hemos visto un notable crecimiento y transformación, con nuevas atracciones, ciudades revitalizadas y un impulso significativo en ciencia y tecnología. Este progreso abarca diversas áreas, como energías tradicionales y renovables, meteorología, ingeniería aeroespacial, biociencias e investigaciones médicas.

Desde sus inicios, nuestro grupo de investigación en catálisis, al principio pequeño, exhibió una eficacia y productividad sobresalientes, lo cual se tradujo rápidamente en publicaciones en revistas de alto impacto y en la obtención de subsidios de investigación en un sistema altamente competitivo, donde la calidad de los proyectos presentados a agencias como NSF, DOE, NASA o a empresas industriales es determinante. Un factor crucial para el éxito inicial del grupo fue la incorporación de Walter Álvarez, uno de mis antiguos estudiantes doctorales de Mar del Plata, como investigador posdoctoral. Su entusiasmo contagioso y su liderazgo afable fueron fundamentales para forjar la cohesión del equipo, estableciendo una dinámica de trabajo efectiva y un ambiente de confianza que ha perdurado hasta la actualidad. Incluso después de su transición a la industria como investigador en *Phillips Petroleum* (hoy *P66*), Walter continuó siendo un pilar de apoyo, facilitando colaboraciones y respaldo financiero para nuestros proyectos, así como oportunidades laborales en I&D para los graduados de mi grupo.

Nuestros proyectos de investigación en la Universidad de Oklahoma

se centraron en estudios fundamentales, pero con relevancia industrial, tanto para el desarrollo de nuevos materiales catalíticos como en el estudio de reacciones de importancia económica y ambiental.

■ TRANSICIÓN ENERGÉTICA: DESDE COMBUSTIBLES FÓSILES A ENERGÍAS RENOVABLES

Desde un primer momento, nuestro trabajo se centró en entender los mecanismos de reacciones catalíticas para mejorar los procesos de transformación de hidrocarburos, con el objetivo de hacerlos más sostenibles y eficientes. En estos proyectos se destacaron estudiantes como Susan Stagg, Gary Jacobs, Fabio Noronha, Siriporn Jongpatiwut y Ya-Huei Chin, quienes continuaron sus carreras en la academia tanto en EE.UU. como en otros países.

Catalizadores bimetálicos: Una solución innovadora. Nuestras investigaciones sobre la deshidrogenación de alcanos (hidrocarburos simples) tenían como fuerza impulsora el desarrollo de aditivos como el MTBE (éter metil terbutílico), para mejorar el rendimiento y reducir las emisiones de los combustibles. Aunque el MTBE ya no se usa ampliamente, nuestros hallazgos siguen siendo relevantes para la conversión de alcanos a olefinas, componentes esenciales en la industria petroquímica. Descubrimos que al combinar platino (Pt) y estaño (Sn) en los catalizadores, podíamos mejorar significativamente su rendimiento en varias formas, una mayor eficiencia en la producción de olefinas, reducción en la formación de coque (depósitos de carbono que desactivan el catalizador) y mayor durabilidad del catalizador. Sin embargo, notamos que el platino no aleado con estaño tendía a formar coque rápidamente. Esto nos llevó a desarrollar métodos para maximizar la aleación

Pt-Sn y minimizar el platino libre. En la síntesis y caracterización de estos catalizadores bimetálicos, además de Walter, se destacaron otros investigadores argentinos que visitaron nuestro grupo, incluyendo Armando Borgna, Carlos Querini y Cristina Padró.

Reformado seco de metano: Aprovechando el CO₂. En estudios posteriores, exploramos el uso de catalizadores bimetálicos similares para la reacción entre CO₂ y metano para dar gas de síntesis, un proceso que en ese momento intentaba convertir gas natural a líquidos y recientemente ha vuelto a ganar interés como forma de utilizar el CO₂ capturado.

Importancia del soporte. Descubrimos que el tipo de material que soporta las partículas metálicas es crucial en esta reacción. Por ejemplo, el óxido de zirconio (ZrO₂) demostró ser superior al óxido de silicio (SiO₂) en las condiciones más desactivantes. Al mismo tiempo, la adición de cerio o lantano al soporte mejoró significativamente la estabilidad y actividad del catalizador. En estos estudios demostramos que la clave para un catalizador eficiente y duradero es un balance entre dos contribuciones, la velocidad de descomposición del metano y la velocidad de eliminación de los depósitos de carbono mediante la disociación del CO₂. Si esta última no es comparable a la primera, el catalizador se desactiva. Por el contrario, si la primera es muy lenta, la actividad global es baja. Al optimizar este balance, logramos desarrollar catalizadores activos que permanecen estables durante largos períodos, incluso en condiciones extremas. Nuestras investigaciones han contribuido a hacer más eficientes y sostenibles varios procesos industriales clave. Aunque estos avances se aplican principalmente a la industria petro-

química, las lecciones aprendidas y las técnicas desarrolladas son valiosas para la transición hacia energías renovables, como se demostró tiempo después en nuestros estudios de conversión de biomasa.

Catalizadores bifuncionales (metal/ácido) soportados en zeolitas. La combinación de funciones catalíticas es una herramienta valiosa en la optimización de procesos. En nuestro caso, combinando la función metálica de partículas soportadas con los sitios ácidos de la zeolita, exploramos diversas estrategias para maximizar la producción de compuestos no aromáticos con alto índice de octanaje a partir de moléculas nafténicas, algo altamente deseable en procesos de refinación. La investigación, financiada por la empresa ConocoPhillips y OCAST, se centró en la distribución de productos obtenidos en zeolitas ácidas conteniendo metales nobles (Pt, Ir, etc.), evaluando parámetros clave como el índice de octano (ON) y el volumen específico de las mezclas de productos (Phuong T. Do y col. 2006). En una serie de trabajos con similares características desarrollamos estrategias de reacción para la mejora del número de cetano en combustibles diésel. La saturación de aromáticos mediante hidrogenación es un paso necesario, pero quizás no suficiente en el tratamiento del diésel. En estos trabajos, exploramos posibles rutas de reacción de compuestos típicos en diésel después de diferentes niveles de hidrogenación, como decalina y tetralina, así como fenantrenos aromáticos de 1 y 2 anillos. También desarrollamos un método para estimar el número de cetano (CN) de cada compuesto involucrado en las rutas de reacción, utilizando un programa de redes neuronales entrenado con números de cetano de compuestos puros provenientes de una base de datos. Nuestros resultados demostraron el gran desafío

