

Este trabajo está bajo licencia [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)© 2 por Valeria C. Fuertes,



**XVII Reunión Anual AACr
2022 - Córdoba**

XVII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía

2 al 4 de noviembre de 2022

X Taller de la Asociación Argentina de Cristalografía

"Aplicaciones de la Cristalografía en Ciencias de la Tierra"

1 de noviembre de 2022

XIII Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía

"Recientes Avances en el Refinamiento de Estructuras Cristalinas por Análisis Rietveld de Datos de Difracción de Polvos"

7 al 18 de noviembre de 2022

Córdoba - Argentina



Libro de Resúmenes

XVII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía

X Taller “Aplicaciones de la Cristalografía en Ciencias de la Tierra”

Pabellón Argentina, Ciudad Universitaria.
Universidad Nacional de Córdoba.
Córdoba, Argentina.

Libro de Resúmenes de la XVII Reunión Anual y X Taller de la Asociación Argentina de Cristalografía.

Valeria C. Fuertes, Raúl E. Carbonio, Juan M. De Paoli, Alejandro D. Menzaque, María Cecilia Blanco, Gabriela Pozo López, Diana M. Arciniegas Jaimés, Noelia Bajales Luna, María Elena Carrizo, Martín I. Broens, Marcelo A. Salguero Salas, Jhoan F. Téllez Bernal.

Compilado por: Gabriela Pozo López, María Cecilia Blanco, Valeria C. Fuertes.

Editores: María Cecilia Blanco, Gabriela Pozo López, Alejandro D. Menzaque, Valeria C. Fuertes, Juan M. De Paoli.

Diseñadores de portada: María Elena Carrizo, Martín I. Broens, Alejandro D. Menzaque.

El libro incluye las actividades desarrolladas en la

XVII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía

y los eventos satélites:

X Taller de la Asociación Argentina de Cristalografía: “Aplicaciones de la Cristalografía en Ciencias de la Tierra”

XIII Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía: “Recientes avances en el refinamiento de estructuras cristalinas por análisis Rietveld de datos de difracción de polvos”

Las opiniones expresadas en este libro corresponden exclusivamente a los autores de los trabajos y no reflejan necesariamente el punto de vista de los editores. La información podrá ser reproducida siempre que se cite la fuente.

Libro de Resúmenes de la XVII Reunión Anual y X Taller de la Asociación Argentina de Cristalografía

Valeria Cintia Fuertes ... [et al.]; compilación de Gabriela Pozo López; María Cecilia Blanco; Valeria Cintia Fuertes; editado por María Cecilia Blanco ... [et al.]. - 1a ed. - Córdoba: Universidad Nacional de Córdoba. Facultad de Ciencias Químicas, 2022.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-950-33-1711-2

1. Cristalografía. 2. Congreso. I. Fuertes, Valeria Cintia, comp. II. Pozo López, Gabriela, comp. III. Blanco, María Cecilia, comp.

CDD 548.07

Declaración de Política de Libertad Científica de la Unión Internacional de Cristalografía

International Union of Crystallography (IUCr)

El Comité Organizador de la XVII Reunión Anual, el X Taller y la XIII Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía se compromete a atender la política básica de no discriminación y reafirma el derecho y libertad de los científicos a participar en actividades científicas internacionales sin importar factores como origen étnico, religión, nacionalidad, idioma, postura política, género, sexo o edad, de acuerdo con los Estatutos del Consejo Internacional de Ciencia.

En esta Reunión y en sus eventos satélites no existirán barreras que impidan la libre participación de científicos de buena fe.

Asociación Argentina de Cristalografía

La Asociación Argentina de Cristalografía (AACr) se dedica a promover y difundir la Cristalografía en el país y a nuclear a los grupos que trabajan en esta área del conocimiento y/o la usan como herramienta en sus investigaciones. Las temáticas que se discuten son amplias, como lo hace la Unión Internacional de Cristalografía (*International Union of Crystallography* - IUCr, www.iucr.org). La AACr fue fundada el 30 de octubre de 2004, en ocasión del “Taller Nacional de Cristalografía” realizado en Villa Giardino, Provincia de Córdoba.

Comisión Directiva

Presidente:	Dr. Sebastián Klinke (sklinke@leloir.org.ar)
Vice-presidente:	Dr. Carlos A. López (calopez@unsl.edu.ar)
Secretario:	Dr. Martín E. Saleta (martin.saleta@cab.cnea.gov.ar)
Secretaria segunda:	Dra. Clarisa E. Álvarez (clarisae.alvarez@gmail.com)
Tesorera:	Ing. Marta M. Dailoff (tesoreria-aacr@bahianblanca-conicet.gov.ar)
Pro-tesorera:	Dra. Valeria C. Fuertes (vfuentes@unc.edu.ar)
Vocales titulares:	Dr. Pablo M. Botta (pbotta@fi.mdp.edu.ar) Lic. Susana Conconi (msconconi@cetmic.unlp.edu.ar) Ing. María A. Miranda (crmirand@criba.edu.ar) Dra. Vanina G. Franco (vanina.franco@ifis.santafe-conicet.gov.ar)
Vocales suplentes:	Dra. María C. Bernini (mcbernin@unsl.edu.ar) Dr. Félix M. Ferroni (fferroni@fcb.unl.edu.ar)

Comité Argentino de Cristalografía ante la IUCr

Chair:	Dr. Diego G. Lamas (diegoglamas@gmail.com)
Secretario:	Dr. Sebastián Klinke (sklinke@leloir.org.ar)
Miembros:	Dr. Daniel R. Vega (vega@cnea.gov.ar) Dra. Adriana C. Serquis (aserquis@cab.cnea.gov.ar) Dra. Griselda E. Narda (griseldanarda@gmail.com) Dr. Carlos A. López (calopez@unsl.edu.ar)

Representantes Regionales

BAHÍA BLANCA:	Dra. Marta Dailoff (mdailoff@bahiablanca-conicet.gob.ar)
BARILOCHE:	Dr. Diego Franco (diego.franco@cab.cnea.gov.ar)
BUENOS AIRES	
nodo Constituyentes:	Dra. Ana Laura Larralde (alarralde@inti.gob.ar)
nodo UBA:	Dra. Maricel Rodríguez (maricel.g.rodriguez@gmail.com)
nodo Leloir:	Dr. Sebastián Klinke (sklinke@leloir.org.ar)
CÓRDOBA:	Dr. Juan M. De Paoli (jmdepaoli@unc.edu.ar) Mag. Sonia Faudone (sfaudone@ceprocor.uncor.edu)
LA PLATA:	Lic. Susana Conconi (msconconi@cetmic.unlp.edu.ar)
LA RIOJA:	Lic. Vanesa Contini (vanesacontini@yahoo.com.ar)
MAR DEL PLATA:	Dr. Pablo Botta (pbotta@fi.mdp.edu.ar)
MENDOZA:	Mag. Silvina Lassa (slassa@mendoza-conicet.gob.ar)
MISIONES:	Dra. Alicia Ares (aares@fceqyn.unam.edu.ar)
ROSARIO:	Dra. Clarisa Álvarez (alvarez@cefobi-conicet.gov.ar)
SAN LUIS:	Dra. Celeste Bernini (mcbernin@unsl.edu.ar)
SANTA FE:	Dra. Vanina Franco (vanina.franco@ifis.santafe-conicet.gov.ar)

Concurso de Crecimiento de Cristales para Colegios Secundarios

Coordinador: Dr. Sebastián Klinke (concursocrecimientocristales@gmail.com)

Carta de bienvenida

Parece ser Córdoba la sede del desafío.

*El desafío de algunos pocos, allá por el 2004, reunidos en un hotel espléndido ubicado en Villa Giardino, la localidad más pintoresca del Valle de Punilla, para dar gesta a nuestra querida **Asociación Argentina de Cristalografía**. Nueve años más tarde, muchos más, reunidos ahora en las instalaciones del Pabellón Argentina de la Universidad Nacional de Córdoba fundábamos la **Asociación Latinoamericana de Cristalografía**, una Reunión inolvidable, llena de referentes nacionales e internacionales de los cuales nos empapamos de conocimiento y momentos únicos. Nueve años más tarde, otra vez, nos encontramos en el mismo sitio, o, mejor dicho, nos reencontramos.*

Hasta hace unos meses, nuestro adorado Pabellón Argentina se encontraba plagado de enfermeras y largas hileras de sillas en donde se sentaban cientos de personas, día tras día, por el afán de vacunarse. Todo era incierto. ¿Podríamos, finalmente, desafiar esa suerte de vacunatorio y permitir este reencuentro de amigos, fraterno y anhelado?

Acá estamos, nuevamente, unidos y reunidos en esta preciosa provincia mediterránea que parece demostrarnos, una y otra vez, ser la cuna del desafío: el de vencer la barrera de la virtualidad, el de permitir vernos la sonrisa que hasta ahora sólo era un pedacito de tela, el de aunar todos los esfuerzos individuales y colectivos para vencer la inflación y concretar este reencuentro tan esperado, tan necesario.

*Deseamos darles la Bienvenida a nuestra **XVII Reunión Anual de la AACr** que, en realidad, podría haber sido la XVIII si la pandemia no hubiese llegado para impedir nuestro encuentro. Sin embargo, todo ocurre por algo, y es gracias a muchos pesares por los que hemos transitado en este tiempo, que pudimos aprender a valorar aquello que a veces pasa desapercibido: el abrazo, el reencuentro, el apoyo mutuo, el trabajo mancomunado, el mate compartido, las alegrías, la familia.*

Y hablando de familia... en esta nueva gesta también tomamos como desafío el “agrandarla”. Por ello es que, en esta nueva edición, propusimos como temática para el X Taller de la AACr la Aplicación de la Cristalografía en las Ciencias de la Tierra, con la idea de generar un espacio nuevo, abierto a nuestros colegas dedicados al estudio de la mineralogía y de la geología, áreas de la ciencia que pueden considerarse como el origen de la Cristalografía. Un hermoso homenaje al Año Internacional de la Mineralogía en el marco del aporte de las Ciencias Básicas para el Desarrollo Sostenible, proclamado por la ONU y organizado por la UNESCO.

Nos propusimos reunirnos y, a pesar de los inconvenientes, acá estamos. Nuevamente rodeados de destacados científicos locales y del exterior quienes, haciendo un invaluable esfuerzo, eligieron acompañarnos en este anhelado reencuentro. Nuestro más sentido agradecimiento para con ustedes, y para con los estudiantes de grado y posgrado, becarios, investigadores, personal de apoyo, y todos aquellos que conforman esta gran familia.

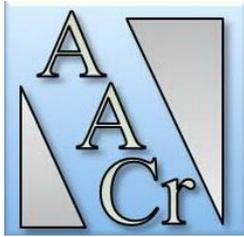
Para concluir, esperamos que esta Reunión 2022, así como también el Taller y la Escuela representen nuevos desafíos capaces de vencer todo tipo de barreras y permitan gestar nuevos conocimientos, interacciones, colaboraciones, aprendizajes...

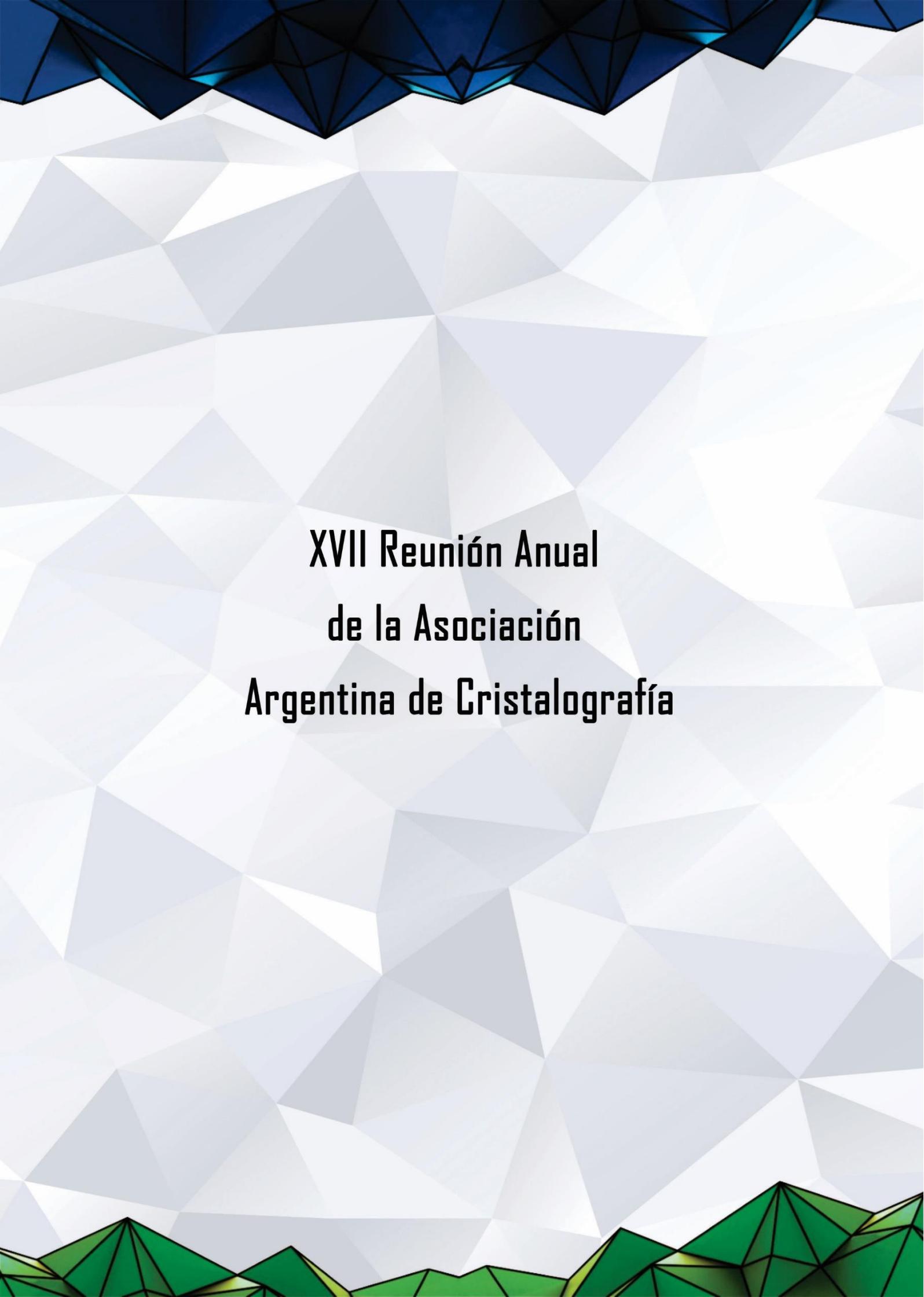
Gracias por el esfuerzo. Gracias por el reencuentro.

*Un gran abrazo.
Comité Organizador*

*La vida es el arte del encuentro,
aunque haya tanto desencuentro por la vida.
Vinicius de Moraes*

Nos acompañan en este evento





**XVII Reunión Anual
de la Asociación
Argentina de Cristalografía**

Comité Organizador

Valeria C. Fuertes (*Chair*)

Raúl E. Carbonio

Juan M. De Paoli

Alejandro D. Menzaque

María Cecilia Blanco

Gabriela Pozo López

Diana M. Arciniegas Jaimes

Noelia Bajales Luna

María Elena Carrizo

Martín I. Broens

Marcelo A. Salguero Salas

Jhoan F. Téllez Bernal

INFIQC-CONICET, FCQ-UNC

INFIQC-CONICET, FCQ-UNC

INFIQC-CONICET, FCQ-UNC

INFIQC-CONICET, FCQ-UNC

CICTERRA-CONICET

FAMAF-UNC, IFEG-CONICET

FCQ-UNC

IFEG-CONICET, FAMAF-UNC

CIQUIBIC-CONICET, FCQ-UNC

FCQ-UNC, IFEG-CONICET

IFEG-CONICET

INFIQC-CONICET, FCQ-UNC

Comité Científico

Juan M. De Paoli (*Chair*)

Aldo Craievich

Hugo Monaco

Diego G. Lamas

Griselda Polla

Martín E. Saleta

Pablo M. Botta

Carlos A. López

María Celeste Bernini

Vanina G. Franco

Clarisa E. Álvarez

Juan Pablo Bolletta

CONICET-UNC

USP-Brasil

Universidad de Verona, Italia

CONICET-UNSAM

UNSAM

CONICET-CNEA

CONICET-UNMDP

CONICET-UNSL

CONICET-UNSL

CONICET-UNL

CONICET-UNR

CNRS, Francia

Comité Editorial

María Cecilia Blanco

Gabriela Pozo López

Alejandro D. Menzaque

Valeria C. Fuertes

Juan M. De Paoli

CICTERRA-CONICET

FAMAF-UNC, IFEG-CONICET

INFIQC-CONICET, FCQ-UNC

INFIQC-CONICET, FCQ-UNC

INFIQC-CONICET, FCQ-UNC

Programa de Actividades

Salón de Actos, Pabellón Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba.

Horario	Miércoles 2/11	Jueves 3/11	Viernes 4/11
8:30 – 8:45	<i>Acreditación</i>	<i>Acreditación</i>	
8:45 – 9:00	ACTO APERTURA		
9:00 – 9:30	P1 – Carbonio	P2 – Otero	<i>Acreditación</i>
9:30 – 10:00			P4 – Fernández-Díaz
10:00 – 10:30	SP1 – Brondino	Sesión Homenaje a M. Amzel	#
10:30 – 11:00	PO-1 y PO-2		SP6 – Vicente Álvarez
11:00 – 11:30	<i>Café</i>		
11:30 – 12:00	PO-3 y PO-4	SP5 – Carrizo	P5 – Winkler
12:00 – 12:30	PO-5 y PO-6	PO-11 y PO-12	
12:30 – 14:30	<i>Almuerzo</i>		
14:30 – 15:00	SP2 – Di Salvo	P3 – Pérez	P6 – Ayala
15:00 – 15:30	SP3 – Zelaya		
15:30 – 16:00	SP4 – Limandri	PO-13 y PO-14	PO-17 y PO-18
16:00 – 16:30	PO-7 y PO-8	<i>Asamblea EO AACr</i>	PO-19 y PO-20
16:30 – 17:00	<i>Café</i>		
17:00 – 17:30	PO-9 y PO-10	PO-15 y PO-16 *	PO-21 y PO-22
17:30 – 18:00	Sesión de Posters	Sesión de Posters	<i>Cierre</i>
18:00 – 18:30		<i>Fotografía grupal</i>	
18:30 – 19:00			
19:00 – 19:30	<i>Ágape de bienvenida</i>	<i>Asamblea Anual Ordinaria AACr</i>	
19:30 – 20:00			
20:00 – 20:30			
20:30 – 21:00			
22:00		<i>Cena</i>	

* *Presentación Oral 16: Informe anual de la comisión de Género de la AACr.*

Plenaria 4: Auditorio Rojo, Edificio de la FAUD, UNC. Ciudad Universitaria, Córdoba.

Presentación de patrocinadores (Salón de Actos):

miércoles 2/11 de 17:30 h a 19:00 h (INBOX y Analytical)

jueves 3/11 de 17:30 h a 19:00 h (Microlat y LAMARX).

Conferencias invitadas

Plenaria 1

Estudio de estructuras magnéticas por medio de difracción de neutrones de polvos y su aplicación al fenómeno de la reorientación de espín en perovskitas del tipo $\text{LnFe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_3$ (Ln = lantánido) y $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$

Raúl E. Carbonio

INFIQC-CONICET. Departamento de Físicoquímica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba, Argentina.

Plenaria 2

*Long-range signaling mechanism of *Xanthomonas campestris* bacteriophytochrome: a dance under red light*

Lisandro H. Otero

Universidad Nacional de Río Cuarto, INBIAS-CONICET. Córdoba, Argentina.

Plenaria 3

Carnaúba: the multi-analytical x-ray nanoprobe beamline at Sirius/LNLS

Carlos A. Pérez

Brazilian Synchrotron Light Laboratory, Brazilian Center for Research in Energy and Materials. Brazil.

Plenaria 4

Difracción de neutrones en nuevos materiales (virtual)

María Teresa Fernández - Díaz

Institut Laue-Langevin (ILL). Grenoble, France.

Plenaria 5

Ajuste de las propiedades fisicoquímicas a partir del diseño de nanopartículas magnéticas con arquitectura core/shell

Elin L. Winkler

Resonancias Magnéticas-Centro Atómico Bariloche (CNEA). Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, CNEA-CONICET. Instituto Balseiro (UNCuyo, CNEA). S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

Plenaria 6

Crystal engineering of pharmaceutical cocrystals to improve drugs

Alejandro P. Ayala

Department of Physics. Department of Pharmacy. Federal University of Ceará. Fortaleza, Ceará, Brazil.

Sesión Homenaje

Dedicado al Profesor Mario Amzel (1942-2021)

Hugo L. Monaco

Universidad de Verona, Italia.

Semi Plenaria 1

EPR as a tool for study of isolated and coupled paramagnetic centers in coordination compounds and biological macromolecules

Carlos D. Brondino

Departamento de Física, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, UNL. CONICET. Santa Fe, Argentina.

Semi Plenaria 2

Derivados de aminoácidos como bloques de construcción versátiles para la síntesis de materiales orgánicos y compuestos de coordinación con diferentes propiedades y potenciales aplicaciones

Florencia Di Salvo

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química física, INQUIMAE-UBA-CONICET, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA. CABA, Argentina.

Semi Plenaria 3

Alcances de la microscopía electrónica de transmisión en el análisis cristalográfico

Eugenia Zelaya

Centro Atómico Bariloche (CNEA CONICET). S. C. de Bariloche, Rio Negro, Argentina.

Semi Plenaria 4

Difracción de electrones retrodispersados (EBSD): avances y desafíos en LAMARX - UNC

Silvina P. Limandri

Instituto de Física Enrique Gaviola, CONICET - Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba, Argentina.

Semi Plenaria 5

Aspectos estructurales de enzimas involucradas en el metabolismo de la glucosa y de sus disfunciones

María E. Carrizo

Centro de Investigaciones en Química Biológica de Córdoba - CONICET. Departamento de Química Biológica Ranwel Caputto, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba, Argentina.

Semi Plenaria 6

Estado actual del difractor ANDES del Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones

Miguel A. Vicente Álvarez

Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones, Centro Atómico Bariloche, CNEA. CONICET. Argentina.

Presentaciones orales

PO-1

Servicios y actividades del Laboratorio de Cristalografía Aplicada del ITECA, CONICET-UNSAM
Diego G. Lamas.

PO-2

Estudio comparativo de sesquióxidos dopados con Ti con estructura corundum
Martín E. Saleta.

PO-3

Identificación de las estructuras de brownmillerita y perovskita en los sistemas $Ca_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$ y $Ca_{1-x}Ba_xFe_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ por difracción de rayos X
Gabriel Magalhães e Silva.

PO-4

CERMETS Ni/Sr₁₁Mo₄O₂₃: Estructura, propiedades y su aplicación en SOFC
Carlos A. López.

PO-5

Materiales nanoestructurados basados en perovskitas de $LaNi_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ soportados sobre CeO_2-ZrO_2 para reformado seco de metano
Muriel K. Macoretta.

PO-6

Estudio fisicoquímico de la reducción térmica de óxido de grafeno para su aplicación en supercapacitores
Marcelo A. Salguero.

PO-7

Construcción de emulsificador y estudio de propiedades estructurales en fase cristal líquido de emulsiones acuosas
Dante Peluso.

PO-8

Caracterización por SAXS y WAXS de emulsiones líquidas-cristalinas liotrópicas hinchadas hospedadoras del fármaco antituberculoso isoniacida
Mateo Michel Torino.

PO-9

Diseño racional, síntesis y caracterización de una nueva sal de mebendazol

Eduardo L. Gutiérrez.

PO-10

X-ray crystallographic structure for Trypanosome cruzi nucleoside diphosphate kinase1 (TcNDPK1)

Arturo Gomez Barroso.

PO-11

Cristales de xantinas con elasticidad y potencial aplicación como huéspedes de moléculas fotoquímicamente activas

Florencia Di Salvo.

PO-12

Influencia de la longitud de cadena sobre la nuclearidad y las propiedades magnéticas de clusters Dy(III)/Co(III)

Fabio D. Cukiernik.

PO-13

Caracterización de la heterogeneidad de defectos en materiales deformados mediante difracción de luz sincrotrón y electrones

Raúl E. Bolmaro.

PO-14

Estudio de la relación tensiones/rugosidad en la interfase óxido/sustrato en muestras corroídas de aleaciones base circonio

Hernán Saraceni.

PO-15

Estudio de la síntesis, activación e inmovilización del MOF MIL-88B(Fe) sobre monolitos de cordierita

María C. Bernini.

PO-16

Informe anual de la comisión de género de la AACr

Lucia Toscani.

PO-17

New dichalcogenides $Rh_{1-x}Pd_xTe_2$, $Ir_{1-x}Pd_xTe_2$ and $Rh_{1-x}Ir_xTe_2$ with $(0 \leq x \leq 1)$: crystallographic analysis and thermoelectric and magnetic studies

Florencia E. Lurgo.

PO-18

Síntesis de nanopartículas de manganitas dentro de una matriz mesoporosa de SiO₂ por PLD
Mariano Quintero.

PO-19

Síntesis y caracterización estructural de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos codopados con iones Eu³⁺ y Na⁺ para aplicaciones ópticas
Vanessa D. Ponce.

PO-20

El Concurso de Crecimiento de Cristales de la AACr: Novena Edición 2022 y regreso a la presencialidad
Sebastián Klinke.

PO-21

Identificación de especies de arsénico en ulexitas del salar de Olaroz, Jujuy
Laura G. Borda.

PO-22

Análisis morfológico de muestras de hielo hexagonal mediante la técnica de réplicas plásticas
Débora A. Pedernera.

Presentaciones patrocinadores

Salón de Actos, Pabellón Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba.

Horario	Miércoles 2/11	Jueves 3/11
17:30 h – 18:15 h	A1 - INBOX Technology	A3 - MICROLAT
18:15 h – 19:00 h	A2 - Analytical Technologies	A4 - LAMARX

A1: “Difractometría de rayos X multifuncional y recopilación de datos de muestras policristalinas para caracterización de fases y determinación de estructuras”

MSc. Leandro Fernandes de Almeida, INBOX Technology.

A2: “Novedades tecnológicas en el equipamiento analítico por técnicas de rayos-X”

Ing. Gabriel Poch, Consultor de soluciones, Analytical Technologies.

A3: “Soluciones Rigaku para análisis por rayos X”

Lic. en Qca. Luciano Santos, MICROLAT.

A4: “Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX)”

Ing. electrónico Jorge Vilchez, LAMARX, UNC.

The background features a complex, low-poly geometric pattern. The top edge is a dark blue, jagged border. The main area is filled with a dense arrangement of light blue and white triangles of various sizes, creating a textured, crystalline effect. The bottom edge is a dark green, jagged border, mirroring the top one.

Conferencias Plenarias



Estudio de estructuras magnéticas por medio de difracción de neutrones de polvos y su aplicación al fenómeno de la reorientación de espín en perovskitas del tipo $\text{LnFe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_3$ (Ln= lantánido) y $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$

Raúl E. Carbonio

INFIQC-CONICET. Departamento de Físicoquímica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. Haya de la Torre esq. Medina Allende. Ciudad Universitaria. Córdoba.
rcarbonio@unc.edu.ar

La difracción de neutrones de polvos permite el estudio de estructuras magnéticas (EM) de compuestos con iones de metales de transición y lantánidos, pudiendo aportar una gran cantidad de información sobre las interacciones magnéticas entre dichos iones, que conducen a estas EM, y sus variaciones con la temperatura y el campo magnético. Esta información, generalmente oculta en las mediciones magnéticas, resulta fundamental e indispensable para un entendimiento profundo de estas propiedades y el origen de las mismas. Las perovskitas del tipo del tipo $\text{Ln}_y\text{Ln}'_{1-y}\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_3$ (Ln = lantánido, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) proporcionan un terreno flexible para el diseño de materiales magnéticos, combinando las propiedades magnéticas que surgen de las interacciones complejas entre los cationes Ln^{3+} y los cationes de transición M^{3+} . Una de las propiedades magnéticas más importantes y común a la mayoría de estas perovskitas es una transición de reorientación de espín (RE) en la que los momentos magnéticos de los cationes M^{3+} giran respecto a un eje cristalográfico. La RE pudo ser estudiada con detalle por medio de difracción de neutrones de polvos en la Swiss Spallation Neutron Source SINQ (PSI), Villigen, Suiza y en el Institut Laüe-Langevin (difractómetros D20, D1B y D2B), Grenoble, Francia. Pudimos construir un diagrama de fases magnéticas para las perovskitas $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu) [1, 2]. Por otra parte, hemos encontrado que para $\text{ErFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ y $\text{DyFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ hay una correlación entre la temperatura de RE y una transición metamagnética. Finalmente, el SmFeO_3 es único entre las ortoferritas debido a que su RE ocurre a temperaturas por encima de ambiente. Por este motivo, es posible ajustar la transición de RE para que ocurra a temperatura ambiente reemplazando Sm con Tm en $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$. En este estudio [3], mostramos cómo pequeños cambios en la composición ($x = 0,30-0,50$) proporcionan un alto grado de control sobre las propiedades magnéticas. Este trabajo también ofrece una mirada bastante inusual sobre la estructura magnética de una perovskita basada en samario, por medio difracción de neutrones de polvos, que fue posible gracias al uso de ^{152}Sm . La combinación de estos resultados y las medidas de magnetización, permitieron la construcción del diagrama de fases magnético de la serie $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$.

1. J. P. Bolletta, F. Pomiro, R. D. Sánchez, V. Pomjakushin, G. Aurelio, A. Maignan, C. Martin, R. E. Carbonio, “Spin reorientation and metamagnetic transitions in $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ perovskites (R = Tb, Dy, Ho, Er)”, *Phys. Rev. B* 98 (2018), 134417.
2. F. Pomiro, R. D. Sánchez, G. Cuello, A. Maignan, C. Martin, R. E. Carbonio, “Spin reorientation, magnetization reversal, and negative thermal expansion observed in $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ perovskites (R = Lu, Yb, Tm)”, *Phys. Rev. B* 94 (2016), 134402.
3. J. P. Bolletta, G. J. Cuello, V. Nassif, E. Suard, A. I. Kurbakov, A. Maignan, C. Martin, R. E. Carbonio, “Room-temperature tuning of magnetic anisotropy in samarium-thulium orthoferrites”, *Phys. Rev. B* 105 (2022), 054407.



Long-range signaling mechanism of *Xanthomonas campestris* bacteriophytochrome: a dance under red light

Lisandro H. Otero^{1,2,3*}, Sabrina Foscaldi², Giuliano T. Antelo², Germán L. Rosano⁴,
Serena Sirigu⁵, Sebastián Klinke^{2,3}, Lucas A. Defelipe⁶, Maximiliano Sánchez-Lamas²,
Giovanni Battocchio⁷, Valeria Conforte⁸, Adrián A. Vojnov⁸, Leonard M.G. Chavas⁹,
Fernando A. Goldbaum^{2,3}, María A. Mroginski⁷, Jimena J. Rinaldi², Hernán H. Bonomi²

¹ Universidad Nacional de Río Cuarto, INBIAS-CONICET, Córdoba, Argentina.

² Fundación Instituto Leloir, IIBBA-CONICET, Buenos Aires, Argentina.

³ Plataforma Argentina de Biología Estructural y Metabólica PLABEM, Buenos Aires, Argentina.

⁴ Unidad de Espectrometría de Masa, Instituto de Biología Molecular y Celular de Rosario, UEM-IBR, CONICET, Rosario, Argentina.

⁵ Proxima-1, Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Gif-sur-Yvette Cedex, France.

⁶ European Molecular Biology Laboratory (EMBL), Hamburg Unit, Hamburg, Germany.

⁷ Technische Universität Berlin, Institute of Chemistry, Berlin, Germany.

⁸ Instituto de Ciencia y Tecnología Dr. César Milstein, Fundación Pablo Cassará, CONICET, Buenos Aires, Argentina.

⁹ Synchrotron Radiation Research Center, Nagoya University, Nagoya, Japan.

* lhotero@exa.unrc.edu.ar

Phytochromes are photo-sensing proteins distributed among plants, fungi and prokaryotes, including pathogens, which reversibly photoconverted, between a red-absorbing (Pr) and a far-red-absorbing (Pfr) state. Despite the vast structural information currently reported, their dynamic protein structures are an extremely challenging matter in structural photobiology where several key questions still remain to be answered. Undoubtedly, one of the most relevant interrogates is how the long-range structural changes are propagated from the light-sensing module (Photosensory Module) to the effector module (Output Module) during the Pr-Pfr photoconversion. This question remains elusive essentially due to two causes: i) overwhelmingly, most reported phytochrome structures are truncated versions, without a complete Output Module, ii) no full-length phytochrome structures have been solved at the atomic level in both pure Pr and Pfr photostates.

Our group has reported a complete structural characterization at the atomic level of the bacteriophytochrome from the phytopathogenic *Xanthomonas campestris* (including two full-length versions) in the Pr and Pfr states (Fig. 1) [1-3]. The structures show a reorganization of the interaction networks within and around the chromophore-binding pocket and specific domain reorientations as a result of the photoswitching, which subsequently affect the quaternary assembly. These structural findings, combined with multidisciplinary studies, allow us to describe the signaling mechanism of a full-length bacterial phytochrome at the atomic level. In this talk, the light-driven conformational changes during the reversible photoswitching in a full-length phytochrome will be exposed.

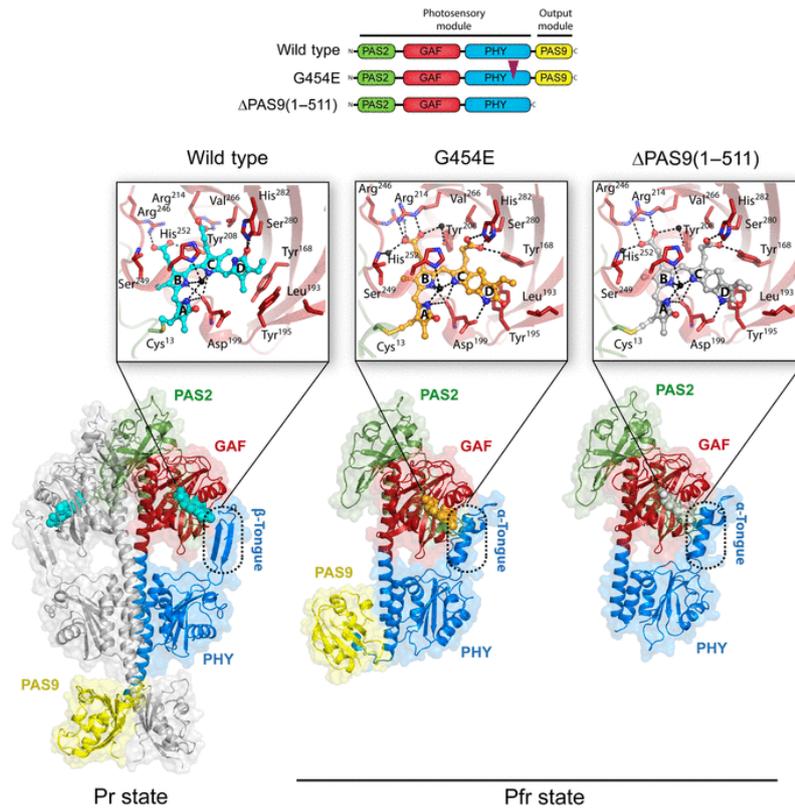


Figure 1: Crystal structures of *XccBphP* variants in the Pr and Pfr states. The domain architecture of the variants wild type (Pr state), G454E (Pfr state), and Δ PAS9(1–511) is schematized by domains. A purple triangle indicates the position of the single amino acid change within the G454E variant. Ribbon representations of the different *XccBphP* variants: wild type (Pr state), G454E (Pfr state), and Δ PAS9(1–511) (Pfr state) as defined in their respective asymmetric units. The tongue regions are boxed in dashed rounded rectangles. Insets: Detailed views of the chromophore-binding pocket from each structure.

- Otero L.H., Klinke S., Rinaldi J., Velázquez-Escobar F., Mroginski M.A., Fernández López M., Malamud F., Vojnov A.A., Hildebrandt P., Goldbaum F.A., Bonomi H.R., “Structure of the Full-Length Bacteriophytochrome from the Plant Pathogen *Xanthomonas campestris* Provides Clues to its Long-Range Signaling Mechanism”, *J Mol Biol.* 428(19) (2016), 3702.
- Conforte V., Otero L.H., Toum L., Sirigu S., Antelo G.T., Rinaldi J., Foscaldi S., Klinke S., Chavas L.M.G., Vojnov A.A., Goldbaum F.A., Malamud F., Bonomi H.R., “Pr-favoured variants of the bacteriophytochrome from the plant pathogen *Xanthomonas campestris* hint on light regulation of virulence-associated mechanisms”, *FEBS J.* 288(20) (2021), 5986.
- Otero L.H., Foscaldi S., Antelo G.T., Rosano G.L., Sirigu S., Klinke S., Defelipe L.A., Sánchez-Lamas M., Battocchio G., Conforte V., Vojnov A.A., Chavas L.M.G., Goldbaum F.A., Mroginski M.A., Rinaldi J., Bonomi H.R., “Structural basis for the Pr-Pfr long-range signaling mechanism of a full-length bacterial phytochrome at the atomic level”, *Sci Adv.* 7(48) (2021), eabh1097.



Carnaúba: the multi-analytical X-ray nanoprobe beamline at Sirius/LNLS

Carlos A. Pérez^{1*}, Antonio Piccino Neto¹, Leonardo M. Kofukuda¹, Anna Paula S. Sotero¹, Itamar T. Neckel¹, Verônica C. Teixeira¹, Douglas Galante¹, Hélio C. N. Tolentino¹

¹ *Brazilian Synchrotron Light Laboratory, Brazilian Center for Research in Energy and Materials.*

* carlos.perez@lnls.br

CARNAÚBA is an acronym for Coherent X-ray Nanoprobe Beamline [1], which is a nanofocus, multi-analytical and coherent X-ray imaging beamline of Sirius [2], the 4th generation synchrotron source of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory. Its design is all-achromatic mirror-based optics, with a 4-bounce Si (111) crystal monochromator (4CM) that provides resolving power of $\Delta E/E = 10^{-4}$ in monochromatic mode, and KB (Kirkpatrick-Baez) mirrors, which allows the beam nano-focalization in both experimental stations: TARUMÃ (*Tender-to-hard X-ray for sub-micro analysis*), which works with submicrometric beam and variable sample environment; and, SAPOTI (*Scanning Analysis by Ptycho for Tomographic Imaging*), with nanometric beam (30 nm x 30 nm) working in cryogenic and ultra-high vacuum environment. The Carnaúba covers the energy range from 2.05 to 15 keV and works in both pink (high flux) and monochromatic beam (high energy resolution) modes, with capabilities for 2D and 3D experiments based on X-ray absorption and X-ray scattering that includes: X-ray diffraction (XRD), X-ray absorption (XAS), X-ray fluorescence (XRF), X-ray excited optical luminescence (XEOL), Bragg and ptychographic coherent diffractive imaging (Bragg-CDI and ptycho-CDI).

The Tarumã endstation [3] is the first entering on operation, with innovative instrumentation solutions for experiments *in situ*, *operando*, *in vivo*, and cryogenic, covering a large scientific program that ranges from agriculture, soils and plant science, cultural heritage, biology, geophysics, catalysis, to energy materials, and other areas. In this experimental station, the sample is raster-scanned with the nanoprobe to generate 2D mappings and combined with rotation, one can get 3D information with tomography based on different contrasts allowing a multi-analytical approach about structure, chemical composition, and properties of several materials with nano-resolution. SAPOTI will be the second x-ray nanoprobe to be installed at the CARNAUBA beamline. Working in the same energy, it has been designed for simultaneous multi-analytical X-ray techniques, including diffraction, spectroscopy, fluorescence and luminescence, and imaging in 2D and 3D. Highly stable fully coherent beam sizes between 30 and 140 nm, with monochromatic flux up to 10^{11} ph/s/100mA/0.01%BW, are expected with an achromatic KB focusing optics that is mounted according to an innovative mechanical design.

In this talk, a general overview of the Carnauba beamline as well as its experimental end stations will be shown, pointing out the current analytical capabilities showing some selected experiments and highlighting future improvements.

1. Tolentino, H. C. N., et al., "CARNAÚBA: The Coherent X-Ray Nanoprobe Beamline for the Brazilian Synchrotron SIRIUS/LNLS", *Journal of Physics: Conf. Series* 849 (2017), 012057.
2. Sirius Project, "Sirius project", 17 July 2019, <https://www.lnls.cnpem.br/sirius-en/> (17 July 2019).
3. Tolentino, H. C. N., et al., "TARUMÃ station for the CARNAÚBA beamline at SIRIUS/LNLS", *X-Ray Nanoimaging: Instruments and Methods IV*. Vol. 11112. International Society for Optics and Photonics, 2019.



Difracción de neutrones en nuevos materiales

Maria Teresa Fernandez-Diaz

Institut Laue-Langevin. 71 avenue des Martyrs 38042 GRENOBLE. France.
ferndiaz@ill.fr

En las últimas décadas, los nuevos materiales con propiedades funcionales han ocupado un puesto muy relevante en las necesidades de nuestra sociedad. Su caracterización y el estudio de sus propiedades presenta, por consiguiente, un gran interés. Una buena parte de este trabajo de caracterización se lleva a cabo mediante la difracción de rayos x. Sin embargo, a pesar de la gran evolución y accesibilidad de los rayos x, la difracción de neutrones sigue proporcionando información única para el estudio de la estructura y el comportamiento de los nuevos materiales. De hecho, existe una clara complementariedad entre la difracción de rayos x y de neutrones; mientras los rayos x localizan los electrones de los átomos, los neutrones determinan la posición de los núcleos y proporcionan información sobre el orden magnético a nivel microscópico.

Las propiedades únicas de la interacción del neutrón con la materia juegan un papel crucial en el estudio de materiales magnéticos, omnipresentes en las nuevas tecnologías. Asimismo, muchos de los fenómenos físicos asociados con las propiedades de los materiales para la energía están relacionados con los enlaces químicos y el movimiento de átomos ligeros, para los que los neutrones son una sonda ideal.

En esta presentación se mostrarán algunos ejemplos de trabajos recientes, principalmente llevados a cabo en el ILL, que demuestran los valiosos conocimientos que la difracción de neutrones puede proporcionar en la comprensión de la relación de las estructuras cristalinas y magnéticas de los materiales con sus propiedades físicas.



Ajuste de las propiedades fisicoquímicas a partir del diseño de nanopartículas magnéticas con arquitectura core/shell

**F. Fabris^{1,2}, A. C. Moreno Maldonado^{1,2,3}, J. M. Núñez^{1,2,3}, N. Núñez^{1,2,3},
M. Vásquez Mansilla^{1,2,3}, D. Tobia^{1,2,3}, T. E. Torres^{1,2,3}, E. de Biasi^{1,2,3}, H. E. Troiani⁴,
R. D. Zysler^{1,2,3}, M. Raineri^{1,2,3}, E. Lima Jr.^{1,2}, E. L. Winkler^{1,2,3*}**

¹ Resonancias Magnéticas-Centro Atómico Bariloche (CNEA) S. C. Bariloche 8400 (RN), Argentina.

² Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, CNEA-CONICET, S. C. Bariloche 8400 (RN), Argentina.

³ Instituto Balseiro (UNCuyo, CNEA), S.C. de Bariloche 8400 (RN), Argentina.

⁴ Laboratorio de Caracterización de Materiales, Centro Atómico Bariloche (CNEA)
S. C. Bariloche 8400 (RN), Argentina

* elin.winkler@ib.edu.ar

Las nanopartículas magnéticas son ampliamente estudiadas debido a las nuevas propiedades que se manifiestan como consecuencia de la reducción de su tamaño a escala nanométrica. Estas propiedades pueden sintonizarse mediante el control del tamaño, composición, la estructura de la superficie e interfaces y la naturaleza e intensidad de las interacciones presentes. El control de la respuesta de estos sistemas ha permitido su utilización en diversas áreas como biomedicina, remediación ambiental, catálisis, almacenamiento de datos y energía. Los avances en los métodos de fabricación además posibilitan combinar materiales con diferentes funcionalidades en una única partícula con arquitectura core/shell lo cual otorga una enorme versatilidad a estos sistemas para diseñar y sintetizar nuevas nanoestructuras multifuncionales impulsando la generación de aplicaciones innovadoras. En particular, el control de la anisotropía magnética permite sintonizar los mecanismos de relajación magnética y así optimizar la eficiencia de calentamiento en presencia de campos magnéticos alternos, mecanismo conocido como hipertermia magnética. Las nanopartículas de ferrita también presentan actividad catalítica donde se generan radicales libres altamente oxidativos que puede inducir degradación de contaminantes orgánicos o colorantes. Esta actividad catalítica puede provocar estrés oxidativo y eventualmente muerte celular en cultivos celulares. La sinergia entre la hipertermia magnética y actividad catalítica posibilitaría potenciar la respuesta de estas nanoestructuras para aplicaciones en remediación ambiental y nuevas terapias oncológicas. En esta exposición presentaremos las estrategias seguidas en nuestro grupo de investigación para optimizar las propiedades magnéticas y catalíticas a partir del diseño de diferentes nanopartículas con arquitectura core/Shell [1-3]. Presentaremos también los avances logrados en el desarrollo de sistemas multifuncionales más complejos con estructuras de tricapas.

1. A. Gallo-Cordova, J. J. Castro, E. L. Winkler, E. Lima Jr., R. D. Zysler, M. del Puerto Morales, J. G. Ovejero, D. A. Streitwieser, "Improving Degradation of Real Wastewaters with Self-Heating Magnetic Nanocatalysts", *Journal of Cleaner Production* 308 (2021), 127385.
2. A. C. Moreno Maldonado et al., "Free-Radical Formation by the Peroxidase-Like Catalytic Activity of MFe_2O_4 ($M = Fe, Ni, \text{ and } Mn$) Nanoparticle", *J. of Phys.Chem. C* 123 (2019), 20617.
3. F. Fabris, E. Lima, Jr., E. De Biasi, H. E. Troiani, M. Vásquez Mansilla, T. E. Torres, R. Fernández Pacheco, M. R. Ibarra, G. F. Goya, R. D. Zysler, E. L. Winkler, "Controlling the dominant magnetic relaxation mechanisms for magnetic hyperthermia in bimagnetic core-shell nanoparticles", *Nanoscale* 11 (2019), 3164.



