PROGRAMAS Y RESÚMENES

En el centenario
de la difracción
de rayos X
(1912 - 2012)

2012 • Santa Fe

VIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía

31 de octubre al 2 de noviembre

I Taller de la Asociación Argentina de Cristalografía

Técnicas de Luz Sincrotrón para Caracterización de Materiales

30 de octubre

IV Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía

Fundamentos y Aplicaciones de la Difracción de Rayos X de Polvo

5 al 9 de noviembre

ASOCIACIÓN ARGENTINA DE CRISTALOGRAFÍA

UNL UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería Química
Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas

PROGRAMAS Y RESÚMENES

En el centenario
de la difracción
de rayos X
(1912 - 2012)

2012 • Santa Fe

VIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía

31 de octubre al 2 de noviembre

I Taller de la Asociación Argentina de Cristalografía

Técnicas de Luz Sincrotrón para Caracterización de Materiales

30 de octubre

IV Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía

Fundamentos y Aplicaciones de la Difracción de Rayos X de Polvo

5 al 9 de noviembre

ASOCIACIÓN ARGENTINA DE CRISTALOGRAFÍA

UNL UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería Química
Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas

LA COMISIÓN DIRECTIVA DE LA ASOCIACIÓN ARGENTINA DE CRISTALOGRAFÍA

Presidente: *Diego Lamas*
Vicepresidente: *Griselda Narda*
Primer Secretario: *Sebastián Klinke*
Segundo Secretario: *Gustavo Echeverría*
Tesorera: *Griselda Polla*

Y LA UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

Participan de la

VIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía

31 de Octubre al 2 de Noviembre de 2012

Rectorado de la Universidad Nacional del Litoral – Sala del Paraninfo

COMITÉ CIENTÍFICO

Ricardo Baggio
Raúl Bolmaro
Rafael Calvo
Raúl Carbonio
Aldo Craievich
Silvia Cuffini
Diego Lamas
José Pedregosa
Graciela Punte
Adriana Serquis
Daniel Vega

COMITÉ ORGANIZADOR

Silvia Alconchel
Alicia Boix
Pablo Bolcatto
Carlos Brondino
José Fernández
Mirta Furlani
Viviana Milt
Silvia Montoro
Beatriz Pierini
Alberto Rizzi
Juan Zamaro

COLABORADORES

Angel Di Giandoménico
Betina Faroldi
Vanina Franco
Nadia Gamba
Elsa Grimaldi
Nicolás Neuman
Leonardo Peiretti
Iván Peralta

y de los eventos satélites que se llevan a cabo en la misma ciudad de Santa Fe

I Taller de la Asociación Argentina de Cristalografía
Técnicas de Luz Sincrotrón para Caracterización de Materiales

30 de Octubre de 2012

Rectorado de la Universidad Nacional del Litoral – Sala del Paraninfo

ORGANIZADORES

Aldo Craievich
Diego Lamas

IV Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía
Fundamentos y Aplicaciones de la Difracción de Rayos X de Polvo

5 al 9 de Noviembre de 2012

Edificio Gollán de la Facultad de Ingeniería Química – Aula Leloir

PROFESORES

María Susana Conconi
José Miguel Delgado
Fabio Furlan Ferreira
Diego Lamas
Daniel Vega

COORDINACIÓN LOCAL

Silvia Alconchel
Beatriz Pierini
Alberto Rizzi

PROGRAMA DE LA VIII REUNIÓN ANUAL DE LA AACr

Miércoles 31 de Octubre de 2012 - Paraninfo, Rectorado UNL[1]	
8:00-9:00 h	Acreditación - Colocación de posters
9:00-9:30 h	Apertura **Autoridades de la Universidad Nacional del Litoral y de la Asociación Argentina de Cristalografía**
9:30-10:30 h	Plenaria 1: How crystallography can contribute to the understanding of the interactions between chiral molecules **Sine Larsen (University of Copenhagen, Denmark)**
10:30-11:00 h	Café
1:00-11:35 h	Semiplenaria 1: Cristalografía de polvos: una herramienta imprescindible en el desarrollo de nuevos materiales inorgánicos **Raúl Carbonio (Universidad Nacional de Córdoba-CONICET, Argentina)**
11:35-11:50 h	Presentación Oral 1: Recurrence of supramolecular synthons in 5-fluorocytosine co-crystals with dicarboxylic acids **Javier Ellena (Universidade de São Paulo, Brasil)**
11:50-12:05 h	Presentación Oral 2: Nanoestructuras de $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ por spray pirólisis: síntesis y caracterización **Martín Saleta (Centro Atómico Bariloche-CNEA-CONICET, Argentina)**
12:05-14:00 h	Almuerzo
14:00-14:35 h	Sistemas nacionales del MinCyT: presentación del sistema nacional de rayos X **Subsecretaría de Coordinación Institucional de la Secretaría de Articulación Científico Tecnológica del MinCyT (Argentina)**
➨	**Sesión Especial**: Crecimiento de cristales y metodologías de preparación de muestras **Coordinación: Silvia Cuffini (Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil)**
14:35-15:10 h	Metodologías de cristalización para mejorar la disolución de ingredientes farmacéuticos activos **Simone Gonçalves Cardoso (Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil)**
15:10-15:45 h	Determinación de tamaño de dominios y defectos en materiales nanoestructurados por medio del estudio de los perfiles de picos de difracción **Raúl Bolmaro (Universidad Nacional de Rosario-CONICET, Argentina)**
15:45-16:20 h	La experimentación con crecimiento de cristales como herramienta para la enseñanza y la difusión de la cristalografía en la educación primaria y media **Diego Lamas (Universidad Nacional del Comahue-CONICET, Argentina)**
16:20-18:20 h	Café y presentación de posters
20:00-21:00 h	Musical
21:00 h	Cóctel de Bienvenida

[1]Boulevard Pellegrini 2750.

PROGRAMA DE LA VIII REUNIÓN ANUAL DE LA AACr

Jueves 1 de Noviembre de 2012 - Paraninfo, Rectorado UNL[1]	
9:00-10:00 h	Plenaria 2: MOF materials: new architectures in material chemistry **Ángeles Monge (Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, España)**
10:00-10:35 h	Semiplenaria 2: Polímeros de coordinación metal-orgánicos. Propiedades asociadas a la arquitectura de las redes cristalinas **Griselda Narda (Universidad Nacional de San Luis-CONICET, Argentina)**
10:35-12:00 h	Café y presentación de posters
12:00-12:15 h	Presentación Oral 3: Comparación entre la calidad de resultados de refinamientos de monocristal y polvo convencional y de sincrotrón para el MOF cúbico $[\{Ca(H_2O)_6\}\{CaGd(oda)_3\}_2]\cdot 4H_2O$ **Leopoldo Suescun (Universidad de la República, Uruguay)**
12:15-12:30 h	Presentación Oral 4: Estudio del mecanismo de formación del sistema hidruro Mg_2FeH_6 en condiciones de equilibrio **Julián Puszkiel (Centro Atómico Bariloche-CNEA-CONICET, Argentina)**
12:30-14:30 h	Almuerzo
14:30-15:05 h	Semiplenaria 3: Estudio de óxidos no-estequiométricos utilizando rayos-X y dispersión elástica de neutrones **Alberto Caneiro (Centro Atómico Bariloche-CNEA, Argentina)**
15:05-16:05 h	Plenaria 3: Difracción de haces atómicos y moleculares en superficies metálicas **Daniel Farías (Universidad Autónoma de Madrid, España)**
16:05-16:30 h	Café
➨	**Sesión Especial**: 1912-2012. Conmemoración de los 100 años de la Cristalografía **Coordinación: Aldo Craievich (Universidade de São Paulo, Brasil)**
16:30-17:05 h	100 years of X-ray crystallography – the role of the IUCr **Sine Larsen (University of Copenhagen, Denmark)**
17:05-17:40 h	The crystallography origins and development in Latin America **Yvonne P. Mascarenhas (Universidade de São Paulo, Brasil)**
17:40-18:15 h	Some words about crystallography in Argentine **Daniel Vega (Centro Atómico Constituyentes-CNEA, Argentina)**
18:15-18:25 h	Foto oficial
18:25 h	Asamblea Anual de la AACr
21:30 h	Cena de camaradería[2]

[1]Boulevard Pellegrini 2750. [2]Club Regatas Santa Fe, Av. L. N. Alem 3288.

PROGRAMA DE LA VIII REUNIÓN ANUAL DE LA AACr

Viernes 2 de Noviembre de 2012 - Paraninfo, Rectorado UNL[1]	
9:00-10:00 h	Plenaria 4: Aproximaciones cristalográficas para entender la señalización celular: protein-quinasas en modelos procariotas y eucariotas **Alejandro Buschiazzo (Institut Pasteur de Montevideo, Uruguay)**
10:00-10:35 h	Semiplenaria 4: When chemistry and crystallography collide **Fabio Doctorovich (Universidad de Buenos Aires-CONICET, Argentina)**
10:35-12:00 h	Café y presentación de posters
12:00-12:15 h	Presentación Oral 5: Structural insights into lipid biosynthesis regulation by FapR in *Staphylococcus aureus* **Daniela Albanesi (Universidad Nacional de Rosario-CONICET, Argentina)**
12:15-12:30 h	Presentación Oral 6: Structural study on the enzyme riboflavin synthase from the pathogenic bacterium *Brucella abortus* **Sebastián Klinke (Fundación Instituto Leloir, IIBBA –CONICET, Argentina)**
12:30-14:15 h	Almuerzo
14:15-14:30 h	Presentación Oral 7: Evaluación de densidad de dislocaciones en metales fcc laminados a partir de rayos X y EBSD **Analía Roatta (Universidad Nacional de Rosario-CONICET, Argentina)**
14:30-14:45 h	Presentación Oral 8: Láminas delgadas ferromagnéticas basadas en óxido de cinc dopado con Al y codopado con Mn, crecidas por PLD **Mirta Furlani (Universidad Nacional del Litoral, Argentina)**
14:45-15:20 h	Semiplenaria 5: Recurrencia de patrones de interacción en cristales moleculares **Gustavo Echeverría (Universidad Nacional de La Plata-CONICET, Argentina)**
15:20-15:35 h	Presentación Oral 9: Ingeniería cristalina de *o*-carboranilalcohol piridinas y sus complejos metálicos **Florencia Di Salvo (Universidad de Buenos Aires-CONICET, Argentina)**
15:35-15:50 h	Presentación Oral 10: Cristalización de la red organometálica ZIF-8 empleando alcoholes **Juan Zamaro (Universidad Nacional del Litoral-CONICET, Argentina)**
15:50-16:20 h	Café
16:20-17:20 h	Plenaria 5: ¿Qué es la dimensión magnética de un material? **Rafael Calvo (Universidad Nacional del Litoral-CONICET, Argentina)**
17:20-17:50 h	Clausura

[1]Boulevard Pellegrini 2750.

PROGRAMA DEL I TALLER DE LA AACr

Técnicas de Luz Sincrotrón para Caracterización de Materiales	
Martes 30 de Octubre de 2012 - Paraninfo, Rectorado UNL[1]	
8:00-8:30 h	Acreditación - Colocación de posters
8:30-9:05 h	Apertura - Conferencia 1: Historia de la colaboración argentino-brasileña **Aldo Craievich (Universidade de São Paulo, Brasil)**
9:05-9:40 h	Conferencia 2: Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón. Status y perspectivas **Antonio J. R. da Silva (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Brasil)**
9:40 -10:15 h	Conferencia 3: Fuente Sirius y definición del primer conjunto de líneas de luz **Yves Petroff (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Brasil)**
10:15-10:50 h	Conferencia 4: Estudios estructurales de polímeros **Harry Westfahl (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Brasil)**
10:50-11:10 h	Café
11:10-11:45 h	Conferencia 5: Estructuras de películas delgadas y superficies **Guinther Kellermann (Universidade Federal do Paraná, Brasil)**
11:45-12:00 h	Presentación Oral 1: Comportamiento polimórfico de estearinas de girasol durante la cristalización isotérmica **María Lidia Herrera (Universidad de Buenos Aires, Argentina)**
12:00-12:15 h	Presentación Oral 2: ¿Qué quedó de aquel As? **Guillermina Bongiovanni (Universidad Nacional del Comahue-CONICET, Argentina)**
12:15-12:30 h	Presentación Oral 3: Accommodation stresses in hydride precipitates by synchrotron X-ray diffraction **Javier Santisteban (Centro Atómico Bariloche-CNEA-CONICET, Argentina)**
12:30-14:00 h	Almuerzo
14:00-14:35 h	Conferencia 6: Estructura atómica y electrónica de nanomateriales **Félix Requejo (Universidad Nacional de La Plata-CONICET, Argentina)**
14:35-15:10 h	Conferencia 7: Estructura cristalina y diagramas de fases de nanomateriales **Diego Lamas (Universidad Nacional del Comahue-CONICET, Argentina)**
15:10-15:45 h	Conferencia 8: Dispersión inelástica de rayos X **Guillermo Stutz (Universidad Nacional de Córdoba, Argentina)**
15:45-17:15 h	Café y presentación de posters
17:15-18:45 h	Mesa Redonda y Cierre: Perspectivas de la colaboración Argentino-Brasileña **Coordinación: Aldo Craievich** Participantes: **Antonio J. R. da Silva, Yves Petroff, Harry Westfahl, Félix Requejo, Diego Lamas, Guillermo Stutz, Alejandro Ceccatto (Secretario de Articulación Científico Tecnológica, MinCyT, Argentina)**

[1]Boulevard Pellegrini 2750.

PROGRAMA DE LA IV ESCUELA DE LA AACr

Fundamentos y Aplicaciones de la Difracción de Rayos X de Polvo	
Lunes 5 de Noviembre de 2012 - Aula Leloir, Edificio Gollán FIQ[1]	
8:30-9:15 h	Acreditación-Bienvenida
9:15-10:45 h	**Fabio Furlan Ferreira (Universidade Federal do ABC, Brasil)** Clase teórica: **Introducción a los métodos de difracción de polvo y usos (1ª parte)** Propiedades de los Rayos X. Producción de Rayos X. Tubos sellados, ánodos rotatorios y fuentes de sincrotrón. Detección de la radiación. Introducción a la difracción de rayos X de polvo. Instrumentación. Ejemplos de aplicaciones.
10:45-11:00 h	Café
11:00-12:30 h	**Miguel Delgado (Universidad de los Andes, Venezuela)** Clase teórica: **Introducción a los métodos de difracción de polvo y usos (2ª parte)** La difracción de rayos X y su utilidad como técnica analítica. Análisis de difractogramas. Modelado del perfil. Determinación de sus características más relevantes: Radiación de fondo, posición de los máximos de difracción, intensidades relativas y anchura de los máximos. Factores que afectan esas determinaciones: alineación, divergencia axial, transparencia de la muestra, etc. Extracción de d's a partir de 2theta's. Idea intuitiva del difractograma como huella digital de un compuesto. Identificación de fases cristalinas. Uso de Bases de Datos. Ejemplos.
12:30-14:00 h	Almuerzo
14:00-15:30 h	**Daniel Vega (Centro Atómico Constituyentes-CNEA, Argentina)** Clase teórica: **Simetría Cristalográfica** Introducción a las redes, vectores translación, parámetros de red, celdas elementales, simetría de redes, coordenadas atómicas, ejemplos de estructuras simples. Planos cristalinos, ley de los índices racionales, índices de Miller, direcciones, familias de planos y el espaciado interplanar: índices de Bragg, la red recíproca y algunas de sus propiedades. Elementos de simetría puntual: centro de inversión, plano especular, ejes de rotación, ejes de inversión, notación, combinación de elementos, los grupos puntuales. Elementos de simetría con traslación: planos con deslizamiento, ejes roto-translacionales. Redes de Bravais, sistemas cristalinos, grupos espaciales, representación, símbolos y notación. Lectura de tablas e interpretación, la unidad asimétrica, relación entre V, Z y ρ, derivación de las coordenadas atómicas, las posiciones especiales, ejemplos y aplicaciones.
15:30-16:00 h	Café
16:00-18:00 h	**Diego Lamas (Universidad Nacional del Comahue-CONICET, Argentina)** Clase práctica: **Preparación de muestras y colección de datos** Preparación de muestras, diferentes portamuestras, técnicas, spinners. Difractómetro de Bragg-Brentano. Parámetros de la colección de datos. Precauciones para evitar aberraciones y defectos típicos.
Martes 6 de Noviembre de 2012 - Aula Leloir, Edificio Gollán FIQ[1]	
9:00-10:30 h	**Miguel Delgado (Universidad de los Andes, Venezuela)** Clase teórica: **Fundamentos de difracción de polvo y aspectos experimentales** La muestra, fuentes de errores, cantidad de cristalitos contribuyendo al proceso de difracción, orientación al azar y orientación preferencial.

[1]Santiago del Estero 2829.

PROGRAMA DE LA IV ESCUELA DE LA AACr

Fundamentos y Aplicaciones de la Difracción de Rayos X de Polvo	
	El instrumento: los rayos X, difractómetros (diferentes geometrías), filtros y monocromadores, fuentes de error instrumental. La colección de datos: estrategias, barrido continuo y por pasos (tiempo de conteo y ancho de paso), observaciones independientes. Ejemplos con diferentes condiciones experimentales.
10:30-10:45 h	Café
10:45-12:15 h	**Daniel Vega (Centro Atómico Constituyentes-CNEA, Argentina)** Clase teórica: **Indexación de patrones de difracción de polvo** Relaciones básicas. Formas cuadráticas. El problema de indexar, figuras de mérito. Indexado manual. El problema de una "zona" dominante (eje de zona). Ambigüedades geométricas. Errores en las mediciones. Programas de indexado: ITO, DICVOL y TREOR. Implementación en plataformas WinPlotr y Crysfire. Checkcell. Necesidad de usar más de un programa. Cuadrados mínimos aplicados al refinamiento de los parámetros de celda. Ejemplos de indexado de diferentes difractogramas.
12:15-13:45 h	Almuerzo
13:45-15:45 h	**Miguel Delgado (Universidad de los Andes, Venezuela)** Clase práctica: **Identificación de compuestos y bases de datos de difracción de polvo** Software para procesamiento de difractogramas. Identificación de fases cristalinas. Uso de bases de datos: PDF2, PDF4, ICSD. Análisis de muestras de diversa naturaleza. Ejemplos de materiales usados en diversas aplicaciones industriales.
15:45-16:00 h	Café
16:00-18:00 h	**Daniel Vega (Centro Atómico Constituyentes-CNEA, Argentina)** Clase práctica: **Indexación de patrones de difracción de polvo** Práctica de indexado manual de una estructura cúbica. Implementación computacional de programas de indexado. Indexado y refinamiento de celda sobre un difractograma modelo experimental. Programas: Excel, ITO, DICVOL y TREOR (implementación en plataforma WinPlotr y Crysfire) y Checkcell.
Miércoles 7 de Noviembre de 2012 - Aula Leloir, Edificio Gollán FIQ[1]	
9:00-10:30 h	**Diego Lamas (Universidad Nacional del Comahue-CONICET, Argentina)** Clase teórica: **Análisis del ensanchamiento de pico -Tamaño de cristalito y tensiones** Influencia del tamaño de cristal finito en el ancho de los picos de Bragg: Ecuación de Scherrer. Influencia de las microdeformaciones. Método de un único pico. Método de Williamson-Hall. Método de Warren-Averbach. Funciones para el ajuste del perfil de los picos. Deconvolución del ancho debido a la muestra y el ancho instrumental. Patrones para la determinación del ancho instrumental. Aplicaciones a nanomateriales.
10:30-10:45 h	Café
10:45-12:45 h	**Diego Lamas (Universidad Nacional del Comahue-CONICET, Argentina)** Clase práctica: **Tamaño de cristalito y tensiones** Ejemplos simples de determinación del tamaño de cristalita en nanomateriales. Ejemplos del uso del método de Williamson-Hall.

[1]Santiago del Estero 2829.

PROGRAMA DE LA IV ESCUELA DE LA AACr

Fundamentos y Aplicaciones de la Difracción de Rayos X de Polvo	
12:45-14:15 h	Almuerzo
14:15-15:45 h	**Daniel Vega (Centro Atómico Constituyentes-CNEA, Argentina)** Clase teórica: **Consideraciones de intensidad** El factor de forma atómico. El factor de estructura y su cálculo. El problema de las fases: relación entre factor de estructura e intensidad, relación entre fases y coordenadas atómicas, cálculo de densidad electrónica. Geometría de la difracción en el espacio recíproco. La red recíproca, simetrías en la distribución de intensidades: grupos de Laue. Intensidades absolutas y relativas. Extinción primaria y secundaria. Factores que afectan la intensidad: factor de Lorentz (parámetros de velocidad), factor de polarización, factor de temperatura, factor de absorción, multiplicidad. Ejemplos de cálculos de intensidades de algunas estructuras y factores que la afectan. Geometría de Bragg-Brentano. Aberraciones instrumentales: la ranura de recepción.
15:45-16:00 h	Café
16:00-18:00 h	**Daniel Vega (Centro Atómico Constituyentes-CNEA, Argentina)** Clase práctica: **Cálculo de intensidades** Cálculo de factores de estructura de modelos estructurales sencillos utilizando planilla de cálculo. Determinación de intensidades. Observación de extinciones sistemáticas. Programa Excel.
Jueves 8 de Noviembre de 2012 - Aula Leloir, Edificio Gollán FIQ[1]	
9:00-10:30 h	**Susana Conconi (Universidad Nacional de La Plata -CONICET, Argentina)** Clase teórica: **Refinamiento Rietveld (1ª parte)** Cuadrados mínimos en el refinamiento de estructuras cristalinas: factor de acuerdo R. Restricciones y constricciones. Método de Rietveld. Modelado de la forma de perfil de picos: distintas formas funcionales y refinamiento de parámetros de perfil. Definición de FWHM. Colección de datos en el laboratorio: selección de step y tiempo de conteo. Descripción de los parámetros globales y de cada fase incluidos en el refinamiento. Control del refinamiento: factor de escala. Modelado del fondo. Corrimiento de cero. Refinamiento de parámetros estructurales. Modelado de la orientación preferencial. Interpretación de los factores de acuerdo. Criterios de ajuste. Problemas comunes. Ejemplos de aplicación.
10:30-10:45 h	Café
10:45-12:15 h	**Fabio Furlan Ferreira (Universidade Federal do ABC, Brasil)** Clase teórica: **Refinamiento Rietveld (2ª parte)** Breve introducción al formalismo matemático del método de Rietveld. Posibilidades y limitaciones de la aplicación del método de Rietveld. Indicaciones para la colección de datos, selección del instrumento y preparación de muestras.
12:15-13:45 h	Almuerzo
13:45-15:15 h	**Susana Conconi (Universidad Nacional de La Plata -CONICET, Argentina)** Clase práctica: **Refinamiento Rietveld (1ª parte)** Refinamiento de una estructura cristalina sencilla utilizando Método de Rietveld y datos de laboratorio. Programas: FullProf bajo plataforma WinPlotr.

[1]Santiago del Estero 2829.

PROGRAMA DE LA IV ESCUELA DE LA AACr

Fundamentos y Aplicaciones de la Difracción de Rayos X de Polvo	
15:15-15:30 h	Café
15:30-18:00 h	**Fabio Furlan Ferreira (Universidade Federal do ABC, Brasil)** Clase práctica: **Refinamiento Rietveld (2ª parte)** Cómo generar un archivo de parámetros instrumentales usando el programa GSAS con datos de laboratorio. Cómo generar un archivo de parámetros instrumentales usando el programa GSAS con datos de sincrotrón.
Viernes 9 de Noviembre de 2012 - Aula Leloir, Edificio Gollán FIQ[1]	
9:00-10:30 h	**Fabio Furlan Ferreira (Universidade Federal do ABC, Brasil)** Clase teórica: **Difracción de rayos X de polvo con radiación sincrotrón – Aplicaciones avanzadas** Utilizando la radiación resonante para investigar elementos vecinos o iones diferentes de un mismo elemento. Mediciones in situ de materiales con expansión térmica negativa. Geometría de transmisión de alta resolución para realizar análisis cuantitativos de fases adecuados.
10:30-10:45 h	Café
10:45-12:15 h	**Fabio Furlan Ferreira (Universidade Federal do ABC, Brasil)** Clase teórica: **Introducción a la determinación de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de polvo** Introducción a la determinación de estructuras cristalinas usando datos de difracción de polvo. Ejemplo de uso del programa DASH. Algunos ejemplos de estructuras determinadas usando datos de de difracción de polvo de alta resolución.
12:15-13:45 h	Almuerzo
13:45-15:45 h	**Susana Conconi (Universidad Nacional de La Plata -CONICET, Argentina)** Clase teórica: **Análisis cuantitativo** Fundamentos del análisis cuantitativo de fases por difracción de rayos X. Factores que lo afectan: absorción, orientación preferencial, superposición de picos. Métodos que utilizan la Intensidad Integrada (Estándar Interno, dopado, RIR). Métodos que utilizan el perfil completo de difracción (Rietveld). Cuantificación de fase no cristalina. Problemas comunes. Ejemplos de aplicación.
15:45-16:00 h	Café
16:00-18:00 h	**Susana Conconi (Universidad Nacional de La Plata -CONICET, Argentina)** Clase práctica: **Análisis cuantitativo** Cuantificación de fases en mezcla utilizando refinamiento de Rietveld. Programas: FullProf bajo plataforma WinPlotr.
18:00-18:15 h	Clausura
Sábado 10 de Noviembre de 2012 - Aula Leloir, Edificio Gollán FIQ[1]	
9:00-12:00 h	**Silvia Alconchel, Beatriz Pierini y Alberto Rizzi (Coordinadores locales)** Evaluación (examen escrito)

[1]Santiago del Estero 2829.

ÍNDICE DE RESÚMENES

Conferencias Plenarias 1

HOW CRYSTALLOGRAPHY CAN CONTRIBUTE TO THE UNDERSTANDING OF THE INTERACTIONS BETWEEN CHIRAL MOLECULES
Sine Larsen ……..…….. 3

MOF MATERIALS: NEW ARCHITECTURES IN MATERIAL CHEMISTRY
Ángeles Monge ……..……... 4

DIFRACCIÓN DE HACES ATÓMICOS Y MOLECULARES EN SUPERFICIES METÁLICAS
Daniel Farías ……..……... 5

APROXIMACIONES CRISTALOGRÁFICAS PARA ENTENDER LA SEÑALIZACIÓN CELULAR: PROTEIN-QUINASAS EN MODELOS PROCARIOTAS Y EUCARIOTAS
Alejandro Buschiazzo ……...…… 6

¿QUÉ ES LA DIMENSIÓN MAGNÉTICA DE UN MATERIAL?
Rafael Calvo ……. 7

Conferencias Semiplenarias 9

CRISTALOGRAFÍA DE POLVOS: UNA HERRAMIENTA IMPRESCINDIBLE EN EL DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES INORGÁNICOS
Raúl E. Carbonio …….. 11

POLÍMEROS DE COORDINACIÓN METAL-ORGÁNICOS. PROPIEDADES ASOCIADAS A LA ARQUITECTURA DE LAS REDES CRISTALINAS
Griselda E. Narda …….…. 12

ESTUDIO DE ÓXIDOS NO-ESTEQUIOMÉTRICOS UTILIZANDO RAYOS-X Y DISPERSIÓN ELÁSTICA DE NEUTRONES
Alberto Caneiro, Liliana Mogni, Adriana Serquis, Laura Baque, Jesús Vega Castillo, Catalina Jiménez …… 13

WHEN CHEMISTRY AND CRYSTALLOGRAPHY COLLIDE
Fabio Doctorovich ……. 14

RECURRENCIA DE PATRONES DE INTERACCIÓN EN CRISTALES MOLECULARES
Gustavo A. Echeverría …….. 15

Sesiones Especiales 17

Crecimiento de cristales y metodologías de preparación de muestras

METODOLOGÍAS DE CRISTALIZACIÓN PARA LA MEJORA DE LA DISOLUCIÓN DE INGREDIENTES FARMACÉUTICOS ACTIVOS
Simone Gonçalves Cardoso ……..…… 19

DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE DOMINIOS Y DEFECTOS EN MATERIALES NANOESTRUCTURADOS POR MEDIO DEL ESTUDIO DE LOS PERFILES DE PICOS DE DIFRACCIÓN
Raúl E. Bolmaro ……...……. 20

LA EXPERIMENTACIÓN CON CRECIMIENTO DE CRISTALES COMO HERRAMIENTA PARA LA ENSEÑANZA Y LA DIFUSIÓN DE LA CRISTALOGRAFÍA EN LA EDUCACIÓN PRIMARIA Y MEDIA
Diego G. Lamas , Marina S. Bellora……..... 21

1912-2012. Conmemoración de los 100 años de la Cristalografía

100 YEARS OF X-RAY CRYSTALLOGRAPHY – THE ROLE OF THE IUCR
Sine Larsen …… 22

THE CRYSTALLOGRAPHY ORIGINS AND DEVELOPMENT IN LATIN AMERICA
Yvonne Primerano Mascarenhas ……... 23

SOME WORDS ABOUT CRYSTALLOGRAPHY IN ARGENTINE
Daniel Vega ……... 24

Presentaciones Orales 25

RECURRENCE OF SUPRAMOLECULAR SYNTHONS IN 5-FLUOROCYTOSINE CO-CRYSTALS WITH DICARBOXYLIC ACIDS
Javier Ellena, Rebeka de O. Pepino, Cecilia C. P. da Silva …….. 27

NANOESTRUCTURAS DE $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ POR SPRAY PIRÓLISIS: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
Martín E. Saleta, Carlos A. López, Horacio E. Troiani, Rodolfo D. Sánchez …….. 28

COMPARACIÓN ENTRE LA CALIDAD DE RESULTADOS DE REFINAMIENTOS DE MONOCRISTAL Y POLVO CONVENCIONAL Y DE SINCROTRÓN PARA EL MOF CÚBICO $[\{Ca(H_2O)_6\}\{CaGd(oda)_3\}_2]\cdot 4H_2O$
Leopoldo Suescun, Jun Wang, Guzmán Peinado, Julia Torres, Carlos Kremer ……... 29

ESTUDIO DEL MECANISMO DE FORMACIÓN DEL SISTEMA HIDRURO MgH_2-Mg_2FeH_6 EN CONDICIONES DE EQUILIBRIO
Julián A. Puszkiel, Federico Cova, Pierre Arneodo Larochette, Fabiana C. Gennari …….. 30

STRUCTURAL INSIGHTS INTO LIPID BIOSYNTHESIS REGULATION BY FAPR IN *STAPHYLOCOCCUS AUREUS*
Daniela Albanesi, Georgina Reh, Marcelo E. Guerin, Francis Schaeffer, Alejandro Buschiazzo, Gustavo E. Schujman, Pedro M. Alzari, Diego de Mendoza ……. 31

STRUCTURAL STUDY ON THE ENZYME RIBOFLAVIN SYNTHASE FROM THE PATHOGENIC BACTERIUM *BRUCELLA ABORTUS*
Sebastián Klinke, María I. Serer, Beatriz G. Guimarães, Fernando A. Goldbaum …….. 32

EVALUACIÓN DE DENSIDAD DE DISLOCACIONES EN METALES FCC LAMINADOS A PARTIR DE RAYOS X Y EBSD
Analía Roatta, Andrea L. Fourty, Natalia S. De Vincentis, Raúl E. Bolmaro …….. 33

LÁMINAS DELGADAS FERROMAGNÉTICAS BASADAS EN ÓXIDO DE CINC DOPADO CON Al Y CODOPADO CON Mn, CRECIDAS POR PLD
Mirta G. Furlani, Carlos I. Zandalazini, Alejandro J. Moreno, Marcos I. Oliva, Graciela M. Punte ..…… 34

INGENIERÍA CRISTALINA DE *O*-CARBORANILALCOHOL PIRIDINAS Y SUS COMPLEJOS METÁLICOS
Florencia Di Salvo, José Giner Planas, Clara Viñas, Francesc Teixidor, Mark E. Light, Michael B. Hursthouse …….. 35

CRISTALIZACIÓN DE LA RED ORGANOMETÁLICA ZIF-8 EMPLEANDO ALCOHOLES
Eugenia L. Bustamante, Juan M. Zamaro ……. 36

Posters **37**

THE ROLE OF WEAK NON-BONDING INTERACTIONS IN THE STRUCTURE OF 3-Methyl-5-(methylthio)-1,3,4-thiadiazole-2(3H)-thione
Sebastian A. Suárez, Saroj K. S. Hazari, Biplab Ganguly, Tapashi G. Roy, Fabio Doctorovich, Ricardo Baggio …….. 39

ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES INTERMOLECULARES C–H···O FORMADAS POR EL GRUPO CARBOXIMETILO
Fernando García Reyes, Gustavo A. Echeverría, Carlos G. Pozzi, Adolfo C. Fantoni, Graciela M. Punte ……. 40

CARACTERIZACION DE DERIVADOS π-CONJUGADOS MEDIANTE TÉCNICAS DE DIFRACCION DE RAYOS X, UV-VISILBLE Y FLUORESCENCIA
Ana T. Piotto, Martina C. Avalos, Raúl Bolmaro, Graciela M. Punte, Gustavo A. Echeverría, Carlos. G. Pozzi, Rolando A. Spanevello …… 41

NEW FAMILY OF Ph_3RP^+ CATIONS AND THEIR $[IrCl_5(NO)]^-$ SALTS: STRUCTURAL DIVERSITY TUNED BY ARYL EMBRACES
Ana Foi, Damián E. Bikiel, Fabio Doctorovich, Florencia Di Salvo …… 42

EXPERIMENTOS FOTOCRISTALOGRÁFICOS DE NITROSILOS DE IRIDIO (III)
Damián E. Bikiel, Elzbieta Trzop, Anna Makal, Philip Coppens, Roberto Etchenique, Fabio Doctorovich ……... 43

PHOTO-LUMINESCENT CYCLOMETALATED Ir(III)-Zn(II) BASED ROBUST 2D-COORDINATION POLYMER
Sarvendra Kumar, María Gabriela Lagorio, Fabio Doctorovich …….. 44

ESTUDIOS ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCÓPICOS MEDIANTE EPR DE COMPLEJOS DE COBRE(II) CON AC. PICOLINICO Y AC. DIPICOLINICO
María F. Rojas, Vanina G. Franco, Carlos D. Brondino, Alberto C. Rizzi ……... 45

CHIRAL CRYSTALS OF Cd(II) AND Mn(II) ISOSTRUCTURAL COMPLEXES WITH LAPACHOLATE, A NATURAL PHARMACEUTICAL
Oscar E. Piro, Eduardo E. Castellano, Ramón A. Farfán, José A. Espíndola ……... 46

INGENIERÍA DE CRISTALES APLICADA A LA PREPARACIÓN DE SALES DE HALÓGENOS DE LAMIVUDINA UN FÁRMACO ANTIRRETROVIRAL, HACIA UN MEJORAMIENTO DE LAS PROPIEDADES FARMACOLÓGICAS
Juan C. Tenorio, Javier A. Ellena …….. 47

CRYSTALLIZATION IN GELS: FUROSEMIDE SOLID STATE STUDY
Juliana Rosa , Gabriela S. Rauber, Gislaine Kuminek, Manoela K. Riekes, Adailton J. Bortoluzzi, Juan Manuel García-Ruiz, Silvia L. Cuffini, Simone G. Cardoso …….. 48

SINGLE CRYSTAL ELUCIDATION AND SOLID STATE STUDIES OF THE ANTIFUNGAL DRUG TERBINAFINE HYDROCHLORIDE
Gislaine Kuminek, Adailton J. Bortoluzzi, Silvia L. Cuffini, Gabriela S. Rauber, Manoela K. Riekes, Carlos E. M. de Campos, Gustavo A. Monti, Simone G. Cardoso …….… 49

SOLID-STATE CHARACTERIZATION AND COMPARISON OF THE HYPOTENSIVE EFFECT OF NIMODIPINE MODIFICATIONS
Manoela K. Riekes, Regina de Sordi, Gabriela S. Rauber, Gislaine Kuminek, Silvia L. Cuffini, Carlos E. M. de Campos, Daniel Fernandes, Hellen K. Stulzer …….…. 50

INFLUENCE OF HEATING AND STORAGE ON THE FORMATION OF FUROSEMIDE COCRYSTALS FROM THE AMORPHOUS STATE
Gabriela S. Rauber, Pedro Botelho, Juliana Rosa, Manoela K. Riekes, Gislaine Kuminek, Carlos E.M. de Campos, Silvia L. Cuffini, Simone G. Cardoso ..…….… 51

CRYSTAL STRUCTURE OF CANAVALIA MARITIMA SEEDS LECTIN (CONM) IN COMPLEX WITH γ-AMINOBUTYRIC ACID (GABA) AND ADENINE
José C. Silva-Filho, Raphael B. Nóbrega, Bruno A. M. Rocha, Tatiane Santi-Gadelha, Carlos A. A. Gadelha, Benildo S. Cavada, Plínio Delatorre ……...… 52

CRYSTALLOGRAPHIC STRUCTURE OF THE PhyR RESPONSE REGULATOR FROM THE PATHOGENIC BACTERIUM *BRUCELLA ABORTUS*
Sebastián Klinke, Gabriela Sycz, Jimena J. Rinaldi, Gastón Paris, Fernando A. Goldbaum …….. 53

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF A TRANSCRIPTIONAL REGULATOR OF MYCLIC ACID BIOSYNTEHESIS IN MYCOBACTERIUM TUBERCULOSIS
Julia Lara, Lautaro Diacovich, Gabriela Gago, Hugo Gramajo ……. 54

INCIDENCIA DE LA NATURALEZA DE –R EN LAS REDES DE MOFs TIPO $[Eu_2(R\text{-succ})_3(H_2O)_m]\cdot n\ H_2O$, CON –R = H, $-CH_3$ o $-C_6H_5$
Germán Gómez, María Celeste Bernini, Carlos A. López, Elena Brusau, Griselda Narda, Manuela Medina, Enrique Gutiérrez-Puebla, M. Angeles Monge 55

REDES TRIDIMENSIONALES NO-COVALENTES POROSAS: $[Ni(Bzimpy)_2]\cdot SO_4$ y $[Co(Bzimpy)_2]\cdot SO_4$ (Bzimpy: 2,6-Bis(bencimidazol-2-il)piridina)
Miguel A. Harvey, Sebastian Suárez, Fabio Doctorovich ……... 56

RESOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO $[\{Ca(H_2O)_6\}\{CaGd(oda)_3\}_2]\cdot 4H_2O$ POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL Y COMPARACIÓN DE RESULTADOS CON BASE DE DATOS CRISTALOGRÁFICA
Guzmán Peinado, Leopoldo Suescun, Ricardo Faccio, Julia Torres, Carlos Kremer, Robert Burrow ……. 57

TOPOLOGICAL DESCRIPTIONS (NETS) OF MOFs: A NEW PERSPECTIVE OF ANALYSIS IN CRYSTAL ENGINEERING
Maria C. Bernini, Germán Gómez, Elena V. Brusau, Griselda E. Narda, Natalia Snejko, Enrique Gutierrez-Puebla, M. Ángeles Monge ……. 58

CARACTERIZACIÓN DE TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS MODIFICADOS CON Fe POR SÍNTESIS DIRECTA
Natalia I. Cuello, Verónica R. Elias, Silvia Urreta, Mónica E. Crivello, Marcos I. Oliva, Griselda A. Eimer …… 59

SINTESIS SOLVOTÉRMICA ASISTIDA CON SIEMBRA DEL MOF HKUST-1 Y APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE TOLUENO
Ramiro Serra, Alicia Boix, Eduardo Miró, Juan Manuel Zamaro …… 60

EFECTO DE LA CRISTALINIDAD Y DEL ÁREA SUPERFICIAL SOBRE LAS PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE GOETITAS SUSTITUIDAS CON Sn(IV)
Ana L. Larralde, Ana E. Tufo y Elsa E. Sileo …….. 61

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE Mn-Co-Ce
Leticia E. Gómez, Alicia V. Boix, Eduardo E. Miró …… 62

DRX DE NANOCOMPOSITES DE CeO_2-ZnO, DESARROLLADOS COMO SOPORTES CATALITICOS PARA REFORMADO DE METANOL
Celina E. Barrios, Raúl Bolmaro, Miguel A. Baltanás, Adrián L. Bonivardi …….…….. 63

ESTUDIO DE LA DENSIFICACION DEL CGO
Afra Fernández Zuvich, Carlos González Oliver, Adriana C. Serquis ……. 64

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE CRISTAL EN LA REACTIVIDAD DE CERIA NANOMÉTRICA EN LA REACCIÓN DE COPROX
Leonardo F. Peiretti, Inés S. Tiscornia, Eduardo E. Miró …….… 65

TEMPERATURE-RESOLVED XANES OF MESOPOROUS ZIRCONIA-CERIA
Rebeca Bacani, Márcia C. A. Fantini, Tereza S. Martins, Susana A. Larrondo, Diego G. Lamas ……... 66

ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE TiO_2 Y ZrO_2 POR EL METODO SOL-GEL
Nadia S. Gamba, María L. Miño, María A. Ulla, Beatriz T. Pierini ……. 67

ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X EN CONDICIONES DE OPERACIÓN DE NANOMATERIALES BASADOS EN CERIA PARA ÁNODOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO
Marina S. Bellora, Paula M. Abdala, Rebeca Bacani, Márcia C. A. Fantini, Tereza S. Martins, Rogério J. Prado, Susana A. Larrondo, Diego G. Lamas …….. 68

IN-SITU STUDIES OF THE REDOX BEHAVIOR OF NiO(60wt.%)/$Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ NANOPOWDERS
M. Genoveva Zimicz, Rogerio J. Prado, Diego G. Lamas, Susana A. Larrondo …….. 69

OBTENCIÓN DE NANOHILOS DE ÓXIDO DE COBRE POR DESCOMPOSICIÓN DE $Cu(OH)_2$
Cecilia Albornoz, Ana Gabriela Leyva …….… 70

CARACTERIZACIÓN DE Co_3O_4 OBTENIDO MEDIANTE GELIFICACIÓN-COMBUSTIÓN UTILIZANDO DIFERENTES COMBUSTIBLES
María. C. Gardey Merino, María. E. Fernández de Rapp, Gustavo E. Lascalea, Patricia. G. Vázquez …….…….. 71

SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, VIBRACIONALES, TERMOELÁSTICAS Y CAMBIOS DE FASE DEL SnO_2 BAJO PRESIÓN
Ricardo A. Casali, Maríaa A. Caravaca, C. Ariel Ponce, Jorge Lasave, Sergio Koval, Ricardo Migoni 72

SÍNTESIS, REDUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PEROVSKITAS $Ba_{0,5}La_{0,5}M_{0,5}Ti_{0,5}O_3$ (M = Cr, Mn, Fe y Co)
Franco Zanotto, M. Cecilia Blanco, Raúl E. Carbonio ……. 73

EFECTOS DEL CONTENIDO DE OXÍGENO EN $YBaCo_{4-x}Ni_xO_{7+\delta}$ (x=0, 0.1): CORRELACIONES ENTRE ESTRUCTURA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ELÉCTRICAS
Luis M. Torre, Gabriela Aurelio, Rodolfo D. Sánchez, François Baudelet …….…. 74

OBTENCIÓN DE $BiFeO_3$ PURO Y DOPADO CON La POR ACTIVACIÓN MECANOQUÍMICA
Adrián A. Cristóbal, Pablo M. Botta ……. 75

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MAGNÉTICA DE LAS NUEVAS PEROVSKITAS DOBLES $La_{3-x}Bi_xNi_{3-y}Sb_yO_9$
M. Cecilia Blanco, Juan J. Guimpel, y Raúl E. Carbonio …….…… 76

ESTUDIO DEL ESTADO DE OXIDACIÓN DE TITANIO Y COBALTO EN SERIES DE $La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$)
Analía L. Soldati, Federico R. Napolitano, Jochen Geck, Diego G. Lamas, Adriana C. Serquis ……. 77

ESTUDIO DE ESTABILIDAD ENTRE CÁTODO-ELECTROLITO PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURA INTERMEDIA
Sebastián Davyt, Leopoldo Suescun, Santiago Vázquez …….. 78

NUEVOS MATERIALES DE LA SERIE $La_4BaCu_{5-x}M_xO_{13+\delta}$ (M=Fe, Ni). SÍNTESIS, Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL
Santiago Vázquez, Leopoldo Suescun, Mariano Romero, Sebastián Davyt ……. 79

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ESTADOS DE OXIDACIÓN DE CÁTODOS NANOESTRUCTURADOS DE $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$
Laura Baqué, Analía L. Soldati, Federico R. Napolitano, Horacio Troiani, Leopoldo Suescun, Adriana C. Serquis …….. 80

ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X A ALTA TEMPERATURA DE ÓXIDOS $(La,Sr)(Ti,Co)O_{3\pm\delta}$ PARA SU USO SIMULTÁNEO EN CÁTODOS Y ÁNODOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO SIMÉTRICAS
Federico R. Napolitano, Diego G. Lamas, Analía L. Soldati, Adriana C. Serquis ……... 81

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CONDUCTORES PROTÓNICOS $BaCe_{1-x}Pr_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)
Juan F. Basbus, Alberto Caneiro, Liliana Mogni …….……. 82

ESTUDIO DE FASES EN EL SISTEMA $CaO-La_2O_3-Nb_2O_5$
María F. Salim, Beatriz T. Pierini, Silvia A. Alconchel ……... 83

ESTUDIO DEL MECANISMO DE ORDENAMIENTO CATIÓNICO EN PEROVSKITAS LAMINARES $LaBaCo_2O_{6-\delta}$
Diana Garcés, Analía Soldati, Horacio Troiani, Liliana Mogni …… 84

ESTUDIOS POR DIFRACCIÓN Y ABSORCIÓN DE RAYOS X DE COBALTITAS Y COBALTOFERRITAS NANOESTRUCTURADAS PARA CÁTODO DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURA INTERMEDIA
Augusto E. Mejía, Leandro M. Acuña, María Belén Vigna, Joaquín Sacanell, Analía L. Soldati, Ana Gabriela Leyva, Márcia C. A. Fantini, Diego G. Lamas ……. 85

REACCIÓN SINTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE Al_2O_3-SiO_2 COLADAS EN UN CAMPO MAGNÉTICO FUERTE
Gustavo Suárez, Yoshio Sakka, María S. Conconi, Nicolás M. Rendtorff, Esteban F. Aglietti 86

HACIA EL USO CERÁMICO DE LA CENIZA VOLCÁNICA COMO FUNDENTE SECUNDARIO, EVOLUCIÓN TÉRMICA DE FASES POR DRX-RIETVELD
María F. Serra, María F. Acebedo, María S. Conconi, Gustavo Suárez, Esteban F. Aglietti, Nicolás M. Rendtorff ……... 87

CUANTIFICACIÓN DE LA MULLITA PRODUCIDA POR TRATAMIENTO TÉRMICO DE UNA ARCILLA REFRACTARIA POR TRES MÉTODOS BASADOS EN DRX
Angela X. Moreno Erazo, María S. Conconi, Alberto N. Scian 88

CUANTIFICACIÓN POR EL MÉTODO DE RIETVELD DE LA MULLITA OBTENIDA POR MEZCLA ESTEQUIOMETRÍA DE ALÚMINA CALCINADA Y ARCILLA REFRACTARIA TRATADA ISOTÉRMICAMENTE A 1500ºC
Angela X. Moreno Erazo, María S. Conconi, Alberto N. Scian 89

INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO DE LA BIOMINERALIZACIÓN DE CRISTALES DE $CaCO_3$ PRESENTES EN TEJIDOS LEÑOSOS DE PLANTAS DEL DESIERTO DEL OESTE ARGENTINO
Ma. Silvina Lassa, Fidel A. Roig 90

CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE SEPIOLITA PARA PREPARAR FILTROS DE PARTÍCULAS DE HOLLÍN-DIESEL
Fernando E. Tuler, Viviana G. Milt, Ezequiel D. Banús, Eduardo E. Miró ……. 91

INCORPORACIÓN DE ZEOLITA NaY A PAPELES CERÁMICOS
Sabrina A. Leonardi, Juan P. Cecchini, Viviana G. Milt, Miguel A. Zanuttini …… 92

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROXIAPATITAS SEMI-CRISTALINAS
Leila B. Romero, Adriana Ricaurte, Ángel Di Giandoménico, Ignacio Rintoul 93

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES SUPERCONDUCTORAS DE LA FAMILIA DE LOS CALCOGENUROS DE HIERRO DOPADOS CON AZUFRE
Maricel G. Rodríguez, Griselda I. Polla, Carlos E. Acha ……. 94

FUNCIONALIZACIÓN Y PURIFICACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MULTIPLE (MWNT)
Ana P. Cabello, Lucía Santiago, Débora L. Manuale, Jorge H. Sepúlveda …….. 95

NANOPARTÍCULAS DE Ag_2O y Ag° DEPOSITADAS SOBRE EL SUSTRATO MESOPOROSO AlMCM-41
Soledad G. Aspromonte, Eduardo E. Miró, Alicia V. Boix …….. 96

KINETIC OF GROWTH AND LIQUID-SOLID/SOLID-LIQUID TRANSITIONS OF Pb NANOPARTICLES EMBEDDED IN A PbO-B_2O_3-SnO_2 GLASS
Andreia Gorgeski, Giuliana Pavaneli, Guinther Kellermann, Aldo Craievich 97

EVALUACIÓN DE LA CANTIDAD DE AUSTENITA RETENIDA Y DEL CONTENIDO DE CARBONO INTERSITICIAL EN LA FASE MARTENSITA DE UN ACERO TEMPLADO Y REVENIDO
John J. Hoyos, Juan M. Vélez, Ada A. Ghilarducci …….…. 98

EFECTOS SOBRE LOS PARÁMETROS DE CELDA EN ESTRUCTURAS AB_5 POR LA SUSTITUCIÓN DE ELEMENTOS TIPO A Ó B
Sergio A. Obregón, Julio Andrade Gamboa, Marcelo R. Esquivel …….. 99

PHASE SEPARATION IN $Cu_{90}Co_{10}$ ALLOYS PROCESSED BY TWIN ROLLER MELT SPINNING
Henry Núñez Coavas, Gabriela Pozo López, Silvia E. Urreta, Luis M. Fabietti …….. 100

IDENTIFICACIÓN DE FASES INTERMETÁLICAS GESTADAS EN PARES DE DIFUSIÓN Ni/Al/Ni
Andrea Urrutia, Silvana Tumminello, Diego G. Lamas, Silvana Sommadossi …… 101

DETERMINACIÓN DE LA TEXTURA CRISTALOGRÁFICA POR EXPERIMENTOS DE TRANSMISION DE NEUTRONES
Florencia Malamud, Javier R. Santisteban, Miguel A.Vicente Alvarez, Raúl E. Bolmaro …….. 102

ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA DE MATERIALES DEFORMADOS MEDIANTE DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X DE ALTA ENERGÍA
Natalia S. De Vincentis, Heinz-G. Brokmeier, Raúl E. Bolmaro ……. 103

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE FILMES FINOS DE COMPUESTO POR SPUTTER MAGNETRÓN REACTIVO: DESARROLLO DE UN REACTOR PARA ESTUDIOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X IN SITU EN EL SINCROTRÓN DEL LNLS
J. Bürgi, R. Neuenschwander, G. Kellermann, J. García Molleja, A. Craievich, J. Feugeas ……... 104

CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE SILICIO POLICRISTALINO MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X
Ariel G. Benvenuto, Nicolás Budini, Román H. Buitrago, Roberto Arce, Javier A. Schmidt ……. 105

DESORIENTACIÓN CRISTALINA EN PELÍCULAS DE SnO_2:F, ZnO:Al Y ZnO:Mg
Felipe. A. Garcés, Nicolás Budini, Javier A. Schmidt, Roberto R. Koropecki, Roberto D. Arce …… 106

PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ÓPTICAS Y MORFOLÓGICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO SINTETIZADAS POR SOL-GEL
Mariana Berruet, Gugu H. Mhlongo, Ricardo E. Marotti, Marcela V. Vázquez ……. 107

INFLUENCIA DE LA POLARIZACIÓN SOBRE LA ESTRUCTURA DE PELÍCULAS DE TITANIO CRECIDAS POR MePIIID
Mariana A. Fazio, Patricia B. Bozzano, Eduardo Heredia, Adriana Márquez ……. 108

FABRICACIÓN Y ESTUDIO DE PELÍCULAS DELGADAS DE $ZnFe_2O_4$
Karen L. Salcedo, C.E. Rodríguez Torres ……. 109

EFFECT OF FUNCTIONALIZED PATAGONIAN BENTONITE ON POLYCAPRO-LACTONE COMPOSITES CHARACTERISTICS
Ana E. Bianchi, Claudio Durán, Rosa M. Torres Sanchez, Mariela Fernández, Mariano Pantanetti, Iris Torriani, Graciela Punte …….……. 110

ESTUDIO DE LA TRANSFORMACIÓN DE FASE DE PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO DE TITANIO CRECIDAS CON UN ARCO CATÓDICO
Lina María Franco, Eduardo Heredia, Ariel Kleiman, Adriana Márquez …… 111

CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE ZnO PREPARADAS POR SOL-GEL. INFLUENCIA DE PARÁMETROS DE SÍNTESIS EN LA ESTRUCTURA
Claudia D. Bojorge, Horacio R. Cánepa, Jorge R. Casanova, Aldo F. Craievich, Eduardo Heredia, Guinther Kellermann 112

Conferencias Plenarias

HOW CRYSTALLOGRAPHY CAN CONTRIBUTE TO THE UNDERSTANDING OF THE INTERACTIONS BETWEEN CHIRAL MOLECULES

Sine Larsen

Department of Chemistry, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2100 Copenhagen, Denmark
E-mail: sine@chem.ku.dk

Interactions between chiral molecules play an important role in all basic processes in life. Hydrogen bond interactions represent an essential and driving force in the interactions but also weaker non-bonded interactions are important for the association of chiral molecules. The entropy contribution should also be taken into account as it is often very small differences in ΔG that can determine a specific type of interaction.

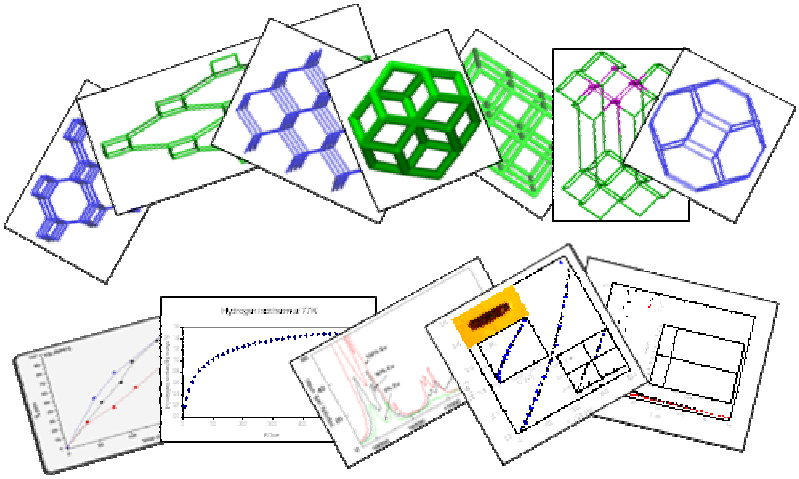
In the presentation, examples will be given that show how crystallography can contribute to the understanding of both structural and energy aspects of interactions between chiral molecules. The experimental crystal electron densities derived from accurate X-ray diffraction data combined with theoretical calculations have been used to investigate and explain how the intermolecular interactions affects the crystallization behavior of related simple chiral molecules.