que representa alcanzar un alto CN. Los catalizadores ácidos por sí solos no logran obtener productos con un CN significativamente mayor que el original. De manera similar, no se puede esperar una mejora significativa en el CN con catalizadores metálicos de hidrogenólisis que operan mediante el mecanismo dicarbenio. Solo en el caso de la hidrogenólisis metálica selectiva, con escisión preferencial en enlaces C–C sustituidos, los productos predichos tienen un CN sustancialmente mayor que el de la alimentación. A partir de este análisis, demostramos que la mejora del CN en diésel requiere un consumo de hidrógeno significativo y el uso de catalizadores de hidrogenólisis metálicos, altamente selectivos que minimicen la ramificación (Santana y col. 2006).

Conversión de Biomasa. Una oportunidad significativa y exitosa para nuestro grupo surgió cuando decidimos enfocarnos en la producción de combustibles líquidos derivados de recursos naturales renovables, como la biomasa. A diferencia de los combustibles fósiles, la biomasa, cuando se trata adecuadamente, puede contribuir a la reducción de CO₂ en la atmósfera, mitigando el impacto ambiental y avanzando hacia una economía más circular y sustentable. Este enfoque nos permitió expandir y enriquecer nuestro trabajo al involucrar a otros grupos del departamento con experiencias complementarias. Esta colaboración interdisciplinaria fortaleció nuestra capacidad de investigación, permitiéndonos abordar los desafíos complejos de la producción de biocombustibles desde múltiples perspectivas. Esta nueva dirección atrajo importantes fondos federales, principalmente del Departamento de Energía (DOE) y la *National Science Foundation* (NSF). Estos fondos no solo nos permitieron agrandar nuestro grupo sino también involucrar a

otros grupos del departamento. Entre los principales participantes de este esfuerzo puedo mencionar los Profs. Crossley, Sooknoi, Lobban y Mallinson con quienes publicamos una serie de artículos que tuvo un impacto importante en el área de conversión de biomasa. El número de estudiantes graduados involucrados en este tema fue muy significativo. Aunque todos ellos fueron muy productivos y eficientes, quisiera destacar las importantes contribuciones de Surapas Sitthisa, Qiaohua Tan, Anh To, Tu Pham, y Dachuan Shi.

En comparación con otros métodos, la pirólisis emergió como uno de las formas más efectivas para convertir la biomasa en combustibles líquidos. Sin embargo, el líquido obtenido de este proceso requiere un refinamiento intensivo antes de poder ser utilizado como combustible. En este contexto, el uso de catalizadores resulta crucial para transformar compuestos indeseables en componentes de gasolina o diésel, que puedan ser utilizados como combustibles líquidos compatibles con los tradicionales.

Los componentes del aceite de pirólisis se dividen en oxigenados ligeros solubles en agua, furánicos, fenólicos, azúcares, anhidroazúcares y oligómeros pesados. Dado que cualquier enfoque de mejora individual sólo puede dirigirse a la conversión de una o dos familias de compuestos, el proceso de refinación de estos aceites requiere una combinación de separación y conversión. Para desarrollar estrategias de refinación efectivas, nuestros estudios se concentraron en reacciones de compuestos modelo. A través de estas investigaciones, desarrollamos conceptos importantes sobre los mecanismos de reacción y la naturaleza de los catalizadores activos (metales, zeolitas, óxidos, etc.). Sin los estudios modelos, la

complejidad del bio-aceite habría obstaculizado el desarrollo de estudios fundamentales y su implementación en aplicaciones prácticas. El próximo desafío fue predecir cómo se comportaría cada compuesto o familia de compuestos sobre un catalizador en presencia de otras familias, cuando se alimenta la mezcla completa. Por ejemplo, observamos que los catalizadores pueden desactivarse rápidamente si todo el bio-aceite está presente, incluso cuando fueron efectivos en presencia de una corriente más pura. Combinando todos estos aspectos, se realizaron estudios tecno-económicos y análisis de ciclo de vida para la implementación práctica, los cuales fueron presentados a DOE y a un consorcio de empresas para su implementación.

Nuestra estrategia para la conversión y utilización de biomasa no solo se enfocó en la desoxigenación sino también en el crecimiento de las cadenas carbonosas hasta llegar al rango de pesos moleculares típicos de gasolinas y diésel (Tu N Pham y col. 2013). Por ello, desarrollamos catalizadores y procesos para reacciones de formación de enlaces C-C aprovechando la actividad de las funcionalidades oxidadas (grupos carbonilos, carboxilos, etc.) como cetonzación, acilación, y condensación aldólica, un tema en el que el grupo de Apesteguía³ y DiCosimo (en Santa Fe) habían hecho importantes avances en trabajos que nos sirvieron de inspiración.

■ SÍNTESIS DE NANOMATERIALES PARA CATÁLISIS VS CATÁLISIS PARA SÍNTESIS DE NANOMATERIALES

Podemos considerar dos enfoques distintos en el área de nanomateriales. El primero, más común y bien establecido, implica crear nanomateriales que se pueden utilizar como catalizadores en reacciones químicas.

El segundo es la utilización de procesos catalíticos para sintetizar nanomateriales mediante el control a nivel nanométrico de la nucleación y crecimiento de estructuras con las características deseadas. Esta es un área emergente con un gran potencial para desarrollar nuevos materiales nanoestructurados. Un ejemplo claro de este último concepto es la síntesis de nanotubos de carbono, los que crecen mediante la combinación de nucleación y auto-ensamblado.