Crystal engineering of pharmaceutical cocrystals to improve drugs

Alejandro P. Ayala^{1,2*}, **Beatriz Pinheiro Bezerra^{1,2}**, **Laura M. T. Vidal²**, **Wendell S. Costa²**,
Yara Santiago de Oliveira³, **Jéssica C. Fonseca²**

¹ *Department of Physics. Federal University of Ceará. Fortaleza, Ceará, Brazil.*

² *Department of Pharmacy. Federal University of Ceará. Fortaleza, Ceará, Brazil.*

³ *Institute of Health Sciences. University of International Integration of the Afro-Brazilian Lusophony. Redenção, Ceará, Brazil.*

* ayala@fisica.ufc.br

The prevalence of pharmaceuticals with non-optimal physicochemical properties, like solubility or fluidity, provides a notable risk to the development of new products leading to poor bioavailability with consequences for safety and efficacy. This problem affects mainly drugs delivered by the oral route of administration, and numerous strategies have been used for enhancing biopharmaceutic properties of solid forms like salts, drug solubilization in co-solvents and micellar solutions, and complexation with cyclodextrins and lipid systems. Although these techniques have been shown to be effective in increasing oral bioavailability, their success is sometimes dependent on the specific physicochemical nature of the target molecules. The crystal engineering approach offers an alternative method with great potential to improve the fluidity, solubility, dissolution rate and bioavailability of poorly soluble active pharmaceutical ingredients. In this talk, examples of the engineering of crystal properties by cocrystallization will be presented, emphasizing the characterization, understanding and prediction of the mechanisms that lead to molecular packaging in drugs and their consequences on the drug quality and effectiveness.



Fluidity control by cocrystallization.

The background features a complex, low-poly geometric pattern. The top edge is a dark blue, jagged border. The main area is filled with a dense arrangement of light blue and white triangles of various sizes, creating a textured, crystalline effect. The bottom edge is a dark green, jagged border, mirroring the top one.

Conferencias Semiplenarias



EPR as a tool for study of isolated and coupled paramagnetic centers in coordination compounds and biological macromolecules

Carlos D. Brondino

*Departamento de Física, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, UNL, and CONICET
Campus Universitario, S3000ZAA, Santa Fe, Argentina.*

brondino@fcb.unl.edu.ar

Continuous Wave Electron Paramagnetic Resonance (CW EPR) is an essential spectroscopic tool for study of systems containing unpaired electrons. The potential capability of the technique has extended its use beyond being solely by experts, and today it is widely used by non-specialists. We present selected examples together with basic theoretical aspects necessary for understanding of the EPR properties of isolated paramagnetic centers and assemblies of them that may be coupled by very weak isotropic exchange interactions ($< 0.1 \text{ cm}^{-1}$) when linked by diamagnetic extended chemical pathways. The goal is to show in a unified way the information that CW EPR can provide for understanding of the electronic structures and magnetic properties of distinct types of paramagnetic transition-metal-ion-containing systems, such as low-molecular-weight inorganic complexes and metalloproteins, and how these properties are used to unveil structural aspects that cannot be elucidated with conventional structural techniques.

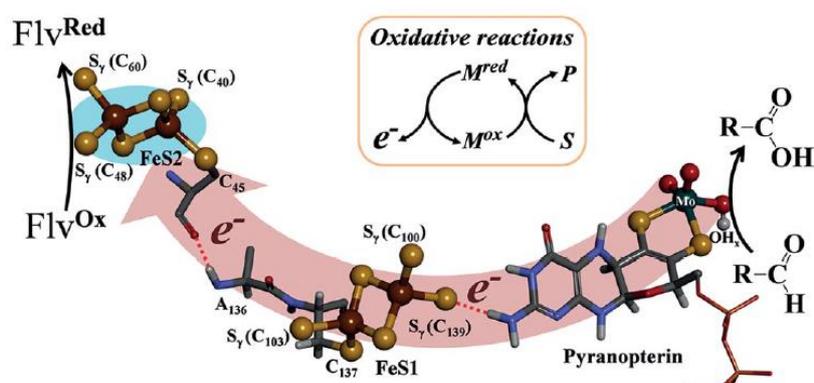


Figure: electron transfer reaction in a Mo-containing oxidoreductase.

1. Alberto C. Rizzi, Nicolás I. Neuman, Pablo J. González, Carlos D. Brondino, "EPR as a Tool to Study Isolated and Coupled Paramagnetic Centers in Coordination Compounds and Macromolecules of Biological Interest", *European Journal of Inorganic Chemistry* (2016), 192.
2. Pablo J. González, María Gabriela Rivas, Felix M. Ferroni, Alberto C. Rizzi, Carlos D. Brondino, "Electron transfer pathways and spin-spin interactions in Mo- and Cu-containing oxidoreductases", *Coordination Chemistry Reviews* 449 (2021), 214202.



Derivados de aminoácidos como bloques de construcción versátiles para la síntesis de materiales orgánicos y compuestos de coordinación con diferentes propiedades y potenciales aplicaciones

Florencia Di Salvo

*Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química física, INQUIMAE-UBA-CONICET,
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, CABA, Argentina.*

flor@qi.fcen.uba.ar

Los aminoácidos se encuentran entre las fuentes con mayor disponibilidad de compuestos quirales enantioméricamente puros. Debido a la presencia de los grupos amino y carboxilato, estas moléculas pueden actuar como ligandos muy versátiles para la síntesis de compuestos de coordinación quirales. Alternativamente, la posibilidad de derivatización establece a los aminoácidos como plataformas aún más poderosas. Los grupos funcionales mencionados, junto con otros proporcionados por el esqueleto del aminoácido y posibles modificaciones, son capaces de establecer interacciones intermoleculares fuertes, como por ejemplo, los enlaces de hidrógeno, y así convertirlos en bloques de construcción adecuados para la obtención de sólidos cristalinos muy estables [1]. Por otro lado, estudios recientes muestran que moléculas pequeñas basadas en derivados de aminoácidos pueden ensamblarse en superestructuras ordenadas, también llamadas mesocristales, cuando se someten a ciertas condiciones de cristalización [2]. Debido a su fascinante química supramolecular, algunos aminoácidos como la L-fenilalanina y sus derivados, actúan como gelantes de bajo peso molecular para dar lugar a geles supramoleculares que presentan diferentes propiedades [3]. En esta conferencia se mostrarán los resultados obtenidos en nuestro grupo para varias familias de moléculas obtenidas a partir de la reacción de los aminoácidos L-Alanina, L-fenilalanina y L-Tirosina con diferentes aldehídos. Analizaremos los factores fisicoquímicos y los procesos implicados en la obtención de diferentes estructuras autoensambladas, como son los geles supramoleculares y diferente tipo de material cristalino [4]. Además, se presentarán los compuestos de coordinación obtenidos a partir del empleo de algunos derivados como ligandos. Se seleccionarán algunos ejemplos para demostrar la versatilidad de estas moléculas para dar lugar a sistemas con diferente nuclearidad y topologías [5]. En función de las características estructurales, la identidad del metal y el aminoácido seleccionado, es posible obtener sistemas con diferentes propiedades y posibles aplicaciones, como por ejemplo su empleo como catalizadores de reacciones de interés [6].

1. Ganguly, R., Sreenivasulu, B., Vittal, J. J., *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008), 1027.
2. Coelfen, H., Antonietti, M., *Mesocrystals and Nonclassical Crystallization*; Wiley: Chichester, England, 2008.
3. Das, T., Häring, M., Haldar, D., Díaz, D. D., *Biomater. Sci.* 6 (2018), 38.
4. Movilla, F., Rey, J. M., Huck-Iriart, C., Di Salvo, F., *Cryst. Growth Des.* 21 (2021), 3487.
5. Rivas Marquina, A., Movilla, F., Sánchez Montilva, O. C., Rentschler, E., Carrella, L., Albores, P., Di Salvo, F., *Acta Crystallogr. Sect. B.* 76 (2020), 825.
6. Rey, J. M., Movilla, F., Suárez, S. A., Di Salvo, F., *Acta Crystallogr. Sect. B.* 78 (2022), 520.



Alcances de la microscopía electrónica de transmisión en el estudio cristalográfico de los materiales

Eugenia Zelaya

CAB, Av. Bustillo 9500, 8400 Bariloche, Rio Negro. CONICET.

zelaya@cab.cnea.gov.ar

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) encierra numerosas y variadas técnicas. Las técnicas más conocidas se dedican al estudio de materiales en el plano real, lo que involucra las imágenes obtenidas en campo claro, campo oscuro e imágenes de alta resolución. Sin embargo, existen diversos modos de operación donde se trabaja en el espacio recíproco. Esto involucra patrones de difracción de área selecta y diversas técnicas de haz convergente (Figura 1). La finalidad de este trabajo es brindar información acerca de algunas técnicas de TEM que son capaces de ayudar en el estudio cristalográfico de los materiales. Para lograr dicho cometido se hará una breve introducción a fin de entender el funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión y se explicará cómo es posible en este instrumento vincular las imágenes reales al espacio recíproco fácilmente. Luego se comentarán otras técnicas de haz convergente sumamente útiles para indagar estructuras cristalográficas (microdifracción, haz convergente y haz convergente de alto ángulo). Finalmente, se mostrarán las más recientes técnicas experimentales en el campo de difracción de electrones en microscopios electrónicos de transmisión, como es la técnica de 4D STEM, que combina haz convergente con el sistema de barrido del haz.

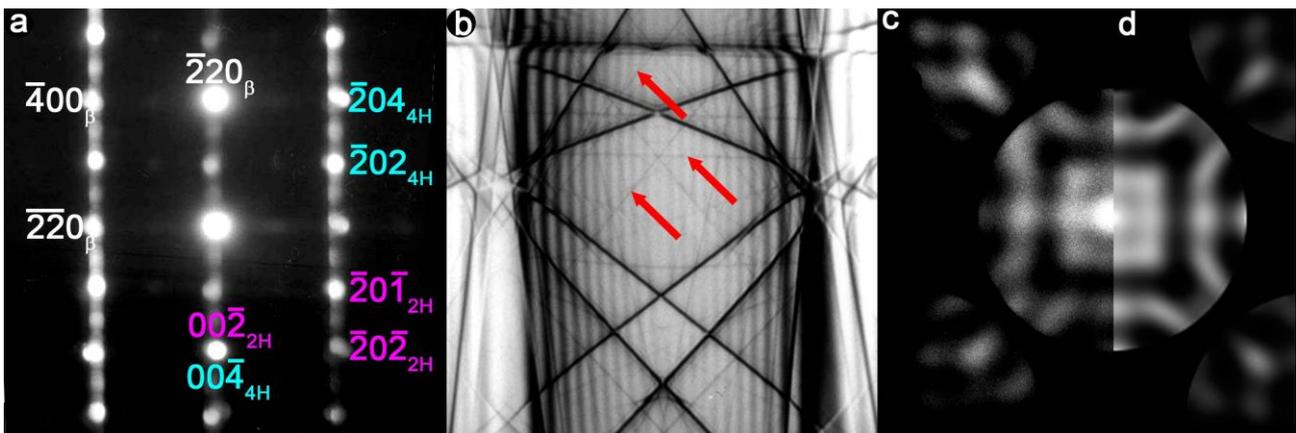


Figura 1: a) Patrón de microdifracción de un defecto en Cu-Zn-Al.

Se indexan tres fases en ejes de zona: $[001]_{\beta}$, $[010]_{2H}$ y $[010]_{4H}$.

b) Patrón de difracción de haz convergente cercano al eje $[331]$.

Las flechas rojas señalan las difracciones en planos de la zona de Laue de orden superior.

c) Mitad izquierda de un patrón de difracción de haz convergente de Cu-Zn-Al con espesor de 120 nm en eje $[001]$.

d) Mitad derecha de la simulación del patrón mostrado en c).



Difracción de electrones retrodispersados (EBSD): avances y desafíos en el LAMARX - UNC

Silvina P. Limandri

*Instituto de Física Enrique Gaviola, CONICET - Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.
slimandri@unc.edu.ar*

La difracción de electrones retrodispersados (EBSD) es una técnica de caracterización microestructural que permite obtener información cristalográfica de pequeños volúmenes en un microscopio electrónico de barrido (SEM). Los mapas de EBSD se forman moviendo el haz de electrones en una grilla de puntos sobre la superficie de la muestra, la cual debe estar inclinada entre 60° y 70° respecto al haz incidente, y adquiriendo en cada punto un patrón de difracción (conocido como patrón de Kikuchi). Este patrón se indexa para determinar la fase correspondiente y su orientación cristalográfica, dando información con resolución nanométrica [1]. El auge de esta herramienta se dio hace no más de 30 años, con el surgimiento de las rutinas rápidas de adquisición y análisis de imágenes, permitiendo actualmente la adquisición e indexación de cientos de patrones por segundo [2].

Una de las mayores complicaciones está relacionada con la preparación de las muestras: se necesitan condiciones óptimas de pulido y especialmente las últimas etapas de preparación deben dejar la superficie pulida a escala nanométrica. Por otra parte, también existen muchas posibilidades en cuanto a la adquisición y en la práctica no hay una manera directa de establecer los parámetros óptimos para la medición, ya que éstos dependen de la muestra y del tipo de información requerida. Por ejemplo, si el objetivo principal es estudiar la textura media se suelen utilizar pasos grandes (algunas fracciones del tamaño de grano medio) para poder abarcar una superficie extensa y optimizar la estadística; mientras que, si se desea estudiar desorientaciones intergranulares, es importante usar pasos más pequeños y detectar e indexar los patrones con la mejor calidad posible.

En la actualidad, de los microscopios electrónicos utilizados en el país para investigación, solo unos pocos poseen detectores EBSD. En el LAMARX de la UNC disponemos de uno de ellos y hemos estado trabajando con esta herramienta para caracterizar aleaciones de Zr, Ni-Cr-Nb, Ni-Mn-Ga, Ti y aceros inoxidable, entre otros [3]. En esta charla describiremos los principios del EBSD, haciendo especial hincapié en las condiciones experimentales que deben cumplirse para la aplicación exitosa de la misma, mostraremos algunas de aplicaciones que hemos llevado a cabo y discutiremos sobre futuros proyectos y avances en este campo.

1. Fernandez Bordin S., Limandri S., Ranalli J., Castellano G., “EBSD spatial resolution for detecting sigma phase in steels”, *Ultramicroscopy* 171 (2016), 177.
2. Britton T.B., Jiang J., Guo Y., Vilalta-Clemente A., Wallis D., Hansen L.N., Winkelmann A., Wilkinson A.J., “Tutorial: Crystal orientations and EBSD – Or which way is up?”, *Materials Characterization* 117 (2016), 113.
3. Pozo-López G., Condó A.M., Limandri S., Mutal R.H., Winkler E., Urreta S.E., Fabietti L.M., “Microstructure and magnetic properties of as-cast Ni_2MnGa rods and tubes solidified by suction casting”, *Materials Characterization* 158 (2019), 109956.



Aspectos estructurales de enzimas involucradas en el metabolismo de la glucosa y de sus disfunciones

María E. Carrizo

Centro de Investigaciones en Química Biológica de Córdoba (CIQUIBIC) - CONICET. Departamento de Química Biológica Ranwel Caputto, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.
mariae.carrizo@unc.edu.ar

La glucosa es una de las principales fuentes de energía metabólica en diversos tipos celulares. Dependiendo de las necesidades de la célula y del tipo celular, la glucosa puede tener diferentes destinos, siendo los más importantes su degradación a través de la vía de la glicólisis y su almacenamiento bajo la forma de glucógeno. La glicólisis involucra una secuencia de diez reacciones enzimáticas en las que una molécula de glucosa es convertida a dos moléculas de piruvato con la generación concomitante de 2 moléculas de ATP. Esta vía cumple un rol clave en el metabolismo energético al proveer una parte significativa de la energía usada por la mayoría de los organismos. Desde hace unos años, en nuestro laboratorio nos enfocamos en el estudio de varias de las enzimas involucradas en este proceso, entre las que destacan la triosafosfato isomerasa (TFI) y la gliceraldehído 3-fosfato deshidrogenasa (GAPDH). La TFI cataliza la isomerización reversible de la dihidroxiacetona fosfato (DHAP) a D-gliceraldehído-3-fosfato (G3P). La deficiencia de TFI humana (hTFI) es una patología que resulta letal en los primeros años de vida. Hasta la actualidad se han descrito nueve mutaciones puntuales de hTFI relacionadas a la enfermedad cuya consecuencia es la expresión de la enzima con muy baja o nula función glicolítica. La GAPDH, en cambio, cataliza la fosforilación oxidativa del G3P para formar 1,3-difosfoglicerato en presencia de NAD^+ y de fosfato inorgánico. Esta enzima es considerada una proteína multifuncional puesto que además de su función glicolítica está involucrada en una gran variedad de procesos. GAPDH también forma agregados de tipo amiloide cuando es expuesta a agentes dadores de óxido nítrico, en coincidencia con su presencia en tejidos de pacientes con ciertas enfermedades neurodegenerativas. En este contexto, resultados de nuestro laboratorio muestran que dicha agregación es inhibida por el NAD^+ , el cofactor de GAPDH.

En cuanto a la síntesis de glucógeno, este es un proceso iniciado por la enzima glucogenina, una autoglucosiltransferasa que cataliza la unión covalente de una glucosa a una de sus tirosinas y, sobre ese primer residuo, la formación de una cadena de aproximadamente 12 glucosas. La síntesis continúa con la acción de las enzimas glucógeno sintasa y ramificante, responsables de la estructura característica del polisacárido. Como consecuencia de deficiencias genéticas de la actividad de alguna de estas enzimas o de las responsables de la degradación del polisacárido, surgen un tipo de desórdenes metabólicos hereditarios denominados glucogenosis, caracterizados por la presencia de glucógeno en cantidades anormales o con una estructura anómala. Una de las glucogenosis descritas más recientemente es la tipo XV, causada por mutaciones en el gen que codifica a glucogenina.

En esta presentación expondré algunos de los aportes de nuestro grupo de trabajo a estas temáticas, haciendo énfasis en los estudios cristalográficos realizados con la intención de determinar, a nivel molecular, el motivo de la falta de función de mutantes patológicas de TFI y glucogenina, y el rol inhibitorio del NAD^+ en la agregación de GAPDH.



Estado actual del difractor ANDES del Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones

M.A. Vicente Alvarez^{1,2*}, M. R. González Fuster¹

¹ Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones, Centro Atómico Bariloche, CNEA, Argentina.

² CONICET, Argentina.

* m.a.vicente@cab.cnea.gov.ar

El Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones (LAHN) es un centro de investigación dedicado al desarrollo y la aplicación de técnicas neutrónicas para el estudio de la materia. Uno de sus objetivos es la implementación de un laboratorio de haces de neutrones de clase mundial en el reactor RA10, localizado en Ezeiza, Buenos Aires, para ofrecer herramientas únicas a investigadores argentinos y de Latinoamérica. En ese sitio se ubicarán una serie de instrumentos, así como también laboratorios complementarios para preparación de muestras, deuteración y técnicas complementarias a los neutrones. Esta facilidad estará operativa en 2025 con una suite de 5 instrumentos: un difractor de neutrones (ANDES), un instrumento de neutrografía/tomografía (ASTOR), un instrumento de dispersión a bajo ángulo (SANS) para el estudio de materia blanda, uno similar para el estudio con haces de neutrones polarizados y un reflectómetro de neutrones polarizados para el estudio de superficies. Dentro de este primer grupo, ANDES y ASTOR están siendo diseñados y construidos por la CNEA.

En esta charla se presentará el estado actual de desarrollo de ANDES, se hará hincapié en los distintos modos de operación del instrumento, en particular en la resolución instrumental y flujo en muestra estimados para cuando esté en operación. ANDES está optimizado para realizar las siguientes técnicas analíticas: 1) medición de tensiones residuales en el interior de objetos; 2) determinación de fases presentes con resolución espacial y bajo distintos entornos de muestras (temperatura, presión, etc.); 3) medición de textura cristalográfica con resolución espacial; 4) determinación de defectos de la estructura cristalina y tamaño de cristalita. Se presentarán una serie de ejemplos de aplicación de especial interés para la comunidad de cristalografía de Argentina.

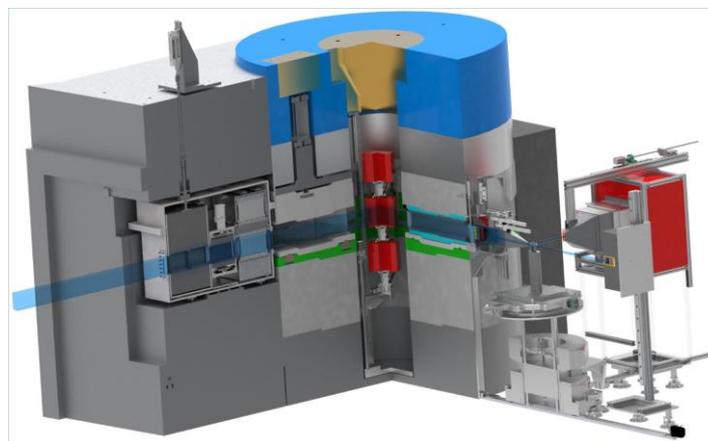
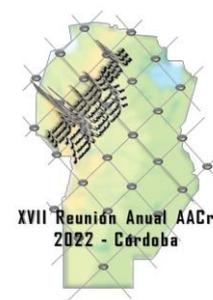


Figura: Imagen modelada 3D del instrumento ANDES.

The background is a low-poly, geometric pattern of triangles in various shades of light blue and white. At the top, there is a dark blue, faceted border that resembles a crystalline or mountain-like structure. At the bottom, there is a green, faceted border with a similar crystalline appearance. The text is centered in the middle of the page.

Comunicaciones Orales



Servicios y actividades del Laboratorio de Cristalografía Aplicada del ITECA, CONICET-UNSAM

**Cristián Huck-Iriart¹, Ana. L. Larralde¹, Patricia C. Rivas Rojas¹, Lucía M. Toscani¹,
Cinira Fandaruff¹, Diego G. Lamas^{1*}**

¹Laboratorio de Cristalografía Aplicada, ITECA, UNSAM-CONICET,
Av. 25 de mayo 1169, (1650) San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

* dlamas@unsam.edu.ar

En abril de 2019 se inauguró el Laboratorio de Cristalografía Aplicada (LCA) en el marco de la Escuela de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional de San Martín (ECyT-UNSAM) y rápidamente abrió sus puertas a la comunidad científica y a la industria al incorporarse al Sistema Nacional de Rayos X (SNRX) del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación. Posteriormente, se sumó al Instituto de Tecnologías emergentes y Ciencias Aplicadas (ITECA), unidad ejecutora de doble dependencia de UNSAM-CONICET creada en 2020 y que desarrolla sus actividades en el marco de la ECyT.

El LCA cuenta con un difractor de rayos X de polvos modelo Emyrean de la empresa Malvern Panalytical y un equipo de dispersión de rayos X a bajo ángulo y ultra bajo ángulo (SAXS-USAXS), modelo XEUSS 2.0 de la empresa XENOCSS. Este último es un equipo modular con dos detectores bidimensionales sincronizados que permite realizar mediciones simultáneas a ángulos bajos y a ángulos intermedios (SAXS/WAXS). Ambos equipos se encuentran hoy plenamente operativos y continúan abiertos a usuarios externos. Hasta la fecha el equipo de SAXS/WAXS se ha debido instalar en una configuración de 5 metros de largo (distancia muestra-detector máxima de 2,5 metros) por falta de un espacio físico más amplio adecuado para su instalación, pero para comienzos de 2023 está previsto instalarlo en forma definitiva con una configuración de 10 metros de largo (distancia muestra-detector de aproximadamente 6,5 metros). Esto permitirá realizar los estudios a ángulos ultra bajos, lo que lo convertirá en el segundo equipo en América Latina con esa capacidad.

Desde su creación, el LCA acompaña las actividades de investigación y servicios con formación de recursos humanos, organizando regularmente cursos de posgrado y talleres de capacitación, tanto para la comunidad académica como para personal de la industria. Los mismos abarcan temas tales como técnicas de luz sincrotrón para caracterización avanzada de materiales, difracción de rayos X de polvos, refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld, dispersión de rayos X a bajo ángulo, polimorfismo cristalino, introducción a la cristalografía aplicada, etc. También se organizan actividades de divulgación de la Cristalografía (y la ciencia en general) para todo público. Por otra parte, se debe destacar que el LCA colabora también con el dictado de cursos, talleres y escuelas organizados por otras instituciones. Además, en agosto de 2022 se realizó el primer encuentro de usuarios del laboratorio, a fin de presentar su situación actual y discutir con los usuarios sus necesidades y las perspectivas a futuro. Se planea que el laboratorio mantenga la misma política de *laboratorio de puertas abiertas* a toda la comunidad, para que otras instituciones y la industria también puedan aprovechar las características únicas del equipamiento disponible, que permite caracterizar una enorme diversidad de sistemas sólidos y líquidos.



Estudio comparativo de sesquióxidos dopados con Ti con estructura *corundum*

Carlos D. Miranda¹, Enio Lima Jr¹, Dina Tobia^{1,2}, Virginia E. Tognoli¹, Rodolfo D. Sánchez^{1,2},
Martín E. Saleta^{1,2*}

¹ Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (CNEA-CONICET), CAB, S. C. Bariloche (RN), Argentina.

² Instituto Balseiro (UN Cuyo-CNEA), S. C. Bariloche (RN), Argentina.

* martin.saleta@cab.cnea.gov.ar

Se presenta el estudio del diseño de los materiales aplicados en sensores para la detección de diferentes compuestos orgánicos volátiles (VOCs), que afectan la calidad del aire produciendo riesgos a la salud asociados principalmente a las vías respiratoria y dérmica [1]. Los materiales presentan una estructura cristalina de tipo *corundum* A_2O_3 , donde $A = Al$ o Cr [2] y a su vez, se encuentran parcialmente sustituidos por $Ti(III/IV)$, dando lugar a compuestos de fórmula $A_{2-x}Ti_xO_{3+z}$ (ATO-10.x/2) cuya estructura es también de tipo *corundum*. Resulta interesante comparar qué ocurre cuando se cambia $A = Cr$ por Al . Para ello, se llevó a cabo la síntesis de los compuestos con $A = Al$, mediante un proceso de gelificación-combustión, dando lugar a polvos cristalinos, variando la cantidad de Ti desde $x = 0.1, 0.15$ y 0.2 , correspondiente a una sustitución molar fraccionaria de 5, 7.5 y 10% de Ti en Al . Posteriormente, se realizó un estudio estructural, combinando difracción de rayos X de polvos y método Rietveld, con el fin de comprender el rol que desempeña la estructura en las propiedades magnéticas de estos materiales. La caracterización de estos sistemas abarcó adicionalmente un estudio espectroscópico vibracional, mediante FTIR (configuración UATR), complementado con un estudio de imágenes SEM y espectroscopía EDS.

Por último, fue realizada la caracterización magnética preliminar de estas fases mediante medidas de magnetometría (SQUID). En el caso de la muestra con Al en el sitio todo el comportamiento magnético está asociado a los iones Ti^{3+} ($3d^1$).

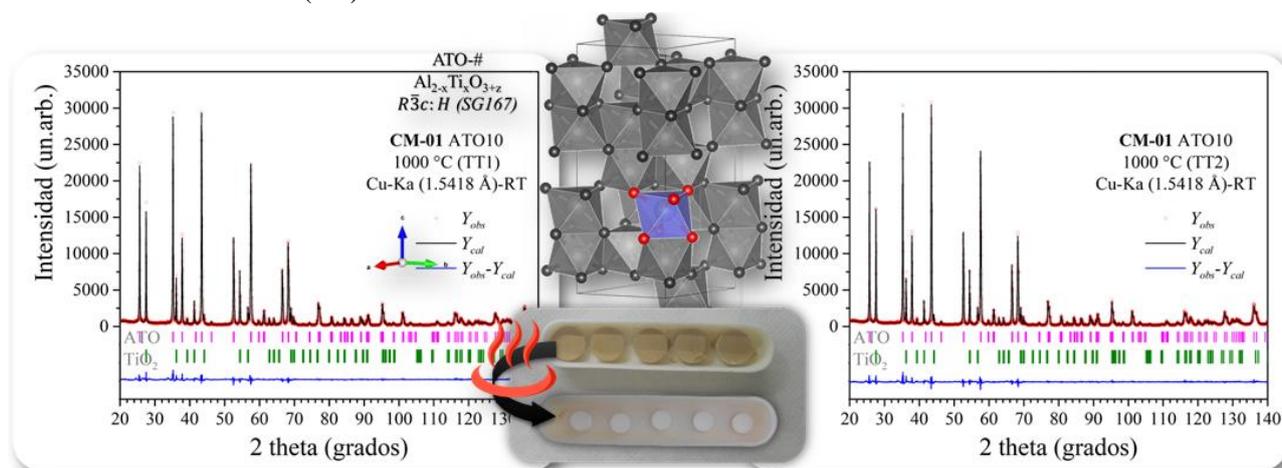
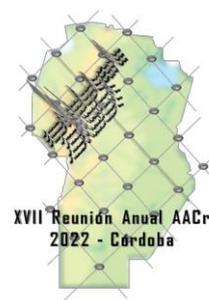


Figura 1. Diagramas de polvo ajustados para el sistema $Al_{1.8}Ti_{0.2}O_{3+z}$ (ATO10) calcinado a $1000\text{ }^{\circ}C$ junto a una representación esquemática de la celda unitaria de *corundum*, y la imagen de las muestras previo y posterior a calcar.

1. Li, A. J. et. al., Env. Chem. Eco. 3 (2021), 91.

2. Saleta, M. E. et al., J. Phys. Chem. C 125(17) (2021), 9371.



Identificación de las estructuras de brownmillerita y perovskita en los sistemas $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ y $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ por difracción de rayos X

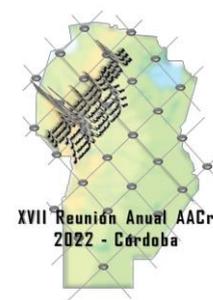
Gabriel Magalhães e Silva^{1*}, Graciela C. Abuin¹, Ana L. Larralde^{1,2}

¹ Departamento de Almacenamiento de la Energía, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI).

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

* gmagalhaes@inti.gov.ar

Las ferritas de calcio son candidatas como cátodos de celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs por sus siglas en inglés) en las que se buscan materiales libres de estroncio y cobalto. Para ello es necesario, principalmente, que estos materiales sean electrocatalizadores y conductores electrónicos y iónicos; propiedades que dependen fuertemente de la estructura cristalográfica. Las ferritas de calcio pueden cristalizar como estructura brownmillerita y/o perovskita. Normalmente, en este tipo de materiales, la fase perovskita está asociada con la conducción electrónica y la actividad electrocatalítica; mientras que la brownmillerita presenta buena conducción iónica. Los óxidos de perovskita poseen composición típica ABO_3 , el catión del sitio A ocupa el centro de la red (coordinado por 12 iones O^{2-}), el catión B ocupa los vértices de la red (coordinación octaédrica) y los iones de oxígeno ocupan el centro de los bordes. La brownmillerita es considerada un tipo especial de perovskita, formada por capas de iones B con coordinación octaédrica y tetraédrica que se intercalan y por tener una red ordenada de vacancias de oxígeno. Con el objetivo de estabilizar la fase perovskita en condiciones ambientales, se realizaron sustituciones en los sitios A y B de la ferrita de calcio que típicamente cristaliza bajo la estructura brownmillerita. Se sintetizaron 8 muestras: CaFeO_3 , $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 5, 10$ y 50 % mol), $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 5, 10$ y 50 % mol) y $\text{Ca}_{0,50}\text{Ba}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{O}_{3-\delta}$, y se estudiaron sus estructuras cristalográficas. Se evaluó la influencia de los dopantes (Ba y Ni) en función de las estructuras cristalográficas obtenidas. Las muestras fueron preparadas por el método de gelificación-combustión y fueron cristalizadas a 1000 °C. Las mediciones de difracción de rayos X fueron en un difractómetro Malvern PANalytical ($\text{Cu K}\alpha$). Se obtuvo que la muestra madre (CaFeO_3) cristalizó con estructura de brownmillerita ($Pnma$) y que con la sustitución parcial de Ba-por-Ca $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 5, 10$ y 50 % mol), rinde materiales polifásicos: además de la fase brownmillerita, aparece la fase perovskita deseada y una fase espuria de BaFe_2O_4 . Con una sustitución parcial del 5% de Ba-por-Ca, se encontró que es posible obtener parcialmente la fase perovskita. La concentración de esta fase aumenta conforme la incorporación de Ba hasta ser la fase principal en el caso de $x = 50$ %. Sin embargo, la concentración de fase espuria de BaFe_2O_4 , se ve lamentablemente incrementada al aumentar la introducción de Ba. Sin embargo, el reemplazo parcial de Ni-por-Fe en el sitio B, elimina completamente la presencia de BaFe_2O_4 . Al igual que con las muestras de CaFeO_3 sustituidas con Ba, las que contienen Ni en el sitio B también presentan estructuras de brownmillerita (dominante para $x = 10$ %) y perovskita (dominante para $x = 50$ %). Además, el aumento de la cantidad de dopantes provoca una reducción de la presencia de brownmillerita y un aumento de la perovskita. Sin embargo, a pesar de los beneficios de introducir Ni, en la $\text{Ca}_{0,50}\text{Ba}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{O}_{3-\delta}$ aparece la fase espuria NiO. Hay indicios de la presencia de esta fase indeseada en la muestra $\text{Ca}_{0,50}\text{Ba}_{0,50}\text{Fe}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_3$. Se puede concluir, por lo tanto, que la introducción de Ba en el sitio A y de Ni en el sitio B, favorecen la formación de la fase perovskita. En este trabajo, se buscará preparar nuevos compuestos con distintos sustituyentes con el objetivo de estabilizar la fase perovskita como único sistema.



CERMETS Ni/Sr₁₁Mo₄O₂₃: Estructura, propiedades y su aplicación en SOFC

D. H. Lizarraga^{1*}, D. G. Lamas², C. A. López¹

¹ INTEQUI (CONICET-UNSL), Facultad de Química Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Ejército de los Andes 950, San Luis, Argentina.

² ITECA (UNSAM-CONICET), Escuela de Ciencia y Tecnología, Laboratorio de Cristalografía Aplicada, San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

* lizarragadiego99@gmail.com

La Conversión de Energía es un campo que presenta un gran protagonismo en el panorama tecnológico actual debido a la necesidad de disminuir el consumo de combustibles fósiles y las emisiones de CO₂ a la atmósfera. En este sentido, las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC) son dispositivos electroquímicos que juegan un rol fundamental en este escenario energético por su alta eficiencia y su relativa versatilidad en el uso de combustibles. Constantemente se están desarrollando nuevos materiales para cada componente de estos dispositivos con el fin de reducir las temperaturas de operación y así extender su uso [1]. Con respecto al material anódico, este debe poseer conductividad, tanto iónica como electrónica, químicamente compatible, térmicamente estable, altamente poroso y fundamentalmente debe catalizar la oxidación del combustible. Una forma eficiente de lograr esto es con sistemas compuestos metal-cerámicos (CERMET), por su acrónimo en inglés. En este sentido son conocidos por su buen desempeño los CERMETS: Ni/Zr_{0.8}Y_{0.2}O₂ y Ni/Ce_{0.8}Gd_{0.8}O₂. Esto motivó la idea de usar Sr₁₁Mo₄O₂₃ (SMO), un electrolito desarrollado en el grupo [2,3], como base para obtener nuevos CERMETS del tipo Ni/Sr₁₁Mo₄O₂₃ con el objeto que sean posibles candidatos como ánodos en SOFC.

En el presente trabajo se desarrolla la síntesis de esta nueva familia de CERMETS con diferentes proporciones Ni/SMO. Las muestras se analizaron por difracción de rayos X y se refinaron las estructuras por el método Rietveld obteniendo tanto parámetros estructurales como micro-estructurales y de composición. Además, se presenta el estudio de la conductividad (Impedancia Electroquímica) en el rango de temperaturas de operación en conjunto con estudios del comportamiento térmico en distintas atmosferas, ambos aspectos fundamentales para el posible uso de este nuevo material como ánodo en celdas SOFC.

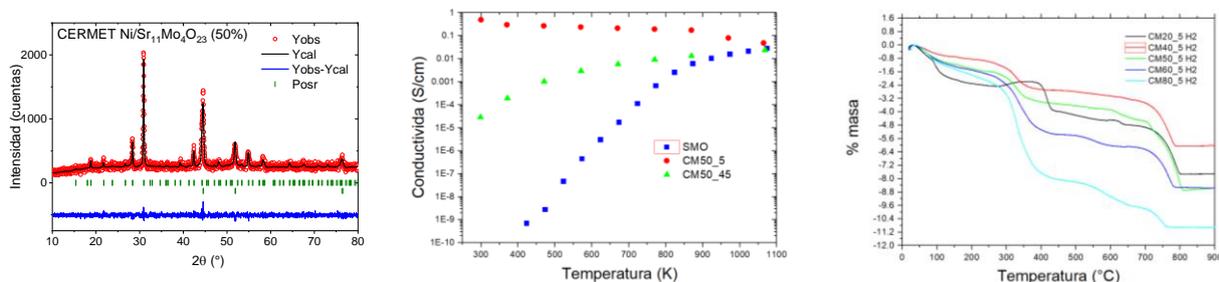
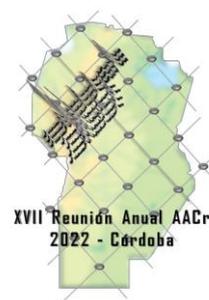


Figura 1: Refinamiento Rietveld del CERMET (50%) (izq.); Conductividad vs T (centro); ATG en H₂ (der.).

1. K. Kendall, M. Kendall, "High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century: Fundamentals, Design and Applications: Second Edition", 2015, Elsevier Inc.
2. C.A. López, J.C. Pedregosa, D.G. Lamas, J.A. Alonso, J. Appl. Cryst. 47 (2014), 1395.
3. C.A. López, J.C. Pedregosa, M.T. Fernández-Díaz, J.A. Alonso, J. Appl. Cryst. 49 (2016), 78.



Materiales nanoestructurados basados en perovskitas de $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ para reformado seco de metano

Muriel K. Macoretta^{1*}, Diego. G. Lamas¹, Susana A. Larrondo², Lucía M. Toscani¹

¹ *Instituto de Tecnologías Emergentes y Ciencias Aplicadas (ITECA), UNSAM-CONICET, Laboratorio de Cristalografía Aplicada, San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina.*

² *UNIDEF-CONICET-MINDEF, Departamento de Investigaciones en Sólidos, J. B. De La Salle 4397, 1603 Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.*

* muri.macoretta@unsam.edu.ar

La producción de biogás constituye una alternativa sustentable para disminuir las emisiones de CO_2 y producir energía. En este sentido, resulta un gran desafío poder convertir este combustible de bajo poder calorífico en un producto de mayor valor agregado como es el gas de síntesis compuesto por una mezcla de CO e H_2 (Syngas). El Syngas puede ser empleado en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) para la producción de energía con mayor eficiencia, reduciendo la huella de carbono respecto a la tecnología actual de combustión directa. Los catalizadores tradicionales basados en metales nobles o níquel soportados se desactivan rápidamente por formación de depósitos de carbono. Por lo que el diseño de materiales altamente activos, selectivos y estables en el tiempo aún constituye un desafío abierto.

En este trabajo se presentan los resultados del desarrollo de catalizadores tipo perovskitas de $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ (LNFO) soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (CZO) de dimensiones nanométricas y su evaluación catalítica en condiciones de reacción. Se sintetizaron muestras de LNFO y LNFO/CZO mediante la ruta de síntesis química de complejación de cationes con ácido cítrico. Se realizó una caracterización estructural utilizando la técnica de difracción de rayos-X (DRX), se realizaron ensayos de reducción a temperatura programada (TPR) y ensayos de actividad catalítica de conversión de biogás sintético en reactor de lecho fijo.

Los resultados de difracción de rayos X indican la obtención de la fase perovskita del LNFO y de la fase fluorita del CZO, sin observarse fases secundarias. Luego de realizarse un tratamiento reductor en $50\% \text{H}_2/\text{N}_2$ a 700°C fue posible la exsolución del Ni metálico sobre la superficie de la perovskita y con la consiguiente segregación parcial de La_2O_3 . Los resultados de actividad catalítica muestran que, a temperaturas inferiores a 750°C la muestra de LNFO presenta mayor conversión de CH_4 en comparación con la muestra LNFO/CZO, invirtiéndose marcadamente esta tendencia para temperaturas superiores. Los resultados de producción de CO y de H_2 indican que la muestra LNFO/CZO presenta una mayor selectividad a estos productos en todo el intervalo de temperaturas ensayados frente a la muestra LNFO, presentándose como un catalizador activo, selectivo y con alta tolerancia a la formación de carbono.



Estudio fisicoquímico de la reducción térmica de óxido de grafeno para su aplicación en supercapacitores

Marcelo A. Salguero^{1*}, Noelia Bajales Luna¹, Valeria C. Fuertes^{2,3}, Omar Linarez Pérez^{2,3}

¹ CONICET, IFEG, Grupo de Ciencia de Materiales, FAMAF, Córdoba, Argentina.

² CONICET, INFIQC, Av. Medina Allende s/n, 5000, Córdoba, Argentina.

³ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, (5000) – Argentina.

* m.salguero@unc.edu.ar

El óxido de grafeno reducido (rGO) es una estructura 2D única que posee gran área superficial y notables propiedades de transporte y acumulación de carga [1]. Estas propiedades lo definen como candidato óptimo para aplicaciones relacionadas al almacenamiento de energía eléctrica. En este sentido, los capacitores electroquímicos o *supercapacitores* (SC) son actualmente una de las alternativas promisorias en dicho campo, debido a su rápida capacidad de almacenamiento y mayor estabilidad de ciclado [2]. En este trabajo presentamos un estudio sistemático de la reducción térmica de láminas de óxido de grafeno comercial (GO) a temperaturas inferiores a 400 °C. El análisis integral de resultados obtenidos por termogravimetría, espectroscopias Raman, infrarroja y de fotoemisión de electrones, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, voltametría cíclica, espectroscopia de impedancia electroquímica y ciclos galvanostáticos de carga/descarga, evidencian que las láminas de GO reducidas a 200 °C son promisorias como material emergente de interés en electrodos para SC.

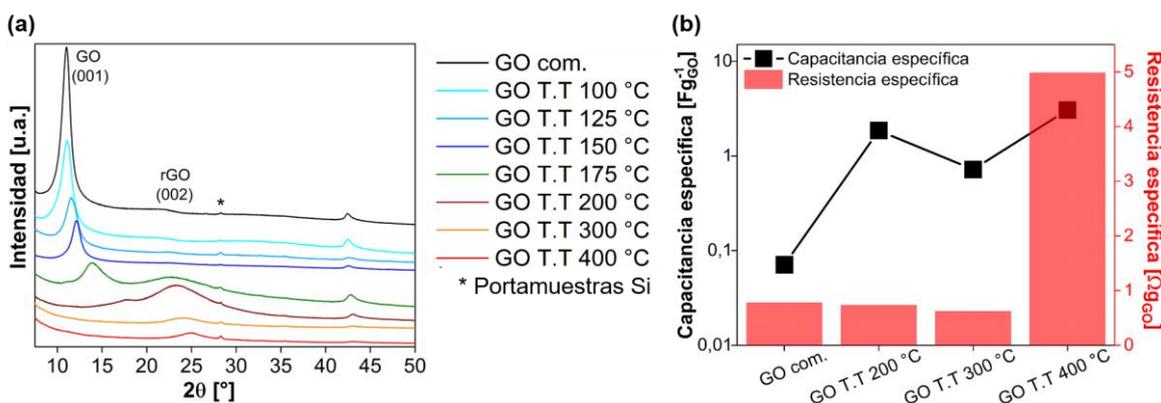
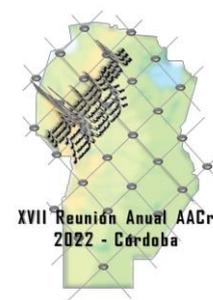


Figura: a) Patrones de difracción de GO com. sometido a tratamiento térmico. b) Capacitancias y resistencias específicas de compósitos C lubricante y GO mostrado en (a).

1. Zhang, Y. et al., “One-step synthesis of the reduced graphene oxide@NiO composites for supercapacitor electrodes by electrode-assisted plasma electrolysis”, *Mater. and Des.* 196 (2020) 109111.
2. Afif, A. et al., “Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review”, *J. Energy Storage.* 25 (2019) 100852.



Construcción de emulsificador y estudio de propiedades estructurales en fase cristal líquido de emulsiones acuosas

D. Peluso^{1,2*}, M. Michel Torino², M. Rodríguez², S. Suarez²

¹ *Departamento de Física, UBA, Ciudad Universitaria Pabellón 1, Buenos Aires, Argentina.*

² *INQUIMAE/DQIAQF - FCEN – UBA, Ciudad Universitaria Pabellón II, Buenos Aires, Argentina.*

* dantepeluso1@gmail.com

Se diseñó, construyó y calibró un sistema robusto y económico para la preparación de emulsiones acuosas (ver Figura 1.a). El mismo posee un motor reductor que alcanza una velocidad máxima de 3500 RPM, y un lazo de control (tipo - P) desarrollado para mantener la velocidad deseada durante todo el proceso de mezcla. Además, el sistema es autónomo y reporta parámetros de interés en tiempo real.

Luego, con el emulsificador terminado, se prepararon muestras correspondientes a diez proporciones relativas de diferentes fases acuosas, óleas y emulsificantes. Se utilizaron técnicas de dispersión de Rayos X de altos y bajos ángulos (SAXS y WAXS) para su caracterización y análisis estructural [1]. Con los difractogramas obtenidos (ver Figura 1.b), se determinaron los dominios cristalinos, así como las medidas de sus parámetros. Esto permitió obtener un barrido grueso de las zonas de interés marcadas en el diagrama ternario (ver Figura 1.c).

Con todos estos resultados, se realizó una primera aproximación para delimitar el diagrama ternario, clasificando distintas zonas del mismo tipo de estructura, observando en el proceso zonas de coexistencia de fases o zonas de transición. Por otra parte, se observó una zona de fase sólida, así como fases con cierto grado de fluidez que resultan de interés para este trabajo. Además, se pudo observar el grado de movilidad esperado para este tipo de fases líquido-cristalinas.

