

# CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO

## Informe Científico<sup>1</sup>

PERIODO <sup>2</sup>: 2015-2016

### 1. DATOS PERSONALES

*APELLIDO: EGLI*

*NOMBRES: WALTER ALFREDO*

*Dirección Particular: Calle: N°:*

*Localidad: La Plata CP: Tel:*

*Dirección electrónica (donde desea recibir información, que no sea "Hotmail"):*

*w.egli@cidepint.gov.ar*

### 2. TEMA DE INVESTIGACION

OBJETIVO GENERAL

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE DEPÓSITOS ELECTROLÍTICOS COMPUESTOS O DE METALES ALEADOS CON PROPIEDADES ESPECIALES.

OBJETIVOS ESPECIFICOS.

El proyecto de investigación científico-tecnológico durante el período 2015-2016 tuvo tres objetivos :

a) Obtención y caracterización de depósitos electrolíticos compuestos o de metales aleados, con propiedades especiales.

b) Desarrollo de sistemas electrolíticos de baja toxicidad para la obtención de depósitos metálicos de interés tecnológico. Se focalizará en la eliminación de medios cianurados (sobre todo Cobre y Cinc).

c) Estudio y caracterización de depósitos electrolíticos y procesos electrolíticos convencionales de interés tecnológico y problemáticas complejas de corrosión galvánica. Los procesos industriales que se priorizan en esta etapa son aquellos que tienen importancia en el mapa tecnológico de la Pcia de Bs. As.: Siderurgia, Electro galvanizado, Galvanoplastia (cromado, cobreado, niquelado, etc.), Galvanizado por inmersión en caliente, Industrias químicas varias, entre otros..

**PALABRAS CLAVE (HASTA 3)** Galvanoplastia      Corrosión  
Electroquímica

### 3. DATOS RELATIVOS A INGRESO Y PROMOCIONES EN LA CARRERA

<sup>1</sup> Art. 11; Inc. "e"; Ley 9688 (Carrera del Investigador Científico y Tecnológico).

<sup>2</sup> El informe deberá referenciar a años calendarios completos. Ej.: en el año 2017 deberá informar sobre la actividad del período 1°-01-2015 al 31-12-2016, para las presentaciones bianuales. Para las presentaciones anuales será el año calendario anterior.

*INGRESO: Categoría: Inv. Independiente Fecha: 01/07/2010*

*ACTUAL: Categoría: Inv. Independiente desde fecha: 01/07/2010*

**4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA**

*Universidad y/o Centro: CIDEPINT: Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CICPBA-CONICET)*

*Facultad: ---*

*Departamento: ---*

*Cátedra: ---*

*Otros: ---*

*Dirección: Calle: 52 entre 121 y 122 Nº: s/n*

*Localidad: La Plata CP: 1900 Tel: 4831141/44*

*Cargo que ocupa: Investigador*

**5. DIRECTOR DE TRABAJOS (En el caso que corresponda)**

*Apellido y Nombres: ----*

*Dirección Particular: Calle: ---- Nº: ----*

*Localidad: ---- CP: ---- Tel: ----*

*Dirección electrónica: ----*

.....  
Firma del Director (si corresponde)

.....  
Firma del Investigador

**6. RESUMEN DE LA LABOR QUE DESARROLLA**

*Descripción para el repositorio institucional. Máximo 150 palabras.*

Durante el período 2015-2016 he desarrollado proyectos que permitieran realizar estudios de carácter básico y que a la vez tuvieran un interés aplicado directo en la industria. Gracias a esta estrategia hemos publicado tanto en el sistema científico nacional como en el internacional, esto es, presentaciones a congresos y publicaciones de trabajos en revistas y al mismo tiempo hemos realizado Servicios Tecnológicos de Alto Nivel (STAN – facturación \$460,000), como así también hemos finalizado una tesis doctoral e iniciado una segunda. Los principales temas de trabajo son: Desarrollo de bronce electrolíticos libres de cianuros; Obtención de recubrimientos compuestos por vía electrolítica (Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); Formación de dendritas de cinc durante el galvanizado electrolítico; Efectos de los aditivos en el cincado alcalino sin cianuros; Eliminación de cianuros en cincado y cobreado alcalino; Latones libres de cianuros; Pretratamientos a base de silanos; Corrosión electroquímica; Resolución de problemas en procesos y productos para diferentes industrias.