Nanotubos de carbono. Inmediatamente después de que en 1993 Sumio Iijima develara la estructura atómica y naturaleza helicoidal de los nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) los investigadores reconocieron el inmenso potencial de estos materiales para revolucionar la nanotecnología. Se descubrió que la estructura única de los nanotubos de carbono de pared simple, que consiste en una sola capa de grafeno enrollada en un cilindro, les otorgaba propiedades electrónicas, mecánicas y químicas excepcionales descritas por los índices (n, m) del vector que indica cómo se enrolla una lámina de grafeno para formar el nanotubo cilíndrico. Los valores de n y m determinan propiedades importantes del nanotubo como diámetro, ángulo quiral (de enrollamiento) y si es metálico o semiconductor.

En 1998, nuestro grupo comenzó a estudiar catalizadores para sintetizar estos nanotubos aplicando conceptos convencionales en catálisis, pero nunca empleados en la síntesis de nanotubos. Por ejemplo, fuimos el primer grupo en desarrollar relaciones estructuras-propiedades combinando una detallada caracterización del catalizador antes, durante y después de la síntesis con una caracterización del producto deseado. La primera involucraba el

uso de técnicas modernas de análisis de catalizadores sólidos como XRD, XPS, EXAFS mientras que la segunda apuntaba a determinar la calidad del producto carbonoso (Raman, HRTEM, TPO, absorción óptica, etc.). En este caso, introdujimos al área de nanotubos conceptos conocidos en Ingeniería Química y catálisis como selectividad, actividad y estabilidad (Kitiyanan y col. 20089). Con este enfoque fuimos capaces de optimizar no solo la formulación del catalizador sino también el proceso de manufactura, principalmente el diseño del reactor (Resasco y col. 2002).

Con técnicas de fotoluminiscencia y absorción óptica caracterizamos la distribución poblacional (n,m) de las distintas muestras de nanotubos de carbono de pared simple obtenidas sobre catalizadores bimetálicos de CoMo soportados sobre óxidos. Nuestros estudios mostraron que la distribución (n,m) puede controlarse variando la composición de la alimentación gaseosa, la temperatura de reacción y el tipo de soporte catalítico utilizado. Por ejemplo, al usar CO como alimentación sobre catalizadores de CoMo/SiO₂, el aumento de la temperatura de síntesis resulta en un incremento del diámetro de los nanotubos, sin cambios en el ángulo quiral. En contraste, al cambiar el soporte de SiO₂ a MgO, se obtienen nanotubos con diámetro similar pero diferentes ángulos quirales. Finalmente, manteniendo las mismas condiciones de reacción pero variando la composición de la alimentación gaseosa, se obtienen diferentes distribuciones (n,m). Las distribuciones claramente diferentes obtenidas al variar el soporte catalítico y/o las condiciones de reacción demostraron que la distribución (n,m) es resultado de diferencias en la cinética de crecimiento, que a su vez depende de la interacción entre la caperuza del nanotubo y el clús-

ter metálico. Luego de cientos de estudios comparativos concluimos que el catalizador de CoMo/SiO₂ con alimentación de CO puro en reactores de lecho fluidizado, operando a bajas conversiones por paso, daba lugar a la mayor calidad de SWNT con la distribución poblacional (n,m) más estrecha que se había observado.

En un estado no restringido (por ejemplo, durante la síntesis por ablación con láser), la velocidad de crecimiento de los SWNT es de varios micrones por segundo. En contraste, cuando el crecimiento ocurre mediante descomposición catalítica de moléculas que contienen carbono en catalizadores de alta superficie específica, el proceso general de crecimiento continúa en una escala de minutos o aun horas. Es evidente que, aunque la cantidad de depósitos de carbono aumenta lentamente con el tiempo, esto no significa necesariamente que el crecimiento de un nanotubo dado sea tan lento. Es decir, la lenta velocidad observada para el depósito de carbono comprende un período de inducción seguido de un crecimiento rápido del nanotubo. En consecuencia, aparecerán nuevos sitios de nucleación en un material de alta superficie específica y cada sitio dará lugar a un nanotubo que crece relativamente rápido. Los nanotubos que crecen más tarde estarán constreñidos por la presencia de aquellos que crecieron antes. Por lo tanto, para tener una alta selectividad hacia SWNT, la nucleación del embrión del nanotubo debe ocurrir antes de que la partícula metálica se sinterice. Nuestra estrategia fue mantener las especies activas de cobalto (Co) estabilizadas en un estado no metálico, formando un molibdato de cobalto antes de que sea reducido por el compuesto que contiene carbono (CO). Cuando se expone al monóxido de carbono, el molibdato se carburiza,

produciendo carburo de molibdeno y pequeños clústeres metálicos de Co, mediante el fenómeno conocido como exsolución, que luego permanecen en un alto estado de dispersión, estabilizados por la matriz sólida, y resultan en una alta selectividad hacia SWNT de muy pequeño diámetro.

Así se desarrolló el llamado proceso CoMoCAT, que durante muchos años fue el proceso más selectivo del mundo para obtención de SWNT de una dada quiralidad (Bachilo y col. 2005). Así también nació la empresa *Southwest Nanotechnologies (SWeNT)*, cuyos primeros socios y empleados fueron los estudiantes y posdoctorandos de nuestro grupo (Walter Alvarez, Luke Kitiyanan, José Herrera, Francisco Pompeo, Leandro Balzano, Olga Matarredona, Liang Zhang, Ricardo Prada, Yongquian Tan, etc.). Con ellos construimos primero una pequeña planta y luego una planta comercial que se instaló en las afueras de Norman, Oklahoma y se hizo conocida en todo el país. El proceso CoMoCAT ofrecía varias ventajas clave sobre otros métodos para producir nanotubos de carbono de pared simple (SWNTs). Por ejemplo, es fácilmente escalable y puede mantener su alta selectividad a medida que aumenta el tamaño del reactor; esto lo convierte en uno de los enfoques más adecuados para fabricar grandes cantidades de SWNTs; proporciona un grado sustancial de selectividad hacia quiralidades específicas de SWNTs durante la síntesis, esto resulta en estructuras de nanotubos más uniformes; produce rutinariamente nanotubos que son 95% carbono en composición, con más del 90% de ese carbono en forma de SWNT, y esta alta pureza reduce la necesidad de una purificación extensiva post-producción; CoMoCAT produce SWNTs con diámetros promedio más pequeños y distribu-