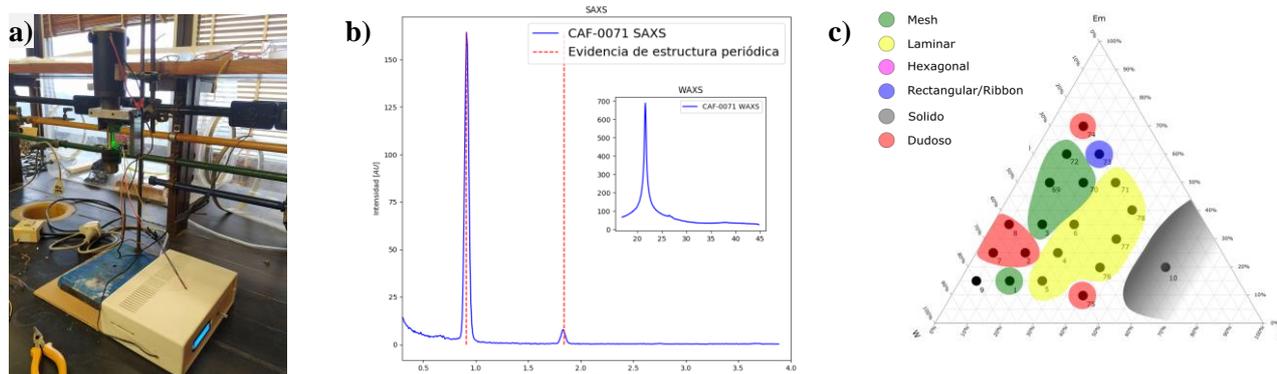
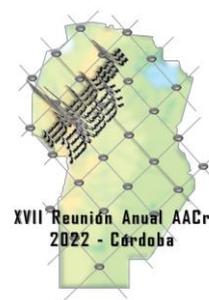
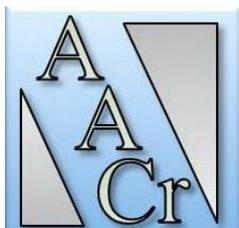


Figura 1: a) Sistema emulsificador, b) difractograma de una muestra, c) diagrama ternario delimitado.

1. Las mediciones se realizaron con el difractómetro del Instituto de Tecnologías Emergentes y Ciencias Aplicadas (ITECA –UNSAM), en colaboración con el Dr. Diego Lamas.



Caracterización por SAXS y WAXS de emulsiones líquidas-cristalinas liotrópicas hinchadas hospedadoras del fármaco antituberculoso isoniacida

Mateo Michel Torino^{1*}, Nahir Vadra¹, Diego Lamas², Sebastián A. Suarez¹

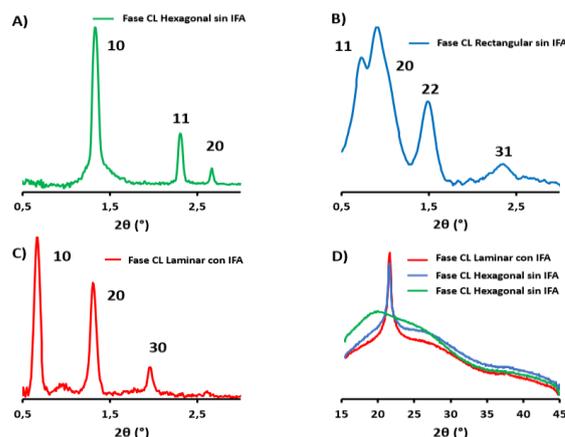
¹ INQUIMAE, CONICET y Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, CABA, Argentina.

² ITECA, CONICET y Universidad Nacional de San Martín, San Martín, Argentina.

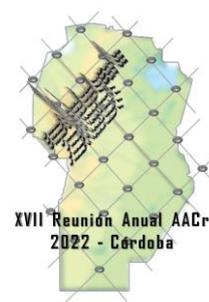
* mtorino@qi.fcen.uba.ar

Las terapias orales pueden presentar dificultades, como la hepatotoxicidad inducida por fármacos y la suspensión del tratamiento, por lo que se han explorado complementariamente sistemas transdérmicos [1]. Estos sistemas son no invasivos y son administrados por el propio paciente, lo que mejora el cumplimiento del tratamiento, evita la metabolización hepática de primer paso y también puede proporcionar la liberación del fármaco durante largos períodos [2]. En este sentido, las emulsiones estabilizadas por fases de cristal líquido tienen propiedades reológicas únicas. Además, las estructuras formadas por las diferentes fases LC pueden actuar como hospedadores de moléculas hidrofílicas, hidrofóbicas o anfifílicas, ubicándose en diferentes áreas de la estructura supramolecular [3], favoreciendo la liberación controlada de principios activos. En este trabajo hemos explorado completamente un diagrama ternario agua-aceite-surfactante en presencia y ausencia de isoniacida. Se han encontrado y caracterizado fases de LC laminar, de malla/mesh, rectangular/ribbon y hexagonal (Figura 1), lo que demuestra que el sistema en estudio tiene una amplia versatilidad. Por otro lado, se ha demostrado que la incorporación del analito no cambia las propiedades de CL de las emulsiones. Además, hemos visto cómo algunas de las fases de LC sufren una transformación de fase a lo largo del tiempo. Por ejemplo, entre los 15 y los 20 días algunas fases rectangulares se vuelven laminares. Finalmente, los resultados preliminares muestran una dependencia de la fase LC presente con la concentración de analito difundido a través de una membrana biológica.

Figura 1: Dispersión de rayos X de ángulo pequeño para A) fase hexagonal (verde), B) rectangular (azul) y C) laminar (roja) de emulsiones basadas en cristales líquidos liotrópicos, y D) dispersión de rayos X de ángulo grande de las mismas tres muestras, mostrando el halo ancho característico de la fase LC entre $2\theta = 20-30^\circ$. Se indican los índices de Miller correspondientes.



1. A. Hussain, et al., “Novel approach for transdermal delivery of rifampicin to induce synergistic antimycobacterial effects against cutaneous and systemic tuberculosis using a cationic nanoemulsion gel”, *Int. J. Nanomedicine* 15 (2020), 1073.
2. Mark R. Prausnitz, Robert Langer, “Transdermal drug delivery”, *Nat. Biotechnol.* 26 (2008), 1261.
3. C. Guo, et al., “Lyotropic liquid crystal systems in drug delivery”, *Drug Discov. Today* 15 (2010), 1032.



Diseño racional, síntesis y caracterización de una nueva sal de mebendazol

**Eduardo L. Gutierrez^{1*}, Agustín A. Godoy², Griselda E. Narda², Sebastián Suárez³,
Florescia Di Salvo³**

¹ INQUISAL–CONICET, San Luis, Argentina – Área de Química Física.

² INTEQUI–CONICET, San Luis, Argentina – Área de Química General e Inorgánica.

Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pedernera
5700, San Luis, Argentina.

³ INQUIMAE-CONICET, DQIAQF, FCEN, UBA, CABA, Argentina.

* egutierrez@unsl.edu.ar

Mebendazol (MBZ) es un antihelmíntico sintético de amplio espectro incluido en la Lista Modelo de Medicamentos Esenciales de la OMS, y está postulado como posible antitumoral [1]. En este trabajo diseñamos y sintetizamos una sal anhidra de mesilato de MBZ ($\text{MBZH}^+/\text{MsO}^-$), con el objetivo de obtener un nuevo material con estabilidad térmica mejorada y que evite la conversión entre polimorfos. El diseño fue basado en el análisis estadístico exhaustivo de todas las estructuras cristalinas del fármaco reportadas en la literatura y de los requerimientos conformacionales para el ensamblaje supramolecular [2].

Como se esperaba, la estructura determinada por difracción de rayos X de cristal único permitió corroborar la obtención del material propuesto, el cual está formado por los iones MBZH^+ y MsO^- , ensamblados en un sintón supramolecular $R_2^2(8)$ a través de enlaces de hidrógeno (Figura 1). Otros enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas y $\pi \cdots \pi$ estabilizan la estructura cristalina (Tabla 1). Los resultados de TGA y DSC confirman que este nuevo sistema es estable hasta 205 °C, demostrando una notable mejora con respecto a la sal de mesilato monohidratada de la droga previamente reportada (estable hasta aprox. 50 °C).^[2] Los experimentos que se encuentran en proceso permitirán evaluar la estabilidad en solución y el perfil de disolución de esta nueva sal.

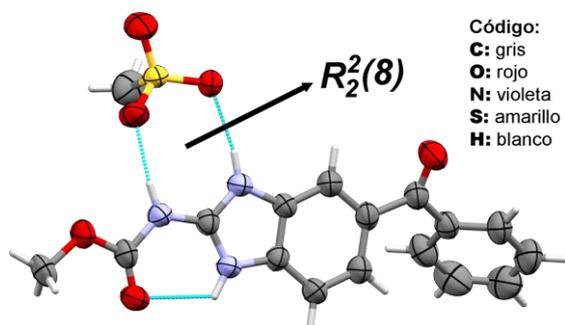
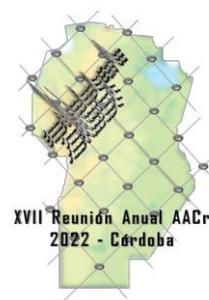
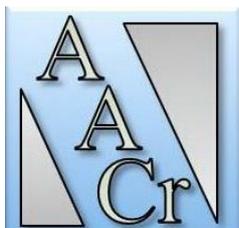


Figura 1. Unidad asimétrica del sólido $\text{MBZH}^+/\text{MsO}^-$

Tabla 1. Parámetros cristalográficos del sólido $\text{MBZH}^+/\text{MsO}^-$			
Grupo espacial	$P2_12_12_1$ (19)	Estequiometría	1:1
A	7,2177(3) Å	α	90°
B	9,2009(4) Å	β	90°
C	27,0007(17) Å	γ	90°
V	1793,1 Å ³	Z/Z'	4/1

1. A. Guerini et al., “Mebendazole as a Candidate for Drug Repurposing in Oncology: An Extensive Review of Current Literature”, *Cancers*, 11 (2019), 1284.
2. K. De Paula et al., “Mebendazole Mesylate Monohydrate: A New Route to Improve the Solubility of Mebendazole Polymorphs”, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 102 (2013), 3528.



X-ray crystallographic structure for *Trypanosoma cruzi* nucleoside diphosphate kinase1 (TcNDPK1)

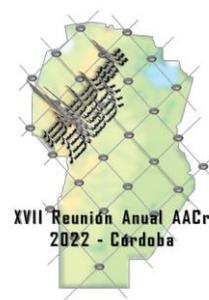
Arturo Gomez Barroso^{1*}, Carlos F. Aguilar¹

¹ *Laboratorio de Biología Molecular Estructural, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia; Universidad Nacional de San Luis, Av. Ejército de los Andes 950 -Bloque 1 (5700) San Luis, Argentina.*

* jagomez@unsl.edu.ar

The *Trypanosoma cruzi* is a flagellated protozoan parasite causative of Chagas disease which represents a serious health problem in the Americas. Nucleoside diphosphate kinases (NDPKs) are important enzymes implicated in the cell energy management. TcNDPKs are conserved enzymes that play a key role in the maintenance of intracellular NTPs and dNTPs to catalyze the reversible phosphorylation of nucleoside diphosphates towards nucleoside triphosphates [1]. The monomer has ~16kDa but they are functional as oligomers, e.g. hexamers or tetramers depending upon the eukaryotic or prokaryotic origin [2]. Oligomers often have advantageous properties over protein monomers and is accountable for functionality. Quinary structure is the fifth level of protein complexity, additional to protein primary, secondary, tertiary and quaternary structures. The formation of higher order structures is essential for the cellular function of metabolic enzymes that reversibly form oligomers and other supramolecular complexes in response to nutrient availability. Quinary enzymes are structurally diverse and can adopt different conformations; give rise to diverse three-dimensional oligomer architectures [3]. The Mathews coefficient suggested 24 molecules or four hexamers per asymmetric unit. The calculated TcNDPK1 self-rotation function had a point group symmetry different to D₃ that suggest three extra coplanar 2-fold axes that could not be explained at this stage of the structure solution. The point group symmetry of the solution must be compatible with the NCS observed in the self-rotation function was indispensable in choosing the real solution. The extra peaks in TcNDPK1 self-rotation function were due to the left-handed, 30-degree rotation, of the hexamers in the asymmetric unit to form a linear helical oligomer along the z axis. The TcNDPK1 helical oligomers are packed parallel to the z axis in a bundle-like form. The multi-hexamer helix shows that the active site of each monomer is located at the interface between the hexamers. The conserved residues implicated in nucleotide binding Y51, L54, F59 and Y66 are located in the helix-loop-helix involved on the inter-hexamer association. Also, Y51 and L54 participate in the hydrophobic core that stabilizes the conformation of this helix-loop-helix motif.

1. R.E.J. Parks, R.P. Agarwal, "Nucleoside diphosphokinases", *Enzymes* 8 (1973), 307.
2. Georgescauld, F., Sabaté, R., Espargaró, A., Ventura, S., Chaignepain, S., Lacombe, M. L., Lascu, I., "Aggregation of the neuroblastoma-associated mutant (S120G) of the human nucleoside diphosphate kinase-A/NM23-H1 into amyloid fibrils", *Naunyn-Schmiedeberg Arch. Pharmacol.* 384 (2011), 373.
3. Lynch, E. M., Kollman, J. M., Webb, B. A., "Filament formation by metabolic enzymes-A new twist on regulation", *Curr. Opin. Cell. Biol.* 66 (2020), 28.



Cristales de xantinas con elasticidad y potencial aplicación como huéspedes de moléculas fotoquímicamente activas

Juan M. Rey^{1*}, F. Movilla¹, José Hodak¹, Florencia Di Salvo¹

¹ DQIAQF / INQUIMAE - CONICET, FCEN, UBA, Buenos Aires, Argentina.

* juanmarey@qi.fcen.uba.ar

El estudio de los cristales elásticos ha despertado gran interés en el último tiempo debido a las propiedades relevantes que presentan, tales como la capacidad de auto-repararse (*self-healing*) o la disipación eficiente de estrés mecánico, y a sus posibles aplicaciones [1,2]. Para poder racionalizar el comportamiento de estos sistemas y llevar a cabo el diseño de nuevos materiales, es fundamental realizar un estudio a nivel estructural y comprender el rol que cumplen las interacciones intermoleculares [2].

En este trabajo se reporta la síntesis y el estudio estructural de material cristalino derivado de moléculas de relevancia biológica: guanina, cafeína y adenina. En el caso de las primeras dos, se obtuvieron cristales con forma de aguja que presentan una excelente respuesta a la deformación. Además, se destaca que a la fecha se ha reportado la obtención de material cristalino flexible únicamente para co-cristales de cafeína, pero no para la sustancia pura o sus sales [3]. El estudio estructural se llevó a cabo mediante difracción de Rayos X (DRX) de monocristal, permitiendo sugerir una posible relación entre estructura y propiedades mecánicas.

Por otro lado, los experimentos de cristalización en presencia del colorante Naranja de Acridina dieron lugar a la obtención de cristales que conservan la elasticidad y que, además, heredan las propiedades ópticas del intercalador. En todos los casos, se comprobó por DRX de monocristal y de polvos que su presencia no alteró la identidad de la forma cristalina obtenida. Esto sugiere que el mismo podría estar ubicado en espacios presentes en la estructura, que probablemente estén asociados también al proceso responsable de la flexibilidad del material. Empleando múltiples enfoques, tanto experimentales como computacionales, se pudo proponer un espacio de intercalado para el colorante considerando tanto la demanda espacial como la complementariedad supramolecular del mismo. Se utilizó la microscopía confocal de fluorescencia para estudiar la alteración de las propiedades fotoquímicas del intercalador al formar parte de la red cristalina.

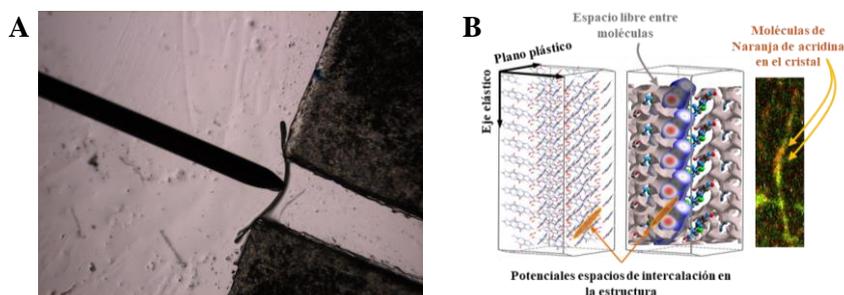
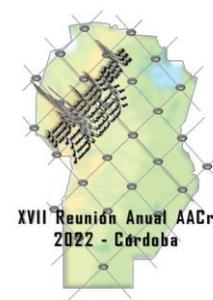


Figura: Cristal curvado de Guanina Clorohidrato Dihidrato (A). Potenciales espacios de intercalación y visualización de las moléculas de Naranja de Acridina en el microscopio de fluorescencia (B).

1. A. J. Thompson, J. R. Price, J. C. McMurtrie, J. K. Clegg, Nature Communications 12 (2021), 5983.
2. S. Ghosh, C. M. Reddy, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012), 10319.
3. A. B. Singaraju, M. Iyer, R. V. Haware, L. L. Stevens, Cryst. Growth Des. 16 (2016) 4383.



Influencia de la longitud de cadena sobre la nuclearidad y las propiedades magnéticas de clusters Dy(III)/Co(III)

Chloë Bonnenfant^{1,2}, Nahir Vadra¹, Rodolphe Clérac³, **Fabio D. Cukiernik**^{1*}, Pablo Albores¹

¹ INQUIMAE, CONICET y Dto. Química Inorgánica, Analítica y Química Física, FCEN - UBA, Pabellón II – Ciudad Universitaria - Núñez (C1428EHA), CABA, Argentina.

² Dirección actual: Institut national de la recherche agronomique – Montpellier - Francia.

³ CNRS y Univ. Bordeaux, CRPP, UMR 5031, 33600 Pessac, France.

* fabioc@qi.fcen.uba.ar

Entre los magnetos de molécula única (SMM) basados en lantánidos, los derivados de Dy(III) han sido extensamente estudiados debido a la fuerte anisotropía magnética axial que pueden presentar. Particular atención recibió la familia de los *clusters* de *core* {Co^{III}₂Dy^{III}₂} con estructura *butterfly*, presente por ejemplo en sistemas con pivalato y ligandos quelantes como la dietanolamina (dea) [1].

Aprovechando el sitio de anclaje que presenta la dea, preparamos una serie de ligandos C_n-dea, conteniendo una cadena alifática de *n*-átomos de carbono, y estudiamos su reacción con pivalato de Co(II) y nitrato de Dy(III). Bajo similares condiciones de reacción y de cristalización, el derivado de *n* = 3 generó una estructura *butterfly* [Co^{III}₂Dy^{III}₂(C₃-dea)₃(piv)₆(OH)₂], mientras que los derivados de *n* = 4, 6, 8 y 10 condujeron a estructuras hexanucleares de *core* {Co^{III}₃Dy^{III}₃} y fórmulas [Co^{III}₃Dy^{III}₃(C_n-dea)₃(piv)₇(OH)₄(H₂O)₂](NO₃) para *n* = 4 y 8 o [Co^{III}₃Dy^{III}₃(C_n-dea)₃(piv)₇(OH)₄(H₂O)(NO₃)] para *n* = 6 y 10. Las estructuras cristalinas de los derivados de *n* = 4, 6 y 8 fueron establecidas por cristalografía de monocristal; la naturaleza hexanuclear del homólogo de *n* = 10, en base a una correlación estructura - IR que hallamos. El factor que determina la nuclearidad del *cluster* resulta el largo *n* de la cadena, y no el solvente de cristalización; sobre esa base, proponemos un mecanismo de selección de nuclearidad por cristalización. Las muestras fueron analizadas con una variedad de técnicas magnéticas, y muestran comportamiento de SMM, con tiempos de relajación de la magnetización dependientes de la longitud de cadena.

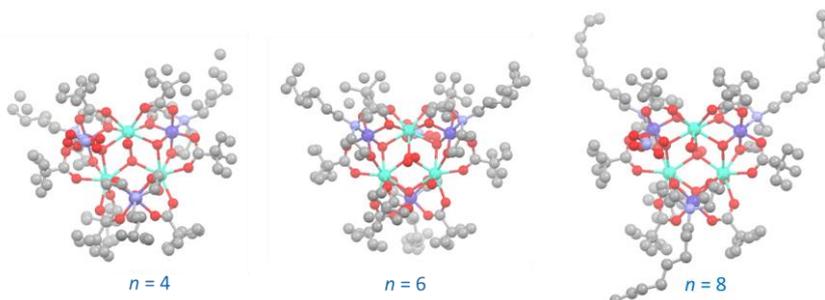
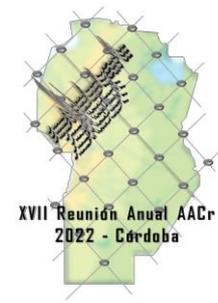
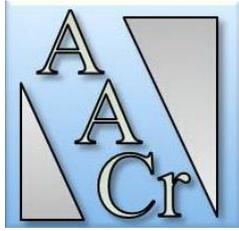


Figura 1: Estructuras de los *cores* hexanucleares para los derivados de *n* = 4, 6 y 8.

1. A. V. Funes, P. Albores, "Recent Developments in Co^{III}₂Ln^{III}₂ Single-Molecule Magnets", Eur. J. Inorg. Chem. (2018), 2067.



Caracterización de la heterogeneidad de defectos en materiales deformados mediante difracción de luz sincrotrón y electrones

J. Muñoz Bolaños¹, E.A. Benatti², N.S. De Vincentis², N. Al-Hamdany³, N. Schell^{4,5}, H.-G. Brokmeier^{4,5}, M. Avalos², R.E. Bolmaro^{2*}

¹ *Department of Materials Science and Engineering EEBE, Universidad Politécnica de Catalunya, C/Eduard Maristany 10-14, 08019 Barcelona, España.*

² *Física y Micromecánica de Materiales, Instituto de Física Rosario, CONICET-UNR. FCEIA, Rosario, Santa Fe, 2000, Argentina.*

³ *Institute of Materials Mechanics, Department of Laser Processing and Structural Assessment, Helmholtz-Zentrum Hereon, Max-Planck Str. 1, 21502 Geestacht, Germany.*

⁴ *Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, 38678, Germany.*

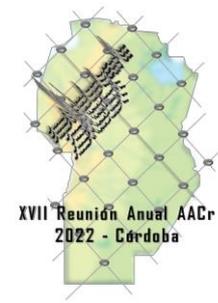
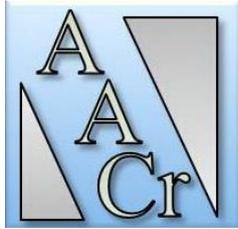
⁵ *Helmholtz-Zentrum Geesthacht, GEMS Outstation, Hamburg, 22607, Germany.*

* bolmaro@ifir-conicet.gov.ar

En materiales severamente deformados los defectos de superficie interna, o tamaño de dominio, así como dislocaciones y maclas acumuladas son las características nanoestructurales que comandan las propiedades y comportamientos del material. El orden orientacional de la nanoestructura desarrollada agrega una complejidad más a los materiales nanoestructurados volumétricos. La misma necesita ser descripta cuantitativamente para explicar y predecir los comportamientos macroscópicos.

Durante el proceso de producción de metales y aleaciones, la deformación plástica es combinada con tratamientos térmicos que procuran disminuir o incrementar algunas propiedades del material, resultantes de la acumulación de defectos como dislocaciones, tamaño de granos, precipitados y tensiones residuales asociadas. Existen numerosos casos donde tanto la acumulación como la modificación posterior por tratamientos térmicos resulta altamente dependiente de la orientación preferencial (textura) del material, de la geometría y distribución espacial de los cristales constituyentes. Esta heterogeneidad y anisotropía juegan un papel decisivo en el éxito o fracaso del diseño de cualquier tratamiento térmico. El objetivo de este trabajo es mostrar avances en la determinación experimental de la distribución orientacional y espacial de defectos, su análisis y visualización.

Se muestra el análisis de patrones de Debye-Scherrer obtenidos a partir de experimentos de difracción de rayos X de sincrotrón en transmisión. Se construyen Figuras de Polos Generalizadas (GPF) luego usadas como input para el cálculo de Funciones de Distribución Generalizadas de defectos (dislocaciones o tamaño de dominio) siguiendo el modelo de Langford para calcular microtensiones y tamaño de dominio a partir del ancho de pico. Se analizaron datos de sincrotrón de un acero "Interstitial Free" deformado y recocido como método de validar la metodología. Un acero Duplex 2205 sometido a deformación creciente fue caracterizado in situ por la misma técnica de luz sincrotrón. Los resultados obtenidos fueron corroborados por medio de experimentos de Electron Backscatter Diffraction (EBSD), los que muestran consistencia con resultados previos y entre sí. La evidencia experimental muestra que, en la medida que la variable o cantidad que se estudia sea realmente sólo una función de la orientación cristalina y no de la interacción entre cristales vecinos, el estudio de funciones orientacionales de tales variables aporta una información valiosísima sobre el comportamiento y el desarrollo de las propiedades asociadas durante la deformación y tratamiento térmico.



Estudio de la relación tensiones/rugosidad en la interfase óxido/sustrato en muestras corroídas de aleaciones base circonio

**Hernán Saraceni^{1,2,3*}, Adriana Serquis^{1,3,5}, Liliana Lanzani¹, Catalina Jiménez⁴,
Manuela Klaus⁴, Daniel Többens⁴, Miguel Vicente Álvarez^{1,2,5}, Javier Santisteban^{1,2,5}**

¹ Comisión Nacional de Energía Atómica.

² Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones.

³ Instituto de Nanociencia y Nanotecnología.

⁴ Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie.

⁵ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

* hernan.saraceni@cab.cnea.gov.ar

Las aleaciones base circonio son un material fundamental en la industria nuclear. Esto es debido a su baja absorción neutrónica, alta resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas adecuadas. Una cuestión a dilucidar de su proceso de corrosión es la presencia de la fase tetragonal, que podría actuar como capa barrera, ya que la misma no es estable en las condiciones de operación de los reactores. Las tensiones residuales podrían jugar un papel fundamental en la formación de esta fase [1].

En este trabajo se estudia la relación entre las tensiones residuales medidas en la capa de óxido y la rugosidad de la interfase óxido-sustrato en distintas muestras de Zircaloy-4 y Zr-2.5Nb corroídas en autoclave en soluciones de LiOH para temperaturas entre 340 y 400 °C, y tiempos entre 10 y 100 h. Para ello se utilizó el método “ $\sin^2(\psi)$ ” de la técnica X-ray Stress Analysis, utilizando luz sincrotrón y mediciones rasantes de rayos X [2]. Por otro lado, se utilizaron distintas técnicas metalográficas para lograr un adecuado revelado de la interfase óxido-sustrato, junto con los cálculos del parámetro de rugosidad adecuado [3]. Se presentan los valores de tensiones residuales y de rugosidad medidos en el plano de la interfase óxido-sustrato de las muestras, y se propone una explicación cualitativa de los resultados observados.

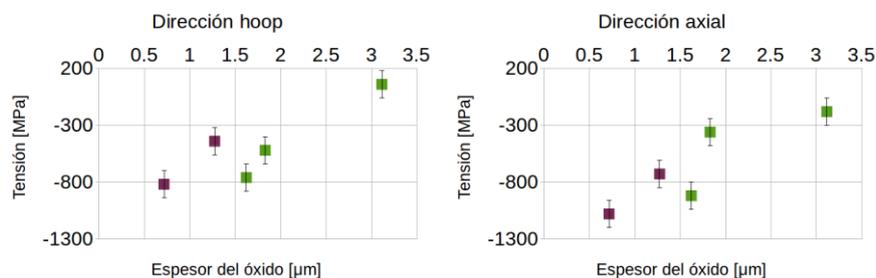


Figura: Tensión vs. espesor del óxido en dos direcciones distintas, en el plano de la capa de óxido.

1. S. Müller, L. Lanzani, Journal of Nuclear Materials 439, (2013) 251.
2. E. Polatidis, P. Frankel, J. Wei, M. Klaus, R. J. Comstock, A. Ambard, S. Lyon, R. A. Cottis, M. Preuss, Journal of Nuclear Materials 432, (2013) 102.
3. P. Platt, S. Wedge, P. Frankel, M. Gass, R. Howells, M. Preuss, Journal of Nuclear Materials 459 (2015), 166.



Estudio de la síntesis, activación e inmovilización del MOF MIL-88B(Fe) sobre monolitos de cordierita

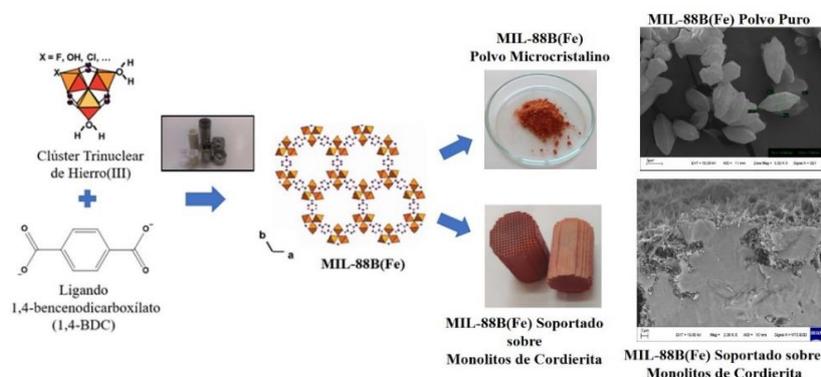
Gabriela A. Ortega-Moreno¹, Daniel Vega², Griselda E. Narda¹,
Bibiana P. Barbero¹, María C. Bernini^{1*}

¹ Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), Universidad Nacional de San Luis (UNSL)

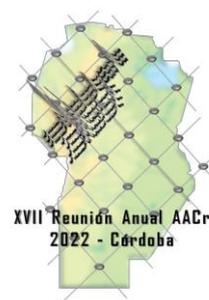
² Departamento de Física de la Materia Condensada – Comisión Nacional de Energía Atómica, Escuela de Ciencia y Tecnología – UNSAM.

* celeste.bernini@gmail.com

Las redes metal-orgánicas basadas en hierro (Fe-MOFs) están emergiendo como prometedores catalizadores Fenton capaces de degradar contaminantes orgánicos presentes en efluentes acuosos. A pesar del gran potencial de los Fe-MOFs en el campo de la catálisis, en la mayoría de los estudios estos compuestos se obtienen en forma de polvos microcristalinos polidispersos, lo que dificulta su aplicabilidad industrial [1]. Por tal razón es indispensable la deposición de los Fe-MOFs sobre soportes adecuados que potencien su uso como catalizadores Fenton en condiciones de flujo continuo. Con esta motivación se sintetizó el MOF MIL-88B(Fe) [2] tanto en polvo como soportado sobre monolitos de cordierita y se activó ambas formas del catalizador aplicando tres metodologías diferentes. En este trabajo se muestran los resultados de la síntesis solvotermal del MIL-88B(Fe) en ambas formas (soportado y sin soportar sobre monolitos de cordierita). Para el anclaje sobre el monolito se estudió la incidencia de emplear un pre-recubrimiento basado en sílice o en alúmina; alcanzándose con éste último adherencias del orden del 94%. Se muestran y discuten además los resultados de la caracterización mediante PXRD, FTIR y análisis elemental de C,H,O,N del MOF sin soportar. Dado el escaso espesor de la capa de polvo microcristalino depositado en el monolito de cordierita se recurrió a la técnica de GIXRD para caracterizarlo estructuralmente y a SEM-EDS para realizar un análisis morfológico y composicional comparativo con el polvo sin soportar. Se pretende demostrar lo altamente desafiante que resulta la caracterización de un MOF depositado en forma de una capa delgada sobre un soporte muy cristalino.



1. X. Qi et al., “Beyond powders: Monoliths on the basis of metal-organic frameworks (MOFs)”, Chem. Eng. J. 441 (2022), 135953.
2. P. Horcajada et al., “How linker’s modification controls swelling properties of highly flexible iron(III) dicarboxylates MIL-88”, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011), 17839.



New Dichalcogenides $\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Te}_2$, $\text{Ir}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Te}_2$ and $\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Te}_2$ with ($0 \leq x \leq 1$): crystallographic analysis and thermoelectric and magnetic studies

Florencia E. Lurgo^{1*}, Raúl E. Carbonio², Rodolfo D. Sánchez¹

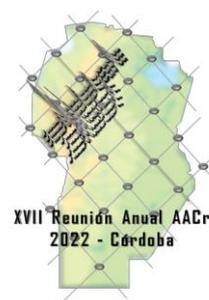
¹ *Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN), CNEA-CONICET, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica and Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, Av. Bustillo 9500, (8400) San Carlos de Bariloche (RN), Argentina.*

² *INFIQC (CONICET-UNC), Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Haya de la Torre Esq. Medina Allende, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina.*

* florencialurgo@gmail.com

We synthesized the new dichalcogenides families $\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Te}_2$, $\text{Pd}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Te}_2$ and $\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Te}_2$ in vacuum evacuated quartz ampoule and cooling by quenching. All the compounds show a $P\bar{3}m1$ (space group 164) hexagonal rearrangement. The compound IrTe_2 show a reversible structural transition near to 200K ($P\bar{3}m1$ to $P\bar{1}$) monitored by X-ray diffraction by light synchrotron [1]. SEM images show “small bubbles” in the crystals of the compounds that contain only Te, this can be interpreted as a small excess of Te not detected for X-ray techniques. We report electric and thermoelectric properties for all the compounds. The electrical resistivity (ρ) for the compounds shows a Fermi liquid behavior in the temperature range (4-300K). Seebeck coefficient (S) data indicate hole-type carriers. The electronic thermal conductivity (κ_e) was determined by Wiedemann-Franz law. The magnetic measurements (χ vs T) show a Pauli paramagnetism behavior with strong interactions electron-phonon characteristic of metals.

1. Florencia Lurgo, Fernando Pomiro, Rodolfo D. Sánchez, Raúl Carbonio, “Synthesis and structural, magnetic, electric, and thermoelectric characterization of layered $\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Te}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)”, Phys. Rev. B vol. 105 (2022), 104104.



Síntesis de nanopartículas de manganitas dentro de una matriz mesoporosa de SiO₂ por PLD

S. Passanante^{1,2,3}, L.P. Granja^{1,2}, D. Vega^{1,3}, M.C. Fuertes^{2,4}, A. Zelcer^{3,5}, M. Quintero^{1,2,3*}

¹ *Departamento de Física de la Materia Condensada, CAC, CNEA, Argentina.*

² *INN, CONICET-CNEA, Argentina.*

³ *Instituto Sabato/ECyT, UNSAM, Argentina.*

⁴ *Gerencia Química, CAC, CNEA, Argentina.*

⁵ *CIBION, CONICET, Argentina.*

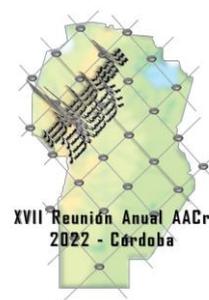
* mquinter@cnea.gov.ar

Los materiales mesoporosos han jugado un rol importante en el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología dando lugar a una amplia variedad de aplicaciones en estos campos. Por otro lado, los óxidos de manganeso de valencia mixta (manganitas) han sido ampliamente explorados para aplicaciones magnéticas y espintrónicas. Sin embargo, la incorporación de nanopartículas magnéticas, y particularmente nanopartículas de manganita, en micro y nanodispositivos sigue siendo un desafío. En la actualidad, se conocen varios métodos para la síntesis de nanopartículas metálicas (NPs) dentro de películas delgadas mesoporosas de óxidos (MTF) con resultados estructurales de alta calidad [1]. Inspirándonos en estas nanoestructuras, proponemos incorporar nanopartículas de manganita en el interior de los poros de MTF utilizando la técnica de depósito por ablación de láser pulsado (PLD).

En este trabajo presentamos los resultados de la síntesis realizada por esta técnica y la caracterización de nanopartículas de La_{0,88}Sr_{0,12}MnO₃ (LSMO) dentro de los poros de películas delgadas mesoporosas de SiO₂ por PLD. Para comprender el proceso de llenado de los nanoporos, se crecieron muestras con diferentes tiempos de depósito, y se compararon con películas delgadas de LSMO crecidas sobre SiO₂ denso, con tiempos de depósito equivalentes. Comparando los resultados obtenidos por reflectometría (XRR) para las distintas muestras, podemos diferenciar cuándo el crecimiento es dentro y/o sobre los poros, gracias a los cambios que se producen en el ángulo crítico (θ_c) y la interferencia entre el LSMO y el material mesoporoso. Este estudio fue complementado con simulaciones, utilizando el software GenX3, de forma que al optimizar los parámetros del sistema (densidades, espesores y orden de apilamiento de los materiales) se pueden reproducir las características principales de las medidas de XRR. Los resultados obtenidos muestran que, para tiempos de depósitos cortos, los poros se llenaron efectivamente con LSMO.

Por otro lado, el LSMO tiene una transición de paramagnético a ferromagnético a temperatura ambiente. Aprovechando esto, se estudiaron las propiedades magnéticas de las muestras, confirmando lo observado por XRR. Adicionalmente, este material también presenta efecto magnetocalórico, por lo que su temperatura aumenta cuando se aplica un campo magnético externo a una temperatura cercana a su T_c [2]. Esta propiedad puede ser aprovechada para calentar la matriz mesoporosa en la cual sintetizamos las NPs, por lo que también se estudiaron las propiedades magnetocalóricas de las muestras.

1. P. C. Angelomé, M. C. Fuertes, (2018). Metal nanoparticles-mesoporous oxide nanocomposite thin films, in Handbook of sol-gel science and technology. Springer International Publishing, 2507 - 2533.
2. S. Passanante, D. Goijman, M. Linares Moreau, A.G. Leyva, C. Albornoz, D. Rubi, C. Ferreyra, D. Vega, L.P. Granja, M. Quintero, "Magnetocaloric Effect in La_{0,88}Sr_{0,12}MnO₃ films", XXIII Latin American Symposium on Solid State Physics (SLAFES XXIII) – 2018.



Síntesis y caracterización estructural de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos codopados con iones Eu^{3+} y Na^+ para aplicaciones ópticas

V. D. Ponce^{1*}, C. A. López¹, G. E. Gomez¹, G. E. Narda¹

¹ Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (UNSL-CONICET). Área de Química General e Inorgánica "Dr. G. F. Puelles". Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Chacabuco y Pedernera, Universidad Nacional de San Luis, 5700, San Luis, Argentina.

* vanesap70@gmail.com

Los materiales basados en lantánidos (Ln) son ampliamente explorados para obtener sólidos ópticamente activos, como son los emisores de luz, sensores y semiconductores, entre otros [1]. Desde el punto de vista del diseño de materiales luminiscentes, la matriz que aloja al lantánido constituye su entorno químico y juega un rol fundamental en las propiedades finales ya que puede potenciarlas; por lo tanto su elección es determinante. Dentro de los materiales funcionales son de nuestro interés las fases del tipo perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas (HOIP – *hybrid organic-inorganic perovskite*) que son una subclase de materiales ABX_3 en la que el sitio A y el sitio X se reemplazan por cationes de aminas orgánicas y haluros, respectivamente [2]. Si bien las HOIP fueron caracterizadas estructuralmente en 1978 reportándose la fase cúbica MAPbX_3 (MA = metilamonio y X = Cl, Br o I), en los últimos tiempos se han reportado nuevas perovskitas de haluro totalmente inorgánicas (con A = Cs o Rb) las cuales muestran mejores estabilidades en condiciones ambientales, (humedad, temperatura, luz, etc.) que son de importancia crítica para aplicaciones optoelectrónicas [3].

Este trabajo está centrado en la síntesis de fases híbridas orgánico-inorgánicas y totalmente inorgánicas del tipo MAPbBr_3 y CsPbBr_3 respectivamente, codopadas con los iones Eu^{3+} y Na^+ siguiendo la estequiometría $\text{APb}_{1-2x}\text{Ln}_x\text{Na}_x\text{Br}_3$ siendo $x = 0$ y $0,1$. Se presenta la estrategia y la optimización de las síntesis realizadas por el método de cristalización directa a partir de sistemas mono y multi-componentes partiendo de las soluciones de los iones constituyentes. Dichas fases fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X de polvos seguido de un análisis Rietveld a partir del cual se obtuvieron parámetros estructurales y microestructurales. Además, se estudió la estabilidad térmica mediante termogravimetría y calorimetría junto con la morfología mediante microscopía electrónica de barrido. Por último, se comprobó la pureza y la estructura cristalina de estos materiales motivando a continuar con los estudios ópticos que permitan evaluar el efecto de matriz sobre el Eu^{3+} y su potencialidad optoelectrónica.

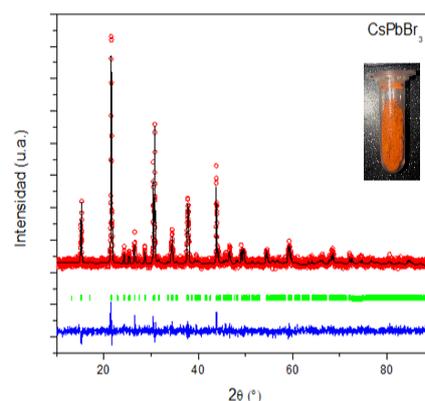
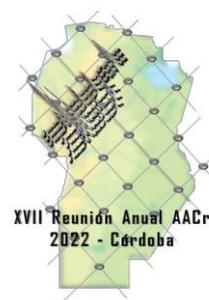


Figura 1: muestra obtenida CsPbBr_3 y refinamiento Rietveld.

1. a) K. Binnemans, Chem. Rev. 109 (2009), 4283. b) J.-C.G. Bünzli, Chem. Rev. 110 (2010), 2799.
2. Q.A. Akkerman, L. Manna, ACS Energy Letters 5 (2), (2020), 604.
3. Y. Zhang, et al., Vacuum 202 (2022), 111219.



El Concurso de Crecimiento de Cristales de la AACr: Novena Edición 2022 y regreso a la presencialidad

Diego G. Lamas, Clarisa E. Alvarez, Vanina G. Franco, Valeria C. Fuertes, Maricel G. Rodriguez, Sebastián Klinke*

Asociación Argentina de Cristalografía.

* sklinke@leloir.org.ar

El Concurso de Crecimiento de Cristales para Colegios Secundarios de Argentina [1] es la principal actividad de divulgación que organiza la AACr de manera ininterrumpida desde 2014, el Año Internacional de la Cristalografía. Luego de las Ediciones 2020 y 2021, las cuales se realizaron completamente en modo online debido a las restricciones impuestas al comienzo de la pandemia de coronavirus, retomamos la presencialidad en la Novena Edición 2022.

En líneas generales, el Concurso es una actividad grupal en donde los alumnos, guiados por sus docentes, deben realizar y documentar una experiencia de crecimiento cristalino utilizando sustancias sencillas, o bien desarrollar un trabajo de investigación bibliográfica relacionado con la cristalografía.

Entre mayo y agosto, en apoyo a las actividades del Concurso, hemos dictado talleres de capacitación en cristalografía y crecimiento de cristales gratuitos y abiertos a docentes de todos los niveles educativos, estudiantes de profesorado y público general interesado en la ciencia, contabilizando un total de 33 talleres (28 presenciales y 5 online) y visitando 20 provincias. En muchas de las sedes se dictó el taller por primera vez, lo que despertó gran interés en nuevos participantes.

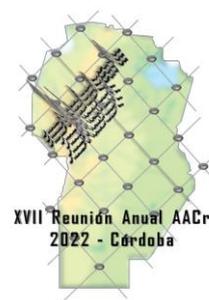
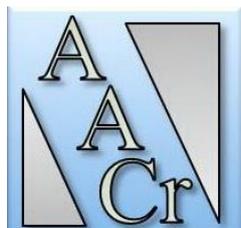
El próximo 20 de septiembre es la fecha límite para el envío de trabajos al jurado, quien seleccionará los grupos finalistas y con menciones especiales entre los casi 200 colegios inscriptos a la fecha que envíen trabajos. Estos grupos ganadores serán invitados a la Jornada de Finalistas que se realizará en Córdoba Capital a fines de octubre, previo al inicio de nuestra Reunión Anual.

Agradecemos especialmente la ayuda de nuestros auspiciantes principales (Programa de Promoción de Vocaciones Científicas [VocAr] del CONICET y Fundación José A. Balseiro), y a todos los colegas y autoridades de la AACr que colaboraron en la organización y el dictado de los talleres.



Figura 1: Portada de la Novena Edición 2022 del Concurso de Crecimiento de Cristales de la AACr.

1. www.cristalografia.com.ar/index.php/concurso-cristales-2022.



Identificación de especies de arsénico en ulexitas del salar de Olaroz, Jujuy

L.G. Borda^{1*}, G.L. Bia^{1,2}, L. Borgnino^{1,2}, C. Blanco¹, M.G. García^{1,2}

¹ Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), CONICET -UNC, Argentina.

² FCFyN Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.

* laura.borda@unc.edu.ar

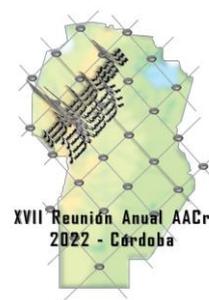
En los Andes Centrales existen numerosos yacimientos de boratos, que contienen principalmente minerales de ulexita ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) con elevadas concentraciones de arsénico (As) [1]. Sin embargo, la asociación del As con este mineral, no es conocida. Para este trabajo, se analizaron muestras de ulexita tomadas en el salar de Olaroz, Puna Norte, Jujuy. La composición química de las muestras se determinó mediante ICP-OES previa digestión empleando agua Milli-Q a $\sim 70^\circ\text{C}$ y HCl. La composición mineralógica se determinó mediante DRX mientras que el refinamiento de los parámetros de la celda cristalina se hizo aplicando el método Rietveld, esto permitió identificar potenciales distorsiones que puedan indicar la incorporación de As en la estructura de la ulexita. Con el fin de identificar las fases portadoras de As, se realizaron mapas elementales en la línea de $\mu\text{-XRF}$ en el Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (Brasil). Además, la especiación sólida del As y la composición química de la región cercana a la superficie (2-10 nm) en las muestras se determinó mediante espectroscopia de fotoelectrones generados por rayos X (XPS).