MOF MATERIALS: NEW ARCHITECTURES IN MATERIAL CHEMISTRY

Ángeles Monge

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), Sor Juana Inés de la Cruz 3, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain
E-mail: amonge@icmm.csic.es

The research area of metal-organic frameworks (MOFs) has experienced a drastic development during the past decade. The intense interest in these materials is driven by their interesting network topologies, their potential applications and the ever-growing demand for new materials with desired structures and properties. Up to the moment, transition metal based MOFs are the most studied, and the chemistry of Lanthanide and Alkaline-Earth based MOFs is not as much explored, maybe because these elements have been always regarded as less suitable metal centers, whose coordination numbers are too high and/or variable so that their coordination geometries are hard to control. When designing a new material, depending on the required property, different metallic cations (connectors) and ligands (linkers) have to be used, having this in mind, some examples related with: Gas and Vapor Storage, Heterogeneous Catalysis, Magnetic Properties, Optical Properties, and Electric Conductivity will be shown. Influence of the nets topology on the material properties will be analyzed.



New Architectures for new Properties

Keywords: MOF Materials, Cristallography, Topology

DIFRACCIÓN DE HACES ATÓMICOS Y MOLECULARES EN SUPERFICIES METÁLICAS

Daniel Farías

Departamento de Física de la Materia Condensada. Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, España
E-mail: daniel.farias@uam.es

La difracción de haces de He y H_2 por una superficie sólida fue observada por primera vez por Stern, en una serie de célebres experimentos realizados en Hamburgo hacia 1930, demostrando así la naturaleza ondulatoria de átomos y moléculas [1]. Sin embargo, no fue hasta los años setenta, con la llegada de las mejoras técnicas en ultra alto vacío, que el uso de haces monocromáticos de He para estudiar estructura y dinámica en superficies logró su pleno desarrollo. Debido a las bajas energías empleadas (~100 meV), los átomos neutros de He interaccionan exclusivamente con la última capa atómica del sólido de forma inerte, no destructiva. A distancias cortas, domina la repulsión de Pauli, por lo que la técnica puede emplearse indistintamente con materiales conductores, semiconductores o aislantes. La longitud de onda de de Broglie es de ~1 Å, por lo que la difracción es el fenómeno dominante en el caso de haces de He, H_2 y Ne. El análisis de los espectros de difracción permite determinar la corrugación de la superficie y a menudo, la estructura atómica de la misma [2].

La difracción de H_2 es muy similar a la de He, solo que en el caso del H_2 existe además un canal reactivo: es decir, una parte de las moléculas incidentes es difractada y otra fracción es disociada (sobre un metal, por ejemplo). La disociación de la molécula de H_2 sobre una superficie metálica puede considerarse la más simple de las reacciones de catálisis heterogénea, que tienen una enorme importancia en nuestra vida cotidiana: el 90% de los procesos de fabricación de productos químicos en el mundo emplean la catálisis heterogénea en una forma u otra. Esta reacción es además muy atractiva desde el punto de vista teórico, ya que en muchos casos puede ser resuelta exactamente [3]. En esta charla presentaré resultados de una línea de trabajo iniciada hace unos años en nuestro laboratorio [4], que muestran que se puede obtener información detallada del proceso de disociación a partir de medidas de difracción de haces monocromáticos de H_2 a bajas energías (20-200 meV), es decir, midiendo el canal complementario de la disociación. A pesar de la poca intensidad que conlleva este canal (~1% del haz incidente), las medidas de difracción de H_2 son muy sensibles a detalles de la superficie de energía potencial en una región localizada a unos 2 Å por encima de los núcleos atómicos, que corresponde a los puntos de retorno clásico de las moléculas de H_2 [5,6].

Finalmente, describiré brevemente un ambicioso proyecto del que formamos parte desde hace unos años, y que acaba de recibir un nuevo impulso con la reciente concesión de un proyecto europeo. El mismo consiste en el desarrollo de un microscopio de haces de He, que de alcanzar la resolución buscada de ~20 nm podría tener gran impacto en muchas áreas de investigación básica y aplicada.

[1] O. Stern, *Naturwissenschaften*, 17 (1929), 391; F. Knauer and O. Stern, *Z. Physik*, 53 (1929), 779; I. Estermann and O. Stern, *Z. Physik*, 61 (1930), 95.
[2] D. Farías and K. H. Rieder, *Rep. Prog. Phys.*, 61 (1998), 1575.
[3] G. J. Kroes and M. F. Somers, *J. Theor. Comput. Chem.*, 4 (2005), 493.
[4] D. Farías, C. Díaz, P. Rivière, H.F. Busnengo, P. Nieto, M.F. Somers, G.J. Kroes, A. Salin and F. Martín, *Phys. Rev. Lett.*, 93 (2004), 246104; D. Farías, H.F. Busnengo and F. Martín, *J. Phys. C*, 19 (2007), 305003.
[5] P. Nieto, E. Pijper, D. Barredo, G. Laurent, R.A. Olsen, E.J. Baerends, G.J. Kroes, and D. Farías, *Science*, 312 (2006), 86.
[6] D. Farías and R. Miranda, *Prog. Surf. Sci.*, 86 (2011), 222.

Palabras clave: Difracción de átomos, Superficies metálicas, Disociación de hidrógeno

APROXIMACIONES CRISTALOGRÁFICAS PARA ENTENDER LA SEÑALIZACIÓN CELULAR: PROTEIN-QUINASAS EN MODELOS PROCARIOTAS Y EUCARIOTAS

Alejandro Buschiazzo

Unidad de Cristalografía de Proteínas, Institut Pasteur de Montevideo, Mataojo 2020, 1400 Montevideo, Uruguay
E-mail: alebus@pasteur.edu.uy

La señalización celular es una función biológica esencial, permitiendo a los seres vivos detectar señales intra- y extra-celulares, y responder adaptándose a condiciones cambiantes. Estos procesos están a su vez a la base de la comunicación inter-celular, clave en organismos multicelulares, pero también de enorme importancia en formas unicelulares. Señal→mecanismo de transmisión→moléculas blanco, constituye una secuencia universal en las vías de señalización. Nosotros estamos interesados en descubrir cómo son los mecanismos de transmisión de información al nivel molecular, centrándonos en el estudio de proteínas directamente implicadas en estos procesos.

Existe una gran diversidad de mecanismos de señalización: hay moléculas efectoras, o incluso señales físicas, capaces de modular alostéricamente la actividad de conjuntos específicos de proteínas, interaccionando reversiblemente con éllas de forma no covalente. La evolución también ha conducido a la selección de una enorme variedad de modificaciones post-traduccionales covalentes de proteínas, que modulan la función bioquímica y celular de las mismas. Entre estas modificaciones post-traduccionales, la fosforilación específica de aminoácidos fue la primera en ser identificada, y sin dudas ampliamente utlizada por células de todas las líneas taxonómicas. Las protein-quinasas y fosfatasas juegan así un rol central, encargadas de modificar el estado de fosforilación de proteínas específicas en función del estado de activación de vías de señalización (apagado/prendido), siguiendo un modelo general de "interruptores" moleculares.

La cristalografía representa una aproximación poderosa para observar las modificaciones conformacionales de proteínas el nivel molecular. Con la hipótesis global subyacente de que los mecanismos de transmisión dependen de cambios estructurales en las proteínas implicadas, presentaremos ejemplos de nuestro trabajo, focalizado en mecanismos de señalización procariotas (*Bacillus subtitlis*) y eucariotas (*Leishmania major*). Entre los primeros, los sistemas a dos componentes juegan un rol importante en la regulación de respuestas adaptativas en bacterias. Hemos avanzado en la comprensión de los mecanismos moleculares de señalización disparados por el choque frío en *B. subtilis*. El estudio cristalográfico de la protein-quinasa DesK y su regulador de respuesta espécífico DesR, nos ha permitido avanzar en la comprensión del mecanismo de activación/inactivación de la función quinasa [1], echar luz sobre algunos detalles de su autofosforilación [2], y comenzar a desentrañar los efectos alostéricos que la fosfotransferencia dispara en DesR (resultados no publicados).

Por otro lado, hemos determinado la estructura 3D de la proteína LmaPK10 (una protein-quinasa de tipo MAP) de *L. major* [3]. Este trabajo ha permitido dilucidar un mecanismo de autoinihibición, en la que el extremo C-terminal interfiere específicamente con el sitio de unión de ATP de la propia proteína. Este trabajo constitutye a su vez el primer reporte de la estructura 3D de una MAP-quinasa de parásitos Trypanosomátidos, en los cuales estas quinasas juegan un rol central en la regulación de sus complejos ciclos de vida.

[1] D. Albanesi, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A.*, 106 (2009), 16185.
[2] F. Trajtenberg, et al., *J. Bio. Chem.*, 285 (2010), 24892.
[3] S. Horjales, et al., *Structure*, (2012 Aug 7 [Epub ahead of print])

Palabras clave: Señalización, Sistemas a dos componentes, MAP quinasas, Plasticidad conformacional de proteínas, Cristalografía de macromoléculas

¿QUÉ ES LA DIMENSIÓN MAGNÉTICA DE UN MATERIAL?

Rafael Calvo

Departamento de Física, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral e INTEC, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y UNL. Santa Fe, Argentina.
E-mail: calvo.rafael@conicet.gov.ar

Discutiremos el concepto de "dimensión magnética" de un material desde los puntos de vista estructural, termodinámico-estadístico y cuántico, comenzando con una descripción histórica del tema y de avances realizados [1]. Describiremos estudios de materiales reales, analizando cómo las técnicas experimentales empleadas condicionan el concepto básico de la dimensión. Trataremos transiciones de fase termodinámicas y cuánticas relacionadas con cambios de dimensión magnética. En la presentación enfatizaremos el rol de la resonancia paramagnética electrónica en esos estudios y los avances conceptuales logrados en nuestra línea de trabajo, en particular en el estudio de compuestos metálicos de amino ácidos y péptidos [2], compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos [3] y sistemas dinucleares [4].

[1] The Many Body Problem. An Encyclopedia of Exactly Solved Models in One-dimension. D. C. Mattis, Editor, World Scientific, Singapore (1993).
[2] E.F. Chagas, R.E. Rapp, D.E. Rodrigues, N.M.C. Casado, R. Calvo, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006), 8052.
[3] D. Venegas-Yazigi, K.A. Brown, A. Vega, R. Calvo, C. Aliaga, R.C. Santana, R. Cardoso, R. Kniep, W. Schnelle, E. Spodine, *Inorg. Chem*., 50 (2011), 11461.
[4] R. Calvo, J.E. Abud, R.P. Sartoris, R.C. Santana, *Phys. Rev. B*, 84 (2011), 104433.

Palabras clave: Cristalografía, Magnetismo, Mecánica Estadística, Mecánica cuántica, Transiciones de fase cuánticas

Conferencias Semiplenarias

CRISTALOGRAFÍA DE POLVOS: UNA HERRAMIENTA IMPRESCINDIBLE EN EL DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES INORGÁNICOS

Raúl E. Carbonio

INFIQC-CONICET, Departamento de Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina
E-mail: carbonio@fcq.unc.edu.ar

La síntesis de nuevos materiales inorgánicos, particularmente nuevos óxidos mixtos, basada en un diseño previo utilizando principios de la cristaloquímica, de la química inorgánica y de la física, produce muestras en polvo que en la mayoría de los casos, en las primera etapas no genera el material deseado o lo produce acompañado de un cierto número de fases secundarias no deseadas. El uso de la cristalografía de polvos, particularmente de Difracción de Rayos X de Polvos en esta etapa es esencial para poder decidir los pasos a seguir para alcanzar con éxito el compuesto deseado. El Análisis Rietveld incluyendo los modelos de todas las fases presentes (cuando se dispone de ellos) es imprescindible para un entendimiento de cuáles variables de la síntesis deben ser cambiadas y en qué sentido. Una vez alcanzado el compuesto deseado con una pureza aceptable (≥ 97 %) y conociendo a que familia estructural pertenece el compuesto, en ciertos casos se hace necesario determinar el grupo espacial al cual pertenece el mismo y el modelo estructural que se utilizará para su refinamiento por Análisis Rietveld. Posteriormente, en la medida de las posibilidades, se realiza Difracción de Neutrones de Polvos para una mejor determinación de las posiciones atómicas, particularmente de los iones O^{2-} y si el compuesto esta ordenado magnéticamente para una determinación y refinamiento de la estructura magnética del mismo.

El resultado final, es un compuesto nuevo, que no ha sido informado previamente, con su estructura cristalina (y eventualmente magnética) refinada, la cual se utilizará para explicar en la medida de lo posible sus propiedades físicas, particularmente propiedades magnéticas, de transporte, magnetotransporte y multiferroicas.

Se presentarán los nuevos compuestos diseñados y sintetizados en el grupo de Nuevos Materiales Inorgánicos en los últimos años [1-5] y como ha sido la aplicación de la cristalografía de polvos en el desarrollo de los mismos y en el estudio de sus propiedades físicas. Particularmente se referirá a nuevos compuestos dentro de las familias de las perovskitas, perovskitas dobles, espinelas, pyrochlores y de los multiferroicos $R(CrMn)O_5$ (donde R=lantánido o Y).

[1] M. C. Blanco et al., *Physica B*, 407 (2012) 3078.
[2] D. G. Franco et al., *J. Solid State Chem*., 194 (2012) 385.
[3] D. M. Gil et al., *Polyhedron*, 33 (2012), 450.
[4] V. C. Fuertes et al, *Mater. Res. Bull*., 46 (2011), 62.
[5] E. V. Pannunzio-Miner et al., *Mater. Res. Bull*., 44 (2009), 1586.

Palabras clave: Cristalografía de polvos, Difracción de Neutrones, Nuevos Materiales

POLÍMEROS DE COORDINACIÓN METAL-ORGÁNICOS. PROPIEDADES ASOCIADAS A LA ARQUITECTURA DE LAS REDES CRISTALINAS

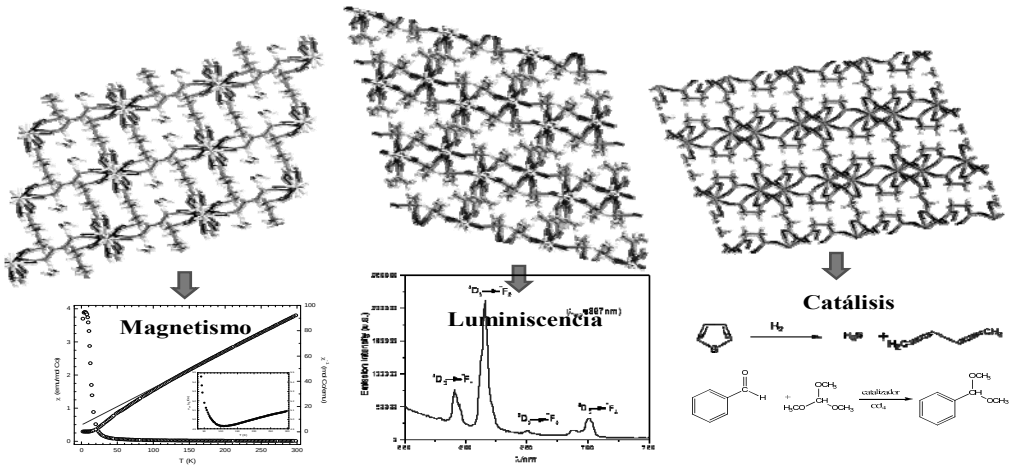
Griselda E. Narda

INTEQUI, CCT-San Luis y Departamento de Química, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia
Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pedernera, D5700 San Luis, Argentina
E-mail: gnarda@unsl.edu.ar

El diseño y síntesis de nuevos polímeros de coordinación metal-orgánicos han atraído gran interés debido a sus potenciales aplicaciones en campos de investigación como magnetismo, almacenamiento de gases, intercambio iónico, propiedades ópticas, etc. [1]. Los compuestos híbridos orgánico-inorgánicos, denominados MOFs (Metal-Organic Frameworks) o polímeros de coordinación, en los que la funcionalidad de las unidades constitutivas condiciona la estructura y propiedades, son objeto además de creciente atención en el área de ingeniería cristalina [2].

Tanto el método de síntesis, como la selección de los centros metálicos y linkers orgánicos, que en este caso son iones lantánidos (Ln(III)) y dicarboxilatos alifáticos puros o sustituidos, permiten obtener redes con arreglos en cadenas (1D), en capas(2D) o redes infinitas tridimensionales(3D). Las estructuras adoptadas muestran en algunos casos un comportamiento sistemático al avanzar en la serie de los lantánidos. Las propiedades tales como las magnéticas [3], catalíticas [4] y ópticas [5], también han mostrado variaciones vinculadas a la selección de las unidades constitutivas.

El estudio estructural comparativo de las fases, analizando el efecto de la sustitución alquílica o aromática de succinato sobre la estructura, el protagonismo de las moléculas incorporadas al medio de reacción como *templates* o directoras estructurales es asociado a las propiedades de las redes.



[1] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008), 191.
[2] O. K. Farha, J. T. Hupp, *Acc. Chem. Res.*, 43 (2010), 1166.
[3] G. Punte et al., *Compt. Rend. Chimie Fr.*, 8 (2005), 1469.
[4] M. C. Bernini et al., *Chem. Eur. J.*, 15 (2009), 4896.
[5] X. Guo et al., *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, 200 (2008), 318.

Palabras clave: MOF, Lantánidos, Dicarboxilatos, Luminiscencia, Catálisis

ESTUDIO DE ÓXIDOS NO-ESTEQUIOMÉTRICOS UTILIZANDO RAYOS-X Y DISPERSIÓN ELÁSTICA DE NEUTRONES

Alberto Caneiro [(a)*], Liliana Mogni [(b)], Adriana Serquis [(b)], Laura Baque [(b)], Jesús Vega Castillo [(b)] Catalina Jiménez [(c)]

[(a)] *Centro Atómico Bariloche, Departamento de Caracterización de Materiales, 8400 San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina*
[(b)] *CONICET, Rivadavia 1917, C1033AAJ Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina*
[(c)] *Helmholtz Centre Berlin, Hahn-Meitner-Platz 1, D-14109 Berlin, Germany*
[*] *E-mail:* caneiro@cab.cnea.gov.ar

Los óxidos no-estequiométricos son materiales que pueden cambiar de manera continua el contenido de oxígeno preservando su estructura cristalina.

Los estudios estructurales de estos materiales realizados in-situ, controlando temperatura y atmósfera, permiten analizar la evolución de su estructura, determinar rangos de estabilidad y presencia de campos bifásicos.

En esta presentación se mostrarán resultados obtenidos en nuestro grupo de investigación sobre estudios estructurales y de orden local de distintos óxidos no estequiométricos utilizando rayos-X y difracción de neutrones.

Para los compuestos $Sr_3(FeM)O_{6+\delta}$ (M: Fe, Co, Ni) pertenecientes a las fases de Ruddlesden-Popper con n=2, se presentarán resultados de difracción de neutrones en alta temperatura. Estos estudios permitieron corroborar la estructura de defectos sugerida mediante estudios termodinámicos de alta temperatura.

Se mostrarán resultados sobre la transición ortorrómbica-tetragonal del compuesto $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ y su naturaleza, estudiada mediante difracción de rayos-X en atmósfera controlada y técnicas de rayos-X dispersiva en energía.

Para las perovskitas de composición $Sr_{0.6}La_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ se presentará el efecto del tamaño de cristalina que da lugar a fases intermedias con ordenamiento de vacancias.

El compuesto $La_2Mo_2O_9$ es un conductor iónico que a altas temperaturas en presencia de atmósferas reductoras da lugar a fases intermedias y a un amorfo de composición $La_2Mo_2O_{6.67}$. Para este material amorfo se mostrará un estudio efectuado con EXAFS que ha permitido determinar el orden local alrededor del Mo.

WHEN CHEMISTRY AND CRYSTALLOGRAPHY COLLIDE

Fabio Doctorovich

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, e INQUIMAE-CONICET, Ciudad Universitaria, Pab. II, p. 3, Buenos Aires, Argentina
E-mail: doctorovich@qi.fcen.uba.ar

In October 2009, thanks to a PME grant obtained by a consortium UBA-CNEA, a single crystal X-ray diffractometer was installed at FCEyN, UBA, after almost 50 years of not having an equipment for structure determination of crystalline samples. Since then, a large number of structures have been determined. Only a few of them will be described, being part of the research topics of the organometallic chemistry group of FCEyN.

One of the research areas that have emerged in the group recently is related to the synthesis and characterization of MOFs and coordination polymers, based on cyclometalated Ir(III). A new Ir(III)-Zn(II) photoluminiscent probe based on a heterometallic coordination polymer (Fig. a) has been obtained and its structural aspects were ascertained by single crystal X-ray crystallography. On extension of a-, b- and c-axis, the Ir-Zn 2D-coordination polymer adopts different architectures. The emission spectra in the solid state and in solution of the cyclometalated Ir(III)-based ligand and of the Ir(III)-Zn(II) coordination polymer show unusual results. After the coordination of Zn(II) metal ions to the cyclometalated Ir(III) center, the coordination polymer exhibits an important enhancement of its photoluminescence.

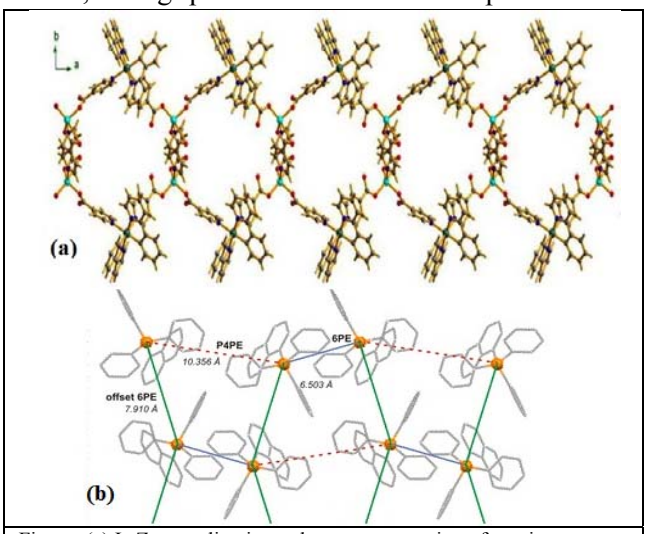


Figure: (a) Ir-Zn coordination polymer on extension of c-axis.
(b) MPE analysis along the crystallographic plane *bc*.

In the last few years we have become interested in supramolecular non-covalent interactions in the solid state. In that sense, another Ir(III) system that will be addressed is $[IrCl_5(NO)]^-$. We have previously shown that by changing the counterion of $[IrCl_5(NO)]^-$ salts from K^+ to PPh_4^+, the excited state of the metal complex anion can be stabilized [1]. The electronic distribution of the IrNO moiety in $K[IrCl_5(NO)]$ can be depicted as the closed-shell electronic structure Ir(III)–NO^+, as expected for any d^6 third row transition metal complex. However, in $PPh_4[IrCl_5(NO)]$ an electronic perturbation takes place favoring the open-shell structure Ir(IV)–$NO^{\bullet}$. These results encouraged us to explore the synthesis of new phosphonium salts of the general formula Ar_3PR^+ (Ar = phenyl, naphthyl, or phenanthryl). By using these counterions we have prepared several $Ar_3PR^+[IrCl_5(NO)]^-$ salts, and structural analyses of the new compounds were done in the context of the multiple embraces motifs. For example, a naphthyl ring breaks the symmetry of the system (Fig. b), but maintains the overall feature of the supramolecular motifs. However, for the new $Ar_3PR^+[IrCl_5(NO)]^-$ salts, the supramolecular arrangements are different from the one observed for the Ph_4P^+ one. In the last one, the infinite chains run parallel to the columns described by the anions [1] and for the others, the presence of bulkier substituents gives place to symmetries that favor other kinds of aryl embraces resulting in a side by side location for the anions. DFT calculations were performed to evaluate the structural behavior as well as the electronic distribution along the family of compounds. Finally, structural parameters and IR studies were used to analyze the electronic structure effects on the IrNO moiety.

[1] F. Di Salvo, N. Escola, D. Scherlis, D. Estrin, C. Bondía, D. Murgida, J. Ramallo-López, F. Requejo, J. Doctorovich, *F. Chem. Eur. J.*, 13 (2007), 8428.

Keywords: Crystal Engineering, Supramolecular Chemistry, Iridium complex

RECURRENCIA DE PATRONES DE INTERACCIÓN EN CRISTALES MOLECULARES

Gustavo A. Echeverría

Departamento de Física e IFLP (CCT-La Plata), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900 La Plata, Argentina
E-mail: geche@fisica.unlp.edu.ar

La forma en que las moléculas se nuclean y organizan en agregados y cristales es aún hoy un tema abierto. El reconocimiento de las interacciones interatómicas e intermoleculares que dan lugar a la formación de agregados y cristales, así como la determinación de su naturaleza y grado de influencia relativa siguiendo patrones determinados, es esencial no solo en el diseño de nuevos materiales (ingeniería de cristales) sino también para entender las propiedades fisicoquímicas de cristales orgánicos y sistemas biológicos. Un tipo de interacción especialmente importante son los denominados puentes de hidrógeno (PH) establecidos entre grupos funcionales que posean átomos con capacidad de donar y aceptar protones. Su carácter direccional origina patrones estructurales recurrentes que pueden ser observados aún en los llamados PH débiles no convencionales como los C-H···O, influyendo de esta manera en el modo que las moléculas se empaquetan en cristales orgánicos y por ende en las propiedades fisicoquímicas que éstos manifiestan. El rol que los PH del tipo C-H···O desempeñan en la estabilización de la estructura cristalina ha sido un tema de gran debate, principalmente durante la segunda mitad del siglo XX. A pesar de las evidencias experimentales disponibles a partir de datos espectroscópicos [1] o del valor relativamente alto observado en el punto de fusión del dimetíl oxalato [2] esta controversia continuó hasta comienzo de los 90 [3] cuando finalmente se reconociera a las interacciones C-H···O como puentes de hidrógeno. A pesar que existen numerosas pruebas de la utilidad del empleo de las interacciones C-H···X (átomo electronegativo) en ingeniería de cristales y en biología, investigaciones recientes ponen en duda el carácter atractivo de las mismas, sobre todo en presencia de fragmentos muy polares [4]. Esta controversia acerca del carácter estabilizante y la naturaleza de los llamados enlaces de hidrógeno ha motivado a la IUPAC a dar una nueva definición que tenga en cuenta la complejidad de estas interacciones y la contribución a las mismas de acciones de distinta naturaleza: electrostática, dispersivas, covalencia por transferencia de carga e intercambio [5]. En esta charla se abordará esta problemática poniendo especial énfasis en sistemas que formen interacciones PH débiles y en la recurrencia de los patrones que estas forman en cristales orgánicos.

[1] D. J. Sutor, *J. Chem. Soc.*, (1963), 1105.
[2] S. Joseph, R. Sathishkumar, S. Mahapatra and G. R. Desiraju, *Acta Cryst.*, B67 (2011), 525.
[3] G. R. Desiraju, *Acct. Chem. Res*., 24 (1991), 290.
[4] A. Gavezzotti, *Acta Cryst.*, B66 (2010), 396.
[5] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, and D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.*, 83 (2011), 1637.

Palabras clave: Puente de hidrógenos, Interacciones no-enlazante, Arreglos estructurales

Sesiones Especiales

- Crecimiento de cristales y metodologías de preparación de muestras.
- 1912-2012. Conmemoración de los 100 años de la Cristalografía.

METODOLOGÍAS DE CRISTALIZACIÓN PARA LA MEJORA DE LA DISOLUCIÓN DE INGREDIENTES FARMACÉUTICOS ACTIVOS

Simone Gonçalves Cardoso

Departamento de Ciências Farmacêuticas, Centro de Ciências da Saúde, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil
E-mail: simonegc8@gmail.com

Aproximadamente 40 % de los fármacos recientemente descubiertos presentan problemas de baja solubilidad acuosa, la cual es responsable, por lo mínimo, de 10 % de la reducción del éxito entre los medicamentos ya comercializados. Así, la mejora en la solubilidad se encuentra entre las características más deseadas en el proceso de desarrollo de los fármacos ó Ingredientes Farmacéuticos Activos (IFAs), una vez que esta puede tener un efecto significativo en la velocidad de disolución y, consecuentemente en la biodisponibilidad y efecto terapéutico [1]. Investigaciones con el objetivo de aumentar la solubilidad de los fármacos poco solubles han sido ampliamente realizadas, utilizando técnicas como: reducción del tamaño de partículas (proceso de micronizado), modificación del hábito cristalino ó morfología, amorfización, co-cristalización, entre otras [2]. El proceso de micronizado, aunque ampliamente utilizado en el área farmacéutica, no garantiza una mejora en el perfil de disolución y biodisponibilidad para algunos fármacos, debido a la formación de carga estática, aglomeración de las partículas, baja fluidez y, principalmente, baja mojabilidad [3]. La cristalización es la última etapa en el proceso de síntesis de un fármaco, ampliamente utilizada en procesos farmoquímicos y también controla las características finales de las partículas. De esta forma, puede beneficiar la formación de los cristales con características adecuadas que llevan a un aumento en el perfil de disolución. Una de las técnicas de cristalización utilizada para la preparación de cristales ultra finos es el método por antisolvente, que es un método rápido, fácil de ejecutar y que puede utilizar solventes de baja toxicidad [4]. A través del método de antisolvente es posible obtener cristales con hábito cristalino diferenciado, como en el caso de los cristales huecos, que poseen mayor área superficial sin los problemas ya mencionados del proceso de micronizado. Los cristales huecos han sido estudiados principalmente en el área de compuestos inorgánicos, siendo una estrategia todavía poco estudiada para compuestos orgánicos y, principalmente para fármacos. Otra estrategia para mejorar la solubilidad es obtener cocristales de fármacos poco solubles. Cocristal puede ser definido como una forma cristalina sólida que contiene más de un compuesto en su estructura cristalina, o sea, es un cristal multicomponente en el cual los componentes son sólidos en condiciones ambientales cuando están en su forma pura [5]. La producción de estos sólidos puede requerir diversas técnicas, partiendo de mezclas estequiométricas de los componentes. Se destacan las técnicas de evaporación lenta a partir de una solución, por molienda de los componentes puros en forma sólida, sublimación; crecimiento cristalino a partir de la fusión; recristalización en fluido supercrítico y cristalización en gel [6, 7]. La técnica de cristalización por el método de antisolvente y cocristalización fueron aplicadas, respectivamente, a los fármacos poco solubles deflazacort y furosemida. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por técnicas como SEM, DRX, DRIFT, DSC/TG e IDR. Para ambos fármacos fueron obtenidas formas cristalinas que presentan mejoras en la velocidad de disolución en relación con las materias-primas existentes, indicando que las técnicas propuestas son promisoras para su aplicación en el área farmacéutica.

[1] D.P. Kumar, A.Vandana, *J. Pharm. Scient. Innovation*, 3 (2012), 27.
[2] Y. Kawabata, K.Wada, M. Nakatani, S.Yamada, S. Onoue, *Int. J. Pharm.*, 420 (2011), 1.
[3]. M. Perrut, J. Jung, F. Leboeuf, *Int. J. Pharm.*, 288 (2005), 3.
[4] A.Viçosa, J.-J. Letourneau, F. Espitalier, M. Inês Ré, *J. Cryst. Growth*, 342 (2012), 80.
[5] S. Aitipamula et al., *Cryst. Growth Des.*, 12 (2012), 2147.
[6] D.R. Weyna, T. Shattock, P. Vishweshwar, M.J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.*, 9 (2009), 1106.
[7] D.Choquesillo-Lazarte, J. M. García-Ruiz, *J. Appl. Crystallogr.*, 44 (2011), 172.

DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE DOMINIOS Y DEFECTOS EN MATERIALES NANOESTRUCTURADOS POR MEDIO DEL ESTUDIO DE LOS PERFILES DE PICOS DE DIFRACCIÓN

Raúl E. Bolmaro

Instituto de Física Rosario (UNR-CONICET), Bv. 27 de Febrero 210 bis, S2000EZP Rosario, Argentina
E-mail: bolmaro@ifir-conicet.gov.ar

Desde el enunciado original de la técnica de Scherrer para la determinación de tamaño de cristales en polvos ha habido avances teóricos y metodológicos que han permitido mejorar y extender el análisis de perfiles de picos de difracción. Asimismo las tecnologías de producción de rayos X han evolucionado hasta permitir la obtención de haces de alta calidad, tanto en brillo, paralelismo de haces y energías como en monocromaticidad. La combinación de ambos avances permite incursionar en diversos problemas de determinación de defectos en polvos y materiales policristalinos masivos. En estos últimos la posible presencia de orientaciones preferenciales debe tratarse con herramientas computacionales adecuadas.

Los materiales nanoestructurados se encuentran en el rango dimensional adecuado para la aplicación de estas técnicas. Se presentará una breve introducción a los métodos de producción de materiales nanoestructurados masivos y a algunas de las técnicas de análisis más modernas aplicadas a experimentos de rayos X de laboratorio y radiación sincrotrón de medias y altas energías. Las mismas técnicas pueden aplicarse a la caracterización de materiales nanocristalinos en polvos, de los cuales se mostrarán algunos ejemplos.

Finalmente se presentarán, mediante aplicaciones a problemas concretos, comparaciones con resultados de técnicas modernas de microscopía electrónica que permiten evaluar características topológicas de los defectos.

LA EXPERIMENTACIÓN CON CRECIMIENTO DE CRISTALES COMO HERRAMIENTA PARA LA ENSEÑANZA Y LA DIFUSIÓN DE LA CRISTALOGRAFÍA EN LA EDUCACIÓN PRIMARIA Y MEDIA

Diego G. Lamas [(a, b)*], Marina S. Bellora [(a)]

(a) Laboratorio de Caracterización de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Comahue, Neuquén, Argentina
(b) Investigador de CONICET, Argentina
[*]*E-mail*: diego.lamas@fain.uncoma.edu.ar

El objetivo de esta charla es compartir nuestras experiencias con docentes y alumnos de la Escuela Primaria No. 196 y del Colegio Industrial Instituto Tecnológico del Comahue (ITC), ambos de la ciudad de Neuquén, en relación a la enseñanza y la difusión de la Cristalografía a través de charlas y prácticas sencillas relacionadas con Crecimiento de Cristales. Esta iniciativa se propuso a fin de realizar una experiencia piloto en estos establecimientos con el objetivo de promover la Enseñanza de la Cristalografía y de la Ciencia en general en la educación primaria y secundaria. Para ello se tomó la experiencia española transmitida por el Dr. Juan Manuel García Ruiz durante la VII Reunión de la AACr en Bariloche, y se contó con valioso material didáctico provisto por Triana Sci. & Tech.

En el Colegio ITC, el nivel de la enseñanza en Ciencia es muy alto, por lo que esperábamos que estas experiencias fueran bien recibidas. Se trabajó con los alumnos de 3er año de ambos turnos durante una clase de Química, con la activa participación de las docentes de la asignatura. Durante la charla introductoria, los alumnos participaron activamente, preguntando o comentando sus conocimientos, y se entusiasmaron con la propuesta de hacer experiencias de crecimiento de cristales. Para las mismas, se trabajó fundamentalmente en el aula con grupos de 4 estudiantes que crecieron cristales de fosfato monoamónico ($NH_4H_2PO_4$) y de sulfato de cobre ($CuSO_4.5H_2O$). Algunas etapas del trabajo se realizaron también en un pequeño laboratorio del colegio. En una segunda clase se evaluaron los materiales crecidos y se discutieron los resultados, mientras que en algunos casos se decidió hacer nuevas experiencias variando las condiciones del crecimiento. Los alumnos elaboraron un informe sobre esta etapa del trabajo y se pretende seguir con otros materiales. El cierre de la actividad se planea para fin de año, en una Feria de Ciencias que organiza anualmente el colegio.

La experiencia en la Escuela Primaria No. 196 parecía a priori ser más difícil, principalmente porque era posible que los conocimientos en Ciencias de los alumnos de una escuela primaria no fueran suficientes como para comprender y disfrutar este tipo de experimentación. La directora de la escuela, con formación en Enseñanza de la Ciencia, se entusiasmó con la propuesta e inicialmente organizamos una charla para todos los docentes del turno mañana, que sirvió para poner a todos en conocimiento de la experiencia didáctica que proponíamos y elegir algunos grupos que podían tener mayor curiosidad o motivación para este trabajo. Se decidió así trabajar con alumnos de 2do, 5to y 6to grados. Para las prácticas, se armaron grupos de 4 alumnos, que se dedicaron fundamentalmente a estudiar el crecimiento de cristales de sulfato de cobre, contando para ello con un laboratorio improvisado en la cocina de la escuela. Todos los grupos mostraron un gran entusiasmo durante el trabajo de laboratorio, que para ellos fue una experiencia nueva y divertida. Los alumnos cerraron la actividad con un informe de lo realizado y observado. Queremos mencionar también que nuestra propuesta no sólo fue muy bien recibida por los alumnos, sino también por las docentes e incluso por algunos padres, lo que muestra que este tipo de iniciativas puede tener un alcance muy amplio.

Como cierre de esta charla se propondrá y discutirá la propuesta de extender esta experiencia a otras escuelas y colegios del país, por supuesto con la participación activa de los socios y amigos de la Asociación Argentina de Cristalografía, a fin de seguir difundiendo la Enseñanza de la Cristalografía y la Ciencia en general. También consideramos que este tipo de actividad promueve que los alumnos de primaria y secundaria empiecen a relacionarse con la Universidad y descubran que pueden acceder a la misma y formarse en áreas muy diversas.

Palabras Claves: Crecimiento de Cristales, Enseñanza de la Cristalografía, Enseñanza de la Ciencia

100 YEARS OF X-RAY CRYSTALLOGRAPHY – THE ROLE OF THE IUCR

Sine Larsen

Department of Chemistry, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2100 Copenhagen, Denmark
E-mail: sine@chem.ku.dk

Since the birth of the International Union of Crystallography (IUCr) in 1948, it has been the driving force in the worldwide promotion of crystallography. An overview will be given of the history of IUCr and its role in the scientific landscape. The outstanding opportunities offered by the International Year of Crystallography- IYCr 2014 to better position crystallography on the international scientific stage will be presented and discussed.

THE CRYSTALLOGRAPHY ORIGINS AND DEVELOPMENT IN LATIN AMERICA

Yvonne Primerano Mascarenhas

Institute of Physics of São Carlos, University of São Paulo at São Carlos, SP, Brazil
E-mail: yvonne@if.sc.usp.br

The initial crystallographic works in Latin America were related to the study of minerals, both to recognition of well-known minerals as well as the description of new species.

In Brazil we can cite José Bonifácio de Andrade e Silva, born in Santos, Brazil (1763-1838) considered the first geologist and mineralogist of Brazil and Portugal where, after initial studies in Brazil, he completed his education. During the hard days of the French Revolution he attended the School of Mines of Paris where he studied under René-Just Haüy, the founder of Crystallography, and in 1792, presented to the Société d'Histoire Naturelle de Paris an interesting study entitled *Mémoiresur les diamants du Brésil.* He also published several papers related to the discovery and characterization of several minerals such as *espodumena* and *petalite,* two silicates of aluminium and lithium, an aluminum and sodium fluoride, the indicolite, a blue toummaline and a variety of escapolite and a aluminumsilicate of sodium and calcium, named inhonor of A. G. Wemer, his professor from the Freiberg Academy of Mines. In his honor James Dwigt Dana (1813-1895), author of the well-known System of Mineralogy, gave the name of *andradite*, 1868, to a new species of the group of the garnets.

During the last 100 years, after the brilliant elucidation of the nature of X-rays and of the atomic structure of matter by von Laue, the efforts were in the direction of the solution of the PHASE PROBLEM. Until mid of 1930 decade this could only be done using trial and error methods, when Patterson had the brilliant idea of finding approximate phases using heavy atoms derivatives of crystalline solids. Although using X-ray diffraction, this situation lasted until the second half of the XX century when some Latin-American chemists or physicists went abroad to learn the already well-developed methods for crystal and molecular structure determination using X-ray diffractometric methods. We can cite in Brazil ElisiarioTávora, who obtained his PhD with J.M. Buerger at MIT, and myself after a stay (1959-1960) in the Crystallography Department of the University of Pittsburgh; Eduardo Ernesto Castellano (physicist from Universidad Nacional de La Plata (1965), Doctor in Physics by the Universidad Nacional de La Plata (1968) and postdoc at the University of Oxford (1970), presently full professor of the Universidade de São Paulo, but keeping strong collaboration with Oscar Piro from La Plata; Oscar Vitke in Chile trained in MIT, under the orientation of M. J. Buerger and A. F. Craievich, who introduced in Argentina and later in Brazil the method of Small Angle X-ray Scattering, after obtaining his PhD under the orientation of A. Guinier.

We can say that crystallographic works in all areas of modern crystallography are produced by the many research groups created since then in Mexico, Chile, Venezuela, Uruguay, Argentina, and Brazil. It is not necessary to say that many young Latin-American scientists use currently crystallographic methods in all these countries to solve problems in materials science, mineralogy, chemistry, biochemistry and molecular biology achieving interesting results for both academic publications and industrial applications.

The existence of a National Synchrotron Laboratory in Brazil strengthened the collaboration among many Latin–American crystallography research groups. SIRIUS, the new planned Brazilian synchrotron certainly will be an important factor for further improvement of the research conditions in our region.

SOME WORDS ABOUT CRYSTALLOGRAPHY IN ARGENTINE

Daniel Vega

Departamento Física de la Materia Condensada, Gerencia Investigación y Aplicaciones, GAIyANN
CAC – CNEA, Av. Gral. Paz 1499, (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina
E-mail: vega@cnea.gov.ar

Without doubt, Crystallography in Argentine presents outstanding results. The origin of these valuable results lies in the knowledge that the Argentine crystallographers have developed and transmitted over decades. The genesis of this knowledge is an exciting story, related to enthusiastic people and, in some cases, connected with the history of our country. In 2012, we can reflect on our past and we can try to understand our history –ambitiously- and the history of the people involved. Following this line, the presentation will attempt to introduce the story, and the involved people, of some Crystallography groups in Argentine.

Presentaciones Orales

RECURRENCE OF SUPRAMOLECULAR SYNTHONS IN 5-FLUOROCYTOSINE CO-CRYSTALS WITH DICARBOXYLIC ACIDS

Javier Ellena [(a)*], Rebeka de O. Pepino [(a)], Cecilia C. P. da Silva [(a)]

[(a)] *Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brazil*
[*] *E-mail:* javiere@ifsc.usp.br

5-Fluorocytosine (5-FC) is an antimetabolite drug used against fungal infections. Its mechanism of action consists in the deamination of 5-FC into 5-fluorouracil (5-FU), by the enzyme cytosine deaminase (CD) present in the fungal cells.[1] 5-FU is a highly toxic antimetabolite drug, widely used in cancer treatment.[2] In 1985, through gene-directed enzyme prodrug therapy, 5-FC was introduced in combination with CD for cancer treatment.[3] Considering that antimetabolite drugs act by inhibiting the normal function of biosynthetic processes, it is of enormous importance to understand the supramolecular chemistry of these compounds, once the molecular recognition depends of these features to perform a selective and effective inhibition process. In this study, three co-crystals of 5-FC with adipic, succinic, and tereftalic acids were obtained following the salt/cocrystal prediction applying ΔpKa.[4] All co-crystals crystallize in the triclinic P-1 space group with one molecule of 5-FC and one molecule of acid per asymmetric unit.

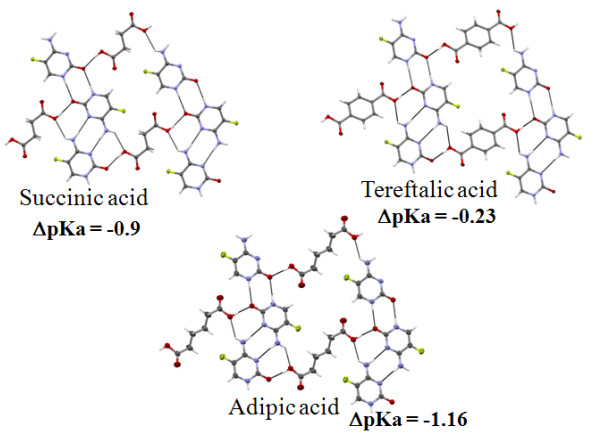


Figure 1. Supramolecular architeture of 5-FC co-crystals.

Two $R_2^2(8)$ motifs can be observed in all crystal structures, assembled via complementary N-H•••O and N-H•••N hydrogen bonds between 5-FC adjacent molecules. One $R_3^3(8)$ motif, assigned by N-H•••O and O-H•••O hydrogen bonds is observed in both sides of the acids, connecting the acid molecule to the 5-FC molecule. These intermolecular interactions result in similar supramolecular synthons, observed for all co-crystals, generating repeated cavities with a $R_4^5(40)$ motif, leading to the formation of layers. It is worth to mention that the size of the cavity is proportional to the size of the dicarboxylic acid used.

In addition, intermolecular no-classical hydrogen bonds of the types C-H•••F, C-H•••O, and C-H•••N are also present and responsible for the stacking of these layers in all the co-crystals.

The similarity in the supramolecular synthon observed for each structure depicted in this study indicates that new co-crystals of the fluoropyrimidine 5-FC with dicarboxilic acids can be achieved presenting the same architecture, allowing the application of crystal engineering focused on the selection of an improved alternative of use of the 5-FC drug.

[1] A. T. Hulme, D. A. Tocher., *Cryst. Growth Des.,* 6 (2006), 481.
[2] K.-H. Kim et al., *Bioorg. Med. Chem. Lett*., 12 (2002), 483.
[3] T. Nishyama et. al., *Cancer Res*., 45 (1985), 1753.
[4] S. L. Childs et al., *Mol. Pharm.*, 4 (2007), 323.

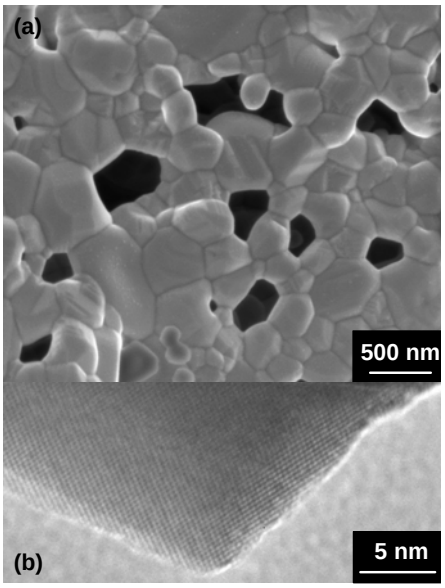
Keywords: 5-fluorocytosine, Co-crystal, Supramolecular synthon

NANOESTRUCTURAS DE $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ POR SPRAY PIRÓLISIS: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Martín E. Saleta [(a, b) *], Carlos A. López [(a)], Horacio E. Troiani [(a, b)], Rodolfo D. Sánchez [(a, b)]

[(a)] *CONICET - Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500, S.C. de Bariloche, (RN), Argentina*
[(a)] *Instituto Balseiro, U.N. Cuyo y CNEA, Av. Bustillo 9500, S.C. de Bariloche, (RN), Argentina*
[*] *E-mail:* martin.saleta@cab.cnea.gov.ar

La técnica de síntesis por Spray Pirólisis (SP) es un método de crecimiento que permite "sintonizar la forma" del elemento a depositar variando cuidadosamente los diferentes parámetros de síntesis. Esta técnica de fabricación de nanoestructuras es ideal para el estudio de interfaces ya que tanto los filmes granulares como las microesferas obtenidas por esta técnica están constituidas por nanogranos [1]. En un trabajo previo hemos reportado la síntesis y caracterización de las propiedades físicas de microesferas huecas de manganita $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ [2]. En dicho trabajo se describió la síntesis de las microesferas por esta técnica y la caracterización de las propiedades eléctricas de una única microestructura aislada, interpretado los resultados obtenidos como un arreglo de conductancias descriptas por el modelo de conducción por barreras túnel producidas en los cada uno de bordes de los nanogranos. Por otro lado, recientemente se ha reportado que el tamaño de grano en este sistema influye en la superconductividad del sistema $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ (LSCuO) [3]. Con ambos resultados en mente, surge el interés de estudiar los efectos de la nanoestructuración en este cuprato superconductor utilizando la técnica de SP para su síntesis.



Detalle de los nanogranos que forman las esferas de LSCuO obtenida por spray pirólisis. (a) Imagen SEM de alta magnificación. (b) Imagen HR-TEM del borde de un nanograno de LSCuO.

Se han obtenido dos series de muestras por la técnica de SP. En la primera (S1) se realizó el depósito y el tratamiento térmico dentro del horno reactor. En cambio la segunda serie (S2), las gotas de la solución se secaron mientras atravesaban el horno reactor, recolectando el material seco al final del mismo. Este polvo fue sinterizado fuera del reactor.

En ambos casos se obtuvo la fase cristalina deseada (I*4/mmm*) y la transición superconductora esperada.

Las imágenes de microscopía electrónica de la primera serie muestran que las mismas son esferas huecas granulares. Los granos que la conforman poseen muy alta cristalinidad, incluso hasta los bordes del mismo (ver figura). Las mediciones magnéticas muestran una temperatura crítica T_c = 37K

La muestra S2 presenta pequeñas impurezas de La_2O_3 y $La(OH)_3$ (ambos diamagnéticos). El tamaño de cristalita S2 (D_{S2} ~ 80 nm) obtenido es el doble de la obtenida para S1 (D_{S1} ~ 40 nm). Las mediciones de la resistencia eléctrica sobre el polvo prensado y sinterizado con una corriente de 1 mA, presenta una $T^{R=0}$ = 21K y una T_C^{onset} = 36K. Se ha reportado que esta variación entre ambas temperaturas es típica de estructuras superconductoras constituida por granos pequeños [3]. Con la caracterización del material, se ha iniciado con ayuda de un nanomanipulador, el aislamiento de microesferas individuales y su caracterización eléctrica mediante curvas I-V.

[1] M.E. Saleta, "Nanoestructuración y magnetismo de planos y partículas de óxidos formando nanotubos y esferas huecas", Tesis de Doctorado en Física, Instituto Balseiro, U.N. Cuyo y C.N.E.A (http://ricabib.cab.cnea.gov.ar/323/).
[2] M.E. Saleta, et al., *J. Phys.: Condens. Matter.*, 23 (2011), 275301.
[3] D. Sharma, et al., *J. Supercond. Nov. Magn.,* 24 (2011), 205.

Palabras clave: Óxidos superconductores, Cupratos, Spray pirólisis, TEM

COMPARACIÓN ENTRE LA CALIDAD DE RESULTADOS DE REFINAMIENTOS DE MONOCRISTAL Y POLVO CONVENCIONAL Y DE SINCROTRÓN PARA EL MOF CÚBICO $[\{Ca(H_2O)_6\}\{CaGd(oda)_3\}_2]\cdot 4H_2O$

Leopoldo Suescun [(a)*], Jun Wang [(b)], Guzmán Peinado [(a, c)], Julia Torres [(c)], Carlos Kremer [(c)]

[(a)] *Cryssmat-Lab/DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay*
[(b)] *National Synchrotron Light Source (NSLS), Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, USA*
[(c)] *Departamento Estrella Campos, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay*
[*] *E-mail:* leopoldo@fq.edu.uy

Intentando aportar un ejemplo de cómo evaluar la calidad de los resultados de refinamientos de Rietveld y compararlos con resultados de monocristal presentamos el estudio realizado sobre el compuesto de tipo MOF (metal-organic framework) del título que presenta descomposición al ser irradiado perdiendo aguas de cristalización. La estructura de este compuesto cúbico (descrita en [1]) fue refinada con datos de difracción de polvo convencional (Rigaku ULTIMA IV), de sincrotrón (11BM-B de Advanced Photon Source) y monocristal [1]. Los datos de sincrotrón obtenidos con un instrumento multidetector fueron procesados en forma convencional (promediando intensidades en distintos detectores), tomando regiones de diagramas no superpuestos para obtener un diagrama con la dosis mínima absorbida y finalmente a través de procedimiento para extrapolar intensidades y posiciones de pico a dosis cero [2]. Los resultados estructurales (distancias y ángulos de enlace) fueron comparados tomando como referencia los parámetros estructurales esperados obtenidos de la Cambridge Structural Database [3]. Los modelos se comparan en forma global construyendo un factor de calidad similar al factor R de Bragg llamado R_d (distancias), R_φ (ángulos) y R_s (suma de ambos).

Instrumento	**Rigaku**	**11BM**			**Bruker**	**CSD**
Procesamiento	Conv.	Conv.	Dosis min.	Dosis cero		
Gd1-O1 (x6)	*2.417(5)*	*2.331(4)*	*2.387(4)*	*2.4084(30)*	*2.387(7)*	***2.369(29)***
Gd1-O3 (x3)	*2.471(8)*	*2.433(5)*	*2.474(6)*	*2.472(4)*	*2.457(10)*	***2.49(3)***
C1-O1	*1.241(10)*	*1.271(7)*	*1.195(7)*	*1.197(6)*	*1.257(12)*	***1.248(21)***
C1-O2	*1.187(10)*	*1.228(6)*	*1.265(7)*	*1.258(5)*	*1.265(13)*	***1.257(24)***
C1-C2	*1.576(13)*	*1.559(8)*	*1.548(9)*	*1.533(7)*	*1.471(15)*	***1.511(22)***
O3-C2 (x2)	*1.530(8)*	*1.418(6)*	*1.426(6)*	*1.433(5)*	*1.401(13)*	***1.420(13)***
Ca1-O2 (x6)	*2.231(5)*	*2.2995(30)*	*2.2975(35)*	*2.3204(27)*	*2.323(8)*	***2.31(6)***
Ca2-O1W (x6)	*2.388(9)*	*2.296(5)*	*2.298(5)*	*2.275(5)*	*2.327(13)*	***2.32(16)***
O1-C1-O2	*134.2(10)*	*130.5(5)*	*127.5(7)*	*124.5(5)*	*120.7(10)*	***124.3(20)***
O1-C1-C2	*111.8(7)*	*112.3(5)*	*119.5(5)*	*121.2(4)*	*119.8(10)*	***117.1(16)***
O2-C1-C2	*112.2(8)*	*117.1(5)*	*112.8(5)*	*113.7(4)*	*119.4(9)*	***118.5(18)***
C1-C2-O3	*109.0(6)*	*111.5(4)*	*107.8(4)*	*107.0(4)*	*109.5(9)*	***108.6(13)***
C2-O3-C2^i	*117.4(8)*	*118.4(5)*	*117.7(6)*	*116.5(5)*	*116.0(12)*	***114.5(14)***
R_s=R_d+R_φ (%)	**7.161**	**4.998**	**3.712**	**3.339**	**2.567**	

Los resultados muestra que si bien los datos de monocristal se apartan menos que los de polvo del modelo esperado, la corrección de extrapolación a dosis cero realizadas para los datos de sincrotrón produce resultados de calidad comparable a monocristal para este compuesto, mientras que como era esperado los datos de difracción de polvo obtenidos en un difractómetro convencional son los que más se apartan del modelo esperado teniendo menor calidad que el peor set de datos obtenido a partir de radiación sincrotrónica [4].