Figura 3. Planta para producción industrial de nanotubos de carbono en Norman, OK. Cuatro reactores catalíticos de lecho fluidizado y planta de purificación

ciones de diámetro más estrechas que cualquier otro método; utiliza reactores de lecho fluidizado que permiten un control preciso, contribuyendo a la alta selectividad; opera a alrededor de 700°C, temperatura relativamente más baja que otros métodos, lo que ayuda a estabilizar pequeños grupos metálicos y producir nanotubos de menor diámetro y distribución más estrecha. Estas ventajas hicieron que CoMoCAT fuera particularmente valioso para aplicaciones que requieren nanotubos con propiedades electrónicas específicas y para la producción a gran escala de SWNTs de alta calidad. Luego de unos años de operación, la tecnología de la Universidad de Oklahoma fue adquirida por la firma CHASM que continúa comercializando el proceso.

Catálisis en la interfaz sólido-líquido-líquido de emulsiones bifásicas. Una de las aplicaciones de

los SWNT que implementamos en nuestro grupo fue la de nanopartículas sólidas anfifílicas (tipo Janus, con una cara hidrofóbica y otra hidrofílica) como estabilizantes de la interfaz líquido-líquido en emulsiones. Variando el balance hidrofóbico/hidrofílico de las partículas, así como la relación agua/aceite, las emulsiones se pueden ajustar desde agua-en-aceite hasta aceite-en-agua.

Nuestra principal contribución en este campo fue dotar a estas partículas con funciones catalíticas. Además, mediante métodos de síntesis, logramos depositar distintos tipos de sitios activos en cada cara de las nanopartículas. En este proyecto quiero destacar las extraordinarias contribuciones de Jimmy Faria, Pilar Ruiz, Lu Zhang y Gengnan Li.

Las nanopartículas sólidas que funcionan como estabilizantes/catalizadores combinan las ventajas de

los catalizadores sólidos con la catálisis de transferencia de fase. Nuestro trabajo demostró este concepto utilizando nanohíbridos sólidos formados por nanotubos de carbono (SWNT) hidrofóbicos soportados en óxidos metálicos hidrofílicos dopados con metales de transición o básicos. Este enfoque no solo mejora la transferencia de masa y aumenta el área interfacial, sino que también facilita la separación de productos durante la reacción mediante diferencias de solubilidad. Además, dependiendo del sistema, puede acelerar la cinética mediante efectos de solvatación en las especies reactivas. Publicamos este hallazgo en la revista Science (Crossley y col. 2006), lo que amplificó su impacto en el campo de la catálisis, especialmente debido a su aplicación en la conversión y refinación de biomasa, un tema de gran relevancia en ese momento. En particular, investigamos la conversión de azúcares y

aceite de pirólisis, la conversión de biogás en productos líquidos mediante síntesis Fischer–Tropsch, y la producción de biodiésel en sistemas bifásicos. Para esto diseñamos una serie de partículas Janus, comenzando con nanohíbridos de SWNT/óxidos y avanzando hacia nanopartículas funcionalizadas con grupos de hidrofobicidad variable. El desarrollo de este tema llevó a la creación de un centro de investigación (*Center for Interfacial Reaction Engineering*, CIRE) financiado por DOE, que involucraba a las tres universidades más importantes del estado y del cual fui Director durante seis años.

■ EFECTO DEL AGUA: ¿BENEFICIO O DETRIMENTO?

Luego de este importante desarrollo, exploramos otras aplicaciones de nanopartículas funcionalizadas con organosilanos de diversos grupos orgánicos, modificando la polaridad superficial y el balance hidrofóbico/hidrofílico, lo que fue crucial en aplicaciones de conversión de biomasa en fase líquida. Inspirados por las enzimas naturales, buscamos imitar sus funciones en materiales nanoestructurados. Nuestras innovaciones en nanofabricación permitieron diseñar superficies con características hidrofílicas/hidrofóbicas controlables, logrando catalizadores heterogéneos con mayor actividad, selectividad y estabilidad.

En un estudio que recibió gran atención en la literatura, funcionalizamos una zeolita HY con octadeciltriclorosilano (OTS) para el refinamiento de aceite de pirólisis de biomasa en medios acuosos calientes. La zeolita funcionalizada mostró una actividad significativamente mayor que la no tratada en la alquilación de m-cresol con 2-propanol, tanto en fase acuosa como en sistema bifásico agua/decalina. Los grupos alquilo de OTS promovieron la

adsorción de reactivos orgánicos e inhibieron la formación de películas de agua, previniendo la desactivación. En contraste, la zeolita no tratada mostró baja resistencia al agua y pérdida de cristalinidad. Concluimos que las zeolitas Y no son tolerantes al agua líquida caliente, pero la pérdida de cristalinidad solo ocurre al exponerse a agua condensada, no al vapor, lo cual fue un resultado sorprendente en el campo de catalizadores zeolíticos. Demostramos que la hidrofobización mejora la tolerancia de la zeolita al agua líquida caliente, principalmente en sistemas bifásicos.

La susceptibilidad de las zeolitas al agua líquida caliente obstaculiza su utilización en procesos en fase acuosa. Las interacciones de las zeolitas con el agua dependen de grupos hidrofílicos, incluyendo sitios ácidos de Brønsted (BAS), cationes extra-red y defectos de silanol. En un estudio comparativo sistemático, relacionamos la pérdida de cristalinidad con cinco características de la zeolita: número de BAS, enlaces Si-O-Si, tipo de estructura, defectos terminados en silanoles y aluminio extra-red. Los resultados indicaron inequívocamente que la densidad de defectos (silanol) juega el papel más crucial en la susceptibilidad de las zeolitas al agua líquida caliente. Por lo tanto, concluimos que al funcionalizar estos defectos con organosilanos, se aumenta la hidrofobicidad de la zeolita defectuosa y se mejora significativamente su tolerancia al agua líquida caliente y, lo más importante, se mantienen su actividad y estabilidad. De esta manera se abrieron nuevas posibilidades para importantes aplicaciones de zeolitas en procesos acuosos (Resasco y col. 2021; Li y col. 2020).