La concentración de As determinada en las muestras de ulexita varía entre 4 y 302 mg kg^{-1} . De acuerdo con los mapas elementales obtenidos en las muestras, existe una notable asociación espacial entre As y Ca, con una significativa co-variación positiva entre estos dos elementos. Dado que el principal mineral portador de Ca en las muestras analizadas es la ulexita, la tendencia observada indica claramente que el As se asocia principalmente con este mineral. Por su parte, los parámetros de celdas refinados en todas las muestras son similares y coinciden con los del patrón de referencia de ulexita (PDF 01-083-1664). Se determinó el % de variación en los parámetros de celda, tomando como referencia la ulexita patrón. Las variaciones entre los parámetros de celda definidos en las muestras y el valor de referencia no fueron superiores al 0,22%. Esta variación es muy pequeña como para asignar cambios en la estructura mineral de la ulexita.

Al comparar la concentración de As determinada en la superficie del sólido, con la total, se observa que el As se encuentra concentrado en la superficie. Asimismo, el análisis de los espectros XPS del As3d permitió identificar dos picos a ~ 44 eV y $\sim 45,4$ eV, asignados a compuestos de As(III)-O, y As(V)-O respectivamente.

El análisis integrado de estos datos indica que los compuestos de As se concentran en la superficie de las ulexitas en forma de especies de As(III) y As(V). Dado que no se identificaron distorsiones en los parámetros de celda es posible inferir que las especies de arsenito y arseniato identificadas en superficie se encontrarían principalmente adsorbidas en la superficie de los cristales de ulexita y no dentro de la estructura cristalina.

1. C. Helvacı, R.N. Alonso, "Borate deposits of Turkey and Argentina: a summary and geological comparison", Turkish Journal of Earth Sciences 9 (2000), 1-27.



Análisis morfológico de muestras de hielo hexagonal mediante la técnica de réplicas plásticas

Débora Analía Pedernera^{1*}, Richard Perdomo Arcila¹, Eldo E. Ávila^{1,2}

¹ *FAMAF - UNC.*

² *IFEG - CONICET.*

* analia.pedernera@unc.edu.ar

El estudio de nubes glaceadas (con un elevado porcentaje en partículas de hielo) tales como las nubes cirrus, es de particular interés debido a su importancia e incidencia en los fenómenos meteorológicos y en las propiedades radiativas de la atmósfera. El estudio de las propiedades físicas de las partículas de hielo de una nube cirrus en sus primeros minutos de formación y desarrollo es de gran importancia para continuar mejorando la precisión de modelos numéricos de pronóstico meteorológico [1].

Para analizar la evolución de las características físicas de dichas partículas de hielo es necesario muestrearlas sin modificar dichas características físicas.

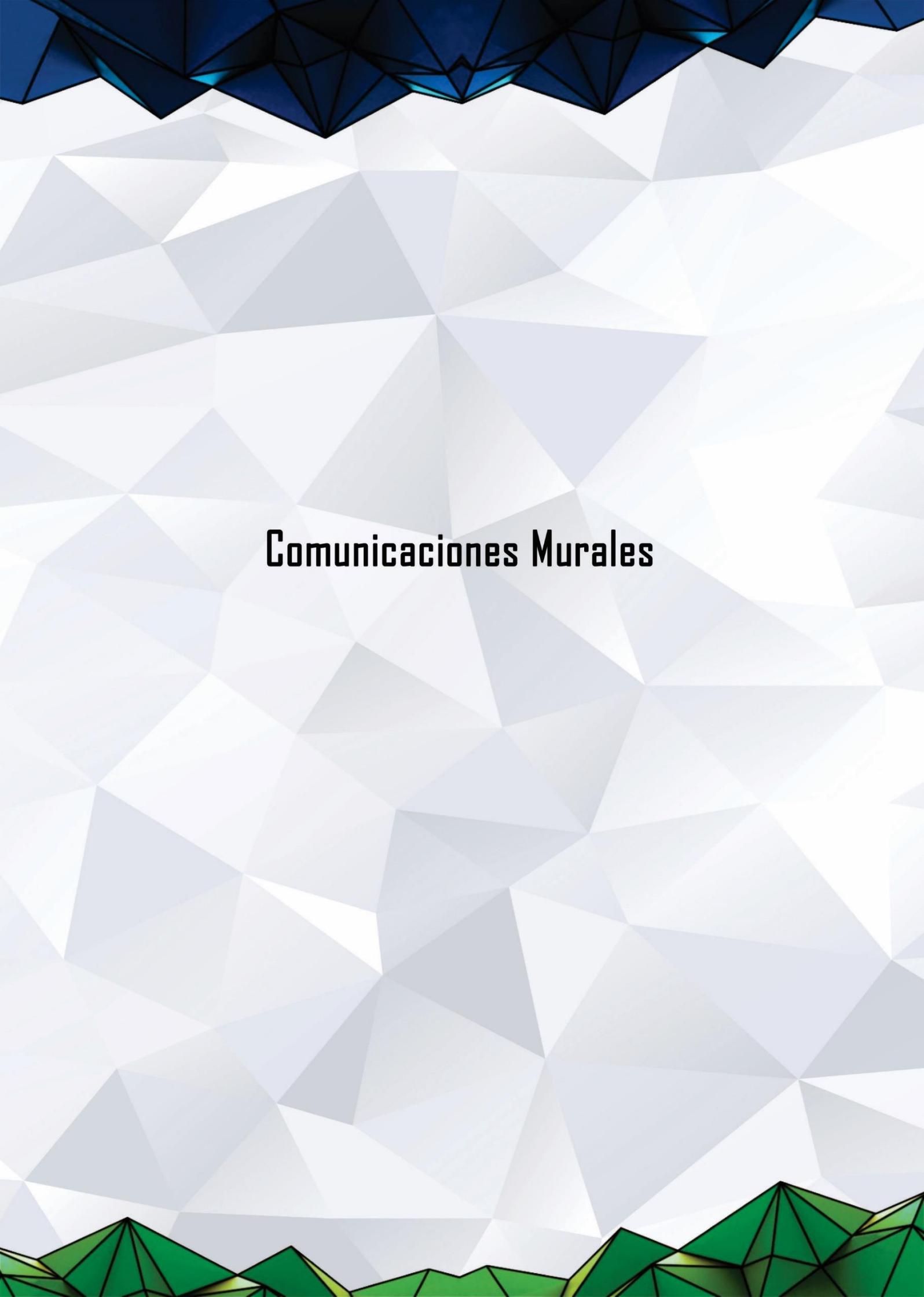
En el laboratorio las nubes glaceadas son producidas en una cámara de nubes y muestreadas dentro de una cámara de frío, en cuyo interior se encuentra la cámara de nubes. El muestreo de las partículas presentes en la nube se realiza mediante la técnica de réplicas plásticas [2], que se describirá brevemente en la presentación del presente trabajo. Las réplicas plásticas tienen una estructura de láminas plásticas delgadas, en cuyo espesor reproducen las partículas de nube muestreadas, y pueden ser microfotografiadas permaneciendo inalteradas.

El análisis cuantitativo de las microfotografías tomadas de las numerosas réplicas plásticas producidas durante los diversos experimentos realizados en el rango de temperaturas [-44 ; -36]°C (cada uno de ellos a una temperatura fija) se realiza con la ayuda de los softwares Image J [3] y Python.

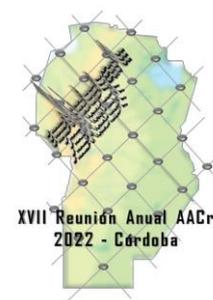
Así se analizaron un total de 1445 partículas de hielo, a las que se les estudiaron ciertas características morfológicas de interés atmosférico y meteorológico, tales como su área, su perímetro, su diámetro efectivo, su relación de aspecto, su circularidad y su esfericidad.

La estadística de los datos experimentales obtenidos se realizó mediante representaciones diversas (histogramas y gráficos de caja o “box plots”), algunos de los cuáles serán presentados en esta reunión.

1. McFarquhar, G. M., Baumgardner, D., Heymsfield, A. J., “Meteorological Monographs: Background and Overview”, 2017, American Meteorological Society.
2. Schaefer, V. J., “The preparation of snow crystal replicas-VI”, *Weatherwise* 9 (1956), 132.
3. Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W., “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis”, *Nature Methods* 9 (2012), 671.

The background is a low-poly, geometric pattern of light blue and white triangles. At the top, there is a dark blue, faceted border. At the bottom, there is a green, faceted border. The text is centered in the middle of the page.

Comunicaciones Murales



Caracterización del hemihidrato del clorhidrato de tioconazol

Aldana B. Moroni¹, Elena Perez Mayoral², Diego F. Lionello³, Daniel R. Vega³,
Teodoro S. Kaufman¹, Natalia L. Calvo^{1*}

¹Área Análisis de Medicamentos, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario e Instituto de Química Rosario, Rosario, Santa Fe, Argentina.

²Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, España.

³Departamento Física de la Materia Condensada, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional General San Martín, Buenos Aires, Argentina.

* calvo@iquir-conicet.gov.ar

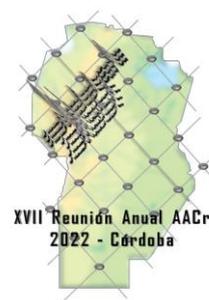
Tioconazol (TCZ) es un agente antifúngico con baja solubilidad en medio acuoso, lo cual limita su biodisponibilidad y eficacia [1]. En un esfuerzo por superar las limitaciones del fármaco mejorando su solubilidad, monocristales del clorhidrato de TCZ se obtuvieron a partir de la evaporación lenta de una solución acuosa. Su estructura fue determinada mediante rayos X de monocristal (SCXRD) a 283 K, 302 K y 333 K. Además, se realizó su caracterización por difracción de rayos X de polvo (PXRD), calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA) y velocidad de disolución intrínseca (IDR).

Todas las estructuras se resolvieron y refinaron en el grupo espacial triclinico $P\bar{1}$. La estructura a 302 K resultó en una sal hemihidratada que contenía en la unidad asimétrica dos pares iónicos $TCZ^+ \cdot Cl^-$ cristalográficamente independientes y una molécula de agua (ubicada en canales) con los siguientes parámetros de red: $a = 10,3995(5) \text{ \AA}$, $b = 11,0516(6) \text{ \AA}$, $c = 18,6950(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 78,245(2)^\circ$; $\beta = 84,851(2)^\circ$, y $\gamma = 84,851(2)^\circ$. Por su parte, a 333 K, la unidad asimétrica presentó solo un par iónico con un remanente de 10% de H_2O , lo que dio como resultado una celda unitaria de la mitad de su volumen con dimensiones diferentes respecto a la observada a 302 K. En cada par iónico, el catión TCZ^+ y el anión Cl^- están unidos por interacciones $N^+ - H \cdots Cl^-$. Al disminuir la temperatura a 283K se observó la recuperación del volumen de la celda unitaria y el porcentaje de agua (confirmado mediante TGA).

La nueva fase sólida mostró un patrón de PXRD diferente a TCZ, confirmando diferencias estructurales. El perfil DSC de $TCZHCl \cdot \frac{1}{2}H_2O$ presentó un primer evento endotérmico desde temperatura ambiente hasta 90 °C asociado a una pérdida de masa de 2,10% (determinado mediante TGA), lo cual es consistente con el valor teórico esperado para la pérdida de H_2O desde la fase hemihidrato del clorhidrato de TCZ (~2,08%). Este evento de deshidratación resultó en una fase anhidra que evidencia dos eventos endotérmicos superpuestos adicionales, con picos centrados en 148,0 y 158,1 °C, los cuales ocurren sin pérdida de masa (según TGA). Esto sugiere un proceso de transformación de fase a 148 °C hacia la forma sólida final, la cual funde a 158,1 °C sin descomposición.

Por último, la sal exhibió valores de IDR más altos en comparación con el fármaco original (3 órdenes de magnitud mayor) confirmando su potencial. Ello podría derivar en formulaciones farmacéuticas más eficientes.

1. N.L. Calvo, V.A. Alvarez, M.C. Lamas, D. Leonardi. "New approaches to identification and characterization of tioconazole in raw material and in pharmaceutical dosage forms". Journal of Pharmaceutical Analysis 9 (2019), 40.



A new saquinavir mesylate-sodium decyl sulfate salt discovered by serendipity during an anomalous dissolution test

Cinira Fandaruff^{1*}, Thiago Caon¹, Andrea M. Araya-Sibaja², Gabriela S. Rauber¹, Marcos A.S. Silva¹, Cláudia M.O. Simões¹, Carlos E.M. de Campos¹, Adailton J. Bortolluzzi¹, Jackson A.L.C. Resende³, Silvia L. Cuffini⁴

¹ *Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, Brazil.*

² *Laboratorio Nacional de Nanotecnología, LANOTEC-CeNAT-CONARE, San José, Costa Rica.*

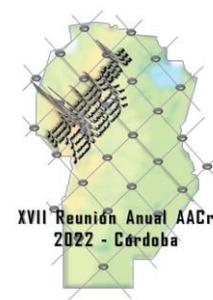
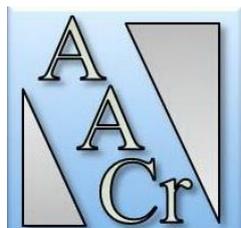
³ *Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Ciências Exatas e da Terra – CUA, Barra do Garças, Brazil.*

⁴ *Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, Brazil.*

* cinira.fandaruff@gmail.com

Regarding the development of pharmaceutical forms, the pharmaceutical industry employs strategies that include the use of the surfactants in the dissolution medium, to solubilize poorly aqueous soluble drugs and ensure the wettability of these hydrophobic drugs during the period of dissolution. Sodium decyl sulfate (SDS) and sodium lauryl sulfate (SLS) are anionic surfactants that have played a fundamental role in reducing the surface tension between hydrophobic drugs and water [1]. However, the dissolution of solids involves breaking intermolecular forces and creating new interactions between the solid and the dissolution medium. Hence, the changes in the solid-state properties of the drug and the components that make up the dissolution media must be taken into account during the test procedure. With regard to this, a search in the literature revealed some reported cases of dissolution rate slowdown by SDS. According to these reports, a poorly soluble complex formed between the drug and SDS during dissolution led to a decrease in the dissolution profile [2]. With respect to this, the aim of this work was to understand the anomalous behavior of Saquinavir Mesylate (SQVM) in SDS medium during a dissolution test through a crystallographic analysis of the crystal obtained. The solid form obtained was characterized by a structural analysis through X-ray single crystal and powder diffraction. The crystallographic structures of the new salt and the SQVM were compared. In addition, a solid-state characterization of SQVM raw material was carried out by techniques such as diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, Raman spectroscopy and dissolution method. A new salt consisting of SQVM and SDS was crystallized and its crystal structure was elucidated and reported for the first time. The anionic part of SDS interacts with the cationic segment of SQVM to obtain a new salt, which precipitates. The main difference between the two structures occurs in the c-axis expansion. The current case of SQVM offered a good opportunity to acquire a mechanistic understanding in view of the recurrent use of SDS or SLS in the development of tablets, for example.

1. Chakraborty S, Shukla D, Jain A, Mishra B, Singh S, “Assessment of solubilization characteristics of different surfactants for carvedilol phosphate as a function of pH”, *J Colloid Interface Sci.* 335 (2009), 242.
2. Guo Y, Wang C, Dun J, Du L, Hawley M, Sun CC, “Mechanism for the reduced dissolution of ritonavir tablets by sodium lauryl sulfate”, *J Pharm Sci.* 108 (2019), 516.



Caracterización estructural del ácido carboxílico de clopidogrel

**Marcelo F. Rustán^{1*}, Alejandro P. Ayala², Norma R. Sperandeo³, S. Gabriela Foray¹,
Sonia N. Faudone¹**

¹ *CEPROCOR, Centro de Excelencia en Productos y Procesos de Córdoba, Ministerio de Ciencia y Tecnología de la Provincia de Córdoba, Álvarez de Arenales 180, (X5004AAP) Córdoba, Argentina.*

² *Departamento de Física, Universidad Federal de Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.*

³ *Departamento de Ciencias Farmacéuticas y Unidad de Investigación y Desarrollo en Tecnología Farmacéutica (UNITEFA), Facultad de Ciencias Químicas, UNC, Haya de la Torre y Medina Allende, (X5000HUA) Córdoba, Argentina.*

* mrustan@ceprocor.uncor.edu

La industria farmacéutica requiere contar con estándares de Ingredientes Farmacéuticos Activos (IFAs) y de Compuestos Relacionados (impurezas) con un título asignado y con un grado de pureza adecuado para el uso al que se reserva. Además de la correcta caracterización química de dichos estándares, es relevante contar con una completa caracterización del estado sólido porque ello permite inferir sobre sus propiedades físico-químicas (densidad, solubilidad, velocidad de disolución, comportamiento térmico, estabilidad, etc.) las cuales pueden variar según las distintas estructuras cristalinas que presente un compuesto.

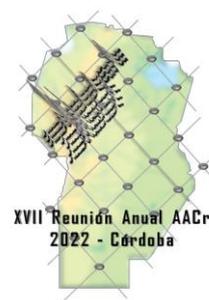
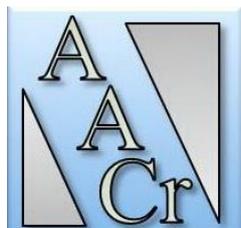
El ácido carboxílico del clopidogrel (CCA) es el principal producto de degradación del bisulfato de clopidogrel, un fármaco con actividad antiagregante de plaquetas usado en clínica. Este, además de su relevancia terapéutica, es importante para el control de calidad de medicamentos, el monitoreo terapéutico, la demostración de bioequivalencia, entre otros usos.

El CCA se obtuvo por hidrólisis alcalina del grupo éster, empleando como material de partida bisulfato de clopidogrel. El proceso de síntesis y purificación se monitoreó por Difracción de Rayos X de polvo (DRXp) para evaluar subproductos, y el producto obtenido se identificó y caracterizó por RMN en solución, FTIR, DSC y Karl Fischer. Para completar la caracterización del estado sólido de CCA se evaluaron distintas condiciones de cristalización, usando solventes orgánicos y diferentes temperaturas. Por evaporación lenta a temperatura ambiente de una solución metanólica de CCA se obtuvieron monocristales de CCA, que resultaron aptos para determinar la estructura cristalina mediante Difracción de Rayos X de monocristal.

CCA cristaliza como monohidrato (Formula $C_{15}H_{14}ClNO_2S \cdot H_2O$) en el sistema ortorrómbico, grupo espacial $Pca2_1$, con 4 moléculas por cada celda unidad, y los siguientes parámetros de celda: $a = 13,5942(8) \text{ \AA}$, $b = 14,0695(9) \text{ \AA}$, $c = 7,6207(5) \text{ \AA}$, $V = 1457,56(16) \text{ \AA}^3$, y $D_x = 1,485 \text{ g/cm}^3$. En esta estructura cada molécula de H_2O se encuentra unida a tres moléculas de CCA mediante enlaces puente H, formando cadenas intermoleculares en la dirección del eje c.

Se pudo dilucidar satisfactoriamente la estructura cristalina de CCA, y se determinó que el patrón de DRXp simulado resultó concordante con el patrón experimental reportado para la forma II de CCA monohidrato [1].

1. Kim Sun Ho, et al., "Polymorph form II of racemic clopidogrel carboxylic acid monohydrate, and process for the preparation it", Patente KR 2009 0004269A (2009).



Caracterización del clorhidrato de tipiracil

Diego F. Lionello^{1*}, Natalia L. Calvo², Eleonora Freire Espeleta¹, Daniel R. Vega¹

¹Departamento Física de la Materia Condensada, CAC, CNEA. ECyT, UNSAM, Bs. As., Argentina.

²Área de Análisis de Medicamentos, Fac. de Cs. Bioq. y Farm., U.N.R., IQUIR, Santa Fe, Argentina.

* lionello@cnea.gov.ar

Tipiracil (TIP) es un ingrediente farmacéutico activo (IFA) utilizado en combinación con la Trifluoridina para el tratamiento de distintos tipos de cáncer como el colorrectal y estomacal [1]. Recientemente, se ha estudiado la capacidad del TIP para inhibir la actividad de una enzima del SARS-CoV-2. La actividad del TIP no resultó suficientemente alta para considerarla efectiva, sin embargo es un compuesto prometedor para diseñar nuevos inhibidores de la proliferación viral [2]. TIP se produce y comercializa en estado sólido, en este caso, en su forma clorhidrato (TIP-HCl). Por ende, resulta relevante caracterizar las posibles formas cristalinas de TIP-HCl y sus propiedades estructurales y térmicas para evaluar el impacto en la biodisponibilidad de este IFA. En bibliografía se encontró una sola estructura cristalina publicada que contiene a la molécula de TIP, pero corresponde a un clorhidrato solvatado con agua y metanol, no utilizado como IFA [3]. En este trabajo se presenta una de las estructuras cristalinas de TIP-HCl. La misma fue resuelta y refinada mediante difracción de rayos X de monocristal a (293 ± 2) K, en el grupo espacial $P2_1/n$ y presentó parámetros de celda $a = 10.332(2)$ Å, $b = 10.337(2)$ Å, $c = 11.630(2)$ Å, $\beta = 102.03(3)^\circ$.

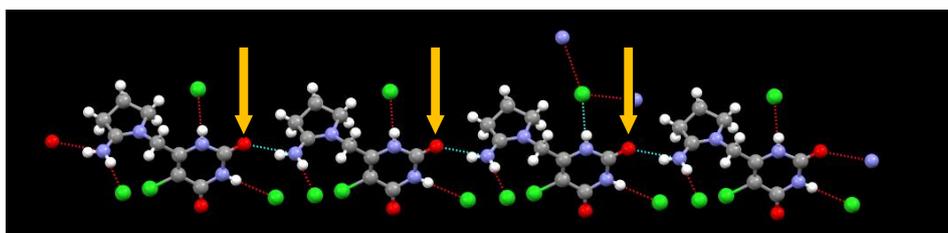


Figura 1: Cadena de moléculas de TIP. Las flechas anaranjadas indican los enlaces O...H-N.

El empaquetamiento de la estructura se exhibe en la Figura 1, donde se muestra que los enlaces O...H-N determinan una cadena de cationes TIP-H⁺ formados por moléculas de TIP “protonadas”. Por otro lado, los aniones Cl⁻ se ubican entre las cadenas y generan tres enlaces Cl...H-N entre cadenas vecinas causando un empaquetamiento tridimensional y brindando mayor cohesión a la estructura cristalina. La caracterización estructural se completa con resultados de difracción de rayos X de polvo y estudios térmicos de calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría. A su vez, se compara la estructura obtenida con la de TIP-HCl solvatada con agua y metanol, reportada recientemente [3].

1. Van Cutsem, E., et al., “Metastatic colorectal cancer: ESMO Clinical Practice Guidelines for diagnosis, treatment and follow-up 2020”, *Annals of Oncology* 25 (2014), iii1.
2. Khandazhinskaya, A., E. Matyugina, and M. Novikov, “Annual Reports in Medicinal Chemistry”, 2021, K. Seley-Radtke, Editor. Academic Press. p. 175.
3. Barbas, R., et al., “Combined crystallographic and computational investigation of the solvent disorder present in a new tipiracil hydrochloride methanol solvate–hydrate”, *CrystEngComm* 24 (2022), 3347.



Desarrollo de un método mejorado de cuantificación de polimorfos en Imatinib

Loreana Pulichino^{1*}, Ma. Eugenia Gaillardou¹, Federico Movilla¹, Maricel G. Rodríguez¹, Sebastián Suárez¹, Fabio D. Cukiernik¹

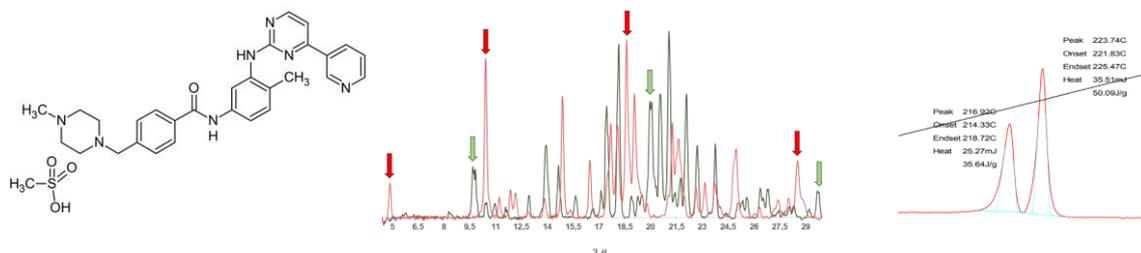
¹ INQUIMAE, CONICET y Dto. Química Inorgánica, Analítica y Química Física, FCEN - UBA, Pabellón II – Ciudad Universitaria - Núñez (C1428EHA), CABA, Argentina.

* loreana.pulichino@gmail.com

El polimorfismo en fármacos resulta de crucial importancia, tanto por su influencia sobre la eficacia farmacológica y los eventuales efectos secundarios, como por las coberturas por patentes. Así, la necesidad por parte de empresas farmacéuticas locales de identificar polimorfos en lotes de APIs (ingredientes activos farmacéuticos), y de cuantificar las respectivas proporciones, genera una demanda creciente de análisis.

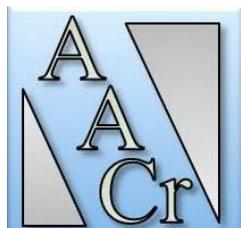
Uno de los fármacos cuya identificación polimórfica es habitualmente requerida es el mesilato de imatinib. [1] Las estructuras, estabildades e interconversión de sus dos polimorfos más frecuentes, α y β , han sido profundamente estudiadas [2]; recientemente, también se han identificado otros polimorfos de esta sustancia. Si bien se ha propuesto un método de cuantificación basado en difracción de rayos X de polvo (DRX-P), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectroscopía infrarroja (IR) [3], el mismo presenta algunos inconvenientes de diseño, y genera resultados controversiales, conduciendo incluso a resultados que duplican el % informado para algún componente respecto del real de la mezcla preparada.

En este trabajo, para el que utilizamos como polimorfo α una muestra comercial, y como polimorfo β el obtenido por una modificación a la técnica propuesta por Vega y cols. [2], desarrollamos un método de análisis mejorado, basado en la modificación de las condiciones de corrida de DSC y del uso de picos diagnósticos en DRX-P realmente distintivos, en un ámbito más amplio de ángulos de difracción. El comportamiento térmico de este compuesto es notable, con respuestas prácticamente individuales e independientes aún en mezclas con proporciones comparables de ambos polimorfos, a pesar de que los respectivos puntos de fusión difieren en sólo 8°C (217°C vs. 225°C).



Fórmula imatinib mesilato; DRX-P de polimorfos α y β con picos diagnósticos; DSC de una muestra casi equimolar.

1. US8,269,003B2 (2012) “Stable crystal form of Imatinib Mesylate and process for preparation thereof”.
2. Damián Grillo, Griselda Polla, Daniel Vega, “Conformational Polymorphism on Imatinib Mesylate: Grinding Effects”, J. Pharm. Sci. 101 (2012), 541.
3. Esen B. Atici, Bekir Karlıga, “Quantitative determination of two polymorphic forms of imatinib mesylate in a drug substance and tablet formulation by X-ray powder diffraction, differential scanning calorimetry and attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy”, J. Pharm. Biomed. Anal. 114 (2015), 330.



Estudios por difracción de rayos X de monocristal, calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría del 1-(4-acetamido-bencenosulfonil)-benzimidazol

Marina M. Marcos Valdez¹, Alejandro P. Ayala², Octavio E. Fandiño¹, Sonia N. Faudone³, Norma R. Sperandeo^{1*}

¹ Universidad Nacional de Córdoba. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Ciencias Farmacéuticas y Unidad de Investigación y Desarrollo en Tecnología Farmacéutica (UNITEFA-CONICET), Haya de la Torre y Medina Allende, (X5000HUA) Córdoba, Argentina.

² Department of Physics, Federal University of Ceará, Fortaleza, Ceará, Brazil.

³ Centro de Excelencia en Productos y Procesos de Córdoba, CEPROCOR, Álvarez de Arenales 180, (X5004AAP) Córdoba, Argentina.

* norma.sperandeo@unc.edu.ar

El 1-(4-acetamido-bencenosulfonil)-benzimidazol (PABZI) es un compuesto en fase preclínica de desarrollo que muestra mejor desempeño *in vitro* frente al *Trypanosoma cruzi* [1], agente causal de la Enfermedad de Chagas (EC), que el benzimidazol, el fármaco de primera línea para el tratamiento de la EC. Dado que no existe información sobre la estructura 3-D y las propiedades térmicas de PABZI el objetivo de este estudio fue resolver su estructura cristalina mediante difracción de rayos X de monocristal (SCXRD) y evaluar su comportamiento frente al calentamiento por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TG).

PABZI se sintetizó siguiendo un procedimiento de bibliografía [1] y se purificó por recristalización de etanol. Para la preparación de monocristales se ensayaron diferentes métodos de cristalización, y una variedad de solventes y temperaturas. La estructura cristalina se resolvió por SCXRD a 300 K. El comportamiento frente al calentamiento se evaluó entre 20 y 200 °C, en atmósfera de nitrógeno, mediante DSC y TG, y la morfología se evaluó por microscopía de luz polarizada (MOP).

Por evaporación lenta de una solución diluida de etanol se obtuvieron cristales prismáticos transparentes que resultaron adecuados para su análisis por SCXRD. PABZI cristaliza en el sistema triclínico, grupo espacial P-1, con dos moléculas en la celda unidad. La molécula exhibe una forma de mariposa, típica de las sulfonamidas [2], y las moléculas forman infinitas cadenas paralelas en zig-zag sin enlaces puente hidrógeno entre ellas. Por DSC y TG se comprobó que PABZI cristaliza libre de solvente, en concordancia con los datos de SCXRD, y que funde de manera incongruente ya que presenta una única endoterma de fusión, superpuesta con una exoterma de descomposición.

Se pudo dilucidar satisfactoriamente la estructura cristalina de PABZI, observándose que el patrón de polvos simulado y el experimental presentan excelente concordancia, indicando que la muestra pulverulenta y el monocristal aislado corresponden a la misma fase cristalina.

1. Miana et al., "Design, synthesis and molecular docking studies of novel *N*-arylsulfonyl-benzimidazoles with anti *Trypanosoma cruzi* activity", *Eur. J. Org. Chem.* 165 (2019), 1.
2. De Benedetti, "Molecular modeling and quantitative structure-activity analysis of antibacterial sulfanilamides and sulfones", *Prog. Drug Res.* 36 (1991), 361.



Caracterización del equilibrio entre los isómeros de una familia de espirorodaminas en estado sólido

J. Alday^{1*}, C. Huck Iriart², M. G. Lagorio¹, M. Gonzalez Lebrero¹, S. Suarez¹

¹ INQUIMAE, CONICET y Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, CABA, Argentina.

² CONICET y UNSAM, 25 de mayo y Francia, San Martín Buenos Aires, Argentina.

* alday@qi.fcen.uba.ar

Las espiro-rodaminas (SRAs) son moléculas fotocromáticas que presentan un equilibrio de conmutación entre un isómero ópticamente inactivo (incoloreo y no fluorescente) hacia un compuesto altamente coloreado y fluorescente. Específicamente, las SRAs se obtienen por derivatización del grupo carboxilo libre de una rodamina con una amina primaria aromática o alifática, seguido de ciclación a un isómero térmicamente estable formando un anillo de cinco miembros (γ -lactámico), llamado isómero cerrado (IC). El cambio de pH o la irradiación en la banda de absorción del IC ($\sim 310\text{nm}$) produce la ruptura del enlace espiro C-N y la consiguiente apertura del anillo de cinco miembros, generando de esta forma el isómero abierto (IA) y la restauración del cromóforo/fluoróforo de la rodamina (Figura 1). La ruptura del anillo γ -lactámico permite la conjugación extendida de los tres ciclos condensados, dando como resultado la aparición de la intensa absorción en el visible, siendo además, térmicamente reversible [1].

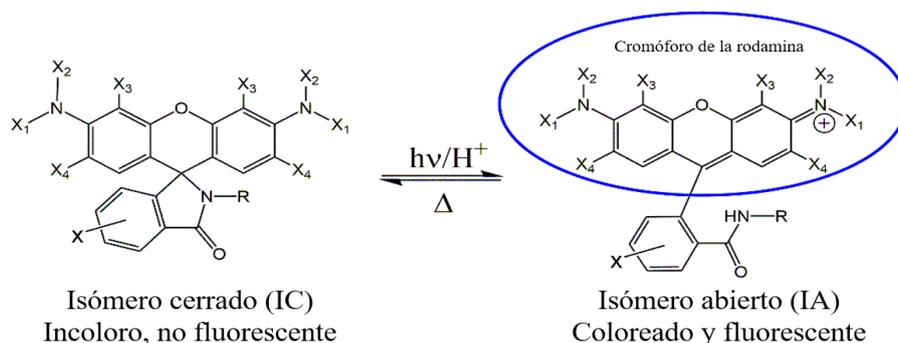
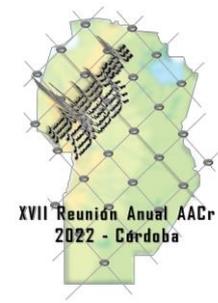
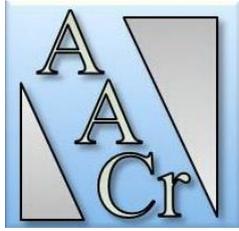


Figura 1: Esquema del equilibrio de conmutación entre isómeros ópticamente diferenciados.

En este trabajo se estudia la relación estructura-función y las nuevas propiedades derivadas del cambio producido por irradiación de luz. Tomando como hipótesis que, en estado sólido, la permanencia temporal del isómero ópticamente activo está asociada con sus características estructurales [2], se sintetizó una familia de SRAs con diferentes sustituyentes. Luego, se caracterizó el equilibrio entre los isómeros (IC e IA) en estado sólido por reflexión, absorción y emisión de fluorescencia, DRX de monocristal, microscopía de fuerza atómica acoplada a espectroscopía en el infrarrojo y cálculos computacionales, evaluando los cambios producidos luego de irradiar al IC correspondiente con luz ultravioleta, y registrando diferencias observadas dentro de la familia sintetizada.

1. M. Di Paolo, F. Boubeta, J. Alday, M. Michel Torino, P. Aramendía, S. Suarez, M. Bossi, J. Photochem. Photobiol. A 384 (2019), 112011.
2. M. Di Paolo, M. L. Bossi, R. Baggio, S. A. Suarez, Acta Crystallogr. Sect. B 72 (2016) 684.



Deciphering key amino acid residues of photosynthetic NADP-malic enzyme

**Rosario Lunari¹, Florian Haberkorn¹, Fernando Zamarreno², Marcelo Costabel²,
Meike Hüdig³, María Fabiana Drincovich¹, Verónica G. Maurino³, Clarisa E. Alvarez^{1*}**

¹ Center of Photosynthetic and Biochemical Studies. CEFABI- CONICET. Faculty of Biochemical and Pharmaceutical Sciences. UNR.

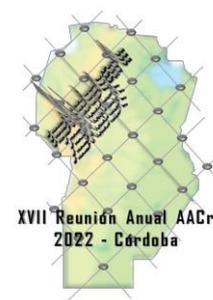
² Grupo de Biofísica, Instituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET.

³ Molecular Plant Physiology, IZMB, University of Bonn.

* alvarez@cefabi-conicet.gov.ar

Structure-function studies contribute to deciphering how small modifications in the primary structure could introduce desirable characteristics into enzymes without affecting its overall function. Malic enzyme (ME) is an enzyme that catalyzes the oxidative decarboxylation of malate to pyruvate, NAD(P)H, and CO₂ in the presence of a divalent metal ion. The ME family is made up of evolutionarily related enzymes, with biochemical and structural versatility allows them to participate in a variety of metabolic processes [1]. In this context, we are carrying out structural kinetic characterization of MEs with the potential to be modified for the benefit of generating a higher yield in species with agronomic importance. In relation to this, we recently gained novel information provided by the crystal structural analysis of the photosynthetic NADP-ME of maize and sorghum which have specific adapted characteristics in comparison to their non-photosynthetic counterpart. We found that the tetrameric photosynthetic have a key E339 residue which is critical for its malate pH dependent regulation [2]. This residue is located in a pocket that could function as an allosteric site or a site that behaves like a “switch” that triggers this regulation. In order to better understand this mechanism, we performed different synergic structural analysis (molecular dockings, molecular dynamics, protein electrostatics, fluorescence and thermal shift) complemented with kinetics and phylogenetic studies that allow us to found new candidates residues. All these results could provide information to perform direct rational design mutagenesis in order to have optimized proteins to try to improve the photosynthetic efficiency of agronomic crops that has not yet reached their maximum potential.

1. C.E. Alvarez, M. Saigo, E. Margarit, C.S. Andreo, M.F. Drincovich, “Kinetics and functional diversity among the five members of the NADP-malic enzyme family from *Zea mays*, a C₄ species”, *Photosynthesis Research* 115(1), (2013) 65.
2. C.E. Alvarez, A. Bovdilova, A Höppner, C-C Wolff, M. Saigo, F. Trajtenberg, T. Zhang, A. Buschiazzi, L. Nagel-Steger, M.F. Drincovich, M.J. Lercher, V.G. Maurino, “Molecular adaptations of NADP-malic enzyme for its function in C₄ photosynthesis in grasses”, *Nature Plants*. 5 (2019), 755.



El rol del NAD^+ en el mecanismo de agregación de GAPDH inducida por óxido nítrico

Edgar N. Ferreyra Martínez¹, Martín Bernaus¹, Luka Romano¹, Christian J. Muñoz Sosa¹,
Jorge M. Romero¹, María E. Carrizo^{1*}

¹ Centro de Investigaciones en Química Biológica de Córdoba (CIQUIBIC) - CONICET. Departamento de Química Biológica Ranwel Caputto, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.

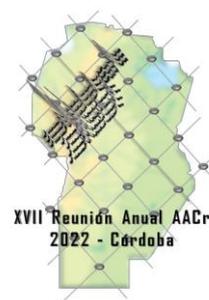
* mariae.carrizo@unc.edu.ar

La gliceraldehído 3-fosfato deshidrogenasa (GAPDH) es una proteína multifuncional que, además de su rol clásico en la glicólisis, está involucrada en procesos de muerte celular frecuentemente asociados a estrés oxidativo y nitrosativo. La S-nitrosilación reversible de GAPDH facilita su unión a la E3-ubiquitina ligasa Siah1, que posee una señal de localización nuclear capaz de promover el ingreso del complejo de ambas proteínas al núcleo. Ya en el núcleo, GAPDH estabiliza a Siah1 facilitando así la degradación de proteínas nucleares y promoviendo la muerte celular. Un estudio posterior reportó la existencia de otra proteína capaz de interactuar con GAPDH, que interfiere con la unión entre esta y Siah1, inhibiendo el efecto apoptótico que su complejo tiene en el núcleo. Debido a esa capacidad, la nueva proteína fue denominada GOSPEL, *GAPDH's Competitor Of Siah1 Protein Enhances Life*.

El estrés oxidativo además induce la oligomerización y agregación de GAPDH *in vitro*, resultados en concordancia con el hecho de que la proteína también ha sido encontrada depositada como agregado insoluble en tejidos de pacientes con ciertas enfermedades neurodegenerativas. Evidencias aportadas por nuestro grupo de trabajo indican que la proteína GOSPEL tendría la capacidad de coagregar con GAPDH de manera dependiente de óxido nítrico, promoviendo, además, un aumento de la agregación de GAPDH. También observamos que tanto la agregación de GAPDH como la coagregación de GAPDH-GOSPEL son inhibidas por NAD^+ , el cofactor de GAPDH, y no así por su sustrato, el gliceraldehído-3-fosfato [1]. Sobre la base de un reporte que describió la unión covalente del NAD^+ a la cisteína del sitio activo (Cys152) de GAPDH en condiciones oxidantes, y considerando que esa cisteína es esencial para que se produzca la agregación de la proteína, atribuimos a dicha unión el efecto inhibitorio del cofactor.

Aquí presentamos el estudio cristalográfico de GAPDH humana tratada con NOR3, el agente nitrosilante que promueve su agregación, en presencia de NAD^+ , realizado en un principio con la intención de confirmar y caracterizar la unión covalente entre el cofactor y la proteína. Sin embargo, a partir del análisis de los mapas de densidad electrónica este estudio reveló que el NAD^+ no está unido covalentemente a la Cys 152 (ni a ningún otro aminoácido) y que dicha cisteína, en cambio, estaría modificada probablemente por óxido nítrico. Análisis complementarios realizados por dicroísmo circular indican que la presencia del NAD^+ inhibe el cambio conformacional que sufre la proteína durante la agregación inducida por NOR3. En conjunto estos resultados sugieren que el NAD^+ inhibiría la agregación inducida por el dador de óxido nítrico al estabilizar la conformación de GAPDH nitrosilada y no a través del bloqueo de la Cys152, necesaria para que la agregación de la proteína se produzca.

1. María C. González, Jorge M. Romero, María C. Ingaramo, Christian J. Muñoz Sosa, Juan A. Curtino, María E. Carrizo, "Enhancement by GOSPEL protein of the GAPDH aggregation induced by nitric oxide donor and its inhibition by NAD^+ ", FEBS Lett. 590 (2016), 2210.



Estudio experimental y teórico de interacciones no covalentes en (+)-3-acetoxi-5-oxo-1,8-cineol obtenido mediante síntesis enzimática

Carolina E. Galvez¹, Mariana Rocha^{1,2*}, Margarita B. Villecco¹, María del H. Loandos¹,
Diego M. Gil^{1,2}

¹ Instituto de Química Orgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, San Miguel de Tucumán. Argentina.

² INBIOFAL (CONICET – UNT). Ayacucho 471. T4000INI. San Miguel de Tucumán. Argentina.

* rochamarian@gmail.com

El 1,8-cineol (eucaliptol) es un éter monoterpénico bicíclico muy abundante en el reino vegetal, siendo el principal constituyente de numerosos aceites esenciales, particularmente los producidos por varias especies del género *Eucalyptus*. Farmacológicamente se le atribuye los efectos antiinflamatorios, descongestivos y antibacterianos observados en los aceites de eucaliptus [1,2]. Su abundancia natural lo convierte en un interesante precursor para la obtención de derivados con propiedades farmacológicas y biológicas. En este trabajo se llevó a cabo la síntesis del cetacetato ópticamente puro (+)-3-acetoxi-5-oxo-1,8-cineol por oxidación con PCC del alcohol (-)-3-acetoxi-5-hidroxi-1,8-cineol. El (-)-alcohol fue preparado por asimetrización enantioselectiva del meso acetato 3,5-diacetoxi-1,8-cineol utilizando la estereasa de hígado porcino (PLE). El producto obtenido fue caracterizado por numerosas técnicas espectroscópicas (FTIR, Raman, UV-visible y RMN de ¹H y ¹³C). Su estructura cristalina se resolvió utilizando datos de difracción de rayos X (DRX) de monocristal revelando que el compuesto cristaliza en el sistema ortorrómbico, grupo espacial $P 2_12_12_1$ con $Z= 4$ moléculas por celda unidad. Se calcularon las energías de interacciones intermoleculares para dímeros extraídos de la estructura cristalina utilizando el programa CrystalExplorer 21.5 y mediante cálculos DFT al nivel B3LYP-D3/def2-TZVP. Estos resultados revelaron que los enlaces de hidrógeno C-H...O son los responsables del autoensamblado supramolecular del (+)-3-acetoxi-5-oxo-1,8-cineol. La naturaleza y fuerza de estas interacciones intermoleculares se estudiaron utilizando numerosas herramientas computacionales como el análisis topológico de la densidad electrónica (QTAIM), orbitales naturales de enlace (NBO) y análisis de las interacciones no covalentes (NCIplots).

1. M. Schaffarczyk, T.S. Balaban, M. Rychlik, A. Buettner, ChemPlusChem. 78 (2013), 77.
2. M.H. Loandos, A.C. Muro, M.B. Villecco, M.F. Masman, P.G.M. Luiten, S.A. Andujar, F.D. Suvire, R.D. Enriz, Nat. Prod. Commun. 7 (2012), 1117.



Bases estructurales de la deficiencia de triosafosfato isomerasa humana: rol de una molécula de agua en la patología asociada a la mutante F240L

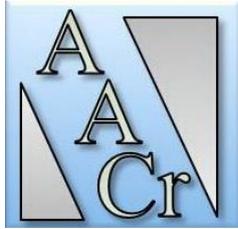
Jorge M. Romero^{1*}

¹ *Centro de Investigaciones en Química Biológica de Córdoba (CIQUIBIC), Universidad Nacional de Córdoba - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (UNC-CONICET), Departamento de Química Biológica Ranwel Caputto, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.*

* jorge.romero@unc.edu.ar

Se han descrito once mutaciones sin sentido en la triosafosfato isomerasa (TPI) humana, que afectan a su función catalítica. Varias de estas mutaciones generan la enfermedad llamada deficiencia de triosafosfato isomerasa, cuyas consecuencias pueden ser letales en algunos casos. La mutación sin sentido F240L se encontró en un paciente húngaro que presentaba síntomas de anemia hemolítica crónica y disfunción neuromuscular. Considerando que el residuo mutado no está directamente involucrado en el sitio catalítico ni en la interfase dimérica, los estudios *in vitro* realizados con una versión recombinante de esta mutante demostraron que afecta: a) a los parámetros cinéticos incrementando un 80% la K_m para el sustrato y disminuyendo un 30% la constante catalítica, b) a la estabilidad térmica disminuyendo 10 °C en la temperatura de desnaturalización y c) a la estabilidad dimérica incrementando un 10% la constante de disociación aparente. Utilizando estructuras cristalinas provenientes del análisis de datos de difracción de rayos X, el presente estudio describe cómo la ausencia de una molécula de agua en una cavidad adyacente a L240, afectó a la flexibilidad de los residuos que participan de una red de puentes hidrógeno que incluyen al residuo catalítico K13 y a residuos presentes en parte del plegamiento tipo barril-(β/α) involucrado en la interfaz dimérica de la TPI [1].

1. Romero J.M., "Triosephosphate isomerasa deficiency: Effect of F240L mutation on enzyme structure", *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 689C (2020), 108473.



Coexistencia de fases *fcc* y *bcc* desordenadas en nanohilos de aleación Fe-Pd

M. Soledad Aprea^{1*}, Julieta S. Riva², Paula G. Bercoff¹

¹ Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, UNC. IFEG, CONICET.

² Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. INFIQC, CONICET.