[1] G. Peinado et al., presentación a VIII Reunión Anual de la AACr (2012).
[2] Wang Jun, L. Suescun et al. (unpublished).
[3] Allen F. H., *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.,* 58 (2002), 380.
[4] L. Suescun et al., *Powder Diffraction* (2012), aceptado para publicación. ID 2012-0042.

Palabras clave: MOFs; Difracción de rayos X de polvo, Método de Rietveld, CSD, Corrección a dosis cero

ESTUDIO DEL MECANISMO DE FORMACIÓN DEL SISTEMA HIDRURO MgH_2-Mg_2FeH_6 EN CONDICIONES DE EQUILIBRIO

Julián A. Puszkiel [(a)*], Federico Cova[(a), (b)], Pierre Arneodo Larochette [(a)], Fabiana C. Gennari [(a)]

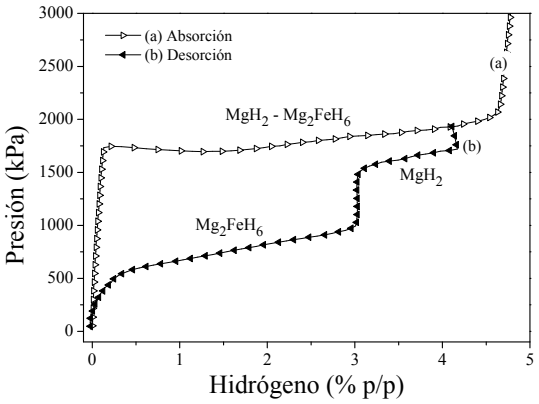
[(a)] *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y Centro Atómico Bariloche - Av. Bustillo 9500, R8402AGP, S. C. de Bariloche - Río Negro – Argentina*

[(b)] *Instituto Balseiro (UNCuyo - CNEA) - Centro Atómico Bariloche Av. Bustillo km 9,5, R8402AGP, S. C. de Bariloche, Argentina*

[*] *E-mail:* jpuszkiel@cab.cnea.gov.ar

El hidruro complejo Mg_2FeH_6 presenta interesantes propiedades para el almacenamiento termoquímico de energía dado que posee una elevada entalpía de descomposición de 80 ± 7 kJ/mol H_2 [1, 2, 3]. Adicionalmente el Mg y el Fe no son metales costosos lo cual hace factible la aplicación práctica de este hidruro complejo [3]. Sin embargo, la síntesis del Mg_2FeH_6 a partir de una mezcla física de polvos 2Mg–Fe (2–1: relación estequiométrica) presenta cierta complejidad por no existir un intermetálico Mg_2Fe [4]. La aplicación de diversos métodos de preparación no ha posibilitado la síntesis del Mg_2FeH_6 de forma pura, sino la obtención del sistema hidruro MgH_2–Mg_2FeH_6 más la presencia de Mg y Fe remanentes [3]. Mediciones in-situ XRD con radiación de sincrotrón en condiciones dinámicas (a 50 bar H_2 y con rampa de temperatura desde 30 a 400 ºC) y a partir de una mezcla 2Mg–Fe mostraron que en una primera instancia se forma el MgH_2 (215 ºC) y luego el Mg_2FeH_6 (350 ºC) [3]. El MgH_2 es el precursor de la formación del Mg_2FeH_6 [5, 3]. El sistema hidruro MgH_2–Mg_2FeH_6 presenta la particularidad de poseer una sola presión de equilibrio durante la absorción de hidrógeno (Fig. 1 (a)). Por otro lado, las presiones de equilibrio de descomposición del MgH_2 y Mg_2FeH_6 son distintas (Fig. 1 (b)) [2, 3].

En el presente trabajo se investiga el mecanismo de hidruración en condiciones de equilibrio del sistema MgH_2–Mg_2FeH_6. Para llevar a cabo el estudio se emplean las técnicas: volumétrica (isoterma de presión–composición), XRD de laboratorio y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Isotermas de presión–composición de absorción–desorción de hidrógeno a 400 ºC llevadas a cabo hasta distintas concentraciones de hidrógeno (1, 2, 3 y 4 % p/p H_2) muestran que a partir de 3 % p/p H_2 se obtienen plateaus de desorción correspondientes al MgH_2 bien definidos, como el mostrado en la Fig. 1 (b). Análisis por XRD y DSC de muestras tomadas a distintas concentraciones de hidrógeno (1, 2 y 3 % p/p H_2) durante la hidruración en condiciones de equilibrio a 400 ºC (Fig. 1 (a)), muestran que ambos hidruros MgH_2 y Mg_2FeH_6 se forman desde el comienzo de la hidruración. Estos resultados sugieren que las condiciones dinámicas y de equilibrio resultan en distintos mecanismos formación del sistema hidruro MgH_2–Mg_2FeH_6.



Isotermas presión–composición de absorción/desorción a 400ºC del sistema hidruro MgH_2–Mg_2FeH_6

[1] B. Bogdanović, A. Reiser, K. Schlichte, B. Spliethoff, B. Tesche, *J. alloys Compd.*, 345 (2002), 77.

[2] J.A. Puszkiel, P. Arneodo Larochette, F.C. Gennari, *J. Alloys Compd.*, 463 (2008), 134.

[3] J.A. Puszkiel, Tesis Doctoral en Ciencias de la Ingeniería, Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro (2012) http://ricabib.cab.cnea.gov.ar/328/.

[4] T. Massalski. Binary Alloy Phase Diagram. Metals Park, OH, ASM , 1990, p. 1722 – 1723.

[5] M. Polanski, T.K. Nielsen, Y. Cerenius, J. Bystrzycki, T.R. Jensen, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008), 3555.

Palabras clave: Hidrógeno, Hidruros complejos, Mecanismo, Equilibrio

STRUCTURAL INSIGHTS INTO LIPID BIOSYNTHESIS REGULATION BY FAPR IN *STAPHYLOCOCCUS AUREUS*

Daniela Albanesi [(a)*], Georgina Reh [(a)], Marcelo E. Guerin [(b)], Francis Schaeffer [(c)], Alejandro Buschiazzo [(d)], Gustavo E. Schujman [(a)], Pedro M. Alzari [(c)] and Diego de Mendoza [(a)]

[(a)]*Instituto de Biología Molecular y Celular de Rosario, CONICET, Universidad Nacional de Rosario - Ocampo y Esmeralda, Predio CONICET Rosario, (2000) Rosario, Argentina*
[(b)]*Unidad de Biofísica, Centro Mixto CSIC-UPV/EHU, Leioa, 48940 Bizkaia, Spain*
[(c)]*Institut Pasteur, Unité de Microbiologie Structurale (CNRS UMR 3528), 25 rue du Dr. Roux, 75015, Paris, France*
[(d)]*Unidad de Cristalografía de Proteínas, Instituto Pasteur de Montevideo, Mataojo 2020, Montevideo (11400), Uruguay*
**E-mail:* albanesi@ibr.gov.ar

FapR is a transcription factor that negatively controls the expression of several genes of the fatty acid and phospholipid biosynthesis in *Bacillus subtilis* (the *fap* regulon). It is the first global regulator of lipid synthesis discovered in bacteria and is largely conserved in Gram positive organisms, including human pathogens as *Bacillus anthracis, Listeria monocytogenes and Staphylococcus aureus*[1]. FapR recognizes a consensus palindromic 17 bp sequence located in, or close to, the core promoter elements of all the transcriptional units that are members of the *fap* regulon and, upon binding, it protects approximately a 40 bp DNA region, which includes the 17 pb palindromic sequence. Malonyl-CoA acts as a negative effector of FapR promoting its release from DNA and the concomitant induction of the regulated promoters [1], [2]. Here we show that the function of FapR is conserved in *S. aureus* (*SaFapR*) and present the 3D structures of *Sa*FapR in three relevant states of its regulation cycle: apo form, in complex with malonyl-CoA and in complex with DNA. The structural analysis shed light into the molecular mechanisms by which malonyl-CoA modulates the DNA-binding activity of the repressor. Notably, disruption of the ability of *Sa*FapR to monitor malonyl-CoA compromises cell growth, revealing the essentiality of membrane lipid homeostasis for *S. aureus* survival. The detailed understanding of this modulation mechanism not only provides unique opportunities to learn how Gram-positive bacteria monitor the status of fatty acid biosynthesis and adjust the lipid synthesis accordingly, but also constitutes the basis for the development of novel antibacterial compounds with potential therapeutic applications.

[1] G.E. Schujman, L. Paoletti, A.D. Grossman, D. de Mendoza, *Dev. Cell.,* 4 (2003), 663.
[2] G.E. Schujman, M. Guerin, A. Buschiazzo, F. Schaeffer, LI Llarrull, G. Reh, A.J. Vila, P.M. Alzari, D. de Mendoza, *EMBO*, J 25 (2006), 4074.

Keywords: Bacterial repressor FapR, Lipid synthesis regulation, X-ray crystallography

STRUCTURAL STUDY ON THE ENZYME RIBOFLAVIN SYNTHASE FROM THE PATHOGENIC BACTERIUM *BRUCELLA ABORTUS*

Sebastián Klinke [(a)*], María I. Serer [(a)], Beatriz G. Guimarães [(b)], Fernando A. Goldbaum [(a)]

[(a)] *Laboratorio de Inmunología y Microbiología Molecular, Fundación Instituto Leloir, IIBBA-CONICET, Av. Patricias Argentinas 435, C1405BWE Buenos Aires, Argentina*
[(b)] *Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France*
[*] *E-mail:* sklinke@leloir.org.ar

The enzymes that catalyze the biosynthesis of riboflavin (vitamin B_2) in pathogenic bacteria are promising targets for the development of chemotherapeutic agents. This arises from the facts that i) these microorganisms cannot incorporate exogenous riboflavin, and ii) animals lack the required enzymes and must acquire this vitamin exclusively through diet.

The last step in the biosynthesis of riboflavin is catalyzed by riboflavin synthase (RS), which binds two molecules of 6,7-dimethyl-8-ribityllumazine and facilitates their dismutation into one molecule of riboflavin and one molecule of 5-amino-6-ribitylamino-2,4(1*H*,3*H*)-pyrimidinedione [1].

In this work, we present a detailed structural description of RS from the pathogenic bacterium *Brucella abortus*. This microorganism is the causative agent of the disease brucellosis, a worldwide zoonosis that affects cattle and that is responsible for huge economic losses in South America.

We were able to crystallize RS and solve its structure in four different conditions: i) as apo enzyme (without ligands), ii) bound to riboflavin, iii) bound to the product analogue roseoflavin, and iv) bound to the product analogue 5-nitro-6-ribitylamino-2,4(1*H*,3*H*)-pyrimidinedione.

The overall structure shows a trimeric quaternary association (Figure 1), in which the monomers are organized in an asymmetric manner. Interestingly, each of the monomers bears two binding sites for the substrate 6,7-dimethyl-8-ribityllumazine, yet there is only one competent active site in the whole trimer, which is located at the interface between two neighboring monomers.

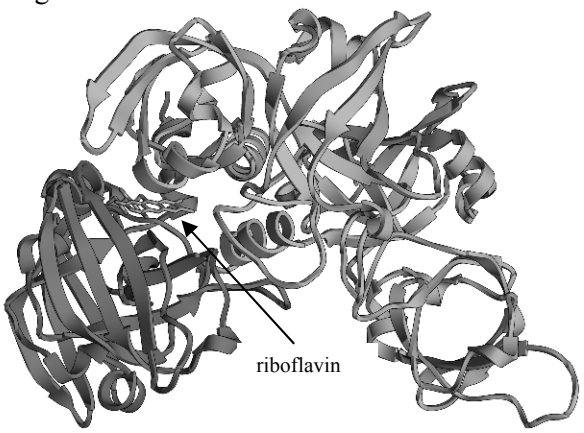


Figure 1. Trimeric RS from *Brucella abortus* in complex with the reaction product riboflavin.

The recognition of the bound ligands by the enzyme and the role of its key residues in the catalytic process will be described in detail. Additionally, a comparison between RS from *Brucella abortus* and *Escherichia coli* (the only trimeric RS with previously known crystal structure) will be presented. At the moment, catalytic activity as well as inhibitor displacement experiments are being performed to complement the crystallographic study. A proper description of the active site of this enzyme may lead to the rational design of powerful antibacterial compounds against *Brucella.*

This work was supported by CONICET and ANPCyT. We acknowledge access to the X-ray facilities at the Institut Pasteur Montevideo (Uruguay), the National Synchrotron Light Source (USA) and the SOLEIL Synchrotron (France).

[1] M. Fisher, A. Bacher, *Chembiochem.*, 12 (2011), 670.

Keywords: Protein X-ray crystallography, Riboflavin biosynthesis, *Brucella*

EVALUACIÓN DE DENSIDAD DE DISLOCACIONES EN METALES FCC LAMINADOS A PARTIR DE RAYOS X Y EBSD

Analía Roatta [(a, b)*], Andrea L. Fourty [(a, b)], Natalia S. De Vincentis [(b)], Raúl E. Bolmaro [(a, b)]

[(a)] *Facultad de Cs. Exactas, Ingeniería y Agrimensura, UNR, Av. Pellegrini 250, 2000 Rosario, Argentina*
[(b)] *Instituto de Física Rosario IFIR-CONICET-UNR, 27 de Febrero 250 bis, 2000 Rosario, Argentina*
[*] *E-mail:* roatta@fceia.unr.edu.ar

Al deformar un material, un rasgo notable de su microestructura es la aparición de estructura interna dentro de los granos, la cual puede tomar varias formas pero siempre involucra la creación de bordes de alguna especie. Muchas de las nuevas dislocaciones creadas y por la tanto la energía acumulada se localizan subsecuentemente en estos bordes internos. La presencia en el metal de partículas de segunda fase que no deforman o lo hacen con menor facilidad constituyen además, fuentes adicionales de dislocaciones y de acumulación de energía. Aunque esta cantidad de energía es baja, es la fuente de todo el endurecimiento que ocurre durante la deformación y su pérdida conduce a todos los cambios de propiedades que ocurren durante el recocido.

La información acerca de la naturaleza y distribución de estas heterogeneidades puede ser obtenida experimentalmente usando una amplia variedad de métodos, que incluyen microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de electrones retrodifundidos (EBSD). Se observa que la heterogeneidad de la microestructura desarrollada en monocristales igualmente deformados, depende de la orientación del cristal [1].

En un policristal con granos orientados azarosamente, por lo tanto, se espera un desarrollo de misorientaciones locales de un rango moderadamente amplio. En metales fcc de media a alta energía de falla de apilamiento (SFE), las observaciones de TEM revelan típicamente que el tamaño de celda/subgrano en regiones con orientación <100> paralela a la dirección de extrusión es mayor que en otras regiones y las mediciones de ensanchamiento de pico por difracción de rayos X sugieren que las regiones <100> están en un estado de menor tensión o deformación relativa [2].

Si se considera la densidad de dislocaciones compuesta por dos poblaciones con diferente grado de compacidad: dislocaciones estadísticamente acumuladas y dislocaciones geométricamente necesarias [3], son estas últimas las que acomodan las incompatibilidades de red en regiones donde la deformación es heterogénea, manifestándose como una "curvatura" de la red cristalina. La utilización de EBSD, permite determinar con gran resolución espacial (0.02-0.05 μm) el mapa de orientaciones cristalográficas en dominios menores al milímetro cuadrado, lo que brinda la información experimental necesaria para evaluar la "curvatura" local.

En el presente trabajo se evalúan las densidades de dislocaciones en tres metales policristalinos fcc laminados, Al, Cu y acero austenítico, de diferentes SFE, a través de las técnicas de difracción de rayos X, luz sincrotrón y EBSD. En este último caso se caracteriza la densidad de dislocaciones a partir del cálculo de la desorientación de puntos contiguos y su relación con la "curvatura" local de la red, siguiendo los lineamientos generales propuestos por He et al., 2008 [4]. Los resultados obtenidos por el análisis de ensanchamiento de líneas de difracción y por EBSD-"curvatura" de red permiten inferir grados de compacidad de las estructuras de dislocaciones desarrolladas.

[1] J.H. Driver, in: N. Hansen, D. Juul Jensen, Y.L. Liu, B. Ralph (Eds.), Proc. 16th Risø International Symposium, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1995, 25–36.
[2] R.A. Vandermeer, C.J. McHargue, *Trans. AIME*, 230 (1964), 667.
[3] M. Ashby, *Phil. Mag.,* 50 (1977), 101.
[4] B. He, W. Ma, W. Pantleon, *Mat. Sci. Eng. A*, 494 (2008), 21.

Palabras clave: Dislocaciones, Metales fcc, Difracción

LÁMINAS DELGADAS FERROMAGNÉTICAS BASADAS EN ÓXIDO DE CINC DOPADO CON Al Y CODOPADO CON Mn, CRECIDAS POR PLD

Mirta G. Furlani [(a)*], Carlos I. Zandalazini [(b, c)], Alejandro J. Moreno [(d)], Marcos I. Oliva [(c, e)]
Graciela M. Punte [(f)]

[(a)] *Departamento de Física, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina*
[(b)] *Laboratorio de Física del Sólido, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán, Avda. Independencia 1800, 4000 S.M. de Tucumán, Argentina*
[(c)] *Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina*
[(d)] *Laboratorio de Bajas Temperaturas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina*
[(e)] *Instituto de Física Enrique Gaviola, CONICET, Córdoba*
[(f)] *LANADI, Universidad Nacional de La Plata, 49 y 115, 1900 La Plata, Argentina*
[*] *E-mail:* mfurlani@fiq.unl.edu.ar

En el presente trabajo, láminas delgadas de semiconductores magnéticos diluidos, basados en óxido de cinc, fueron crecidas por PLD [1], mediante la vaporización de blancos cerámicos (polvos prensados) de distintas composiciones y depositadas sobre un sustrato de SiN (Si 100/SiO_2/nitrilo). Para el blanco de ZnO:Al, la concentración fue ZnO/Al_2O_3 con 97/3 % en peso, debido a que esta concentración de Al optimiza la conductividad del semiconductor [2]; en los blancos que contienen manganeso las concentraciones del mismo fueron 2 y 5 % at.

La caracterización estructural y el análisis de fases de los materiales policristalinos se llevó a cabo por difracción de rayos x. La identificación química se obtuvo por XPS y espectroscopía Auger. En tanto que para explorar las propiedades magnéticas se recurrió a un magnetómetro MPMS-SQUID.

Los resultados obtenidos por DRX permitieron detectar la estructura y las distintas fases presentes. Se utilizó el método de refinamiento de Rietveld para determinar con mayor precisión los parámetros estructurales. En todos los materiales sintetizados, se detectó la presencia de óxido de cinc con la estructura cristalina hexagonal correspondiente a la wurtzita, perteneciente al grupo espacial $P6_3mc$, y que coincide con la ficha 36-1451 (ICDD). En las muestras de polvos se identificaron además varios óxidos del manganeso. En tanto que en las láminas delgadas se detectó solamente la presencia de óxido de cinc (wurtzita) con crecimiento preferencial en la dirección ***c*** perpendicular al sustrato.

La caracterización química que se realizó mediante XPS revela que el cinc permanece uniformemente en todas las muestras en el estado de valencia Zn^{2+}, en tanto que el aluminio, presenta valencia Al^{3+}; este ión, se puede predecir como un dopante del tipo n para el ZnO [3]. En cuanto al manganeso no fue detectado en los polvos cerámicos, pero si se encontró su presencia en las láminas delgadas. Esto permitió calcular las relaciones atómicas en la superficie, para los elementos Al, Mn y O, con respecto al componente mayoritario Zn. En todas las muestras se confirmó la presencia de los elementos químicos mencionados, por espectroscopía Auger.

Las láminas mostraron un comportamiento ferromagnético, aún las depositadas sin el dopante magnético. El valor de la magnetización de saturación varía con la concentración del dopante [4]. De acuerdo con Yadav et al. se puede afirmar que la presencia de Al^{3+} favorece la estabilización del carácter ferromagnético [5].

[1] J.C. Pivin et al., *Thin Solid Films*, 517 (2008), 916.
[2] M.G. Furlani, R.H. Buitrago, *Anales AFA*, 13 (2001), 209.
[3] J-P Kim et al., *Thin Solid Films*, 516 (2008), 5223.
[4] H.K. Liang et al., *Thin Solid Films*, 518 (2010), 7048.
[5] Manoj K. Yadav et al., *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 321 (2009), 273.

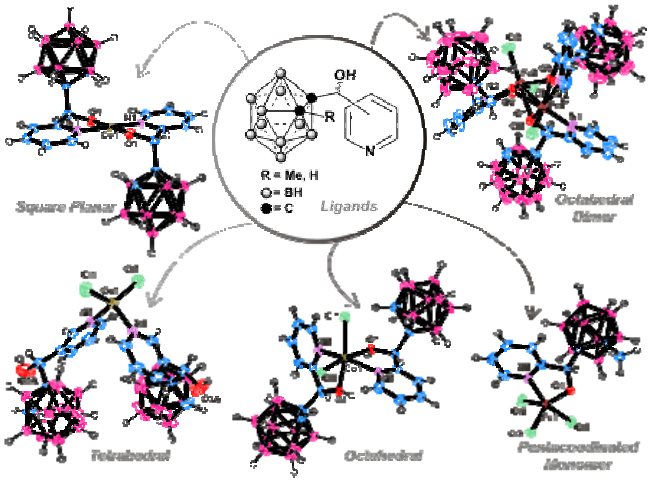
Palabras clave: Semiconductor, Magnético, Óxidos, Láminas delgadas, Nanoestructuras

INGENIERÍA CRISTALINA DE *O*-CARBORANILALCOHOL PIRIDINAS Y SUS COMPLEJOS METÁLICOS

Florencia Di Salvo [(a, b)*], José Giner Planas [(b)], Clara Viñas [(b)], Francesc Teixidor [(b)], Mark E. Light [(c)], Michael B. Hursthouse [(c)]

[(a)] *DQIAQF/INQUIMAE- CONICET, FCEyN, UBA, Buenos Aires, Argentina*
[(b)] *Institut de Ciència de Materials de Barcelona-CSIC*
[(c)] *School of Chemistry, University of Southampton*
**E-mail*: flor@qi.fcen.uba.ar

La Ingeniería Cristalina (*Crystal Engineering*) es la disciplina que plantea el estudio de las interacciones intermoleculares en el contexto de empaquetamiento cristalino y, la utilización de tal conocimiento en el diseño de nuevos sólidos con propiedades físicas y químicas deseadas [1]. La nueva familia de compuestos formada por *orto*-carboranilalcoholes que contienen piridinas y quinolinas como sustituyentes [2] son excelentes candidatos para explorar esta temática (Figura). Se determinó que las interacciones más importantes son las O–H···N y que dependiendo de la posición del N con respecto al OH se obtienen diferentes motivos supramoleculares los que además, se correlacionan con las propiedades térmicas observadas. Por otro lado, la presencia de los dos grupos donores (N y OH) hace que estas moléculas puedan actuar como ligandos para la construcción de complejos de coordinación. En particular, los resultados obtenidos con Co(II) y Fe(III) demuestran la enorme riqueza estructural que ofrecen estos compuestos. Para los complejos de Co(II) se obtuvieron complejos con geometría octaédrica y tetraédrica dependiendo de la posición de la función alcohol con respecto al N. Para todas las estructuras estudiadas las interacciones intermoleculares más relevantes son las O–H···Cl pero los arreglos supramoleculares en cada caso son diferentes y así, sus propiedades magnéticas. Por otro lado, la desprotonación del OH de uno de los compuestos derivado de la 2-piridina dio lugar a un complejo cuadrado plano. Este compuesto octaédrico evidenció además un interesante comportamiento dependiendo del solvente utilizado para la cristalización. Cuando se utiliza acetona se obtiene un compuesto molecular poroso y cuando se reemplaza por metanol, se obtiene un solvato donde las moléculas de alcohol se encuentran intercaladas entre las moléculas de complejo mediante interacciones del tipo O–H···O–H···Cl. Al utilizar Fe(III) se obtuvieron geometrías diferentes a las encontradas para Co(II). Para el ligando derivado de la 2-piridina del metil-*orto*-carborano se obtiene un complejo pentacoordinado mientras que si se utiliza el análogo del *orto*-carborano el resultado es un compuesto dinuclear. Para este último se aislaron dos solvatos diferentes, uno de acetona que cristaliza en el grupo espacial $P2_1/c$ y otro de éter, el cual da a lugar a un compuesto no-centrocimétrico que cristaliza en $P2_1$. Experimentos preliminares de óptica no lineal utilizando el solvato de éter confirmaron una señal positiva de generación de segundo armónico demostrando nuevamente la relación entra las propiedades estructurales y las físicas.



[1] G. R, Desiraju. Crystal Engineering: The design of Organic Solids, Elsevier, 1989, Amsterdam.
[2] F. Di Salvo, J. G. Planas, B. Camargo, Y. Garcia, F. Teixidor, C. Viñas, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *Cryst. Eng. Comm.*, 13 (2011), 5788.

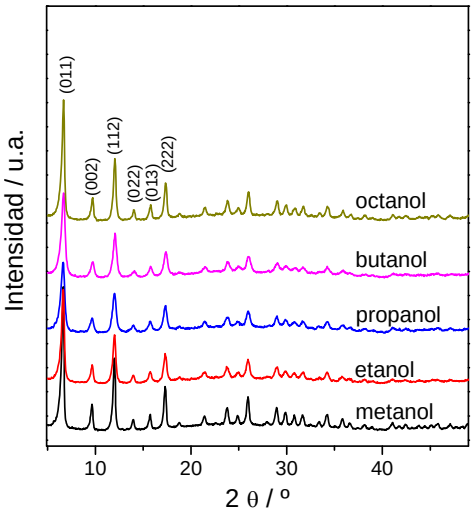
Palabras clave: Ingeniería cristalina, Heteroboranos, Complejos de coordinación

CRISTALIZACIÓN DE LA RED ORGANOMETÁLICA ZIF-8 EMPLEANDO ALCOHOLES

Eugenia L. Bustamante [(a)], Juan M. Zamaro [(a)*]

[(a)] *Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral. INCAPE-CONICET, Santiago del Estero 2829, S3000AOM Santa Fe, Argentina*
[*] *E-mail:* zamaro@fiq.unl.edu.ar

Una subclase de red organometálica (MOF) con estructura de topología zeolítica, agrupa a las Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs). El ZIF-8 presenta interés en aplicaciones como catálisis, separación o adsorción, entre otras, dado que posee elevada estabilidad térmica y química, una red microporosa y elevada superficie específica [1]. Este material sólo se ha sintetizado en dimetilformamida [2] y metanol [3], en este último caso a temperatura ambiente y en forma de nanocristales. La síntesis de nanocristales de ZIF-8 es relevante, dado que posibilitaría menores restricciones a la transferencia de masa en catálisis y adsorción, como así también la síntesis de películas. En este trabajo se investiga la síntesis de ZIF-8 a temperatura ambiente empleando diferentes alcoholes alifáticos como solventes, analizando sistemáticamente su incidencia en el proceso de cristalización. En la Figura se presentan los difractogramas de los materiales tras 120 min de síntesis en los distintos alcoholes. En todos los casos, se desarrolló un material cristalino cuyos patrones de difracción se corresponden exactamente con la indexación de planos determinada para ZIF-8 [2]. La obtención de la misma estructura con alcoholes de diferente longitud de cadena carbonada, sugiere que en estas condiciones el solvente no juega un papel direccionante de la estructura 3D del MOF. Al analizar el área de las señales mayor orden, correspondientes a los planos (011), (002), (112), (002), (013) y (222), se determinó que la cristalinidad relativa atravesó un mínimo (propanol) y aumentó nuevamente con la longitud de la cadena del alcohol. Los cristales presentaron tamaños nanométricos (25 a 42 nm), según se determinó por Scherrer. La tendencia en el tamaño de la cristalita fue similar al de la cristalinidad, sugiriendo que ambas magnitudes están relacionadas. Esto se debería a que la cristalización conlleva un aumento progresivo del tamaño del cristal y que en los diferentes alcoholes la velocidad de cristalización sigue la misma tendencia. Se ha propuesto para la formación del ZIFs, que la desprotonación del nitrógeno imidazólico es clave en el proceso de cristalización. En vista de los resultados obtenidos, su magnitud debe estar fuertemente ligada a las características de interacción molecular entre el 2-metilimidazol y los diferentes alcoholes. En coincidencia con XRD, las imágenes de SEM de todas las muestras mostraron nanocristales, aunque con un nivel de agregación variable. No obstante, en todos los casos dichos agregados presentaron tamaño sub-micrométrico (100 a 500 nm). Actualmente se está investigando la relación entre las propiedades fisicoquímicas de los alcoholes y la velocidad de cristalización. Los resultados pueden aportar a la comprensión del mecanismo de síntesis de ZIF-8 a temperatura ambiente, como así también al control del tamaño y hábito de los cristales.



Difractogramas de ZIF-8 sintetizado en diferentes alcoholes de cadena lineal.

[1] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2009), 191.
[2] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Coté, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, *PNAS*, 103 (2006), 10186.
[3] J. Cravillon, S. Munzer, S. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.*, 21 (2009), 1410.

Palabras clave: MOF, ZIF-8, Cristalización, Efecto del solvente, Nanocristales

Posters

THE ROLE OF WEAK NON-BONDING INTERACTIONS IN THE STRUCTURE OF 3-Methyl-5-(methylthio)-1,3,4-thiadiazole-2(3H)-thione

Sebastian A. Suarez [(a)*], Saroj K. S. Hazari [(b)], Biplab Ganguly [(b)], Tapashi G. Roy [(b)], Fabio Doctorovich [(a)], Ricardo Baggio [(c)]

[(a)] *Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física / INQUIMAE-CONICET, FCEN, UBA, Ciudad Universitaria, Pabellón II, Buenos Aires C1428EHA, Argentina*
[(b)] *University of Chittagong, Chittagong 4331, Bangladesh*
[(c)] *Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina*
[*] *E-mail:* seba@qi.fcen.uba.arr

During a systematic trial intended to synthesize a molybdenum(VI) complex of our interest, excellent crystals were obtained, at the time thought to correspond to the expected product. A straightforward crystal structure determination disclosed that the compound was in fact the rather simple heterocyclic title compound, $C_4H_6N_2S_3$ (I), a readily available commercial product known to chemists since long [1-2], but which crystal structure had not been reported so far. In addition to the rather expectable molecular information the study revealed *a surprising collection of varied non-bonding interactions which provide to the overall stability of the crystal structure*, and to which analysis most of the following discussion will be devoted.

The asymmetric unit of **I** includes two independent molecules (***A*** and ***B***) consisting of a 1,3,4-thiadiazole ring, with a methyl group attached at position 3 and a thiomethyl group at position 5. Both are extremely planar but not parallel (dihedral angle: 14.87(4)°). The two independent moieties present no significant differences between each other.

Being the molecular details basically unexceptional, the most interesting aspect of the structure resides in its packing: in this respect this is a good example of very weak forces (London's, dipole-induced dipole, etc.) expressed as a variety of usually borderline interactions of various types (S···S ; C-H···π ; π···π, C-S···π) which in the absence of stronger ones can become the basic synthons promoting molecular recognition and intermolecular interaction, and thus playing an essential constructive role in the crystal lattice.

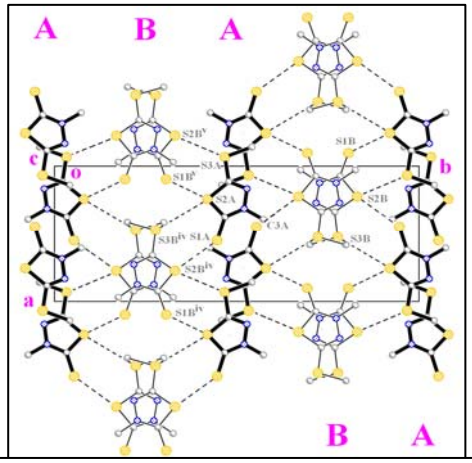


Figure 1 - Complete crystal packing viewed along *c* and showing only interactions between **A** and **B** substructures. Soft dashed lines indicate S···S

Both independent moieties form weakly linked planes parallel to (010) having only ***A*** or ***B*** molecules in them, or, in other words, ***A*** and ***B*** types are not mixed. ***A*** planes appear at y ~ 0.0, 0.50; ***B*** ones at y ~ 0.25, 0.75. Both substructures are interconnected (Fig 1) by a survey of S···S contacts of varied strengths. The final result is an extremely even spatial distribution of these cooperative interactions providing to the organization of a solid and stable 3D structure.

The analysis of simple structures as the one herein reported might serve to have a better insight of the importance which these interactions have in crystal structure stability, and (eventually) induce the revision of perhaps too stringent, commonly accepted threshold values for the "acceptable ones". Trying to go beyond mere speculations, we are at present involved in some theoretical calculations regarding these type of weak S···S synthons.

[1] Thorn, G. D., *Can. J. Chem.*, 38 (1960), 1439.
[2] Espinosa, A., Garcia, R., Molina, P. & Tarraga, A., *Org. Biomol. Chem.*, 8 (2010), 1623.

Palabras clave: Non-bonding interaction, Thiadiazole, S···S contacts

ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES INTERMOLECULARES C–H···O FORMADAS POR EL GRUPO CARBOXIMETILO

Fernando García Reyes [(a, b)*], Gustavo A. Echeverría [(a, b, c)], Carlos G. Pozzi [(a, b)], Adolfo C. Fantoni [(b)], Graciela M. Punte [(a, b)]

[(a)] LANADI, [(b)] IFLP (CCT-La Plata). Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, [(c)] Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, C.C. 67, 1900, La Plata, Argentina

[*]*E-mail:* fgreyes@fisica.unlp.edu.ar

Las interacciones puente de hidrógeno (PH) son de fundamental importancia en los procesos de reconocimiento y agregación de moléculas orgánicas. Estas interacciones se caracterizan por tener, al igual que los enlaces químicos, propiedades direccionales específicas que dan lugar a la formación de arreglos estructurales característicos con profundas implicancias en biología, química y ciencia de los materiales [1]. Un conocimiento detallado de las principales propiedades exhibidas por este tipo de interacciones es esencial para entender la manera en la que las moléculas o fragmentos se asocian en estado sólido, en solución y en tejidos biológicos. El conocimiento de las condiciones que favorecen la formación de arreglos supramoleculares es de vital importancia en el diseño de nuevos materiales. Esta situación es ampliamente reconocida en el caso de los PH denominados fuertes, pero existe aún cierta controversia para los llamados débiles en los que el átomo de hidrógeno se encuentra enlazado a un átomo de carbono o en general a un átomo de electronegatividad parecida. A pesar de que a comienzos de los años 90 se reconociera a las interacciones C–H···O como puentes de hidrógeno [2], hay aún un gran debate acerca de las propiedades direccionales de éstos contactos, dado que algunos autores sostienen que la direccionalidad del enlace de hidrogeno es condición necesaria para la clasificación de estas interacciones como PH y otros que cuestionan esta afirmación [3].

En trabajos anteriores [4] hemos encontrado que el grupo carboximetilo (CO_2CH_3) puede conectarse entre sí por medio de contactos débiles del tipo C–H···O, entre un hidrógeno del metilo y un oxígeno delos grupos carbonilo o metoxi formando distintos arreglos estructurales. La recurrencia así como también la diversidad de los arreglos estructurales examinados, es consecuencia no solo del carácter estabilizante de los mimos, sino también de las propiedades direccionales que estos contactos podrían presentar. En el presente trabajo, empleando la versión 1.14 de la base de datos cristalográfica (CSD) y el programa Mercury [5], se realiza una clasificación completa de los posibles arreglos que el grupo CO_2CH_3 puede formar. De acuerdo con la definición de PH propuesta por la IUPAC [6] se analizan las características geométricas de los contactos C–H···O=C en torno a los átomos de hidrógeno y de oxígeno. Los resultados se interpretan a partir del análisis de la estructura electrónica de las moléculas intervinientes en la interacción.

[1] G. R. Desiraju and T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology, IUCr Monographs on Crystallography, Vol. 9.Oxford University Press/International Union of Crystallography, 1999.
[2] G.R. Desiraju. *Acct. Chem. Res.* 24 (1991) 290. Idem pp206.
[3] G. A. Jeffrey. *J. Mol. Struct*., 485 (1999), 293.
[4] F. García Reyes, G. A. Echeverría, C. G. Pozzi, A. C. Fantoni, M. Barón y G. Punte, Actas de la VII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía, Centro Atómico e Instituto Balseiro, San Carlos de Bariloche, Argentina, 2011(en prensa).
[5] Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor R., Towler, M. y van de Streek, J., *J. Appl. Cryst*., 39 (2006), 453.
[6] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, y D. J. Nesbitt. *Pure Appl. Chem*., Vol. 83, No. 8, pp. 1637–1641, 2011.

Palabras clave: Arreglos supramoleculares, Puente de hidrógeno

CARACTERIZACION DE DERIVADOS π-CONJUGADOS MEDIANTE TÉCNICAS DE DIFRACCION DE RAYOS X, UV-VISILBLE Y FLUORESCENCIA

Ana T. Piotto, [(a)*]Martina C. Avalos,[(a)] Raúl Bolmaro,[(a)] Graciela M. Punte,[(b)] Gustavo A. Echeverría, [(b, c)] Carlos. G. Pozzi,[(b)] Rolando A. Spanevello [(d)]

[(a)] Instituto de Física Rosario (IFIR)-CONICET, 27 de Febrero 210bis, S2000EZP, Rosario, Argentina
[(b)]LANADI e IFLP. Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, [(c)] Departamento de Ciencias Básicas, Facultad d e Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, C.C. 67, 1900, La Plata, Argentina
[(c)] Instituto de Química Rosario (IQUIR)-CONICET, Suipacha 531, S2000LRK. Rosario, Argentina
[*]E-mail: piottoat@gmail.com

Dentro del campo de la Nanociencia y la Nanotecnología, los diversos compuestos derivados de Fluoreno, en sus formas poliméricas, oligoméricas y en fragmentos pequeños, han cobrado gran importancia debido a sus relevantes aplicaciones en nano-óptica y electrónica. Entre las de mayor interés, se destacan la fabricación de capas delgadas empleadas en diodos y transistores orgánicos electroluminiscentes y la obtención de complejos de transferencia de carga [1]. Los derivados del 9-fluoreno [2], en particular, combinan una elevada afinidad electrónica y un sistema π-extendido, ofreciendo propiedades únicas fotoeléctroluminiscentes y semiconductoras [3]. En la búsqueda de materiales con mayor eficiencia se sintetizaron diversos derivados fluorénicos y se emplearon diferentes técnicas para caracterizarlos: Difracción de Rayos X (DRX) en monocristal, Espectroscopía de Absorción UV-Visible (UV-Vis) y de Emisión de Fluorescencia (Fluo). Entre los compuestos estudiados, a fin de relacionar las características estructurales con las propiedades optoelectrónicas del material está el 9-(*p*-iodo-ben-ciliden)-9H-fluoreno (**1**). Este compuesto cristaliza en el Grupo espacial $P2_1/c$, con dos moléculas por unidad asimétrica (Fig.1). Las moléculas inequivalentes interaccionan entre sí mediante un hidrógeno del fenilo iodado y la nube π de uno de los fenilos del fluoreno, originando cadenas helicoidales a lo largo del eje ***c*** que se organizan en capas, paralelas al plano (011), conectadas entre sí por enlaces C–H···I, C–H···π(Ar) y C–H···π(fluoreno), las que actúan como transmisoras de carga electrónica delocalizada. El Gráfico 1 muestra el comportamiento electrónicos de **1,** mediante los espectros UV-Vis en estado sólido, conformado por una capa delgada (obtenida mediante *Spin Coating*), y en una solución diluida de Acetonitrilo. Las intensidades de absorción para ambos estados presentaron valores elevados, atribuidas a transiciones π-π^*. La incorporación de una unidad de fenilacetileno a la cadena principal da lugar a un aumento de la conjugación intramolecular y origina la elevada respuesta fluorescente que se observa en el espectro de Emisión (Fluo), la formas de las curvas se relacionan con la elevada rigidez molecular dada por la presencia del anillo fluorénico [4].

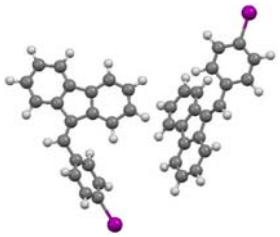


Figura 1. Diagrama *ORTEP* de las moléculas de **1**.

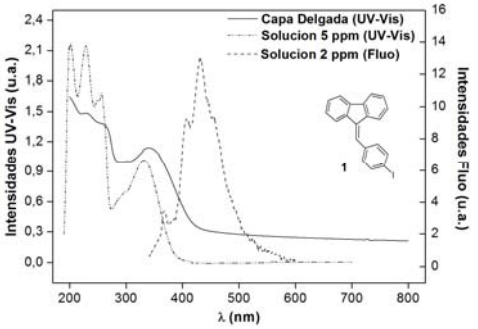


Gráfico 1. Espectros de UV-Vis y Fluorescencia de **1**.

[1] A. T. Piotto, G. A. Echeverría, G. M. Punte, M. C. Avalos, R. E. Bolmaro. *8th Ibero-American Congress on Sensors IBERSENSOR 2012*, San Juan de Puerto Rico, Puerto Rico, Octubre de 2012. (Aceptado).
[2] A. T. Piotto, M. C. Avalos, R. A. Spanevello.28° Congreso Arg.de Química, UNL, Bs. As., Argentina, 2010.
[3] A. Facchetti. *Chem. Mater.*, 23 (2010), 733.
[4] C. R. Mendonça, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 50 (2012),148.

Palabras clave: Conjugación π-extendida, Cristalografía, Difracción de Rayos X, UV-Visible, Fluorescencia

NEW FAMILY OF Ph_3RP^+ CATIONS AND THEIR $[IrCl_5(NO)]^-$ SALTS: STRUCTURAL DIVERSITY TUNED BY ARYL EMBRACES

Ana Foi [(a)*], Damián E. Bikiel [(a)], Fabio Doctorovich [(a)], Florencia Di Salvo [(a)]

[(a)] *DQIAQF/INQUIMAE- CONICET, FCEyN, UBA, Ciudad Universitaria, Pab. II, 3° piso, C1428EHA, Buenos Aires, Argentina*

[*] *E-mail:* anafoi@qi.fcen.uba.ar

The arrangement of molecules in the solid state is governed by a delicate interplay of non-covalent forces and packing factors. The interactions experimented by multiple phenyl or other aromatic groups in crystals have been described as ''embraces'' since 1995 when Dance and coworkers developed the embrace paradigm as an important and widespread tool of supramolecular chemistry. There are three main classes of Multiple Phenyl Embraces (MPE) depending on the total number of phenyl rings located in the interaction domain contributing to the contacts in the $\{Ph_4P^+\}_2$ pairs: sextuple (6PE), quadruple (4PE), and double phenyl embrace (2PE). Extended supramoleular analysis of systems showing MPE accounts that the 6PE can occur usually as zig-zag infinite chains (ZZI6PE) and O4PE as linear infinite orthogonal ones (LIO4PE) [1]. Recently, an accurate theoretical evaluation presented by Novoa *et al*, proves by their ab initio studies that the existence of MPE motifs between Ph_4P^+ can only be due to the stabilizing cation···anion interactions which overcome the sum of the cation···cation and anion···anion repulsions [2].

In our laboratory we demonstrated that by changing the counterion of the $[IrCl_5(NO)]^-$ salts from K^+ to PPh_4^+, it was possible to stabilize an excited state of the metal complex anion. The electronic distribution of the IrNO moiety in $K[IrCl_5(NO)]$ can be depicted as the closed-shell electronic structure Ir^{III}–NO^+, as expected for any d^6 third row transition metal complex. However, in $PPh_4[IrCl_5(NO)]$ an unprecedented electronic perturbation takes place favoring the open-shell electronic structure Ir^{IV}–$NO^\bullet$ [3]. These results together with the interesting systematic studies on MPE, encouraged us to explore the synthesis of new phosphonium salts. In this work we report the synthesis and the structural studies of three new phosphonium ions (**1c,d,f**) and five phosphonium $[IrCl_5(NO)]^-$ salts (**2a,c-f**) (Fig.1a). Structural analyses of the new compounds were done in the context of the multiple embraces motifs. In Figure 1b the compound **1c** is showed as an example: the naphthyl breaks the symmetry of the system in comparison with **1b**, but maintains the overall feature of the supramolecular motifs. Along the crystallographic *bc* plane an irregular hexagonal net is described by a zig-zag chain of *offset* 6PE motifs interacting as well, with adjacent cations through other 6PE and parallel 4PE motifs. For the new $[IrCl_5(NO)]^-$ salts **2a** and **2d-f**, the supramolecular arrangements are different from the one observed for the PhP_4^+ one (**2b**). In the last one, the 4PE infinite chains run parallel to the columns described by the anions [3] and for the others, the presence of bulkier substituents give place to symmetries that favors other kinds of aryl embraces resulting in a side by side location for the anions. DFT calculations were performed to evaluate the theoretical concerns regarding the structural behavior as well as the electronic distribution along the family of compounds. Finally, structural parameters and IR studies were used to analyze the electronic structure effects on the IrNO moiety.

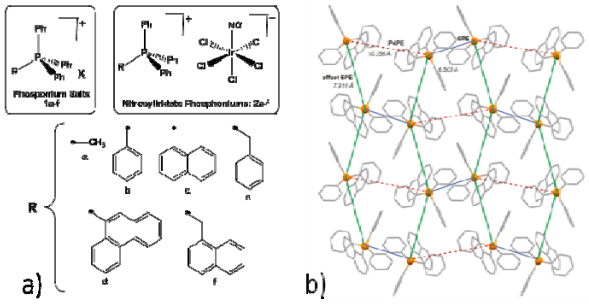


Figure 1. a) Scheme of the new synthesized compounds. b) MPE analysis for the compound **1c**, along the crystallographic plane *bc*. Different kinds of MPE are shown.

[1] a) I. Dance, M. Scudder, *CrystEngComm*, 11 (2009), 2233 and references therein.
[2] E. D'Oria, D. Braga, J Novoa. *Cryst. Eng. Comm.*, 14 (2012), 792.
[3] F. Di Salvo, N. Escola, D. Scherlis, D. Estrin, C. Bondía, D. Murgida, J. Ramallo-López, F. Requejo, J. Doctorovich F., *Chem. Eur. J.*, 13 (2007), 8428.

Palabras clave: Crystal Engineering, Supramolecular Chemistry, Phenyl Embraces

EXPERIMENTOS FOTOCRISTALOGRÁFICOS DE NITROSILOS DE IRIDIO (III)

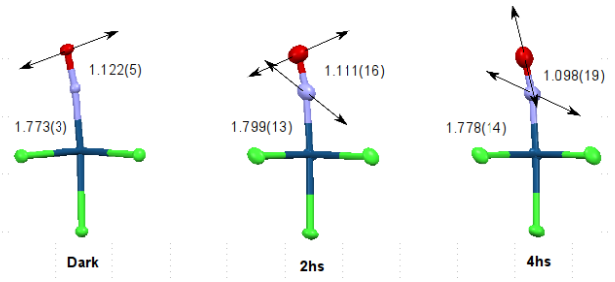
Damián E. Bikiel [(a)*], Elzbieta Trzop [(b)], Anna Makal [(b)], Philip Coppens [(b)], Roberto Etchenique [(a)], Fabio Doctorovich [(a)]

[(a)] *Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física / INQUIMAE-CONICET, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Intendente Güiraldes 2160 C1428EGA, Ciudad Universitaria, Pabellón II, Tercer Piso, Ciudad de Buenos Aires, Argentina*

[(b)] *Crystallography Laboratory, Department of Chemistry, State University of New York, Buffalo NY 14260-3000, Estados Unidos*

[*] *E-mail:* dbikiel@qi.fcen.uba.ar

Cuando una sustancia cristalina es irradiada con luz, la absorción de energía puede provocar cambios estructurales. Dependiendo del tipo de excitación, los efectos que pueden observarse barren desde la fotoreacción irreversible a transferencias de cargas que duran periodos de tiempo muy cortos. La fotocristalografía es la técnica que busca obtener información estructural de estados metaestables o transientes mediante la combinación se espectroscopia y cristalografía [1].



Entre los fenómenos más estudiados por fotocristalografía se encuentran las reacciones de isomerización de nitrosilos de metales de transición. Por ejemplo, en el nitroprusiato el nitrosilo (NO) se halla unido en el estado basal al hierro a través de un enlace Fe-NO. Usando 355 nm a 150 K es posible obtener poblaciones importantes de los estados metaestables MSI y MSII. Estos estados metaestables presentan la unión Fe-ON y la estructura puente Fe-$^{2}\eta$(NO), [2]. La estabilidad relativa de los diferentes estados depende de la temperatura y la longitud de onda de excitación, observándose cierta correlación entre la estabilidad del MSI y la frecuencia de estiramiento NO. Se conocen numerosos ejemplos de nitrosilos de diferentes metales de transición que presentan este fenómeno.

El nitrosilo de iridio (III) $[IrCl_5NO]^-$ presenta la frecuencia de estiramiento NO más alta reportada al día de hoy. Además, este valor es profundamente modificado por el entorno cristalino [3]. Existe muy poca información sobre la isomerización en iridio (e incluso en los otros metales del grupo del Ir), postulándose que la población de los estados metaestables puede ser mucho menor que en otros metales de transición. El presente trabajo busca caracterizar los diferentes estados metaestables mediante una combinación de técnicas computacionales y estudios fotocristalográficos. En particular se estudiaron las sales de $K[IrCl_5NO].H_2O$, $K[IrCl_5NO]$ y $AsPh_4[IrCl_5NO]$ a 90 K bajo excitación laser de 355 nm y LED de 385 nm obteniéndose resultados que sugieren modificaciones de los parámetros de celda y pequeñas modificaciones en las distancias de enlace relevantes (Ver Figura). Sin embargo, no se han podido modelar las distintas contribuciones de las potenciales poblaciones metaestables. Mediante generación de mapas de fotodiferencia se ha podido observar cierta redistribución de la densidad electrónica que sugiere que la excitación podría estar conduciendo a una pequeña población del MSII. Estos resultados están de acuerdo con las superficies de energía potencial calculadas a nivel DFT-B3LYP.

[1] a) J. M. Cole, *Acta Cryst.* 2008, A64, 259. b) J. M. Cole, *Chem. Soc. Rev.,* 33 (2004), 501.
[2] M. R. Pressprich, M. A. White, Y. Vekhter, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.,* 116 (1994), 5233.
[3] F. Di Salvo, N. Escola, D. A. Scherlis, D. A. Estrin, C. Bondía, D. Murgida, J. M. Ramallo-López, F. G. Requejo, L. Shimon, F. Doctorovich, *Chem. Eur. J.*, 13 (2007), 8428.

Palabras clave: Fotocristalografía, Nitrosilo, Iridio, Estados metaestables

PHOTO-LUMINESCENT CYCLOMETALATED Ir(III)-Zn(II) BASED ROBUST 2D-COORDINATION POLYMER

Sarvendra Kumar [(a)], María Gabriela Lagorio [(a)], Fabio Doctorovich [(a)*]

[(a)] *Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física / INQUIMAE-CONICET, FCEN, UBA, Ciudad Universitaria, Pabellón II, Buenos Aires C1428EHA, Argentina.*
E-mail: Skumarchem01@gmail.com

Coordination polymers represent a new class of tunable materials that have shown great promise in a number of applications, including gas storage, catalysis, nonlinear optics, and nanomedicine. Because of their propensity to exhibit high porosity, coordination polymers provide an interesting platform for probing the interactions between the frameworks and gaseous molecules. A large number of luminescent coordination polymers have appeared in the literature over the past decade,[1] either by taking advantage of the intrinsic fluorescent property of the organic bridging ligands or the luminescent property of a lanthanide metal ion. The luminescent properties of porous coordination polymers can be perturbed by a small molecule or ion, thereby providing an effective means for chemical sensing. Cyclometalated Ir(III) complexes such as $Ir(ppy)_3$ (where ppy is 2-phenylpyridine) are highly efficient phosphorescent molecules owing to the facile intersystem crossing to populate the MLCT states, and have been extensively used in light-emitting devices[2]. The ^{3}MLCT phosphorescence can be readily quenched by molecules with a triplet ground state, thereby providing accurate sensing for oxygen [3].

To date, there are rare reports on cyclometalated Ir(III) based metal organic frameworks. As a part of our efforts to design and examine new photoluminiscent systems based on cyclometalated Ir(III) we herein describe a new Ir(III)-Zn(II) photoluminiscent probe based on heterometallic coordination polymer (Figure). The obtained products are characterized by elemental analysis, NMR, ESI, IR spectral studies and further ascertained by single crystal X-ray crystallography. On extension of a-, b- and c-axis, Ir-Zn 2D-coordination polymer adopts different architectures (Fig. 1).

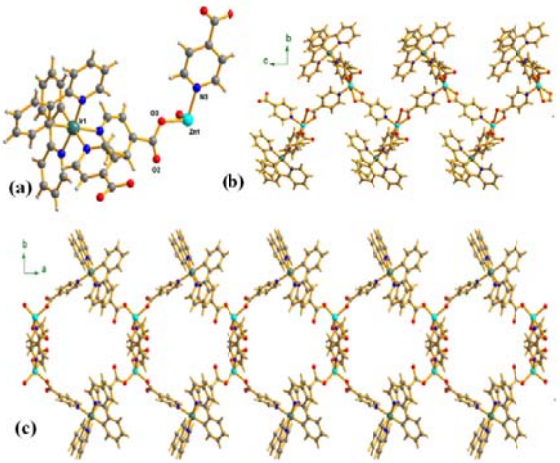


Figure 1: (a) Molecular structure of asymmetric unit of compound, Ir-Zn coordination polymer with selected numbering. (b). On extension of a-axis and (c) c-axis.

The solid state emission spectra of the cyclometalated Ir(III) based ligand and of the Ir(III)-Zn(II) coordination polymer exhibit interesting unusual results. After the coordination of Zn(II) metal ions to the cyclometalated Ir(III) center, the coordination polymer exhibits an important enhancement of its photoluminescence.