Como resultado de estos estudios desarrollamos la capacidad de funcionalizar óxidos de alta área

superficial de manera controlada. Por ejemplo, mediante el uso de compuestos orgánicos sulfónicos, logramos producir catalizadores con densidad de sitios ácidos (y, correspondientemente, distancia entre ellos) ajustable a voluntad. Esto nos permitió estudiar catalizadores en los que los sitios actúan de forma independiente (sitio único) o de manera cooperativa (sitio doble). Este concepto, inicialmente desarrollado en catálisis homogénea, demostró tener también un impacto significativo en catálisis heterogénea.

Es bien sabido que el agua puede actuar como inhibidor o promotor de reacciones en superficies sólidas. Aunque la inhibición por adsorción competitiva en sitios activos es el efecto más común, en varias reacciones catalíticas importantes se ha observado la promoción de velocidades de reacción por una red de moléculas de agua unidas por enlaces de hidrógeno. Por ejemplo, en el caso de la autocondensación de cetonas cíclicas sobre sílices mesoporosas funcionalizadas con grupos de ácido sulfónico, el comportamiento cinético depende fuertemente de la densidad de sitios ácidos. Mientras que la velocidad de reacción siempre está limitada por el acoplamiento C-C y es, por tanto, bimolecular, a alta densidad de sitios la cinética sigue un mecanismo de doble sitio, pero a baja densidad sigue un mecanismo bimolecular de sitio único. Curiosamente, la promoción del agua es más significativa a baja densidad ácida; en este caso, cuando el agua líquida está presente, la cinética de reacción cambia de un sitio único a un sitio doble. Con simulaciones de dinámica molecular *ab initio* (AIMD) investigamos cómo la disposición de las moléculas de agua impacta la catálisis en interfaces sólido-líquido, usando estudios cinéticos con una combinación de análisis espectroscópico, cálculos

teóricos y mediciones de reacciones catalíticas. Cuantificamos precisamente hasta qué punto la polarización remota de enlaces puede ser extendida por moléculas de agua y, más generalmente, cómo el agua puede cambiar la cinética de reacción para catalizadores de baja densidad de sitios ácidos de un modo de sitio único a un modo de catálisis cooperativa de sitio doble.

El análisis de resonancia magnética nuclear de estado sólido unidimensional y bidimensional proporciona una descripción precisa de la estructura de los grupos funcionales en la superficie. El análisis espectroscópico junto con los cálculos teóricos de DFT nos ayudaron a dilucidar cómo las interacciones entre el agua y las especies superficiales conducen a diferentes rendimientos. Exploramos los posibles modos de promoción del agua cambiando la concentración de agua y el tipo de solvente, así como modificando el balance hidrofílico/hidrofóbico de la superficie. Entre adsorción competitiva, solvatación, puente de enlaces de hidrógeno entre sitios activos y polarización del electrófilo, este último es el modo de promoción de mayor importancia para estas reacciones (Li y col. 2021).

■ TRANSFORMANDO LA CIENCIA EN RESULTADOS TANGIBLES PARA LA INDUSTRIA

El objetivo de nuestros proyectos fue siempre entender los principios fundamentales que rigen los fenómenos que estudiamos, pero sin perder la relevancia práctica del problema. Esto nos permitió realizar estudios básicos y mecanístico, pero a la vez desarrollar soluciones robustas y efectivas de importancia industrial. Por lo tanto, cada vez que tuve la oportunidad de transferir conocimientos adquiridos en nuestras investigaciones al sector productivo, lo hice con energía y entusiasmo.

Esto me representó un impacto significativo de gran visibilidad para nuestro grupo y para todos nuestros proyectos.

Aunque no es fácil lograr un éxito económico en la transferencia tecnológica, siempre me ha sorprendido el apoyo que este tipo de actividad recibe en Estados Unidos. Tanto la transferencia de tecnología desde las universidades hacia grandes empresas para su posterior implementación en el sector productivo, como la creación de nuevas empresas (*start-ups*) basadas en desarrollos universitarios, son altamente favorecidas, en contraste con las dificultades que muchas veces se encuentran en otros países. Una pregunta interesante es si esta diferencia se debe más a las condiciones creadas por las instituciones, a la actitud de los investigadores o al apoyo de las empresas del sector productivo. En realidad, creo que es una combinación de estos tres factores.

En Estados Unidos, existe un ecosistema que no solo reconoce la importancia de la investigación básica por su valor científico, sino que también la considera un motor de desarrollo económico y social. Las universidades juegan un papel central en este proceso, facilitando la creación de redes que permiten a investigadores y emprendedores colaborar, experimentar y, en última instancia, transformar ideas en productos tangibles. En mi caso, la Universidad de Oklahoma cuenta con un sistema de transferencia tecnológica bien organizado que fomenta la conversión de ideas originales en beneficios concretos para la sociedad. Por ejemplo, su oficina de comercialización proporciona un alto nivel de experiencia especializada para perfeccionar, transferir y comercializar la propiedad intelectual, actuando como una fuerza impulsora para el impacto económico. En los últimos siete años, se han evaluado más de

500 innovaciones, se han solicitado 350 patentes y se han recuperado 23 millones de dólares en ingresos por regalías/licencias y reembolsos. Otras instituciones generan ingresos aún más altos. Por ejemplo, el MIT alcanza o supera esa cifra en un solo año. Esto demuestra que las universidades y las agencias gubernamentales y estatales promueven estas actividades y que, a largo plazo, esta inversión les rinde beneficios tangibles que superan ampliamente el costo inicial. Además, los investigadores tienen incentivos significativos para involucrarse en estas actividades, ya que las universidades otorgan a los inventores un generoso porcentaje de los beneficios obtenidos por la propiedad intelectual que desarrollan. En la evaluación de sus carreras, los logros en transferencia tecnológica son reconocidos no solo en términos económicos, sino también en términos de prestigio. Finalmente, las empresas también se benefician al financiar los mecanismos de transferencia tecnológica y proporcionar los fondos iniciales para estos desarrollos, ya que, a largo plazo, las ganancias pueden ser cuantiosas. Esto crea un círculo virtuoso en el que todos los actores involucrados —universidades, investigadores y empresas— obtienen beneficios significativos, lo que refuerza la importancia de fomentar un entorno favorable para la innovación y la colaboración.