* soledad.aprea@unc.edu.ar

Se sintetizaron nanohilos (NH) de Fe-Pd por electrodeposición DC, empleando membranas comerciales de alúmina porosa con tamaño de poro de 200 nm. El voltaje usado para depositar los NH fue de -1.5 V vs. Ag/AgCl, con un electrolito compuesto por una mezcla de soluciones de Fe (III) y Pd (II), acomplejadas con citrato de amonio e hidróxido de amonio. Se obtuvieron aleaciones de diferentes composiciones variando las cantidades relativas de las soluciones de Fe (III) y Pd (II), manteniendo constante el volumen final, resultando en tres arreglos de NH de composiciones Fe₅₅Pd₄₅, Fe₆₅Pd₃₅ y Fe₈₅Pd₁₅. Los NH presentan una gran relación de aspecto, siendo 200 nm su diámetro y 10 μm su longitud.

La caracterización estructural se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, determinándose una microestructura de tipo granular. La estructura cristalina se determinó por DRX y a través del refinamiento por el método de Rietveld de los difractogramas se pudo identificar en las tres muestras la presencia de dos fases cristalinas (una *fcc* y una *bcc*, ambas desordenadas) de aleación Fe-Pd.

Las propiedades magnéticas de los arreglos de NH fueron investigadas midiendo los ciclos de histéresis a temperatura ambiente, aplicando un campo magnético en direcciones paralela y perpendicular al eje de los NH. Esto permitió determinar que el eje de fácil magnetización se encuentra a lo largo del eje de los hilos, indicando la presencia de una fuerte anisotropía de forma. La susceptibilidad magnética, calculada a partir de los ciclos de histéresis, se interpreta en términos de las dos fases cristalinas presentes. Se observa que existe acople magnético total entre las fases en los arreglos Fe₅₅Pd₄₅ (Fig. 1a) y Fe₈₅Pd₁₅, mientras que para Fe₆₅Pd₃₅ se observa acople parcial (Fig. 1b). Esto se atribuye a una mayor proporción de fase *fcc* en esta muestra.

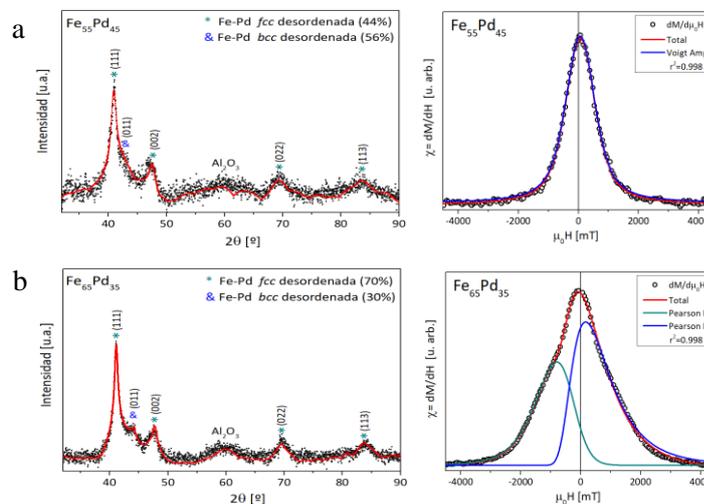
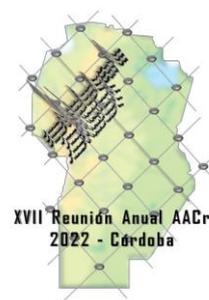


Figura 1: DRX y susceptibilidad magnética de las muestras Fe₅₅Pd₄₅ (a) y Fe₆₅Pd₃₅ (b).



Polimorfismo en CaCO_3 nanocrystalino para transporte y liberación de radiofármacos

María M. González^{1,2}, Analía Soldati^{1,3}, Paula Troyón⁴, Virginia Tognoli^{3,5}, Diego G. Lamas^{6*}

¹ Departamento Ciclotrón y Radiofarmacia, Centro Integral de Medicina Nuclear y Radioterapia de Bariloche, INTECNUS-CNEA, Bariloche, Río Negro, Argentina.

² Escuela de Ciencia y Tecnología, UNSAM, San Martín, Bs. As., Argentina.

³ Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN), CNEA-CONICET, Bariloche, Río Negro, Argentina.

⁴ Departamento de Caracterización de Materiales, CAB, CNEA, Bariloche, Río Negro, Argentina.

⁵ División de Resonancias Magnéticas, CAB, CNEA, Bariloche, Río Negro, Argentina.

⁶ Laboratorio de Cristalografía Aplicada, ITECA, UNSAM-CONICET, San Martín, Bs. As., Argentina.

* dlamas@unsam.edu.ar

El CaCO_3 nanocrystalino es un interesante vehículo para transportar y liberar radiofármacos en el ambiente ácido de las células tumorales. Sus propiedades de baja toxicidad, alta área superficial y polimorfismo mediado por el pH lo hacen promisorio para su futura aplicación clínica. El CaCO_3 presenta tres polimorfos cristalinos: calcita, aragonita y vaterita. La calcita es la fase estable a temperatura ambiente, pero para la mayoría de las aplicaciones se requiere retener la vaterita, lo cual es posible en sistemas nanoestructurados. En este trabajo presentamos un estudio sistemático sobre la síntesis de CaCO_3 nanocrystalino por rutas de precipitación, usando CaCl_2 y Na_2CO_3 como precursores. La identificación de las fases cristalinas se realizó por difracción de rayos X de polvos (XPD), mientras que la morfología se estudió por microscopías electrónicas de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). En primer lugar, se optimizó la síntesis para lograr la completa retención de la fase metaestable vaterita mediante el control de parámetros como la temperatura, el pH, la velocidad de agitación de la solución y el orden de adición de los precursores. Posteriormente, se trabajó en reducir el grado de aglomeración del material mediante el uso de aditivos orgánicos (gelatina y polietilenglicol), hasta lograr tamaños de cristalita inferiores a 100 nm, formando unidades esféricas porosas en tamaños submicrométricos. Finalmente, se estudió la estabilidad del producto obtenido respecto a la transformación de fase inducida por pH, analizando la influencia del tamaño de cristalita.

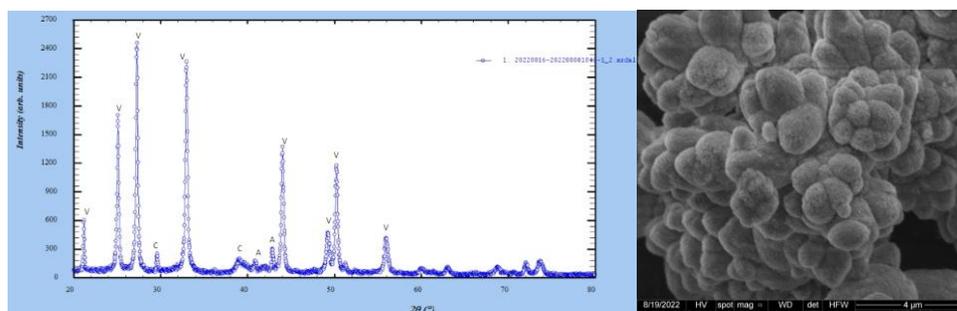
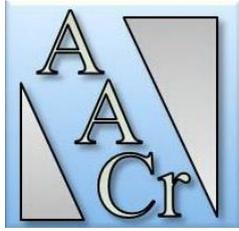


Figura 1: identificación de fases en el difractograma de polvos (izquierda). Imagen SEM de la morfología de las partículas (derecha).



Estudio del efecto magnetocalórico y análisis estructural usando el método de Rietveld y Williamson Hall en nanopartículas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$

Fabiana Morales^{1,2,3*}, Mariano Quintero^{2,3}, Augusto Mejía⁴, Gabriela Leyva², Marcelo Pagnola¹, Joaquín Sacanell^{2,3}

¹ Instituto de Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería “Hilario Fernández Long” (INTECIN), Universidad de Buenos Aires (UBA), Argentina.

² Laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas de Óxidos Multifuncionales (LPEMOM), Materia Condensada, Centro Atómico Constituyentes (CAC-CNEA), Argentina.

³ Instituto de Nanociencia y Nanotecnología CNEA-CONICET, Buenos Aires, B1650, Argentina.

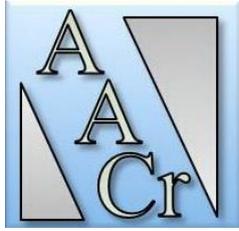
⁴ Grupo de Películas Delgadas y Nanofotónica, Departamento de Física, Pontificia Universidad Javeriana de Bogotá, Colombia.

* fmorales@conicet.gov.ar

El estudio del efecto magnetocalórico (EMC) para su uso como sustituto de los gases tóxicos (CFC y HFC) en dispositivos refrigerantes ha despertado gran interés en los últimos 30 años, este efecto se define como un cambio isotérmico en la entropía magnética [1]. En este trabajo se realiza el estudio del EMC, la caracterización estructural y magnética de las muestras de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSCO) sintetizados por vía húmeda usando como moldes membranas de policarbonato con poros de 200nm (C2) y 800nm (C8) de diámetro y luego se realizó un tratamiento térmico a 800°C (T1) y 1000°C (T2); obteniendo las muestras C2T1, C2T2, C8T1 y C8T2.

En la caracterización estructural por DRX y se analizaron por Rietveld observando que todas las muestras presentan estructura de perovskita ortorrómbica y se obtuvieron los parámetros de celda, también se evidenció que la muestra C2T1 tiene impurezas que no pudieron ser identificadas y se obtuvieron los parámetros de celda, con el método de Williamson Hall se obtuvieron los tamaños de cristalita entre 50 nm y 300 nm, las muestras C2T2 y C8T2 tienen tamaños mayores que la muestra C8T1. En la caracterización magnética se obtuvieron magnetizaciones de saturación de hasta 34.4 emu/g, campos coercitivos de alrededor a 250 Oe y valores de T_C cercanos a la temperatura ambiente. A partir de éstos resultados, estudiamos el EMC calculando los valores del cambio en la entropía (ΔS) a campos de 10000, 20000 y 30000 Oe teniendo para las muestras C2T2 y C8T2 que a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente se obtienen valores de ΔS mayores que para las muestras C2T1 y C8T1. Como perspectivas a futuro, se procederá a sintetizar y caracterizar una serie de muestras con distintas concentraciones de Co y Fe y se analizarán los resultados en conjunto.

1. H. Biswal, T.R. Senapati, A. Haque, J.R. Sahu, “Beneficial effect of Mn-substitution on magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ceramics”, Ceram. Int. 46 (2020), 11828.



Elaboración de modelo cristalino para simulación de imágenes HRTEM

Carolina Vazquez¹, Julio C. Azcárate², Eugenia Zelaya^{2*}

¹ Gerencia de Materiales, C.A.C. - Instituto Sabato. UNSAM/CNEA.
Av. General Paz 1499 (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina.

² CAB - CNEA, Av. Bustillo km 9.5, 8400 S.C. de Bariloche, Argentina. CONICET.

* zelaya@cab.cnea.gov.ar

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión en alta resolución (HR-TEM) permiten obtener información cristalográfica de sectores muy pequeños de una muestra. Es posible observar la distribución atómica del material en el espacio real. Sin embargo, estas imágenes no son de interpretación directa, ya que el contraste se forma por la diferencia de fases de las funciones de onda del haz directo y los haces difractados. Asimismo, la lente introduce una modulación dependiendo de las condiciones de defoco. Por lo tanto, es necesario recurrir a simulaciones de dichas imágenes para una correcta interpretación. Para esto, es necesario contar con un modelo confiable del material con el cual hacer la simulación.

En este trabajo se describe el proceso de iteración modelo/simulación (Figura a) hasta encontrar una convergencia entre la imagen real (Figura b) y la simulación (Figura c). Existen diferentes programas que facilitan el trabajo de crear las estructuras cristalinas: VESTA [1] y AtomsK [2] son ejemplos de ello y permiten generar archivos de entrada para diferentes tipos de simulaciones. VESTA consta de una interfase gráfica de usuario, mientras que AtomsK utiliza la línea de comandos. Ambos permiten crear estructuras cristalinas basadas en información de grupo espacial, parámetros de red, tipos de átomos, etc. Sin embargo, cuando la estructura presenta irregularidades, o estructuras no periódicas es necesario editar manualmente la posición de cada átomo del modelo para lograr convergencia entre la imagen real y la simulación.

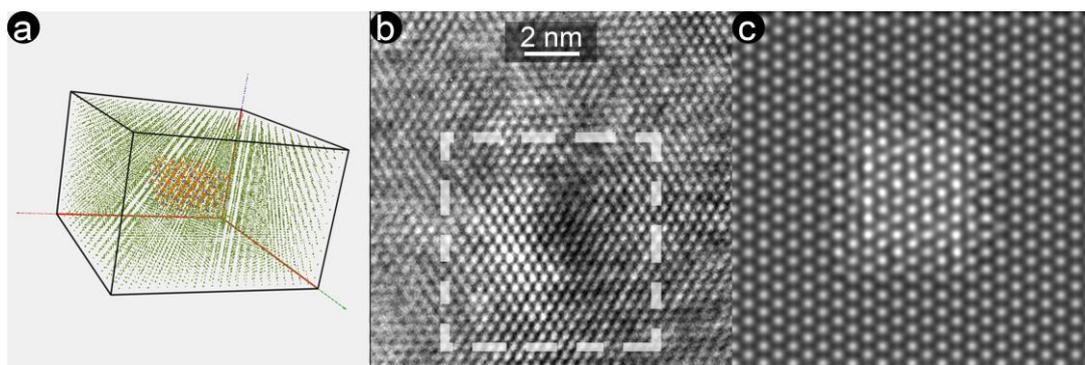
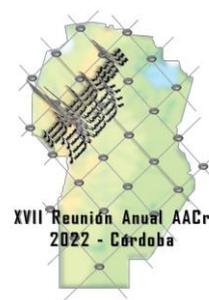
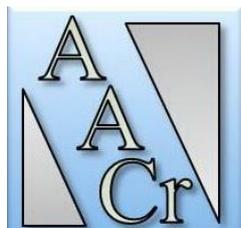


Figura a) imagen de matriz de Zr (átomos color verde) con un precipitado de Zr (Nb, Fe)₂ (átomos color: verde, naranja y violeta), b) micrografía de alta resolución, c) simulación de la imagen de HRTEM recuadrada en blanco en b.

1. K. Momma, F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", J. Appl. Crystallogr. 44 (2011), 1272.
2. Pierre Hirel, "AtomsK: A tool for manipulating and converting atomic data files", Comput. Phys. Comm. 197 (2015), 212.



Estudio estructural y teórico de un nuevo derivado antipirínico

Diego M. Gil^{1*}, Aamer Saeed², Mauricio F. Erben³

¹ INBIOFAL (CONICET – UNT). Ayacucho 471. T4000INI. San Miguel de Tucumán. Argentina.

² Department of Chemistry, Quaid-I-Azam University, Islamabad 45320, Pakistan.

³ CEQUINOR (UNLP, CONICET-CCT La Plata), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Bv. 120 1465. La Plata (1900), Argentina.

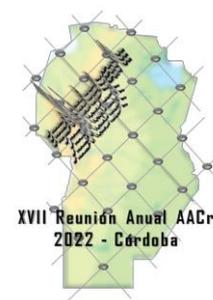
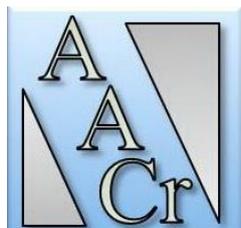
* diego.gil@fbqf.unt.edu.ar

La fenazona, también conocida como antipirina, fue uno de los primeros analgésicos y antipiréticos del grupo de compuestos conocidos como drogas antiinflamatorias no esteroideas (NSAID). Desde el punto de vista estructural, se trata de un heterociclo del tipo pirazol. Recientemente realizamos un estudio detallado de la estructura cristalina e interacciones no covalentes de dos de estos tipos de derivados [1].

Profundizando en esta línea de investigación, hemos sintetizado un nuevo derivado de antipirina conteniendo grupos amida/tioamida. La presencia de grupos carbonilo (C=O) y tiocarbonilo (C=S) contiguos origina una rica variedad conformacional, tal como se observó en compuestos similares reportados por nuestro grupo [2]. La hipótesis que proponemos establece que las interacciones intramoleculares del tipo S...O podrían jugar un rol importante en la estabilidad conformacional de especies del tipo antipirina.

La síntesis se realizó en dos etapas, la primera consiste en hacer reaccionar una solución de cloruro de 2-carbonil furano con un exceso de NH₄SCN para formar el correspondiente intermediario iso-tiocianato. Sobre esta solución se agregó una cantidad equivalente de fenazona, dando lugar al producto buscado mediante una reacción de adición. El producto obtenido fue aislado y caracterizado mediante diferentes técnicas espectroscópicas (FTIR, Raman, UV-Vis y RMN de ¹H y ¹³C). La estructura cristalina determinada por DRX muestra que el nuevo derivado cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial *P* 2₁/c con 4 fórmulas por celda unidad. La conformación encontrada en el sólido se encuentra principalmente estabilizada por enlaces de hidrógeno intramoleculares del tipo N-H...O que involucran el átomo de H del grupo amida/tioamida y el átomo de O(ceto) del anillo pirazólico y mediante interacciones del tipo O...S que involucran los grupos C=O y C=S contiguos. Se calcularon las energías de interacción intermoleculares para los distintos dímeros observados en la estructura cristalina utilizando el programa CrystalExplorer21 y además se compararon con cálculos DFT al nivel PBE1PBE/def2-TZVP. Este estudio nos permitió comprobar que el empaquetamiento cristalino se encuentra estabilizado mediante enlaces de hidrógeno débiles del tipo C-H...O y C-H...S junto a interacciones C-H...π, que involucran los anillos furano y fenilo. Además de estas interacciones débiles, el sólido se encuentra estabilizado mediante interacciones del tipo π...π entre los anillos pirazol y furano. La naturaleza y fuerza de estas interacciones no covalentes se estudiaron mediante numerosas herramientas computacionales como QTAIM, NBO y NCI.

1. A. Saeed, A. Khurshid, U. Flörke, G.A. Echeverría, O.E. Piro, D.M. Gil, M. Rocha, A. Frontera, H.R. El-Seedi, A. Mumtaz, M.F. Erben, "Intermolecular interactions in antipyrine-like derivatives 2-halo-N-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl) benzamides: X-ray structure, Hirshfeld surface analysis and DFT calculations", *New J. Chem.* 44 (2020) 19541.
2. P. A. Channar, A. Saeed, F.A. Larik, U. Flörke, H. El-Seedi, L.S. Rodriguez Pirani, M.F. Erben, "An intramolecular 1,5-chalcogen bond on the conformational preference of carbonyl thiocarbamate species", *New J. Chem.* 44 (2020) 5243.



Estudio de interacciones no covalentes en dos bases de Schiff derivadas del 4-fluorobenzaldehído y 4-(trifluorometil)benzaldehído

Camila Merlini^{1*}, Oscar E. Piro², Gustavo A. Echeverría², Ignacio E. León³, Diego M. Gil¹

¹ INBIOFAL (CONICET – UNT). Ayacucho 471. San Miguel de Tucumán. Argentina.

² Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata. C.C. 67, 1900. La Plata, Argentina.

³ CEQUINOR (UNLP, CONICET-CCT La Plata), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Bv. 120 1465. La Plata (1900), Argentina.

* camila.merlini@fbqf.unt.edu.ar

Las bases de Schiff (BS) derivadas de benzaldehídos, salicilaldehídos y diaminas presentan numerosas aplicaciones como agentes fluorogénicos, pesticidas, herbicidas y como electrodos ion-selectivos para la determinación de aniones en muestras analíticas. El interés en las bases de Schiff como ligandos ha crecido exponencialmente en los últimos años debido a que su actividad antitumoral, antibacteriana, antiviral y antifúngica tiende a mejorar con la coordinación a centros metálicos de importancia bioinorgánica.

Las BS se sintetizaron por reacción entre cantidades estequiométricas de etilendiamina con 4-(trifluorometil)benzaldehído (**1**) y 4-fluorobenzaldehído (**2**). Ambos compuestos fueron caracterizados por numerosas técnicas espectroscópicas (FTIR, Raman, UV-vis) y sus estructuras cristalinas se resolvieron utilizando datos de Difracción de Rayos X (DRX) de monocristal.

En la Figura 1 se muestra la estructura molecular de las dos BS obtenidas por DRX. Ambos compuestos cristalizan en el sistema monoclinico, grupo espacial $P 2_1/c$, con $Z= 2$ moléculas por celda unidad. La estructura en estado sólido de **1** se encuentra fuertemente estabilizada por interacciones intermoleculares del tipo $C-H \cdots F$ que involucran los átomos de H de los grupos metílenos y los átomos de F del grupo CF_3 . Además, el empaquetamiento cristalino se ve favorecido por interacciones débiles del tipo $\pi \cdots \pi$ y contactos $H \cdots H$. La estructura cristalina del compuesto **2** se encuentra estabilizada mediante enlaces de hidrógeno débiles del tipo $C-H \cdots N$ y $C-H \cdots F$. Además, la estructura supramolecular de **2** se estabiliza mediante interacciones no convencionales del tipo $C-H \cdots \pi$, $F \cdots \pi$ y $F \cdots F$. Las interacciones no covalentes encontradas en las estructuras de ambos compuestos se estudiaron detalladamente mediante el análisis de las superficies de Hirshfeld. También se calcularon las energías de interacción de los diferentes dímeros extraídos a partir de las estructuras cristalinas. Todos estos resultados experimentales se complementaron con cálculos DFT mediante diversas herramientas computacionales como orbitales naturales de enlace (NBO), análisis topológico de la densidad electrónica (QTAIM) y gráficas de interacciones no covalentes (NCI plots).

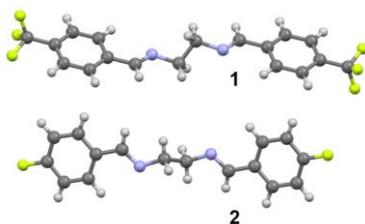
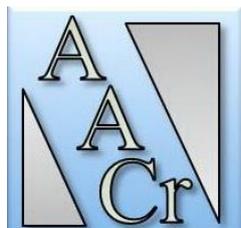


Figura 1: Estructura molecular de las bases de Schiff **1** y **2**.



Estructura cristalina, análisis de superficies de Hirshfeld y estudio topológico de N-(2-hidroxiethyl)adamantil-1-carboxamida

Diana L. Nossa G.^{1*}, Jovanny A. Gómez C.², Gustavo Echeverría³, Oscar Piro³, Mauricio Erben¹

¹ *CEQUINOR Centro de Química Inorgánica (CONICET-UNLP), Fac. Cs. Exactas- Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina.*

² *Grupo Química-Física Molecular y Modelamiento Computacional (QUIMOL), Facultad de Ciencias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC), Tunja, Boyacá, 050030, Colombia.*

³ *Instituto de Física La Plata, IFLP(UNLP-CONICET), Departamento de Física, Fac. Cs. Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C.C. 67, 1900 La Plata, Argentina.*

* dlissethn@gmail.com

En este trabajo se presenta un análisis de las características estructurales, topológicas e interacciones presentes en N-(2-hidroxiethyl)adamantil-1-carboxamida (HAC). El compuesto cristaliza en el sistema triclinico, grupo espacial P-1, con 4 unidades por celda unidad y dos unidades cristalográficamente independientes A y B, la diferencia más significativa, entre las unidades A y B, es la disposición de los átomos de la cadena alifática, el grupo hidroxiethyl, cuyo ángulo diedro N1-C12-C13-O2 es de $-59.7(2)$ y $175.0(2)^\circ$ para A y B, respectivamente. El fragmento amida es prácticamente plano, presentando ángulos de enlace N-C-O de $120.5(2)^\circ$ y $120.8(2)^\circ$ para A y B, respectivamente. La cuasi-planaridad en el fragmento mencionado anteriormente, facilita la deslocalización de electrones pi y le confiere estabilidad a la molécula [1]. El empaquetamiento cristalino está estabilizado por un fuerte enlace de hidrogeno (EH) N-H...O, entre las unidades cristalográficas A y B, involucrando el oxígeno carbonílico de A y el hidrogeno amídico de B; otros EH en la red cristalina son O-H...O y N-H...O(H)C. Por otro lado, en la celda unidad, moléculas equivalentes A-A y B-B forman dímeros centrosimétricos unidos por dos EH C-O...H. Estas interacciones intermoleculares fueron estudiadas y cuantificadas por medio del análisis de las superficies de Hirshfeld usando el programa CrystalExplorer, siendo las interacciones más importantes del tipo O...H y H...H. Para profundizar en el estudio de la topología de la estructura y las interacciones no covalentes que forman los dímeros en la unidad cristalina, se realizó un análisis topológico QTAIM, usando el programa Crystal14. En el análisis topológico se encontró que el enlace C-N aumenta su carácter covalente a expensas de una disminución del carácter covalente del enlace C=O. Las interacciones intermoleculares del tipo H...O están relacionadas con la estabilidad de la estructura supramolecular y el flujo de electrones pi en la red cristalina [1,2].

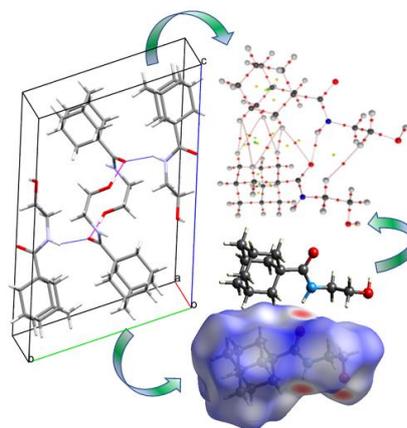
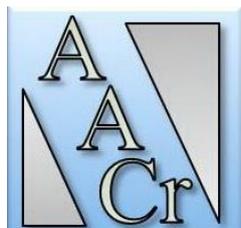


Figura 1: Estructura cristalina de HAC.

1. Hughes, A.B., "Amino acids, peptides and proteins in organic chemistry, analysis and function of amino acids and peptides", Vol. 5 (2013). John Wiley & Sons.
2. Li, G., S. Ma, M. Szostak, "Amide Bond Activation: The Power of Resonance", Trends in Chemistry, 2 (2020), 914.



Síntesis, caracterización y estudio estructural de un nuevo diseleniuro

**Diana L. Nossa G.^{1*}, Jovanny A. Gómez C.², Gustavo Echeverría³,
Oscar Piro³, Mauricio Erben¹**

¹ *CEQUINOR Centro de Química Inorgánica (CONICET-UNLP), Fac. Cs. Exactas- Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina.*

² *Grupo Química-Física Molecular y Modelamiento Computacional (QUIMOL), Facultad de Ciencias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC). Tunja, Boyacá, 050030, Colombia.*

³ *Instituto de Física La Plata, IFLP(UNLP-CONICET), Departamento de Física, Fac. Cs. Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C.C. 67, 1900 La Plata, Argentina.*

* dliisseth@gmail.com

En este trabajo se presenta un estudio estructural molecular y supramolecular de un nuevo diseleniuro simétrico, llamado N,N'-diselanediyil-bis-((difenilamino)methanylylidene)-dibenzamide. El compuesto fue sintetizado usando un método libre de solvente, mediante la reacción entre el cloruro de benzoílo, KSeCN y la difenilamina, seguido de una oxidación suave. El compuesto fue caracterizado utilizando espectroscopía vibracional (FT-IR, Raman), de RMN (¹H y ¹³C) y punto de fusión. La estructura cristalina fue analizada a partir de los resultados de difracción de rayos X (DRX) de monocristal, acompañado del análisis topológico utilizando la teoría QTAIM y del análisis de las superficies de Hirshfeld. De acuerdo con el resultado de DRX de monocristal, el compuesto cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial C2/c, con cuatro unidades por celda unidad. Los parámetros de celda unidad son: $a = 17,8065(4)$, $b = 10,5033(4)$, $c = 18,6329(6)\text{Å}$, $\beta = 100,260(2)^\circ$ y $V = 3429,1(2)\text{Å}^3$. La molécula es altamente simétrica, presenta un eje doble de simetría pasante por el centro del enlace Se-Se. El ángulo diedro C-Se-Se-C es de $-93.16(9)^\circ$, valor similar a los reportados [1], y le confiere a la molécula la conformación de libro abierto típica de este tipo de compuestos. Además, la molécula presenta dos contactos intramoleculares entre los oxígenos de los grupos carbonilos y los átomos de selenio $\text{C-O}\cdots\text{Se}$ de $3.034(2)\text{Å}$, que dan lugar a dos pseudoanillos de 5 miembros. En red cristalina se presentan dos interacciones intermoleculares, tipo puente de hidrógeno, una $\text{HC}\cdots\text{H}$ de 3.116Å y la segunda $\text{C-O}\cdots\text{H}$ de 2.464Å , que forma un dímero centro simétrico que da lugar al motivo $R_2^2(10)$ que conforma un sintón a lo largo de la red cristalina (Figura 1). La interacción mencionada anteriormente conlleva a la coplanaridad los grupos carbonilos y bencilo, generando el flujo de electrones π a través de la red cristalina.

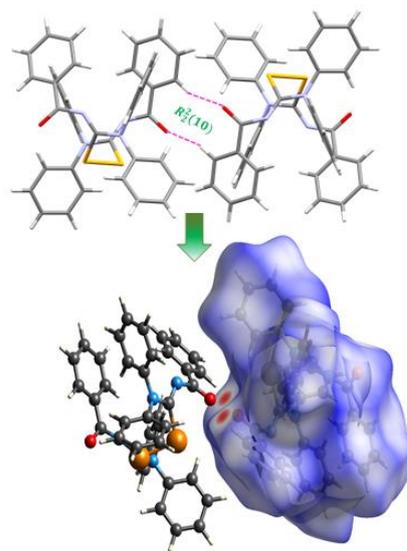
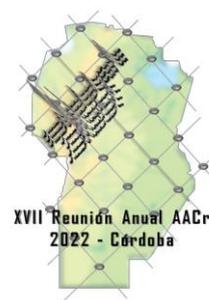


Figura 1: Dímero centrosimétrico.

1. Singh A., Maximoff S.N., Brandão P., Dhau J.S., "Crystal structures of bis(2-methoxy-3-pyridyl) diselenide and bis(2-methoxy-3-pyridyl) ditelluride: an investigation by X-ray crystallography and DFT calculations", *Journal of Molecular Structure* 1240 (2021),130568.



Caracterización estructural de $(100-x) \text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - x \text{NaF}$ mediante absorción de rayos X y difracción de neutrones

**José Robledo^{1*}, Mauricio Morán¹, Eloisa Cuestas², Martín E. Saleta³,
Mauricio Rodríguez Chialanza⁴**

¹ Centro Atómico Bariloche – CNEA, Bariloche, Argentina.

² Quantum Systems Unit, Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University, Okinawa, Japón & IFEG, Córdoba, Argentina.

³ Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (CNEA-CONICET) & Instituto Balseiro, Bariloche, Argentina.

⁴ Centro Universitario Regional del Este, Universidad de la República, Rocha, Uruguay.

* jose.robledo@cab.cnea.gov.ar

Los vidrios y cristales de boratos son materiales termoluminiscentes (TL) prometedores dado que poseen coeficientes de absorción similares al tejido humano y pueden ser utilizados como dosímetros [1]. En particular, los vidrios de composición $(100-x) \text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - x \text{NaF}$ resultan de interés debido a que presentan variaciones importantes en su comportamiento TL al modificar x [2]. En este trabajo se caracteriza este compuesto variando x entre 0 y 40 % mol. Las muestras fueron estudiadas mediante Difracción de Neutrones (DN), en el reactor nuclear de Budapest (Hungría). Estos datos fueron analizados utilizando el método de Monte Carlo Reverso (RMC) y Dinámica Molecular (DM). Además, se midió absorción de rayos X (EXAFS) en el borde L_{III} del Ba en el LNL, Campinas, Brasil. Mediante el empleo de EXAFS se logró resolver la estructura local del Ba^{2+} , lo que incluye distancias de enlace, números de coordinación, entre otros. Dicha información asiste a los métodos de RMC y DM que simulan la estructura de los vidrios de forma tal que generen los factores de estructura medidos por DN. Se encontró que la adición de NaF incrementa la población relativa de unidades BO_4 y de oxígenos no enlazantes en detrimento de las unidades BO_3 .

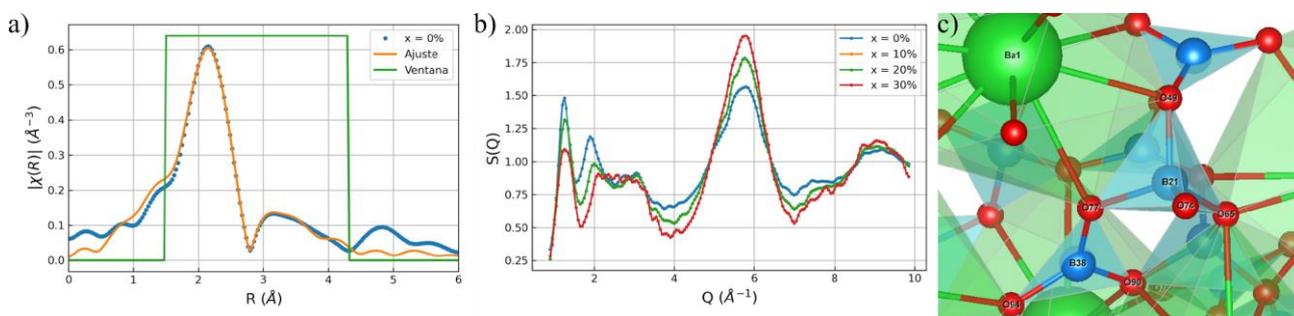
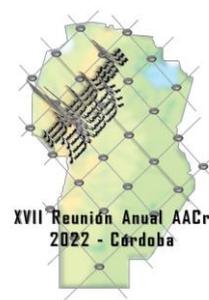


Figura 1. a. Ajuste de la señal de EXAFS $x = 0$. b. Factor de estructura normalizada adquirida por DN a distintos x . c. Representación de la estructura $(100-x)\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{NaF}$ ilustrando la red de unidades BO_3 y BO_4 .

1. Sangeeta, S.C. Sabharwal, “Thermally stimulated luminescence from alkaline earth borates”, J. Luminescence 104 (2003) 267.
2. M. R. Chialanza, G. Azcune, H. Bentos Pereira, R. Faccio, “New perspective on thermally stimulated luminescence and crystallization of barium borate oxyfluoride glasses”, Crystals 11 (2021) 1.



Talleres de experimentación en el Centro Atómico Bariloche: propuesta metodológica para acercar a niños y adolescentes a la Cristalografía

**Virginia Elina Tognoli^{1,2*}, Patricia Mateos³, Morena Robles³, Miriam Franco³,
Adriana Serquis^{2,4}**

¹ *División Resonancias Magnéticas. Centro Atómico Bariloche, CNEA.*

² *Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN), CNEA-CONICET.*

³ *Sección de Divulgación Científica y Tecnológica (SeDiCyT), CNEA.*

⁴ *Departamento Caracterización de Materiales. Centro Atómico Bariloche, CNEA.*

* virginia.tognoli@cab.cnea.gov.ar

Los talleres de experimentación en crecimiento de cristales constituyen una propuesta novedosa de enseñanza y de comunicación pública de la Cristalografía, que se han desarrollado en el Centro Atómico Bariloche y el Instituto Balseiro desde el año 2014, proclamado Año Internacional de la Cristalografía por la Asamblea General de Naciones Unidas. Los mismos son organizados por la Sección de Divulgación Científica y Tecnológica (SeDiCyT) y coordinados por las autoras de este trabajo, en conjunto con docentes de nivel primario y medio que se desempeñan en la ciudad de San Carlos de Bariloche y la región. Hasta el momento han participado de estos talleres, 152 niños de entre 8 y 12 años, 64 adolescentes de entre 13 y 18 años, y 74 docentes acompañantes de un total de 160 docentes que se formaron en las capacitaciones en Cristalografía brindadas por el mismo equipo organizador y coordinador [1].

Estas propuestas excedieron el ámbito del CAB-IB gracias a los aportes de docentes que habían participado de los cursos y se comprometieron a multiplicar estas actividades. Así se logró abarcar otras cuatro localidades de Río Negro: Viedma, San Antonio Oeste, Las Grutas y Sierra Grande. Allí los talleres contaron con la participación de más de 500 estudiantes de distintas escuelas.

En este trabajo se presenta el diseño y la implementación de la propuesta metodológica de los talleres de experimentación, utilizando como punto de partida las representaciones de los estudiantes acerca de los cristales. Este diseño plantea además la realización de actividades de modelización, que permiten aproximarse a la comprensión de los términos redes cristalinas y hábitos de un cristal, y se proponen cinco actividades de laboratorio a elección de los estudiantes para trabajar en grupos, partiendo de la preparación de soluciones sobresaturadas de sustancias químicas de uso cotidiano. En una instancia posterior, se realiza la observación y descripción de los cristales obtenidos, y se comunican los resultados.

De la evaluación de estas propuestas surge que los talleres de experimentación despiertan el interés y favorecen la motivación de los estudiantes hacia la Cristalografía, ayudan a lograr aprendizajes significativos de los contenidos trabajados, y propician una actitud positiva hacia la ciencia en general, colaborando en el fomento de las vocaciones científicas de los niños y adolescentes que han participado de los mismos.

1. Mateos, P. et al, "Evaluación de impacto y de procedimientos de formación experimental en CTIM mediante cursos para docentes de educación primaria y secundaria - Periodo 2014-2020." En: Aportes para la elaboración de un plan de formación y experimentación docente en prospectiva 2021-2025, 5 de noviembre de 2021, Salón de Actos del Instituto Balseiro.



¿MOF soluble?: Estudios estructurales y de solubilidad en agua de un nuevo polímero de coordinación basado en bismuto y 1,4-naftalendicarboxilato

G. E. Gomez^{1,2*}, **M. C. Almandoz**³, **K. Knope**⁴

¹ Instituto de Investigaciones en Tecnología Química, UNSL, CONICET. Almirante Brown, 1455 (5700).

² Área de Química General e Inorgánica “Dr. G. F. Puelles”, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Chacabuco y Pedernera, Universidad Nacional de San Luis, 5700, San Luis, Argentina.

³ Área de Química-Física, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Chacabuco y Pedernera, Universidad Nacional de San Luis, 5700, San Luis, Argentina.

⁴ Universidad de Georgetown, Washington D.C. 20057, USA.

* germangomez1986@gmail.com

Las redes metal orgánicas (MOFs) se obtienen a partir de la combinación racional entre iones metálicos y ligandos orgánicos polifuncionales. Debido a sus cualidades estructurales son foco de estudio en diversos campos de ciencia de materiales [1, 2]. A menudo se reporta la insolubilidad como una de las cualidades distintivas de los MOFs. Sin embargo, dependiendo de la fortaleza de la unión metal-ligando, el material puede presentar solubilidad en un dado solvente y a una temperatura dada. En el presente trabajo se presenta la síntesis y caracterización de un material cristalino basado en Bi(III) y 1,4-naftalendicarboxilato con fórmula $\{[\text{Bi}_2(\text{NDC})_3] \cdot 2\text{DMF}\}$, **Bi-NDC**. La síntesis fue llevada a cabo por el método solvotermal, mientras que la caracterización estructural realizada mediante difracción de rayos X de monocristal y de polvos y mediante análisis vibracional (FTIR) y térmico (TGA). **Bi-NDC** cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$, ($a=11,503(3)$; $b=17,440(4)$; $c=14,860(3)$ y $\beta=108.818(4)$), donde es posible distinguir un único centro metálico nonacoordinado por dos tipos de ligandos NDC totalmente desprotonados (Figura 1 (a)). El análisis de su solubilidad fue realizado utilizando espectroscopía UV-visible ($\lambda_{\text{max}}=291 \text{ nm}$). Para tal fin se construyó una curva de calibración con soluciones acuosas de concentraciones crecientes de **Bi-NDC**. Desde sistemas logrados con **Bi-NDC** (en exceso) y agua, mantenidos en agitación rotatoria a 25 °C durante 72 h, se calculó la solubilidad molar (SM) a partir de la absorbancia de la solución sobrenadante y haciendo uso de la curva de calibrado obtenida, $A=16178 \text{ L}/(\text{cm mol}) \cdot C$ ($R^2=0,995$). La SM (a 25°C), resultó ser de $0,00313 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La síntesis y caracterización de un sólido cristalino y su posterior estudio de solubilidad permite inferir acerca del comportamiento del MOF en medios acuosos, y sus potenciales aplicaciones en Biología.

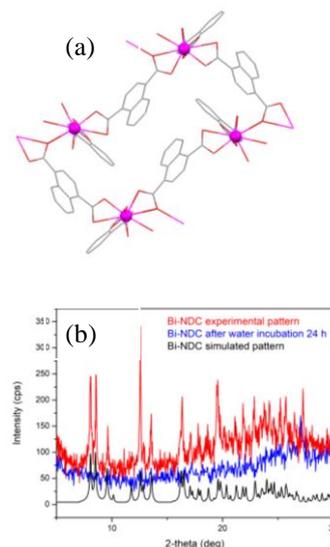
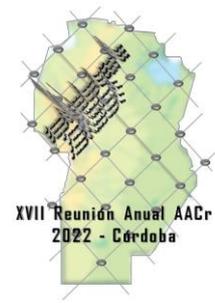
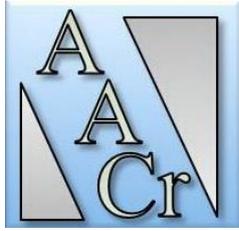


Figura 1 (a): Estructura de **Bi-NDC**. (b): Patrón de DRX del material antes y después de incubarlo en agua.

- Li, B., Wen, H.- M., Cui, Y., Zhou, W., Qian, G., Chen, B., “Emerging Multifunctional Metal–Organic Framework Materials”, *Adv. Mater.* 28 (2016), 8819.
- Gomez G. E., D'vries R. F., Lionello D. F., Aguirre-Díaz L. M., Spinoso M., Costa C. S., Fuertes M. C., ... Soler-Illia G. J. A. A., “Exploring physical and chemical properties in new multifunctional indium-, bismuth-, and zinc-based 1D and 2D coordination polymers”, *Dalton Trans.* 47(6) (2018), 1808.



Desarrollo de andamios porosos vitrocerámicos a partir de polímeros precerámicos y polvos vítreos

F. Matías Stable¹, Ma. Angela Alvarez Manso^{1*}, Hamada Elsayed², Enrico Bernardo²

¹ Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), CONICET-CIC-UNLP, Camino Centenario y 506, M.B. Gonnet, La Plata, Bs. As.

² Departamento de Ingeniería Industrial, Università degli Studi di Padova (UNIPD), Via Marzolo 9, Padua, Italia.

* ma.alvarezmanso@cetmic.unlp.edu.ar

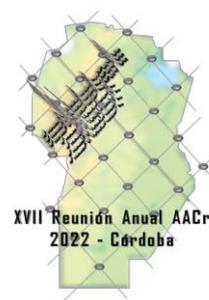
Los polímeros precerámicos de estructura genérica $(RR'Si-O)_n$, más conocidos como siliconas son precursores químicos de SiO_2 . La estructura molecular y los grupos funcionales presentes darán como resultado un rendimiento cerámico diferente, lo cual está relacionado con el grado de entrecruzamiento de las cadenas en el proceso de polimerización.

Estas resinas pueden ser utilizadas como ligantes para el conformado de piezas a partir de polvos, ya que el residuo de SiO_2 del polímero funciona como un esqueleto que impide el colapso del conformado una vez eliminada la parte orgánica [1], algo que no ocurre con los ligantes tradicionales (ej. PVA, CMC). Además, durante la sinterización, este residuo también puede jugar un papel importante en cuanto al control del proceso de densificación. En el caso de rellenos particulados vítreos, es conocido que el proceso de sinterización es complejo y difícil de controlar dependiendo del tamaño de partícula y la composición del vidrio [2], con lo cual el residuo de SiO_2 puede ayudar a controlar dicho proceso.

La aplicación de técnicas de manufactura aditiva para el conformado de materiales a medida ha tenido un crecimiento constante a lo largo del tiempo. Particularmente, una de las tecnologías que ha cobrado una notable relevancia en los últimos años es la estereolitografía en máscara, que permite producir piezas de formas muy complejas.

En el presente trabajo se obtuvieron andamios porosos de geometrías complejas, utilizando como material de referencia un vidrio bioactivo de composición en peso 58,82 % SiO_2 , 8,56 % MgO , 21,84 % CaO , 9,88 % Na_2O y 0,90 % Li_2O . Por un lado, se utilizó un polvo de vidrio de dicha composición, y por otro una mezcla de un polvo de vidrio con un defecto del 15 % de SiO_2 respecto de la composición original, mezclado con una cantidad de resina silicónica comercial que diera como resultado luego del proceso de ceramización el 15 % restante de SiO_2 . En ambos casos se utilizó una resina acrílica comercial como componente fundamental para aplicar la técnica de estereolitografía en máscara para la impresión de los andamios. La evolución térmica de las piezas impresas se estudió por análisis térmico diferencial y difracción de rayos X con cuantificación de fases cristalinas utilizando el método del patrón externo. Se encontró que el agregado de silicona a la composición da como resultado un muy buen control de la contracción en la sinterización, obteniéndose además materiales con mayor cristalinidad. Por otro lado, se determinó que la evolución de fases es diferente entre ambos materiales.

1. Elsayed, H., Picicco, M., Dasan, A., Kraxner, J., Galusek, D., Bernardo, E., "Glass powders and reactive silicone binder: Application to digital light processing of bioactive glass-ceramic scaffolds", *Ceramics International* 46(16), (2020), 25299.
2. Prado, M. O., Zanotto, E. D., "Glass sintering with concurrent crystallization", *Comptes Rendus Chimie* 5(11), (2002), 773.



Influencia del arseniato en la formación de calcitas y aragonitos enriquecidos en magnesio y estroncio

Gonzalo L. Bia^{1,2*}, María G. García^{1,2}, Cecilia Blanco¹, Laura Borgnino^{1,2}

¹ *Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), CONICET –UNC.*

² *FCEFYN Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.*

* gonzalo.bia@unc.edu.ar

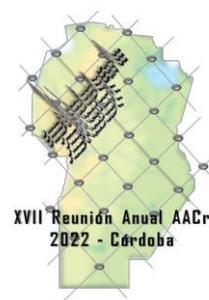
En la Puna Catamarqueña hay numerosos sistemas hidrotermales, tanto activos como fósiles en los que precipitan calcitas y aragonitos con elevadas concentraciones de arsénico (As) y otros elementos potencialmente tóxicos [1]. Ciertas variables fisicoquímicas, por ejemplo: temperatura y pH, controlan la formación de polimorfos de carbonatos de calcio (CaCO_3) en estos sistemas [2]. Sin embargo, las elevadas concentraciones de iones (ej.: Mg^{2+} , Sr^{2+} y AsO_4^{3-}) determinadas en los sitios de surgencia, sugiere cierto control químico en la formación del polimorfo predominante, ya sea por alterar la fuerza iónica o por efecto de la presencia de ciertos aniones o cationes en el medio. Este trabajo tiene como objetivo evaluar el efecto del arseniato en la precipitación de polimorfos de CaCO_3 enriquecidos en Mg y Sr.