[1]. Allendorf, M. D., Bauer, C. A., Bhakta, R. K. & Houk, R. J. T. *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009), 1330.
[2]. Gong, X., Ostrowski, J. C., Bazan, G. C., Moses, D., Heeger, A. J., Liu, M. S. & Jen, A. K. Y. *Adv. Mater.*, 15 (2003), 258.
[3]. Derosa, M. C., Hodgson, D. J., Enright, G. D., Dawson, B., Evans, C. E. B. & Crutchley, R. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004), 7619.

Palabras clave: Cyclometalated Ir(III), 2D Supramolecular architectures, Photoluminescence

ESTUDIOS ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCÓPICOS MEDIANTE EPR DE COMPLEJOS DE COBRE(II) CON AC. PICOLINICO Y AC. DIPICOLINICO

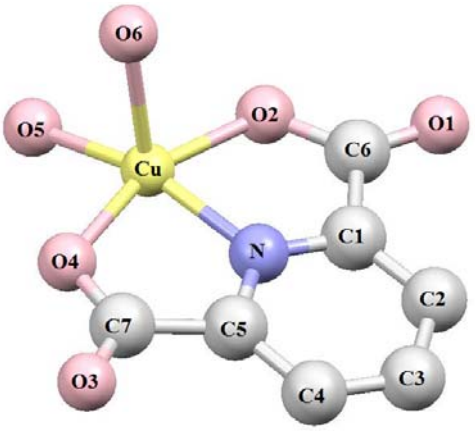
María F. Rojas [(a)*], Vanina G. Franco [(a)], Carlos D. Brondino [(a)], Alberto C. Rizzi [(a)]

[(a)] *Departamento de Física. Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas. Universidad Nacional del Litoral. Ciudad Universitaria Paraje "El Pozo", 3000 Santa Fe, Argentina*

**E-mail:* marifloor@hotmail.com

El estudio fisicoquímico de sistemas modelo que mimeticen sitios activos en metaloproteínas, es relevante para comprender las propiedades y caminos de transferencia electrónica en sistemas biológicos más complejos. La naturaleza usa grupos carboxilatos como sistema-puente entre dos iones metálicos presentes en los sitios catalíticos de muchas metaloenzimas. El acido picolínico y sus derivados presentan grupos carboxilatos y nitrógenos piridinicos con una gran capacidad quelante. Se ha propuesto que la relevancia y actividad fisiológica del acido picolinico y sus derivados pueden atribuirse a su habilidad para formar complejos con metales de transición.[1] Si bien existe variada información estructural sobre dipicolinatos de cobre y sus derivados,[2,3] los estudios magnéticos son escasos, y especialmente, la evaluación de las constantes de intercambio *J* y su relación con la estructura han recibido poca atención debido a la complejidad de evaluar acoplamientos pequeños con técnicas convencionales magnéticas. EPR es una técnica de elección para este tipo de estudios dada su alta especificidad y selectividad para evaluar constantes de acoplamiento de intercambio débiles entre iones paramagnéticos, aún en presencia de interacciones más fuertes.

El objetivo de este trabajo consiste en sintetizar y caracterizar las propiedades estructurales y magnéticas mediante EPR de los complejos metálicos de cobre con ácido picolínico (pic) y ácido dipicolínico (dipic). La síntesis y cristalización de Cu(dipic) y Cu(pic) fue realizada mezclando los componentes en una relación 2:2 y 1:2, respectivamente, obteniéndose muestras monocristalinas de ambos complejos. Mediante difracción de rayos X de polvo se determinó que el complejo Cu(dipic) corresponde al ya reportado [**¡Error! Marcador no definido.**], mientras que el difractograma del complejo Cu(pic) obtenido no se corresponde con los reportados. Cu(dipic) cristaliza en el grupo espacial triclínico P_1. La Figura muestra el entorno de coordinación piramidal cuadrado distorsionado del ion Cu(II) en Cu(dipic). Los espectros de EPR de ambos compuestos en muestra policristalina son típicos de iones Cu(II) (S=1/2) con estado fundamental $d_{x^2-y^2}$. Los espectros de EPR en monocristales orientados muestran una variación angular con una única línea lorentziana sin estructura hiperfina resuelta, lo que indica la presencia de interacciones de intercambio entre iones Cu(II).



Cu(II)(2,6-piridin-dicarboxilato).2H2O=Cu(dipic)

[1] Z. G. Aliev , L. O. Atovmyan, E. A. Saratovskikh, V. I. Krinichnii and V. G. Kartsev, *Russ. Chem. Bull*, 37 (1988), 2246.

[2] E.E. Sileo, R. Rigotti, B.E. Rivero, M.A. Blesa *J. Phys. Chem Solids*, 7 (1997), 1127.

[3] O. Tamer, B. Sariboga, I. Ucar, O. Büyükgüngör, *Spectroch. Acta*, Part A 84 (2011), 168.

Palabras clave: Cristalografía, EPR, Complejos de Cu(II)

CHIRAL CRYSTALS OF Cd(II) AND Mn(II) ISOSTRUCTURAL COMPLEXES WITH LAPACHOLATE, A NATURAL PHARMACEUTICAL

Oscar E. Piro [(a)*], Eduardo E. Castellano [(b)], Ramón A. Farfán [(c)], José A. Espíndola [(c)]

[(a)] *Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata and Institute IFLP (CONICET, CCT-La Plata), C. C. 67, 1900 La Plata, Argentina*
[(b)] *Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, C.P. 369, 13560 São Carlos (SP), Brazil*
[(c)] *Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta, Avda. Bolivia 5150, (4400) Salta, Argentina*
[*] *E-mail:* piro@fisica.unlp.edu.ar

Lapachol (LapH) is a natural pharmaceutical extracted from the wood of lapacho (*Tabebuia avellanedeae*) trees and other tropical plants. Since the times of the Inca civilization it is employed as a folk remedy to treat several diseases in South America. It is believed that coordination of Lap ligand to transition metals may improve its therapeutic activity.

The crystal and molecular architecture of the isostructural lapacholate (Lap) complexes with cadmium and manganese ions were determined by X-ray diffraction methods. $[M(Lap)_2]_n$ (M: Cd, Mn) crystallize in the tetragonal space group $P4_32_12$ with a = b = 13.5770(6) Å, c = 14.5730(6) Å for the Cd complex and a = b = 13.3539(4), c = 14.7148(4) Å for the Mn complex, and Z = 4 molecules per unit cell. The structures were solved from 2252 (Cd) and 2330 (Mn) reflections with $I>2\sigma(I)$ and refined by full matrix least-square to agreement R1-factors 0.0315 (Cd) and 0.0333 (Mn).

The M(II) ion is in a distorted octahedral environment coordinated to four symmetry-related Lap ligands, two of them nearly perpendicular to each other and acting as bidentate ligands through their adjacent carbonyl and phenol oxygen atoms. The other two ligands occupy the remaining binding positions through their other, *para* carbonyl, oxygen atoms. This give rise to a 3-D supra-molecular arrangement of $[M(Lap)_2]_n$ complexes that extends throughout the crystal lattice.

The Mn complex is the chiral counterpart of a $[Mn(Lap)_2]_n$ complex reported previously (S.G. $P4_12_12$), a fact that suggests that the corresponding crystal samples could be racemic conglomerates generated by spontaneous resolution, a rare phenomenon first discovered by L. Pasteur in 1848.

Keywords: X-ray Crystal Isostructures, Lapacholate, Cd(II) and Mn(II) Complexes, Chiral Crystals

INGENIERÍA DE CRISTALES APLICADA A LA PREPARACIÓN DE SALES DE HALÓGENOS DE LAMIVUDINA UN FÁRMACO ANTIRRETROVIRAL, HACIA UN MEJORAMIENTO DE LAS PROPIEDADES FARMACOLÓGICAS

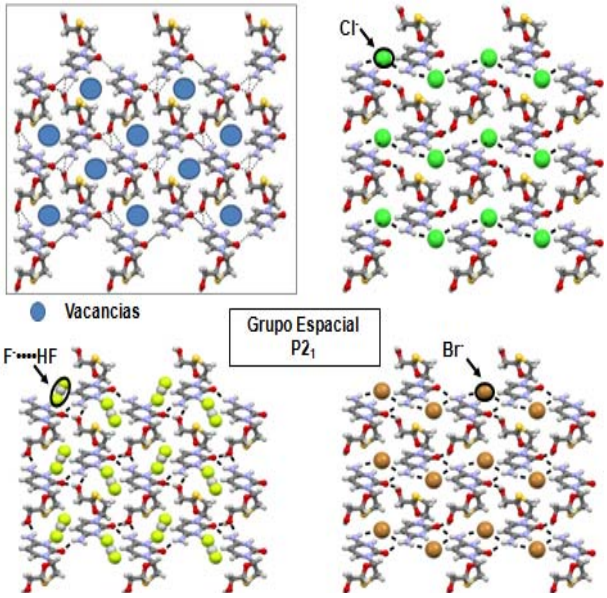
Juan C. Tenorio [(a)*], Javier A. Ellena [(a)]

[(a)] *Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, 13560-970 São Carlos, São Paulo, Brazil*

[*] *E-mail*: juanct@ursa.ifsc.usp.br

Lamivudina (3TC – β-L-2',3'-didesoxi-3'-tiocitidina) pertenece a la clase de fármacos inhibidores nucleosídeos de la transcriptasa reversa (INTR) y es de vital importancia para el tratamiento del SIDA (Síndrome de la inmunodeficiencia adquirida) y del VHB (virus de la hepatitis B), enfermedades que afectan millones de personas en el mundo entero todos los años. La búsqueda por nuevas formas farmacéuticas que permitan el mejoramiento de la eficiencia de este fármaco, es decir, formas que presentan una mejor velocidad de disolución y solubilidad son de gran interés para la terapia antirretroviral [1]-

Actualmente lo que se tiene en preparación de modificaciones cristalinas de sales halogenadas del fármaco de 3TC, se refiere a los sales de clorhidrato de Lamivudina anhidro y monohidratado [2]. Basándonos en la descripción supramolecular de la sal anhidra de 3TC-Cl, sugerimos la preparación de dos nuevas especies químicas de sales halogenadas, esto es, una sal de bromhidrato y de fluorhidrato respectivamente. A pesar de que la única diferencia entre cada una de estas sales, sea el tamaño del radio de Van der Waals de los iones halógenos, la conformación supramolecular que adoptada las unidades catiónicas de $3TC^+$ es la misma, y es tal que se forman vacancias a lo largo del eje *a*, estas vacancias resultan de la simetría helicoidal característica del grupo espacial $P2_1$ en el cual todas las modificaciones cristalizaron. Como resultado de estas vacancias, se permite acomodar los aniones estabilizando el arreglo cristalino llevando a máximos de interacción y mínimos de repulsión entres los pares iónicos.



Arreglos isoesctructurales de las sales de halógeno de 3TC. Vista a lo largo del eje cristalográfico *a*.

Así hemos utilizado la ingeniería de cristales, con el objetivo de preparar sales del fármaco 3TC que sean isoestructurales al empaquetamiento cristalino de las sales de hidrocloruro, que presentan una mayor solubilidad de equilibrio en comparación con la forma polimórfica neutra que es utilizada como ingrediente farmacéutico activo [3]. Esto desde luego permitiría mayor disponibilidad a la hora de liberación del fármaco, y dejaría una vía libre para realizar futuros ensayos de biodisponibilidad. Vale la pena resaltar que aunque los arreglos cristalinos sean semejantes, las energías de interacción y por tanto de estabilización de la red cristalina, van a variar significativamente de una sal a la otra, dependiendo de la naturaleza del contra-ión que está siendo incorporado.

[1] E. De Clerq, *International Journal of antimicrobial Agents*, 33 (2009), 307.
[2] J. Ellena, N. Paparidis, F.T. Martins, *Cryst. Eng. Comm.*, 14 (2012), 2373.
[3] F.T. Martins, R. Bonfilio, M. B. De Araujo, J. Ellena, *J. Pharm. Sci.*, 101 (2012), 2143.

Palabras clave: Antirretroviral, Polimorfos, Ingeniera de cristales, Solubilidad

CRYSTALLIZATION IN GELS: FUROSEMIDE SOLID STATE STUDY

Juliana Rosa [(a)*], Gabriela S. Rauber [(a)], Gislaine Kuminek [(a)], Manoela K. Riekes [(a)], Adailton J. Bortoluzzi [(b)], Juan Manuel García-Ruiz [(c)], Silvia L. Cuffini [(a, d)], Simone G. Cardoso [(a)]

[(a)] *Post Graduate Program in Pharmacy, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-970 Florianópolis, Brazil*
[(b)] *Post Graduate Program in Chemistry, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-970 Florianópolis, Brazil*
[(c)] *Laboratory of Crystallographic Studies, Universidad de Granada, 18100 Armilla, Granada, Spain*
[(d)] *National Scientific and Technical Research Council, Ministry of Science, Technology and Innovation, C1033AAJ Buenos Aires, Argentina*
[*] *E-mail:* julianarosa_11@hotmail.com

Furosemide (FUR) is a diuretic drug belonging to class IV of the Biopharmaceutics Classification System (BCS). Several polymorphs and solvates of FUR are reported in the literature, emphasizing differences on solubility and stability of the drug among the solid forms [1]. Previous experiments in our laboratory demonstrated a higher frequency of polymorph I in crystallization batches, but concomitant mixtures of polymorphs and solvates were also obtained. Besides, crystals grown in pure solution exhibited badly shaped facets and small volumes, yielding poor diffraction quality single crystals. Among the alternative techniques analyzed to overcome these situations, the gel crystallization media was highlighted.

Gels have been used for several years in the crystallization of small molecules and also in the crystallization of biological macromolecules. There are several benefits that favor the use of gels, as the removal of both convection and sedimentation, the presence of a diffusive environment for the mass transport and the 3D crystal growth. While agarose, silica, and acrylamide are the most common employed gels, poly(ethylene)oxide (PEO) polymers are interesting for drug systems. The possibility of discovering new solid forms and of carrying out crystallization experiments in the presence of organic solvents are valuable characteristics described for PEO gels [2, 3].

The aim of our work was to apply gel for crystallization in order to solve some challenges observed at FUR study. Several materials were evaluated and two polymers of different molecular weights were selected (PEO 8.000.000 and PEO 4.000.000). The obtained single crystals were analyzed under microscopy and X-ray diffraction, when appropriated.

A number of parameters, as solvents, presence of additives, gel concentration, drug concentration in gel and crystallization method, were evaluated. The optimized conditions demonstrated crystals of enhanced overall quality, as well as systems with mechanical protection of crystals during transport. Regarding the solid form of FUR, it was observed the predominance of polymorph I in gel crystallization, as seen for classical solution techniques. The results showed the use of gel media is a simple, cost-effective and efficient way to optimize crystal growth conditions. Future studies of FUR gel crystallization-model may be significant to the screening of its polymorphs.

[1] N.J. Babu et al. *Crystal Growth & Design*, 10 (2010), 1979.
[2] D. Choquesillo-Lazarte et al. *J. App. Cryst.*, 44 (2011), 172.
[3] M. Iafisco et al. *Crystal Growth & Design*, 9 (2009), 4912.

Keywords: Gel crystallization, furosemide, X ray diffraction

SINGLE CRYSTAL ELUCIDATION AND SOLID STATE STUDIES OF THE ANTIFUNGAL DRUG TERBINAFINE HYDROCHLORIDE

Gislaine Kuminek [(a)*], Adailton J. Bortoluzzi [(b)], Silvia L. Cuffini [(a,c)], Gabriela S. Rauber [(a)], Manoela K. Riekes [(a)], Carlos E. M. de Campos [(d)], Gustavo A. Monti [(e)], Simone G. Cardoso [(a)]

[(a)] *Post Graduate Program in Pharmacy, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, Brazil*
[(b)] *Post Graduate Program in Chemistry, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, Brazil*
[(c)] *National Scientific and Technical Research Council, Ministry of Science, Technology and Innovation, Buenos Aires, Argentina*
[(d)] *Post Graduate Program in Physics, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, Brazil*
[(e)] *LANAIS-RMS, Faculty of Mathematics, Astronomy and Physics, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina*
[*] *E-mail:* giskuminek@gmail.com

Terbinafine Hydrochloride (TH) is a broad spectrum antifungal agent recommended for the treatment of superficial skin and nail infections caused by yeasts, dimorphic fungi, molds, and dermatophytes [1]. The only data regarding the drug crystal structure available in Cambridge Structural Database was determined by synchrotron X-ray powder diffraction data; however, only cell parameters and space group were reported [2]. Thus, the aim of the present study was to obtain the complete crystal structure determination by X-ray single crystal diffraction (XRSCD), a new crystalline habit and the solid state characterization of TH.

A crystallization screening using organic solvents and water provided the obtainment of a TH single crystal through slow evaporation of the solvent. It was selected a colorless crystal with dimensions of 0.50 × 0.40 × 0.13 mm^3 suitable for XRSCD analysis. The solid state characterization techniques included X-ray powder diffraction (XRPD), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transformed infrared and Raman spectroscopies, solid state and liquid nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopies, optic and scanning electron microscopies, and intrinsic dissolution rate (IDR).

TH crystallized in a monoclinic system, space group $P2_1/n$, with 4 molecules in the unit cell and with the lattice parameters: a = 5.9208(6) Å, b = 29.420(2) Å, c = 11.4347(14) Å, β = 97.870(9)°, *V*:1973.0(3) Å3, D*c*: 1.104 mg/m3, *R*1 = 0.0655, *wR*2 = 0.1734. It was verified that the crystal packing is stabilized by an intermolecular hydrogen bond between the N-H group and the chloride anion. XRPD showed the same crystal structure for raw materials and recrystallized samples. Through NMR data it was observed a similar conformation in solid and liquid state, whilst thermal data revealed that the drug follows a monophasic pattern with a DSC melting peak at 210.8 °C (ΔH = 92.0 J g^{-1}) and a thermal stability as solid until 220 °C. Complementary data were obtained by spectroscopic techniques being the following bands the most characteristic ones: 2447.87 cm^{-1} (amine group), 1361.74 and 1415.76 cm^{-1}(*t*-butyl group), 1631.78 and 1514.12 cm^{-1}(aliphatic and aromatic C=C) and 958.62 cm^{-1} (*trans*-substitute olephine). Microscopy techniques allowed a detailed analysis of TH crystal habits, demonstrating plate and needle-like shapes for samples recrystallized at ethanol/water and ethyl acetate, respectively. These differences in morphology were evidenced through IDR, revealing an increased dissolution rate for the plate-like crystals.

[1] G. Petrany, N.S. Ryder, A. Stutz, *Science*, 224 (1984), 1239.
[2] E. Tedesco, D. Giron, S. Pfeffer, *Cryst. Eng. Comm*., 67 (2002), 393.

Keywords: Terbinafine Hydrochloride, Single crystal, Solid-state, X-ray diffraction

SOLID-STATE CHARACTERIZATION AND COMPARISON OF THE HYPOTENSIVE EFFECT OF NIMODIPINE MODIFICATIONS

Manoela K. Riekes [(a)*], Regina de Sordi [(b)], Gabriela S. Rauber [(a)], Gislaine Kuminek [(a)], Silvia L. Cuffini [(a,c)], Carlos E. M. de Campos [(d)], Daniel Fernandes [(e)], Hellen K. Stulzer [(a)]

[(a)] *Post Graduate Program in Pharmacy, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil*
[(b)] *Post Graduate Program in Pharmacology, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil*
[(c)] *CONICET, Ministry of Science and Technology, Argentina*
[(d)] *Post Graduate Program in Physics, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil*
[(e)] *Post Graduate Program in Pharmaceutical Sciences, Universidade Estadual de Ponta Grossa, PR, Brasil*
[*] *E-mail:* manoelakr@hotmail.com

Nimodipine (NMP) is a dihydropyridine calcium channel blocker recommended for the treatment of neurological deficits and hypertension [1]. This compound presents two crystalline phases: a racemic metastable form named Modification I (Mod I) and the conglomerate Modification II (Mod II). Regarding to the crystal system of the phases, they are reported in the monoclinic $P2_1/C$ space group and in the orthorhombic $P2_12_12_1$ space group, respectively. Besides, these modifications present several differences concerning their physicochemical characteristics, such as their solubility in water (0.36 ± 0.07 µg.mL^{-1} for Mod I and 0.18 ± 0.04 µg.mL^{-1} for Mod II) [2]. Also, Liu *et al.* [3] reported a variability of pharmacokinetics among NMP tablets supporting the hypothesis of different crystalline phases present in the samples. In this way, the aim of this work was to perform a solid-state characterization of NMP modifications and compare their hypotensive effect in Wistar rats.

NMP Mod I was purchased and Mod II was obtained from a re-crystallization of Mod I at a 95 % ethanolic solution. A NMP raw material of unknown solid form was acquired from a commercial supplier and named as NMP_r. All samples were characterized through X-ray powder diffraction (XRPD) and through differential scanning calorimetry (DSC). Mod I and Mod II were also analyzed through Raman and Fourier transformed-infrared (FTIR) spectroscopies. NMP modifications and NMP_r were submitted to *in vivo* studies, being orally administered to Wistar rats inside mini gelatin capsules. The response in blood pressure to phenylephrine was obtained at different times (15, 30, 60, 120 min) through the recording of a catheter pressure transducer inserted into the right carotid artery.

Mod I and Mod II were successfully distinguished through all solid-state techniques. In XRPD, different reflections were observed at 2θ low angles: around 6.6 º for Mod I and 9.3 º for Mod II. In DSC, Mod I presented a melting event at 124 ºC, whilst for Mod II it occurred at 115 ºC. In Raman, the characteristic peak at 1,347 cm^{-1} ($-NO_2$) was more intense for Mod I than that at 1,642 cm^{-1} (C=C bond stretching of the dihydropyridine ring), whilst an opposite result was observed for Mod II. FTIR spectra revealed slight differences in the region comprised within 3,200 cm^{-1} to 3,400 cm^{-1}. The sample NMP_r showed characteristics of both modifications in XRPD and DSC, being characterized as a mixture of crystalline phases. Through *in vivo* studies, it was possible to notice differences in the hypotensive effect between Mod I and Mod II at 30 min, which corresponds to the peak plasma concentration of the drug [4]. At this period, Mod I showed a higher hypotensive effect than Mod II, which is in agreement with solubility data previously reported. In this way, it becomes essential to establish a good correlation between *in vivo* studies and solid-state characterization for a better understanding of NMP modifications.

[1] H. Nguyen, Bioequivalence reviews: ANDA 76, U.S Food and Drug Administration, 2004.
[2] A. Grunenberg, B. Keil, J.-O. Henck, *Int. J. Pharm.,* 118 (1995), 11.
[3] X.D. Liu, L. Xie, G.Q. Xu, J. Wang, Y.C. Zhou, G.Q. Liu, *Chin. J. Pharmacol. Toxicol.,* 10 (1996), 25.
[4] S.C. Sweetman, The complete Drug Reference, Pharmaceutical Press, London, 2009, p. 1357.

Keywords: Nimodipine, Crystalline modifications, X-ray powder diffraction, Hypotensive effect.

INFLUENCE OF HEATING AND STORAGE ON THE FORMATION OF FUROSEMIDE COCRYSTALS FROM THE AMORPHOUS STATE

Gabriela S. Rauber [(a)*], Pedro Botelho [(b)], Juliana Rosa [(a)], Manoela K. Riekes [(a)], Gislaine Kuminek [(a)], Carlos E.M. Campos [(c)], Silvia L. Cuffini [(a,d)], Simone G. Cardoso [(a)]

[(a)] *Post Graduate Program of Pharmacy, Federal University of Santa Catarina, 88040-970 Florianópolis, Brazil*
[(b)] *Department of Materials Engineering, Trento University, 38050 Trento, Italy*
[(c)] *Post Graduate Program of Physics, Federal University of Santa Catarina, 88040-970 Florianópolis, Brazil*
[(d)] *National Scientific and Technical Research Council, Ministry of Science, Technology and Innovation, C1033AAJ Buenos Aires, Argentina*
[*]*E-mail:* gabirauber@hotmail.com

Pharmaceutical cocrystals represent an emerging class of active pharmaceutical ingredient forms due to the possibility of improvement of its physicochemical properties. They are defined as multicomponent noncovalent assemblies of a drug and a coformer, which are solids at room temperature [1]. Among the wide range of cocrystal obtainment techniques, there was recently a revival of the interest in mechanosynthesis for conducting effective environmentally-friendly solvent-free reactions [2]. In this regard, the diuretic drug Furosemide (FUR) is an interesting molecule for cocrystalization because of its low solubility and stability, in addition to the presenting functional groups for hydrogen bonding interaction. Some cocrystals of FUR are reported in the literature for commonly used formers as nicotinamide (NIC) and caffeine (CAF), emphasizing their polymorphism and diversity of supramolecular synthons and molecule conformation [3, 4].

The aim of our study was to evaluate the cogrinding of FUR:CAF and FUR:NIC and to establish the conditions of cocrystal formation. A net grinding of an equimolar mixture of solid reactants was conducted under ball milling in ambient conditions. The characterization techniques included X-ray powder diffraction with heating camera, Raman and infrared spectroscopy, microscopy and thermal analysis. High performance liquid chromatography was used to ensure the chemical stability of FUR.

Grinding of solid reactants allowed the formation of amorphous or partially amorphous systems. These obtained samples were further submitted to heating controlled programs and storage under humidity/temperature batches, leading to cocrystallization. FUR:CAF structure was confirmed to be the same solid previously reported, while a new phase of FUR:NIC was obtained. It was observed that the presence of amorphous phase led to cocrystal formation in conditions where the molecular mobility and energy were increased and there were complementarity between the reactants. The experiments demonstrated that mechanosynthesis may be consider an effective and green chemistry method for the screening of cocrystals. These studies of solid state chemistry are important tools for design and quality control of drugs.

[1] S. Aitipamula et al., *Crystal Growth & Design*, 12 (2012), 2147.
[2] T. Frisic, *Chem. Soc. Rev*., 41 (2012), 3493.
[3] T. Ueto et al., *Crystal Growth & Design*, 12 (2012), 485.
[4] N. R. Goud et al., *J. Pharm. Sci*., 101 (2012), 664.

Keywords: Furosemide cocrystals, Amorphous, Crystallization, X-ray powder diffraction

CRYSTAL STRUCTURE OF CANAVALIA MARITIMA SEEDS LECTIN (CONM) IN COMPLEX WITH γ-AMINOBUTYRIC ACID (GABA) AND ADENINE

José C. Silva-Filho [(a)*], Raphael B. Nóbrega [(b)], Bruno A. M. Rocha [(b)], Tatiane Santi-Gadelha [(a)], Carlos A. A. Gadelha [(a)], Benildo. S. Cavada [(b)], Plínio Delatorre [(a)]

[(a)] *Departamento de Biologia Molecular, Campus I, Universidade Federal da Paraíba, 58059-900 João Pessoa, Paraíba, Brazil*

[(b)] *Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, Campus do Pici, Universidade Federal do Ceará, 60455-970 Fortaleza, Ceará, Brazil*

[*] *E-mail:* caetano.flh@gmail.com

Despite the biological and physiological roles proposed to plant lectins are related to their ability to bind carbohydrates, several studies have reported that these proteins can bind to hydrophobic molecules [1] and non protein amino acids [2]. Here we present the crystal structure based on molecular replacement of ConM, a legume lectin from *Canavalia maritima* seeds, in complex with gamma-aminobutyric acid (GABA) and adenine.

GABA was co-purified with ConM, crystals were obtained as described early [3], and after formed, they were soaked with adenine. Crystals belong to orthorhombic space-group I222 and Matthews coefficient was 2.24 $Å^3$ Da^{-1} indicating the presence of a monomer in the asymmetric unit. The crystal structure was determined by molecular-replacement methods. After molecular modeling and water molecules addiction, as well as several cycles of rigid body and restrained refinement, it was obtained *Rfac* and *Rfree* values of 22.5% and 26.9%, respectively. The atomic coordinates for the structure were deposited in Protein Data Bank (PDB) with access code 3S0S.

A dimeric model of the biological assembly of ConM was generated by crystallographic symmetry, showing that GABA is coordinated in dimer interface by Ser113, Lys114, Leu115, Leu126, Asp139, Val179, His180 and two water molecules through H-bonds and Van der Waals forces. Since GABA and lectins act in plant defense [4], this result indicates that these proteins can mediate availability of this non protein amino acid. Adenine display H-bonds and Van der Waals forces with Asn14, Asp16 and Arg228, three amino acids residues from carbohydrate recognition domain (CRD), and a water molecule (Fig. 1). It could be hypothesized that presence of adenine in this site be an indicative that lectins control availability of glucoside cytokinins, a conjugate form of adenine-derived phytohormones [5].

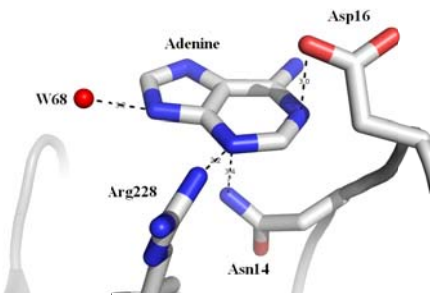


Figure 1 H-bonds coordination of adenine molecule in the subsite of ConM CRD.

[1] D. Roberts, I. Goldstein, *J. Biol. Chem.*, 257 (1982), 11274.
[2] P. Delatorre, B. Rocha, E. Souza, T. Oliveira, G. Bezerra, F. Moreno, B. Freitas, T. Santi-Gadelha, A. Sampaio, W. Azevedo Jr, B. Cavada, *BMC Struc. Biol.*, 7 (2007), 52.
[3] C. Gadelha, F. Moreno, T. Santi-Gadelha, J. Cajazeiras, B. Rocha, J. Rustiguel, B. Freitas, F. Canduri, P. Delatorre, W. Azevedo Jr, B. Cavada, *Acta Crystallogr. F*, 61 (2005), 87.
[4] B. Shelp, A. Bown, M. McLean, *TRENDS in Plant Sci.*, 4 (1999), 446.
[5] A. Bajguz, A. Piotrowska, *Phytochemistry*, 70 (2009), 957.

Key words: Crystallography, ConM, GABA, Adenine

CRYSTALLOGRAPHIC STRUCTURE OF THE PhyR RESPONSE REGULATOR FROM THE PATHOGENIC BACTERIUM *BRUCELLA ABORTUS*

Sebastián Klinke [(a)*], Gabriela Sycz [(a)], Jimena J. Rinaldi [(a)], Gastón Paris [(a)], Fernando A. Goldbaum [(a)]

[(a)] *Laboratorio de Inmunología y Microbiología Molecular, Fundación Instituto Leloir, IIBBA-CONICET, Av. Patricias Argentinas 435, C1405BWE Buenos Aires, Argentina*
[*] *E-mail:* sklinke@leloir.org.ar

Two-component signal transduction systems are modules that allow bacteria to rapidly adapt to changing environmental conditions. In the most common case, they are formed by a sensor histidine kinase (HK) which, upon sensing of an external signal, is able to phosphorylate a cognate response regulator (RR). The latter protein undergoes structural changes that are able to modify gene expression by directly binding to DNA, catalyze metabolic reactions or alter protein-protein interactions.

The pathogenic bacterium *Brucella abortus*, the causative agent of brucellosis, bears a particular two-component system formed by a blue-light sensor HK called LOV-HK and a RR called PhyR. The activation of LOV-HK has been shown to increase the virulence of this pathogen [1]. Additionally, a mutant in the LOV-HK gene presents reduced infectivity, suggesting that this system is a virulence factor and an important regulatory system during the infection process.

As part of our project, we aimed to solve the three-dimensional structure of PhyR. We crystallized PhyR using a mixture containing 22% PEG 4000, 11% isopropanol and 0.1 M sodium acetate. Diffraction data were then collected at 2.05 Å resolution and the structure was solved by the molecular replacement method using the homologous PhyR protein from the bacterium *Caulobacter crescentus* as search model [2]. A single molecule was found in the asymmetric unit in the tetragonal spacegroup $P4_32_12$ with cell parameters a = b = 53.37 Å, c = 177.30 Å. The final model comprises 268 residues, 1 calcium cation as ligand and 45 water molecules, with R = 0.212 and Rfree = 0.247.

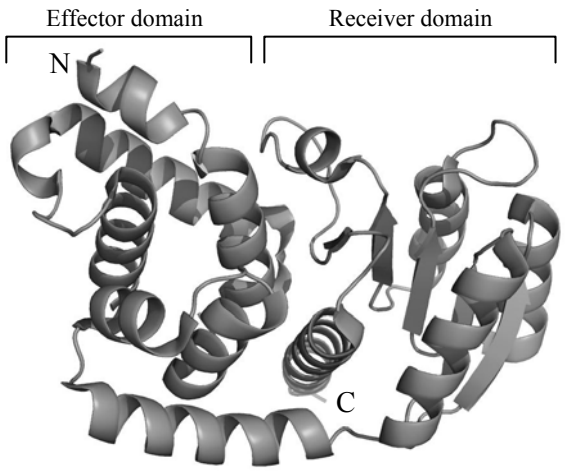


Figure 1. PhyR from *Brucella abortus* (PDB code 4G97).

Figure 1 shows the overall structure of the protein. It is composed by two separated domains: a receiver domain at the C-terminus, which is phosphorylated by LOV-HK, and an effector domain at the N-terminus, which is proposed to bind a specific anti-sigma factor called NepR, activating the general stress response in *Brucella.* In our poster, we will present a detailed description of PhyR and a comparison with the previously known structures of this protein in *C. crescentus* [2, 3] and *Sphingomonas* sp. Fr1 [4]. Additionally, we will discuss ideas for the future structural characterization of the LOV-HK – PhyR complex.

This work was supported by CONICET and ANPCyT. We acknowledge access to the PROXIMA 1 beamline at the SOLEIL Synchrotron (France).

[1] T. Swartz, T. Tseng, M. Frederickson, G. Paris, *et al.*, R. Bogomolni. *Science*, 317 (2007), 1090.
[2] J. Herrou, R. Foreman, A. Fiebig, S. Crosson, *Mol Microbiol*, 78 (2010), 290.
[3] J. Herrou, G. Rotskoff, Y. Luo, B. Roux, S. Crosson, *PNAS*, 109 (2012), E1415.
[4] S. Campagne, F. Damberger, A. Kaczmarczyk, *et al.*, J. Vorholt, *PNAS*, 109 (2012), E1405.

Keywords: Protein X-ray crystallography, Two-component system, General stress response, *Brucella*

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF A TRANSCRIPTIONAL REGULATOR OF MYCLIC ACID BIOSYNTEHESIS IN MYCOBACTERIUM TUBERCULOSIS

Julia Lara [(a)*], Lautaro Diacovich [(a)], Gabriela Gago [(a)], Hugo Gramajo [(a)]

[(a)] *Instituto de Biología Molecular y Celular de Rosario. IBR-CONICET, Rosario, Argentina*
[*] *E-mail:* lara@ibr.gov.ar

Mycolic acids, the dominant feature of the *Mycobacterium tuberculosis* cell wall, are essential for the survival, virulence, and antibiotic exclusion of this human pathogen. Mycobacteria, unlike most bacteria, have two fatty acid synthases (FAS-I and FAS-II). Both of them are involved in the biosynthesis of mycolic acids, however, how these pathways were regulated at the transcriptional level was unknown until very recently. Our research group identified MabR (Mycolic acids biosynthesis regulator), a new transcriptional regulator that controls the expression of *fasII* genes, by binding specifically to the fasII operon of the promoter region [1].

Pfam analysis of MabR and its orthologues showed that the C-terminal regions of these ~440-amino-acid proteins are relatively conserved and contain a helix–turn–helix (HTH) DNA-binding motif typically found in prokaryotic transcription factors [2]. However, a detailed analysis of the primary amino acid sequence and of the domains present in MabR using several software indicated that MabR is a member of a new family of HTH-containing transcription factors only found in actinomycetes [1].

To screen for soluble expression of MabR, transformed *E. coli* (BL21, Rossetta, C41 and Origami) was processed following a fractional factorial approach combining 4 culture media (LB, SB, TB, 2YT), and 3 temperatures (37, 20, 17°C). As a result MabR was purified to homogeneity through Ni^{2+}-NTA affinity chromatography. UV spectroscopy and near-UV CD spectroscopy analyses exhibited a highly soluble, non-denatured protein under low concentration conditions tested. Size exclusion chromatography coupled to an LC detector revealed a 179.2 KDa protein complex, which fits well to a tetrameric conformation. However, MabR presented a strong tendency to aggregate. Thus, in an attempt to find more appropriate conditions to analyze MabR through crystallographic studies, we decided to perform a solubility screening test [3] by microdialysis in buffers containing different additives including EDTA, DTT, glutamine, arginine and low concentration of detergents. The best conditions found in which the protein was soluble up to 4 mg/ml concentration were Hepes 10 mM pH 7,5, NaCl 1M, DTT 1mM and Glycerol 30% v/v.

The protein was initially screened using crystallization kits (AmSO4 Suite, ClassicsL Suite, PEGs Suite y pHClear Suite -Qiagen) based on sitting drop vapor diffusion at the Pasteur Institute of Montevideo where laminar crystals were obtained. Currently, we are optimizing the crystallization conditions in order to obtain a suitable crystal for structural function studies. The determination of the 3D structure of MabR will *per se* constitute a relevant and original objective since this protein belongs to a new family of transcriptional regulators. In the medically relevant genera Mycobacterium, MabR might become an excellent new target for the development of conceptually new antimycobacterium compounds for the design of inhibitors that prevents the interaction of MabR with its target promoters or its effector molecule.

[1] Salzman, V., et al., *Mol. Microbiol*., 78 (2010), 64.
[2] Aravind, L., et al., *Microbiol. Rev*., 29 (2005), 231.
[3] Vincentelli R, et al., *Protein Sci*., 13 (2004), 2782.

Keywords: MabR, *Mycobacterium tuberculosis*, Solubility screening test, Crystallography

INCIDENCIA DE LA NATURALEZA DE –R EN LAS REDES DE MOFs TIPO $[Eu_2(R\text{-succ})_3(H_2O)_m]\cdot n\ H_2O$, CON –R = H, $-CH_3$ o $-C_6H_5$

Germán Gomez [(a)*], María Celeste Bernini [(a)], Carlos A. López [(a)], Elena Brusau [(a)], Griselda Narda [(a)], Manuela Medina[(b)], Enrique Gutiérrez-Puebla [(b)], M. Angeles Monge [(b)]

[(a)] *INTEQUI – Química Inorgánica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, UNSL. Chacabuco y Pedernera. 5700 San Luis, Argentina*

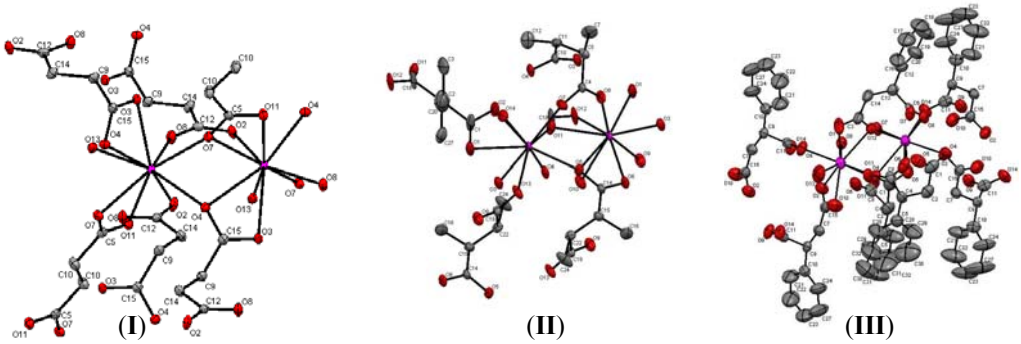
[(b)] *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco 28049 Madrid, España*

[*] *E-mail:* gnarda@unsl.edu.ar

En este trabajo se presenta el estudio de tres Eu-MOFs (*Metal Organic Frameworks*) basados en succinatos alquil o fenil sustituidos [dimetilsuccinato ($C_6H_8O_4^{2-}$) y fenilsuccinato ($C_{10}H_8O_4^{2-}$)], en comparación con el ligando no sustituido [succinato ($C_4H_4O_4^{2-}$)], con el fin de evaluar el impacto de la sustitución sobre las características de las redes resultantes. Los compuestos $[Eu_2(C_4H_4O_4)_3(H_2O)_2].H_2O$(**I**) (G.E. C2/c), $[Eu_2(C_6H_8O_4)_3(H_2O)_2]$(**II**) (G.E. P-1) y $[Eu_2(C_{10}H_8O_4)_3(H_2O)]$(**III**) (G.E. $P2_1/c$) se sintetizaron en condiciones solvotermales y caracterizaron por análisis térmico y espectroscopia infrarroja. El análisis estructural se realizó a partir de datos de DRX de polvos (**I** y **II**) empleando el método Rietveld o DRX de monocristal (**III**).

La presencia de H o su remplazo por metilo conducen a redes más densas, 3D del tipo I^1O^2 mientras que en el caso del sustituyente más voluminoso se obtiene una red 2D (I^1O^1). Las esferas de coordinación de Eu(III) en **I** y **II** están integradas por 9 átomos de oxígeno, de los cuales 8 provienen de 6 carboxilatos y el restante de una molécula de agua. En **III** existen dos Eu (III) cristalográficamente no equivalentes; el entorno de coordinación de uno de ellos es semejante a los descriptos, mientras que el otro conforma su esfera de coordinación con 8 átomos de oxígeno aportados sólo por carboxilatos. Por su naturaleza y tamaño, los sustituyentes orgánicos determinan canales de mayor hidrofobicidad con exclusión de agua de hidratación. Otro efecto notable se evidencia en las conformaciones que los ligandos presentan. **I** y **II** exhiben confórmeros *gauche* y *trans* en relación 2:1. En cambio, el ligando fenilsuccinato adopta tres conformaciones *gauche* diferentes. Además, uno de ellos presenta el denominado *modo malonato* de coordinación, inusual en este tipo de ligando. Desde el punto de vista topológico, **I** y **II** pueden describirse como redes uni-nodales 5-conectadas con empaquetamientos **bnn** pseudo-cúbico (**I**) o hexagonal (**II**), mientras que la red de **III** es uni-nodal con nodos 3-conectados del tipo **fes,** donde la menor dimensionalidad se ve reflejada en la menor conectividad de los nodos en la red simplificada.

Los espectros IR reflejan el diferente contenido y compromiso estructural del agua en los compuestos. El análisis térmico es consistente con las diferencias estructurales encontradas, revelando que la estabilidad térmica de estos MOFs disminuye conforme aumenta el volumen del sustituyente.



(I) **(II)** **(III)**

Representación ORTEP de las unidades asimétricas de los tres Eu-MOFs

Palabras clave: MOFs, Europio, Succinato, Estructura cristalina

REDES TRIDIMENSIONALES NO-COVALENTES POROSAS: $[Ni(Bzimpy)_2]\cdot SO_4$ y $[Co(Bzimpy)_2]\cdot SO_4$ (Bzimpy: 2,6-Bis(bencimidazol-2-il)piridina)

Miguel A. Harvey [(a, b)*], Sebastian Suárez [(c)], Fabio Doctorovich [(c)]

[(a)] *Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales,, Universidad Nacional de la Patagonia S.J.B., Sede Trelew, Julio A. Roca 115, 9100 Ttrelew, Argentina*
[(b)] *Centro Nacional Patagónico, CONICET, Bvd. Almirante Brown 2915, 9120 Puerto Madryn, Argentina*
[(c)] *DQIAyQF / INQUIMAE-CONICET, FCEN, UBA, Ciudad Universitaria, Pab. II, Piso 3, (C1428EHA) Buenos Aires, Argentina*
[*] *E-mail:* unharvey@cenpat.edu.ar

Los compuestos que se presentan fueron sintetizados en el marco de un estudio estructural sistemático de compuestos de coordinación de metales de transición híbridos (orgánico-inorgánico) conteniendo oxoaniones de azufre y bases aromáticas nitrogenadas quelantes. Tanto el anión como el ligando orgánico utilizados son relevantes en biología y en ecología [1, 2], áreas de nuestro interés. Ambos exhiben diferentes formas de coordinación. El ligando orgánico se puede presentar además con diferentes grados de protonación o desprotonación de los nitrógenos imidazólicos y puede actuar como donor y como aceptor de puentes de H de variadas fortalezas. Adicionalmente, las estructuras cristalinas obtenidas presentan poros tridimensionales que ocupan el 44.5 % de la celda unidad para una sonda esférica de 1.2 Å (Fig. 1, valor determinado con el programa MERCURY [3]), lo que les confiere mayor relevancia por las potenciales aplicaciones. Se están haciendo actualmente algunas determinaciones en esa dirección.

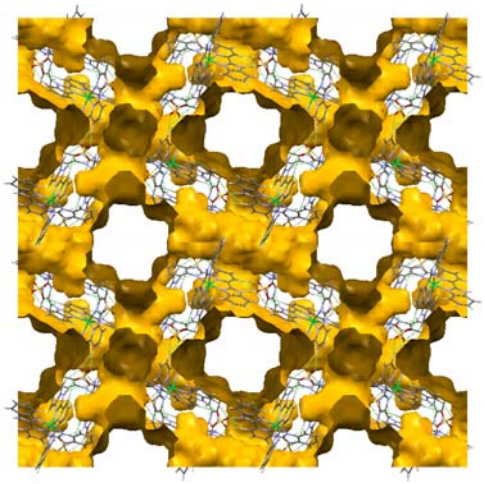


Fig. 1. Vista en dirección de ***c*** del empaquetamiento en $[Ni(Bzimpy)_2]\cdot SO_4$, similar al de $[Co(Bzimpy)_2]\cdot SO_4$ (moléculas de solvente eliminadas). En amarillo (claro, en escala de grises) paredes exteriores de los poros, en marrón (oscuro, en escala de grises) paredes interiores.

Las estructuras de ambos compuestos fueron determinadas por DRX de monocristal. Ambos son homólogos, con el catión hexacoordinado por tres nitrógenos de cada molécula de ligando y con el sulfato como contraion. La superposición por cuadrados mínimos de los cationes complejos [3] dio una separación máxima entre átomos equivalentes (DMax) de 0.2328 Å (RMSD 0.0841 Å), mientras que la de los aniones dio una DMax de 0.0481 Å (RMSD 0.0401 Å).

A nivel supramolecular son isoestructurales y se caracterizan por la formación de una red tridimensional no-covalente, porosa, geométricamente determinada por interacciones puente de hidrógeno fuertes ($N–H_L\cdots O_{an}$) y débiles ($C–H_L\cdots O_{an}$) (L: ligando; an: anión) y, en menor medida, interacciones areno-areno con geometría *borde-a-cara*. La Fig. 1 muestra los poros de mayor apertura en $[Ni(Bzimpy)_2]\cdot SO_4$, luego de la eliminación virtual de moléculas de solvente desordenadas.

Una búsqueda en la CSD [4], v5.33(agosto 2012), con el criterio "porous" dio como resultado 19 estructuras, de las cuales 3 son redes no-covalentes y sólo una de ellas es un compuesto de coordinación, con un tercio del volumen de poros que el de las estructuras aquí presentadas.

[1] G. Tamasi, R. Cini, *Dalton Trans.*, (2003), 2928.
[2] M. Boča, F. Jameson, W. Linert, *Coordination Chemistry Reviews*, 255 (2011), 290.
[3] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, *J. Appl. Cryst.*, 39 (2006), 453.
[4] F. H. Allen, *Acta Cryst.*, B58 (2002), 380.

Palabras clave: Redes tridimensionales no-covalentes, Materiales porosos

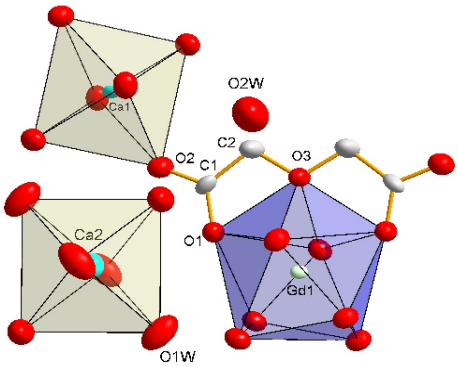
RESOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO $[\{Ca(H_2O)_6\}\{CaGd(oda)_3\}_2]\cdot 4H_2O$ POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL Y COMPARACIÓN DE RESULTADOS CON BASE DE DATOS CRISTALOGRÁFICA

Guzmán Peinado [(a, b)*], Leopoldo Suescun [(a)], Ricardo Faccio [(a)], Julia Torres [(b)], Carlos Kremer [(b)], Robert Burrow [(c)]

[(a)] *Cryssmat-Lab/DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay*
[(b)] *Departamento Estrella Campos, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay*
[(c)] *Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brasil*
[*] *E-mail:* gpeinado@fq.edu.uy

El diseño y la síntesis de polímeros auto-ensamblados de coordinación han sido de gran interés en vista de la intrigante variedad de arquitecturas y topologías. En particular, las redes tridimensionales de arreglos organometálicos (metal-organic frameworks, o MOFs) han demostrado ser de aplicación práctica para almacenamiento de gases, separación molecular y catálisis.

El ácido 2,2'-oxidiacético (H_2oda) es un ligando que ha sido utilizado exitosamente en la preparación de compuestos heteropolimetálicos de coordinación con fórmula general $[Ln_2M_3(oda)_6]$ (Ln = ión lantánido, M = catión bivalente) [1]. La primer estructura cristalina publicada de estos compuestos fue $[Gd_2Cu_3(oda)_6]\cdot 3H_2O$ [2], seguida por una extensión de la serie de Cu con Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Er, Yb. Los complejos de esta serie son isoestructurales (hexagonal, grupo espacial *P6/mcc*). Esta estructura presenta grandes canales hexagonales a lo largo del eje cristalográfico c, donde residen moléculas de agua de cristalización.



Sistema de coordinación Gd-Oda-Ca en el complejo del título

El complejo del título fue preparado como parte de un estudio sistemático de MOFs basados en Ln-M-oda de fórmula general $[\{Ca(H_2O)_6\}\{CaLn(oda)_3\}_2]\cdot xH_2O$. Su síntesis y fórmula general son análogas a complejos anteriores. Sin embargo, su estructura es totalmente diferente (cúbico, grupo espacial *Fd3c*). De acuerdo a las distintas estructuras, se observan diferencias en el comportamiento magnético de los iones en la red y se cree que el tamaño relativo de los iones metálicos *f* y *d* puede ser el punto clave para entender la base del diseño de nuevos materiales a partir de estos componentes.

La obtención de monocristales de estos compuestos resultó dificultosa, por lo que se procedió al estudio estructural por difracción de polvo. Finalmente, en la última cosecha de cristales del complejo $[\{Ca(H_2O)_6\}\{CaGd(oda)_3\}_2]\cdot 4H_2O$, pudo aislarse un monocristal de dimensiones adecuadas para difracción. El compuesto resultó ser isoestructural con $[\{Mn(H_2O)_6\}\{MnGd(oda)_3\}_2]\cdot 6H_2O$ [3]. Distancias de enlace y ángulos relevantes fueron similares a los encontrados en la base de datos cristalográfica CSD [4] promediando parámetros estructurales de compuestos relacionados. Los resultados del análisis estructural realizado fueron comparados con resultados de difracción de rayos X de polvo a ser presentados en otro trabajo [5].

[1] C. Kremer, J. Torres, S. Domínguez, *J. Mol. Struct.*, 879 (2008), 130.
[2] J.-G. Mao, L. Song, X.-Y. Huang, J.-S. Huang, *Polyhedron,* 16 (1997), 963.
[3] T. K. Prasad, M. V. Rajasekharan, J. P. Costes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007), 2851.
[4] F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.,* 58 (2002), 380.
[5] L. Suescun et al, presentación a VIII Reunión Anual de la AACr (2012).

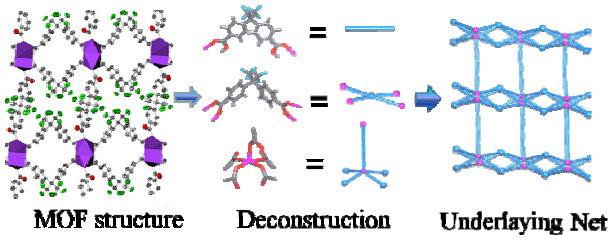
Palabras clave: MOFs, Difracción de rayos X de monocristal, Oda, CSD

TOPOLOGICAL DESCRIPTIONS (NETS) OF MOFs: A NEW PERSPECTIVE OF ANALYSIS IN CRYSTAL ENGINEERING

Maria C. Bernini [(a)*], Germán Gómez [(b)], Elena V. Brusau [(b)], Griselda E. Narda [(b)], Natalia Snejko [(c)], Enrique Gutierrez-Puebla [(c)], M. Ángeles Monge [(c)]

[(a)] *Facultad de Qca. Bqca. y Fcia. Universidad Nacional de San Luis- INFAP-CONICET, San Luis, Argentina*
[(b)] *Facultad de Qca, Bqca. y Fcia. Universidad Nacional de San Luis- INTEQUI-CONICET, San Luis, Argentina*
[(c)] *Depto. Nuevas Arquitecturas en Química de Materiales, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid-CSIC Madri, .España*
[*] *E-mail:* mcbernin@unsl.edu.ar

From the very earliest days of crystallography, simple inorganic structures were shown as "ball-and-stick" models in which the balls were the atoms and the sticks corresponded to bonds presumed to exist between nearest-neighbor atoms. It was early realized, particularly by Wells [1], that such models could be considered as representations or embeddings of special kinds of abstract graphs called nets. A *net* is just a special sort of graph. It is *simple*, meaning that there is at most one edge that links any pair of vertices, and there are no loops (edges linking a vertex to itself). A net is also connected, meaning that every vertex is linked to every other by a continuous path of edges. The net of a polyhedron is finite. In crystals we will have infinite nets that are 1D, 2D or 3D.



Why should we care about nets and related structural aspects of crystals? First and foremost, as chemists we recognize that the very core of our science lies in describing, and perhaps understanding, how atoms organize themselves, sometimes with our help, in chemical compounds, [2]. Such knowledge is also essential to designed synthesis of Molecular Materials, from the simpler Inorganic Complexes, Organic Solvates or Salts (for example, in crystalline drugs), to the more complex structures of Covalent Organic Fameworks (COFs) and Metal Organic Frameworks (MOFs) or Coodination Polymers. In this work, we will put particular emphasis in the analysis of MOFs structures to obtain the "*underlaying topology*" that means to extract the innate structure of the net associated with such crystal structure. In this sense, a process of *deconstruction* allows to simplify the whole structure into its fundamental units without losing their chemical significance. An important next step is the realization that, in fact, certain topologies could be targeted by assembling appropriately shaped components [3]. The discipline of preparing materials of targeted geometry by design is termed *reticular chemistry* [4].