Personalmente, he participado en la transferencia tecnológica tanto a través de colaboraciones con grandes empresas como mediante la creación de una *start-up* (SWeNT) que generó empleo local y beneficios tangibles para la comunidad. En ambos casos, nuestro grupo de investigación se benefició enormemente no sólo por la financiación que permitió capacitar a estudiantes en áreas de interés científico y tecnológico, sino también por la mayor visibilidad y credibilidad logradas al

aplicar nuestros estudios básicos en contextos reales.

Los llamados inversores “ángel” son personas o instituciones que generalmente tienen una conexión especial con la Universidad y solo les interesa el éxito del *start-up* a largo plazo. A diferencia del capital de riesgo, ofrecen términos más flexibles, lo que pone menos presión en los fundadores. Para *SWeNT*, la participación de los “ángeles” ofreciendo su apoyo continuo, no solo financiero sino también estratégico fue crucial. Junto a agencias gubernamentales como *NASA*, *NSF*, *DOE*, ellos nos proporcionaron el capital necesario para cubrir los costos iniciales, facilitaron conexiones con otros inversores y socios, y validaron nuestra tecnología y nuestro equipo, atrayendo así a más inversores.

■ SERVICIO Y GESTIÓN

A lo largo de mi carrera, mi verdadera pasión siempre ha sido la investigación, la enseñanza y la formación de investigadores. Sin embargo, también he tenido la oportunidad

de desempeñar roles importantes en gestión y administración. Por ejemplo, durante 15 años formé parte del Comité A de mi departamento, donde, junto al Director, evaluábamos anualmente a cada profesor en tres áreas clave: docencia, investigación y servicio. Esta experiencia no solo me permitió contribuir al desarrollo profesional de mis colegas, sino que también me brindó una perspectiva valiosa sobre los desafíos y logros que enfrentan en su labor diaria. Por supuesto, durante mis 31 años en esta Universidad, me tocó formar parte de innumerables comités y equipos de evaluación, promoción y gestión de investigación y docencia prácticamente en todas las áreas de ciencias e ingeniería. También tuve la satisfacción de fundar y dirigir dos centros financiados por DOE, uno para el estudio de interfaces en reacciones en fase líquida (CIRE), el otro para aplicaciones de nanotubos (CANTEC).

A nivel externo, mis actividades de gestión más importantes estuvieron asociadas a la *American Chemical Society* (ACS), al *American*

Institute of Chemical Engineering (AIChE) y a la *Catalysis Society* de Norte América (NACS). En ACS, fui miembro del Comité Ejecutivo de la División Catálisis y elegido *Chair* por sus miembros en 2017. En AIChE fui elegido *Fellow*. Dentro del NACS, fui co-fundador de la *Great Plains Catalysis Society* y elegido Presidente en 2019.

Una faceta importante para mi carrera fue mi rol como editor de revistas especializadas en catálisis. Tuve el privilegio de coeditar dos publicaciones de gran prestigio: el *Journal of Catalysis*, junto a Enrique Iglesia, y *Catalysis Reviews*, en colaboración con Alex Bell. Esta experiencia fue invaluable, no solo por profundizar mis conocimientos en catálisis heterogénea, sino también por permitirme aprender de primera mano sobre el arte de la gestión editorial. Trabajar con estos líderes del área me enseñó lecciones invaluable sobre profesionalismo y equidad en la evaluación de manuscritos científicos. Ambas revistas son consideradas referentes mundiales en catálisis, lo que añadió un nivel



Figura 4. Como presidente de la *Great Plains Catalysis Society* y *Chair* de la División de Catálisis de ACS, tuve el honor de invitar y premiar a destacados investigadores en el campo de la catálisis. En las fotos, estoy acompañado por el Dr. J. Chen, presidente de la *North American Catalysis Society*; el Dr. Y. Roman, ganador del premio de ACS a jóvenes investigadores; y la Dra. F. Arnold, ganadora del Premio Nobel de Química por sus trabajos en catálisis enzimática.

extra de responsabilidad y satisfacción a mi labor. Como resultado de mi desempeño en estos roles editoriales de alto perfil, recibí invitaciones para formar parte de los comités editoriales de varias otras revistas especializadas. Estas oportunidades no solo ampliaron mi red profesional, sino que también contribuyeron significativamente al desarrollo de mi carrera, permitiéndome influir en la dirección y calidad de la investigación en catálisis a nivel global.