Se sintetizaron carbonatos por el método de precipitación espontánea empleando mezclas 1:1 de soluciones de MeCl_2 (donde Me es Ca, Mg o Sr) y NaHCO_3 . Los ensayos se realizaron en condiciones naturales de síntesis de calcita, es decir temperatura ambiente y pH 8, pero en presencia de $50 \mu\text{M}$ de As. La caracterización morfológica y química de los carbonatos sintetizados se realizó por SEM-EDS mientras que la cantidad de As incorporado se midió por ICP-OES luego de digerir el material. El análisis estructural se realizó por refinamiento Rietveld de los espectros de DRX, usando el programa FULLPROF. A partir de este análisis, se determinó la distribución polimórfica, el % del sitio Ca ocupado por Mg y Sr, las variaciones en algunos parámetros de red y del volumen de celda. Esto permitió identificar las modificaciones estructurales que facilitan la incorporación del arseniato en la estructura de los carbonatos.

Los resultados de co-precipitación indican que el ion arseniato reduce la relación Mg:Ca y Sr:Ca necesaria para la precipitación de aragonito. Así por ejemplo, cuando la concentración inicial de As es $50 \mu\text{M}$ se necesita una relación Mg:Ca igual a 4:1 en lugar de 5:1 que es la necesaria para precipitar aragonito. El análisis por SEM-EDS de granos individuales de las muestras permitió identificar calcita y aragonito enriquecidos en Mg y Sr. Por ICP-OES se determinó que estos carbonatos modificados retienen 14-76 % más de As, comparado con aquellos sin modificar. El análisis Rietveld indica que el porcentaje ocupado por Mg y Sr, en el sitio Ca, aumenta en presencia de $50 \mu\text{M}$ de As.

Los resultados de este estudio sugieren que la sustitución de arseniato por carbonato podría verse favorecida por alteraciones en la estructura del mineral de carbonato. Estos defectos cristalinos son generados por la incorporación de impurezas de Mg^{2+} y/o Sr^{2+} en el sitio Ca^{2+} . Además, la mayor incorporación de Mg-Sr-As estabiliza al polimorfo de CaCO_3 formado.

1. G. Bia, M.G. García, E. Soto Rueda, R.A. Mors, E.C. Mlewski, F.J. Gomez, L. Borgnino, "Arsenic in natural carbonates: The role of the biogeochemical conditions in its solid speciation", *Chem. Geol.* 583 (2021), 120477.
2. B. Jones, "Review of calcium carbonate polymorph precipitation in spring systems", *Sedim. Geol.* 353 (2017), 64.



Desarrollo y propiedades de materiales cerámicos compuestos magnetoeléctricos

Jhon A. Castrillón¹, Adrián A. Cristóbal¹, Paula G. Bercoff², Pablo M. Botta^{1*}

¹ Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales – INTEMA (CONICET-UNMdP), Av. Colón 10850, 7600 Mar del Plata.

² Instituto de Física Enrique Gaviola – IFEG (CONICET-UNC), Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba.
* pbotta@fi.mdp.edu.ar

En los últimos años se han estudiado un gran número de combinaciones de óxidos ferro y piezoeléctricos y óxidos magnéticos (principalmente ferritas) para la fabricación de compuestos magnetoeléctricos (ME) cerámicos [1]. El estudio de esta vía para la obtención de sistemas multiferroicos ofrece numerosas posibilidades para alcanzar acoplamientos magnetoeléctricos que posibiliten su posterior aplicación. Este tipo de acoplamientos permitiría, por ejemplo, la escritura de datos en una memoria en forma eléctrica, mientras la lectura de los mismos podría hacerse magnéticamente [2]. Entre los materiales compuestos más estudiados encontramos los formados a partir de piezoeléctricos, como el PZT, y ferritas mixtas de Ni-Co-Zn, reportándose coeficientes magnetoeléctricos relativamente elevados [3]. Otros materiales con comportamiento piezoeléctrico, tales como $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) y $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BKT) han recibido gran atención debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas, además de no contener plomo. En este trabajo se reporta la obtención de la ferrita ferrimagnética $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) y la del óxido piezoeléctrico $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT), utilizando activación mecanoquímica de precursores sólidos. Con estas fases se prepararon materiales compuestos, empleando diversos métodos de mezclado, con el objetivo de obtener cerámicos con propiedades magnetoeléctricas. Se reportan resultados obtenidos de la caracterización por DRX, SEM, Espectroscopía Raman, medidas magnéticas y eléctricas.

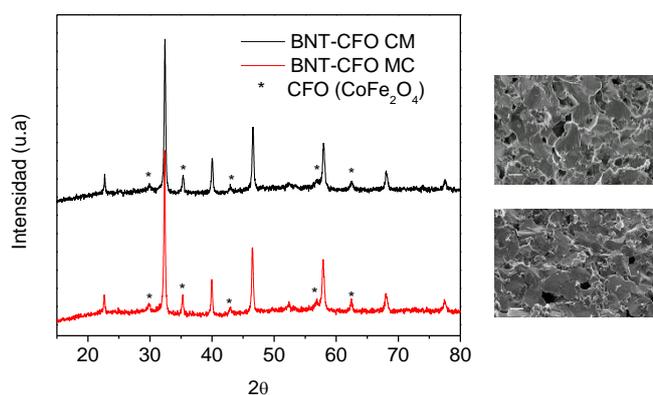
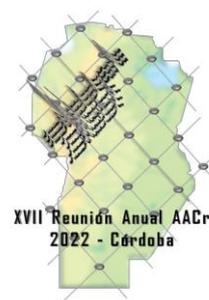


Figura 1. Diagramas de DRX e imágenes de SEM de los compuestos de BNT-CFO obtenidos por distintos métodos.

1. J. Ma et al., “Recent Progress in Multiferroic Magnetolectric Composites: from Bulk to Thin Films”, Adv. Mater 23 (2011), 1062.
2. W. Eerenstein et al., “Multiferroic and magnetolectric materials”, Nature 442 (2006), 759.
3. R.A. Islam et al., “Effect of piezoelectric grain size on magnetolectric coefficient of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ – $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ particulate composites”, J. Mater. Sci. 43 (2008), 3560.



Desarrollo de fases cristalinas en agregados cerámicos livianos en fase oxidada y fase reducida

Evelin N. Sosa Fabr ¹, Anabella Mocciaro¹, María S. Conconi^{1,2*}, Nicolás Rendtorff^{1,2}

¹ Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica CETMIC (CIC-CONICET-UNLP)
Cno. Centenario y 506 M.B. Gonn t 1897, Argentina.

² Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 47 y 115, La Plata 1900, Argentina.

* mconconi@cetmic.unlp.edu.ar

La elaboración de agregados cerámicos livianos (ACL), se realiza en base a suelos cuyas fases cristalinas principales son cuarzo, feldespatos, filossilicatos y materia orgánica.

Las dos etapas principales en la fabricación de un ACL son el conformado y el sinterizado. En la primera etapa, los gránulos en verde se originan por extrusión o aglomeración. La segunda etapa requiere un procesamiento en el rango de temperatura entre 1100 y 1300  C, donde suceden de forma simultánea la deformación pirop stica, la generación de gas y la retención del mismo para fabricar un agregado con textura vesicular, baja densidad y alta resistencia al aplastamiento [1].

El objetivo del presente trabajo es caracterizar las diferencias encontradas en la fase oxidada presente en la capa externa anaranjada y la fase reducida presente en el corazón negro de un ACL comercial nacional (figura 1).

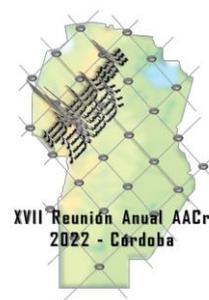
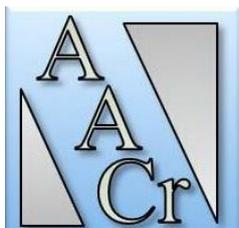
Se analizaron las fases cristalinas encontradas en ambas zonas de un ACL mediante difracción de rayos X (DRX) y se cuantificaron mediante el método de Rietveld. La fase amorfa se analizó por dos métodos, Olhberg y Rietveld con la aproximación de Le Bail. Se estudió el comportamiento térmico de la cáscara anaranjada y el corazón negro mediante análisis térmico diferencial y termo gravimétrico (ATD-TG). Se analizaron las diferencias microestructurales mediante microscopía digital y microscopía electrónica de barrido (MEB).

A partir de los resultados obtenidos se pudo caracterizar y diferenciar las dos fases (oxidada y reducida) presentes en un mismo ACL, lo cual brinda información relevante para definir estrategias de procesamiento de este tipo de material.



Figura 1. Grupo de ACL comercial nacional (izquierda) y detalle de la capa anaranjada y el corazón negro (derecha).

1. B. Ayati, V. Ferrándiz-Mas, D. Newport, C. Cheeseman, "Use of clay in the manufacture of lightweight aggregate", *Construction and Building Materials* 162 (2018), 124.



Microscopías electrónicas aplicadas al estudio de la cristalografía morfológica y estructural en Ciencias de la Tierra

Marcelo R. Esquivel^{1,2*}, Eugenia Zelaya¹

¹ Centro Atómico Bariloche (CNEA-CONICET).

Av. Bustillo km 9.5, Bariloche, Rio Negro (8400) Argentina.

² UNCo – Bariloche. Quintral 1250, Bariloche, Rio Negro (8400) Argentina.

* esquivel@cab.cnea.gov.ar

En este trabajo, se exponen las ventajas que presentan las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM), en sus diversos modos de operación, para caracterizar las propiedades estructurales y la cristalografía morfológica de cerámicos y óxidos seleccionados. El estudio fue realizado sobre mezclas sintéticas de Cerianita-substituida (Ce^*O_2) ($Fm\bar{3}m$) y Bunsenita (NiO) ($Fm\bar{3}m$). Las muestras fueron caracterizadas por TEM (FEI-TECNAI F2 G20, operado a 200 kV) y por SEM (FEI – Nova NanoSEM 230 y FEI Inspect s50, operados en un rango de 1 kV a 30 kV). La medición de la composición fue realizada por mapeos por EDS (EDAX – Octane Pro). En la Figura 1, se muestra un ejemplo de las ventajas del uso de TEM para la caracterización estructural de Ce^*O_2 . En la Figura 1a se muestra un patrón de difracción de área selecta (SAD) cuyo eje de zona es $[1 \bar{1} 0]$. La doble flecha blanca indica que el dominio cristalino de la partícula está distorsionado. En la figura 1b se muestra un patrón de microdifracción en eje de zona $[1 1 0]$. Nótese a partir de ambas micrografías, la alta cristalinidad de la muestra.

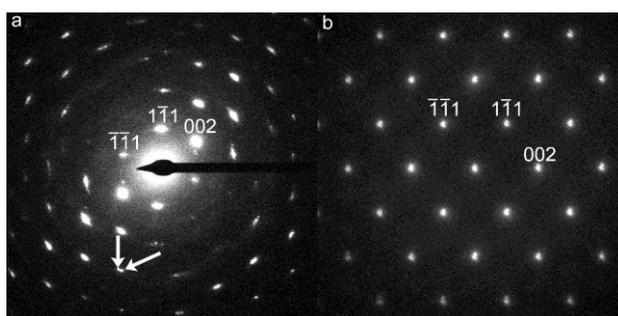
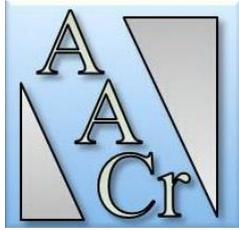


Figura 1. a) Patrón de área selecta (SAD) en una partícula de Ce^*O_2 cuyo eje de zona es $[1 \bar{1} 0]$. b) Patrón de microdifracción con eje de zona $[1 1 0]$.

Utilizando patrones de difracción (SAD), se determinó el parámetro de red de ambas estructuras. Se obtuvo $a = (5.4 \pm 0.5) \text{ \AA}$ para Ce^*O_2 y $a = (3.5 \pm 0.5) \text{ \AA}$ para NiO. Ambas mediciones fueron verificadas por difracción de rayos X (XRD) [1]. En el trabajo, también se muestra que, a partir de la observación de las formas y hábitos por SEM es posible compatibilizar las muestras con los desarrollos cristalinos en equilibrio en el sistema cúbico. Esto demuestra la utilidad de ambas técnicas para la caracterización morfológica y estructural de cerámicos y minerales y, en general, para caracterización de muestras en Ciencias de la Tierra.

1. A. Avalos, E. Zelaya, M.R. Esquivel, “A facile platform for the synthesis of metal-oxide composites”, *Ceramics International* 47 (2021), 6972.



Síntesis, estructura y magnetismo de las soluciones sólidas $\text{YBaFeCu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_5$ con $\text{M} = \text{Co}$ o Ni

Diego G. Franco^{1,2,3*}, **Javier Lohr**^{1,4}, **Antonela Geuna**², **Guillermina Urretavizcaya**^{1,2,3},
Gabriela Aurelio^{1,4,5}

¹ CONICET.

² Centro Atómico Bariloche – CNEA.

³ Instituto Balseiro – UNCuyo.

⁴ LAHN – CNEA.

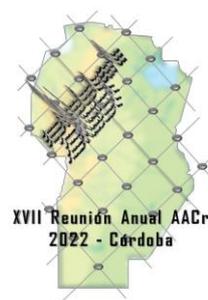
⁵ Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón – Universidad de Zaragoza.

* diego.franco@cab.cnea.gov.ar

El efecto magnetoeléctrico consiste en el acoplamiento entre las propiedades magnéticas y eléctricas de un material, por lo que es posible controlar la magnetización (polarización) mediante un campo eléctrico (magnético). Materiales con un fuerte acoplamiento magnetoeléctrico motivan muchos estudios desde el punto de vista básico debido a los novedosos mecanismos microscópicos que originan dicho fenómeno. Además, son también de gran interés tecnológico en sensores y dispositivos de memoria magnética ya que la manipulación de momentos magnéticos mediante campos eléctricos requiere mucho menos consumo de energía que la necesaria con campos magnéticos.

La combinación particular de antiferromagnetismo y ferroelectricidad es rara dado que son propiedades usualmente antagónicas. Sin embargo se ha mostrado que los sistemas magnéticos que rompen la simetría de inversión, como los ordenamientos de tipo espiral provocados en la mayoría de los casos por la competencia de distintas interacciones magnéticas, inducen ferroelectricidad. Un caso de gran interés es el compuesto con estructura tetragonal YBaFeCuO_5 , el cual tiene un ordenamiento antiferromagnético colineal por debajo de $T_{N1} \sim 450$ K, con una segunda transición T_{N2} a un estado tipo espiral entre 154 y 310 K, según el desorden catiónico Cu/Fe. Es decir que la fase espiral puede sintonizarse a temperatura ambiente. Además, se ha mostrado que la fase espiral presenta respuesta ferroeléctrica; lo que convierte a este material en un compuesto con propiedades magnetoeléctricas.

En este trabajo presentamos las soluciones sólidas $\text{YBaFeCu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_5$ en donde $\text{M} = \text{Co}$ o Ni sintetizadas con el fin de estudiar el efecto de distintos iones magnéticos, y en distintas proporciones, en las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas. Las muestras fueron sintetizadas por método cerámico en distintas atmósferas y condiciones de enfriamiento para evaluar posibles efectos de orden / desorden catiónico en las propiedades físicas del material resultante. La estructura cristalina se estudió mediante difracción de polvos de rayos X. Por otra parte presentaremos resultados de magnetización dc y calorimetría.



Estudio de las estructuras cristalinas de óxidos mixtos de cobre y cromo obtenidos mediante síntesis por combustión utilizando diferentes combustibles

M. C. Gardey Merino^{1*}, M. Rodríguez¹, S. Lassa², P. Vázquez³, C. López⁴

¹ Grupo CLIOPE, UTN – F. R. M. Mendoza, Argentina.

² MEByM - IANIGLA CONICET-Mendoza, Av. Ruiz Leal s/n Parque Gral. San Martín, Mendoza, Argentina.

³ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, Dr. Jorge J. Ronco, CCT CONICET La Plata, 47, N° 257, (B1900AJK), Buenos Aires, Argentina.

⁴ INTEQUI - CONICET - CCT- San Luis, Fac. Qca. Bqca. y Far, U.N.S.L, Almirante Brown 1455, CP 5700, San Luis, Argentina.

* maria.gardey@docentes.frm.utn.edu.ar

El CuCr_2O_4 es una espinela tetragonalmente distorsionada, pero alrededor de $600\text{ }^\circ\text{C}$ se transforma en una espinela cúbica debido a un cambio en la longitud de los ejes de la estructura que continúa produciéndose a mayores temperaturas [1]. El CuCr_2O_4 ha sido obtenido mediante sol-gel y sol-gel por combustión, además es utilizado como pigmento para pinturas selectivas solares [2]. Aquí se propone la obtención de óxidos mixtos de cobre y cromo mediante síntesis por combustión utilizando combustibles novedosos: ácido etilén(diamino)tetraacético (EDTA) y Tris(hidroximetil)aminometano (TRIS). Luego se calcinaron a temperaturas entre $500\text{ }^\circ\text{C}$ y $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h para estudiar las estructuras cristalinas presentes; para ello se caracterizaron mediante DRX, microscopía electrónica de transmisión y barrido. En la Figura 1 se observan los difractogramas de las muestras calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y $1000\text{ }^\circ\text{C}$. En ambos casos, a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ se encuentra estabilizada la estructura de alta temperatura del CuCrO_2 . Sin embargo, para $800\text{ }^\circ\text{C}$ para el TRIS se observa un patrón similar que a los $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a diferencia del EDTA cuyo patrón todavía presenta el pico principal de la estructura del CuCr_2O_4 entre otras impurezas.

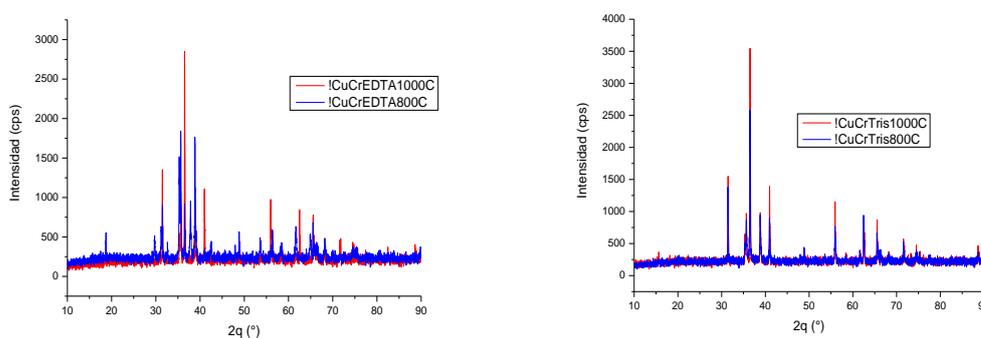
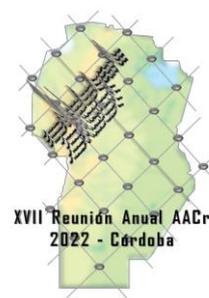
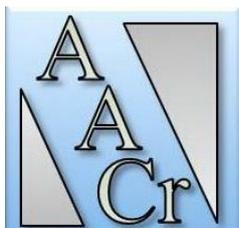


Figura 1: Difractogramas de las muestras calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

1. E. B. Rubin, Y. Chen, R. Chen, Sol Energ Mat Sol C, 195 (2019), 81.
2. Y. Youn, J. Miller, K. Nwe, K. J. Hwang, C. Choi, Y. Kim, S. Jin, ACS Appl. Energy Mater. 2 (2019), 882.



Síntesis y caracterización de óxidos mixtos Co-Ni

Paula M. Gómez-Largo^{1*}, Bibiana P. Barbero¹

¹ *Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), UNSL-CONICET.
Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, UNSL.*

* gl.paulam@gmail.com

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis y caracterización fisicoquímica de óxidos mixtos basados en cobalto y níquel. La síntesis fue realizada por el método del citrato, a partir de soluciones acuosas de los nitratos metálicos $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, empleando diferentes relaciones molares Co:Ni = 2:1, 1:1, 1:2. Los resultados de análisis térmicos (TGA-DSC) de los quelatos metálicos indicaron que a partir de 400 °C los sólidos exhiben estabilidad térmica, por lo cual las muestras se calcinaron a esa temperatura durante 2 h. Los sólidos obtenidos se denominaron XCoYNi, donde X:Y representa la relación molar Co:Ni. La composición química medida por EDS y absorción atómica estuvo en buen acuerdo ($\pm 10\%$) con los valores teóricos. Las fases cristalinas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X de polvos (XRPD) con radiación de cromo (Cr $K\alpha$ 2.291 Å) y filtro de V (Figura 1). Para óxido de cobalto simple (CoOx), se identificaron las reflexiones de Bragg principales de la fase espinela Co_3O_4 (PDF 01-080-1533); mientras que el óxido de níquel simple (NiOx) se identificó como NiO (PDF 00-047-1049), con la presencia adicional de una reflexión de Ni^0 (PDF 00-004-0850). El óxido mixto 2Co1Ni exhibió los picos característicos de la estructura espinela a valores de 2θ ligeramente menores que para Co_3O_4 , y se identificó como NiCo_2O_4 (PDF 01-073-1702) [1]. En los óxidos mixtos con mayor contenido de Ni se observó la presencia de NiCo_2O_4 junto a NiO, por lo que se deduce que la estructura Co_3O_4 tolera una cantidad máxima de Ni, cercana al 30% de los sitios catiónicos, y cualquier cantidad en exceso de Ni cristaliza como NiO. El efecto de la incorporación de Ni sobre la reducibilidad de los sólidos fue estudiado mediante reducción térmica programada (RTP) con hidrógeno. Los perfiles de RTP de los óxidos mixtos Co-Ni mostraron que la incorporación de Ni induce la reducción a menor temperatura que Co_3O_4 [1]. Esto podría tener importantes efectos en la aplicación de estos materiales, por ejemplo, en el campo de la catálisis heterogénea.

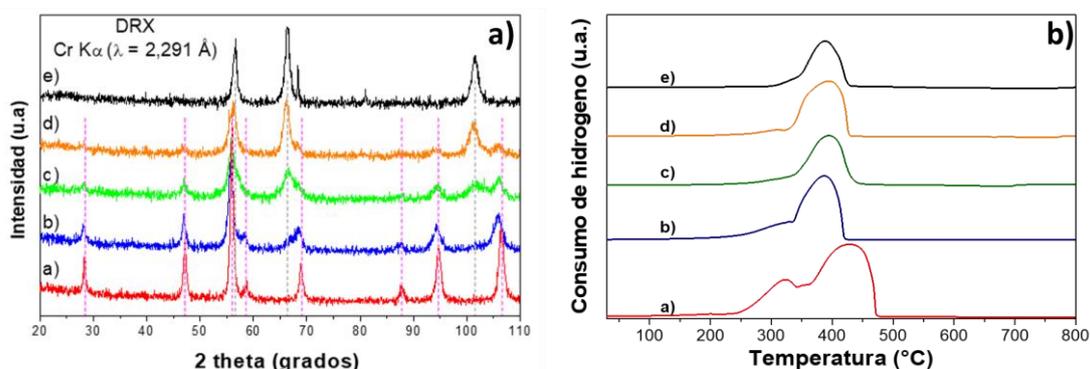
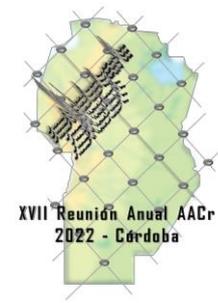
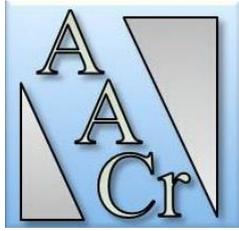


Figura 1: a) Patrones DRX y b) Perfiles RTP de: a) CoOx, b) 2Co1Ni, c) 1Co1Ni, d) 1Co2Ni y e) NiOx.

1. N. Padmanathan, S. Selladurai, "Solvochemical synthesis of mesoporous NiCo_2O_4 spinel oxide nanostructure for high-performance electrochemical capacitor electrode", *Ionics* (Kiel). 19 (2013) 1535.



Estudio de la textura cristalina y tensiones residuales de aleaciones de Al-Si solidificadas direccionalmente a diferentes velocidades de enfriamiento por difracción rayos X

E.R. Ibañez^{1*}, P.R. Alonso², A.E. Ares¹

¹ Universidad Nacional de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN). Instituto de Materiales de Misiones (IMAM). Programa de Materiales y Fisicoquímica (ProMyF).

² Comisión Nacional de Energía Atómica. División Aleaciones Especiales. Departamento Transformaciones y Propiedades. Gerencia de Materiales. Gerencia de Área Energía Nuclear. Instituto Sabato.

* edgarfcf@gmail.com

Por lo general en la solidificación de aleaciones metálicas se espera que la estructura obtenida sea completamente columnar, o bien, completamente equiaxial. No obstante, bajo determinadas circunstancias de solidificación (diferentes velocidades de enfriamiento y gradientes térmicos) se produce una zona donde se encuentran presentes simultáneamente los granos columnares (Col.) y los equiaxiales (Eq.), esta zona donde coexisten ambos tipos de granos se denomina zona de transición de estructura columnar a equiaxial (TCE) [1,2], ver Figura 1(a). La solidificación direccional genera diferentes velocidades de enfriamiento a diferentes alturas de la probeta; ver Figuras 1(b) y 1(c); como así también se generan diferentes gradientes de temperaturas a lo largo de la probeta dando como resultado diferentes tipos de granos y tamaños. Estos pueden ser causantes de la presencia tensiones residuales y texturas cristalográficas, generando así anisotropías elásticas y plásticas propias del proceso de solidificación [3].

Se considera que estas tensiones pueden ser macroscópicas o intergranulares y que dependerán de la textura cristalográfica que adopta el material en el proceso de solidificación y pueden generar defectos en su manipulación posterior como ser, la deformación, por ejemplo.

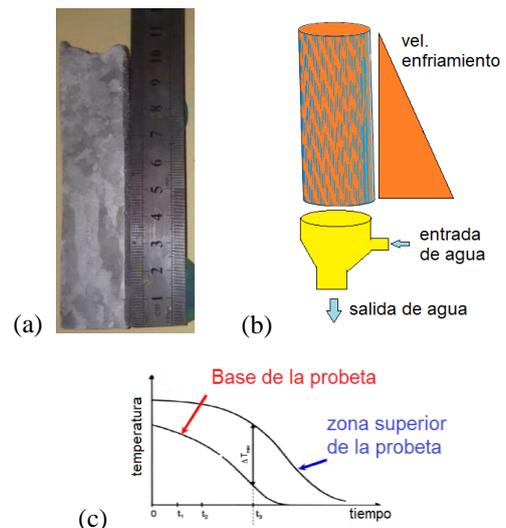
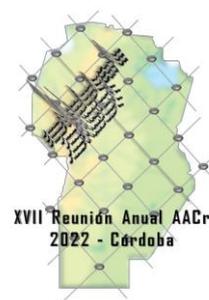


Figura 1: (a) Revelado de la macroestructura de la aleación de Al-9% Si con presencia de TCE. (b) Esquema del dispositivo de solidificación. (c) Curva esquemática de temperatura vs tiempo.

1. A.E. Ares, C.E. Schvezov, "Influence of solidification thermal parameters on the columnar-to-equiaxed transition of aluminum-zinc and zinc-aluminum alloys", Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science 38 A (7) (2007), 1485.
2. A.S. Román, E.R. Ibañez, C.M. Méndez, M. Pedrozo, G.R. Kramer, N.S. Zadorozne, P.R. Alonso, A.E. Ares, "Electrochemical Properties of Diluted Al-Mg Alloys With Columnar-To-Equiaxed Transition", Front. Mater. 9 (2022), 857671.
3. K. Linga Murty, Indrajit Charit, "Texture development and anisotropic deformation of zircalloys", Progress in Nuclear Energy 48 (2006), 325.



Familia de perovskitas $\text{Lu}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_3$ con ($0 \leq x \leq 0,3$): análisis cristalográfico y magnético

Florencia E. Lurgo^{1*}, Germán Tirao², Silvina Limadri², Raúl Carbonio³

¹ Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN), CNEA-CONICET, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica and Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, Av. Bustillo 9500, (8400) San Carlos de Bariloche (RN), Argentina.

² Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, Universidad Nacional de Córdoba, Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG-CONICET), Ciudad Universitaria, (5000), Córdoba, Argentina.

³ INFIQC (CONICET-UNC), Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Haya de la Torre Esq. Medina Allende, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina.

* florencialurgo@gmail.com

En esta investigación se muestran los resultados para la familia de perovskitas $\text{Lu}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_3$ con ($0 \leq x \leq 0,3$) obtenidas a través de método sol-gel. Los análisis estructurales muestran que todas las composiciones cristalizan en el grupo espacial $P63cm$ de celda hexagonal y el volumen de celda decrece levemente con el incremento del contenido de Ba^{+2} . A través de la técnica espectroscopia de emisión de rayos X de alta resolución (XES-HR) se estudió el cambio en el estado de oxidación del catión Mn, analizando los cambios en la región espectral Mn-K β . A medida que aumenta el contenido de Ba^{+2} , ocurre el cambio de Mn^{+3} a Mn^{+4} . En la perovskita $\text{LuFe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_3$ dominan interacciones de superintercambio antiferromagnéticas (AFM) y con la adición de Ba^{+2} se observa un estado ferromagnético (FM), generado mayormente por la interacción FM de doble intercambio (DE: por double exchange) $\text{Mn}^{+3}\text{-Mn}^{+4}$.



Identificação por difração de raios X das fases cristalográficas da $\text{Sr}_{0,66}\text{La}_{0,33}\text{Mn}_{0,66}\text{Cr}_{0,33}\text{O}_3$ sintetizada pelo método sol-gel micelar

Gabriel Magalhães e Silva^{1,2*}, Diego G. Lamas^{3,4}, Márcia C. de A. Fantini¹

¹ Departamento de Física Aplicada, Universidade de São Paulo (USP), Brasil.

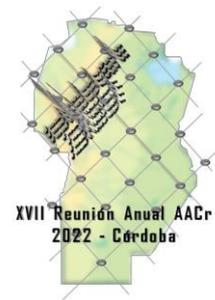
² Dept. de Almacenamiento de la Energía, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Argentina.

³ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

⁴ Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), Argentina.

* gabrielmagalhaesesilva@gmail.com

No cenário atual, existe uma corrida pela obtenção de fontes de energia renovável. Nessa corrida, a célula a combustível de óxido sólido (SOFC em inglês) destaca-se por ser o dispositivo com maior fator de conversão de energia. Esse dispositivo transforma a energia química do combustível em energia elétrica. Para tal, a célula é formada por 3 partes básicas: anodo, eletrólito e catodo. A principal função do catodo é promover a eletrocatalise da redução do gás oxigênio. Para a confecção do catodo, utiliza-se materiais com estrutura perovskita em que o principal material é o $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$. Com intuito de aprimorá-lo, colocou-se uma maior quantidade de Sr^{2+} e a deficiência no sítio A para elevar a condução eletrônica; e, a deficiência no sítio B para elevar a condução iônica. O uso parcial de Cr^{3+} visa maior resistência à densificação. Devido a tudo isso, o material investigado neste trabalho é $\text{Sr}_{0,66}\text{La}_{0,33}\text{Mn}_{0,66}\text{Cr}_{0,33}\text{O}_{3+/-Z}$, uma composição química inédita. Ademais, utilizou-se um método de síntese inédito para produção de materiais com estrutura perovskita para aplicação em SOFC, conhecida como sol-gel micelar. Ele é muito utilizado para produzir materiais porosos com estrutura porosa ordenada. Além do mais, também se destaca que a identificação das fases cristalográficas no material só foi possível realizar devido a confecção de padrões cristalográficos teóricos via programa PowderCell. Dessa forma, o objetivo desse trabalho é produzir o material $\text{Sr}_{0,66}\text{La}_{0,33}\text{Mn}_{0,66}\text{Cr}_{0,33}\text{O}_{3+/-Z}$ e estudar sua estrutura cristalográfica por meio da difração de raios X. O material foi sintetizado pelo método sol-gel micelar com agentes direcionador de estrutura (Pluronic® P123) e dilatador de estrutura (1,3,5 triisopropilbenzeno – TIPB) e calcinado a 1000 °C. A medida de difração de raios X foi realizada no difratômetro modelo D8 DaVinci Discover (Bruker, anodo de Cu). A medida foi realizada em temperatura ambiente. Os difratogramas de referência utilizados foram gerados por meio do software PowderCell. Ao comparar o difratograma experimental aos difratogramas de referência, observou-se que a amostra é polifásica, com retenção da fase romboédrica da estrutura perovskita (fase dominante), da fase hexagonal do tipo 6H da estrutura em camadas e de fases de origem espúria. A fase cristalográfica romboédrica é encontrada em amostras do sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 1$). A fase hexagonal do tipo 6H da estrutura em camadas é similar a estrutura do SrMnO_3 α -modificada, que é a estrutura do SrMnO_3 obtida em alta pressão e temperatura. Essa estrutura também foi encontrada no material $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{MnO}_3$ produzido em pressão atmosférica e submetido a altas temperaturas de processamento. É relevante ressaltar que a estrutura em camadas do tipo 6H é similar à estrutura perovskita de fase hexagonal da BaTiO_3 . A amostra tem a fase espúria SrCrO_4 (P121/n1) com 19 dos 27 picos espúrios, fase indicada massivamente na literatura. O material, rico em Mn, possui também as fases espúrias SrMnO_3 (C2221) e Mn_3O_4 (I41/amd), com 9 e 5 picos espúrios, respectivamente. Portanto, o material $\text{Sr}_{0,66}\text{La}_{0,33}\text{Mn}_{0,66}\text{Cr}_{0,33}\text{O}_{3+/-Z}$ tem como fases principais, as fases romboédrica da estrutura perovskita e a hexagonal (6H) da estrutura em camadas. Bem como, as fases espúrias SrCrO_4 , SrMnO_3 e Mn_3O_4 . Além do mais, só foi possível a identificação das fases cristalográficas principais devido a simulação dos difratogramas teóricos via PowderCell.



Evolución de las desorientaciones cristalinas en muestras policristalinas de hielo puro

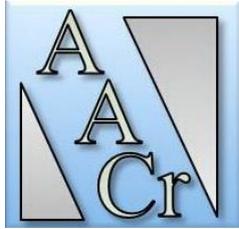
P. I. Achával^{1*}, D. A. Pedernera¹, G. A. Aguirre Varela^{1,2}, C. L. Di Prinzio^{1,2}

¹ FAMAF (Facultad de Matemática Astronomía, Física y Computación) - UNC.

² IFEG-CONICET (Instituto de Física "Enrique Gaviola") - UNC.

* pachaval@mi.unc.edu.ar

Existen muy pocos trabajos donde se analiza la evolución de las desorientaciones cristalinas de los granos vecinos en una muestra policristalina de hielo durante el crecimiento de grano. La desorientación cristalina fue determinada mediante la técnica de réplicas plásticas y de las fosas de ataque químico que se forman durante la aplicación de dicha técnica. El crecimiento de grano en dos cilindros de hielo, formados desde agua bidestilada, y la distribución de las desorientaciones cristalinas entre granos fue analizada. Un cilindro fue crecido mediante un congelamiento rápido y el otro cilindro fue congelado en forma lenta. Las orientaciones cristalinas iniciales de los granos varían fuertemente de un cilindro a otro, pero las desorientaciones cristalinas finales entre granos vecinos tienen muchas coincidencias. Las desorientaciones cristalinas encontradas están fuertemente relacionadas con la minimización de la energía de los bordes de grano durante el crecimiento de grano.



Microestructura, morfología y propiedades magnéticas de cintas Ni-Mn-Sn producidas por solidificación ultra-rápida

Esteban Druetta¹, Rubén H. Mutal^{1,2}, Gabriela Pozo López^{1,2*},
Adriana M. Condó³, Luis M. Fabietti^{1,2}

¹ FAMAF, Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba, Argentina.

² IFEG, CONICET. Córdoba, Argentina.

³ Centro Atómico Bariloche (CNEA, CONICET). Instituto Balseiro (UNCuyo, CNEA).
S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

* gabriela.pozo.lopez@unc.edu.ar

Las aleaciones tipo Heusler de Ni-Mn-Sn poseen propiedades de interés tecnológico, no solo desde el punto de vista de sus transformaciones estructurales, sino también de sus propiedades magnéticas. La superposición, en temperatura, de transformaciones de fases cristalinas (austenita-martensita) con cambios en estados magnéticos (para-ferromagnético) las convierten en candidatas para ser utilizadas en procesos de refrigeración magnética a través del efecto magnetocalórico (MCE por sus siglas en inglés). La variable para sintonizar en temperatura ambas transformaciones es la composición.

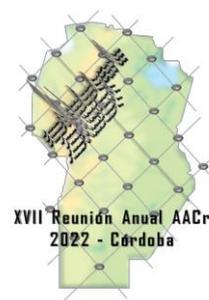
En el presente trabajo se producen cintas de la aleación Ni-Mn-Sn, con composiciones nominales Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂ y Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ mediante la técnica de solidificación ultra-rápida de *twin-roller melt spinning*, empleando una velocidad tangencial de rodillos de 15 m/s. La morfología, microestructura y propiedades magnéticas de las cintas policristalinas en estado *as cast* se estudian por microscopía confocal, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microanálisis XEDS, difracción de rayos X (XRD) y magnetometría de muestra vibrante (VSM).

Las cintas, con un espesor promedio de 50 μm y un ancho medio de 2 mm, están formadas por granos columnares, de $(1,9 \pm 0,6)$ μm de ancho y (28 ± 4) μm de largo, crecidos perpendicularmente al plano de la cinta a partir de una capa delgada de pequeños granos, equiaxiados, presentes en las superficies de la muestra, solidificadas en contacto con los rodillos.

A temperatura ambiente las muestras Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ se encuentran en fase austenítica de estructura cúbica L2₁ con parámetro de red $a = (5,999 \pm 0,002)$ Å y presentan una orientación preferencial de la dirección [100] perpendicular al plano de las cintas. Por otro lado, las muestras con composición Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂ se encuentran en fase martensítica, presentando una estructura modulada 4O, que puede describirse como una superestructura ortorrómbica con grupo espacial *Pmma*. Resultados de microanálisis por rayos X (XEDS) ratifican la composición nominal en ambas muestras.

Las temperaturas características de la transformación martensítica para la composición Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂ resultan en $M_s = (330 \pm 3)$ K, $M_f = (327 \pm 3)$ K, $A_s = (337 \pm 3)$ K y $A_f = (340 \pm 3)$ K, donde M_s y M_f son las temperaturas de inicio y finalización de la transformación al enfriar y A_s y A_f son las respectivas temperaturas de transformación al calentar. La temperatura de Curie de la fase martensítica en estas cintas es $T_c = (199 \pm 3)$ K.

La técnica de *twin-roller melt spinning* se presenta entonces como una alternativa eficaz para la producción de aleaciones policristalinas del sistema Ni-Mn-Sn en forma de cintas, de cara a su posible aplicación en sensores, actuadores o dispositivos de refrigeración magnética, evitando posteriores tratamientos térmicos para la obtención de las fases y propiedades de interés.



Caracterización de suelos de lugares con alto nivel de riesgo de inundación

**Carolina Corvalán Moya^{1,2,3}, Agustina Barbini², Facundo Ortiz³, Carlos Ararat^{1,2},
Andrés Lucia^{1,2}, Celeste Romero^{1*}, Ricardo Arraga¹, Ernesto Previtali¹**

¹ Universidad Nacional de Tres de Febrero, Buenos Aires, Argentina.

² Comisión Nacional de Energía Atómica.

³ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

* mceleste.romero24@gmail.com

Tucumán se encuentra en el noroeste de Argentina. En el sur de esta provincia, cerca del río Marapa, existieron numerosas inundaciones en los últimos 30 años. Trabajos anteriores [1,2,3] mostraron contaminación por metales pesados en la zona. El rol que puedan tener las inundaciones en el transporte de estos metales necesita aun ser comprendido, donde la determinación de una línea base de concentraciones de referencia en suelos cumple un papel fundamental.

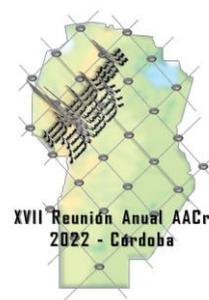
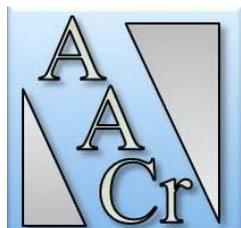
Los metales pesados (MP) constituyen un grupo mal definido de peligros químicos inorgánicos, y los que se encuentran más comúnmente en sitios contaminados son plomo (Pb), cromo (Cr), arsénico (As), zinc (Zn), cadmio (Cd), cobre (Cu), mercurio (Hg) y níquel (Ni).

Los suelos son el principal sumidero de metales pesados liberados al medio ambiente por actividades antropogénicas y, a diferencia de los contaminantes orgánicos que se oxidan por acción microbiana, la mayoría de los metales no sufren degradación microbiana o química, y su concentración total en los suelos persiste durante mucho tiempo después de su introducción, lo cual lleva a su acumulación.

Este trabajo presenta la caracterización de suelos en relación a metales pesados mediante difracción de rayos X (DRX), con una primera aproximación exploratoria mediante espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS), utilizando asimismo para la determinación de concentraciones la técnica de espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP).

La línea base de suelos determinada por ICP en concentraciones totales (ug/g) es: As < 20, Cd < 10, Zn 73 ± 7, Cu 19 ± 2, Cr 28 ± 3, Hg < 20, Ni 64 ± 6, Pb 63 ± 6. Paralelamente al uso de la técnica ICP (robusta y tradicional para mediciones de concentraciones), se realizaron mediciones con la técnica LIBS y FRX (alternativas menos tradicionales y robustas, pero con la ventaja de la portabilidad). Para la especiación se utilizó la técnica de DRX, con la cual se determinó la existencia del compuesto silicato de plomo. En este trabajo se presentan los resultados de las mediciones con diferentes técnicas y se realiza una discusión al respecto evaluando ventajas y limitaciones encontradas.

1. Butí, C.; Cancino, F., Ferullo, S., Gamundi, C., “Diversity and toxicological evaluation of fish as contamination indicators for mercury, lead, cadmium, copper and arsenic in Tucumán province, Argentina”, Serie Conservación de la Naturaleza No. 20 (2015), 34.
2. Amoroso, M. J., Castro, R. G., Carlino, F. J., Romero, N. C., Hill, R. T., Oliver, G. “Screening of heavy metal-tolerant actinomycetes isolated from the Salí River”, J. Gen. Appl. Microbiol. 44 (1998), 129.
3. Villegas, L. B., de Figueroa, L. I. C., “Communities of yeasts tolerant to heavy metals from different polluted sites of Argentina”, 102nd General Meeting of the American Society for Microbiology. Salt Palace Convention Center, Salt Lake City, Utah, May (2002), 19.



Síntesis y caracterización estructural de Perovskitas $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Ni}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ ($x=1$ y 2) con potencial aplicación en celdas de combustible de óxido sólido

Jhoan F. Téllez^{1,2*}, E. Laura Moyano², Valeria C. Fuertes¹, Miguel A. Laguna-Bercero³, Juan M. De Paoli¹

¹ INFIQC (UNC-CONICET) – Departamento de Fisicoquímica-Facultad de Ciencias Químicas-Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

² INFIQC (UNC-CONICET) – Departamento de Química Orgánica-Facultad de Ciencias Químicas-Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

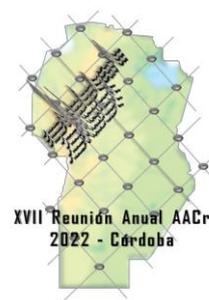
³ Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón, CSIC-Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.

* jhoan.tellez@unc.edu.ar

El constante incremento en la demanda energética mundial, así como también los enormes problemas ambientales que se generan diariamente por el empleo de combustibles fósiles, han impulsado al desarrollo de nuevas tecnologías de generación energética. Dentro de estos nuevos sistemas se destacan las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), ya que presentan una alta eficiencia comparada con los métodos tradicionales y, además, la posibilidad de ser operada con distintos tipos de combustibles. Los materiales empleados comúnmente como cátodos en las SOFC son óxidos mixtos con estructura cristalina tipo Perovskita. Estas celdas poseen temperaturas de operación comprendidas en el rango entre 900-1000 °C, razón por la cual esta tecnología no se ha desarrollado aun masivamente. Un gran número de las investigaciones actuales en SOFC se han centrado en mejorar los materiales empleados como electrodos y poder bajar su temperatura de funcionamiento, reduciendo costos y constituyendo las denominadas celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC) [1].

En este trabajo se presenta el estudio realizado sobre la familia de Perovskita $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Ni}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ ($x=1$ y 2), con el fin de encontrar nuevos materiales con potencial aplicación en IT-SOFC. Estos compuestos sintetizados derivan del $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ ($x=0$), un óxido mixto conocido por tener vacancias de aniones óxidos ordenadas y un comportamiento de conductor mixto [2]. Con el objetivo de modificar las propiedades intrínsecas del compuesto $x=0$, se planteó realizar una sustitución de Cu por Ni en el sitio B de esta Perovskita. Estas muestras ($x=1$ y 2) fueron obtenidas por sol-gel a 900 °C con un alto grado de pureza y caracterizadas estructuralmente por DRXP. La nueva familia de Perovskitas son isoestructurales con el compuesto $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ ya reportado [3]. Además, por termogravimetría se obtuvo que $0 < \delta < 1$ para ambos casos. Por último, se realizó la evaluación electroquímica de esta serie de materiales mediante espectroscopía de impedancia electroquímica con el fin de evaluar su posible potencial aplicación en IT-SOFC.

1. T. Mori, R. Wepf, S.P. Jiang, “Future prospects for the design of “state-of-the-art” solid oxide fuel cells”, J. Phys. Energy 2 (2020), 031001.
2. M.A. Macias, M.V. Sandoval, N.G. Martinez, S. Vázquez-Cuadriello, L. Suescun, P. Roussel, S. Konrad, G.H. Gauthier, “Synthesis and preliminary study of $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ and $\text{La}_{6.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Cu}_8\text{O}_{20\pm\delta}$ ordered perovskites as SOFC/PCFC electrode materials”, Solid State Ionics 288 (2016), 68.
3. C. Michel, L. Er-Rakho, B. Raveau, “The oxygen defect perovskite $\text{BaLa}_4\text{Cu}_5\text{O}_{13.4}$, a metallic conductor”, Mater. Res. Bull. 20 (1985), 667.