The objectives of this work is: i) to introduce the corresponding nomenclature necessary to properly describe nets; ii) to show the topological analysis performed with TOPOS program [5], in different kind of molecular materials from polynuclear complexes based on Sc(III) and croconate ligand to 2D and 3D Coordination Polymers based on M(III) and diverse ligands like succinate, 2,2- and 2,3-dimethylsuccinate, 2-fenylsuccinate, 2-aminoterephthalate and 4,4´-hexafluorobisbenzoic acid; iii) to discuss different procedure of simplification applied to MOFs structures containing isolated, clusters and infinite Secondary Building Units.

[1] Wells, A. F. Three-Dimensional Nets and Polyhedra; Wiley:New York, 1977.
[2] M. O´Keefe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev*., 112 (2012), 675.
[3] a) Hoskins, B. F.; Robson, R., *J. Am. Chem. Soc.,* 112 (1990), 1546.
[4] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W Ockwig, H. K Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, 423 (2003), 705.
[5] V. A. Blatov, IUCr CompComm Newsletter, 7 (2006), 4; http://www.topos.ssu.samara.ru

Keywords: Topology, TOPOS, Nets, Metal-Organic Frameworks, Underlaying Net

CARACTERIZACIÓN DE TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS MODIFICADOS CON Fe POR SÍNTESIS DIRECTA

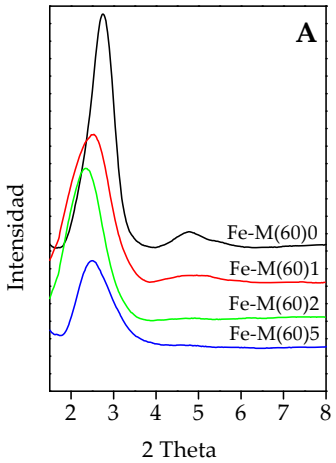
Natalia I. Cuello [(a)*], Verónica R. Elias[(a, c)], Silvia Urreta[(b)], Mónica E. Crivello [(a)], Marcos I. Oliva[(b, c)], Griselda A. Eimer[(a, c)]

[(a)] *Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina 5016, Córdoba, Argentina*
[(b)] *Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FAMAF), Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina*
[(c)] *CONICET*
[*] *E-mail:* ncuello@cbasicas.frc.utn.edu.ar

Los tamices moleculares mesoporosos resultan ideales para actuar de soportes de nanocompuestos magnéticos con posibles aplicaciones en catálisis y en el campo de la medicina. La capacidad de estos materiales para adsorber selectivamente distintos sustratos o para actuar como reservorios o matrices para una variedad de nano-partículas depende del diámetro de poros del material y de las modificaciones químicas de su superficie. Se han descripto diferentes métodos para la modificación de estos materiales con metales de transición: por síntesis directa o por modificación postsíntesis.

En este trabajo se prepararon silicatos mesoporosos modificados con Fe mediante el método de síntesis hidrotérmica directa (HT) utilizando TEOS como fuente de Si y nitrato férrico ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$) como fuente de Fe. Se analizan las estructuras resultantes para la relación molar atómica en el gel de síntesis de Si/Fe = 60 y para distintos tiempos de síntesis crecientes desde 0 a 5 días.

Del patrón de DRX obtenido a bajo ángulo se concluye que tanto el material silíceo puro como las muestras modificadas con Fe poseen la estructura mesoporosa propia de los materiales MCM-41. El patrón a alto ángulo no detecta la presencia de partículas de óxidos en las muestras modificadas lo que implica que, si existen, se encuentran finamente distribuidas con tamaños menores a las detectables por esta técnica. La espectroscopía UVvis evidencia la presencia de Fe aislado coordinado tetraédricamente en la red mesoporosa que indica la incorporación del Fe dentro de la estructura y la presencia de Fe extra-red en coordinación octaédrica que puede atribuirse a muy pequeñas especies de Fe oligonucleares (FeO)n o "nano-clusters". Finalmente, se puede observar la formación de nano-partículas de óxido de Fe tal como Fe_2O_3.



Las curvas de magnetización a temperatura ambiente se midieron en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) con un campo máximo aplicado de 1,5 Tesla. En ellas se observa para las muestras de mayor relación molar Si/Fe, Figura 1, que todas las curvas presentan una componente diamagnética proveniente de la matriz de silicio. Además se evidencia una contribución superparamagnética que se hace notable en las muestras de mayor tiempo de síntesis donde el metal está principalmente incorporado dentro de la estructura. Finalmente una pequeña contribución ferromagnética es notoria en los primeros días de síntesis, debido a la mayor proporción de óxidos de Fe segregados.

Palabras clave: MCM-41, Hierro, Mesoestructura, Magnetismo

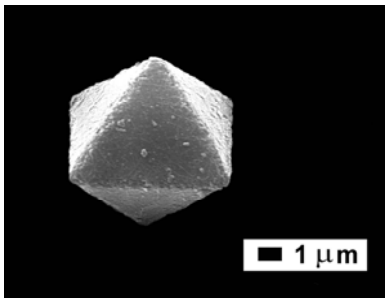
SINTESIS SOLVOTÉRMICA ASISTIDA CON SIEMBRA DEL MOF HKUST-1 Y APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE TOLUENO

Ramiro Serra [(a)], Alicia Boix [(a)], Eduardo Miró [(a)], Juan Manuel Zamaro [(a)*]

[(a)] *Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral. INCAPE-CONICET. Santiago del Estero 2829, S3000AOM Santa Fe, Argentina*

[*] *E-mail:* zamaro@fiq.unl.edu.ar

Los metal-organic frameworks (MOFs) son una nueva clase de materiales microporosos, con gran potencial en aplicaciones de adsorción [1]. El MOF HKUST-1 está constituido por centros binucleares de Cu interconectados mediante benceno tricarboxilato (BTC), formando un sistema interconectado de poros de ~ 9 Å con elevada superficie específica. No obstante, existen limitados datos de adsorción de compuestos orgánicos sobre este material [2]. En este trabajo se efectúa una optimización de la síntesis de HKUST-1 en busca de cristales con mejores propiedades texturales y posteriormente se ensaya en la adsorción de tolueno que es una molécula representativa de compuestos orgánicos volátiles (COVs) aromáticos. Para la síntesis se utilizaron mezclas de $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ y ácido trimésico en agua-etanol que fueron tratadas a 120 ºC [3]. Además de la síntesis en estas condiciones (HK-r) se modificó el tiempo de envejecimiento (HK-14), el tiempo de síntesis (HK-16) y se asistió con cristales de siembra (HK-s). La adsorción de tolueno en fase gas se realizó en un sistema de flujo dinámico a 40 ºC, obteniéndose la correspondiente curva de ruptura.



Cristal de HKUST-1 obtenido por síntesis asistida con siembra.

Mediante XRD se determinó la pureza del MOF sintetizado, ya que presentó todas las reflexiones previamente indexadas para este material [4] y no se encontró Cu_2O como impureza. En ninguna de las variantes efectuadas se modificó la eficiencia alcanzada (~ 80 % en base cobre), pero sí la cristalinidad relativa siendo mayor en las muestras HK-16 y HK-s. En esta última, dicho efecto puede deberse a una promoción del proceso de cristalización dado por los cristales introducidos. Para la misma muestra se obtuvo la mayor superficie específica (745 $m^2\ g^{-1}$) y volumen de microporos (0,3 $cm^3\ g^{-1}$), determinados mediante isotermas de adsorción de N_2. Por TGA, se observaron dos zonas de pérdida de masa del material, la primera (máx. a T ~ 100 ºC), debida al agua de coordinación y la segunda (máx. a T ≈ 330 ºC), debida a la degradación térmica del MOF. La pérdida de agua de coordinación fue mayor para la muestra HKs, en consistencia con un mayor número de centros de coordinación accesibles en los poros. Sobre dicha muestra se efectuó la adsorción de tolueno y se determinó que posee una elevada capacidad de adsorción a 40 ºC (1,12 µmol mg^{-1}), que es similar a la de algunas zeolitas. El análisis XRD de la muestra usada indicó la conservación de la estructura cristalina original.

Se puede concluir que la síntesis de HKUST-1 asistida por siembra, logró mejorar las cualidades texturales y cristalinas de este MOF, que además adsorbió significativamente tolueno a baja temperatura. Los resultados son prometedores para el empleo de HKUST-1 como material para la remoción de vapores de tolueno. Actualmente se están evaluando las temperaturas de desorción de tolueno y la estabilidad del material.

[1] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2009), 191.
[2] N. Klein, A. Henschel, S. Kaskel, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 129 (2010), 238.
[3] K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 73 (2004), 81.
[4] S.S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science*, 283 (1999), 1148.

Palabras clave: HKUST-1, $Cu_3(BTC)_2$, MOF, Adsorción de tolueno, Síntesis solvotérmica

EFECTO DE LA CRISTALINIDAD Y DEL ÁREA SUPERFICIAL SOBRE LAS PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE GOETITAS SUSTITUIDAS CON Sn(IV)

Ana L. Larralde [(a)*], Ana E. Tufo [(a)] y Elsa E. Sileo [(a)]

[(a)] *INQUIMAE, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires, Argentina*
[*] *E-mail:* alarralde@qi.fcen.uba.ar

Se sintetizó una serie de goetitas parcialmente sustituidas con Sn(II). Las muestras fueron caracterizadas por análisis químico, espectroscopía Mössbauer, microscopía electrónica de barrido, área BET, difracción de rayos X y refinamiento de Rietveld. Se estudió además la adsorción de As(V) sobre la superficie de los cristales.

El análisis químico indicó que para concentraciones de Sn preparativas nominales de 5,0 y 10,0%, la concentración efectiva de Sn(IV) (μ_{Sn} = (100 x [Sn])/[Fe] + [Sn]) fue de 2,1 y 5,5% respectivamente. Las medidas de SEM indicaron que el tamaño de partícula y la relación largo:ancho disminuye a medida que aumenta el dopaje.

La espectroscopía Mössbauer indicó que el estaño se incorpora como Sn(IV) y que las muestras más concentradas contienen más vacancias.

Las áreas superficiales específicas (BET) siguen el orden: GSn2,1 < GSn0 < GSn5,5 (GSn0 = goetita pura). Los diagramas de difracción indicaron que sólo se formó goetita y el refinamiento de Rietveld indicó una expansión en la celda unidad y un aumento en la cristalinidad de las partículas con el aumento del dopaje Sn-por-Fe. La variación en las coordenadas atómicas indicó un aumento de las distancias intermetálicas con el dopaje. Se detectó asimismo un ensanchamiento anisotrópico de los picos correspondientes al plano (111), que aumentó con el contenido de Sn(IV). Las dimensiones de los "caminos coherentes de difracción" (MCP) o "tamaño de cristalito", que reflejan el tamaño de dominio cristalino en las direcciones perpendicular (P_{perp}) y paralela (P_{parall}) al eje anisotrópico (111), variaron desde 116 y 36 a 186 y 175 nm indicando un crecimiento de los dominios cristalinos, y una cristalinidad mayor en las muestras más concentradas en Sn.

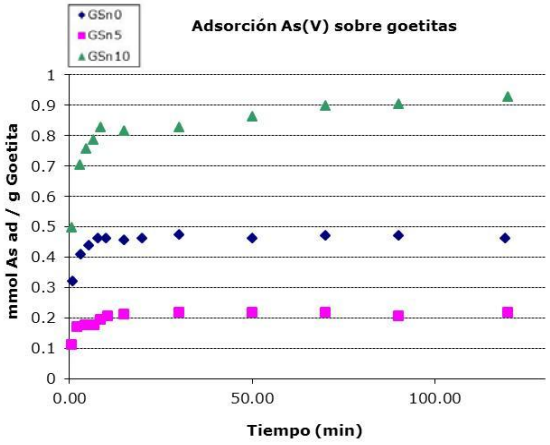


Figura 1: Cinética de adsorción de As(V) sobre goetita sustituida con Sn.

Los estudios de adsorción de As(V) por gramo de Sn-goetitas y en función del tiempo son mostrados en la Figura 1, e indican que la muestra GSn5,5 es la que adsorbe más As(V), sin embargo a adsorción por m^2 de superficie sigue la secuencia GSn0 < GSn5,5 < GSn2,1, indicando que la superficie más reactiva es la de GSn2,1.

El estudio muestra que la adsorción de As(V) por gramo de muestra es más efectiva sobre los cristales con mayor área BET y que la cristalinidad de la muestra no es decisiva sobre las propiedades de adsorción.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE Mn-Co-Ce

Leticia E. Gómez [(a)*], Alicia V. Boix [(a)], Eduardo E. Miró [(a)]

[(a)] *Área de Fisicoquímica, Departamento de Química, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral – Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, Santiago del Estero 2829, S3000AOM Santa Fe, Argentina*

[*] *E-mail:* legomez@fiq.unl.edu.ar

El óxido de cobalto Co_3O_4 fue reportado como muy activo para la reacción de COPROX especialmente debido a la especie Co^{3+} presente en dicha espinela [1]. Cuando el CeO_2 es utilizado como soporte promueve la reoxidación de Co^{2+} a Co^{3+}, volviendo más activo al catalizador. Por otro lado, es conocido que la adición de Mn aumenta la capacidad almacenamiento de oxígeno en diversos óxidos mixtos [2,3].

Una serie de materiales MnCoCe con distinta relación Mn/Co fueron preparados por coprecipitación simultánea de nitratos de Mn, Co y Ce con $NH_4(OH)$. La síntesis se realizó de forma tal de lograr relaciones de Mn/Co: 1/8, 1/4 y 1/1, manteniendo constante 10% p/p de Co en cada catalizador. Una muestra con mayor contenido de Mn (Mn/Co = 4/1) también fue preparada. Luego de obtenidos, los polvos fueron calcinados a 450°C en flujo de aire.

Estos catalizadores fueron utilizados en la reacción de Oxidación Preferencial de CO para purificar corrientes de H_2. Los sólidos mostraron ser muy activos, con una performance similar a los reportados por otros autores [3]. El catalizador MnCoCe (1/4) alcanzó una conversión completa de CO a 150°C.

Con el fin de identificar las fases cristalinas presentes, los materiales fueron analizados mediante DRX y XPS. En la Figura 1 se muestran los difractogramas de los cuatro catalizadores MnCoCe y de una muestra de CeO_2 utilizada como referencia. En los difractogramas de los catalizadores MnCoCe(1/8, 1/4 y 1/1) los picos dominantes corresponden a los de la estructura tipo fluorita del óxido de cerio, aunque se observan más ensanchados, menos intensos y levemente corridos hacia mayores ángulos. También es observada la señal principal de Co_3O_4 a 2θ=36.8°. Ninguna fase de MnOx fue detectada, aunque una espinela mixta $(Mn,Co)_3O_4$ podría estar desarrollándose. El ensanchamiento y corrimiento de los picos asignados al CeO_2 podría deberse a la incorporación del Mn a la estructura del óxido de cerio [4].

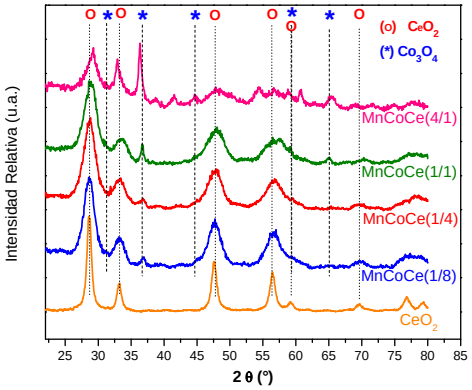


Figura 1. Difractogramas de catalizadores MnCoCe(1/8, 1/4, 1/1 y 4/1) y CeO_2.

En la muestra con mayor contenido de manganeso el desarrollo de la espinela mixta $(Co,Mn)(Co,Mn)_2O_4$ (JCPDS 18-408) es evidenciado por la presencia de los picos a 2θ=36.4, 32.9, 29.4, 60.7 y 44.8°. Los análisis realizados por XPS revelaron que el Mn se encuentra en la superficie bajo la forma de Mn^{3+} y Mn^{4+}, en tanto que el cobalto se presentaría como Co^{2+} y Co^{3+}, las cuales son especies que coexisten tanto en la espinela Co_3O_4, como en la espinela mixta $(Co,Mn)(Co,Mn)_2O_4$.

La posible formación de una espinela mixta entre Mn y Co implicaría una transferencia electrónica entre los óxidos de Mn y Co, la cual promovería la conversión de CO debido probablemente a un aumento en la cantidad de oxígeno activo para la oxidación [5].

[1] M.M. Yung, Z. Zhao, M.P. Woods, Umit S. Ozkan, *J. Molec. Catal. A: Chemical,* 279 (2008), 1.
[2] M.P. Woods, P. Gawade, B.Tan, U.S. Ozkan, *App. Catal. B: Environmental,* 97 (2010), 28.
[3] Z. Zhao, R. Jin, T. Bao, H. Yang, X. Lin, G., *Int. J. Hyd. Energy*, 37 (2012), 4774.
[4] J. Xu, P. Li, X. Song, C. He, J.Yu, Y.F. Han, *J. Phys. Chem. Letter,* 1 (2010), 1648.
[5] Q. Zhang, X. Liu, W. Fan, Y. Wang, *App. Catal. B: Environmental,* 102 (2011), 207.

Palabras clave: CeO_2, Co_3O_4, MnOx, COPROX

DRX DE NANOCOMPOSITES DE CeO_2-ZnO, DESARROLLADOS COMO SOPORTES CATALITICOS PARA REFORMADO DE METANOL

Celina E. Barrios [(a)*], Raúl Bolmaro [(b)], Miguel A. Baltanás [(a)], Adrian L. Bonivardi [(a)]

[(a)] *Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, INTEC (UNL-CONICET), Güemes 3450, S3000GLN Santa Fe, Argentina*
[(b)] *Instituto de Física Rosario, UNR-CONICET. Bv. 27 de febrero* 210 bis, S2000EZP, *Rosario, Argentina.*
[*] *E-mail:* cbarrios@santafe-conicet.gov.ar

Se sintetizaron *nanocomposites* de CeO_2-ZnO mediante dos métodos: (i) co-precipitación con oxalatos en una emulsión de n-hexanol en agua (H_2O/n-hexanol = 2.5; concentración de dimetiloxalato = 4% p/v; 333 K), denominados ***OC***, y (ii) co-precipitación con carbonatos (carbonato de amonio, pH final 7.1), nomenclados ***CC***. Las proporciones atómicas teóricas de Zn fueron variadas entre 0-100%. Los precipitados obtenidos fueron lavados y posteriormente secados a 323 K bajo vacío (12 h).

Los materiales finales calcinados (723 K, 4h en flujo de aire sintético) se analizaron por DRX, indicando que en ambos casos (***OC*** y ***CC***) resultaron ser ZnO, CeO_2 o una mezcla de ambos óxidos, sin mostrar indicios de formación de una solución sólida de Ce-Zn-O. Para el conjunto completo de los óxidos obtenidos se midió la superficie específica (S_{BET}) cuyos valores se registraron en el rango de 6-80 $m^2.g^{-1}$, aumentando con el contenido de cerio. Las isotermas encontradas fueron del tipo IV (para el caso de los materiales ***OC***) y II (para ZnO puro y el grupo ***CC***), características de sólidos mesoporosos y macroporosos, presentando ciclos de histéresis atribuidos a la presencia de poros interconectados. La caracterización del tamaño de granos de ambas series de nanocompuestos de CeO_2 y ZnO fue llevada a cabo en un difractómetro de rayos X Panalytical MPD, equipado con un ánodo de Cu, lentes de rayos X y monocromador de grafito, empleando una geometría de haz paralelo. El ensanchamiento instrumental de pico fue determinado con un estándar de Si y fueron usados los coeficientes de la fórmula de Cagliotti para la posterior substracción y cálculo del tamaño de dominio de las partículas de CeO_2 y ZnO. Todo el proceso fue realizado empleado el software MAUD, cuyos resultados se analizaron y correlacionaron con el contenido de ZnO y el procedimiento de síntesis. Las microdeformaciones fueron en todos los casos despreciables, con valores menores a 10^{-4}. El análisis de los tamaños de grano de ZnO y CeO_2 indicó valores de 82 y 13 nm respectivamente, independientemente del procedimiento de síntesis. Los cristales de ZnO y CeO_2 obtenidos por co-precipitación con carbonatos (***CC***) resultaron más pequeños que los obtenidos empleando el método ***OC*** (p. ej. para ZnO los valores promedios fueron de 32 nm en ***CC*** y 48 nm en ***OC***).

La Figura 1A muestra que los valores medidos sobre los materiales obtenidos por el método ***CC*** se desviaron respecto del porcentaje en peso teórico. En particular, la diferencia fue mayor en la muestra que contenía menos ZnO. Se atribuye esta desviación a una mayor amorfia de la fase ZnO, por cuanto, cuando las muestras se sometieron a un tratamiento térmico posterior (1173 K, 4h, mufla), los valores experimentales del porcentaje en peso obtenidos se acercaron a la curva teórica (Figura 1B). Asimismo se indican allí los valores obtenidos de una mezcla mecánica (***MM***), para validar estas conclusiones. La mayor amorfia encontrada en el ZnO en las muestras preparadas por co-precipitación con carbonatos (***CC***) permite justificar, al menos en parte, el mejor desempeño catalítico encontrado durante el reformado de metanol con vapor de agua sobre catalizadores de paladio soportado sobre estos *nanocomposites* de la serie ***CC*** frente a los de ***OC***.

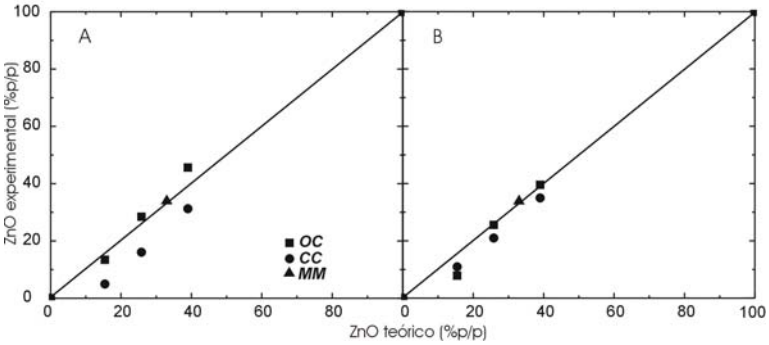


Figura 1. Relación experimental vs. teórica de porcentajes en peso de ZnO para los óxidos de Ce-Zn calcinados a 723 K (A) y re-calcinados a 1173 K (B), empleando el software MAUD.

Palabras clave: DRX, Nanocomposites, CeO_2, ZnO

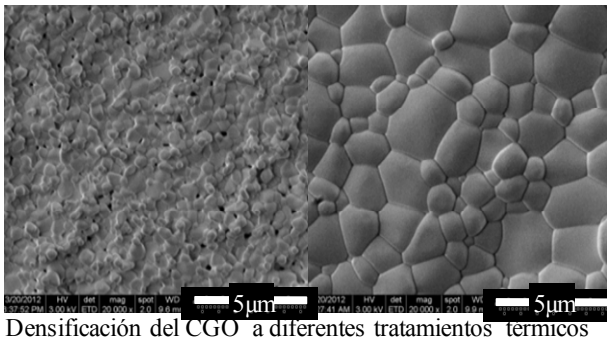
ESTUDIO DE LA DENSIFICACION DEL CGO

Afra Fernandez Zuvich [(a,c)*], Carlos Gonzalez Oliver [(a,b)], Adriana C. Serquis[(a,b)]

[(a)] *Departamento Caracterización de Materiales, Centro Atómico Bariloche, CNEA, Bustillo 9500, 4800, Río Negro, Argentina*
[(b)] *CONICET - Instituto Balseiro, Universidad Nacional Cuyo, CAB, Bustillo 9500, 4800, Río Negro, Argentina*
[(c)] *CNEA-ANPCyT*
[*] *E-mail:* afz@cab.cnea.gov.ar

El óxido de cerio dopado con gadolinia (CGO) se utiliza como electrolito en celdas de combustible de óxido sólido que operan a temperatura intermedia entre 500-800°C (IT-SOFCs). Para el funcionamiento de una SOFC es esencial la existencia de un electrolito sólido que permita la difusión de iones óxido desde el cátodo al ánodo. Por lo tanto debe ser conductor de iones óxido, y a la vez aislante electrónico para evitar las pérdidas de eficiencia por el paso directo de electrones a través de él. Sin embargo, las condiciones de trabajo en las SOFCs hacen que existan otros requisitos como la buena densificación, ya que debe actuar como separador físico de los compartimentos del ánodo y del cátodo, evitando el contacto entre los diferentes gases. Por ello, el electrolito debe presentar una densidad relativa próxima al 100% con respecto a la densidad cristalográfica [1].

La ceria (CeO_2) sin dopar pertenece al grupo espacial Fm3m, y posee una estructura tipo fluorita hasta su temperatura de fusión. La fluorita es una estructura cúbica de cationes centrada en las caras con los aniones ocupando la totalidad de los huecos tetraédricos, dando lugar a una estructura bastante abierta para la difusión de los iones y por lo tanto a conductividades iónicas elevadas. La introducción de dopantes es necesaria, para crear vacancias de oxígeno extrínsecas y facilitar la movilidad de los iones óxido. El radio iónico del Ce^{4+} es lo suficientemente grande como para permitir la introducción de cationes trivalentes, como el Gd^{+3}, obteniéndose fases que presentan valores de conductividad iónica superiores. Este aumento en la conductividad se ha atribuido a una menor tensión de la estructura (mejor ajuste del catión dopante), así como a una menor energía de disociación de los defectos $Gd_{Ce}V_O$ [2]. Al igual que ocurre en otros electrolitos, los efectos bloqueantes del borde de grano influyen en la conductividad total de los materiales basados en CeO_2. Hay trabajos que demuestran que, la conductividad iónica total del sólido nanoestructurado, fuertemente dopado aumenta comparado con la conductividad del material microcristalino. Este resultado se ha atribuido a un predominio de la conductividad de límite de grano en la cerámica nanoestructurada. La disminución del tamaño de cristalita también mejora la conductividad iónica total, probablemente por un aumento de la difusividad iónica en el límite de grano [3]. Debido a las consideraciones anteriores, este trabajo presenta un estudio del proceso de sinterización del material para encontrar una solución de compromiso, en la cual se consiga una buena densificación sin aumentar el tamaño de cristalita, analizando a través de diferentes técnicas de caracterización como microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos-X (XRD), los cambios microestructurales que sufrió el CGO con diferentes tratamientos térmicos a temperaturas entre 1250ºC-1450ºC.



Densificación del CGO a diferentes tratamientos térmicos

[1] V. Kharton, F. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics*, 174 (2004), 135.
[2] J.C. Ruiz-Morales, J. Canales Vázquez, SOFC Book, 1ª ed. CCPC, Tenerife, 2008, cap. 4.
[3] M. Bellino, D. Lamas, N. Walsöe de Reca, *Advanced Functional Materials*, 16 (2006), 107.

Palabras clave: CGO, XRD, IT-SOFC, SEM

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE CRISTAL EN LA REACTIVIDAD DE CERIA NANOMÉTRICA EN LA REACCIÓN DE COPROX

Leonardo F. Peiretti [(a)*], Inés S. Tiscornia [(a)], Eduardo E. Miró [(a)]

[(a)] *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica - INCAPE (FIQ, UNL-CONICET), Santa Fe, S3000AOM, Argentina*

[*] *E-mail:* lfpeiretti@fiq.unl.edu.ar

En la producción de H_2, a través de la reacción de *Water Gas Shift* se requiere una purificación de la corriente de salida (para su posterior uso en las celdas de combustible tipo *PEM*) que implica la disminución de la concentración de CO hacia valores menores a 20 ppm. El CeO_2 es uno de los óxidos que actualmente se utiliza como soporte para los metales activos en la Oxidación Preferencial de CO (COPrOx). La disminución del tamaño de partícula hacia escalas nanométricas implica una diferencia marcada en las propiedades de los materiales, ya que los efectos de *bulk* comienzan a ser despreciables y se incrementan los efectos superficiales. Los métodos desarrollados para sintetizar este tipo de partículas son variados: sol-gel, descomposición de precursores, precipitación (co-precipitación) controlada y microemulsión, entre otros [1-3]. En este trabajo se ha decidido utilizar el tercero de ellos por por su simpleza en la preparación como en el posible cambio de escala. Sin embargo, dentro de la técnica se decidió efectuar el control de la difusión a través de 2 aditivos distintos: Etilenglicol (4EG) e Hidróxido de tetrametilamonio (4TM). También se sintetizó una muestra sólo con agua a modo de blanco (W).

Para la reacción de COPrOx, varios óxidos o metales activos se suelen depositar sobre el CeO_2: Co_3O_4, CuO_x, Pt. Éstos, proveen actividad y selectividad, mientras que el soporte actúa como promotor de la reacción. Actualmente se han reportado actividades muy bajas [4] e incluso nulas del CeO_2 [5] en la reacción mencionada, sin la ayuda de estos metales. Sin embargo, los 3 catalizadores nanoparticulados sintetizados han reportado una buena actividad y una conversión máxima para los rangos de temperatura entre 250 °C y 375 °C. En la **Figura 1** se muestra una gráfica de la conversión máxima de CO obtenida vs el tamaño de cristal de CeO_2. Este último se determinó con el software del equipo de difracción, el cual utiliza la ecuación de Scherrer y la corrección de Jones para el ancho del pico inherente al difractómetro, contra un patrón de Si. Se han promediado los tamaños de cristal obtenidos para los 2 picos principales del CeO_2 en el rango de 2θ analizado [(2 2 0) y (3 1 1)].

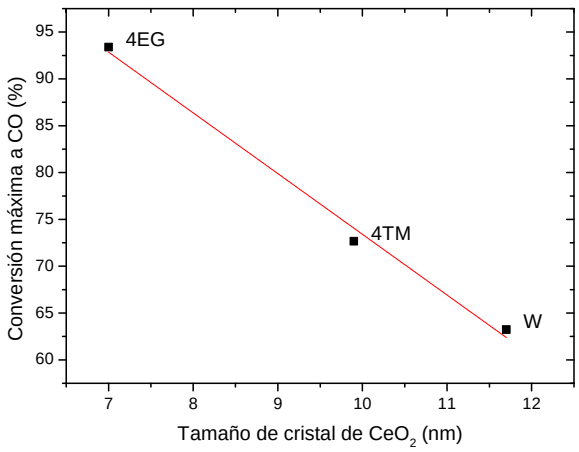


Figura 1: COPrOx sobre CeO_2 nanométrico, conversión máxima vs tamaño de cristal

[1] Q. Yuan, H.-H. Duan, L.-L. Li, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, C.-H. Yanet, *J. Colloid Interface Sci.*, 335 (2009), 151.
[2] M. Li, Z. Liu, Y. Hu, Z. Shi, H. Li, *Colloids Surf. A*, 301 (2007), 153.
[3] H.-I. Chen, H.-Y. Chang, *Colloids Surf. A*, 242 (2004), 61.
[4] M. P. Woods, P. Gawade, B. Tan, U. S. Ozkan, *Appl. Catal., B*, 97 (2010), 28.
[5] F. Mariño, G. Baronetti, M. Laborde, N. Bion, A. Le Valant, F. Epron, D. Duprez, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1345.

Palabras clave: COPrOx, Ceria, Nanopartícula, Tamaño de cristal

TEMPERATURE-RESOLVED XANES OF MESOPOROUS ZIRCONIA-CERIA

Rebeca Bacani [(a)], Márcia C. A. Fantini [(a)*], Tereza S. Martins [(b)], Susana A. Larrondo [(c)], Diego G. Lamas [(d)]

[(a)] *Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil*
[(b)] *Departamentdo de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, Brasil*
[(c)] *Centro de Investigaciones en Sólidos, CINSO-UNIDEF-CONICET, Villa Martelli, Argentina*
[(d)] *Laboratorio de Caracterización de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Comahue, Neuquén, Argentina y CONICET, Argentina*
[*] *E-mail*: mfantini@if.usp.br

Since the discovery of mesoporous silica structures in the 90's there is much interest in mesoporous mixed oxides for catalytical applications. Ordered mesoporous ZrO_2-CeO_2 mixed oxides are potential candidates for anodes in solid oxide fuel cells (SOFC), aiming to achieve a lower working temperature [1]. The structural features of zirconia-ceria materials in combination with oxygen storage/release capacity (OSC) are crucial for various catalytic reactions [3-5]. The main goal of this investigation is evaluate the reduction capacity of Ce^{4+} to Ce^{3+} and Ni^{2+} to Ni^0 in ZrO_2-90%CeO_2 sample impregnated with 60%NiO. The sample was prepared with 90% CeO_2 (from chloride precursors), the triblock copolymer (Pluronic P-123) as a structure directing agent in acidic media (pH~3). A Teflon autoclave was used to perform a hydrothermal treatment (80ºC/48 hours). The calcination to remove the polymer was made until 540ºC in N_2 atmosphere (1ºC/min), followed by the change to air, remaining at this temperature for 4 hours. The NiO impregnation was made with an ethanol dispersion of $Ni(NO_3)_2.6H_2O$. The resultinge powder sample was calcinated in air until 350ºC for 2 hours.

Temperature-resolved XANES data at the Ce L_{III}-edge and Ni K-edge were collected at the DXAS dispersive beam line of the Brazilian National Synchrotron Facility (LNLS) in transmission mode, using a Si(111) monochromator and a CCD camera detector. Sample preparation consisted of mixing ~6mg of the powder samples with boron nitride (BN) and pressing into pellets (one for each edge). The data were acquired during an experiment of temperature programmed reduction (TPR) under a 5% H_2/He until 600ºC and mixtures of 20%CH_4:5%O_2/He with 2:1, 1:1 and 1:2 ratios, with total flow of 200mL/min, at temperatures from 400 to 600ºC. After each process with CH_4 and O_2, a TPR procedure was performed in order to evaluate the reduction capacity of the sample after reactions with methane. All the reactions were monitored with a mass spectrometer. The data was analyzed with a linear combination fit of 2 standards for each valence number using Athena software [2].

The Ni K-edge experiments demonstrated that NiO embedded in the porous zirconia-ceria matrix reduces at lower temperatures than pure NiO, revealing that the ZrO_2-90%CeO_2 support improves the reduction of impregnated NiO. NiO was reduced to Ni after all reactions with methane and oxygen. Hydrogenated carbonaceous species were detected suggesting that a reactivation of the Ni catalyst happened after hydrocarbon reactions under reducing atmosphere. Previous Ce L_{III}-edge experiments demonstrated that the Ce^{4+} to Ce^{3+} complete reduction occurs at higher temperatures [6]. The Ce^{3+} species reach a maximum of 39% at 600ºC, a practically constant reduction factor after all the reducing reactions with methane and oxygen. In this work, the total oxidation of methane CH_4:O_2 (1:2 ratio) was observed at lower temperatures (below 440ºC) for both edges.

[1] M. Mamak, N. Coobs y G. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000), 8932.
[2] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, 12 (2005), 537.
[3] G. Ranga Rao, B. G. Mishra, Bulletin of the Catalyst Society of India, 2, (2003), 122.
[4] J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catal. Today*, 12 (1999), 285.
[5] S. Larrondo, M. A. Vidal, B. Irigoyen, A. F. Craievich, D. G. Lamas, I. O. Fábregas, G. E. Lascalea, N. E. W. Reca, *Catal. Today*, 107-108 (1999), 53.
[6] M.G. Zimicz, S. A. Larrondo, R. J. Prado, D. G. Lamas, *Inter. J. Hydrogen Energy*, en prensa (2012).

Keywords: XANES, Zirconia-ceria, Catalysis

ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE TiO_2 Y ZrO_2 POR EL METODO SOL-GEL

Nadia S. Gamba [(a)*], María L. Miño [(a)], María A. Ulla [(a)], Beatriz T. Pierini [(a)]

[(a)] *Departamento de Química, Área de Fisicoquímica, Facultad de Ingeniería Química, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOM Santa Fe, Argentina*

[*] *E-mail:* gamba.nadia@gmail.com

El óxido de circonio (ZrO_2) es un material cerámico de gran estabilidad térmica y química, tiene aplicaciones como electrolito sólido en celdas de combustible, sensor de gases, etc [1]. El óxido de titanio (TiO_2) es un material de gran importancia en el campo de la biomedicina y en la fotocatálisis para purificación de aguas y atmósferas contaminadas [2]. Ambos materiales tienen múltiples aplicaciones como catalizadores, soportes catalíticos y materiales de alta área específica que dependerán del polimorfo en el que se encuentren y del método de síntesis.

La síntesis de los óxidos individuales se llevó a cabo a través del método solgel para favorecer la obtención de nanomateriales. Se utilizó propóxido de circonio e isopropóxido de titanio como fuentes de los metales, agua como reactivo de hidrólisis, ácido nítrico como catalizador y ácido acético como complejante. Se estudiaron diferentes valores para las siguientes relaciones molares: r=[H_2O]/[M], s=[CH3COOH]/[M] y p=[HNO_3]/[M], siendo M: Zr ó Ti según corresponda [3]. Para el óxido de titanio se trabajo con: r=2; 2,7 y 3,1; s=1,4; 2,1 y 3 y p=0,06; 0,11 y 0,2 y para el óxido de circonio con: r=2; 3 y 4; s=2; 3 y 4 y p=0,05; 0,1 y 0,2. En todos los casos se obtuvieron geles autosoportados y el tiempo de gelificación fue dependiente de las relaciones utilizadas. Los sólidos obtenidos se calcinaron en aire a diferentes temperaturas entre 200 y 800 °C. Se utilizó espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para estudiar los enlaces y los grupos funcionales de las especies que están involucradas en la evolución de los precursores hasta la formación de los óxidos individuales. Mediante difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía láser Raman (LRS) se estudiaron las transiciones de fases y el crecimiento de los cristales a medida que aumenta la temperatura.

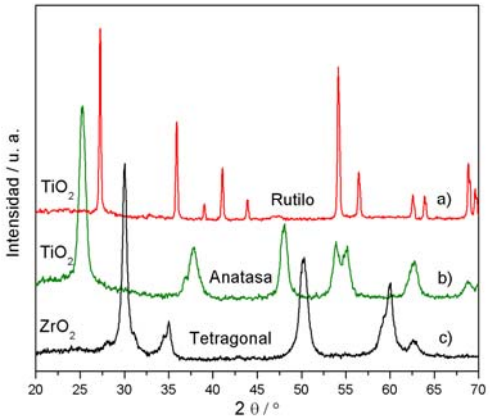


Figura 1: Difractogramas de los óxidos individuales de titanio y circonio calcinados a: a) 800 °C, b) 400 °C y c) 600°C.

Los resultados obtenidos con XRD muestran que hasta los 300 °C no se obtuvieron fases cristalinas, mientras que con FTIR se pudieron distinguir las señales características de los grupos orgánicos que aún no fueron removidos completamente [4]. A 400 °C se obtuvieron los polimorfos anatasa y tetragonal para los TiO_2 y ZrO_2 respectivamente, con tamaño de cristalita entre 6 y 10 nm. Ambas fases fueron estables hasta los 600 °C y a medida que se aumentó la temperatura de calcinación, los materiales sufrieron transiciones de fases y crecimiento del tamaño de cristalita. Las transiciones de fase van de tetragonal a monoclínica (ZrO_2) y de anatasa a rutilo (TiO_2 Figura 1 b) y c) que fueron corroboradas con LRS. El ácido nítrico influyó en la estabilidad de los polimorfos de TiO_2.

[1] Espitia-Cabrera L., M.E. Contreras García, P. Bartolo-Pérez, J.L. Peña J. Reyes Gasga, L. Martínez, *Revista Mexicana de Física*, 51 (2005), 311.

[2] Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahneman, *Chemical Reviews*, 95(1995), 69.

[3] Rudé Elisabet, Llorens Joan y Mans Claudi, *Colloids and Superfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 119 (1996), 57.

[4] Doeuff S., Henry M., Sanchez C. and Livage J., *Journal of Non Crystalline Solids*, 89 (19987), 206.

Palabras clave: ZrO_2, TiO_2, Sol-gel, Polimorfos

ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN DE RAYOS EN CONDICIONES DE OPERACIÓN DE NANOMATERIALES BASADOS EN CERIA PARA ÁNODOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

Marina S. Bellora [(a)], Paula M. Abdala [(b, c, d)], Rebeca Bacani [(e)], Márcia C. A. Fantini [(e)], Tereza S. Martins [(f)], Rogério J. Prado[(g)], Susana A. Larrondo [(b)], Diego G. Lamas [(a, d)*]

[(a)] *Laboratorio de Caracterización de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Neuquén, Argentina*
[(b)] *Centro de Investigaciones en Sólidos (CINSO), UNIDEF-CONICET, Villa Martelli, Argentina*
[(c)] *Swiss Norwegian Beamline at ESRF, Grenoble, Francia*
[(d)] *Investigador de CONICET, Argentina*
[(e)] *Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil*
[(f)] *Departamentdo de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, Brasil*
[(g)] *Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, Brasil*
[*]*E-mail:* diego_german_lamas@yahoo.com.ar

Los materiales basados en ceria (CeO_2, generalmente dopada con Gd_2O_3, Sm_2O_3, Y_2O_3 o ZrO_2) presentan excelentes propiedades para ser empleados en ánodos de celdas de combustible de óxido sólido por su conductividad mixta, iónica y electrónica, en atmósfera reductora (debido a la reducción parcial de Ce^{+4} a Ce^{+3}) y a sus excelentes propiedades redox y catalíticas. Generalmente se utilizan en cermets con metales como Ni, Co, Cu o metales nobles como Pt, Rh, Pd o Ru para lograr una conductividad electrónica adecuada. En particular, el Ni es un excelente electrocatalizador para la oxidación de H_2 o hidrocarburos, y tiene la ventaja de poseer un bajo costo frente a los metales nobles. Por otra parte, la optimización de la microestructura de los ánodos es clave para obtener una mejor performance. Investigaciones previas de nuestros grupos de trabajo han demostrado que los ánodos basados en conductores mixtos nanoestructurados presentan mejores propiedades que los materiales micrométricos convencionales. Esto puede deberse al aumento muy significativo del número de sitios activos para la reacción de oxidación del combustible.

En este trabajo se estudian los cambios en los estados de oxidación que presentan el Ce y el Ni en nanomateriales compuestos de NiO y CeO_2 dopada con Gd_2O_3, Sm_2O_3 o Y_2O_3 con distintos tratamientos térmicos y en distintas condiciones de operación, los cuales se relacionan con la actividad catalítica de estos materiales. Los mismos se prepararon a partir de nanopolvos comerciales de la ceria dopada, los cuales fueron impregnados con nitrato de níquel. Los estudios in-situ fueron realizados por espectroscopía de absorción de rayos X en modo dispersivo, DXAS, en la línea D06A-DXAS del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, Brasil), con un espectrómetro de gases en línea para seguir las reacciones con los distintos combustibles (H_2 o CH_4) en las distintas condiciones analizadas. Nuestros resultados muestran que los materiales de menor temperatura de tratamiento (menor tamaño de cristalita) tienen un comportamiento redox diferente a los de mayor tamaño de grano, ya que temperaturas características de los procesos de reducción son muy inferiores en los materiales de menor tamaño de cristalita, como así también mejores propiedades catalíticas para oxidación de CH_4. Estos resultados están en concordancia con estudios previos realizados por reducción a temperatura programada y por espectroscopía de impedancia para evaluación electrocatalítica de los ánodos en condiciones de operación.

Palabras clave: Celdas de combustible, SOFCs, Ánodos, DXAS

IN-SITU STUDIES OF THE REDOX BEHAVIOR OF NiO(60wt.%)/$Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ NANOPOWDERS

M. Genoveva Zimicz [a, b], Rogerio J. Prado [c], Diego G. Lamas [d], Susana A. Larrondo [a, e]*

[a] *Centro de Investigaciones en Sólidos CINSO-UNIDEF-CONICET, J.B. de La Salle 4397, (1603) Va. Martelli, Pcia. de Buenos Aires, Argentina*

[b] *Instituto de Física del Sur – CONICET, Av. Alem N°1253, (8000) Bahía Blanca, Pcia. de Buenos Aires, Argentina*

[c] *Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Brasil*

[d] *Laboratorio de Caracterización de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400, (8300) Neuquén Capital, Pcia. de Neuquén, Argentina and CONICET, Argentina*

[e] *Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires, Argentina*

**E-mail:* susana@di.fcen.uba.ar

The development of catalysts with high catalytic activity in methane total and partial oxidation has great interest in the development of anode materials for IT-SOFCs. The synthesis and the high catalytic activity, selectivity and stability of $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ (ZDC) oxides obtained by glycine-nitrate combustion route were reported in previous studies [1, 2]. Solids with a 60wt% NiO content (ZDC6) were prepared by incipient impregnation of ZDC powders with ethanol solutions of $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ of the appropriate concentration, followed by drying and 2hs calcination at 1000°C. This temperature is used to fix the anode material during IT-SOFCs anode manufacturing process.

In this work we present conventional lab-scale catalytic studies, performed in a fixed bed reactor, and *in-situ* XANES experiments to study the percentage of reduction of Ce^{4+} and Ni^{2+} cations during methane oxidation reactions. The experiments were carried out at the D06A-DXAS dispersive beam-line of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), Campinas, Brazil, equipped with a Si(111) monochromator and a CCD detector to collect the transmission spectra. The data were collected at Ce-L_{III} and Ni-K edges, and analyzed with a linear combination fit of standards for each cation-valence. *In situ* experiments at the DXAS facility were performed with a mass spectrometer connected to the reactor exit to identify the products obtained with different feed compositions.

The ZDC and ZDC6 catalysts showed high levels of methane conversion. In methane total oxidation (TOM) experiments (CH_4:O_2 = 1:2), with ZDC as catalyst, a low and stable level of reduction of 7% of Ce^{4+} was observed by XANES. When the solid was exposed to highly reducing atmospheres (10%CH_4 without oxygen), the Ce^{4+} cations exhibited a gradual reduction, while in the reaction products an increase in the production of CO and a decrease in the formation of CO_2 were observed, in full agreement with the constant increase in Ce^{4+} reduction percentage. The catalyst was active until it deactivated when reaching the maximum level of reduction (50%). These tests undoubtedly indicated that the lattice oxygen participates in the oxidation reaction according to the Mars-Van Krevelen model.

For sample ZDC6, XANES experiments confirmed that Ni° is the active center to produce the partial oxidation of methane (POM). This data is in agreement with the results obtained in the tests performed in a fixed-bed reactor. The occurrence of TOM or POM reactions is dependent on the CH_4:O_2 feed ratio.

Besides, their excellent catalytic properties under real conditions of IT-SOFCs operation, these materials exhibited a very good performance as anode materials in a non-optimized dual chamber IT–SOFCs operated with H_2 at 650°C (70mW.cm^{-2}, 150mA.cm^{-2}) [3].

[1] M.G. Zimicz, I.O. Fábregas, D.G. Lamas, S.A. Larrondo, *Mater. Res. Bull.*, 46 (2011), 850.

[2] M.G. Zimicz, D.G. Lamas, S.A. Larrondo, *Catal. Comm.*, 15 (2011), 68.

[3] M.G. Zimicz, Ph.D. Thesis, Faculty of Engineering, University of Buenos Aires, 2011, (in Spanish).

Palabras clave: XANES, Methane oxidation, Mass spectrometry, SC-SOFC

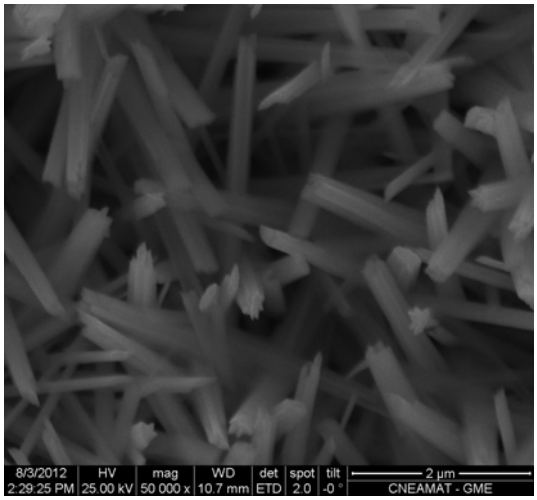
OBTENCIÓN DE NANOHILOS DE ÓXIDO DE COBRE POR DESCOMPOSICIÓN DE $Cu(OH)_2$

Cecilia Albornoz [(a)*], Ana Gabriela Leyva [(a, b)]

[(a)] *Departamento de Física de la Materia Condensada, CAC- CNEA Av. Gral,, Paz 1499 San Martin, Buenos Aires, Argentina*
[(b)] *Escuela de Ciencia y Tecnología, UNSAM, M. de Yrigoyen 3100, San Martín, Buenos Aires, Argentina*
[*] *E-mail:* albornozceci@yahoo.com

El óxido de cobre (CuO) puede obtenerse en forma de nanoestructuras [1] por distintos métodos químicos y físicos, por tratamientos térmicos en atmósfera oxidante o con distintos tipos de morfología por vía húmeda. Es un semiconductor de tipo p, tiene una estructura cristalina monoclínica y por sus propiedades es muy utilizado como película activa en sensores [2,3].

En este trabajo se estudiaron las condiciones de síntesis de nanoestructuras de óxido de cobre en medios acuosos (KOH + $(NH_4)S_2O_8$) y por tratamientos térmicos. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.



Microscopía antes de tratamiento térmico donde se observan las estructuras en forma de agujas de $Cu(OH)_2$, que luego es oxidado para convertirse en CuO manteniendo esta morfología.

[1] M. Vaseem, A. Umar , Y.B. Hahn, D.H. Kim, K.S. Lee, J.S. Jang, J.S. Lee, *Catalysis Communications*, 10 (2008), 11.
[2] M. Jung Song, S. W. Hwang, D. Whang, *Talanta*, 80 (2010), 1648.
[3] Y. Yu, J. Zhang, *Material Letters*, 63 (2009), 1840.

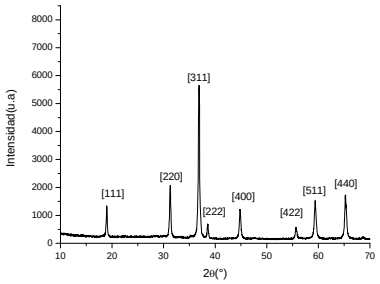
Palabras clave: Nanoestructuras, SEM, Sensores

CARACTERIZACIÓN DE Co_3O_4 OBTENIDO MEDIANTE GELIFICACIÓN-COMBUSTIÓN UTILIZANDO DIFERENTES COMBUSTIBLES

María. C. Gardey Merino[(a)*], María. E. Fernández de Rapp [(b)], Gustavo. E. Lascalea [(c)], Patricia. G. Vázquez [(d)]

[(a)] *Grupo CLIOPE, Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Mendoza, Rodríguez 273, Mendoza-5500, Argentina*
[(b)] *Centro de Investigaciones en Sólidos (CINSO) CITEDEF – CONICET, J.B. de La Salle 4397, Villa Martelli, Prov. de Buenos Aires (B1603ALO), Argentina*
[(c)] *Laboratorio de Investigaciones y Servicios Ambientales Mendoza (LISAMEN) - CCT CONICET– Mendoza, Av.Ruíz Leal s/n Parque General San Martín, Mendoza-5500, Argentina*
[(d)] *Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA) CCT CONICET – La Plata, Universidad Nacional de La Plata, Calle 47 N° 257 La Plata-1900, Buenos Aires, Argentina*
[*] *E-mail:* mcgardey@frm.utn.edu.ar

El Co_3O_4 se utiliza como pigmento de pinturas absorbedoras solares [1]. Se obtuvieron polvos de Co_3O_4 mediante dos rutas de GC, la estequiométrica y con exceso de combustible y, con diferentes combustibles como ácido aspártico (Asp), lisina monoclorhidrato (Lis), ácido etilendiaminotetraacético (Edta) y tri-hidroxi-metil-aminometano (Tris), luego se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM). En todos los pigmentos obtenidos se obtuvo la estructura cristalina de espinela, cúbica centrada en las caras, correspondiente al Co_3O_4 según la base de datos ICSD N° 36256. El menor valor promedio de cristalita fue de 19 nm para los polvos resultantes de la síntesis con Lis estequiométrica, mientras que para los polvos obtenidos mediante síntesis con Edta y exceso de combustible se observó el mayor tamaño de cristalita de 47nm. Los tamaños promedio de partícula observados fueron de 50 a 100 nm y, la forma de la partícula fue octaédrica. Se evidencia que, los tamaños de cristalita correspondientes a los pigmentos de las rutas estequiométrica son menores a los obtenidos con exceso de combustible para un mismo combustible, hecho también observado en síntesis de Al_2O_3 [2]. Sin embargo serían necesarios mayor cantidad de experimentos para asegurar esta tendencia. En polvos de Co_3O_4 obtenidos por combustión utilizando urea como combustible, se determinó que para una cantidad de combustible estequiométrica el menor tamaño de cristalita de 7nm [3]. En la Figura 1 se observa el difractograma de uno de los polvos obtenidos.



Difractograma del Co_3O_4 obtenido mediante la ruta estequiométrica con Asp.

[1] V. Buskirk. Solar selective surfaces (1982), US 4310596, Jan 12.
[2] K. Venkateswara Rao, C. Sunandana, *Solid State Communications*, 148 (2008), 32.
[3] M. C. Gardey Merino, G. E. Lascalea, L. M. Sánchez, P. G. Vázquez, E. D. Cabanillas, D. G. Lamas, *Journal of Alloys and Compounds*, 495 (2010), 578.

Palabras clave: Co_3O_4, Síntesis por combustión, DRX, Cristalita

SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, VIBRACIONALES, TERMOELÁSTICAS Y CAMBIOS DE FASE DEL SnO_2 BAJO PRESIÓN

Ricardo A. Casali [(a)], *Maria A. Caravaca* [(b)], *C. Ariel Ponce* [(a)], *Jorge Lasave* [(c)], *Sergio Koval* [(c)], *Ricardo Migoni* [(c)]

[(a)] *Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agr. Universidad Nacional del Nordeste, Av. Libertad 5600, 3400 Corrientes, Argentina*
[(b)] *Facultad de Ingenieria, Universidad Nacional del Nordeste, Av. Las Heras 727, 3500 Resistencia, Chaco, Argentina*
[(c)] *Instituto de Física de Rosario, CONICET y Universidad Nacional de Rosario, Ocampo y Esmeralda, 2000 Rosario, Argentina*
E-mail: rac@exa.unne.edu.ar

Realizamos simulaciones computacionales de SnO_2 para estudiar sus propiedades estructurales, tanto estáticas como dinámicas, así como las termoelásticas en la fase rutilo. Se han llevado a cabo cálculos *ab initio* (AI), con el código SIESTA, y con un modelo de capas (SM), implementado en el código GULP, y ajustado a los resultados AI y a datos experimentales. Los estudios se han realizado a presiones crecientes desde la ambiente hasta superar aquella donde experimentalmente se observa una transición de fase a una estructura tipo $CaCl_2$. Debido a que esta transición implica una rotación del octaedro de oxígenos centrado en el Sn (MO_6) alrededor del eje tetragonal de la estructura rutilo, estudiamos, en función de la presión, la dependencia de la energía total con el ángulo de rotación. Con presiones crecientes el mínimo de energía en la estructura rutilo se torna mas suave, pero no aparece otro mínimo fuera de esta estructura a menos que se permita acoplar la rotación con una deformación ortorrómbica de la red. En este caso, por encima de 15 GPa la red se estabiliza ortorrómbicamente y el MO_6 rotado se distorsiona. Esto se corresponde con el experimento. En el rango 0-23 GPa se observan variaciones continuas de volumen, coordenadas de oxígenos, parámetros de red y valores de entalpía, típicos de una transición de fase de segundo orden, en acuerdo con resultados experimentales. La dispersión de fonones es estudiada en todas las direcciones de simetría de la Zona de Brillouin (ZB). Bajo presiones hidrostáticas de 0-15 GPa, los fonones de centro de ZB muestran un modo blando de simetría B_{1g} que corresponde precisamente a una rotación del MO_6, observado por espectroscopía Raman. Las ramas acústicas también muestran ablandamiento fuera del centro de ZB, sugiriendo acoplamientos con el modo B_{1g}. Este acoplamiento con la deformación es responsable de la ruptura de simetría tetragonal. El resto de modos ópticos de centro de ZB incrementan sus frecuencias con la presión, en buen acuerdo con medidas Raman.