■ ALGUNAS DISTINCIONES RECIBIDAS

La carrera científica es un camino de constante aprendizaje, donde el verdadero premio es el conocimiento adquirido y compartido. A lo largo de este recorrido, uno ocasionalmente recibe reconocimientos que, si bien son gratificantes, son el resultado de múltiples factores, incluyendo el trabajo en equipo, el apoyo de colegas y estudiantes, y a menudo, un poco de fortuna. Con humildad y gratitud, comparto algunos de los reconocimientos que he tenido el honor de recibir a lo largo de mi carrera. Por mi tesis doctoral en Yale, recibí en 1981 el *Harding Bliss Prize for Excellence in Engineering and Applied Science*. En 1987, el CONICET me otorgó uno de los premios Bernardo Houssay para investigadores jóvenes. La Universidad de Oklahoma me concedió en 2003 el título de *George Lynn Cross Research Professor*, su mayor honor en investigaciones. En 2004, fui distinguido por la *American Chemical Society* (ACS) como el Químico del año de Oklahoma. La Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Argentina me designó en 2009 como Académico Correspondiente en el exterior, una de las distinciones que recibí con mayor orgullo. En 2014 fui incluido como miembro titular de la Academia Nacional de Inventores de EE.UU. por

mis patentes sobre nanotubos de carbono. En 2021, fui inducido al *Hall of Fame* de la Sociedad de Educación Superior en Oklahoma, año en que también recibí el premio de Excelencia en Catálisis de la Sociedad de Catálisis de New York y fui incorporado como *Fellow* al *American Institute of Chemical Engineering* (AIChE). En 2022, fui galardonado con tres importantes premios: el de la División Catálisis de la *American Chemical Society* (ACS), el de

la Sociedad de Catálisis de las Great Plains (GPCS), y el premio R.B. Anderson de la División Catálisis del Instituto Canadiense de Química.

■ REFLEXIONES SOBRE EL ROL DEL INVESTIGADOR/MENTOR

Al cabo de mis más de 40 años dedicados plenamente a la investigación científica universitaria, he llegado a comprender que la verdadera esencia de mi labor como investigador



Figura 5. Mayo 2009. Una gran satisfacción al ser designado Académico Correspondiente en el exterior por la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Argentina. Sumado a esto tuve la gran sorpresa de encontrarme, entre los asistentes al acto de mi incorporación, a Enrique Iglesia (Berkeley) y Avelino Corma (Valencia), dos de los científicos más prominentes del mundo en el área de catálisis, quienes habían sido invitados a Argentina por Carlos Apesteguía e Isabel Di Cosimo.

ha ido más allá de los descubrimientos y desarrollos tecnológicos que he realizado. Aunque en su momento estos logros me parecieron de suma importancia, y algunos realmente pueden haberlo sido, he descubierto que mi mayor contribución ha sido el impacto que he tenido en las vidas de las personas que tuve el privilegio de guiar. Pienso que mi filosofía como investigador se ha centrado en ser un ejemplo, tanto profesional como personal, para aquellos que han trabajado bajo mi dirección. He intentado inspirar, guiar y, de alguna manera, mejorar las vidas de mis estudiantes y colaboradores. Para mí, los proyectos de investigación y los avances científicos han sido vehí-

culos para proporcionar a mis estudiantes una enseñanza científica del más alto nivel que he podido, esforzándome siempre por dar lo mejor de mí.

He visto mis investigaciones no sólo como búsquedas de conocimiento, sino como oportunidades para crear un sentido de comunidad y motivación dentro del grupo de investigación. Estos estudios han servido como un objetivo común, un aglutinante que nos ha unido y nos ha impulsado a trabajar juntos hacia una meta compartida. En última instancia, he llegado a creer que mi papel más importante ha sido preparar el camino para la próxima gene-

ración de científicos. Mi esperanza ha sido que, a través de mi guía y ejemplo, mis estudiantes puedan no solo continuar, sino también multiplicar los logros que hemos alcanzado juntos. En este grupo de personas incluyo principalmente los estudiantes graduados y posdoctorandos que he dirigido directamente, pero también estudiantes de otros grupos, locales y del extranjero con los que he tenido el placer de colaborar y de alguna manera también guiar. Esta perspectiva ha dado un profundo sentido de propósito a mi carrera académica, permitiéndome ver que el verdadero valor de mi trabajo no se mide sólo en publicaciones o patentes, sino en las vidas que de algu-



Figura 6. Fiesta anual del grupo de investigación en la casa del Dr. Resasco. Cada diciembre, Daniel y Tesy invitaban al grupo (que llego a ser de 35 personas) a una cena estilo “potluck” en la que cada uno de los estudiantes y personal del grupo traía un plato especial o un elemento del menú que representa su cultura o geografía para compartir con el resto del grupo. En la foto están representados 11 países y 4 continentes, por lo que la diversidad del menú siempre estaba garantizada.

na forma he influido positivamente y las mentes que he ayudado a formar a lo largo de los años.

Entre las colaboraciones internacionales más fructíferas y enriquecedoras de mi carrera, recuerdo especialmente las realizadas con instituciones de Argentina (Universidad Nacional del Sur, Universidad Nacional del Litoral), España (Universidad de Zaragoza, Abengoa), Tailandia (*Chulalongkorn University, Petroleum & Petrochemical College*), Brasil (Universidad Federal de Rio), Chile (Universidad Católica), Dinamarca (DTU), Singapur (*Institute of Chemical and Engineering Sciences*,

ICES), Finlandia (*University of Helsinki VTT*), China (*Shanghai University of Engineering Sciences, SUES, Tianjin University*).

En todos los casos, estas visitas y colaboraciones se caracterizaron por una hospitalidad increíble, un trato amable y una confianza mutua que generaron amistades duraderas. El intercambio no solo fue académico, sino también cultural, lo que enriqueció enormemente mi experiencia profesional y personal. Es importante destacar que invariablemente hemos mantenido el más alto nivel de responsabilidad y rigor científico en estas visitas y co-

laboraciones. Nuestras actividades no solo incluían investigación, co-dirección de estudiantes y publicación conjunta de trabajos, sino también dictado de cursos de posgrado y entrenamiento de estudiantes. Un aspecto particularmente gratificante ha sido la oportunidad de recibir a estudiantes extranjeros por períodos prolongados en mi laboratorio en Oklahoma, donde recibieron el mismo nivel de atención y respeto que los estudiantes permanentes de mi grupo. Siempre me he esforzado por hacer que estos estudiantes visitantes se sintieran tan bienvenidos y cómodos como nos hacían sentir a nosotros cuando visitamos sus insti-