Efecto del B_2O_3 sobre las propiedades eléctricas y estructurales de materiales cerámicos tipo NASICON

Soledad Terny^{1*}, Marisa Frechero¹

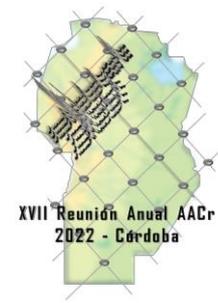
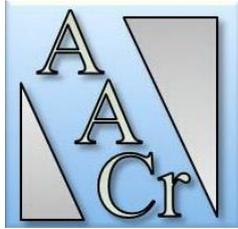
¹ INQUISUR – Dpto. de Química – Universidad Nacional del Sur – CONICET – Av. Alem 1253 (8000) Bahía Blanca, Argentina.

* soledad.terny@uns.edu.ar

Un gran número de materiales han sido sugeridos como candidatos para ser utilizados en baterías de ion sodio. Dada la alta movilidad de iones Na^+ dentro de la red tridimensional romboédrica con estructura R3c, el material tipo NASICON, el $NaZr_2(PO_4)_3$ se destaca dentro de este grupo de materiales. Debido a su estructura cristalina única y a la posibilidad que presenta de generar diferentes sustituciones iónicas, la familia de compuestos NZP es elegida dado que presenta baja expansión térmica, alta conductividad iónica, alta estabilidad química y alta resistencia a las radiaciones.

El objetivo de nuestro trabajo fue sintetizar mediante el método de estado sólido, nuevos materiales conductores iónicos de fórmula $NaZr_2(PO_4)_3-B_2O_3$. Los mismos, fueron caracterizados estructural y eléctricamente mediante diversas técnicas como DRX, FTIR, RAMAN CONFOCAL, SEM-EDX y EIS.

En este trabajo se evidenció el efecto del óxido de boro tanto en la estructura como en las propiedades eléctricas de los materiales. También, fue posible dilucidar el rol del óxido de boro como inductor del proceso de sinterización (*sintering aid*). Asimismo, mediante el refinamiento por el método Rietveld de cada una de las estructuras se llegó a la conclusión de que la sustitución polianiónica no ocurría, dejando en evidencia que no siempre es posible realizar este tipo de sustitución en estructuras tipo NASICON.



Estudio de la estructura cristalográfica y la microestructura de un monocristal de Cu-Al-Ni envejecido a 200 °C

Micaela Panizo^{1,2}, Fran Bubani^{2,3,4}, Rosana Gastien¹, Eugenia Zelaya^{2,3*}

¹ Dep. de Investigaciones en Sólidos, CITEDEF, UNIDEF, J. B. La Salle 4397, 1603 Villa Martelli, Bs. As.
² CONICET.

³ Div. Física de Metales – CNEA, CAB. Av. Bustillo 9500, R8402GP, Bariloche, Rio Negro.

⁴ Instituto Balseiro – UNCuyo – CNEA, CAB. Av. Bustillo 9500, R8402GP, Bariloche, Rio Negro.

* zelaya@cab.cnea.gov.ar

Las aleaciones de Cu-Al-Ni en cierto rango composicional son conocidas por presentar una transformación martensítica que da lugar a fenómenos como memoria de forma o efecto goma. Esta transformación martensítica es no difusiva y se presenta entre dos fases metaestables, la fase β o fase de alta temperatura y la fase martensita o fase de baja temperatura. La fase martensita tiene tres posibles estructuras en esta aleación y su aparición depende fuertemente de la composición química y de la historia térmica de la muestra. Las posibles estructuras en notación Ramsdell son: 2H (estructura doble hexagonal compacta), 18R (estructura romboédrica, también descrita en la literatura como monoclinica con 18 planos de apilamiento a lo largo del eje $[001]_{\beta}$.) o 6R (estructura romboédrica, también descrita en la literatura como monoclinica con 6 planos de apilamiento a lo largo del eje $[001]_{\beta}$).

En este trabajo se muestra la microestructura y la estructura cristalográfica de una muestra de Cu-14.3%Al-4.1%Ni (porcentaje en peso) sometida a 200 °C durante 272 horas. Esta muestra sin el tratamiento térmico, debería presentar solo fase β en equilibrio metaestable. Sin embargo, la microestructura de la muestra es consistente con la presencia de fase martensita y precipitación de fase γ en fase β . Esta última, es una fase de equilibrio con mayor cantidad de aluminio que la fase β . De acuerdo a la simetría del patrón de difracción mostrado en la figura 1b puede indexarse la fase martensita como una 2H.

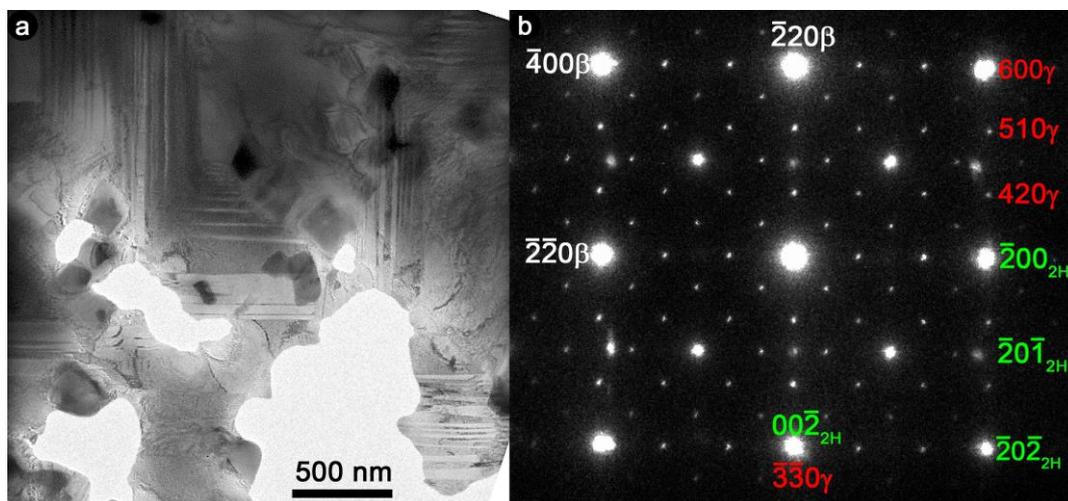
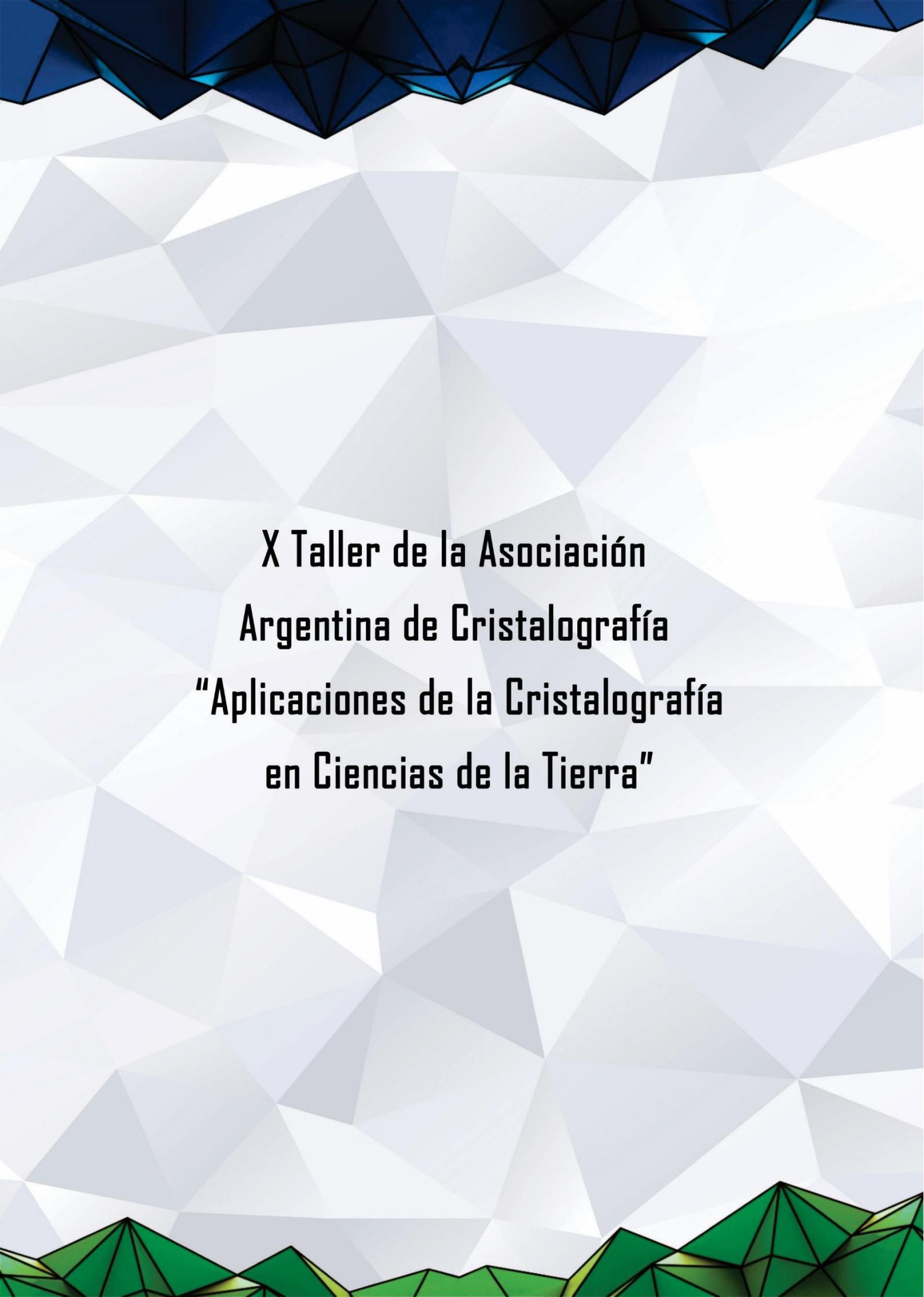


Figura 1a. Micrografía de campo claro, b. Patrón de difracción de la zona mostrada en a.



**X Taller de la Asociación
Argentina de Cristalografía
"Aplicaciones de la Cristalografía
en Ciencias de la Tierra"**

Comité Organizador

Prof.^a Susana Conconi

UNLP

Lic. Guillermo Cozzi

INTEMIN-SEGEMAR

Prof. Dr. Julio César Oyarzábal

UNTDF

Comité Científico

Dra. Teresita Montenegro

IGEBA-CONICET

Dr. Pablo R. Leal

INGEIS-CONICET

Dr. Fernando G. Sardi

INSUGEO-CONICET

Comité Editorial

María Cecilia Blanco

CICTERRA-CONICET

Gabriela Pozo López

FAMAF-UNC, IFEG-CONICET

Alejandro D. Menzaque

INFIQC-CONICET, FCQ-UNC

Valeria C. Fuertes

INFIQC-CONICET, FCQ-UNC

Juan M. De Paoli

INFIQC-CONICET, FCQ-UNC

Programa de Actividades

Salón de Actos, Pabellón Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba.

Horario	Martes 1/11
8:30 – 8:50	<i>Acreditación</i>
8:50 – 9:00	ACTO APERTURA
9:00 – 10:00	TP1 – Dra. Margarita Do Campo (INGEIS-UBA) “Importancia de los estudios sedimentológicos y texturales (SEM y TEM) para determinar las variables que controlan la formación y estabilidad de los minerales de arcilla”
10:00 – 11:00	TP2 – Dra. Leticia Lescano (UNS) “Características morfológicas, químicas y estructurales de los minerales del grupo de los asbestos”
11:00 – 11:30	<i>Café</i>
11:30 – 12:30	TP3 – Dr. Daniel Poiré (CIG-UNLP) “Aplicación de la difracción de rayos-X en estratigrafía y maduración termal: ejemplos en cuencas petroleras de Argentina, Bolivia y Perú”
12:30 – 14:00	<i>Almuerzo</i>
14:00 – 14:30	<i>Sesión de Murales</i>
14:30 – 15:30	TP4 – Dr. Fernando Colombo (CICTERRA-UNC) “Geología y cristalografía: crónica de una alianza”
15:30 – 16:30	TP5 – Dr. Alberto Caneiro y Lic. María Alejandra Floridia (Y-TEC YPF Tecnología) “Herramientas para la caracterización de la mineralogía de rocas de reservorio de hidrocarburos”
16:30 – 17:00	<i>Café y Sesión de Murales</i>
17:00 – 18:30	Mesa redonda: “Enseñanza de la Cristalografía en las carreras de Geología del país: propuestas y desafíos”
18:30 – 18:45	<i>Cierre</i>

Conferencias invitadas

Plenaria 1

Importancia de los estudios sedimentológicos y texturales (SEM y TEM) para determinar las variables que controlan la formación y estabilidad de los minerales de arcilla

Margarita Do Campo

Universidad de Buenos Aires, FCEN, Dpto. de Geología. CONICET-INGEIS.

Plenaria 2

Características morfológicas, químicas y estructurales de los minerales del grupo de los asbestos

Leticia Lescano

Universidad Nacional del Sur. Depto. de Geología. CIC-CGAMA.

Plenaria 3

Aplicación de la difracción de rayos-X en estratigrafía y maduración termal: ejemplos en cuencas petroleras de Argentina, Bolivia y Perú

Daniel G. Poiré

Centro de Investigaciones Geológicas (CONICET-UNLP), La Plata, Argentina.

Plenaria 4

Geología y cristalografía: crónica de una alianza

Fernando Colombo

Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (UNC-CONICET). Universidad Nacional de Córdoba.

Plenaria 5

Herramientas para la caracterización de la mineralogía de rocas de reservorio de hidrocarburos

Maria A. Floridia y Alberto Caneiro

Y-TEC YPF Tecnología.

The background is a complex, low-poly geometric pattern. The top edge features a dark blue, faceted border that resembles a crystalline or architectural structure. The main body of the image is filled with a dense, irregular pattern of light blue and white triangles, creating a textured, crystalline effect. The bottom edge features a green, faceted border, similar in style to the top one, with some yellow highlights. The overall aesthetic is modern and abstract.

Conferencias Plenarias



Importancia de los estudios sedimentológicos y texturales (SEM y TEM) para determinar las variables que controlan la formación y estabilidad de los minerales de arcilla

Margarita Do Campo

Universidad de Buenos Aires, FCEN, Dpto. de Geología.

CONICET-INGEIS.

docampo@ingeis.uba.ar

Los minerales de arcilla de los sedimentos, rocas sedimentarias y metamórficas de muy bajo grado pueden generarse mediante diferentes mecanismos: 1) **herencia** sedimentaria a partir del transporte de materiales desde un área fuente sin que sufran modificaciones considerables (arcillas detríticas), 2) **transformación** estructural o química de un mineral de arcilla ya sedimentado a otro a partir de procesos como la diagénesis o reacciones químicas, y 3) **neoformación** (autigénesis), que tiene lugar cuando los minerales de arcillas son formados *in situ* por precipitación o nucleación a partir de soluciones o geles, o como producto de alteraciones en perfiles de meteorización. Estos procesos están controlados por la interacción de las variables clima, tectónica, litología del área fuente e historia de enterramiento. Sin embargo, las variaciones en las asociaciones de minerales de arcilla de depósitos sedimentarios se emplean con frecuencia para identificar tendencias a largo plazo en proveniencia y paleoclima, basados en la premisa de que las demás variables jugaron un rol secundario, lo cual debe ser demostrado en cada caso. Por ejemplo, en el caso de cuencas sedimentarias activas la actividad tectónica puede modificar la morfología continental produciendo cambios tanto en los regímenes hidrológicos como en la litología del área de aporte. Por otro lado, las fallas pueden facilitar la circulación de fluidos favoreciendo las reacciones de transformación y autigénesis de minerales de arcillas alterando la mineralogía original de los sedimentos. Dada esta complejidad, el uso de los minerales de arcilla como indicadores paleoclimáticos requiere de la combinación de estudios sedimentológicos y mineralógicos detallados. Estos últimos no pueden basarse exclusivamente en análisis mediante DRX; es esencial realizar estudios texturales de las rocas de grano fino mediante SEM, ya que permiten reconocer el origen de los minerales de arcilla e identificar reacciones diagenéticas, y de este modo decidir, en cada caso, si los minerales de arcilla pueden ser utilizados o no como indicadores paleoclimáticos.

La transformación de esmectita a illita mediante la formación de interestratificados I/S es una de las principales reacciones que ocurren durante la diagénesis de las rocas pelíticas. Esta transformación ha sido profusamente estudiada, dado que está vinculada con los pasos iniciales de la generación de hidrocarburos y su subsecuente migración [1]. Numerosos estudios han intentado correlacionar la evolución de la reacción esmectita-I/S-illita con la temperatura de soterramiento, así como con indicadores de madurez orgánica. Sin embargo, hasta el momento no se ha podido elaborar un modelo simple que vincule la secuencia de transformaciones que experimentan los minerales de arcilla con la temperatura de soterramiento, ni siquiera considerando el rol de los esfuerzos. Esto indica que un modelo integral debe considerar otras variables, tal como el rol de los fluidos.

Un estudio mediante DRX, SEM y TEM de sedimentos paleógenos de la Formación Quebrada de los Colorados (QLC) en el valle Calchaquí medio y norte (Salta) evidenció el rol de los fluidos en el grado de transformación diagenética alcanzado por los minerales de arcilla. En los perfiles estudiados, Saladillo, Tin Tin y Cerro Bayo, los niveles más bajos corresponden a la Formación Maíz Gordo (MG, secuencia de post-rift), sobre los que se apoyan en discordancia angular los sedimentos de QLC, que representan el relleno

inicial de la cuenca de antepaís, ligada con las primeras expresiones del acortamiento y levantamiento de los Andes Centrales. La Formación QLC, de 1500 metros de espesor, consiste de limolitas, areniscas y conglomerados con arreglo grano y estrato creciente, depositados en ambiente fluvial y de abanicos aluviales. En los tres perfiles estudiados los sedimentos de QLC están compuestos predominantemente por cuarzo, moscovita y plagioclasa; acompañados en general por feldespato potásico, biotita detrítica, calcita y hematita. En el perfil de Saladillo los análisis mediante DRX evidenciaron una secuencia típicamente diagenética con I/S predominantemente de tipo R3 y caolinita autigénica tanto en los niveles superiores de MG, como en los niveles inferiores de QLC, que pasan a I/S tipo R1 hacia el techo, luego I/S tipo R0, mientras que los niveles superiores contienen esmectita y no se identificó I/S. El hecho de que no se registren discontinuidades en la evolución mineralógica de las arcillas entre las dos unidades presentes en el perfil de Saladillo indica que las mismas tuvieron una evolución diagenética conjunta. En contraste, en los perfiles de Tin Tin y Cerro Bayo (ubicado solo 15 km al sur), no se identificaron I/S en QLC ni en MG, y en cambio si se registró la presencia de esmectita en los niveles inferiores de QLC. La presencia de I/S de tipo R3, compuestos por 85-90% capas de illita junto con caolinita autigénica indica condiciones de diagénesis profunda. La temperatura estimada para la transformación de I/S con ordenamiento tipo R1 a I/S tipo R3 es de 175 ± 5 °C [1], sin embargo en el caso de Saladillo esto implicaría profundidades de soterramiento bastante mayores que las que se deducen del contexto geológico. El estudio textural a escala del SEM demostró disolución de feldespatos, micas y cuarzo detríticos, así como cristalización de illita, I/S y caolinita. Las texturas observadas a escala del TEM indican que la illitización ocurrió principalmente mediante disolución-cristalización. Las fallas activas que convergen en el extremo N del Valle Calchaquí probablemente facilitaron la circulación de fluidos profundos calientes que intensificaron las reacciones diagenéticas [2].

Otro estudio de MG evidencia la importancia de los estudios sedimentológicos y texturales para realizar inferencias paleoclimáticas fiables a partir de los minerales de arcilla. Esta unidad forma parte del Grupo Salta, depositado en un rift intracontinental (cuenca de Salta, NO Argentina), que evolucionó desde el Cretácico inferior al Paleógeno medio. Se estudió la mineralogía de arcillas de los sedimentos aluviales y paleosuelos de esta unidad por DRX y SEM para establecer la conexión entre las variaciones verticales en la mineralogía de arcillas y los cambios paleoclimáticos registrados a nivel global para el Paleógeno. En el sector O de la cuenca MG alcanza 200 m de espesor y presenta numerosos niveles de paleosuelos, vertisoles cálcicos en la base que pasan a inceptisoles y gleysoles en la parte media, culminando con oxisoles en los 35 metros superiores, indicando un aumento gradual en la intensidad de la meteorización química. A su vez, se registró una tendencia general al aumento en la abundancia de caolinita desde la base hacia el techo. Sin embargo, en el perfil de Tin Tin se observaron variaciones significativas en la abundancia de caolinita y en la relación % caolinita/% moscovita (Kln/Ms) que indican variaciones cíclicas en las condiciones paleoclimáticas [3]. Los sedimentos que presentan valores Kln/Ms altos indican episodios hipertérmicos de corta duración ocurridos en sudamérica durante el Paleoceno-Eoceno inferior, que se correlacionan con los episodios de calentamiento que están bien documentados en el hemisferio norte.

Por otra parte se realizó un estudio sedimentológico y mineralógico en siete localidades correspondientes al sector E de la cuenca de Salta, donde MG comprende sedimentos aluviales y lacustres. Los perfiles estudiados comprenden a los sub ambientes: fluvial proximal, medio y transicional, lacustre marginal y lacustre. Estudios palinológicos previos indicaron que los lagos eran de tipo salino-alkalino. En uno de los perfiles de ambiente fluvial proximal se observó un marcado aumento en la abundancia de caolinita de 4 a 90% desde la base hacia el techo de MG. En cambio, en los sedimentos pelíticos de ambiente lacustre marginal como de interior de lago predominan las micas, en algunos casos acompañada por esmectita y la caolinita está ausente. Estos sedimentos gradan a margas y contienen carbonatos y analcima. Estudios a escala del SEM indican que la ausencia de caolinita en los sedimentos lacustres se debe a su disolución en las aguas salobres-alkalinas. Esta interpretación se basa además en el hecho de que la desaparición de la caolinita en los sedimentos de ambiente lacustre marginal coincide con la aparición de analcima que indica aguas con alta relación Na^+/H^+ .

1. Pollastro, R.M., "Considerations and applications of the illite/smectite geothermometer in hydrocarbon-bearing rocks of Miocene to Mississippian age", *Clays and Clay Minerals* 41 (1993), 119.
2. Do Campo, M., Bauluz, B., Nieto, F., del Papa, C., Hongn, F., "SEM and TEM evidences of illite/smectite mixed-layers formed by dissolution-crystallization processes in continental Paleogene sequences in northwestern Argentina", *Clay Minerals* 51 (2016), 723.
3. Do Campo, M., Bauluz, B., del Papa, C., White, T., Yuste, A., Mayayo, M.J., "Evidence of cyclic climatic changes recorded in clay mineral assemblages from a continental Paleocene-Eocene sequence, northwestern Argentina", *Sedimentary Geology* 368 (2018), 44.



Características morfológicas, químicas y estructurales de los minerales del grupo de los asbestos

Leticia Lescano

Universidad Nacional del Sur. Depto. de Geología. CIC-CGAMA.
leticia.lescano@uns.edu.ar

El término asbesto describe a un grupo de silicatos de magnesio hidratados, con características fibrosas y muy flexibles, que presentan propiedades tales como resistencia química, eléctrica y térmica. Se pueden diferenciar dos grupos distintivos de minerales comúnmente referidos como asbestos: serpentina (crisotilo) y anfíboles. Ambos son silicatos, pero sus características mineralógicas y químicas son diferentes.

Los tres minerales del grupo de la serpentina tienen composición química similar $(OH)_3Mg_3[Si_2O_5(OH)]$, pero su estructura es significativamente diferente [1]. Son de tipo laminar 1:1, basado en el empaquetamiento de unidades compuestas por una capa tetraédrica y una octaédrica. Esta última posee una dimensión lateral ($b \approx 9,43 \text{ \AA}$) mayor que la de la capa tetraédrica ($b \approx 9,1 \text{ \AA}$), lo que provoca un desajuste estructural geométrico entre ambas, generando las tres estructuras que diferencian a los polimorfos de la serpentina: lizardita, crisotilo y antigorita [2]. Dentro de estos minerales, solo el crisotilo y algunos anfíboles (tremolita-actinolita, antofilita, riebeckita (crocidolita) y grunerita (amosita)) se consideran asbestos en la mayoría de los países europeos y americanos, inclusive presentan leyes restrictivas para su uso. Las principales agencias del gobierno federal que se ocupan de la regulación del asbesto son la Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) y Protección Ambiental Agencia (EPA). Generalmente, las regulaciones de OSHA se aplican para regular la exposición y exposiciones potenciales al asbesto en el lugar de trabajo ocupacional, mientras que las regulaciones de la EPA se aplican a exposiciones al asbesto en entornos no ocupacionales. Estas agencias establecen niveles regulatorios para la exposición permitida al asbesto [3].

Los múltiples estudios que se han realizado en relación a estos minerales están principalmente relacionados a su morfología y tamaño y a las implicancias que esto genera en la salud humana. Estos factores son los que determinan la penetración de las fibras de amianto en las vías respiratorias, las cuales se acumulan en los pulmones, pudiendo causar cáncer, mesoteliomas o asbestosis [4]. El estudio mineralógico y morfológico de los asbestos es un aspecto esencial para evaluar su riesgo en la salud humana.

En Argentina, los asbestos se encuentran prohibidos según las Resoluciones del Ministerio de Salud N° 845/00 y 823/01 las que prohíben la producción, importación, comercialización y uso de fibras de asbestos variedades anfíboles, crisotilo y productos que las contengan, a partir del 10 de octubre de 2000 y del 1° de enero de 2003 respectivamente [5]. Sin embargo, el crisotilo fue el más utilizado en productos y durante décadas presentó el mayor auge en la industria de asbestos, es decir que cientos de edificios o construcciones en todo el país aún poseen materiales de construcción con estos minerales hoy prohibidos.

En la provincia de Córdoba, las fases asbestiformes se encuentran distribuidas por las distintas fajas de rocas ultrabásicas. Mina La Bélgica, localizada en el Departamento de Calamuchita, fue uno de yacimientos de asbesto-crisotilo más importantes de Argentina, denunciada por amianto en el año 1947 y su explotación a cielo abierto se extendió hasta fines de los años '70. El crisotilo presenta hábito asbestiforme con fibras que superan los 2 cm de largo y que crecen perpendicularmente a las paredes de las fracturas (asbestos *cross-fiber*). En el campo se ha podido observar el disgregamiento *in situ* de las venillas de crisotilo y la volatilidad de las fibras generadas. Se analizaron las fibras del crisotilo de mina La Bélgica, utilizando SEM, para observar su morfología asbestiforme. En la Figura A se reconocen paquetes comprimidos de fibras naturales

de las venillas, elongadas, con sus extremos abiertos donde se puede ver la incipiente separación de las mismas. Por EDS se determinó que cualitativamente la composición de este mineral coincide con la del crisotilo, siendo muy claras las reflexiones de Mg, Si, Fe y O (Figura B). Para una mejor observación de la morfología de las fibras se separaron manualmente, comprobándose que son muy extensas, poco densas y flexibles (Figura C y D). A su vez, durante este proceso, se logra una red de fibras de diferente tamaño donde las más pequeñas miden unos pocos micrones de largo, con una relación largo/ancho superior a 100.

Teniendo en cuenta que la exposición a estos minerales durante la explotación de la mina La Bélgica, fue continua y prolongada para las personas que trabajaron allí durante años y que las fibras de crisotilo en la actualidad se encuentran dispersas en los relaves y escombreras, con posibilidades de dispersarse fácilmente por largas distancias, los resultados obtenidos en un estudio mineralógico y morfológico sirven como un alerta para futuros monitoreos ambientales en los alrededores de la mina y de personas que puedan estar afectadas por enfermedades pulmonares debido a la inhalación de estos minerales.

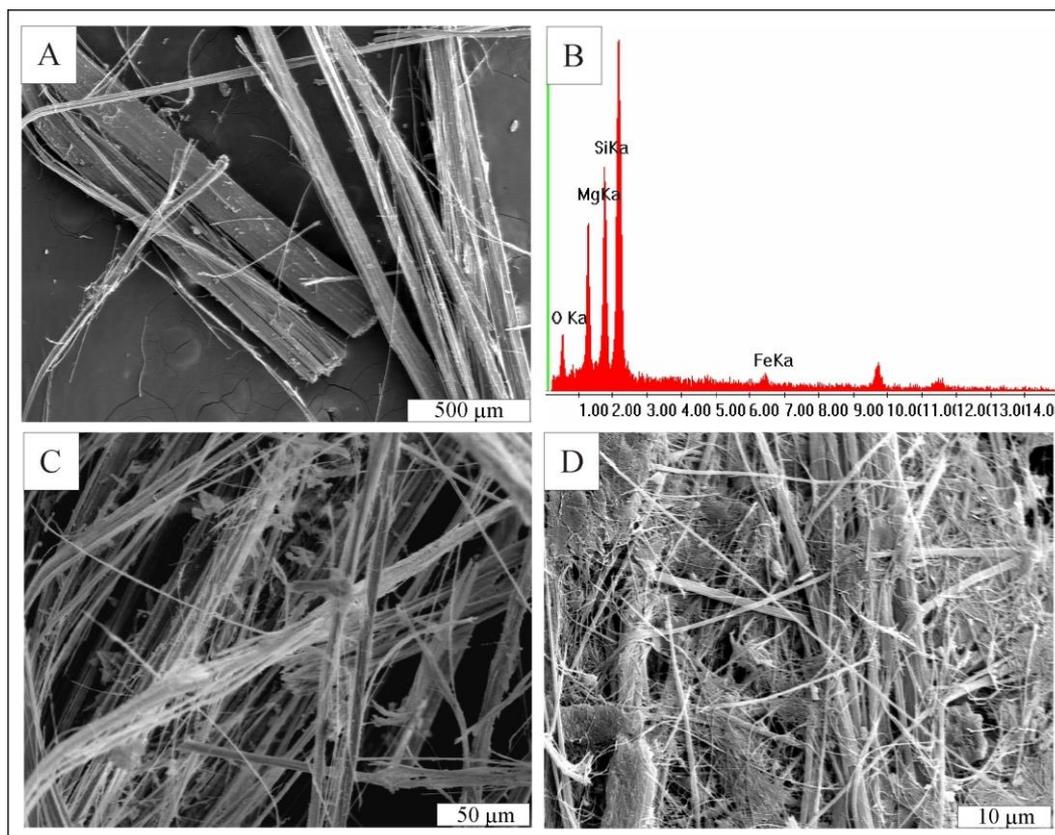


Figura: SEM. A. Paquetes de fibras de las venillas naturales. B. EDS del crisotilo. C. Fibras separadas manualmente, extensas y flexibles. D. Fibras de tamaño variable, aglutinadas.

1. Belluso E., Compagnoni R., Ferraris G., Occurrence of asbestiform minerals in the serpentinites of the Piemonte zone, western Alps. "Giornata di studio in ricordo del Prof. Stefano Zucchetti", Politecnico di Torino, Dip.to Georisorse e Territorio, 12 Maggio (1994), Contribution volume, 57-66. Tipolitografia Edicta, Torino.
2. Wicks F., O'hanley D., Serpentine minerals: structures and petrology. En: Bailey S.W (Ed.). Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas). Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America. (1988) 19: 91-167.
3. OSHA 1992. Occupational exposure to asbestos, tremolite, anthophyllite and actinolite. US. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration. Federal Register. 57: 24310-24331.
4. Battista R., Speltini C., Choren H., Sota J., Carrizo E., 2006. Reciclado de residuos conteniendo asbestos. Transformación de fibras de asbestos por sinterizado en matriz cerámica. Reciclado de residuos de construcción y demolicíon (RCD) y de residuos de procesos (RP). Universidad Tecnológica Nacional, San Rafael, Mendoza. ISBN 950-42-0056-7. Trabajo Inédito. 14 pp.
5. Rodríguez E.J., "Asbestos Banned in Argentina". Int. J. Occup. Environ. Health. 10 (2004), 202-208.



Aplicación de la difracción de rayos-X en estratigrafía y maduración termal: ejemplos en cuencas petroleras de Argentina, Bolivia y Perú

Daniel G. Poiré

Centro de Investigaciones Geológicas (CONICET-UNLP), Diag. 113 n° 275 (esquina 64), 1900 La Plata, Argentina.

poire@cig.museo.unlp.edu.ar

Numerosos análisis por Difracción de Rayos X (DRX) realizados en los últimos 40 años sobre muestras de rocas sedimentarias, han permitido desarrollar una metodología geoestadística aplicable al estudio de sucesiones sedimentarias, su composición semicuantitativa, estratigrafía, y análisis de cuencas sedimentarias petroleras, entre otros puntos de interés. A tal fin se efectúan dos tipos de análisis por DRX, denominados: “Roca Total” y “Arcillas”. Por su parte, para identificar los grados de diagénesis y maduración termal de la materia orgánica, alcanzada por soterramiento en cuencas petroleras, se utiliza la semicuantificación de la cantidad de capas expansivas dentro del interestratificado Illita-Esmectita (IS).

Para obtener cada difractograma se utiliza un difractómetro Panalytical X’Pert PRO, con lámpara de Cu ($k\alpha=1.5403 \text{ \AA}$), operado a 40 kV y 40 mA. La técnica de “Roca Total” consiste en el análisis por DRX de una muestra representativa del total de la roca, molida a polvillo muy fino (malla 230 ASTM), desordenada, la cual es barrida de 4 a 37 2θ . De esta manera se identifican todos aquellos componentes minerales de las rocas sedimentarias, que se encuentren en una proporción mayor al 2-3 %.

Los análisis de la muestra orientada “Arcillas”, se realizan sobre el polvo obtenido del total de la roca, pero llevada previamente a suspensión en agua destilada. Luego se coloca el preparado en un vibrador ultrasónico durante 5 minutos, para que el material muy fino (menor a 40 micrones) quede en suspensión. Después de un tiempo determinado y de acuerdo a la ley de Stokes, se extrae la muestra con pipeta de la sección subsuperficial de la suspensión y se la lleva a un portaobjetos para su secado a temperatura de laboratorio. De esta manera los argilominerales se sedimentan lentamente sobre el mismo, adquiriendo una orientación preferencial según el plano (001). Esta muestra es denominada NATURAL. Para realizar la identificación y semicuantificación de las arcillas, también se realizan dos ensayos más sobre muestras denominadas GLICOLADA (se obtiene exponiendo el preparado NATURAL a los vapores de etilenglicol, durante veinticuatro horas) y la CALCINADA (la NATURAL colocada en estufa, a 550 grados centígrados durante dos horas). Los barridos se realizan de 2 a 32 2θ , 2 a 28 2θ y 2 a 15 2θ , respectivamente, con lo cual se logra identificar todos los argilominerales de las rocas sedimentarias, objeto de este estudio. Una vez interpretados los difractogramas y reconocidos los minerales presentes en cada muestra según normas y procedimientos internacionales, se realiza su análisis semicuantitativo.

A partir de esta semicuantificación, se confecciona una base de datos que permita conocer la distribución vertical de los distintos componentes minerales, tanto en roca total como en sus arcillas, como así también, análisis de la maduración termal de las sedimentitas atravesadas, por ejemplo, en un pozo petrolero o un perfil de afloramiento. De acuerdo a los objetivos de cada investigación, se grafica la distribución en cada caso, de los minerales de la roca total y la de los argilominerales (Fig. 1). Con respecto a los componentes de la roca total, se pueden realizar distintos tipos de gráficos de acuerdo a los resultados. Por ejemplo, como se observa en un caso de afloramiento (Fig. 1), se ha visto conveniente desarrollar los siguientes gráficos de distribución: a) Roca Total (todos los minerales), b) Solo Silicoclástico (Cuarzo-Feldespatos Potásicos-Plagioclasas-Argilominerales), c) Feldespato Potásico vs. Plagioclasas, d) Silicoclástico vs. Carbonatos, y e)

tipo de carbonato. Las arcillas pueden estar representadas en gráficos de distribución similares (Fig. 1), contemplándose los de: f) Arcillas Total, g) Illita vs. Esmectita vs IS, h) Suma de ISmIS vs. Clorita+CS vs. Caolinita, y i) Suma de Illita-Esmectita-IS vs. Suma de Clorita-CS-Caolinita.

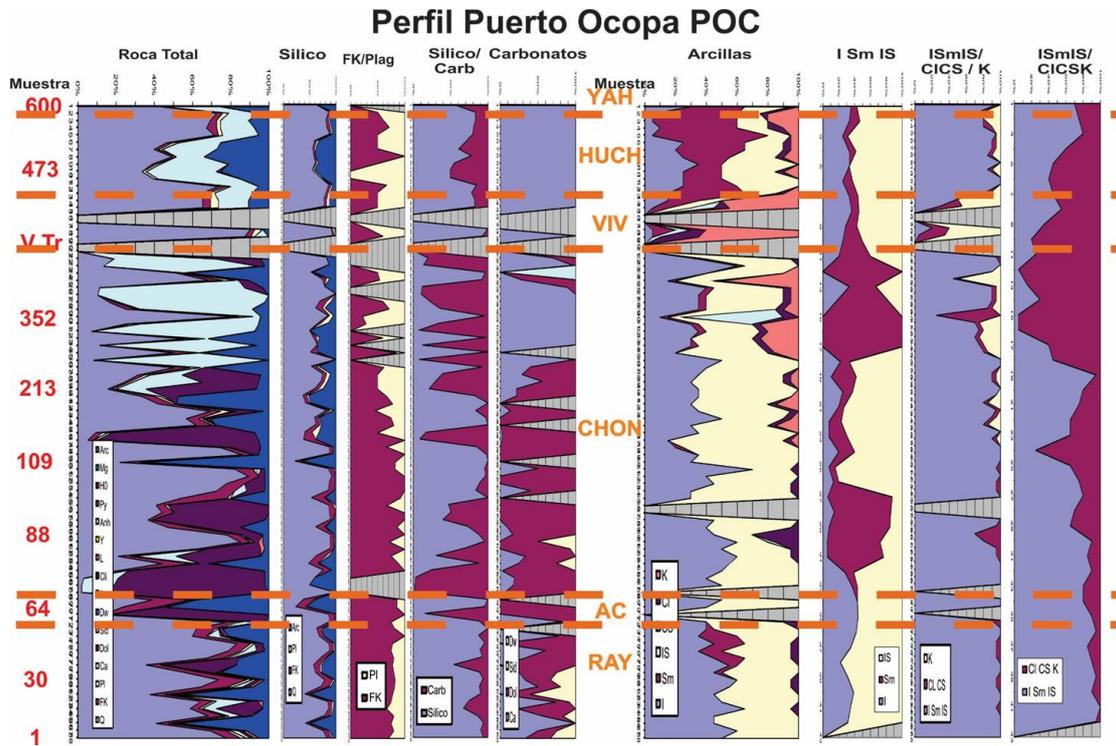


Figura 1: Ejemplo de un gráfico de distribución de la composición mineralógica obtenida por DRX, en un perfil de afloramiento (Perfil POC, Cretácico/Terciario de Perú).

Por otra parte, con el objeto de establecer grados diagenéticos a partir de argilominerales y su relación con la maduración de la materia orgánica y ventana de petróleo, se miden la cantidad de capas expansivas en el interestratificado Illita/Esmectita (IS). El gráfico de distribución evidencia, por ejemplo, que la roca generadora (recuadro de línea punteada amarilla), se ubica en ventana de petróleo dentro de una etapa de Mesodiagénesis Inicial a Tardía (Fig. 2).

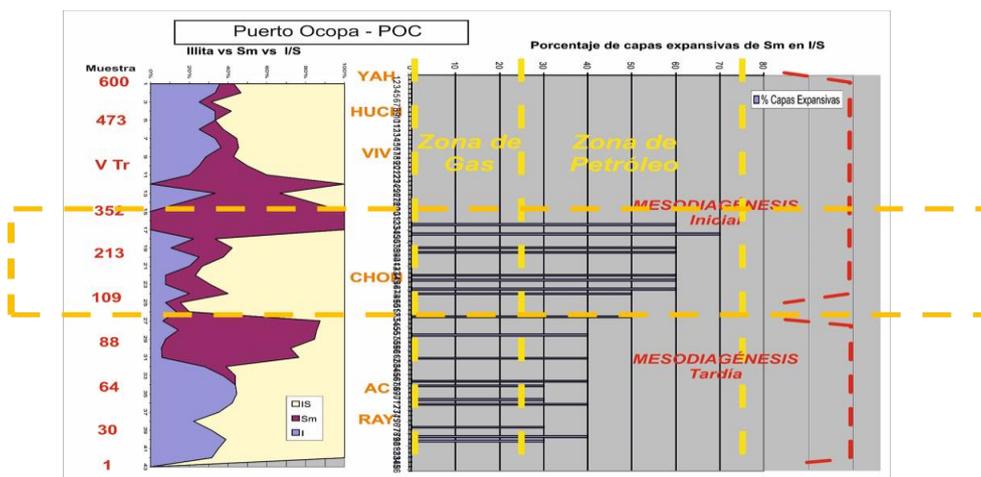


Figura 2: Ejemplo de un gráfico de etapas diagenéticas y maduración de la materia orgánica en relación a la ventana de petróleo, en el mismo perfil sedimentológico.



Geología y cristalografía: crónica de una alianza

Fernando Colombo

*Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (UNC-CONICET)
y Universidad Nacional de Córdoba.*
fosfatos@yahoo.com.ar

En Geología la identificación y caracterización química y estructural de los materiales es crucial en numerosas aplicaciones, ya sea para saber cómo responderán a esfuerzos o interacción con soluciones, para inferir procesos de formación, para evaluar rápidamente la presencia de un elemento químico de interés en el campo, o para comprender mejor la relación entre composición química y estructuras cristalinas (por nombrar sólo algunos ejemplos). A su vez, la Naturaleza aportó varias estructuras que fueron primero estudiadas en minerales y luego se fueron manipulando en laboratorio para desarrollar una amplia variedad de productos de aplicaciones tecnológicas, como son las espinelas, perovskitas, pirocloros y granates.

Ha sido un largo camino desde que en 1779 R. Haüy dedujo que la calcita se parte en romboedros que reflejan su estructura cristalina, hasta los métodos actuales que permiten resolver estructuras de cristales nanométricos. En esta presentación se hará un trayecto revisando la interrelación entre geología y cristalografía, en aplicaciones tan diversas como identificación de minerales (macroscópica y por difracción de rayos X), estimación de su composición química, cuantificación de proporciones de minerales en rocas y sedimentos, análisis químicos de elementos livianos por difracción de rayos X, determinación de la orientación de campos de esfuerzos, cálculos de condiciones de estabilidad para diferentes fases, estimación de velocidades de enfriamiento y reajustes posteriores, y resolución de estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X o electrones.



Herramientas para la caracterización de la mineralogía de rocas de reservorio de hidrocarburos

Maria A. Florida, Alberto Caneiro*, Martín Noya

Y-TEC YPF Tecnología.

* alberto.caneiro@ypftecnologia.com

La Argentina posee la segunda reserva mundial de gas y la cuarta de petróleo en reservorios no-con convencionales.

Estos reservorios se caracterizan por su baja permeabilidad haciendo necesaria la fractura hidráulica para conseguir valores de extracción que los hagan económicamente rentables. Los reservorios no-con convencionales denominados tight poseen una microestructura compuesta por granos de tamaños de decenas de micrones y baja concentración de materia orgánica. Por otro lado los reservorios no-con convencionales denominados shale están compuestos por pequeñas partículas de algunos micrones con un contenido variable de partículas de hasta 65 μm y presentan una alta concentración de materia orgánica que puede llegar al 10%.

Un buen conocimiento de las propiedades mecánicas y petrofísicas de este tipo de rocas es esencial ya que de ellas dependerá su capacidad de generación de hidrocarburos.

Las propiedades mecánicas de las rocas son fuertemente dependientes de su mineralogía siendo ésta uno de los factores condicionantes para la producción/propagación de fracturas que garanticen una extracción eficiente de hidrocarburos. Asimismo, la mineralogía es utilizada para derivar propiedades que son indispensables en el desarrollo de los modelos petrofísicos, como la densidad de grano, el volumen de arcillas, carbono orgánico total, por mencionar algunas de ellas.

Una amplia gama de técnicas experimentales son utilizadas para determinar los tipos de minerales y su concentración en rocas. Algunas de ellas, de carácter in-situ, corresponden a herramientas que recorren el perfil del pozo (perfilaje) y dan información de composición elemental a partir de la cual se reconstruye la mineralogía mediante el uso de algoritmos.

Las técnicas ex-situ se aplican a muestras extraídas de los pozos las cuales pueden pertenecer a coronas o a recortes de perforación. Las primeras son cilindros de 4 pulgadas de diámetro y de longitud variable pudiendo alcanzar los 300 metros, mientras que los recortes de perforación son fragmentos de roca producidos por el trépano con el que se realiza el pozo. Estas técnicas comprenden la difracción de rayos-X de polvos (XRD), la fluorescencia de rayos-X (XRF) y el análisis elemental utilizando espectroscopia EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) en un microscopio electrónico de barrido (SEM).

La técnica más utilizada y confiable para determinar los minerales presentes en la roca es la difracción de rayos-X de polvos. Sin embargo, hay desarrollos recientes que permiten determinar la mineralogía de manera automatizada haciendo uso de un SEM, mediante la adquisición de espectros de rayos-X característicos en áreas seleccionadas de superficies pulidas de la roca. Los espectros se comparan con espectros de una base de datos colectados en idénticas condiciones para llevar a cabo su clasificación. De esta manera es posible realizar mapas mineralógicos en áreas que pueden llegar a algunos mm^2 (Figura 1). Algunas aplicaciones comerciales permiten la deconvolución de espectros con hasta tres minerales distintos, asignando de esta manera más de un mineral por píxel en algunos casos.