SÍNTESIS, REDUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PEROVSKITAS $Ba_{0,5}La_{0,5}M_{0,5}Ti_{0,5}O_3$ (M = Cr, Mn, Fe y Co)

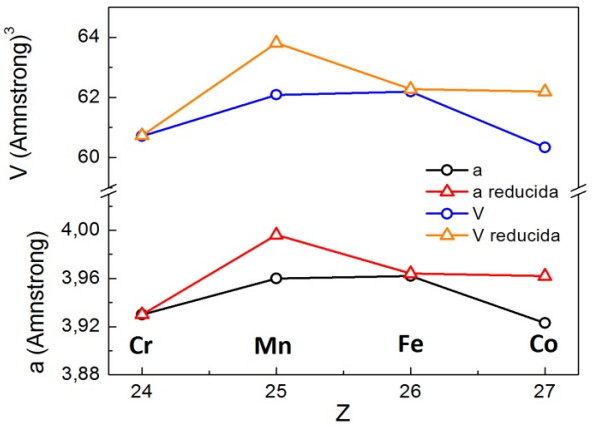
Franco Zanotto [(a)], M. Cecilia Blanco [(a)], Raúl E. Carbonio [(a)]

[(a)] *INFIQC (CONICET), Dpto. de Fisicoquímica, Fac. de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. (X5000HUA), Córdoba, Argentina*
[*] *E-mail:* mcblanco@fcq.unc.edu.ar

Materiales tipo perovskitas son muy prometedores en el campo de las aplicaciones tecnológicas. Diversos titanatos que combinan metales alcalino-térreos y lantánidos han sido investigados en función de sus interesantes propiedades de conducción[1][2], y la presencia de iones magnéticos puede promover, además, el agregado de propiedades magnéticas útiles[3].

En este trabajo presentamos la síntesis de las perovskitas $Ba_{0,5}La_{0,5}M_{0,5}Ti_{0,5}O_3$ (M = Cr, Mn, Fe, Co) con el objetivo de determinar sus estructuras y estudiar su estabilidad bajo condiciones reductoras, así como determinar los correspondientes cambios en los estados de oxidación de los iones M y las consiguientes variaciones de las propiedades eléctricas involucradas.

Las perovskitas se sintetizaron por método cerámico resultando estequiométricas y muy puras. Luego se trataron térmicamente en de H_2/Ar 10:90 para su reducción. Se caracterizaron, tanto las sin tratar como las tratadas, por DRXP a temperatura ambiente determinándose que los iones Ti^{4+} y M^{3+} comparten el mismo sitio cristalográfico. No se observan fases secundarias segregadas en las muestras tratadas. $Ba_{0,5}La_{0,5}Cr_{0,5}Ti_{0,5}O_3$ muestra que el ión Cr^{+3} es estable frente a las condiciones reductoras probadas. Para M = Mn y M = Co, se observa un evidente incremento en los parámetros de red debido a la reducción de los cationes M^{+3} a M^{+2}, ver figura. Para M = Fe no se observan cambios notables en los parámetros de red, pero ciertas diferencias estructurales registradas están siendo analizadas y sugieren también un cambio en el estado de oxidación.



Parametro de red cubico y Volumen para las perovskitas normales y reducidas

Se estudió también la reversibilidad del proceso de reducción reoxidando los materiales, evaluando así el cambio de masa relacionado con las posibles vacancias de oxígeno y registrando mediante difracción el retorno al estado inicial de las estructuras.

[1] D. P. Fagg, V. V. Kharton, J. R. Frade, and A. A. L. Ferreira, *Solid State Ionics*, vol. 156, pp. 45-57, 2003.
[2] D. P. Fagg, J. C. Waerenborgh, V. V. Kharton, and J. R. Frade, *Solid State Ionics*, vol. 146, pp. 87-93, 2002.
[3] A. Gasmi, M. Boudard, S. Zemni, F. Hippert, and M. Oumezzine, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 22, p. 225408, Nov. 2009.

Palabras Clave: Perovskitas, DRXP, Reducción

EFECTOS DEL CONTENIDO DE OXÍGENO EN $YBaCo_{4-x}Ni_xO_{7+\delta}$ (x=0, 0.1): CORRELACIONES ENTRE ESTRUCTURA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ELÉCTRICAS

Luis M. Torre [(a)*], Gabriela Aurelio [(b)], Rodolfo D. Sánchez [(a,b)], François Baudelet [(c)]

[(a)] *Conicet – Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, 8400 Bariloche, Argentina*
[(b)] *Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, 8400 Bariloche, Argentina*
[(c)] *Synchrotron SOLEIL, L'orme des Merisiers Saint-Aubin - BP 4891192 GIF-sur-YVETTE CEDEX, Francia*
[*] *E-mail:* luis.torre@cab.cnea.gov.ar

Los materiales basados en óxidos de cobalto fueron ganando interés de manera considerable en las últimas décadas. Entre ellos, ha aparecido una nueva familia de óxidos de cobalto, las cobaltitas "114" en alusión a su fórmula $LnBaCo_4O_{7+\delta}$, donde Ln puede ser una tierra rara o ytrio [1]. El efecto que produce en la estructura cristalina el tamaño del Ln motiva a que día a día se presenten nuevos estudios. Las propiedades magnéticas están relacionadas íntimamente con la estructura del sistema, por lo que el dopaje del sitio del Co con otro ion magnético permite realizar un análisis sobre un posible orden de carga, lo cual es motivo de estudio en la actualidad [2]. En la estructura cristalina, el Co se ubica dentro de tetraedros de oxígeno que forman capas alternadas de redes triangulares y de Kagomé, Figura 1. Los átomos de Co se presentan en dos estados de oxidación: 2+ y 3+ su proporción dependerá del valor de δ [3]. Su forma de alta temperatura, para δ=0, presenta una simetría trigonal, magnéticamente frustrada a pesar de la existencia de fuertes interacciones antiferromagnéticas. Pero por debajo de una cierta temperatura (T_s) el sistema disminuye la frustración transformando hacia una fase ortorrómbica en el GE: $Pbn2_1$ [4]. Esta transición desaparece cuando δ>0.

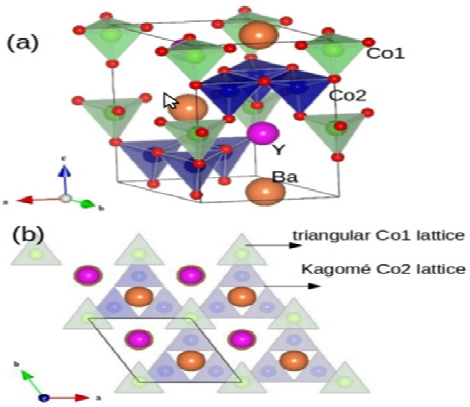


Fig.1. a) Estructura de YBaCo4O7.
b) Vista de los planos de redes triangulares y de Kagomé a lo largo del eje c.

En este trabajo presentaremos un estudio de la ubicación del Ni^{2+} en la estructura de la cobaltita dopada $YBaCo_{3-x}Ni_xO_{7+\delta}$. Se empleó la técnica de EXAFS (en el sincrotrón SOLEIL, Francia) estudiando el borde de absorción del Ni, del Co y del Ba.

El trabajo tiene como objetivo analizar el entorno del Ni para deducir si se incorporó en un sitio preferencial. Realizamos además mediadas de baja y alta temperatura para estudiar las distorsiones que puedan ocurrir a través de la transición.

[1] Martin Valldor, *Solid State Sci*., 49 (2002), 923.
[2] A. Maignan, S Hébert, V. Cainagert, V. Pralong, D. Palloquin, *Solid State Comm*.,147 (2008), 470.
[3] L. C. Chapon, P. G. Radaelli, H. Zheng, J. F. Mitchell, *Phys. Rev. B*, 74 (2006), 172401.
[4] M. Karppinen, H. Yamauchi, S. Otani, T. Fujita, T. Motohashi, Y.-H. Huang, M. Valkeapa, H. Fjellvåg, *Chem. Mater*., 18 (2006), 490.

Palabras clave: Cobaltita, Magnetismo, Frustración

OBTENCIÓN DE $BiFeO_3$ PURO Y DOPADO CON La POR ACTIVACIÓN MECANOQUÍMICA

Adrián A. Cristóbal [(a)*], Pablo M. Botta [(a)]

[(a)] *División Cerámicos, INTEMA, CONICET, Universidad Nacional de Mar del Plata, Juan B. Justo 4302, B7608FDQ, Mar del Plata, Argentina*
[*] *E-mail:* acristobal@fi.mdp.edu.ar

Los denominados materiales multiferroicos son sólidos en los que existe un acoplamiento entre los parámetros de orden magnético y eléctrico. Esta característica permite utilizar un campo eléctrico (magnético) para controlar el ordenamiento magnético (eléctrico), lo que resulta de gran interés en aplicaciones tecnológicas [1]. Además, estos materiales han despertado un fuerte interés académico ya que la coexistencia de ferroelectricidad y ferromagnetismo en un mismo material ocurre en muy pocos casos. El óxido mixto $BiFeO_3$ es particularmente interesante porque presenta este acoplamiento, y altas temperaturas de Curie (1100 K) y de Néel (643 K). Sin embargo, la preparación del sólido puro presenta serias dificultades debido al estrecho rango de temperaturas donde es estable, y a la presencia de fases secundarias [2]. Por otra parte se ha reportado que la sustitución de parte del Bi por La mejora las propiedades eléctricas del $BiFeO_3$ [3].

En este trabajo se sintetizó $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ por activación mecanoquímica, utilizando una variación interesante desarrollada por McCormick et al. [4], la cual permite obtener polvos nanométricos.

La reacción se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$FeCl_3 + (1-x)BiCl_3 + xLaCl_3 + 6NaOH \rightarrow Bi_{1-x}La_xFeO_3 + 3H_2O + 6NaCl$$

Las mezclas de reactivos se activaron entre 1 y 9 h en un molino planetario de alta energía. Cada una de las muestras activadas se trató a 600ºC en aire por una hora y luego se realizó un lavado y posterior filtrado para eliminar el NaCl. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante DRX, Espectroscopía Raman, SEM, DTA y DSC. El análisis por DRX revela que el $BiFeO_3$ se forma en todos los tiempos de activación, observándose para 9 h una cantidad prácticamente despreciable de fase secundaria, $Bi_{25}FeO_{40}$ (Fig. 1). El dopado con La produce una contracción de la celda unidad. Los cristales formados tienen un tamaño entre 20 y 40 nm mientras que las partículas superan en promedio los 100 nm. Mediante las técnicas de DSC y DTA fue posible observarlas transiciones magnéticas y eléctricas características de los sistemas estudiados.

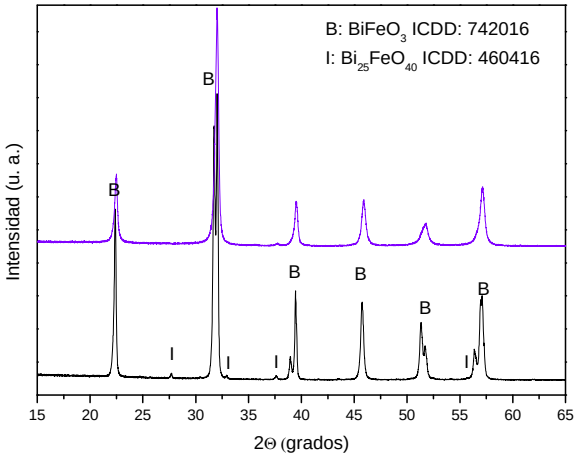


Figura 1. Difractogramas de las muestras con x=0 y x=0.1 activadas por 9 h y calcinadas a 600ºC

[1] C.N.R. Rao et al., J. *Mater. Chem*., 17 (2007), 4931.
[2] M.M. Kumar et al., *Appl. Phys. Lett*., 76 (2000), 2764.
[3] Benfang et al., *J. Phys. D: Appl. Phys*., 41 (2008), 065003.
[4] P.G. McCormick et al., *Adv. Mater*., 13 (2001), 1008.

Palabras clave: Cristalografía, Mecanoquímica, Multiferroicos

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MAGNÉTICA DE LAS NUEVAS PEROVSKITAS DOBLES $La_{3-x}Bi_xNi_{3-y}Sb_yO_9$

M. Cecilia. Blanco [(a)*], Juan J. Guimpel [(b)], y Raúl E. Carbonio [(a)]

[(a)] *INFIQC, Dpto. De Fisicoquímica, Fac. De Ciencias Químicas, U.N.C., Córdoba (5000), Argentina*

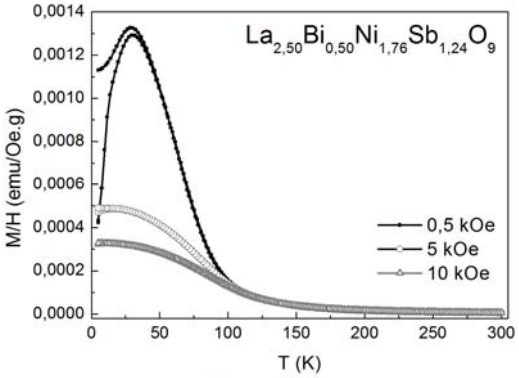
[(b)] *Laboratorio de Bajas Temperaturas. Centro Atómico Bariloche, Bariloche (8400), Río Negro, Argentina*

**E-mail*: mcblanco@fcq.unc.edu.ar

Materiales multifuncionales que combinen una magnetización espontánea y polarización eléctrica son de enorme interés práctico y fundamental [1-3]. El acoplamiento entre la polarización y la magnetización permitiría sintonizar o cambiar las propiedades magnéticas con un campo eléctrico y viceversa.

Con la intención de explorar la prometedora familia de los materiales multifuncionales, fueron planteadas y llevadas a cabo las síntesis, por vía húmeda, de las perovskitas dobles $La_{3-x}Bi_xNi_{3-y}Sb_yO_9$, con Ni^{2+} como ión magnético. La^{3+} y Bi^{3+} compartiendo el sitio dodecaédrico, aportan, con sus radios iónicos similares, respectivamente, la posibilidad de estudiar estructuras perovskita distorsionadas y la oportunidad de acercarse a características estructurales capaces de favorecer la formación de dipolos eléctricos permanentes.

Dos nuevos compuestos: $La_{2,75}Bi_{0,25}Ni_{1,88}Sb_{1,12}O_9$ y $La_{2,50}Bi_{0,50}Ni_{1,76}Sb_{1,24}O_9$ fueron sintetizados exitosamente y caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos X de polvos y difracción de neutrones de polvos, a temperatura ambiente y a 5 K. Los materiales son perovskitas dobles monoclínicas con desorden intrínseco, pertenecen al grupo espacial P 2_1/n y los octaedros $(Ni,Sb)O_6$ y $(Ni,Sb)'O_6$ permanecen interconectados por los vértices mediante el mecanismo de giro de los octaedros según el sistema $a^-b^-c^+$. Las estructuras obtenidas son centrosimétricas.



Susceptibilidad magnética (M/H) vs. Temperatura a diferentes campos aplic.

La caracterización magnética se llevó a cabo mediante un magnetómetro superconductor de interferencia cuántica comercial (SQUID). Los datos de susceptibilidad magnética de ambas perovskitas, ver figura, medidos bajo campos aplicados de 0,5; 5 y 10 kOe, ajustados mediante la Ley de Curie-Weiss en el intervalo de 200-300 K, sugieren la presencia interacciones ferromagnéticas ($\theta \sim 100$ K).

[1] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Fröhlich, A. V. Goltsev, and R. V. Pisarev, *Nature*, 419 (2002), 818.

[2] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, and R. Ramesh, *Science*, 303 (2004), 661.

[3] *Proceedings of the Fifth International Workshop on Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, edited by M. Fiebig, V. Eremenko, and I. E. Chupis (Kluwer, Dordrecht, 2004).

Palabras clave: Perovskitas dobles, Propiedades magnéticas, Síntesis, Desorden intrínseco

ESTUDIO DEL ESTADO DE OXIDACION DE TITANIO Y COBALTO EN SERIES DE $La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$)

Analía L. Soldati [(a, b)*], Federico R. Napolitano [(a, b)], Jochen Geck [(c)], Diego G. Lamas[(a, d)], Adriana C. Serquis[(a, b)]

[(a)] *CONICET- CNEA, Departamento de Caracterización de Materiales, Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500, SC de Bariloche, 8400 Rio Negro, Argentina*
[(b)] *Instituto Balseiro (Universidad de Cuyo), Av. Bustillo 9500, SC de Bariloche, 8400 Rio Negro, Argentina*
[(c)] *Institut für Festkörperforschung. Helmholzstr.20, 01069 Dresden, Alemania*
[(d)] *Laboratorio de Caracterización de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400, Neuquén Capital, 8300 Neuquén, Argentina*
[*] *E-mail:* asoldati@cab.cnea.gov.ar

Las perovskitas basadas en titanatos de tierras raras de la familia $La_{1-x}Sr_xTiO_3$ (LST) han demostrado su utilidad como ánodos en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) [1]. Sin embargo, al reemplazar cierta cantidad de Ti por otros metales de transición, es posible aumentar su conductividad iónica y mejorar su capacidad electrocatalítica para la reacción de reducción de oxígeno, volviéndose un buen candidato como material de cátodo. Optimizando el dopaje, el LST podría ser utilizado entonces como ánodo y cátodo a la vez, dando lugar a un nuevo y simplificado diseño del dispositivo: la celda simétrica (SSOFC) [2].

En este trabajo se han utilizado las técnicas de XANES (X-ray Absoption Near Edge Spectroscopy) y EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) para determinar el cambio producido en los estados de oxidación y la coordinación de los metales que ocupan el sitio B de la perovskita, al dopar LST con distintas cantidades de cobalto. En particular, se trabajó con una serie de $\mathbf{La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-y}Co_yO_{3+\delta}}$ (LSTC) sintetizada por una ruta de citratos y se analizaron las composiciones $0.0 \leq y \leq 0.5$. Las mediciones de la absorción se realizaron en la línea D04B-XAFS1 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Brasil. Se trabajó en modo transmisión, a temperatura ambiente, analizando el canto K de la absorción del Ti y del Co. Los datos experimentales fueron comparados con cálculos teóricos de EXAFS y DFT (Density Functional Theory). Se encontró que el Ti permanece en un estado formal de valencia cercano a 4+, independiente de la concentración de Co, mientras que éste último se oxida desde 2.6+ a 3+ al aumentar el contenido del dopante de y=0.1 a y=0.5. Este resultado apoya la existencia de un mecanismo de creación de vacancias en el sito A de la perovskita, como modo de compensación por diferencia de carga y tamaño entre el elemento dopante y la matriz [3].

[1] O. A. Marina, N. L. Canfield, J. W. Stevenson, *Solid State Ion,* 149 (2002), 21.
[2] J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña Martíınez, D. Marrero-López, P. Nuñez, *Electroch. Acta*, 52 (2006), 278.
[3] F. Napolitano y col., enviado al *International Journal of Hydrogen Energy* (2012).

Palabras clave: SSOFC, LSTC, XANES, EXAFS, DFT

ESTUDIO DE ESTABILIDAD ENTRE CÁTODO-ELECTROLITO PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURA INTERMEDIA

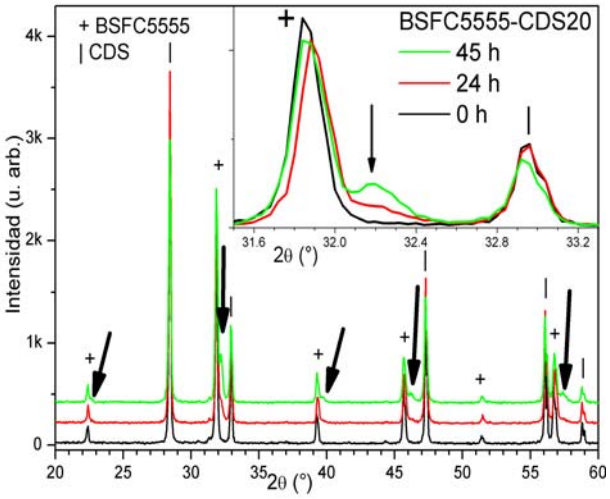
Sebastián Davyt [(a)*], Leopoldo Suescun [(a)], Santiago Vázquez [(a)]

[(a)] *Cryssmat-Lab, Cátedra de Física, DETEMA, Facultad de Química-UDELAR, Uruguay*
[*] *E-mail:* sebadavyt@gmail.com

Uno de los retos en la actualidad es la obtención de fuentes de energía limpias y la diversificación de éstas. Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés) representan una alternativa prometedora presentando altas eficiencias y versatilidad en cuanto a los posibles combustibles a utilizar. Uno de los factores determinantes de la viabilidad de las SOFC es su tiempo de vida útil, básicamente afectado por las transformaciones químicas que se producen debido a las altas temperaturas se producen en sus componentes.

En este trabajo se intenta elucidar los distintos tipos de reacciones entre materiales de composición $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (BSFC55YX X=10x, Y=10-X), reportados como potenciales cátodos para IT-SOFC [1] y electrolitos de $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (CDS), $Ce_{0.88}Gd_{0.12}O_{1.94}$ (CDG) y $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.96}$ (YSZ). Los materiales fueron obtenidos por combustión de gel asistida [2] con EDTA-NH_4NO_3 y posterior tratamiento térmico, a excepción de la YSZ que es comercial (Sigma).

Para este estudio se mezclaron íntimamente en mortero y prensaron en pastillas los distintos cátodos con los respectivos electrolitos en pesos iguales para así tener una mayor superficie de contacto y acelerar posibles interacciones. Luego éstos fueron expuestos a tratamientos térmicos a 800 °C en aire. Los materiales tanto de partida como luego de sucesivos tratamientos térmicos fueron estudiados mediante difracción de polvo de rayos X.



La Figura muestra los diagramas de polvo de la mezcla BSFC5555-CDS antes de calentar (0 horas) y luego de calentamientos por 24 y 45 horas. Luego del primer tratamiento térmico por 24 horas se observa la formación de un hombro a ángulos altos de los picos de BSFC5555 que se transforma en un pico claramente identificable después de 45 horas. Esta fase se ha identificado probablemente como $SmBa(Fe/Co)_2O_{5+\delta}$ similar a $SmBaFe_2O_{5.6}$ (PDF# 89-8170) [3] sugiriendo que se produce una reacción total entre componentes de cátodo y electrolito.

[1] Z. Shao, S.M Haile, *Nature*, 431 (2004), 170.
[2] Z. Shao, et al., *Progress in Materials Science,* 57 (2012), 804.
[3] P. Karen, P.M. Woodward, *J. Mater Chem,* 9 (1999), 789.

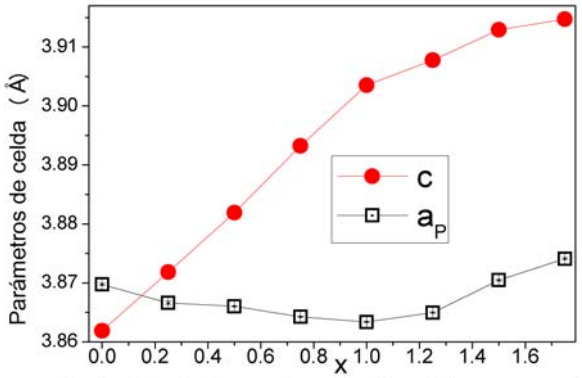
Palabras Clave: IT-SOFC, Estabilidad, BSFC, CDS, Cátodo, Electrolito, Combustión de gel

NUEVOS MATERIALES DE LA SERIE $La_4BaCu_{5-x}M_xO_{13+\delta}$ (M=Fe, Ni). SÍNTESIS, Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Santiago Vázquez [(a, b)*], Leopoldo Suescun [(a)], Mariano Romero[(a, b)], Sebastián Davyt [(a)]

[(a)] *Cyssmat-Lab/Cátedra de Física, DETEMA, Facultad de Química, UdelaR, Montevideo, Uruguay*
[(b)] *Centro NanoMat, Polo Tecnológico de Pando, F. de Química, UdelaR, Pando, Canelones, Uruguay*
[*] *E-mail:* santivazquez@fq.edu.uy

Los óxidos de fórmula $La_4BaCu_5O_{13+\delta}$ deficientes en oxígeno fueron reportados por primera vez por Michel et al. [1] con una estructura tetragonal de grupo espacial P4/m (#83), con una celda unidad (relativa a la de la perovskita, a_P) a ≈ $\sqrt{5}a_P$ =8.644Å, c ≈ a_P=3.867Å. El $La_4BaCu_5O_{13}$ es uno de los materiales que presenta unidades CuO_5 pero no es superconductor aún a 39mK, lo cual es debido al ordenamiento tridimensional de unidades CuO_5 [2]. Anderson et al. [3] ha estudiado la variación de los parámetros estructurales en la substitución de Cu formando la serie $La_4BaCu_{5-x}M_xO_{13+\delta}$ (M= Fe, Co, Ni, Zn) y determinando que por ruta cerámica a 1000°C, el límite de solubilidad de los metales es: x=1(Fe), x=1.1 (Co), x=1.56 (Ni) y x=0.47 (Zn). El $La_4BaCu_{5-x}M_xO_{13+\delta}$ con M=Co, Ni y x=1 fue sintetizado por rutas húmedas con flujo de KOH-NaOH [4] pero no se pudo superar el límite de x=1 (Co) y x=1 (Ni). También se ha sintetizado el $La_4BaCu_5O_{13+\delta}$ por método de combustión nitrato-citrato dando buenos resultados [5]. En nuestro trabajo sintetizamos el material $La_4BaCu_5O_{13+\delta}$ por combustión de gel asistida (CGA) con EDTA como quelante y NH_4NO_3 como oxidante, calcinando las cenizas a 950°C por 5 hs. Calcinaciones a menor temperatura y por el mismo tiempo indican que debajo de 750°C se forman fases como $La_{2-x}Ba_xCuO_4$, CuO y $BaCuO_x$ en equilibrio con $La_4BaCu_5O_{13+\delta}$. A medida que se bajo la temperatura de calcinación se lograron tamaños de partícula menores, lo cual demuestra que el método CGA es apropiado para lograr partículas de mayor relación área/volumen.



Evolución de los parámetros de celda tetragonal $La_{0.8}Ba_{0.2}Cu_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ con x variable y $a_P = a/\sqrt{5}$.

Una vez ajustadas las condiciones de síntesis se realizaron sucesivas sustituciones del Cu por Fe/Ni superando los límites de solubilidad reportados [3] y extendiendo la serie $La_4BaCu_{5-x}M_xO_{13+\delta}$ hasta x=1.5 para el Fe y x=1.25 para el Ni. La figura muestra datos preliminares de la variación de los parámetros con el incremento de Fe. Las muestras se prepararon con el método CGA y se llevaron a 950°C por 5hs. La técnica de síntesis mostró ser reproducible y rápida lo que demuestra que es una excelente herramienta para sintetizar óxidos multicomponentes. Medidas de contenido de oxígeno se realizaron mediante iodometría para determinar la cantidad de vacancias. La determinación de la estructura y el cambio en los parámetros estructurales se hizo por Difracción de Polvo de rayos X utilizando un difractómetro convencional con radiación de Cu*Kα*. La caracterización estructural se hizo mediante una serie de refinamientos usando el método de Rietveld. Los materiales estudiados pueden ser buenos candidatos a cátodos de Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC) porque presentan buena conductividad eléctrica e iónica asociada a la movilidad de las vacancias. Además, la sustitución del Cu por metales como Fe y Ni puede disminuir la energía de activación de la reacción de reducción del oxígeno.

[1] C. Michel, L. Er-Rakho, and B. Raveau, *Mater. Res. Bul.,* 20 (1985), 667.
[2] T. Mamiya *et al.*, *Physica B,* 194–196 (1994), 1523.
[3] P.S. Anderson, C.A. Kirk, J.M.S. Skakle and A.R. West, *J. Solid State Chem.,* 170 (2003), 1.
[4] C. Shivakumara, M.S. Hegde, H.Rajagopal, A. Sequeira, *Mater. Res. Bull.,* 35 (2000), 2063.
[5] C. Shivakumara, *International Scholarly Research Network*, (2011), doi: 10.5402/2011/859385.

Palabras clave: SOFC, Cupratos, Combustión de gel, Difracción de rayos X de polvo

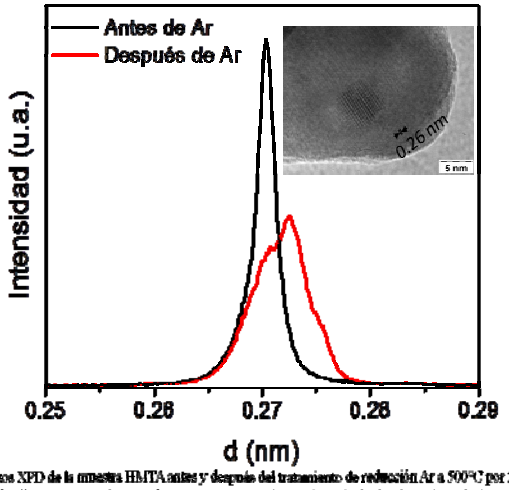
CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ESTADOS DE OXIDADIÓN DE CÁTODOS NANOESTRUCTURADOS DE $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$

Laura Baqué [a)], Analía L. Soldati [(a)], Federico R. Napolitano [(a)], Horacio Troiani[(a)], Leopoldo Suescun [(b)], Adriana C. Serquis [(a)*]

[(a)] *CONICET -Instituto Balseiro- CNEA, Departamento de Caracterización de Materiales, Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500, SC de Bariloche, 8400 Rio Negro, Argentina*
[(b)] *Facultad de Química, Universidad de la República, CC 1157, (11800) Montevideo, Uruguay*
[*]*E-mail:* aserquis@cab.cnea.gov.ar

Los compuestos del sistema $La_xSr_{1-x}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF), de estructura romboédrica R-3c, son una excelente opción para funcionar como cátodos de celdas de combustibles de óxido sólido (SOFC) debido a sus propiedades de conducción mixta (pueden conducir simultáneamente electrones e iones de oxígeno) y actividad catalítica para la reducción de oxígeno [1]. En trabajos previos se ha demostrado que estas propiedades pueden ser optimizadas cuando se utiliza LSCF con tamaños de cristalita submicrométrico [2].

En este trabajo se presenta la caracterización de polvos nanoestructurados de $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ preparados por los métodos químicos de Acetatos y HMTA [2] antes y después de ciclos de oxidación y reducción. Los cambios estructurales se investigaron mediante las técnicas de difracción de rayos X (XPD) (convencional y sincrotrón), difracción de neutrones, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia de absorción de Rayos X (XAS). El contenido de oxígeno fue determinado por termogravimetría. Para esta composición, trabajos reportados en muestras de tamaño micrométrico, indicaron que no debería existir ningún tipo de transformación estructural en los rangos de temperatura (20 - 900°C) y presiones parciales de oxígeno $-5 \leq \text{Log } pO_2 \leq 0$ utilizados [3]. Por lo contrario, en el caso de las partículas nanoestructuradas de LSCF, se observa la aparición de una fase con ordenamiento de vacancias que coexiste con la fase romboédrica. El cambio estructural después del tratamiento en atmósfera reductora se correlaciona con una disminución en los estados de oxidación del Co y del Fe, aunque el Fe permanece cercano al 4+ y el Co a 3+. Después del tratamiento de re-oxidación se recuperan los valores originales del estado de oxidación del sitio B, indicando que este es un proceso reversible. El cambio en el promedio de la valencia del sito B se correlaciona muy bien con el cambio en el contenido de oxígeno δ, observado por termogravimetría.



Datos XPD de la muestra HMTA antes y después del tratamiento de reducción Ar a 500°C por 24 hs. El detalle muestra una imagen de TEM que muestra la coexistencia de dos fases después de la reducción.

[1] Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, *Mat. Res. Bull.*, 23 (1988), 51J.
[2] L. Baqué, A. Caneiro, M.S. Moreno, A. Serquis, *Electrochem. Commun.*, 10 (2008), 1905.
[3] F. Prado, N. Grunbaum, A. Caneiro, A. Manthiram, *Solid State Ionics*, 167 (2004), 147.
[4] L. Baqué, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro (2011).

Palabras clave: cátodos de SOFC, perovskitas LSCF, XPD, XANES

ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X A ALTA TEMPERATURA DE ÓXIDOS (La,Sr)(Ti,Co)$O_{3\pm\delta}$ PARA SU USO SIMULTÁNEO EN CÁTODOS Y ÁNODOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO SIMÉTRICAS

Federico R. Napolitano [a], Diego. G. Lamas [(b)], Analía L. Soldati [(a)], Adriana C. Serquis [(a)]

[(a)] *Instituto Balseiro – Centro Atómico Bariloche y CONICET*
[(b)] *Laboratorio de Caracterización de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Neuquén y CONICET*
[*] *E-mail:* napolitf@ib.cnea.gov.ar

Recientemente, ha surgido una nueva rama de investigación en el campo de las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) a partir del concepto de celdas simétricas (SSOFC), definidas por el empleo del mismo material tanto como ánodo como cátodo [1].

Las perovskitas (La,Sr)TiO_3 y (La,Sr)CoO_3 han sido ampliamente reportadas como material de ánodo y cátodo respectivamente [2-4] pero, hasta la fecha, no han sido reportados trabajos referentes a (La,Sr)(Ti,Co)O_3 en aplicaciones de alta temperatura.

La caracterización estructural de esta familia de compuestos en función del contenido de Co y usando rutas químicas de baja temperatura como método de síntesis ha sido reportada previamente, mostrando que compuestos tipo (La,Sr)TiO_3 presentan una estructura cúbica (Pm-3m) con deficiencia en el sitio A mientras, que al incorporar Co en la estructura, se produce una distorsión romboédrica (R-3c) y a un descenso en la concentración de vacancias en el sitio A [5].

Debido a que las propiedades electrocatalíticas son fuertemente dependientes de dichos parámetros, también es conveniente caracterizar estos compuestos en condiciones de operación de la SSOFC. Por otra parte, ha sido reportado que el rendimiento de las celdas también es dependiente de la micro/nanoestructura de los electrodos [6,7].

En este trabajo se reporta la caracterización estructural de polvos de $La_{0,4}Sr_{0,6}Ti_{1-y}Co_yO_{3\pm\delta}$ ($0\leq y\leq 0,5$) (LSTC) por medio de difracción de rayos X con radiación sincrotrón simulando condiciones de operación como electrodo de SSFOC: 750 °C en atmósferas de 20%O_2/80%N_2 (cátodo) o 5%H_2/95%He (ánodo).

[1] J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martinez, D. Marrero López, P. Núñez, *Nature*, 439 (2006), 568.
[2] O. A. Marina, N. L. Canfield, J. W. Stevenson, *Solid State Ionics*, 149 (2002), 21.
[3] S. Lee, G. Kim, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Journal of the Electrochemical Society*, 155 (2008), B1179.
[4] S. B. Adler, *Chemical Reviews*, 104 (2004), 4791.
[5] F. Napolitano, D. G. Lamas, A. Serquis, Proceeding VI Reunión de AACr (2010). Enviado al International *Journal of Hydrogen Energy* (2012).
[6] F. Napolitano, L. Baqué, S. M. Cho, Q. Su, H. Wang, J. R. Casanova, D. G. Lamas, A. Soldati and A. Serquis, ECS Transactions, 35 (2011), 2379.
[7] M. G. Bellino, J. G. Sacanell, D. G. Lamas, A. G. Leyva and N. E. Walsöe de Reca, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007), 3066.

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CONDUCTORES PROTONICOS $BaCe_{1-x}Pr_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Juan F. Basbus [(a)*], Alberto Caneiro [(b)], Liliana Mogni [(b)]

[(a)] *CNEA-Agencia, Centro Atómico Bariloche, Av Bustillo 9500, CP 8400, S.C de Bariloche, Argentina*
[(b)] *CNEA-CONICET, Centro Atómico Bariloche, Av Bustillo 9500, CP 8400, S.C de Bariloche, Argentina*
[*] *E-Mail:* basbus@cab.cnea.gov.ar

Los ceratos de bario han sido ampliamente estudiados por sus posibles aplicaciones como sensores y membranas permeables a hidrogeno, superficies catalíticas, y electrolitos conductores protónicos para celdas de combustible de oxido solido (PC-SOFC) [1]. Estos óxidos tipo perovskita pueden presentar una amplia variedad de estructuras, cubicas, ortorrómbicas, o romboédricas. En presencia de vapor de agua sufren una reacción de hidratación,

$$H_2O + V_O^{\cdot\cdot} + O_O^{\times} = 2OH_O^{\cdot}$$

la cual les confiere su característica conductividad protónica. Para que exista este tipo de conductividad es necesaria la presencia de vacancias de oxigeno en la estructura. Una característica de este tipo de mecanismo de conducción es la baja energía de activación que permite observar conductividad iónica incluso a temperaturas relativamente bajas (200-400 °C). A pesar de las prometedoras propiedades de estos materiales presentan la desventaja de ser químicamente inestable frente al CO_2, debido a la formación de carbonatos [2] lo cual provoca la degradación de los mismos en las condiciones de operación de las SOFC y membranas de intercambio.

En el intento de mejorar estas características, se dopa el sitio del Ce con elementos de menor valencia, metales de transición y/o tierras raras, de manera de aumentar la conductividad protónica, mediante el incremento de vacancias de O [3] y mejorar la resistencia al CO_2.

En este trabajo, exploramos el efecto del dopado de Pr [4] en la perovskita de composición $BaCe_{1-x}Pr_xO_{3-\delta}$. Los materiales son sintetizados a partir del método de Pechini, seguido por su autocombustión, que permite la formación de la fase a 900 ºC. El efecto de la sustitución parcial de Ce por Pr en las estructuras cristalinas fueron estudiadas por difracción de Rayos-X (XRD) utilizando el método de Rietveld.

[1] H. Iwahara, *Solid State Ionic,* 86-88 (1996), 145.
[2] K. H. Ryu, S. M. Haile, *Solid State Ionics,* 125 (1999), 355.
[3] N. Bonanos, *Solid State Ionics,* 74 (2001), 145.
[4] K. Knight, *Materials Reserch Bulletin,* 30, 3 (1995), 347.

Palabras clave: Conductores Protónicos, Ceratos de Bario, XRD, Estructura

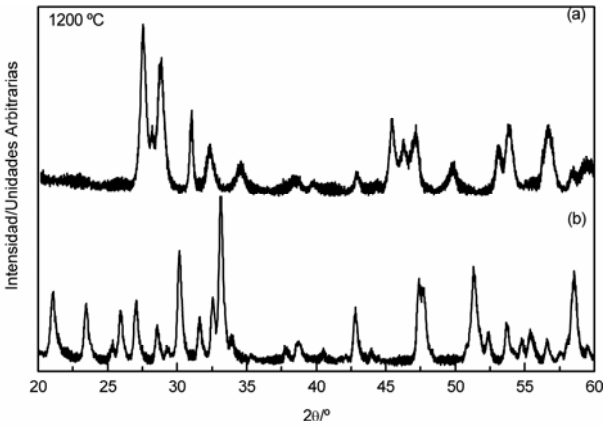
ESTUDIO DE FASES EN EL SISTEMA $CaO-La_2O_3-Nb_2O_5$

María F. Salim [(a)*], Beatriz T. Pierini [(a)], Silvia A. Alconchel [(a)]

[(a)] *Departamento de Química, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOM Santa Fe, Argentina*
[*] *E-mail:* fersalim88@gmail.com

En el sistema $CaO-La_2O_3-Nb_2O_5$ se destacan por sus propiedades los óxidos $LaNbO_4$ y $Ca_2Nb_2O_7$. El ortoniobato de lantano, dopado con Ca^{2+} o Eu^{3+}, toma relevancia debido a su conductividad iónica a alta temperatura para SOFCs y por sus características luminiscentes para LEDs, respectivamente. Mientras que el pironiobato de calcio integra el grupo de materiales ferroeléctricos con la mayor T_c, y tiene interés por sus propiedades fotocatalíticas y ópticas no lineales en la forma de monocristales. Ambos compuestos son además fases precursoras de nuevos oxinitruros complejos de potencial aplicación en celdas electroquímicas y como pigmentos no tóxicos. De acuerdo a su estequiometría se pueden representar por la fórmula general $A_nB_nO_{3n+2}$ o ABO_x (donde A = La o Ca; B = Nb; n = 2 o 4; x = 3n+2) y describir estructuralmente como niobatos relacionados a perovskitas laminares [1]. A su vez, presentan distintas formas polimórficas, cuya estabilización a temperatura ambiente está muy condicionada al método de síntesis. También, debido a su ubicación en el diagrama de fases [2], exhiben una baja tolerancia a pequeñas desviaciones en la composición nominal, lo que dificulta la obtención de fases puras.

En este trabajo se presenta un análisis sistemático de fases en el sistema $CaO-La_2O_3-Nb_2O_5$, incluyendo composiciones ternarias y cuaternarias. Las muestras se prepararon por vía húmeda, evaporando a sequedad soluciones acuosas de composición variable, utilizando nitrato de Ca (II), nitrato de La (III), citrato de Nb (V), alcohol polivinílico y sacarosa. Los sólidos así obtenidos se calcinaron a distintas temperaturas y se analizaron por difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía láser Raman (LRS). Muestras seleccionadas se analizaron además por reflectancia difusa UV-Visible (DRS UV-Vis) y espectroscopía de fluorescencia (FS).



Difractogramas de los óxidos $LaNbO_4$ (a) y $Ca_2Nb_2O_7$ (b)

En las composiciones ternarias (n = 2, x = 4; n = 4, x = 3,5) tratadas a 1200 ºC se aislaron los correspondientes polimorfos de simetría monoclínica, cuya identificación fue corroborada por FTIR y LRS. Ambas estructuras admitieron la incorporación de calcio o lantano en proporciones diferentes. En todos los casos, fue necesario un tratamiento térmico a 800 ºC para la eliminación de carbono residual. Particularmente a esta temperatura de calcinación, se identificó en forma mayoritaria el polimorfo tetragonal del ortoniobato de lantano, incluso en composiciones cuaternarias con altos contenidos de calcio. La retención a temperatura ambiente de esta fase estable a alta temperatura estaría ligada a la obtención de polvos nanocristalinos [3], generados al eliminar la matriz orgánica. Se notaron ligeros cambios en la tonalidad blanca de los sólidos y se corroboró la emisión de luz azul de la fase m-$LaNbO_4$ a 410 nm por absorción de radiación UV a 255 nm.

[1] F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Wiedenmann, *Prog. Solid State Chem.*, 36 (2008), 253.
[2] A. Frolov, A. Evdokimov, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl Transl)*, 32 (1987), 1771.
[3] M. Amsif, D. Marrero-López, J. Ruiz-Morales, S. Savvin, P. Núñez, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32 (2012), 1235.

Palabras clave: $CaO-La_2O_3-Nb_2O_5$, Niobatos, Polimorfos, XRD

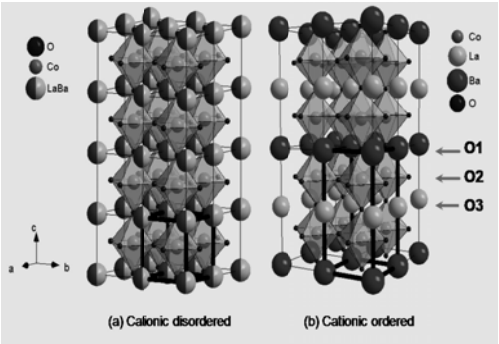
ESTUDIO DEL MECANISMO DE ORDENAMIENTO CATIONICO EN PEROVSKITAS LAMINARES $LaBaCo_2O_{6-\delta}$

Diana Garcés [(a)*], Analía Soldati [(a)], Horacio Troiani [(a)], Liliana Mogni [(a)]

[(a)] *Instituto Balseiro - CNEA - CONICET, Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500, (8400) S.C. de Bariloche, Argentina*

[*] *E-mail*: diana.garces@ib.edu.ar

Las perovskitas laminares $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ (Ln =lantánido) han llamado la atención tanto por sus ricas características electrónicas a baja T (transiciones de spin, ordenamiento de carga y magnetorresistencia gigante [1-2]) como por sus propiedades de conductores mixtos iónico-electrónico a alta temperatura [3-4]. El ordenamiento catiónico se produce al ocupar equitativamente el sitio A de las tradicionales perovskitas (ver Figura 1) con metales A y A´ con radio iónico muy diferentes dando lugar a la formación de capas AO-BO2-A´O-BO2. Esto es lo que pasa por ejemplo cuando A = Ba (r_{Ba+2}=1,61Å) y B= Lantánido (r_{Pr+3}=1,179Å, r_{Nd+3}= 1,27 Å, r_{Sm+3}= 1,24 Å, r_{Gd+3}= 1,107 Å). Sin embargo en el caso del La (r_{La+3}= 1,36) esta diferencia es menor y es posible obtener ajustando las variables de síntesis tanto estructuras con ordenamiento catiónico, $LaBaCo_2O_{6-\delta}$, como sin él, $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ [5].



Con el objetivo de comprender el mecanismo que opera durante el ordenamiento catiónico se estudió de manera sistemática el avance de reacción para la obtención de $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ a partir de un método de química suave denominado acetatos-HMTA [6]. Una vez obtenido el precursor se realizan tratamientos térmicos en atmosfera de Ar a diferentes temperaturas. Estos intermediarios son estudiados con difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). El ajuste de las diagramas de difracción se realiza utilizando el método de Rietveld con el programa Fullprof [7]. En todos los casos se ensayan tanto la estructura cúbica con desorden catiónico (Pm3m) como la estructura tetragonal (P4/mmm) con orden catiónico, ambas acompañadas de un análisis microestructural. El orden/desorden catiónico a escala nanométrica se estudia con HR-TEM observándose que a medida que aumenta la T de síntesis (1150°C) el ordenamiento catiónico se ve favorecido extendiéndose a lo largo de toda la muestra pero que sin embargo un cierto grado de ordenamiento se observa incluso a 900 °C donde por DRX es imposible discernir entre una y otra estructura.

[1] Frontera, C.; Garcia Muñoz, J.L.; LLobet, A.; Mañosa, Ll.; Aranda, M.A.G.; *J. Solid State Chem*., 171 (2003), 349.

[2] Respaud, M.; Frontera, C.; García-Muñoz, J.L.; Aranda, M.Á.G.; Raquet, B.; Broto, J.M.; Rakoto, H.; Goiran, M.; Llobet, A.; Rodríguez-Carvajal, J. , *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys*., 64 (2001), 2144011.

[3] Tarancón, A.; Skinner, S.; Chater, R.; Hernández-Ramírez, F.; Kilner, J., *J. Mater. Chem*., 17 (2007), 3175.

[4] Kim, J.-H.; Mogni, L.; Prado, F.; Caneiro, A.; Alonso, J.A.; Manthiram, A., *J. Electrochem. Soc*., 156 (2009), B1376.

[5] E. Rautama, P. Boullay, A. Kundu, V. Caignaert, V. Pralong, M. Karppinen, and B. Raveau, *Chem. Mater*., 20, (2008), 2742.

[6] Laura Baqué. Tesis doctoral en Ciencias de la Ingeniería. Instituto Balseiro, marzo 2011.

[7] J. Rodríguez-Carvajal, Fullprof: a program for Rietveld Refinement and Profile Matching Analysis of Complex Powder Diffraction Patterns, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS).

Palabras clave: Perovskitas, Ordenamiento catiónico, Química suave, Difracción, TEM

ESTUDIOS POR DIFRACCIÓN Y ABSORCIÓN DE RAYOS X DE COBALTITAS Y COBALTOFERRITAS NANOESTRUCTURADAS PARA CÁTODO DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURA INTERMEDIA

Augusto E. Mejía [(a, b)], Leandro M. Acuña [(a)], María Belén Vigna [(c)], Joaquín Sacanell [(b, d)], Analía L. Soldati [(d, e)], Ana Gabriela Leyva [(b)], Márcia C. A. Fantini [(f)], Diego G. Lamas [(c, d)*]

[(a)] *CINSO (Centro de Investigaciones en Sólidos), UNIDEF-CONICET-CITEDEF, Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires, Argentina*
[(b)] *Departamento de Física de la Materia Condensada, CAC, CNEA, San Martín, Pcia. Buenos Aires, Argentina*
[(c)] *Laboratorio de Caracterización de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Comahue, Neuquén Capital, Pcia. de Neuquén, Argentina*
[(d)] *Investigador de CONICET, Argentina*
[(e)] *CAB, CNEA, San Carlos de Bariloche, Pcia. de Río Negro, Argentina*
[(f)] *Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil*
[*] *E-mail:* diego_german_lamas@yahoo.com.ar

Las celdas de combustible son dispositivos prometedores para la generación limpia y eficiente de energía. Entre ellas, las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs) presentan la ventaja de permitir el uso de distintos combustibles, como hidrógeno e hidrocarburos. Es esperable que el uso de nanomateriales en este tipo de dispositivos, cuya performance está limitada por la reactividad de gases en los electrodos, mejore notablemente sus propiedades, dada su alta relación área/volumen. Sin embargo, sólo hace pocos años ha comenzado a estudiarse la posibilidad de utilizar nanomateriales en esta tecnología por la alta temperatura de operación de los dispositivos. Actualmente varios grupos de investigación están estudiando el uso de nanomateriales en SOFCs de temperatura intermedia (IT-SOFCs), que operan entre 500 y 700°C, ya que en este rango de temperaturas no se produce un crecimiento de grano apreciable. En particular, nuestros grupos de investigación están estudiando las propiedades electroquímicas de cátodos nanoestructurados preparados a partir de nanopolvos y nanotubos de $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ (LSC) y $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (LSCF), materiales que se destacan por ser conductores mixtos de excelentes propiedades electrocatalíticas para la reacción de reducción de oxígeno a temperatura intermedia, encontrando una mejora muy importante en la performance al reducir el tamaño de cristalita [1-3].

En este trabajo se estudió la estructura cristalina, el orden atómico local y los estados de oxidación del Co y del Fe en nanoestructuras de LSC y LSCF para distintas composiciones y morfologías, a fin de relacionar estas características estructurales y químicas con las propiedades electrocatalíticas. Para ello se emplearon las técnicas de difracción de rayos X de polvos (XPD) y espectroscopía de absorción de rayos X, tanto cerca del borde absorción (XANES) como extendida en energía (EXAFS). Estos estudios se realizaron en las líneas XPD, XAFS1 y XAFS2 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, Brasil). En el caso de las técnicas de absorción, XANES y EXAFS, se estudiaron los bordes K del Co y del Fe. Un resultado importante obtenido en este trabajo fue la retención a temperatura ambiente de la fase cúbica en las nanoestructuras de LSC, evitando así la fase romboédrica, de pobres propiedades electroquímicas.

[1] J. Sacanell, A. G. Leyva, M. G. Bellino, Diego G. Lamas, *J. Power Sources,* 195 (2010), 1786.
[2] L. M. Acuña, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, R. O. Fuentes, P. Nuñez, Diego G. Lamas, *J. Power Sources,* 196 (2011), 9276.
[3] L. M. Acuña, Tesis de Doctorado en Cs. Físicas, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 2012.

Palabras clave: Celdas de combustible, SOFCs, Cátodos, Nanomateriales, XPD, XANES, EXAFS

REACCIÓN SINTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE Al_2O_3-SiO_2 COLADAS EN UN CAMPO MAGNÉTICO FUERTE

Gustavo Suárez [a, b, c], Yoshio Sakka [c], María S. Conconi [a, d]*, Nicolás M. Rendtorff [a, b], Esteban F. Aglietti [a, b]

[a] *CETMIC, Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica. Camino Centenario y 506, M. B. Gonnet Buenos Aires, Argentina. CICPBA - CONICET*
[b] *Dpto de Química. Facultad de Cs Exactas, UNLP. 1 y 115 La Plata, Buenos Aires. Argentina*
[c] *Departamento de Materiales Avanzados. NIMS, National Institute for Materials Science 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Japón*
[d] *Facultad de Ingeniería - UNLP, 47 y 115, La Plata, Argentina*
**E-mail:* msconconi@cetmic.unlp.edu.ar

Mediante el control de la microestructura de un material cerámico se puede mejorar notablemente sus propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, de transporte, entre otras. La orientación de los cristales en un cerámico es aleatoria. Un cerámico en el cual los granos (monocristalinos) poseen sus ejes cristalinos alineados se lo conoce como un cerámico texturado. Existen diversas vías de procesamiento de cerámicos texturados: "tape casting", "Hot forging" o crecimiento anisotrópico de cristales a partir de semillas (e.g. wiskers, platelests) [1].

El procesamiento coloidal de partículas finas (incluso nanoscópicas) es una vía de procesamiento que permite en algunos casos el mencionado control. En particular la consolidación de sólidos mediante el colado de suspensiones monocristalinas en un campo magnético lo suficientemente fuerte podría resultar en un material cerámico texturado si la susceptibilidad magnética del material lo permite y el campo es lo suficientemente fuerte ($B \geq 10$ T). Incluso se ha observado que materiales diamagnéticos o paramagnéticos pueden presentar orientación en suspensión acuosa en un campo magnético aunque este efecto sería despreciable si el campo no fuera lo suficientemente grande [1]. La mayoría de los cerámicos obtenidos incrementan el grado de orientación con la sinterización debido a que en esta etapa se logra un crecimiento de granos.

En el presente trabajo se estudiará elaboración de sólidos texturados a partir de partículas orientadas al ser sometidas a tratamiento térmico. Se espera observar no solo la densificación; sino también la evolución de fases cristalinas.