Figura 7. Tailandia se caracteriza por la calidez y hospitalidad de sus habitantes, quienes son conocidos por su amabilidad, ética laboral y profundo respeto, especialmente hacia los visitantes. Una de las tradiciones más veneradas en la cultura tailandesa es el "Wai Kru", que significa "rendir respeto al maestro". Este ritual, celebrado anualmente, refleja la gran estima que los tailandeses tienen por sus educadores. Durante la ceremonia, el estudiante expresa su gratitud y reverencia hacia su maestro presentando elaborados arreglos florales, cada uno con un significado especial. En la foto de la izquierda, la Prof. Jongpatiwut quien fue su estudiante de doctorado, agasaja a Daniel el día del "Wai Kru." En la foto de la derecha, Daniel y Tesy con dos investigadores tailandeses, haciendo ofrendas florales en un templo budista



Figura 8. Los estudiantes del grupo celebran los 70 años de Daniel compartiendo una torta luego de la reunión de grupo.

tuciones. Esta reciprocidad en el trato y la calidad de la experiencia ha sido fundamental para el éxito y la longevidad de estas colaboraciones internacionales.

■ EPILOGO

En EE.UU., la ley federal prohíbe a las universidades establecer una edad de jubilación obligatoria. No obstante, siempre pensé que 70 años era una buena edad para jubilarme, viajar con mi esposa y pasar más tiempo con nuestra familia. Fue así que a fin de 2023 me convertí en Profesor Emérito. Aunque todavía dicto un curso de posgrado (Catálisis Heterogénea), voy a las reuniones de grupo de mis colegas catalíticos y hago algo de consultoría sobre catálisis, procesos catalíticos y sustentabilidad, el resto del tiempo lo dedicamos con mi esposa a hacer gimnasia, pasear con las nietas, pintar en acuarelas y viajar (mientras el cuerpo aguante).

Quiero dedicar esta reseña a mis estudiantes graduados y posdoctor-

andos, quienes, junto a mis colegas y colaboradores, se han convertido en algunos de mis amigos más queridos. También deseo expresar mi eterno agradecimiento a mi querida y numerosa familia, que siempre ha estado presente en todos los aspectos de mi vida, brindándome apoyo incondicional, gestos de cariño y generosas ayudas.

Además, es fundamental reconocer a todas las instituciones que han hecho posible mi trayectoria científica mediante su colaboración y apoyo económico. Agradezco especialmente al CONICET, la Fundación Antorchas y la CIC en Argentina, así como a la *National Science Foundation* (NSF), el Departamento de Energía (DOE), la NASA y el estado de Oklahoma (OCAST) en Estados Unidos. También quiero mencionar a las empresas que me han respaldado desde el inicio de mi carrera hasta mi retiro, comenzando con nuestros vecinos *Phillips 66* y continuando con *Abengoa*, *Shell*, *BP*, *ConocoPhillips*, *ChevronPhillips*, *UOP* y muchas otras. Sin su apoyo,

este camino no habría sido posible.

■ REFERENCIAS

- Bachilo S.M., Balzano L., Herrera J.E., Pompeo F., Resasco D.E. y Weisman R.B. (2003). *Narrow (n, m)-distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst*, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 11186-11187.
- Crossley S., Faria J., Shen, M. y Resasco D. E. (2010). *Solid Nanoparticles That Catalyze Biofuel Upgrade Reactions at the Water/Oil Interface*, *Science* **327**, 68–72.
- Haller G. L. y Resasco D. E. (1989) *Metal-support interactions: Group VIII metals and reducible oxides*. *Advances in Catalysis*, **36**, 173.
- Kitiyanan B., Alvarez W.E., Harwell J.H. y Resasco D.E. (2000). *Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic*

- decomposition of CO on bimetallic Co–Mo catalysts*, Chemical Physics Letters **317**, 497-503.
- Li G., Ngo D.T., Yan Y., Tan Q., Wang B. y Resasco D.E. (2020). *Factors Determining Selectivity of Acid- and Base-Catalyzed Self- and Cross-Condensation of Acetone and Cyclopentanone*, ACS Catalysis **10**, 12790-12800.
- Li G., Wang B., Kobayashi T., Pruski M. y Resasco D.E. (2021). *Optimizing the surface distribution of acid sites for cooperative catalysis in condensation reactions promoted by water*, Chem Catalysis **1**, 1065-1087.
- Phuong T. Do, Alvarez W.E., Resasco D.E. (2006) *Ring Opening of 1,2- and 1,3-Dimethylcyclohexane on Iridium Catalysts*. Journal of Catalysis **238**, 477-488.
- Resasco D.E., Alvarez W.E., Pompeo F., Balzano L., Herrera J.F., Kitiyanan B. y Borgna A. (2002). *A scalable process for production of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by catalytic disproportionation of CO on a solid catalyst*, Journal of Nanoparticle Research **4**, 131-136.
- Resasco D.E., Crossley S. P., Wang B. y White J. (2021). *Interaction of Water with Zeolites: A Review*, Catalysis Reviews Sci.&Eng. **2021**, 302-362, <https://doi.org/10.1080/01614940.2021.1948301>
- Santana R.C., Phuong T. Do, Santikunaporn M., Alvarez W.E., Taylor J.D, Sughrue E.L. y, Resasco D.E. (2006) *Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels*. Fuel **85**, 643–656.
- Tu N Pham, Sooknoi T., Crossley S.P. y Resasco D.E. (2013). *Ketonization of carboxylic acids: mechanisms, catalysts, and implications for biomass conversion*, ACS Catalysis, **3**, 2456-2473.

■ NOTAS

- 1 Ver Reseña de Esteban Brignole en <https://aargentinapciencias.org/publicaciones/revista-resenas/resenas-tomo-1-no-4-2013/>. [NdE]
- 2 Ver Reseña de Roberto Williams en <https://aargentinapciencias.org/publicaciones/revista-resenas/resenas-tomo-3-no-3-2015/>. [NdE]
- 3 Ver Reseña de Carlos Apesteguía en <https://aargentinapciencias.org/publicaciones/revista-resenas/resenas-tomo-3-no-1-2015/>. [NdE]