Una de las ventajas de los mapeos mineralógicos mediante EDS respecto a XRD es la posibilidad de seleccionar el área de análisis. Esto es importante en rocas que presentan alta heterogeneidad. El análisis EDS proporciona información correspondiente al área de observación mientras que XRD brinda información

promedio. La utilización de algoritmos para la determinación de minerales a partir de espectros EDS conlleva a incertezas principalmente para aquellos minerales que presentan composición similar. Sin embargo, esta técnica presenta ventajas respecto a otras de análisis elemental (XRF, espectroscopia de neutrones) ya que cada espectro proviene de un volumen de muestra menor ($\approx 1 \mu\text{m}^3$) donde la probabilidad de hallar más de un mineral es baja. En cambio, XRF y espectroscopia con neutrones incluyen volúmenes grandes de muestras con mezclas de todos los minerales presentes en la roca estudiada.

Se discutirá esta técnica experimental y se mostrará su aplicación a rocas de reservorio de distinta litología incluyendo roca convencional. Se comparará con información provista por XRD, XRF y espectroscopia de neutrones. La determinación de minerales en áreas seleccionadas mediante EDS es de gran utilidad cuando se necesitan evaluar propiedades mecánicas en pequeñas muestras como son los recortes de perforación. Para ello se utiliza la nanoindentación y su correlación con la mineralogía. Se mostrarán ejemplos de este tipo de ensayos realizados en rocas de distinta litología, que ponen de manifiesto las bondades de trabajar con una metodología de caracterización local, pero con la posibilidad de extender el área de análisis gracias a la posibilidad de realizar adquisiciones automatizadas, de baja supervisión.

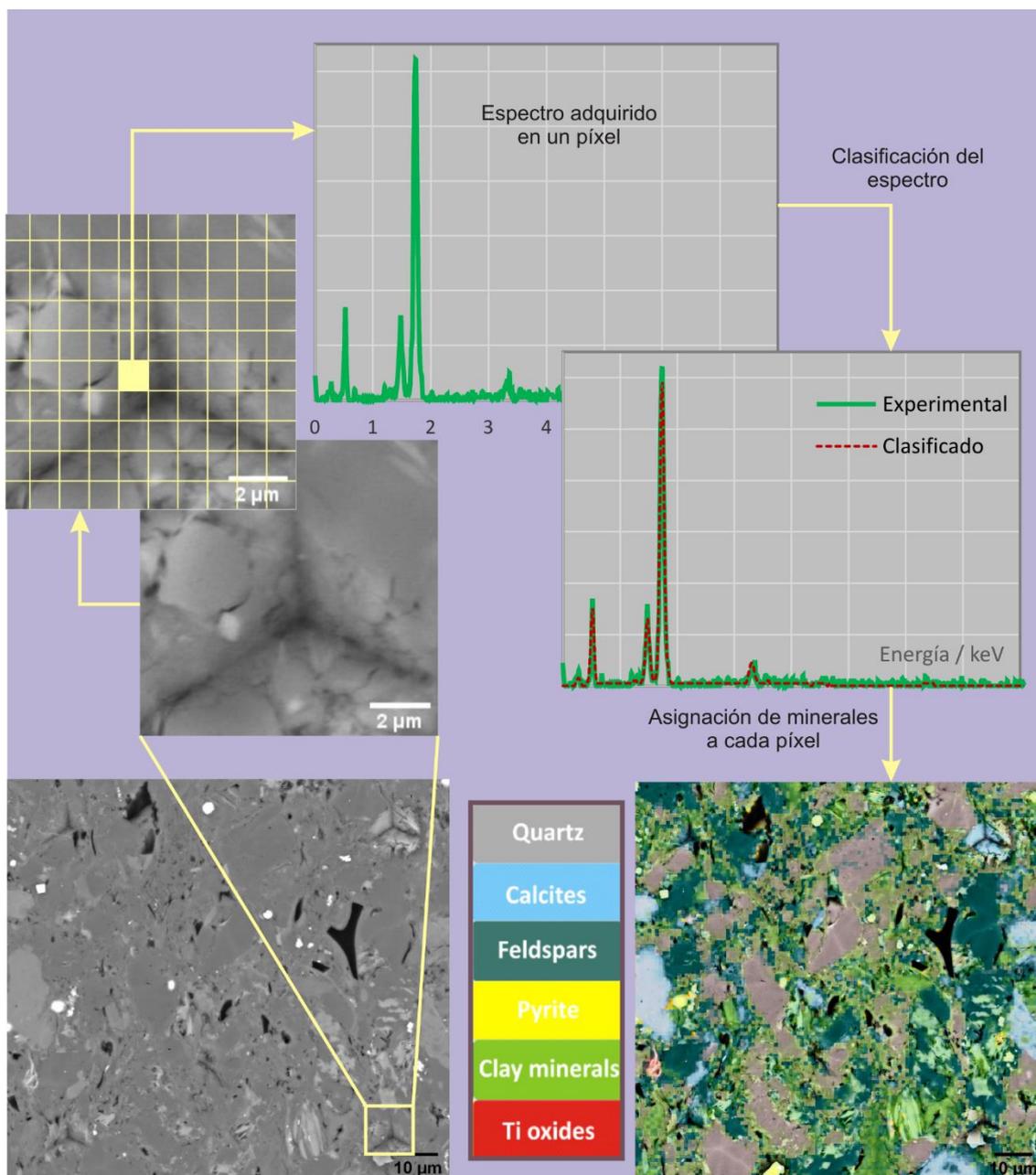
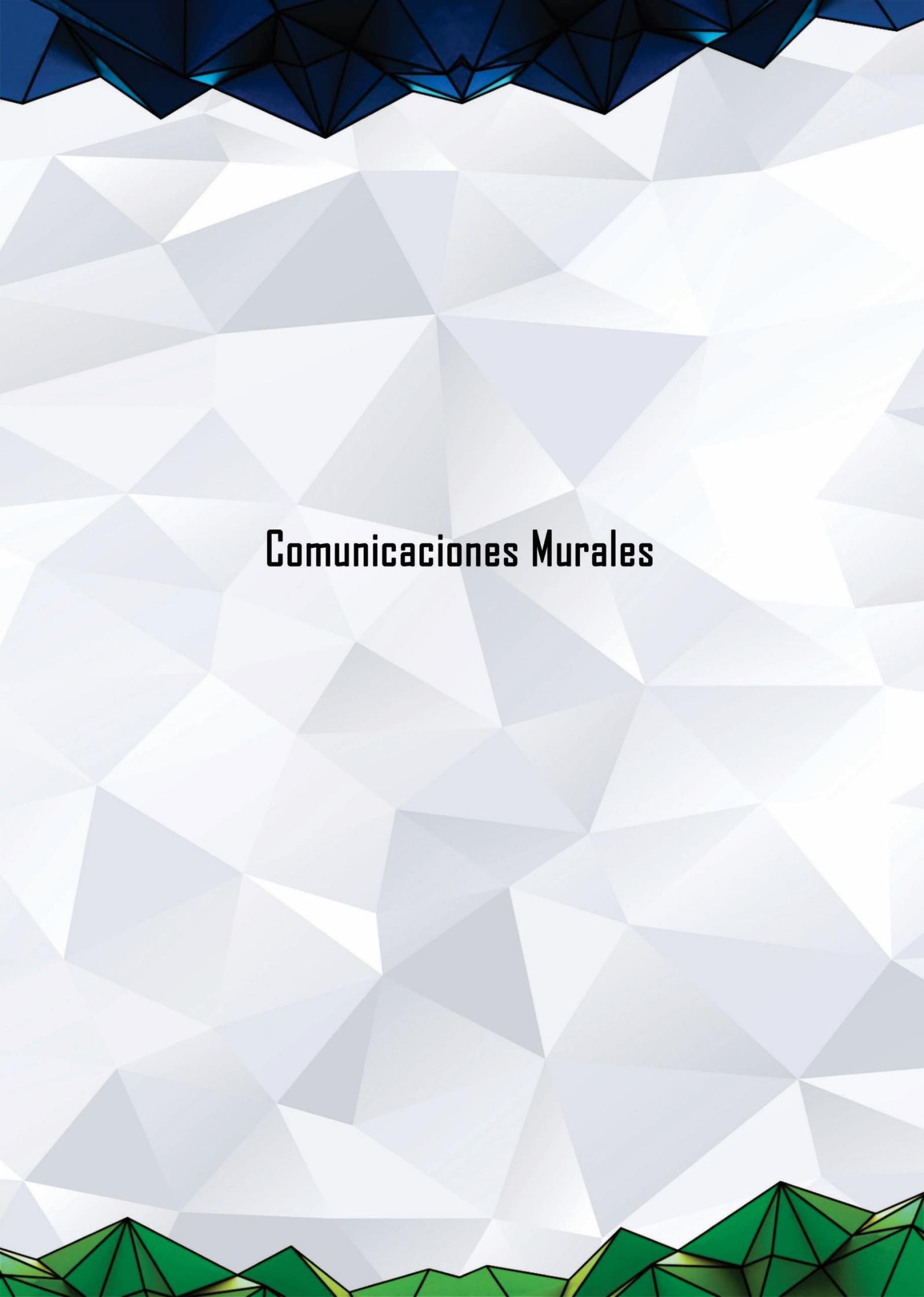
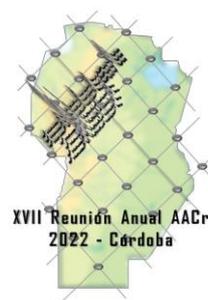
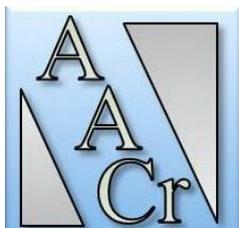


Figura 1: Procedimiento esquemático para el análisis mineralógico automatizado sobre una muestra de roca tipo shale sobre la que se pueden ver algunas improntas realizadas durante los ensayos de nanoindentación.

The background is a low-poly, geometric pattern of triangles in various shades of light blue and white. At the top, there is a dark blue, faceted border that resembles a crystalline or mountain-like structure. At the bottom, there is a green, faceted border with a similar crystalline appearance. The text is centered in the middle of the page.

Comunicaciones Murales



Aplicación de difracción de rayos X al estudio de pigmentos minerales arqueológicos de la llanura Interserrana (Región Pampeana)

Violeta Di Prado¹, Maria S. Conconi^{2,4*}, Agustina Massigoge¹, Alejandra Matarrese³

¹ CONICET-INCUIA, Av. del Valle 5737, Olavarría 7400, Argentina.

² Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 47 y 115, La Plata 1900, Argentina.

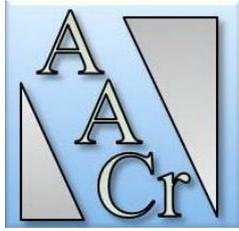
³ Laboratório de Estudos Interdisciplinares em Arqueologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário Reitor João David Ferreira Lima, s/nº, Florianópolis 88040-970, Brasil.

⁴ Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica CETMIC (CIC-CONICET- UNLP)
Cno. Centenario y 506 M.B.Gonnet, 1897, Argentina

* msconconi@cetmic.unlp.edu.ar

Las sociedades indígenas pampeanas utilizaron pigmentos minerales en actividades cotidianas y ceremoniales, desde la transición Pleistoceno-Holoceno hasta momentos del contacto hispano-indígena. Encontramos evidencia de ello en pinturas rupestres, en coberturas aplicadas en piezas de alfarería, como residuos en artefactos de molienda y como depósitos sobre restos óseos humanos, pero fundamentalmente en forma de fragmentos de rocas, que pudieron ser parte del descarte o almacenaje de materias primas colorantes en lugares de ocupación con evidencias de actividades diversas. Con el fin de indagar acerca de los lugares de procedencia de estas materias primas y las estrategias de aprovisionamiento empleadas por las sociedades indígenas, los arqueólogos estudian su composición. Una vía de abordaje generalizada consiste en la aplicación de Difracción de Rayos X (DRX), que permite caracterizar la fracción inorgánica de estos materiales. Estudios composicionales previos mediante DRX sobre pigmentos arqueológicos de la región pampeana [1, 2, 3], han informado la presencia/ausencia de minerales cristalinos o datos semi-cuantitativos. Esto ha dificultado la comparación con información composicional de fuentes potenciales de aprovisionamiento disponible en trabajos geológicos. En esta contribución se presentan los resultados de la aplicación de DRX y Espectroscopia de fluorescencia acoplada a un microscopio electrónico de barrido (EDS-MEB) en pigmentos minerales recuperados en cinco sitios arqueológicos de la llanura Interserrana de la región pampeana. Los resultados composicionales, obtenidos mediante DRX, fueron cuantificados mediante el Método Rietveld y correlacionados con la información elemental resultante de la aplicación de EDS-MEB. Los componentes cromóforos son mayoritariamente óxidos e hidróxidos de hierro acompañados por minerales del grupo de las arcillas. La combinación de ambas técnicas y la cuantificación de los resultados obtenidos por DRX representan un avance metodológico y empírico que contribuye a la conformación de un *corpus* robusto de información composicional de pigmentos arqueológicos que, en el futuro, permitirá realizar comparaciones más ajustadas para inferir áreas potenciales de procedencia.

1. Porto López, J. M., Mazzanti, D. L., “La Arqueometría en Argentina y Latinoamérica”, 2010, Editorial de la Facultad de Filosofía y Humanidades, Córdoba.
2. Matarrese, A., Di Prado, V., Poirè, D. G., “Petrologic analysis of mineral pigments from hunter-gatherer archaeological contexts (Southeastern Pampean region, Argentina)”, *Quaternary International* 245 (2011), 2.
3. Frère, M. M., González, M. I., Di Lello, C., Polla, G., Freire, E., Halac, E. B., Reinoso, M. Custo, G., Ortiz, M., “Empleo de colorantes en coberturas de fragmentos de alfarería del río Salado bonaerense”, *Intersecciones en Antropología* 3 (2016), 45.



(Al,Si) ordering of K-feldspar from the Yatasto-San Bernardo Li-bearing pegmatite, Argentina

Julio Oyarzábal^{1*}, Manuela A. Mazzitelli¹

¹ *Instituto de Ciencias Polares, Ambiente y Recursos Naturales, UNTDF. Ushuaia, Argentina.*

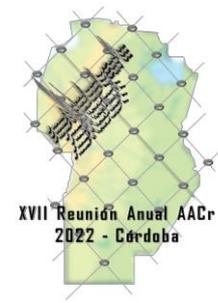
* joyarzabal@untdf.edu.ar

Yatasto-San Bernardo deposit comprises a rare element class, complex type and spodumene subtype pegmatite located at 32° 42' 24'' S and 65° 42' 44'' W, in the northern of the San Luis range, northwestern Argentina. The body has N25-35°E strike and 45-60°NW dip, it is tabular, with 260 m in length and 14 m as maximum thickness. In a cross section, the pegmatite displays a complex and asymmetric internal structure, with the following units: border zone (Ab-Qz-Ms±Tur-Grt-Ap), wall zone (Qz-Mcc-Ms-Ab-Brl±Srl-Elb-Ap-Grt), outer intermediate zone (Mcc-Qz-Ms±Ap), inner intermediate zone (Qz-Spd-Lpd-Amb±Elb-Ap) and core (Qz). Tabular replacement units of saccharoidal albite and several smaller replacement-filling units have been recognized [1].

In K-feldspar-bearing pegmatites, departures from the fully ordered state are petrologically informative and provide valuable information about the physico-chemical conditions during the pegmatite consolidation process. K-feldspar (KAlSi₃O₈) structure is characterized by having rings of four tetrahedra, all interconnected via the apices so as to form a three-dimensional framework, with the K atoms located in the interstices. Each tetrahedra are centered either by Si or by Al, according to a distribution which is disordered in the ideal case of high sanidine and totally ordered in the opposite case of ideal low microcline. In the former, Si and Al are randomly distributed over two nonequivalent tetrahedral sites: T₁ and T₂, which alternate within the four-membered ring, each tetrahedra having the theoretical occupancy. In the latter, the Al atom occupies exclusively and entirely one tetrahedral site: T₁O, and Si occupies the remaining three sites: T₂O, T₁m and T₂m. Intermediate conditions are common, and indeed, this is the case of orthoclase, which contains domains of the ordered and disordered extreme phases. Each different phase can be detected by XRD. Different methodologies based on relations among lattice parameters and selected diffraction-peak positions were used for calculating the Al content (t_n) in individual tetrahedral sites (T_n). The triclinicity index (Δ) was calculated following several equations, with differences <6%. The (Al,Si) distribution was determined: a) on the basis of $b-c^*$ and $\gamma^*-\alpha^*$, and b) using selected diffraction-peak positions. The Δ and (Al,Si) order values show that all K-feldspar samples studied present high ordered (Al,Si) distribution, triclinic symmetry and therefore the predominant structural state is low microcline. The resolution of these parameters by means of different variables exhibit similar results in each one of the studied samples. The $b-c^*$, $\gamma^*-\alpha^*$, $2\theta_{(060)}-2\theta_{(-204)}$ and $\Delta 2\theta_{(130)}-2\theta_{(-201)}$ diagrams show full ordering, with Σt_1 values from 0.922 to 1.000.

The most sensitive parameter for determining (Al,Si) distribution are the translation distances along the [110] and [1-10] directions. In monoclinic feldspars, for which $t_{10} = t_{1m}$ and $t_{20} = t_{2m}$, [110] and [1-10] paths through the structure contain equal amounts of Al, but if the structure becomes fully ordered, $t_{10} = 1.0$ and all the Al is concentrated along [110] and none of it along [1-10]; then $\Delta tr = tr[110] - tr[1-10] \neq 0$. Δtr values obtained for K-feldspar from Yatasto-San Bernardo pegmatite range from 0.845 to 0.997.

1. J. Oyarzábal, S. Cadile, "Geology, geochemistry and petrogenesis of the Yatasto-San Bernardo Li-bearing pegmatite, Argentina", *Applied Mineralogy* 2 (2004), 793.



Análisis multiproxy de minerales arcillosos como indicadores de la evolución paleoambiental y postdeposicional en una sucesión sedimentaria clástica

Cecilia A. Wunderlin^{1*}, Gilda Collo^{1,2}, Miguel Ezpeleta¹, Virginia V. Reinoso Carbonell³, Julieta C. Nóbile¹, Patricia L. Ciccio^{4,5}, Sonia Faudone⁶

¹ *Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra, (CONICET-UNC), Córdoba, Argentina.*

² *Dpto. de Geografía. Facultad de Filosofía y Humanidades. Universidad Nacional de Córdoba. Pabellón Casa Verde, 1° Piso, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.*

³ *Centro Regional de Investigaciones Científicas y Transferencia Tecnológica de La Rioja, (CONICET-UNC), La Rioja, Argentina.*

⁴ *Instituto de Geociencias Básicas, Aplicadas y Ambientales de Buenos Aires, (CONICET-UBA). Argentina.*

⁵ *Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Ciencias Geológicas, (UBA), Argentina.*

⁶ *Centro de Excelencia en Productos y Procesos Córdoba, Pabellón CEPROCOR, Santa María de Punilla (X5164), Córdoba, Argentina.*

* wunderlin.cecilia.a@gmail.com

Se presenta un estudio multiproxy que integra análisis de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microanálisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X en minerales arcillosos y modelos termocronológicos (mediante trazas de fisión y (U-Th)/He en apatitas) para una sección sedimentaria del Cretácico-Cenozoico estudiada en las quebradas La Flecha y La Troya Sur, ubicada en la Precordillera Argentina. La caracterización de las asociaciones de minerales arcillosos (a partir de su estructura, textura y composición), incluida la discriminación de las fases detríticas y autigénicas con base en la historia térmica modelada, permite hacer inferencias sobre las condiciones paleoclimáticas y paleoambientales, así como sobre la historia post-sedimentaria de estos depocentros sedimentarios clásticos de antepaís. Los Análisis mineralógicos en las Fms. Ciénaga del Río Huaco, Puesto La Flecha, Vallecito, Vinchina y Zapallar, muestran la presencia de illitas, esmectitas, interestratificados illita/esmectita (I/S tipo R0 y R1), corrensita esporádica y cantidades subordinadas de clorita y caolinita, entre otras fases no arcillosas, como analcima y heulandita. La illita y la clorita se interpretan como fases detríticas, que reflejan la composición del área fuente. La esmectita, I/S R0 y R1, y la corrensita se interpretan como fases autigénicas desarrolladas en la matriz o como relleno masivo de poros. Los análisis composicionales permiten caracterizar a las esmectitas como di- y trioctaédricas ricas en Mg, y se interpretan como un producto asociado a dos controles principales: (1) del material original (material volcánico-clástico y silicatos de magnesio) y (2) de la composición primaria de los fluidos porosos asociados con los sistemas lacustres alcalinos. Estas esmectitas son precursoras de fases diagenéticas progradadas desarrolladas bajo un régimen térmico bajo (< 120 °C). Los I/S se formaron a partir de esmectitas de Mg-dioctaédricas principalmente dentro de la matriz, con un aumento del % de illita en R0 y R1 con la profundidad, y la corrensita se formó a partir de esmectitas de Mg trioctaédricas principalmente como rellenos masivos de poros. Las conclusiones obtenidas a partir de estos datos refuerzan que, en algunos casos, las fases autígenas asociadas a la mesogénesis (e.g. la corrensita) permitirían realizar inferencias sobre el material autígeno precursor y, por tanto, sobre algunas condiciones paleoambientales. Esto, a su vez, subyace a la importancia de realizar análisis detallados de conjuntos de minerales arcillosos en las reconstrucciones de la historia sedimentaria y post-sedimentaria de cuencas cercanas a áreas con tectonismo activo, como las cuencas de antepaís.



Caracterización estructural de feldespatos potásico de algunas pegmatitas de la localidad Libertador General San Martín, provincia de San Luis

A. Martínez¹, T. Montenegro^{1,2*}

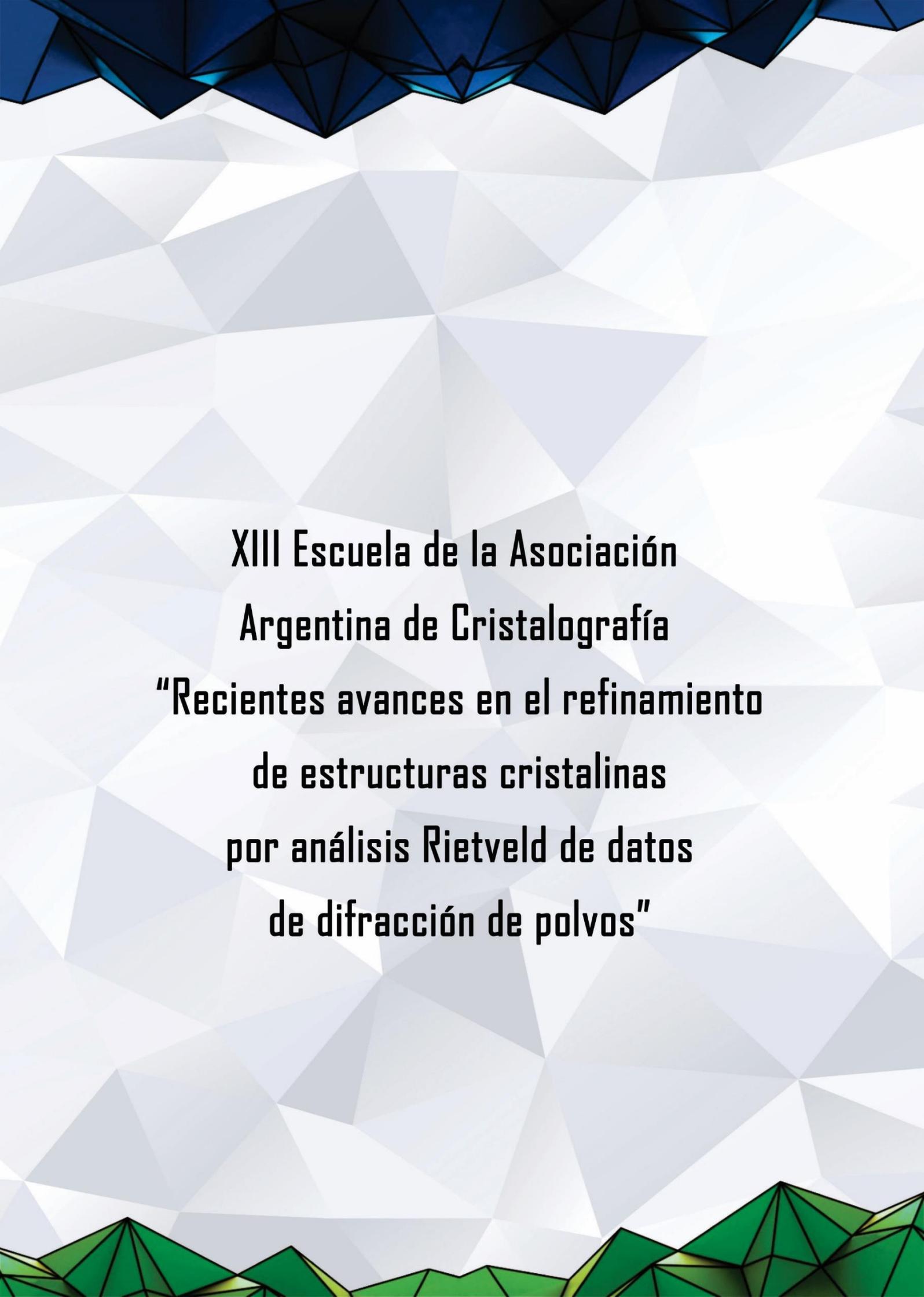
¹ Departamento de Cs. Geológicas, FCEN-UBA, Ciudad Universitaria Pabellón 1, Buenos Aires, Argentina.

² IGEBA- CONICET.

* teref_montenegro@hotmail.com

Con el objetivo de obtener información petrológica y de las condiciones fisicoquímicas imperantes durante los procesos de consolidación de algunas pegmatitas ubicadas al SO de la localidad Lib. Gral. San Martín en la provincia de San Luis, se analizaron 10 muestras de feldespatos potásico (FK) mediante difracción de rayos X (DRX). Se recolectaron muestras del mineral de la parte intermedia de algunas pegmatitas, posteriormente, bajo lupa estereoscópica, se seleccionaron pequeños trozos de cristales libres de impurezas que fueron molidos a malla 200 μ en mortero de ágata. Los análisis de DRX fueron realizados con un difractómetro PANalytical, modelo X'Pert PRO con lámpara de Cu ($k\alpha=1.5403 \text{ \AA}$) que operó a 40 mA y 40 kV en el Centro de Investigaciones Geológicas (La Plata). Se escanearon los ángulos 2θ con un rango de lectura comprendido entre 2° a 55° con una velocidad de barrido de $0,04^\circ/\text{seg}$ y una velocidad de adquisición de datos de 0,5 seg. Con los valores obtenidos del difractograma y utilizando el programa CelRef V3 [1] se calcularon los espacios interplanares d y se indexaron los picos de difracción según la ficha 19-926 JCPDS [2] correspondiente a microclino máximo, para así obtener los parámetros de celda. Los valores obtenidos para las dimensiones de celda indican que, en general, las muestras analizadas se aproximan al extremo de microclino bajo. Los valores de triclinicidad, que reflejan el rango de desdoblamiento entre d_{131} y d_{1-31} expresado en términos de 2θ ($^\circ$), varían entre 0.91 a 1.66. Los valores obtenidos para la distribución de Al-Si en los sitios tetraédricos demuestran que todos los feldespatos analizados poseen simetría triclinica. En general, todos los FK estudiados exhiben un alto grado de ordenamiento de Al-Si en los sitios tetraédricos, por ende, el estado estructural corresponde a microclino máximo. Un alto grado de ordenamiento sugiere condiciones de enfriamiento lento. Algunas evidencias texturales tales como el tamaño y la forma de los cristales apoyarían esta hipótesis. El contenido de Al en los sitios tetraédricos como indicador del estado estructural de cada fase toma valores cercanos a la unidad. La resolución de este parámetro mediante diferentes variables arroja valores similares para cada una de las muestras estudiadas.

1. Laugier, J., Bochu, B., "CELREF – Programme d'affinement des paramètres de maille à partir d'un diagramme de poudre développé au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique", (2003) Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG) Domaine Universitaire BP 46, 38402, St. Marin d'Hères.
2. Bayliss, P., Erd, D.C., Mross, M.E., Sabina, A.P., Smith, D.K., "Mineral powder diffraction file", (1993). Compiled for the Joint Committee on Powder Diffraction Standard. Mrose, M.E., Ed., 1396 p. Pasadena, USA.



**XIII Escuela de la Asociación
Argentina de Cristalografía
"Recientes avances en el refinamiento
de estructuras cristalinas
por análisis Rietveld de datos
de difracción de polvos"**

XIII Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía

“Recientes avances en el refinamiento de estructuras cristalinas por análisis Rietveld de datos de difracción de polvos”

7 al 18 de noviembre de 2022.

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.

Ciudad Universitaria. Córdoba, Argentina.

40 horas.

Modalidad presencial.

Director

Prof. Dr. Raúl E. Carbonio. FCQ (UNC). INFIQC-CONICET

Docentes

Prof. Dr. Raúl E. Carbonio. FCQ (UNC). INFIQC-CONICET

Dra. Valeria C. Fuertes. FCQ (UNC). INFIQC-CONICET

Dr. Juan M. De Paoli. FCQ (UNC). INFIQC-CONICET

Dra. Diana M. Arciniegas Jaimes. FCQ (UNC)

Lic. Alejandro D. Menzaque. FCQ (UNC). INFIQC-CONICET

Ing. Qco. Jhoan F. Téllez Bernal. FCQ (UNC). INFIQC-CONICET

Objetivos

Impartir conocimientos básicos y avanzados sobre difracción de rayos X y de neutrones de polvos.

Profundizar en los últimos avances informados sobre refinamiento y resolución de estructuras cristalinas.

Entrenar al alumno en el uso de programas de computación para el refinamiento y resolución de estructuras cristalinas mediante análisis Rietveld de datos de difracción de polvos.

Poner en conocimiento el estado del arte de las grandes facilidades: Sincrotrón de Brasil (SIRIUS) y Reactor Nuclear para Investigación de Argentina (RA-10).

Programa

Clases teóricas

Teórico I. Difracción de rayos X.

A cargo del Prof. Dr. Raúl E. Carbonio.

Celda Unidad y sistemas cristalinos. Elementos de simetría. Simetría puntual y grupos puntuales. Simetría espacial y grupos espaciales. Elementos de simetría espacial: centrados de red, ejes tornillo y planos de deslizamiento. Redes de Bravais. Planos cristalinos. Índices de Miller. Espaciamiento interplanar. Ausencias sistemáticas. Multiplicidades. Contenido de la celda unidad y densidad. Cristales y la difracción de rayos X. Ecuación de Bragg. Difracción de rayos X de polvos. Intensidad de los picos de difracción. Dispersión de rayos X por electrones y átomos. Dispersión por una red de átomos regularmente espaciada. Dispersión por un cristal. Ecuación de intensidades. Factores de polarización, de velocidad y de Lorentz, de temperatura isotrópicos y anisotrópicos, de dispersión atómico, de estructura, de multiplicidad y de absorción.

Teórico II. Grupos puntuales.

A cargo de la Dra. Valeria C. Fuertes.

Grupos puntuales. Operaciones de simetría puntual. Notación internacional y de Schoenflies. Representación de grupos puntuales. Ejemplos de simetría puntual en moléculas: posiciones generales y espaciales. Grupos centrosimétricos y no centrosimétricos. Los 32 grupos puntuales cristalográficos.

Teórico III. Grupos espaciales.

A cargo del Prof. Dr. Raúl E. Carbonio.

Grupos espaciales y estructura cristalina. Grupos simórficos y no-simórficos. Algunos ejemplos de grupos espaciales. Uso de las Tablas Internacionales de Cristalografía. Grupos espaciales y estructuras cristalinas. Ejemplos: estructuras de perovskita ($Pm\bar{3}m$), rutilo ($P4_2/mnm$) y sal de roca ($Fm\bar{3}m$).

Teórico IV. Difracción de rayos X por radiación Síncrotron (DRX-RS) y Difracción de Neutrones (DN).

A cargo del Dr. Juan M. De Paoli y la Dra. Diana M. Arciniegas Jaimes.

Radiación Síncrotron: Conceptos básicos. Fundamentos teóricos. Propiedades. Fuentes de producción de RS. Dispositivos y componentes técnicos. Comparación con fuentes convencionales (tubos de rayos X). Aplicaciones generales. Anillos por el mundo. Nuevas aplicaciones de la DRX-RS en la Ciencia de Materiales.

Neutrones: Conceptos básicos. Comparación, diferencias y ventajas de la DN con la DRX de polvos. Aplicaciones generales. Uso de la DN de polvos para la caracterización de nuevos materiales Inorgánicos.

Teórico V. Instrumentación.

A cargo del Lic. Alejandro D. Menzaque.

Rayos X: Producción de los rayos X (RX). Espectro de emisión de un tubo de RX. La radiación característica. Absorción de RX: filtros de corte. Filtros para producción de radiación monocromática. Filtro de radiación fluorescente: monocromador de grafito. Detectores de RX. Geometría de Bragg-Brentano. *Slits* de divergencia y de recepción. *Slit Soller*. Errores de corrimiento del cero y de la muestra. Preparación de muestras. Minimización de la orientación preferencial. Portamuestras comunes y de *background* cero. Adquisición de datos de difracción de RX de polvos en difractómetros convencionales y en grandes instalaciones (RS).

Neutrones: Fuentes de producción de neutrones. Reactores nucleares y fuentes de espalación. Ejemplos de dichas fuentes (ILL y PSI). Monocromatización del haz de neutrones. Portamuestras. Detectores. Adquisición de datos de difracción de neutrones de polvos. Grandes instalaciones donde realizar medias de DN. Fuente de neutrones para investigación en Argentina (LAHN).

Teórico VI. Refinamiento de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de polvos: Análisis Rietveld.

A cargo del Prof. Dr. Raúl E. Carbonio.

Orígenes del método. Funciones analíticas para la reproducción de los picos de difracción. Parámetros refinables. Factores R. Estrategias de refinamiento. Precisión y exactitud de los resultados obtenidos. Programa FULLPROF. Refinamientos sin modelo o "*profile matching mode*". Obtención de los parámetros de celda refinados. Factor de forma para neutrones. Factor de forma magnético. Refinamientos de estructuras cristalinas con el programa FULLPROF. Refinamiento de estructuras cristalinas con difracción de rayos X y de neutrones de polvos. Comparación de ambas técnicas. Ejemplos de refinamiento de estructuras magnéticas.

Recientes avances sobre refinamiento de estructuras cristalinas y magnéticas. Ejemplos del grupo de investigación de nuevos materiales inorgánicos: refinamiento de ocupaciones y vacancias de oxígeno. Refinamiento de desorden antisitio en perovskitas. Refinamiento de grado de inversión en espinelas. Obtención de la fórmula cristalográfica. Estructuras magnéticas en perovskitas.

Seminarios especiales

1) Difracción de rayos X por radiación Síncrotron: Proyecto SIRIUS.

Conferencia invitada a cargo del **Dr. Harry Westfahl Jr.**, director científico del Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS, Campinas, Brasil).

2) Difracción de Neutrones: Proyecto Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones.

Conferencia invitada a cargo del **Dr. Miguel Vicente Álvarez**, responsable científico del difractómetro del Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones (LAHN, RA-10).

Clases prácticas

Destinadas a entrenar a los alumnos tanto en el uso de las bases de datos, PDF (*Powder Diffraction Files*) e ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), como en la utilización de programas de autoindexado (TREOR90) y de refinamiento de estructuras cristalinas (FULLPROF) a partir de datos de DRX de polvos.

Divididas en:

- i) clases guiadas, dictadas por los docentes del curso para que los alumnos puedan realizar los refinamientos en paralelo.
- ii) trabajos prácticos, donde los refinamientos son realizados por los propios alumnos.

Clase Guiada I. Análisis Rietveld de datos de DRX de polvos de muestras monofásicas.

Prof. Dr. Raúl E. Carbonio y colaboradores.

Clase Guiada II. Análisis Rietveld de datos de DRX de polvos de muestras bifásicas.

Dra. Valeria C. Fuertes y colaboradores.

Clase Guiada III. Análisis Rietveld de datos de DN de polvos de muestras magnéticas.

Dra. Diana M. Arciniegas Jaimes y colaboradores.

Clase Guiada IV. Representación gráfica y análisis de las estructuras cristalinas refinadas.

Dr. Juan M. De Paoli y colaboradores.

Trabajo Práctico I. Análisis Rietveld de datos de DRX de polvos de muestras monofásicas.

A cargo del Ing. Qco. Jhoan F. Téllez Bernal y colaboradores.

Trabajo Práctico II. Análisis Rietveld de datos de DRX de polvos de muestras bifásicas.

A cargo del Lic. Alejandro D. Menzaque y colaboradores.

Trabajo Práctico III. Análisis Rietveld de datos de DN de polvos de muestras magnéticas.

A cargo de la Dra. Diana M. Arciniegas Jaimes y colaboradores.

Trabajo Práctico IV. Análisis Rietveld de datos de DRX de polvos de sistemas varios.

A cargo del Prof. Dr. Raúl E. Carbonio y colaboradores.

Trabajo Práctico V. Análisis de las estructuras cristalinas refinadas y Conclusiones Generales.

A cargo del Prof. Dr. Raúl E. Carbonio y colaboradores.



Índice de autores

Autor	Contribuciones
-------	----------------

A

Abuin, G. C.	O3
Achával, P. I.	M34
Aguilar, C. F.	O10
Aguirre Varela, G. A.	M34
Albores, P.	O12
Alday, J.	M7
Al-Hamdany, N.	O13
Almandoz, M. C.	M22
Alonso, P. R.	M31
Alvarez Manso, M. A.	M23
Álvarez, C. E.	O20, M8
Álvarez, M. V.	O14
Antelo, G. T.	P2
Apra, M. S.	M12
Ararat, C.	M36
Araya-Sibaja, A. M.	M2
Ares, A. E.	M31
Arraga, R.	M36
Aurelio, G.	M28
Avalos, M.	O13
Ávila, E. E.	O22
Ayala, A. P.	P6, M3, M6
Azcárate, J. C.	M15

B

Bajales Luna, N.	O6
Barbero, B. P.	O15, M30
Barbini, A.	M36
Battocchio, G.	P2
Benatti, E. A.	O13
Bercoff, P. G.	M12, M25
Bernardo, E.	M23
Bernaus, M.	M9
Bernini, M. C.	O15
Bia, G. L.	O21, M24
Blanco, M. C.	O21, M24
Bolmaro, R. E.	O13
Bonnenfant, C.	O12
Bonomi, H. H.	P2
Borda, L. G.	O21
Borgnino, L.	O21, M24
Bortolluzzi, A. J.	M2

Botta, P. M.	M25
Brokmeier, H. -G.	O13
Brondino, C. D.	SP1
Bubani, F.	M39

C

Calvo, N. L.	M01, M4
Campos, C. E. M.	M2
Caneiro, A.	TP5
Caon, T.	M2
Carbonio, R. E.	P1, O16, M32
Carrizo, M. E.	SP5, M9
Castrillón, J. A.	M25
Chavas, L. M. G.	P2
Ciccioli, P. L.	TM3
Clérac, R.	O12
Collo, G.	TM3
Colombo, F.	TP4
Conconi, M. S.	M26, TM1
Condó, A. M.	M35
Conforte, V.	P2
Corvalán Moya, C.	M36
Costa, W. S.	P6
Costabel, M.	M8
Cristóbal, A. A.	M25
Cuestas, E.	M20
Cuffini, S. L.	M2
Cukiernik, F. D.	O12, M5

D

de Biasi, E.	P5
De Paoli, J. M.	M37
De Vicentis, N. S.	O13
Defelipe, L. A.	P2
Di Prado, V.	TM1
Di Prinzio, C. L.	M34
Di Salvo, F.	SP2, O9, O11
Do Campo, M.	TP1
Drincovich, M. F.	M8
Druetta, E.	M35

E

Echeverría, G. A.	M17, M18, M19
Elsayed, H.	M23
Erben, M. F.	M16, M18, M19
Esquivel, M. R.	M27
Ezpeleta, M.	TM3

F

Fabietti, L. M.	M35
Fabris, F.	P5
Fandaruff, C.	O1, M2
Fandiño, O. E.	M6
Fantini, M. C. de A.	M33
Faudone, S. N.	M3, M6, TM3
Fernandez-Diaz, M. T.	P4
Ferreyra Martínez, E. N.	M9
Florida, M. A.	TP5
Fonseca, J. C.	P6
Foray, S. G.	M3
Foscaldi, S.	P2
Franco, D. G.	M28
Franco, M.	M21
Franco, V. G.	O20
Frechero, M.	M38
Freire Espeleta, E.	M4
Fuertes, M. C.	O17
Fuertes, V. C.	O6, O20, M37

G

Gaillardou, M. E.	M5
Galante, D.	P3
Galvez, C. E.	M10
García, M. G.	O21, M24
Gardey Merino, M. C.	M29
Gastien, R.	M39
Geuna, G.	M28
Gil, D. M.	M10, M16, M17
Godoy, A. A.	O9
Goldbaum, F. A.	P2
Gomez Barroso, A.	O10
Gómez C., J. A.	M18, M19
Gomez, G. E.	O19, M22
Gómez-Largo, P. M.	M30
González Fuster, M. R.	SP6
González Lebrero, M.	M7
González, M. M.	M13
Granja, L. P.	O17
Gutierrez, E. L.	O9

H

Haberkorn, F.	M8
Hodak, J.	O11
Huck Iriart, C.	O1, M7
Hüdig, M.	M8

I

Ibañez, E. R.	M31
---------------	-----

J

Jiménez, C.	O14
-------------	-----

K

Kaufman, T. S.	M1
Klaus, M.	O14
Klinke, S.	P2, O20
Knope, K.	M22
Kofukuda, L. M.	P3

L

Lagorio, M. G.	M7
Laguna-Bercero, M. A.	M37
Lamas, D. G.	O1, O4, O5, O8, O20, M13, M33
Lanzani, L.	O14
Larralde, A. L.	O1, O3
Larrondo, S. A.	O5
Lassa, S.	M29
León, I. E.	M17
Lescano, L.	TP2
Leyva, G.	M14
Lima Jr., E.	P5, O2
Limandri, S. P.	SP4, M32
Linarez Pérez, O.	O6
Lionello, D. F.	M1, M4
Lizarraga, D. H.	O4
Loandos, M. del H.	M10
Lohr, J.	M28
López, C. A.	O4, O19, M29
Lucía, A.	M36
Lunari, R.	M8
Lurgo, F. E.	O16, M32

M

Macoretta, M. K.	O5
Magalhães e Silva, G.	O3, M33
Marcos Valdés, M. M.	M6
Martínez, A.	TM4
Massigoge, A.	TM1

Matarrese, A.	TM1
Mateos, P.	M21
Maurino, V. G.	M8
Mazzitelli, M. A.	TM2
Mejía, A.	M14
Merlini, C.	M17
Michel Torino, M.	O7, O8
Miranda, C. D.	O2
Mocciaro, A.	M26
Montenegro, T.	TM4
Morales, F.	M14
Morán, M.	M20
Moreno Maldonado, A. C.	P5
Moroni, A. B.	M1
Movilla, F.	O11, M5
Moyano, E. L.	M37
Mroginski, M. A.	P2
Muñoz Bolaños, J.	O13
Muñoz Sosa, C. J.	M9
Mutal, R. H.	M35

N

Narda, G. E.	O9, O15, O19
Neckel, I. T.	P3
Nóbile, J. C.	TM3
Nossa G., D. L.	M18, M19
Noya, M.	TP5
Núñez, J. M.	P5
Núñez, N.	P5

O

Ortega-Moreno, G. A.	O15
Ortíz, F.	M36
Otero, L. H.	P2
Oyarzábal, J.	TM2

P

Pagnola, M.	M14
Panizo, M.	M39
Passanante, S.	O17
Pedernera, D. A.	O22, M34
Peluso, D.	O7
Perdomo Arcila, R.	O22
Pérez Mayoral, E.	M1
Pérez, C. A.	P3
Piccino Neto, A.	P3
Pinheiro Bezerra, B.	P6

Piro, O. E.	M17, M18, M19
Poiré, D. G.	TP3
Ponce, V. D.	O19
Pozo López, G.	M35
Previtali, E.	M36
Pulichino, L.	M5

Q

Quintero, M.	O17, M14
--------------	----------

R

Raineri, M.	P5
Rauber, G. S.	M2
Reinoso Carbonell, V. V.	TM3
Rendtorff, N.	M26
Resende, J. A. L. C.	M2
Rey, J. M.	O11
Rinaldi, J. J.	P2
Riva, J. S.	M12
Rivas Rojas, P. C.	O1
Robledo, J.	M20
Robles, M.	M21
Rocha, M.	M10
Rodriguez Chialanza, M.	M20
Rodríguez, M.	M29
Rodríguez, M. G.	O7, O20, M05
Romano, L.	M09
Romero, C.	M36
Romero, J. M.	M9, M11
Rosano, G. L.	P2
Rustán, M. F.	M3

S

Sacanell, J.	M14
Saeed, A.	M16
Saleta, M. E.	O2, M20
Salguero, M. A.	O6
Sánchez, R. D.	O2, O16
Sánchez-Lamas, M.	P2
Santiago de Oliveira, Y.	P6
Santisteban, J.	O14
Saraceni, H.	O14
Schell, N.	O13
Serquis, A.	O14, M21
Silva, M. A. S.	M2
Simões, C. M. O.	M2
Sirigu, S.	P2

Soldati, A.	M13
Sosa Fabre, E. N.	M26
Sotero, A. P. S.	P3
Sperandeo, N. R.	M3, M6
Stabile, F. M.	M23
Suárez, S. A.	O7, O8, O9, M5, M7

T

Teixeira, V. C.	P3
Téllez, J. F.	M37
Terny, S.	M38
Tirao, G.	M32
Többens, D.	O14
Tobia, D.	P5, O2
Tognoli, V. E.	O2, M13, M21
Tolentino, H. C. N.	P3
Torres, T. E.	P5
Toscani, L. M.	O1, O5
Troiani, H. E.	P5
Troyón, P.	M13

U

Urretavizcaya, G.	M28
-------------------	-----

V

Vadra, N.	O8, O12
Vásquez Mansilla, M.	P5
Vazquez, C.	M15
Vázquez, P.	M29
Vega, D. R.	O15, O17, M1, M4
Vicente Alvarez, M. A.	SP6
Vidal, L. M. T.	P6
Villecco, M. B.	M10
Vojnov, A. A.	P2

W

Winkler, E. L.	P5
Wunderlin, C. A.	TM3

Z

Zamarreno, F.	M8
Zelaya, E.	SP3, M15, M27, M39
Zelcer, A.	O17
Zysler, R. D.	P5



ISBN 978-950-33-1711-2



9 789503 317112