Ya se han logrado orientar granos de alúmina densa sinterizada y orientada [2]. A elevadas temperaturas ($T \geq 1200$ºC) la alúmina reacciona con la sílice para dar mullita, ($3Al_2O_3.2SiO_2$). En este trabajo se realizaron suspensiones con cantidades de alúmina (placas monocristalina; D_{50}=0.2 μm) y sílice coloidal amorfa de tal manera de obtener un composición final de 50% de Alúmina y 50% de mullita. Las suspensiones fueron coladas en moldes de yeso dentro de un campo magnético de 12 Tesla. Se estudió la orientación de los componentes en la muestra en verde y se lo comparo con los sólidos obtenidos fuera del campo magnético. Los cuerpos consolidados fueron sinterizados a distintas temperaturas entre 1100-1600ºC a 5 ºC/min y una meseta de 3 horas. La evolución de la reacción así como la orientación de planos preferenciales se realizó mediante la difracción de rayos X sobre las caras paralelas y perpendiculares a la dirección del campo magnético de los sólidos sinterizados. Se observó que el campo magnético genera una orientación preferencial de planos en la alúmina. La sílice coloidal no se puede observar por DRX. A medida que se eleva la temperatura se observa que a 1300 ºC cristaliza cristobalita desde la sílice amorfa, a 1400ºC aparecen los primeros indicios de mullita que coexiste con cristobalita y alúmina. Finalmente, a partir de 1500ºC deja de existir la fase cristobalita para dar lugar a la composición final de alúmina y mullita (50%-50%) en donde claramente se observa orientación de ambas fases.

[1] Sakka, Y., Suzuki, T.S., *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 113 (2005), 26.
[2] Suzuki, T.S., Ohtsuka, H., Sakka, Y., Hiraga, K., Kitazawa, K, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 47 (2000), 1010.

Palabras clave: Materiales cerámicos, Textura, DRX, Alúmina, Mullita

HACIA EL USO CERÁMICO DE LA CENIZA VOLCÁNICA COMO FUNDENTE SECUNDARIO, EVOLUCIÓN TÉRMICA DE FASES POR DRX-RIETVELD

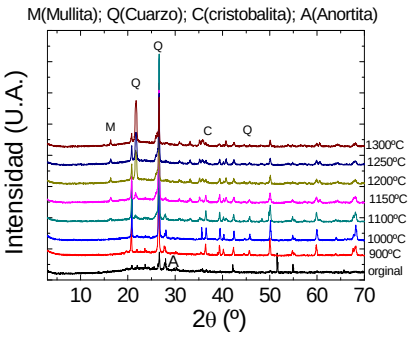
María F. Serra [(a)], María F. Acebedo [(a)], María S. Conconi [(a, c)*], Gustavo Suarez [(a, b)], Esteban F. Aglietti[(a, b)], Nicolás M. Rendtorff[(a, b)*]

[(a)] *CETMIC, Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CIC-CONICET-CCT La Plata) Cno. Centenario y 506 C.C.49 (B1897ZCA) M.B. Gonnet, Argentina*
[(b)] *Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas - UNLP, 47 y 115, La Plata, Argentina*
[(c)] *Facultad de Ingeniería - UNLP, 47 y 115, La Plata, Argentina*
[*] *E-mail:* msconconi@cetmic.unlp.edu.ar; rendtorff@cetmic.unlp.edu.ar

La presencia de numerosos volcanes activos en la zona volcánica sur y los vientos predominantes a estas latitudes desde el O-NO, hacen que frecuentemente gran parte del territorio argentino se vea afectado por las erupciones volcánicas explosivas. Como las cenizas pueden recorrer cientos de kilómetros, no sólo las poblaciones cercanas sufren los efectos en sus actividades económicas sino también otras más distantes. La erupción más reciente del sistema Cordón Caulle (Complejo Volcánico Puyehue-Cordón Caulle, 40°30´S, Chile), comenzada el 4 de Junio de 2011, aún sigue dispersando material sobre Argentina alcanzando incluso la costa Atlántica [1] La ceniza volcánica presenta una composición que consiste en 70-60 % de sílice, 15-20% de alúmina y 6-10% de álcali lo cual demuestra su potencialidad para la industria cerámica. La granulometría de la misma es, en algunos casos de alrededor de los 100 µm o menor, lo cual le permite ser utilizada como materia prima para la industria cerámica sin necesidad de realizar ningún pre-tratamiento de molienda [1].

Elucidar los procesos químicos y físicos que sufren las pastas cerámicas, permite que, con mínimos cambios en las materias primas, se puedan obtener importantes cambios en las propiedades texturales, estructurales y mecánicas, el tratamiento también es una variable que afecta directamente a las propiedades finales [2].

Se aprovecha así, la incorporación de materias primas no tradicionales como alternativa al feldespato en la cerámica triaxial (arcilla- cuarzo – feldespato) brindando la posibilidad de introducirle residuos, y a su vez, fomentar la disminución de la sobrexplotación de yacimientos, racionalizando la extracción de los mismos [2].



El objetivo del presente trabajo es el de elucidar el efecto en la evolución de fases cristalinas de de la sustitución parcial del feldespato por ceniza volcánicas en la cerámica triaxial. Para lo cual se evaluaron y cuantificaron las fases de materiales cerámicos elaborados a partir de mezclas de arcilla (60%), cuarzo (15%), y ceniza (25%). Se cuantificaron las fases cristalinas presentes por difracción de rayos X y la aplicación del método de Rietveld. Los patrones de difracción (figura 1) junto con la cuantificación brindaron información acerca de los cambios de fases cristalinas (y no cristalinas) en función de la temperatura. La herramienta DRX-Rietveld demostró ser una herramienta adecuada para el estudio de materias primas naturales. Las fases observadas se corresponden con la composición química de la ceniza reportada, el álcali aportado por la ceniza no forma ninguno de los minerales, es decir, forma parte de la fase vítrea del cerámico en todo el rango de temperaturas estudiado. Se observa, entonces, que la ceniza se comporta como una frita silico aluminosa sódico-potásica, es decir, un fundente secundario potente con promisorias propiedades.

[1] R. Daga, y col. XI congreso binacional de Materiales SAM/ CONAMET, Rosario (2011).
[2] M.F. Serra y col. XI Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, Neuquén, Argentina (2012).

Palabras clave: Cerámicos, Materias primas no tradicionales, DRX, Método de Rietveld.

CUANTIFICACIÓN DE LA MULLITA PRODUCIDA POR TRATAMIENTO TÉRMICO DE UNA ARCILLA REFRACTARIA POR TRES MÉTODOS BASADOS EN DRX

Angela X. Moreno E.[a, c], María S. Conconi [a, b]*, Alberto N. Scian [a, c]

[a] *CETMIC (Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CICPBA-CONICET- La Plata). Camino Centenario y 506. C.C.49 (B1897ZCA) M.B. Gonnet. Buenos Aire, Argentina*
[b] *Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata, Argentina*
[c] *Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, Argentina*
**E-mail:* msconconi@cetmic.unlp.edu.ar

Las arcillas son minerales silico aluminosos de gran importancia como materia prima industrial. Estas son muy utilizadas y estudiadas en la industria cerámica debido a su transformación térmica hasta su conversión a mullita ($3Al_2O_3.2SiO_2$) y sílice, a alta temperatura.

En el presente trabajo se estudiaron tres métodos de cuantificación de mullita basados en la difracción de rayos X. Los mismos fueron aplicados a muestras de arcilla refractaria de la Rioja – mayoritariamente caolinítica - la cual fue tratada térmicamente a 1500 ºC y a diferentes tiempos (0.25 – 0.50 – 1 – 2 – 3 -5 – 6 – 7 horas).

Se cuantificaron las fases cristalinas presentes y el contenido de fase amorfa en dos de los métodos. En el primer método, se utilizó el método de cuantificación de Rietveld (Fullprof) para las fases cristalinas, mientras que la fase amorfa se determinó por la interpolación de fondos entre una sílice cristalina (cuarzo) y una amorfa (sílice volátil) [1-2] y en el otro, se introdujo la fase vítrea como una sílice con excesivos defectos por tamaño cristalino [2 - 3].

En el tercer método solo se cuantificó el tenor de mullita por comparación de las áreas del pico centrado en 33.2º de 2θ (CuKα1) con el área medida para una mullita sinterizada sintética comercial de alta calidad (90% mullita cristalina).

Los resultados arrojados por los tres métodos fueron contrastados contra el valor máximo de mullita que podría producir la arcilla en estudio de acuerdo a su composición química de SiO_2 y Al_2O_3.

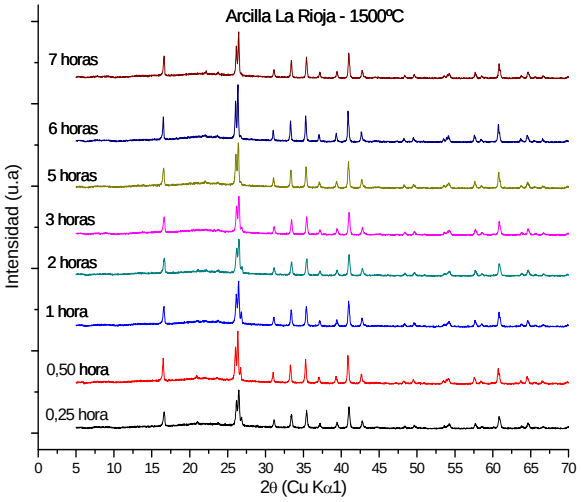


Figura 1. Difractogramas de la arcilla La Rioja tratada térmicamente a 1500 ºC a diferentes tiempos.

[1] S.M. Ohlberg, D.W. Strickler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 45 (1962), 170.
[2] M. S. Conconi, N. M. Rendtorff, E. F. Aglietti, *New Journal of Glass and Ceramics*, 1 (2011), 28.
[3] A Le Bail, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 183 (1995), 39.

Palabras clave: Difracción de Rayos X, Método de Rietveld, Fase no cristalina, Mullita

CUANTIFICACIÓN POR EL MÉTODO DE RIETVELD DE LA MULLITA OBTENIDA POR MEZCLA ESTEQUIOMETRIA DE ALÚMINA CALCINADA Y ARCILLA REFRACTARIA TRATADA ISOTÉRMICAMENTE A 1500ºC

Angela X. Moreno Erazo [(a, c)], María S. Conconi [(a, b)*], Alberto N. Scian [(a, c)]

[(a)] *CETMIC (Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CICPBA-CONICET- La Plata), CaminoCentenario y 506. C.C.4, (B1897ZCA) M.B. Gonnet, Buenos Aires, Argentina*
[(b)] *Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata, Argentina*
[(c)] *Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, Argentina*
[*] *E-mail:* msconconi@cetmic.unlp.edu.ar

La mullita – $3Al_2O_3.2SiO_2$ – es el material refractario silicoaluminoso por excelencia y es usada en diferentes aplicaciones, fundamentalmente en materiales refractarios. El método más conocido de preparación de mullita, son la descomposición térmica de la arcilla ó caolín por reacción de las materias primas durante el proceso de cocción de los mismos. También se puede incorporar alúmina para alcanzar la estequiometría deseada.

En el presente trabajo de investigación se presenta la cuantificación de la fase mullita obtenida a partir de arcilla refractaria y alúmina calcinada, las cuales fueron mezcladas en proporciones estequiométricas, prensadas (100 MPa) y calcinadas a 1500 ºC durante diferentes tiempos (0.25 – 0.50 – 1 – 2 – 3 -5 – 6 – 7 horas) realizándose igual procedimiento para la arcilla sola (La Rioja).

Esto se realizó con el fin de poder separar el porcentaje de mullita primaria procedente de la propia arcilla, y la mullita secundaria producida por la reacción entre alúmina calcinada y la sílice excedente de la arcilla al descomponerse térmicamente.

Para la cuantificación de la arcilla La Rioja se utilizó el método de comparación de las áreas en el pico 33.2º de 2θ (CuKα) con el área medida para una mullita sinterizada sintética comercial de alta calidad (90% mullita cristalina) dado al alto tenor de fase amorfa generada. Para la mezcla arcilla - alúmina, se cuantifico la mullita por el método de Rietveld (Fullprof) [1], incluyendo la fase amorfa como una sílice con excesivos defectos por tamaño cristalino [2]. Los resultados se compararon con la mullita sintética mencionada anteriormente.

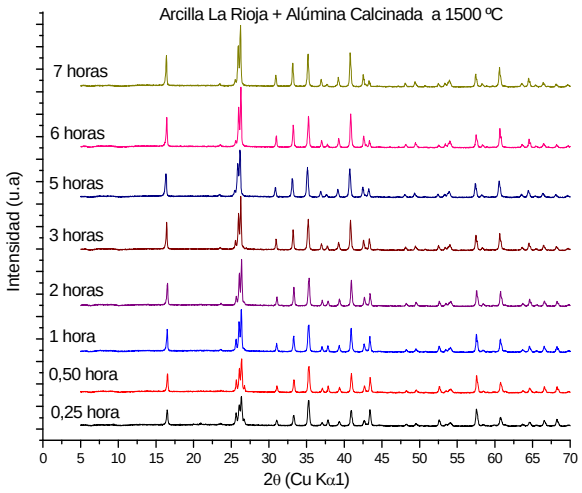


Figura 1. Difractogramas de la arcilla La Rioja tratada térmicamente a 1500 ºC a diferentes tiempos.

[1] R. A.Young. The Rietveld Method (1993), IUCr, Oxford University Press. Oxford.
[2] A Le Bail, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 183 (1995), 39.

Palabras clave: Difracción de rayos X, Método de Rietveld, Fase no cristalina, Mullita

INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO DE LA BIOMINERALIZACIÓN DE CRISTALES DE $CaCO_3$ PRESENTES EN TEJIDOS LEÑOSOS DE PLANTAS DEL DESIERTO DEL OESTE ARGENTINO

Ma. Silvina Lassa [(a, b)*], Fidel A. Roig [(a, c)]

[(a)] *Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis (MEByM), CCT CONICET Mendoza, Av. Adrián Ruiz Leal s/n, M5002IRA Mendoza, Argentina*
[(b)] *Laboratorio de Investigaciones y Servicios Ambientales de Mendoza (LISAMEN), CCT CONICET Mendoza, Av. Adrián Ruiz Leal s/n, M5002IRA Mendoza, Argentina*
[(c)] *Instituto Argentino de Nivología, Glaciología y Ciencias Ambientales (IANIGLA) CCT CONICET Mendoza, Av. Adrián Ruiz Leal s/n, M5002IRA, Mendoza, Argentina*
[*] *E-mail:* slassa@mendoza-conicet.gob.ar

En un trabajo previo [1] se presentó la eficiencia de las técnicas de microscopia electrónica de barrido asociadas al microanálisis por energías dispersivas de rayos X (EDS) en el estudio de los cristales presentes en tejidos leñosos de plantas del desierto del oeste argentino. La trascendencia en la determinación de la presencia de cristales de diferentes especies químicas no sólo radica en la descripción taxonómica de la madera [2], sino que también define su aplicación tecnológica [3]. En una segunda etapa del estudio, se propone la introducción al estudio de la formación de cristales de $CaCO_3$ en el interior de las células de determinados tejidos leñosos. Este proceso se denomina "biomineralización" y no es más que el proceso por el cual los organismos vivos pueden producir sólidos inorgánicos [4].

Por tratase de una precipitación de determinados minerales en un ambiente biológico, el fenómeno de cristalización en células está gobernado por las mismas condiciones fisicoquímicas que rigen la precipitación inorgánica. Así, para que se produzca el depósito de estos minerales es necesario que se cumplan tres requisitos: a) que la solución esté saturada, b) que se formen gérmenes o núcleos de los sólidos y c) que los cristales crezcan. La primera condición es un requisito termodinámico indispensable: sólo si el producto iónico es mayor que el producto de solubilidad, la solución estará saturada y podrá precipitar. Sin embargo, en muchas ocasiones no es suficiente que la solución esté saturada para que se produzca la precipitación, es también necesario que venza la barrera de la energía de activación de la nucleación (ΔG_N). Esta segunda condición se rige por la diferencia entre la energía libre superficial de un agregado o germen (ΔG_I), que es función del área y por la energía libre de los enlaces formados dentro de este germen (ΔG_B), que se relaciona directamente con el volumen. Entonces, podemos resumirlo: $\Delta G_N = -\Delta G_B + \Delta G_I$, donde se requiere de un tamaño crítico (r_c) a partir del cual $\Delta G_B > \Delta G_I$ y el germen puede crecer. En cuanto a la tercera condición, la energía libre del crecimiento de los cristales (ΔG_C) depende en gran medida de la temperatura [4].

Una característica de estos materiales inorgánicos es que siempre contienen una cierta cantidad de materia orgánica. El componente orgánico que más influye en la precipitación son las macromoléculas (polisacáridos, proteínas, etc.) principalmente de estructura fibrosa y se cree que conforman la matriz sobre la que se deposita la fase mineral [4]. Así el objetivo del presente trabajo, es el de estudiar la formación *in vitro* de cristales de $CaCO_3$, empleando soluciones de celulosa y/o de la lignina como matrices de cristalización.

[1] M.S. Lassa, F.A. Roig, VII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía, Centro Atómico de Bariloche e Instituto Balseiro, CNA, San Carlos de Bariloche, Argentina 2011, in press.
[2] C.R Metcalfe and L. Chalk, 1983, Anatomy of the dicotyledons, 2ª ed., Calerdon Press, Oxford, pp. 82-97.
[3] C. Jeffrey, Compositae: Introduction with key to tribes, in Families and Genera of Vascular Plants, vol. VIII, J. W. Kadereit and C. Jeffrey, eds., Springer-Verlag, Berlin 2007, pp 61-87.
[4] F.J.E. Delgado, Caracterización microestructural y cristalográfica de la concha prismatofoliada de Pectinoidea, Anomiodea y Ostreoidea (Pteriomorfia: Bivalvia). Implicaciones Evolutivas, 2006, Tesis doctoral, Universidad de Granada.

Palabras clave: Cristalografía, Biomineralización, Carbonato de Calcio, Polimorfismo

CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE SEPIOLITA PARA PREPARAR FILTROS DE PARTÍCULAS DE HOLLÍN-DIESEL

Fernando E. Tuler, [(a)*], Viviana G. Milt [(a)], Ezequiel D. Banús [(a)], Eduardo E., Miró [(a)]

[(a)] *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL – CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina*
[*] *E-mail:* ftuler@unl.edu.ar

Uno de los principales contaminantes emitidos por los motores diesel es el hollín, siendo los filtros el medio más eficiente para su retención. Estos pueden ser tipo esponjas, que retienen el hollín en función de su porosidad, y monolitos, cuyos extremos son tapados alternadamente de modo que el flujo gaseoso es forzado a atravesar las paredes del mismo [1]. La búsqueda de nuevos materiales para el desarrollo de filtros y que a su vez actúen de soporte adecuado para depositar las fases activas para la combustión de hollín, es un área de gran interés tecnológico actual.

La sepiolita es una arcilla mineral de estructura porosa ($Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4.8H_2O$) constituida por fibras [2]. Este material resulta un potencial candidato para el desarrollo de filtros catalíticos para la eliminación de hollín, habiendo sido utilizado en el desarrollo de catalizadores monolíticos.

Se prepararon los catalizadores de sepiolita en polvo depositando los precursores de óxidos por humedad incipiente, en forma sucesiva o por coimpregnación, agregando gota a gota la solución con la sal de cada metal. En cada paso intermedio se secó a 130ºC para impregnar el próximo metal, así la secuencia fue: $Co(Ac)_2$, $Ba(Ac)_2$ y KNO_3. Para las impregnaciones secesivas, en la etapa intermedia se secó a 130ºC y se volvió a impregnar. Finalmente los polvos fueron calcinados a 400ºC y 600ºC.

Se analizaron por DRX los catalizadores calcinados para determinar los distintos compuestos cristalinos formados. Se utilizó un equipo Shimadzu XD-D1 con monocromador, usando radiación Cu Kα, desde 2θ = 5 a 80°, barriendo a 1°/min. En la Figura 1 se muestran los DRX de los polvos de Co, Ba, K/Sepiolita calcinados a 400ºC, los mismos presentan las siguientes fases: la sepiolita muestra todas las señales de esta estructura, correspondientes al anhídrido junto con otras señales de distintos óxidos que acompañan esta arcilla natural. Con el agregado de Co Ba y K, tanto en forma sucesiva como co-impregnada aparecen las fases cristalinas del Co_3O_4, $BaCO_3$ y KNO_3.

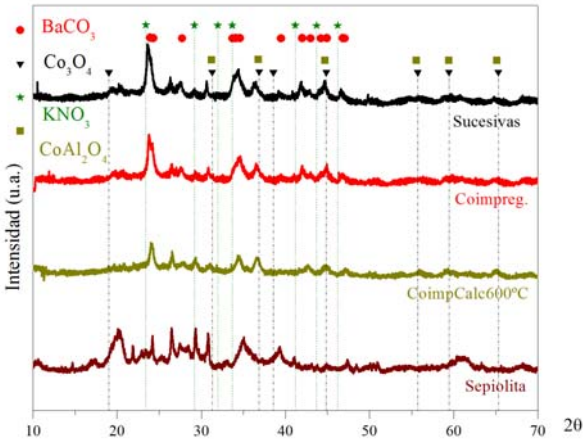


Figura 1. DRX Co, Ba, K/Sep, calcinado a 400ºC.

Para detectar posibles interacciones entre el Co y el Al a levada temperatura, la muestra calcinada a 600ºC se analizó mediante espectroscopia Raman, puesto que por DRX no se pudo distinguir entre las señales correspondientes a Co_3O_4 y a $CoAl_2O_4$. Tampoco mediante esta técnica se evidenció formación de la espinela $CoAl_2O_4$. Sin embargo, las experiencias de oxidación de hollín mostraron desactivación para los catalizadores calcinados a 600°C, lo que estaría de acuerdo con la formación de un óxido mixto que contenga cobalto, y debido a la elevada proporción de Si en la sepiolita, muy probablemente la desactivación sea debida a la formación de un silicato de cobalto. Esta fase se observó claramente al calcinar a mayor temperatura (850°C).

[1] D. Fino, P. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Chem. Eng. Sci.*, 58 (2003), 951.
[2] M. Molina-Sabio, F. Caturla, F. Rodríguez-Reinoso, G.V. Kharitonova, *Microp. Mesop. Mat.*, 47 (2001), 389.

Palabras clave: Sepiolita, Hollín-Diesel, Filtros catalíticos

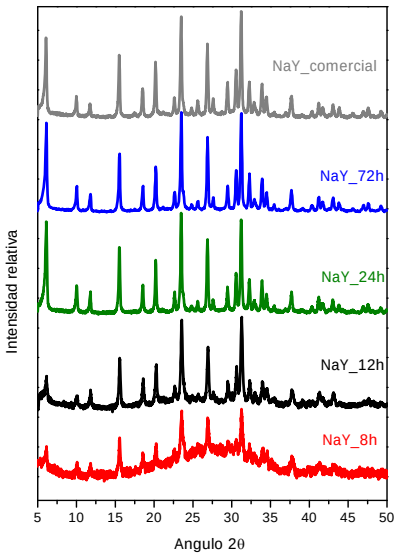
INCORPORACIÓN DE ZEOLITA NaY A PAPELES CERÁMICOS

Sabrina A. Leonardi [(a, b)], Juan P. Cecchini [(a)], Viviana G. Milt [(a)], Miguel A. Zanuttini [(b)]

[(a)] *Instituto de Investigación en Catálisis y Petroquímica, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral – CONICET, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina*
[(b)] *Instituto de Tecnología Celulósica, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina*
[*] *E-mail:* sabrinaleonardi07@hotmail.com

Las mantas fibrosas han recibido atención recientemente en la industria química debido a sus potenciales aplicaciones como medio filtrante estable o como soporte de partículas catalíticas. Un lecho fibroso adecuadamente estructurado puede tener la permeabilidad deseada y resulta adaptable a diferentes geometrías. El alojamiento de partículas activas como catalizadores o adsorbentes, adecuadamente dispersos permite lograr mejoras en la eficiencia y reducir posibles efectos térmicos localizados en relación al uso de partículas en un lecho simple.

Se prepararon papeles cerámicos catalíticos por el método de fabricación de papel mediante la adición de un ligante adecuado a fibras cerámcas (SiO_2 – Al_2O_3) y celulósicas. La retención de las partículas se logró a través del empleo de polielectrolitos. Con el fin de conferirle propiedades catalíticas se incorporó zeolita NaY. Las zeolitas son sólidos microporosos conocidos como tamices moleculares, debido a que poseen una estructura muy regular con canales de dimensiones moleculares. Tienen propiedades como catalizadores, como soportes catalíticos y pueden desarrollarse sobre una amplia variedad de superficies [1]. Encontramos que la zeolita NaY dispersa en la matriz fibrosa es efectiva para la adsorción de tolueno (como molécula representativa de los VOCs) [2]. Con este fin se sintetizó zeolita NaY en polvo a diferentes tiempos de síntesis hidrotérmica: 8, 12, 24 y 72 h, con el fin de estudiar esta variable y su efecto sobre las características cristalinas de la zeolita. Los difractogramas de rayos X, fueron realizados con instrumento Shimadzu modelo XD-D1 equipado con un tubo de rayos X con radiación monocromática CuKα y filtro de Ni, se programó una velocidad de barrido de 1º/min y se trabajó de modo continuo en rango 2θ entre 5 y 50°. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura, donde se incluyó para su comparación el difractograma de la zeolita NaY comercial pudiéndose ver que a mayores tiempos de síntesis, el grado de cristalinidad es mayor, no observándose cambios a partir de las 24 h. Con el equipo de DRX se calculó el tamaño promedio de los cristales y se graficó en función del tiempo de síntesis (no se presenta gráfico), pudiéndose apreciar que a mayor tiempo de síntesis, mayor es el tamaño de los cristales haciéndose asintótico por encima de las 24 h. Para los cálculos de tamaño de cristal se utilizó Si en polvo como patrón y se consideraron los 5 picos más intensos de cada muestra para obtener los valores promedios de tamaño de cristal. Los valores obtenidos fueron de 80 Å, 470 Å, 850 Å, 870 Å, para 8, 12, 24 y 72 h respectivamente.



Síntesis hidrotermal de Zeolita NaY

A través de microscopía electrónica de barrido se pudo observar que las partículas de zeolita NaY quedan adheridas a las fibras cerámicas luego de una calcinación a 650º C, donde se eliminan las fibras celulósicas y se sinteriza el ligante. Así se obtuvieron papeles cerámicos catalíticos, donde la zeolita incorporada al papel cerámico mantuvo la actividad catalítica de la muestra en polvo.

[1] M.A. Urbiztondo, E. Valera, T. Trifonov, R. Alcubilla, S. Irusta, M.P. Pina, A. Rodriguez, J. Santamaría, *Journal of Catalysis*, 250 (2007), 190.

[2] J. P. Cecchini, R.M. Serra, C.M. Barrientos, M.A. Ulla, M.V. Galván, V. G. Milt, *Microporous and Mesoporous*, 145 (2011), 51.

Palabras clave: Zeolita NaY, Fibras cerámicas, Sólidos microporosos, Síntesis hidrotérmica

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROXIAPATITAS SEMI-CRISTALINAS

Leila B. Romero [(a)*], Adriana Ricaurte [(a)], Ángel Di Giandomenico [(b)], Ignacio Rintoul [(a)]

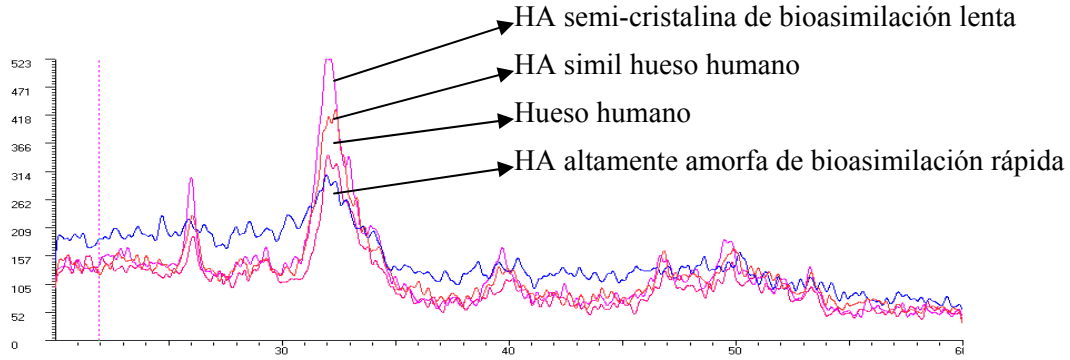
[(a)] *Laboratorio de Química Fina, INTEC UNL-CONICET.PTLC Colectora Ruta Nac. 168, CP 3000 Santa Fe, Argentina*

[(b)] *SECEGRIN CCT CONICET Santa Fe, Güemes 3450, CP3000 Santa Fe, Argentina*

[*] *E-mail:* romero.leila@hotmail.com

Las fracturas óseas son la mayor causa de discapacidad con alta probabilidad de muerte en el mundo. Son responsables de enormes gastos en los sistemas de salud y la inactividad física inducida por fracturas usualmente complica el estado de salud de pacientes hipertensos, con enfermedades cardíacas y cerebrovasculares, sarcopenia, diabetes mellitus, colesterol, cáncer de colon y recto, entre otros. [1] El desarrollo de materiales para fijación y restauración de huesos está considerado como uno de los avances más significativos en la mejora de la calidad de vida de las personas afectadas y en la reducción del gasto en los sistemas de salud. [2] Los materiales basados en hidroxiapatitas (HA) capturaron el interés científico y constituyen uno de los campos más activos de investigación en ingeniería de tejidos duros. Se busca que estos materiales puedan ser moldeados, esculpidos, fijados y endurecidos in-situ durante cirugías para proporcionar una adaptación íntima a los contornos y relieves de la superficie de los tejidos duros, que el material resultante sea rápidamente osteo-integrado, contribuya con los componentes claves para el crecimiento del hueso natural y permita la recuperación de la funcionalidad biomecánica del hueso afectado en forma casi inmediata. [3] Las HA se pueden obtener por vía de síntesis inorgánica o a partir de huesos bovinos o porcinos. La vía de síntesis inorgánica ofrece las ventajas de mayor reproducibilidad de resultados, procesos simples, controlables y con menores costos de producción que la vía por huesos animales. Pero las HA obtenidas por vía inorgánica presentan bioasimilación reducida por resultar altamente cristalinas.

Este trabajo trata la síntesis y caracterización de hidroxiapatitas semi-cristalinas. Se busca controlar el grado de cristalinidad de las HA mediante la formulación del medio de síntesis y las condiciones de cristalización por precipitación de las HA. Se precipitó una solución al 0.25 M de $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ en $(NH_4)_2HPO_4$ al 30% en medio acuoso a 30°C variando el pH entre 7.5 y 10,5. Las muestras logradas fueron finamente molidas y sometidas a un estudio químico y cristalográfico mediante la técnica de difracción de rayos X. Los espectros de difracción de rayos X se obtuvieron utilizando un instrumento marca Seifert, modelo JSO Debyeflex 2002. Los resultados fueron comparados con los resultantes de hueso femoral humano de un adulto masculino sano fallecido en febrero de 2012. Se detallará la influencia de distintos cationes en las bases compensadoras de pH durante el proceso de precipitación en la amorficidad de la HA obtenida.



DRX de HA sintéticas y hueso humano

[1] Keep fit for life: meeting the nutritional needs of older persons. World Health Organization Report: 2002.

[2] Biomaterials Science: an introduction to materials in medicine. Ratner et al., Eds. Academic Press, London 1996.

[3] Korkusuz P et al. In Biomaterials in orthopedics. Yaszemski et al., Eds. Marcel Dekker, New York 2004.

Palabras clave: Huesos, Fractura, Amorfismo, Hidroxiapatita

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES SUPERCONDUCTORAS DE LA FAMILIA DE LOS CALCOGENUROS DE HIERRO DOPADOS CON AZUFRE

Maricel G. Rodríguez [(a)*], Griselda I. Polla [(b)], Carlos E. Acha [(c)]

[(a)] *Departamento de Física, Facultad de Ciencias y Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina*
[(b)] *Grupo de Materia Condensada, CAC-CNEA, San Martín, Prov. Buenos Aires, Argentina*
[(c)] *Departamento de Física, Facultad de Ciencias y Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina*
[*] *E-mail:* maricel@df.uba.ar

Recientemente [1], se ha encontrado que al dopar un óxido nitrogenoide de hierro ("iron pnictide") de fórmula ReFeAsO (Re: tierras raras) tanto con huecos como con agujeros gracias a reemplazar parcialmente el oxígeno [2] o la tierra rara, presenta un estado superconductor con temperaturas entre 40 K y 55 K y campos críticos del orden de los 65 T a 4 K [3]. De esta manera, estos compuestos conforman una nueva clase de superconductores de alta temperatura crítica (T_c). Estudios adicionales mostraron la existencia de otras familias de nitrogenoides de hierro superconductores, como $AeFe_2As_2$ (Ae: Ca, Sr, Ba) y AFeAs (A: Li, Na) y de una nueva familia llamada calcogenuros de hierro ("iron chalcogenide"), dado por el compuesto $FeTe_{1-x}Se_x$ [4].

Los compuestos de fórmula $FeTe_{1-x}Se_x$ tienen la estructura más sencilla entre los superconductores basados en hierro, debido a que está compuesto sólo por capas de Fe y Se/Te con una estructura del tipo anti-PbO (grupo espacial *P*4/*nmm*).

Dada su sencillez estructural, se eligió a la familia $FeTe_{1-x}Se_x$ para doparla con azufre, con el fin de deformar la estructura (el azufre tiene un radio iónico mucho menor que el teluro y el selenio) y estudiar cuáles son los parámetros relevantes para favorecer la aparición del estado superconductor.

Se realizaron los compuestos cerámicos $FeTe_{1-x-y}Se_xS_y$. A partir de la elección de valores de "x" y de "y" se obtuvieron una familia de siete compuestos dados por x = 0, 0.1, 0.25, 0.3, 0.4, 0.45 y 0.5. Las síntesis se realizaron con la técnica de reacción en estado sólido y aplicando tratamientos térmicos adicionales. Las muestras se caracterizaron mediante difracción de Rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de rayos por energía dispersiva (EDAX) y el estudio del estado superconductor mediante un magnetómetro del tipo SQUID.

Los resultados obtenidos indican que se obtuvieron muestras monofásicas con un contenido de impurezas menor al 5%. Se observó, también, una coexistencia del estado superconductor y ferromagnético a bajas temperaturas y una transición magnética alrededor de los 130 K, que podría llegar a ser consistente con una transición antiferromagnética o una transición estructural del tipo Verwey, como la que se observa en la magnetita (Fe_3O_4). Además, se realizó un estudio de los parámetros estructurales y se propuso un modelo empírico que correlaciona la temperatura crítica con dichos parámetros.

[1] X. H. Chen et al, *Nature*, 453 (2008), 761.
[2] Ren, Zhi-An, *EPL Europhysics Letters*, 83 (2008), 17002.
[3] F. Hunte et al, *Nature*, 453 (2008), 903.
[4] F. Hsu et al, *Proc.Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 105 (2008), 14262.

Palabras clave: Calcogenuros, Superconductores, Caracterización estructural

FUNCIONALIZACION Y PURIFICACION DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MULTIPLE (MWNT)

Ana P. Cabello [(a)*], Lucia Santiago [(a)], Débora L. Manuale [(a)], Jorge H. Sepúlveda [(a)]

[(a)] *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química (FIQ), Universidad Nacional del Litoral (UNL), Santiago del Estero 2654, Santa Fe, 3000, Argentina*
[*] *E-mail:* anapaulacabello@hotmail.com

Materiales basados en carbón como ser los nanotubos han recibido mucha atención debido a sus propiedades electrónicas singulares, porosidad modificable y únicos en poseer propiedades sp, sp^2, sp^3 [1]. No obstante los nanotubos de carbono (MWNT) sin importar el método de su síntesis son aun materiales de grado técnicos ya que su pureza es alrededor del 95% o menor. También la mayoría de los autores coinciden en señalar que sus poros están cerrados en sus extremos [2].

Los MWNT fueron purificados suspendiéndolos tal como fueron recibidos por los fabricantes (ARKEMA) en una solución 3M de HNO_3 durante 10 h en reflujo, después fue lavado hasta pH neutro con agua desionizada. Este MWNT tratado con ácido nítrico fue analizado por oxidación a temperatura programada [3]. El perfil de oxidación mostró un solo pico indicando que un solo tipo de carbón estaba presente, y en el material original también se observó un solo pico, pero más ancho, posiblemente debido al carbono amorfo presente y a menor temperatura por la presencia del metal que permanece ocluido de su síntesis (Hierro).

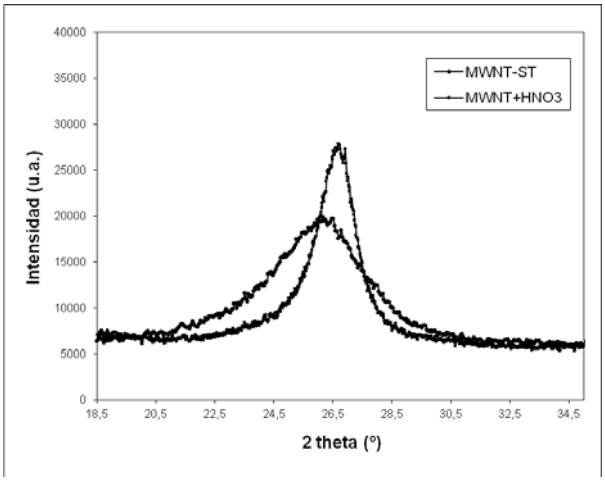


Figura 1. Patrón de difracción de rayos X de MWNT.

En la Figura 1 se muestra el difractograma de rayos –X en polvo (Cu, K α, λ = 0.1545 nm) del MWNT-ST, sin tratar y el tratado con ácido nítrico. El pico que es posible observar es al plano de reflección 002 correspondiente al grafito hexagonal a 2θ=26.5°. El pico del material purificado es mucho más agudo y con mayor proximidad a 26.5°. Ningún pico correspondiente a la impureza metálica (Fe) fue observado en las muestras. Con este tratamiento ácido la superficie del carbón ha sido oxidada con diferentes grupos que contienen oxigeno, como ser MWNT-COOH. El reemplazo de los grupos carboxilos por grupos sulfúricos puede ser posible:

$$\text{MWNT-COOH} + H_2SO_4 \rightarrow \text{MWNT-CO-}SO_3H$$

Este MWNT con grupos sulfónicos fue cuantificado mediante un tratamiento ácido base; obteniéndose sólidos basado en nanotubos de carbono con una capacidad ácida equivalente a una resina tipo Amberlite, esto es 5 milieq. H^+/g.

[1] J. Janaun, N. Ellis, *Appl. Catal. A*: Gral, 394 (2011), 25.
[2] D. Ugarte, T. Stockli, J.Bonard, A. Chatelain, W. de Heer, *Appl. Phys. A*, (1998), 101.
[3] F. Pompeo, D. Resasco, *NanoLetters*, (2002), 369.

Palabras clave: MWNT, Funcionalización, Purificación

NANOPARTÍCULAS DE Ag_2O y Ag° DEPOSITADAS SOBRE EL SUSTRATO MESOPOROSO AlMCM-41

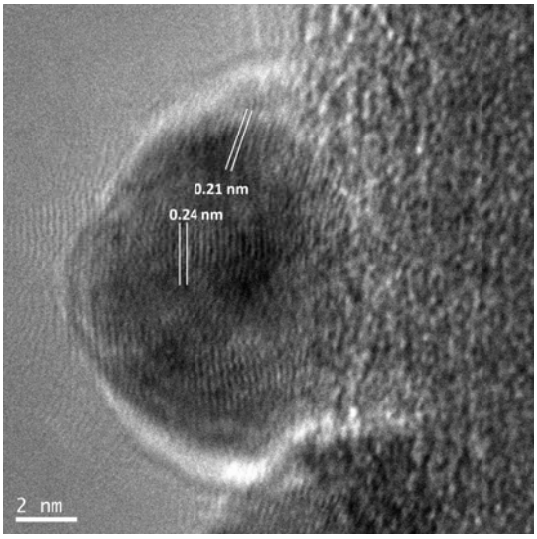
Soledad G. Aspromonte [(a)*], Eduardo E. Miró [(a)], Alicia V. Boix [(a)]

[(a)] *Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOM Santa Fe, Argentina*

[*] *E-mail:* saspromonte@fiq.unl.edu.ar

Mediante el método de sol-gel se sintetizó el soporte mesoporoso AlMCM-41 con morfología esférica y diámetros entre 200 y 600 nm. Para ello, se utilizó TEOS como fuente de silicio, CTMABr como surfactante y aluminato de sodio como fuente de aluminio, en cantidad necesaria para obtener una relación Si/Al = 20. El sólido mostró una estructura hexagonal, con un área superficial próxima a 800 $m^2 \cdot g^{-1}$ y un tamaño promedio de poro de 4,6 nm. Luego, se realizó la incorporación de Ag mediante impregnación a humedad incipiente empleando una solución de nitrato de plata. El contenido metálico incorporado fue de 2 % p/p. Todas las muestras preparadas fueron calcinadas en flujo de aire a 550 °C.

Mediante difracción de rayos X a bajos ángulos (SAXS), se observó el ordenamiento hexagonal de los poros [1]. Esta técnica se aplica habitualmente para determinar la presencia de fases cristalinas. En el caso de materiales mesoporosos, la disposición regular de los poros produce reflexiones que se manifiestan como señales a bajos ángulos de difracción. El difractograma obtenido para soporte AlMCM-41presenta tres señales de difracción, una de mayor intensidad (2θ=2,4°) que se atribuye al plano (1 0 0) y dos de menor intensidad a 4,2 y 5°, correspondientes a las difracciones de los planos (1 1 0) y (2 0 0). La incorporación de 2 % Ag provoca la disminución de la intensidad y corrimiento del máximo valor de 2θ desde 2,4 a 2,6°, como consecuencia del una pérdida del ordenamiento hexagonal original.



Micrografía TEM de la muestra AgAlMCM-41.

A través de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) se detectó la distribución uniforme y homogénea de nanopartículas esféricas sobre la superficie de las esferas mesoporosas del soporte, con un diámetro promedio entre 20 y 30 nm.

Por otra parte, mediante Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), fue posible medir la distancia interplanar de los planos cristalinos de las nanopartículas exteriores, que se compararon con los valores teóricos. De este modo, las distancias medidas de 0,24 y 0,21 nm, corresponden a los planos (1 1 1) y (2 0 0) de la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) de la plata metálica [2, 3].

La presencia de especies Ag_2O en AlMCM-41 fue confirmada a través de las técnicas de Reducción a Temperatura Programada (TPR) y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Estos materiales son usados en la eliminación de contaminantes gaseosos.

[1] W. Gac, A. Derylo-Marczewskab, S. Pasieczna-Patkowska, N. Popivnyak, G. Zukocinski, *J.Mol. Mater.A: Chem.*, 268 (2007), 15.

[2] S. M. Magaña, P. Quintana, D. H. Aguilar, J. A. Toledo, C. Ángeles-Chávez, M. A. Cortés, L. León, Y. Freile-Pelegrín, T. López, R. M. Torres-Sánchez, *J. Mol. Catal. A: Chem.,* 281 (2008), 192.

[3] N. Bogdanchikova, F. C. Meunier, M. Avalos-Borja, J. P. Breen, A. Pestryakov, *Appl. Catal. B: Env.,* 36 (2002), 287.

Palabras clave: TEM, Plata, Sol-gel, SAXS

KINETIC OF GROWTH AND LIQUID-SOLID/SOLID-LIQUID TRANSITIONS OF Pb NANOPARTICLES EMBEDDED IN A $PbO-B_2O_3-SnO_2$ GLASS

Andreia Gorgeski [(a)], Giuliana Pavaneli [(b)], Guinther Kellermann [(a)], Aldo Craievich [(c)*]

[(a)] *Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, Brasil*
[(b)] *Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, Brasil*
[(c)] *Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, Brasil*
**E-mail:* craievich@if.usp.br

A precursor glass was prepared by melting fine grained B_2O_3, PbO and SnO powders at 780°C. SnO was added in order to chemically reduce a fraction of PbO groups thus yielding Pb atoms and SnO_2. The homogeneous melt was then fast quenched down to room temperature. As a result we have obtained homogeneous glass thin plates - transparent to the visible light - with thicknesses ranging from 60 μm to 90 μm. The obtained thin plates were expected to be homogeneous and supersaturated solid solutions of dispersed Pb atoms embedded in the $55PbO-45B_2O_3$ based glass matrix.

In order to promote the formation of Pb NPs by up-hill diffusion of Pb atoms, the studied glass thin plates were submitted to isothermal annealing processes at different temperatures ranging from 360 °C up to 460°C. These annealing processes were performed using a high temperature chamber that allowed for in situ SAXS measurements during the isothermal growth of Pb NPs. Notice that the selected annealing temperatures are higher than the melting temperature of bulk Pb (T_m=327.5°C) so as the Pb NPs to be formed and detected by SAXS were expected to be nanodroplets in liquid state.

The analysis of TEM images of glass samples in which Pb NPs were already formed demonstrated that they are approximately spherical and exhibit a narrow radius dispersion. In situ SAXS measurements were conducted in order to determine the time dependence of the average radius and radius dispersion of Pb NPs subjected to isothermal annealing processes. These measurements were performed using the SAXS1 beam line of the Brazilian National Synchrotron Light Laboratory (LNLS), which provided a pin-hole collimated 11.5 keV photon beam. Except at very small values of the scattering vector q, for samples before isothermal annealing, a weak and nearly constant SAXS intensity was detected. This result suggested the absence, or the presence of a very small number, of Pb NPs in the as-quenched glass.

On the other hand, a progressively increasing SAXS intensity over a wide q-range was observed during isothermal annealing processes within the 360-460°C temperature range, which was associated to the formation and further growth of Pb nanodroplets. Our analysis of the SAXS curves corresponding to long periods of thermal annealing demonstrated that the distribution functions of Pb nanoparticle radii are in reasonable agreement with the theoretical function predicted by Lifshitz-Slyosov and Wagner (LSW theory) describing the kinetics of growth of spherical precipitates governed by coarsening.

We conducted an additional SAXS study of several glass samples containing Pb NPs with different average radii at varying temperatures below the temperature range of isothermal annealing mentioned before. Within this new range of rather low temperatures, the diffusion of Pb atoms through the glass is expected to be negligible and, consequently, it does not induce any significant change in the size and shape of the NPs. A set of SAXS curves were determined for each sample during a warming process up to a temperature just above the melting temperature of bulk Pb and another set during a further cooling down to room temperature. From the observed slight variations in shape of the SAXS intensity curves either at the solid-to-liquid (on heating) and at the liquid-to-solid (on cooling) transitions, we were able to determine the melting and freezing temperatures of Pb NPs. The analysis of our SAXS results indicated that Pb nanocrystals with average radius equal to 10.2 nm and 17.4 nm melt at 321°C and 323°C, respectively, these temperatures being lower than that of bulk Pb (T_m=327.5°C). We have also established that liquid Pb nanodroplets exhibit a strong undercooling effect, i.e. they remain in liquid state as much as 200°C below the melting temperature of bulk Pb.

Keywords: Pb nanoparticles, SAXS, Melting, Freezing, Coarsening

EVALUACIÓN DE LA CANTIDAD DE AUSTENITA RETENIDA Y DEL CONTENIDO DE CARBONO INTERSITICIAL EN LA FASE MARTENSITA DE UN ACERO TEMPLADO Y REVENIDO

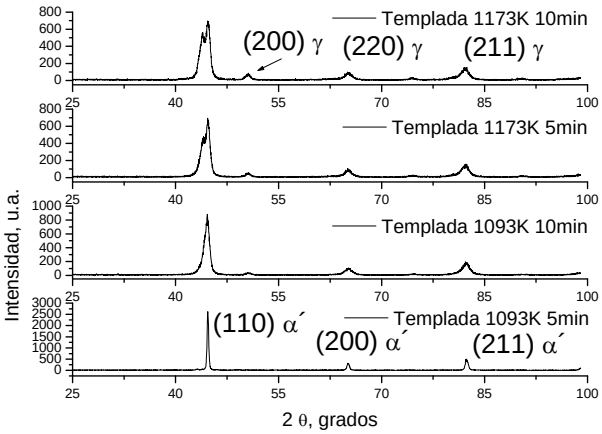
John J. Hoyos [(a)*], Juan M. Vélez [(b)], Ada A. Ghilarducci [(a)]

[(a)] *Instituto Balseiro-Universidad Nacional de Cuyo, Conicet, División de Física de Metales-Gerencia Física-CNEA, Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500, CP 8400, Bariloche, Río Negro, Argentina*
[(b)] *Grupo de Ciencia y Tecnología de los Materiales. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Colombia*
[*] *E-mail:* quinteros@cab.cnea.gov.ar

El incremento de la temperatura y el tiempo de austenización afecta la microestructura y las propiedades mecánicas del acero al carbono durante el temple y el revenido. Cuando la intensidad de la austenización es mayor el tamaño de grano austenítico y la disolución de carburos aumentan, por tanto la temperatura de inicio de transformación martensítica y la cantidad de austenita retenida se incrementan, mientras la cinética de las transformaciones difusivas disminuye [1, 2, 3].

En este trabajo, se estudian los efectos de la temperatura y el tiempo de austenización, en la evolución de la microestructura durante el temple y el revenido. El acero al carbono, con 0.71%, en peso de carbono, se templa en cuatro condiciones diferentes, calentándolo a temperaturas de austenización de 1093K y 1173K, con tiempos de sostenimiento de 5 y 10 minutos. Luego, se realizan revenidos a 373, 573 y 773K durante 10 minutos y a 573K durante 20 horas, para cada uno de los estados de temple.

Los difractogramas se realizan a temperatura ambiente, variando el ángulo de incidencia desde 20º hasta 99º, con una corriente de 30 mA y un voltaje de 40 KV. Se emplea una radiación CuKα, con longitud de onda $\lambda = 1.542 * 10^{-10}$ m. A partir de los difractogramas, se determinan las fases presentes, se calcula el contenido de carbono intersticial y se realiza una evaluación cualitativa de la densidad de dislocaciones mediante el método de Williamson – Hall.



En los aceros templados, el aumento de la temperatura y el tiempo de austenización incrementan el contenido de carbono intersticial de la martensita α´, lo cual se manifiesta como un ensanchamiento del pico (110). Sin embargo, también aumenta la cantidad de austenita retenida γ y disminuye la cantidad de martensita, lo cual se manifiesta por las alturas relativas de los picos de martensita y austenita.

En los aceros revenidos, los cambios microestructurales dependen de las cantidades relativas de martensita y austenita. A medida que aumenta la cantidad relativa de martensita mayor es el efecto del revenido.

[1] A. García, C. Capdevila, F. Caballero, C. García de Andrés, *Scripta Materialia,* 58 (2008) 134.
[2] S. Lee, Y. Lee, *Materials and Design,* 29 (2008) 1840.
[3] S. Lee, Y. Lee, *Scripta* Materialia, 59 (2008) 87.

Palabras clave: Cristalografía, Acero, Temple, Revenido

EFECTOS SOBRE LOS PARÁMETROS DE CELDA EN ESTRUCTURAS AB_5 POR LA SUSTITUCIÓN DE ELEMENTOS TIPO A Ó B

Sergio A. Obregón [a, b, c]*, Julio Andrade Gamboa[a, c], Marcelo R. Esquivel[a, c, d]

[a] *Centro Atómico Bariloche, CNEA, Bustillo km. 9.5, Bariloche, Argentina*
[b] *Instituto Balseiro, UNCu, Bustillo km. 9,5, Bariloche, Argentina*
[c] *CRUB, UNCo, Quintral 1250, Bariloche, Argentina*
[d] *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina*
**Email:* obregon@cab.cnea.gov.ar

Entre los materiales aplicables a la tecnología del hidrógeno la familia AB_5 (estructura tipo $CaCu_5$), dadas sus propiedades termodinámicas de sorción de hidrógeno, resultan aptos para diferentes aplicaciones, tales como compresión térmica de hidrogeno (CTH) [1].

El desarrollo de estos materiales se ha centrado en la obtención de intermetálicos multisustituidos en las identidades A y B. Las sustituciones isomorfas en la estructura AB_5 producen variaciones en los parámetros termodinámicos de sorción de hidrógeno (presión de equilibrio relativa a la curva presión-composición-temperatura (PCT)). El diseño y posterior síntesis de estos intermetálicos requiere de técnicas de caracterización que permitan conocer, tanto la composición final del material obtenido (con énfasis en el contenido de AB_5), como también la estequiometria final de los mismos. Esto permite analizar la calidad y características de las curvas PCT con el fin de determinar los rangos de utilidad porcentual en masa ($U_{\%m}$) y la relación de compresión (R_C). El uso de técnicas elementales de análisis presenta limitaciones para la determinación de la composición, dado el carácter global del análisis. Por tal motivo, se desarrolló previamente un modelo cristalográfico-sustitucional de esferas rígidas [2], que relaciona los radios atómicos con los parámetros de celda. Éste permitió determinar la cantidad de sustituyente incorporado en la identidad B de la estructura, en función de los valores medidos de los parámetros de celda.

En este trabajo, se estudiaron intermetálicos de composición $LaNi_{5-x}Al_x$ [3], $MmNi_{5-x}Al_x$ [2], $LmNi_{5-x}Al_x$ [4] (Mm, y Lm representan aleaciones de lantánidos), para diferentes contenidos de Al. Los mismos fueron analizados por difracción de rayos X de polvos (DRX). Los difractogramas de las muestras $MmNi_{5-x}Al_x$ fueron refinados mediante el método de Rietveld utilizando el programa FullProof. Se obtuvieron los parámetros de celda y los contenidos (porcentajes en masa) de las fases presentes (AB_5, A_7B_3, Ni).

Con el fin de determinar también el contenido de los sustituyentes en las identidades A, se extendió el modelo cristalográfico mencionado [2] para dar cuenta de las variaciones de los parámetros de celda con sustituciones de A. El mismo fue aplicado para calcular el grado de sustitución en A en las muestras $MmNi_{5-x}Al_x$ y $LmNi_{5-x}Al_x$. Estos resultados se presentan en la tabla 1 comparándose con los análisis obtenidos por espectroscopia dispersiva en energías (EDE) [2-4].

EDE	Modelo
$La_{0.67}Ce_{0.19}Nd_{0.08}Pr_{0.06}Ni_5$	$La_{0.79}(Ce,N,dPr)_{0.21}Ni_5$
$La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}Ni_5$	$La_{0.25}(Ce,Nd,Pr)_{0.75}Ni_5$
$LaNi_{4.7}Al_{0.3}$	$LaNi_{4.8}Al_{0.2}$

Tabla 1: Contenidos de sustituyente

Este estudio contribuirá al desarrollo de materiales aptos para utilizarse en CTH.

[1] Dehouche Z, Grimard N, Laurencelle F, Goyette J, Bose TK., *J Alloys Compd.*, 399 (2005), 224.
[2] Obregón S.A., Andrade Gamboa J.J., Esquivel M.R., VII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía, Centro Atómico Bariloche, Bariloche, Argentina, 2011, p 25.
[3] Cerón-Hurtado N M, Esquivel M R; *Int J Hydrogen Energy*, 37 (2012), 10376.
[4] Talagañis B.A., Esquivel M.R., Meyer G., *Int J Hydrogen Energy*, 34 (2009), 2062.

Palabras clave: AB_5, Hidrógeno, Compresión térmica

PHASE SEPARATION IN $Cu_{90}Co_{10}$ ALLOYS PROCESSED BY TWIN ROLLER MELT SPINNING

Henry Núñez Coavas [(a)*], Gabriela Pozo López [(a, b)], Silvia E. Urreta [(a)], Luis M. Fabietti [(a, b)]

[(a)] *Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina*
[(b)] *IFEG-CONICET, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina*
[*] *E-mail:* hncfis@gmail.com

$Cu_{1-x}Co_x$ alloys processed by single roller melt spinning and further heat treated in the range 400–973 K exhibit giant magnetoresistance (GMR). In the as-quenched samples Co is present in two main structural components [1, 2]: small, irregular, strained Co particles and within a spinodal like composition modulated CuCo alloy; this concentration profile splits the alloy in two parts with distinctly different properties. One part is a ferromagnetic soft alloy and the other one is a paramagnetic alloy with a blocking temperature below 4.2 K. This structure has a 40-60 nm modulation period and develops along the crystalline directions of each grain.

In this work are studied the phase separation and the resulting nanostructures in twin rolled melt-spun $Cu_{90}Co_{10}$ ribbons, both, in the as cast state and after 1 h at 823 K. This solidification technique allows to impose a symmetric heat extraction geometry leading to more homogeneous nanostructures; with this procedure $Cu_{90}Co_{10}$ alloys exhibit GMR effects even in the as cast condition [3]. The microstructures obtained at tangential wheel speeds between 5 and 40 m/s, are characterized using x ray diffraction techniques and magnetic measurements.

[1] P. Panissod, M. Malinowska, E. Jedryka, M. Wojcik, S. Nadolski, M. Knobel, and J. E. Schmidt, *Phys Rev. B*, 63 (2000), 014408.
[2] M. G. M. Miranda, E. Estevez-Rams, G. Martınez and M. N. Baibich, *Phys Rev. B*, 68 (2003), 014434.
[3] L. M. Fabietti, S. E. Urreta, *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 398 (2007), 348.

Keywords: CuCo- Giant Magnetorresistance, Spinodal descompositionn, X rays, Magnetic properties

IDENTIFICACIÓN DE FASES INTERMETÁLICAS GESTADAS EN PARES DE DIFUSIÓN Ni/Al/Ni

Andrea Urrutia [(a)], Silvana Tumminello [(b)], Diego G. Lamas [(a, c)] *, Silvana Sommadossi [(b)] *

[(a)] *Laboratorio de Caracterización de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400, (8300) Neuquén Capital, Pcia. de Neuquén, Argentina.*
[(b)] *Materiales, IDEPA-CONICET CCT-Comahue, Buenos Aires 1400, (8300) Neuquén Capital, Pcia. de Neuquén, Argentina.*
[(c)] *CONICET, Rivadavia 1917, (1033) Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.*
**E-mail:* silvana.sommadossi@fain.uncoma.edu.ar; diego_german_lamas@yahoo.com.ar

La gran cantidad de estudios relacionados con el sistema Al-Ni se debe a las atractivas aplicaciones tecnológicas de sus fases intermetálicas (FIs) [1]. Si bien existe un importante número de reportes sobre las propiedades mecánicas de este sistema, aún se presentan desafíos relacionados con la comprensión de los mecanismos fundamentales de interacción atómica que controlan los procesos de difusión-reacción en transformaciones de fases. Por ello, nuevos esfuerzos se orientan hacia aspectos cinéticos y termodinámicos del sistema, en particular el estudio de su diagrama de fases [2] es fundamental para el análisis de transformaciones y estabilidad de las fases.

Existen diversos procesos de síntesis de FIs y según cuál se utilice las fases resultantes podrían o no ser las de equilibrio. Hay reportes de la ausencia de ellas, presencia de fases metaestables y aún la formación de fases desconocidas [3-5]. Existe aún cierto grado de incertidumbre con respecto a la identificación de algunas FIs de este sistema, en particular aquéllas aledañas a la fase AlNi. En este trabajo se presentará un estudio de las FIs identificadas en pares de difusión tratados isotérmicamente en el intervalo 800-1170°C.

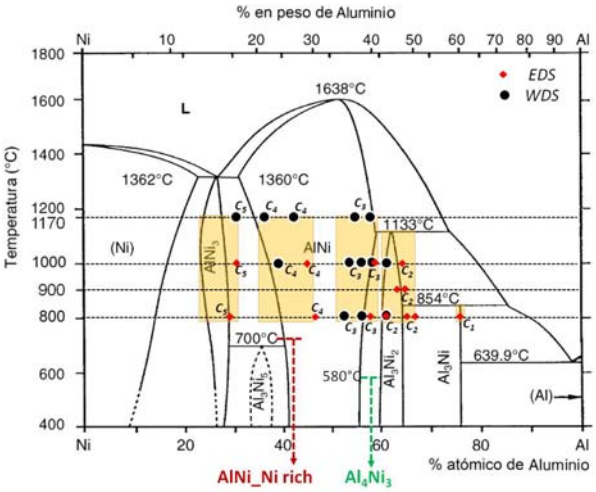


Diagrama de equilibrio del sistema Al-Ni [2] superpuesto con los resultados de composición (EDS/WDS) de las CIs.

Las FIs del sistema Al-Ni se desarrollan en forma de capas intermetálicas (CIs) cuyas composiciones y estructuras se analizaron por EDS/WDS y XRD. En la figura se muestra el diagrama de equilibrio del sistema, y se puede observar que existen cuatro FIs, Al_3Ni, Al_3Ni_2, AlNi y $AlNi_3$, en el intervalo de temperaturas analizado. Sin embargo, nuestro estudio reveló la presencia de una capa adicional en la región de existencia de la fase AlNi. Los resultados de composición de las capas medidos mediante EDS/WDS se muestran superpuestos al diagrama de equilibrio, y en forma esquemática con regiones sombreadas se indican las cinco CIs que observamos. Se marcan también dos FIs adicionales, Al_4Ni_3 [3] y AlNi rica en Ni [4], informadas por otros autores. Los estudios de XRD se realizaron en pares difusivos sometidos a tratamientos adecuados para favorecer la presencia de pocas fases que fueran más fácilmente identificables. Luego de dichos tratamientos, los pares difusivos se separaron en mitades, dejando expuestas las capas intermetálicas formadas en la unión.

[1] Miracle, D., *Acta Metall. Mater*., 41 (1993), 649.
[2] H, Okamoto, *J. Phase Equilibria*., 14 (1993), 257.
[3] Ellner M, Kek S, Predel B., *J. Less-Common Met*., 154 (1989) 207.
[4] Shoo U., Hirscher M., Mehrer H., *Defect and Diffusion Forum*, 143-147 (1997) 631.
[5] S. Tumminello, S. Sommadossi, *Defect and Diffusion Forum*, 323-325 (2012) 465.

Palabras clave: Al-Ni, Pares de difusión, Fases intermetálicas, Difracción de rayos X

DETERMINACIÓN DE LA TEXTURA CRISTALOGRÁFICA POR EXPERIMENTOS DE TRANSMISION DE NEUTRONES

Florencia Malamud [(a)*], Javier R. Santisteban [(a)], Miguel A.Vicente Alvarez [(a)], Raúl E. Bolmaro [(b)]

[(a)] *Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500, (8400) S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina*
[(b)] *Instituto de Física de Rosario, 27 de Febrero 210bis, (2000) Rosario, Santa Fe, Argentina*
[*]*E-mail*: fmalamud@cab.cnea.gov.ar

El espectro obtenido por transmisión de neutrones térmicos a través de una muestra policristalina presenta saltos abruptos en la intensidad transmitida como función de la longitud de onda. Estos saltos, llamados cortes de Bragg, ocurren debido a que para una dada reflexión *hkl*, el ángulo de Bragg aumenta conforme aumenta la longitud de onda hasta que 2θ es igual a 180°. A longitudes de onda mayores a este valor crítico, cesa la reflexión en esta familia de planos (hkl), produciendo un aumento abrupto en la intensidad transmitida. La altura del corte de Bragg es proporcional al número de cristalitos de la familia hkl orientados en dirección del haz incidente. De esta forma, es posible determinar la textura cristalográfica de una muestra policristalina a partir del análisis de la altura de los mismos [1]. La forma, magnitud y localización de los cortes puede ser determinada experimentalmente con gran precisión mediante la técnica de tiempo de vuelo [2].

Con este objetivo, hemos desarrollado el software NyRTex [3] para el análisis de experimentos de transmisión de neutrones. NyRTex ajusta por mínimos cuadrados los cortes de Bragg con la función elegida por el usuario e incorpora la orientación de la muestra, para producir la figura de polos experimental de forma automática. El programa fue aplicado en la determinación de la textura cristalográfica de muestras de bronce y de aluminio, mediante experimentos realizados en el difractómetro de tiempo de vuelo ENGIN-X [4], ISIS Facility, Reino Unido. La transmisión de las muestras se determinó midiendo el haz de neutrones con y sin la muestra frente a un detector compuesto por un arreglo de 10x10 centelladores cubriendo un área de 25x25 mm^2 con resolución espacial de 2x2 mm^2 [5]. Con el fin de explorar la figura de polos, la muestra fue rotada sobre un goniómetro de Euler como se observa en la Figura 1.

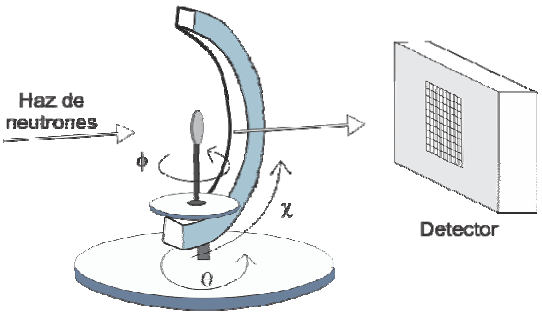


Figura 1: Esquema del dispositivo experimental

Presentamos aquí las figuras de polos obtenidas y las comparamos con las obtenidas por otras técnicas. Por último, analizamos en detalle la dependencia de la sección eficaz total con la orientación de la muestra, discutiendo sus posibilidades como técnica de caracterización de texturas.

[1] J.R. Santisteban, L. Edwards, A. Steuwer, *Physica B*, 385 (2006) 636.
[2] J.R. Santisteban, L. Edwards, A. Steuwer, P.J. Withers, *J.Appl. Crystallogr.*, 34 (2001) 289.
[3] F.Malamud, J. Santisteban, M.A Vicente Alvarez, VII Reunión de la Asociación Argentina de Cristalografía, Centro Atómico Bariloche, Bariloche, Argentina, (2011)
[4] J. R. Santisteban, M. R. Daymond, J. A. James, L. Edwards, *J. Appl. Cryst.*, 39 (2006), 812.
[5] J.R. Santisteban, et.al, *Nucl.Instr.Meth. A,* 481 (2002), 765.

Palabras clave: Textura cristalográfica, Figura de polos, ENGIN-X

ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA DE MATERIALES DEFORMADOS MEDIANTE DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X DE ALTA ENERGÍA

Natalia S. De Vincentis [(a)*], Heinz-G. Brokmeier [(b)], Raúl E. Bolmaro [(a)]

[(a)] *Instituto de Física Rosario (UNR-CONICET), Bv. 27 de Febrero 210 bis, S2000EZP Rosario, Argentina.*
[(b)] *Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik, Technische Universität Clausthal, Agricolastrasse 6, 38678 Clausthal Zellerfeld and Institute of Materials Research, Helmholtz Zentrum Geesthacht, Max Planck Str. 1, Geb. 03, 21502 Geesthacht, Germany.*
[*] *E-mail:* devincentis@ifir-conicet.gov.ar

El estudio de la deformación inducida en un material a través de un proceso termomecánico puede realizarse a través del análisis de los cambios en la microestructura, la que conlleva a una variación en el comportamiento macroscópico del material. La generación o eliminación de dislocaciones, sus interacciones formando arreglos más o menos compactos, las variaciones en los tamaños de dominios de difracción y la generación de fallas de apilamiento son algunas de las características microestructurales afectadas por la deformación, por lo que la estimación de estos factores es necesaria para verificar la utilidad de un dado material ante una aplicación determinada. Para que la información obtenida resulte de utilidad debe ser característica de la muestra en su totalidad, por lo que debería trabajarse con métodos que permitan caracterizar la microestructura del material mediante valores promediados en la muestra. Una de las técnicas que cumplen con este objetivo es la difracción de rayos X, dado que las características del patrón de difracción están íntimamente relacionadas con la microestructura del material; de este modo, la variación en la microestructura de una muestra sometida a un dado proceso termomecánico puede estimarse al analizar los cambios en las características de su patrón de difracción. En este trabajo se analiza el ensanchamiento de los picos de difracción, ya que estos resultan afectados por la presencia de defectos en el material. Los difractogramas fueron obtenidos a partir de imágenes de Debye-Scherrer de la línea de rayos X Petra III del laboratorio de luz sincrotrón DESY en Hamburgo, Alemania. Este instrumento no sólo posee una excelente resolución (pequeña longitud de onda, alto paralelismo e intensidad) sino que además el arreglo experimental permitió colectar datos por transmisión en diferentes orientaciones en cada muestra en un mismo experimento.

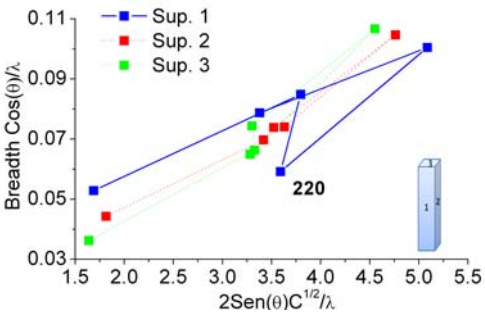


Fig. 1: Gráficas de W-H correspondientes a la difracción en planos paralelos a las tres superficies representadas en el dibujo

Para analizar la relación entre el ensanchamiento de picos y la microestructura se utilizaron los métodos de Williamson-Hall Modificado (W-H) [1,2] y Convolutional Multiple Whole Profile (CMWP) [3]. Se analizaron muestras de acero austenítico F138 deformadas una y dos veces por un canal de ECAE además de tres muestras laminadas al 70% de reducción y recocidas a 600° y 700°C. Se observó un comportamiento especial en la muestra laminada, que llevó a la conclusión de que los planos (220) paralelos a la superficie laminada presentarían menor cantidad de defectos (Fig. 1). Se compararon los tamaños de dominios y las densidades de dislocaciones y de fallas de apilamiento para las distintas muestras y se analizó la variación de dichos factores a través del proceso de deformación.

[1] G. Williamson, W. Hall, *Acta Metall.,*1 (1953), 22.
[2] T. Ungár, J. Gubicza, G. Ribárik, A. Borbély, *J. Appl. Cryst*., 34 (2001), 298.
[3] T. Ungár, I. Dragomir, Á. Révész, A. Borbély, *J. Appl. Cryst.*, 32 (1999), 992.

Palabras clave: Difracción, Sincrotrón, Densidad de Dislocaciones, Tamaño de Dominio

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE FILMES FINOS DE COMPUESTO POR SPUTTER MAGNETRÓN REACTIVO: DESARROLLO DE UN REACTOR PARA ESTUDIOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X IN SITU EN EL SINCROTRÓN DEL LNLS

J. Bürgi[(a)], R. Neuenschwander[(b)], G. Kellermann[(c)], J. García Molleja[(a)], A. Craievich[(d)], J. Feugeas[(a)*]

[(a)] *Instituto de Física Rosario, CONICET-UNR, Rosario, Argentina*
[(b)] *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, Brasil*
[(c)] *Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil*
[(a)] *Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil*
[*]*E-mail:* feugeas@ifir-conicet.gov.ar

El sputtering magnetrón reactivo (SMR) es una técnica ampliamente utilizada para hacer crecer películas delgadas (decenas de nanómetros hasta varios micrómetros) de compuestos y se aplica tanto en laboratorios de investigación como en procesos industriales. El proceso consiste en la proyección de átomos (Al, Ti, etc.) eyectados de un blanco inserto en el magnetrón hacia la superficie de un substrato. Estos átomos se propagan en una atmósfera de mezcla de gases reactivos (N, O, etc.) a baja presión. En este proceso se pueden desarrollar compuestos de AlN, TiN, etc., que generarán en última instancia una película que crecerá sobre la superficie del sustrato colocado a cierta distancia del magnetrón. La naturaleza de dicho compuesto (estequiometria del compuesto depositado, estructura (mono-cristalina, poli-cristalina, amorfa), densidad, etc.) dependerá, además del tipo de blanco y de la naturaleza del gas reactivo, de los demás parámetros del proceso. Normalmente, los análisis se realizan sobre las películas cuando se retiran del reactor de deposición y se aplican para ello diferentes técnicas que aportan información sobre la composición y la estructura cristalina, siendo la difracción de rayos X la técnica más utilizada por su alta fiabilidad. No obstante, un problema importante es la determinación de la evolución de la película durante su crecimiento.

En este trabajo presentamos el diseño y construcción de una cámara para SMR para ser instalada en el goniómetro Huber de la línea XRD2 del Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) de Campinas, que permite el estudio in situ de la cinética de crecimiento de las películas delgadas. Se presentan además los primeros resultados sobre el crecimiento de películas de AlN a partir de una secuencia de difractogramas, tomados en forma rasante ($\alpha=2^o$) y en modo $\alpha/2\theta$ con $\alpha=18^o$. Los resultados muestran el desarrollo un film poli-cristalino de estructura hcp desde el mismo inicio (3 minutos de proceso). La secuencia de difractogramas $\alpha/2\theta$ tomados cada 3 minutos de proceso concentrados en los picos de Bragg $2\theta=33{,}3^o$ y $2\theta=36{,}3^o$ (correspondientes a los planos (10-10) y (0002) respectivamente) mostraron una igual velocidad de crecimiento hasta los primeros 36 minutos. El proceso se desarrolló con una relación de concentración N_2/Ar de 1:3 y una presión total de 620 Pa. A partir de ese instante, se cambiaron las condiciones indicadas a una relación de concentraciones de 14:11 y una presión total de 820 Pa, obteniéndose un cambio radical en la cinética, observándose que mientras el pico correspondiente al plano (10-10) continuó creciendo de igual forma, el correspondiente a (0002) se detuvo drásticamente. Finalmente, estos resultados permitieron establecer la viabilidad de esta técnica de estudio in situ de procesos de crecimiento de filmes. En esta presentación se muestra el diseño de la cámara, su inserción en el goniómetro Huber en la línea XRD2 del LNLS, el funcionamiento de todo el sistema y los primeros resultados correspondientes a la cinética de crecimiento de filmes de AlN.

Palabras Clave: Cinética de crecimiento de filmes in-situ, SMR

CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE SILICIO POLICRISTALINO MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Ariel G. Benvenuto [(a)*], Nicolás Budini [(a)], Román H. Buitrago [(a, b)], Roberto Arce [(a, b)], Javier A. Schmidt [(a, b)]

[(a)] *INTEC (CONICET-UNL), Güemes 3450, S3000GLN Santa Fe, Argentina*
[(b)] *Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOM Santa Fe, Argentina*
[*] *E-mail:* abenve@intec.unl.edu.ar

Las películas delgadas de silicio policristalino (pc-Si) depositadas sobre sustratos de vidrio han despertado gran interés por su posible uso como material de base para producir dispositivos electrónicos, como transistores de película delgada o celdas solares. En este trabajo presentamos la caracterización estructural de muestras de pc-Si obtenidas por dos métodos distintos. Por un lado, usamos la deposición química desde la fase vapor (CVD) empleando triclorosilano ($SiHCl_3$) como fuente de Si y tribromuro de boro (BBr_3) como elemento dopante. La reacción se produce por descomposición térmica a unos 800 ºC. Las películas de pc-Si resultaron homogéneas, bien adheridas al sustrato y con una estructura columnar adecuada para la conducción eléctrica en la dirección perpendicular al plano de la película [1].

El otro método utilizado para la obtención del pc-Si se basa en la cristalización del silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) obtenido por CVD asistido por plasma (PE-CVD). Usando silano (SiH_4) como gas precursor, el cual se descompone en un plasma de radiofrecuencia, se obtienen capas delgadas de a-Si:H. Luego, un recocido en horno convencional del a-Si:H a temperaturas cercanas a 600 ºC da como resultado películas de pc-Si por un proceso de cristalización en fase sólida [2].

La caracterización estructural involucró mediciones de difracción de rayos X, llevadas a cabo en un difractómetro Shimadzu XD-D1 que utiliza la línea Cu Kα (a 30 kV y 40 mA) en una configuración típica θ–2θ. A partir de los patrones de difracción obtenidos, se evaluó la orientación cristalina de las películas de pc-Si. Para las muestras depositadas por CVD, se encontró una clara orientación preferencial con el plano (2 2 0) paralelo a la superficie. Los patrones presentaron un pico intenso en la posición 2θ = 47.3°, correspondiente al plano (2 2 0), y picos mucho menores en 28.4° y 56.1°, correspondientes a los planos (1 1 1) y (3 1 1), respectivamente. Para cuantificar el grado de orientación preferencial de las películas, se calculó el factor de orientación α_{hkl}, definido por

$$\alpha_{hkl} = \frac{I_{hkl}/I_{0,hkl}}{\sum_{hkl} I_{hkl}/I_{0,hkl}} \times 100$$

donde I_{hkl} es la intensidad medida para el plano ($h\ k\ l$) e $I_{0,hkl}$ es la intensidad del pico medida para un polvo de Si tomado como referencia de orientación al azar. Este factor, que cuantifica la fracción volumétrica de granos cristalinos con una orientación específica, toma valores cercanos al 95 % para la orientación (2 2 0) en muestras de pc-Si depositadas por CVD. Por el contrario, para las muestras obtenidas por cristalización del a-Si:H se obtiene una leve orientación preferencial en el plano (1 1 1).

La orientación preferencial (2 2 0) de una capa con estructura columnar se considera una característica favorable para las aplicaciones electrónicas, ya que se asocia con una baja actividad de recombinación en los bordes de grano. La textura (2 2 0) asegura que muchos bordes de grano sean del tipo [1 1 0]-tilt, los cuales son eléctricamente inactivos debido a que crecen sin rotura de enlaces [3].

[1] A.G. Benvenuto, R.H. Buitrago, J.A. Schmidt, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 58 (2012), 20101.
[2] N. Budini, P.A. Rinaldi, J.A. Schmidt, R.D. Arce, R.H. Buitrago, *Thin Solid Films*, 518 (2010), 5349.
[3] J.H. Werner, R. Dassow, T.J. Rinke, J.R. Kohler, R.B. Bergmann, *Thin Solid Films*, 383 (2001), 95.

Palabras clave: Difracción de rayos X, Silicio policristalino, Cristalización, CVD

DESORIENTACIÓN CRISTALINA EN PELÍCULAS DE SnO_2:F, ZnO:Al Y ZnO:Mg

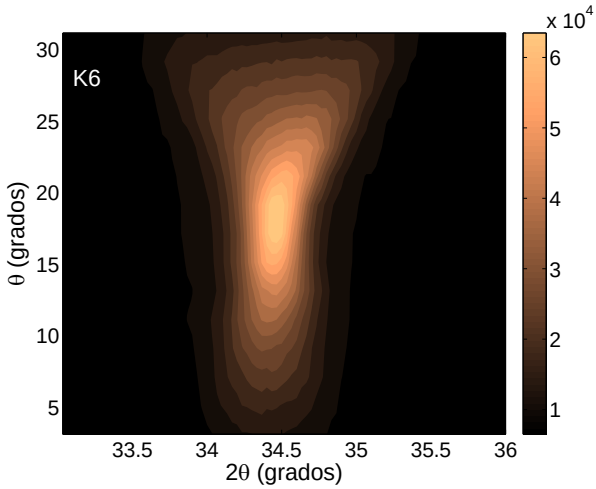
Felipe. A. Garcés [(a),*], Nicolás Budini [(a)], Javier A. Schmidt [(a, b)], Roberto R. Koropecki [(a, b)], Roberto D. Arce [(a, b)]

[(a)] *Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (CONICET-UNL), Güemes 3450, S3000GLN Santa Fe, Argentina*
[(b)] *Facultad de Ingeniería Química, UNL, Santiago del Estero 2829, S3000AOM, Santa Fe, Argentina*
[*] *E-mail:* fgarces@intec.unl.edu.ar

Se depositaron películas delgadas de óxido de estaño dopado con flúor (SnO_2:F) y de óxido de zinc dopado con Al o con Mg (ZnO:Al o ZnO:Mg) sobre sustratos de vidrio (tipo borosilicato) por medio de la técnica de rocío pirolítico. Para la síntesis de estos óxidos se utilizaron precursores iónicos como el tetracloruro de estaño y el acetato de zinc, y como dopantes el fluoruro de amonio, el acetato de magnesio y el cloruro de aluminio. Los precursores fueron disueltos en etanol y agua desionizada para la hidroxilación y formación del respectivo sol metálico. Para el SnO_2, la concentración del dopante fue fijada al 5% en relación al porcentaje de Sn presente en la solución de $SnCl_4{\cdot}5H_2O$ al 0.2 M. Para el ZnO, se utilizaron concentraciones de Al en el rango 0–1.5% y el Mg se adicionó en concentraciones dentro del rango 0–0.75% con relación al porcentaje de Zn presente en la solución.

La estructura cristalina de las películas depositadas se examinó mediante difracción de rayos X. Utilizando la configuración típica θ–2θ se observaron los picos característicos de las diferentes capas depositadas y de los respectivos precursores. Estos picos de difracción están centrados en el ángulo $2\theta_B$, con ángulo de incidencia θ_B. Para ciertos picos se realizaron mediciones sucesivas variando el ángulo de incidencia en intervalos $\Delta\theta$ de 2º alrededor del ángulo θ_B. Para cada ángulo de incidencia el detector adquiere el patrón de difracción realizando siempre el mismo barrido en 2θ, centrado en $2\theta_B$. De esta manera se logró caracterizar la estructura cristalina y la mosaicidad existente entre los dominios cristalinos de las capas de SnO_2:F, obtenidas luego de diferentes tiempos de deposición. Se observó que para mayores tiempos de deposición, la desorientación o mosaicidad de los dominios cristalinos se incrementa. De la misma manera se estudió el efecto del dopante sobre la orientación de los mosaicos cristalinos en las películas de ZnO dopado con Al o con Mg.

En la figura se muestran las curvas de contorno adquiridas para una película de ZnO dopada con 0.55% de Mg en solución, centradas en el pico correspondiente a la dirección [0 0 2] del material cristalino, que se observó en todas las películas depositadas. Se observa un pico intenso centrado en 2θ = 34.25º y θ = 17.125º. Al desplazarse hacia mayores ángulos de incidencia, θ, se puede ver un ensanchamiento del pico que indica una pérdida de la orientación inicial. Esto posiblemente se debe a dislocaciones presentes en el material, que son originadas por la formación de bordes de grano y la consecuente deformación de la siguiente capa depositada. Este tipo de desorientaciones también han sido encontradas en la cristalización de otros materiales [1]



Mapa de contorno de ZnO:Mg, con 0.55% de Mg centrado en $2\theta_B$ = 34.25º y θ_B = 17.125º.

[1] P. Anandan, T. Saravanan, G. Parthipan, R. Mohan Kumar, G. Bhagavannarayana, G. Ravi, R. Jayavel, *Solid State Sciences*, 13 (2011), 915.

Palabras clave: Mosaicidad, Sol-gel, Pirólisis, TCO

PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ÓPTICAS Y MORFOLÓGICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO SINTETIZADAS POR SOL-GEL

Mariana Berruet [(a)*], Gugu H. Mhlongo [(b)], Ricardo E. Marotti [(c)], Marcela V. Vazquez [(a)]

[(a)] *División Corrosión y Electroquímica, INTEMA. Universidad Nacional de Mar del Plata, Avenida J.B. Justo 4302, Mar del Plata, Argentina*
[(b)] *National Centre for Nano-Structured Materials, P.O. Box 395, Pretoria, República de Sudáfrica*
[(c)] *Instituto de Física, Facultad de Ingeniería. Universidad de la República, J. Herrera y Reissig 565, Montevideo, Uruguay*
[*]*E-mail:* mberruet@fi.mdp.edu.ar

El ZnO se ha convertido en los últimos 10 años en unos de los materiales funcionales más importantes para aplicaciones tales como dispositivos emisores de luz, diodos, sensores fotoconductores, transductores piezoeléctricos, catalizadores o películas transparentes en sistemas fotovoltaicos. Intrínsecamente el ZnO es un semiconductor tipo n con una banda de energía prohibida elevada de 3.3 eV. Su química de defectos y la posibilidad de incorporarle diversos elementos de dopaje le confieren un amplio espectro de propiedades. El grupo cuenta con experiencia en la síntesis de películas delgadas transparentes y nanoestructuradas de ZnO por electrodeposición [1]. Más recientemente, se incursionó en la técnica sol-gel con resultados alentadores en la síntesis de partículas cuánticas [2].

Se sintetizaron partículas de ZnO por la ruta sol-gel a partir de soluciones precursoras conteniendo acetato de zinc, hidróxido de sodio e hidróxido de litio, en etanol. Se compararon dos hidróxidos diferentes para estudiar cómo la naturaleza del catión afecta en el tamaño de partículas El ZnO obtenido se redispersó en etanol para depositarlo sobre vidrio/TCO utilizando una placa centrífuga. La película fue recocida a 450°C por 1 h, en aire. La naturaleza del catión y el pH afectan el tamaño de partícula. Por DRX se observó que las películas presentan crecimiento de ZnO con estructura hexagonal tipo wurtzita. Las cristalitas obtenidas por hidrólisis con LiOH son más pequeñas que con NaOH y en ambos casos su tamaño aumenta durante el recocido. En concordancia con los resultados de DRX, el corrimiento en los valores de la energía de la banda prohibida (Eg) permite deducir un incremento en el tamaño del cristal por efecto del post-tratamiento térmico. El análisis de la topografía superficial mediante FIB SEM y AFM revela que la película sin recocer se conforma de granos grandes constituidos por cristalitas pequeñas mientras que luego del post tratamiento se reestructura formándose granos más pequeños constituidos por cristalitas más grandes. El análisis por fotoluminiscencia reveló que las películas sin recocer emiten luz visible a causa de diferentes defectos estructurales siendo cada uno de ellos dependiente del tipo de hidróxido empleado en la síntesis.

	ZnO			
	Hidrólisis con LiOH		Hidrólisis con NaOH	
	Sin recocer	Recocido	Sin recocer	Recocido
D (nm)	6	18	5	23
Eg (eV)	3.38	3.29	3.50	3.26

Tamaño de cristalita y banda de energía prohibida de películas delgadas de ZnO obtenido por síntesis sol-gel empleando diferentes hidróxidos

[1] M. Berruet and M. Vázquez. *Mater. Sci. Semicond. Process.,* 13 (2010), 239.
[2] G.H. Mhlongo, M.S. Dhlamini, H.C. Swart y col., *Optical Materials*, 33 (2011), 1495.

Palabras clave: Películas delgadas, ZnO, Método sol-gel

INFLUENCIA DE LA POLARIZACIÓN SOBRE LA ESTRUCTURA DE PELÍCULAS DE TITANIO CRECIDAS POR MePIIID

Mariana A. Fazio [(a)*], Patricia B. Bozzano [(b)], Eduardo Heredia [(c)], Adriana Márquez [(a)]

[(a)] *Instituto de Física del Plasma, UBA-CONICET, Intendente Güiraldes 2160, Pabellón I PB, Ciudad Universitaria, Ciudad de Buenos Aires, Argentina*
[(b)] *Laboratorio de Microscopia Electrónica, Gerencia Materiales, CAC- CNEA, Av. Gral. Paz 1499, Gral. San Martín, Pcia. de Buenos Aires, Argentina*
[(c)] *CITEDEF (Instituto de Investigaciones Científica y Técnicas para la Defensa), J. B. de La Salle 4397, Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires, Argentina*
[*] *E-mail:* marianaafazio@gmail.com

Los tratamientos superficiales combinados de implantación iónica y deposición por inmersión en un plasma metálico (MePIIID) utilizando arcos catódicos han demostrado ser útiles para la fabricación de recubrimientos nanoestructurados. El uso de pulsos de alto voltaje para polarizar el sustrato permite obtener además recubrimientos densos con mejores propiedades tribológicas y mecánicas [1]. Para implementar esta técnica, se ha utilizado el equipo de descarga arco de corriente continua (18 kW, 125 A) del INFIP que posee un cátodo de titanio de 5 cm de diámetro rodeado por un ánodo anular de 8 cm de diámetro ubicados en una cámara de vacío. La cámara de tratamiento se encuentra conectada a la cámara de descarga mediante un ducto magnético recto y aislada eléctricamente de la misma. Para polarizar el sustrato se utilizó un generador pulsado de alta potencia (20 kV, 50 A) con frecuencias de 0,1-3 kHz y duración de pulso de 35 μs, controlado por llaves IGBT. En este trabajo dicho generador se ha operado a una frecuencia de 200 Hz, y variando el voltaje pico entre 0 y 12 kV. Se crecieron películas de titanio sobre sustratos de acero inoxidable 316L y silicio mediante descarga arco e implementando la polarización para aplicar la técnica MePIIID. Se estudió el efecto de la implantación sobre la estructura cristalina de las películas obtenidas mediante difracción de rayos X con incidencia rasante y microscopía electrónica de transmisión. La composición de los recubrimientos se analizó por espectroscopía de retrodispersión de Rutherford. Se observaron cambios en la estructura cristalina al aplicar la técnica MePIIID independientes del sustrato utilizado. El ensanchamiento en los picos de difracción observados en muestras con implantación podría indicar una disminución en el tamaño de cristalita.

[1] A. Anders, *"Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition"*, (John Wiley & sons, Inc., USA, 2000), p. 553-569.

Palabras clave: Películas nanoestructuradas, Arcos catódicos, Implantación iónica

FABRICACIÓN Y ESTUDIO DE PELÍCULAS DELGADAS DE $ZnFe_2O_4$

Karen L. Salcedo [(a)*], C.E. Rodríguez Torres [(a)]

[(a)] *IFLP- CONICET y Departamento FÍSICA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de la Plata, C.C. 67, CP 1900, La Plata, Argentina*
[*] *E-mail:* klsalcedor@fisica.unlp.edu.ar

En la actualidad, las propiedades exhibidas por los óxidos espinela y su funcionalidad en aplicaciones en el campo de la espintrónica generan interés en su estudio. Es por esto, que entre los materiales funcionales que se están estudiando intensamente para la fabricación de nuevos dispositivos de espintrónica, los óxidos de espinela aparecen como una alternativa importante para aplicaciones en este campo. En el caso particular de la ferrita $ZnFe_2O_4$, puede tener un comportamiento semi-metálico o de un conductor transparente o un aislante ferrimagnético según sean las condiciones de fabricación [1].

Sus propiedades a nivel nano-métrico, cambian respecto al régimen *bulk*. Es sabido que el $ZnFe_2O_4$ *bulk* presenta un comportamiento paramagnético a temperatura ambiente y anti-ferromagnético a bajas temperaturas (T_N = 10.5 K) [2,3] pero, variando las condiciones de crecimiento, las propiedades magnéticas y electrónicas de esta ferrita pueden variar como consecuencia de la presencia de defectos (vacancias de oxígeno, inversiones, etc) [4]. Cómo alterar propiedades estructurales y magnéticas a partir de las condiciones de fabricación es de gran importancia para el diseño y fabricación de multicapas que generen corrientes de spin polarizadas.

En este trabajo se presentan resultados de un estudio sobre cómo afectan las condiciones de crecimiento a las propiedades estructurales y magnéticas de películas delgadas de $ZnFe_2O_4$. Las ferritas se fabricaron a partir de multicapas Zn-O y Fe-O, obtenidas por *sputtering* partiendo de blancos metálicos de Zn y Fe en atmósfera de oxígeno, variando el número de capas y el espesor. El estudio estructural de las muestras se realizó por de difracción de rayos x y las propiedades magnéticas fueron analizadas por medio de medidas magnetométricas realizadas con un SQUID.

[1] C. E. Rodríguez Torres, F. Golmar, M. Ziese, P. Esquinazi, and S. P. Heluani, *Physical Review B*, 84 (2011), 064404.
[2] Yan Liu, Jiangwei Cao, Zheng Yang, *Materials Science and Engineering B*, 127 (2006), 108.
[3] S.D. Shenoya, P.A. Joyb, M.R. Anantharaman, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 269 (2004), 217.
[4] S. J. Stewart, S. J. A. Figueroa, J. M. Ramallo López, S. G.Marchetti, J. F. Bengoa, R. J. Prado, and F. G. Requejo, *Phys.Rev. B*, 75 (2007), 073408.

Palabras clave: Ferritas, Pulverización Catódica, Óxidos metálicos, DRX, SQUID

EFFECT OF FUNCTIONALIZED PATAGONIAN BENTONITE ON POLYCAPROLACTONE COMPOSITES CHARACTERISTICS

Ana E. Bianchi,[a, b, c] Claudio Durán,[d] Rosa M. Torres Sanchez,[d] Mariela Fernández,[d] Mariano Pantanetti, [d] Iris Torriani,[e] Graciela Punte [a, b]

[a]LANADI y [b] IFLP (CCT-La Plata). Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, [c] Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, C.C. 67, 1900, La Plata, Argentina

[d] Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), Nacional Research Council (CONICET), Camino Centenario y 506, (1897), La Plata, Argentina

[e] Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, SP, Brazil, and LNLS, Campinas, SP, Brazil

[*]*E-mail*: biancgui@fisica.unlp.eu.ar

Enhancement of environmentally caring polymeric materials performance is a field of great activity and ecological interest. Polymers blended with natural minerals in the form of nanoparticles lead to composites with highly improved stiffness, thermal stability, decreased flammability and gas-barrier properties at low loading (<5vol%). Natural clay minerals are a good choice to this end due to their availability, low cost and the possibility of changing their physicochemical properties by different methods. The first step in the development of nanocomposites polymer–silicate is the intercalation of cationic surfactants in the selected clay. We have synthesized organoclays by intercalation of an Argentinean bentonite with hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) and octadecyltrimethyl-ammonium (ODTMA). The employed bentonite is predominately sodium montmorillonite (MMT), structural formula: $[(Si_{3.89}\ Al_{0.11})\ (Al_{1.43}\ Fe_{0.26}\ Mg_{0.30})]\ M^{+}_{0.41}$, cation exchange capacity (CEC): 174 meq/100g, isoelectric point (IEPpH): 2.7), external surface area 34.0 m^2/g and total specific surface area 621 m^2/g [1]. The organoclays (OMMTs) were produced by addition of 1 and 2 CEC of ODTMA and HDTMA to raw MMT diluted in deionized water. Both loading of HDTMA and 1 CEC of ODTMA samples present a distribution of interlayer spacing values covering a wide range. While 2 CEC ODTMA sample shows several but well defined interlayer spacing values denoting a structural regularity that is reflected in its flat plate particles, as seen from TEM micrographies, at all loadings both surfactants not only occupy clay interlayer spaces but also particle surfaces [2]. In this work polymer composite films, based on a semicrystalline biodegradable thermoplastic polyester, polycaprolactone (PCL), and the prepared OMMTs and their microstruture compared with that of a PCL film obtained from PCL and a commercial montmorillonite (Cloisite® 30B) [3]. All composite films were prepared by melt intercalation technique at 100 °C and characterized by X Ray Diffraction and Small Angle X Ray Dispersion.

[1] Magnoli. A. P. et al. (2008) Appl. Clay Sci. 40, 63–71.

[2] Bianchi et al. "ODTMA and HDTMA organomontymorillonites characterization: new insight by waxs, saxs and surface charge". Sent for publication to Appl. Clay Sci.

[3] Bianchi et al. Effect of montmorillonite organic modification on polycaprolactone composites properties. To be published in Actas de la VII Reunión anual de la AACr.

Keywords: Biodegradable polymer, Nanocomposite, SAXS

ESTUDIO DE LA TRANSFORMACIÓN DE FASE DE PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO DE TITANIO CRECIDAS CON UN ARCO CATÓDICO

Lina María Franco [(a)*], Eduardo Heredia [(b)], Ariel Kleiman [(a)], Adriana Márquez [(a)]

[(a)] *Instituto de Física del Plasma, Conicet –UBA, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina*
[(b)] *CINS- CONICET-CITEDEF, Buenos Aires, Argentina*
[*] *E-mail:* linafranco1@gmail.com

El dióxido de titanio exhibe tres formas cristalinas: rutilo, anatasa y brokita. Películas amorfas de TiO_2 cristalizan en la fase metaestable anatasa con un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 400 ºC. Cuando la temperatura es cercana a los 800 ºC el dióxido de titanio se transforma a su fase estable rutilo.

La técnica de deposición por arco catódico es un proceso eficiente para producir films en fase anatasa. En este trabajo se estudia la transformación de fase anatasa a rutilo de los films depositados como función de la temperatura y del voltaje de polarización del sustrato ya que el voltaje de polarización promueve la transformación de fase sin calentamiento auxiliar. La descarga arco empleada es generada entre un cátodo de titanio en una cámara de vacío que actúa como ánodo con una corriente de 130 A. El sistema opera en una atmósfera de oxígeno con un flujo de gas continuo de 65 sccm y una presión de trabajo en el rango de 2-5 Pa. Se utilizaron sustratos de vidrio y acero que fueron colocados a 30 cm de la superficie del cátodo sobre un horno, en cual la temperatura fue variada entre 350 ºC a 700 ºC. En las muestras acero sin calentamiento, se varió el voltaje de polarización entre -60 V y -120V. La estructura cristalina de los films fue identificada por difracción de rayos x con ángulo rasante de 1º.

Palabras clave: Dióxido de titanio, Transformación de fase, Anatasa, Rutilo

CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE ZnO PREPARADAS POR SOL-GEL. INFLUENCIA DE PARÁMETROS DE SÍNTESIS EN LA ESTRUCTURA

Claudia D. Bojorge [(a)*], Horacio R. Cánepa [(a)], Jorge R. Casanova [(a)], Aldo F. Craievich [(b)], Eduardo Heredia [(a)], Guinter Kellermann [(c)]

[(a)] *CINSO, CITEDEF-CONICET, J.B. de La Salle 4397, (1603) Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires, Argentina*
[(b)] *Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Cidade Universitária, (05508-900) São Paulo, SP, Brasil*
[(c)] *Universidade Federal do Paraná, Brasil*
[*] *E-mail:* cbojorge@citedef.gob.ar

Las características estructurales y propiedades en general de los filmes nanoestructurados sintetizados por el método de sol-gel dependen fuertemente de las soluciones precursoras utilizadas (naturaleza y concentración del precursor, solvente y aditivos y tiempo de envejecimiento del sol), del método y las condiciones de realización del depósito y del tratamiento térmico final [1]. Es decir, son varios los parámetros químicos y físicos involucrados. A pesar de que el proceso sol-gel no es nuevo, todavía se desconocen la totalidad de los mecanismos que intervienen [2].

En este trabajo se crecieron películas nanoestructuradas de ZnO puro y dopado por sol-gel, depositadas por las técnicas de dip y spin-coating. Se estudió la influencia de algunas de las variables de la preparación en la estructura de las películas. En particular se discute la influencia del tratamiento de consolidación (o preheat) y del tratamiento térmico final en la porosidad, espesores y orientación cristalina de las películas.

La caracterización de los filmes se realizó utilizando las técnicas de AFM, FESEM, XRD, GIXRD, XR y GISAXS. Estas dos últimas fueron realizadas en el sincrotrón del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), Campinas, Brasil.

[1] L. Znaidi, *Materials Science and Engineering B*, 174 (2010), 18.
[2] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science. Academic Press Inc., San Diego, USA, 1990.

Palabras claves: Películas de ZnO, Sol-gel, XRD, GISAXS

ÍNDICE DE AUTORES

Abdala, Paula M. 68
Acebedo, María F. 87
Acha, Carlos E. 94
Acuña, Leandro M. 85
Aglietti, Esteban F. 86, 87
Albanesi, Daniela 31
Albornoz, Cecilia 70
Alconchel, Silvia A. 83
Alzari, Pedro M. 31
Andrade Gamboa, Julio 99
Arce, Roberto D. 105, 106
Arneodo Larochette, Pierre 30
Aspromonte, Soledad G. 96
Aurelio, Gabriela 74
Avalos, Martina C. 41
Bacani, Rebeca 66, 68
Baggio, Ricardo 39
Baltanás, Miguel A. 63
Banús, Ezequiel D. 91
Baqué, Laura 13, 80
Barrios, Celina E. 63
Basbus, Juan F. 82
Baudelet, François 74
Bellora, Marina S. 21, 68
Benvenuto, Ariel G. 105
Bernini, Maria C. 55, 58
Berruet, Mariana 107
Bianchi, Ana E. 110
Bikiel, Damián E. 42, 43
Blanco, María C. 73, 76
Boix, Alicia V. 60, 62, 96
Bojorge, Claudia D. 112
Bolmaro, Raúl E. 33, 41, 63, 102, 103
Bonivardi, Adrián L. 63
Bortoluzzi, Adailton J. 48, 49
Botelho, Pedro 51
Botta, Pablo M. 75
Bozzano, Patricia B. 108
Brokmeier, Heinz-G. 103
Brondino, Carlos D. 45
Brusau, Elena V. 55, 58
Budini, Nicolás 105, 106
Buitrago, Román H. 105
Bürgi, Juan M. 104
Burrow, Robert 57
Buschiazzo, Alejandro 6, 31
Bustamante, Eugenia L. 36
Cabello, Ana P. 95
Calvo, Rafael 7
Caneiro, Alberto 13, 82
Cánepa, Horacio R. 112
Caravaca, María A. 72
Carbonio, Raúl E. 11, 73, 76
Cardoso, Simone G. 19, 48, 49, 51
Casali, Ricardo A. 72
Casanova, Jorge R. 112
Castellano, Eduardo E. 46
Cavada, Benildo S. 52
Cecchini, Juan P. 92
Conconi, Maria S. 86, 87, 88, 89
Coppens, Philip 43
Cova, Federico 30
Craievich, Aldo F. 97, 104, 112
Cristóbal, Adrián A. 75
Crivello, Mónica E. 59
Cuello, Natalia I. 59
Cuffini, Silvia L. 48, 49, 50, 51
da Silva, Cecilia C. P. 27
Davyt, Sebastián 78, 79
de Campos, Carlos E. M. 49, 50, 51
de Mendoza, Diego 31
de Sordi, Regina 50
De Vincentis, Natalia S. 33, 103
Delatorre, Plínio 52
Di Giandoménico, Ángel 93
Di Salvo, Florencia 35, 42
Diacovich, Lautaro 54
Doctorovich, Fabio 14, 39, 42, 43, 44, 56
Durán, Claudio 110
Echeverría, Gustavo A. 15, 40, 41
Eimer, Griselda A. 59
Elias, Verónica R. 59
Ellena, Javier A. 27, 47
Espíndola, José A. 46
Esquivel, Marcelo R. 99
Etchenique, Roberto 43
Fabietti, Luis M. 100
Faccio, Ricardo 57
Fantini, Márcia C. A. 66, 68, 85
Fantoni, Adolfo C. 40
Farfán, Ramón A. 46
Farias, Daniel 5
Fazio, Mariana A. 108
Fernandes, Daniel 50
Fernández de Rapp, María E. 71
Fernández Zuvich, Afra 64
Fernández, Mariela 110
Feugeas, Jorge N. 104
Foi, Ana 42
Fourty, Andrea L. 33
Franco, Lina M. 111
Franco, Vanina G. 45
Furlani, Mirta G. 34
Gadelha, Carlos A. A. 52

Gago, Gabriela 54
Gamba, Nadia S. 67
Ganguly, Biplab 39
Garcés, Diana A. 84
Garcés, Federico A. 106
García Molleja, J. 104
Garcia Reyes, Fernando 40
García-Ruiz, Juan M. 48
Gardey Merino, María C. 71
Geck, Jochen 77
Gennari, Fabiana C. 30
Ghilarducci, Ada A. 98
Giner Planas, José 35
Goldbaum, Fernando A. 32, 53
Gómez, German 55, 58
Gómez, Leticia E. 62
González Oliver, Carlos 64
Gorgeski, Andreia 97
Gramajo, Hugo 54
Guerin, Marcelo E. 31
Guimarães, Beatriz G. 32
Guimpel, Julio J. 76
Gutiérrez-Puebla, Enrique 55, 58
Gutiérrez-Puebla, Enrique 58
Harvey, Miguel A. 56
Hazari, Saroj K. S. 39
Heredia , Eduardo 108, 111, 112
Hoyos, John J. 98
Hursthouse, Michael B. 35
Jiménez, Catalina 13
Kellermann, Guinther 97, 104, 112
Kleiman, Ariel 111
Klinke, Sebastián 32, 53
Koropecki, Roberto R. 106
Koval, Sergio 72
Kremer, Carlos 29, 57
Kumar, Sarvendra 44
Kuminek, Gislaine 48, 49, 50, 51
Lagorio, María G. 44
Lamas, Diego G. 21, 66, 68, 69, 77, 81, 85, 101
Lara, Julia 54
Larralde, Ana L. 61
Larrondo, Susana A 66, 68, 69
Larsen, Sine 3, 22
Lasave, Jorge 72
Lascalea, Gustavo E. 71
Lassa, María S. 90
Leonardi, Sabrina A. 92
Leyva, Ana G. 70, 85
Light, Mark E. 35
López, Carlos A. 28, 55
Makal, Anna 43
Malamud, Florencia 102
Manuale, Débora 95
Marotti, Ricardo E. 107
Márquez, Adriana 108, 111
Martins, Tereza S 66, 68
Mascarenhas, Yvonne Primerano 23
Medina, Manuela 55
Mejía, Augusto E. 85
Mhlongo, Gugu H. 107
Migoni, Ricardo 72
Milt, Viviana G. 91, 92
Miño, María L. 67
Miró, Eduardo E. 60, 62, 65, 91, 96
Mogni, Liliana 13, 82, 84
Monge, M. Angeles 4, 55, 58
Monti, Gustavo A. 49
Moreno Erazo, Angela X. 88, 89
Moreno, Alejandro J. 34
Napolitano, Federico R. 77, 80, 81
Narda, Griselda E. 12, 55, 58
Neuenschwander, R. 104
Nóbrega, Raphael B. 52
Núñez Coavas, Henry 100
Obregón, Sergio A: 99
Oliva, Marcos I. 34, 59
Pantanetti, Mariano 110
Paris, Gastón 53
Pavaneli, Giuliana 97
Peinado, Guzmán 29, 57
Peiretti, Leonardo F. 65
Pepino, Rebeka de O. 27
Pierini, Beatriz T. 67, 83
Piotto, Ana T. 41
Piro, Oscar E. 46
Polla, Griselda I. 94
Ponce, C. Ariel 72
Pozo López, Gabriela 100
Pozzi, Carlos G. 40, 41
Prado, Rogério J. 68, 69
Punte, Graciela M. 34, 40, 41, 110
Puszkiel, Julián A. 30
Rauber, Gabriela S. 48, 49, 50, 51
Reh, Georgina 31
Rendtorff, Nicolás M. 86, 87
Ricaurte, Adriana 93
Riekes, Manoela K. 48, 49, 50, 51
Rinaldi, Jimena J. 53
Rintoul, Ignacio 93
Rizzi, Alberto C. 45
Roatta, Analía 33
Rocha, Bruno A. M. 52
Rodríguez Torres, C. E. 109
Rodríguez, Maricel G. 94
Roig, Fidel A. 90
Rojas, Maria F. 45

Romero, Leila B. 93
Romero, Mariano 79
Rosa, Juliana 48, 51
Roy, Tapashi G. 39
Sacanell, Joaquín 85
Sakka, Yoshio 86
Salcedo, Karen L. 109
Saleta, Martín E. 28
Salim, María F. 83
Sánchez, Rodolfo D. 28, 74
Santiago, Lucía 95
Santi-Gadelha, Tatiane 52
Santisteban, Javier R. 102
Schaeffer, Francis 31
Schmidt, Javier A. 105, 106
Schujman, Gustavo E. 31
Scian, Alberto N. 88, 89
Sepúlveda, Jorge H. 95
Serer, María I. 32
Serquis, Adriana 13, 64, 77, 80, 81
Sommadossi, Silvana 101
Spanevello, Rolando A. 41
Stulzer, Hellen K. 50
Suárez, Gustavo 86, 87
Suárez, Sebastián A. 39, 56
Suescun, Leopoldo 29, 57, 78, 79, 80
Sycz, Gabriela 53
Teixidor, Francesc 35
Tenorio, Juan C. 47
Tiscornia, Inés S. 65
Torre, Luis M. 74
Torres Sánchez, Rosa M. 110
Torres, Julia 29, 57
Torriani, Iris 110
Troiani, Horacio E. 28, 80, 84
Trzop, Elzbieta 43
Tufo, Ana E. 61
Tuler, Fernando E. 91
Tumminello, Silvana 101
Ulla, María A. 67
Urreta, Silvia E. 59, 100
Urrutia, Andrea 101
Vázquez, Marcela V. 107
Vázquez, Patricia G. 71
Vázquez, Santiago 78, 79
Vega Castillo, Jesús 13
Vega, Daniel 24
Vélez, Juan M. 98
Vicente Alvarez, Miguel A. 102
Vigna, María B. 85
Viñas, Clara 35
Wang, Jun 29
Zamaro, Juan M. 36, 60
Zandalazini, Carlos I. 34
Zanotto, Franco 73
Zanuttini, Miguel A. 92
Zimicz, M. Genoveva 69

Patrocinan y auspician

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - Brasil

International Union of Crystallography

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica

GOBIERNO DE SANTA FE

Instituto de Física La Plata

Centro Científico Tecnológico Santa Fe

CENACA

Centro Nacional de Catálisis

Asociación Cooperadora de Física de la CNEA

Fundación Facultad de Ingeniería Química
UNIVERSIDAD DEL LITORAL

Declaraciones de interés

- Facultad de Ingeniería Química, Res. CD Nº 379/11
- Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Res. CD Nº 783/11
- Universidad Nacional del Litoral, Res. Nº 603/11
- Municipalidad de la Ciudad de Santa Fe, Decreto D.M.M. Nº 00366/12
- Secretaría de Estado de Ciencia,Tecnología e Innovación del Gobierno de la Provincia de Santa Fe, Res. Nº 010/12
- Gobierno de la Provincia de Santa Fe, Decreto Nº 1581/12