**7. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO.**

*Debe exponerse, en no más de una página, la orientación impuesta a los trabajos, técnicas y métodos empleados, principales resultados obtenidos y dificultades encontradas en el plano científico y material. Si corresponde, explicita la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.*

Durante el período 2015-2016 se continuó, desde un punto de vista estratégico, con la implementación de proyectos que permiten realizar estudios de carácter básico y que a la vez tengan un interés aplicado directo en la industria. Esto permitió publicar dentro del sistema científico nacional e internacional, esto es, presentaciones a congresos y publicaciones de trabajos en revistas y al mismo tiempo realizar Servicios Tecnológicos

de Alto Nivel (STAN), como así también la finalización de una tesis doctoral y el inicio de una segunda. Un beneficio adicional para el equipo de trabajo fue la presupuestación y facturación de un total de \$460.000 en concepto de los STAN ejecutados durante dicho período. Los temas desarrollados más importantes fueron:

- **BRONCES ELECTROLÍTICOS LIBRES DE CIANUROS.**

En la actualidad el depósito electrolítico de bronce se realiza con electrolitos cianurados, altamente tóxicos y contaminantes. Se investigó la posibilidad de su obtención a partir de baños ácidos libres de cianuro. La estrategia habitual es partir de un baño de cobreado y hacer agregados de estaño lo cual complica la estabilidad del sistema por oxidación del Sn+2 a SnO<sub>2</sub> por contacto con el O<sub>2</sub> del aire. Por lo tanto se ideó una nueva estrategia partiendo de un baño utilizado industrialmente para la obtención de hojalata (Sn), al cual se agregó Cu+2 y alcohol bencílico como aditivo para incrementar el % de Sn en el depósito. En el período 2013-2014 se estudió un electrolito basado en ácido fenolsulfónico y en el 2015-2016 se estudió un sistema más amigable con el medio ambiente basado en ácido metanosulfónico (libre de fenoles). Con esta línea de trabajo se han desarrollado sistemas de bronceado libres de cianuro y fenoles. Relevancia en la pcia de Bs. As.: El desarrollo de procesos galvanoplásticos libres de cianuros es fundamental para combatir la contaminación de los grandes conglomerados urbanos de la pcia de Bs. As. (ejemplo: cuenca del Riachuelo-Acumar).

- **OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS COMPUESTOS POR VÍA ELECTROLÍTICA.**

Se lograron avances importantes en el estudio del sistema Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando nuevos electrolitos a base de glutamato de cobre. Se obtuvo un modelo semiempírico que permite interpretar la importancia que tiene la adsorción de la especie electroactiva sobre la superficie de las partículas en el proceso de codepósito. Se logró incorporar altos porcentajes de partículas en el recubrimiento de cobre antes no alcanzados ni siquiera por los baños cianurados. Esto abre la posibilidad de plantear nuevas líneas de investigación en la incorporación de partículas funcionalizadas para otorgarle nuevas propiedades a los recubrimientos de cobre y del inicio de estudios sobre otros metales. Relevancia en la pcia de Bs. As.: El avance de esta tecnología de punta permite la puesta en valor de una industria algo estancada

- **FORMACIÓN DE DENDRITAS DE CINC DURANTE EL GALVANIZADO ELECTROLÍTICO.**

Estudio del crecimiento dendrítico en el borde de chapa de acero durante el electrocincado en medio ácido. Este último constituye un problema común en la industria dedicada a la producción de este material ampliamente utilizado en la fabricación de automóviles y de electrodomésticos. Se profundizaron los estudios realizados con el electrodo de arandela rotante (EAR) o rotating washer electrode (RWE) en inglés, creado para realizar este trabajo originalmente solicitado como STAN por la empresa TerniumSiderar. Se estudió la influencia del pH del electrolito en la generación de depósitos dendríticos. Del mismo modo se obtuvo información de como varía la morfología cristalina de las dendritas con las variables de proceso. Se obtuvieron además los primeros resultados en otros metales (Cu, Sn) los cuales tienen gran interés en la galvanoplastia y en la fabricación de hojalata. Es importante resaltar que tanto el cincado ácido, el cobreado y la hojalata son industrias estratégicas de la pcia de Buenos Aires (Industria automotriz y alimenticia). Toda la chapa electrocincada y la hojalata del país se produce en nuestra Provincia.

- **ELIMINACIÓN DE CIANUROS EN CINCADO ALCALINO.**

El objetivo principal de este proyecto es el desarrollo de aditivos orgánicos niveladores para reemplazo de iones cianuro en baños de galvanizado alcalino. Se trabajó en forma conjunta con empresas del sector galvanoplástico de la Argentina (Laring S.A.) y usuarios a nivel internacional (USA). Los avances logrados permitieron introducir una nueva formulación de los aditivos en la planta de cincado en Cedar Springs-USA, encontrándose actualmente en operación plena. Se determinó un efecto importante de la composición del aditivo en el envejecimiento de los recubrimientos.

En paralelo se comenzó el estudio de un nuevo baño de cincado libre de cianuros basado en la formación de complejos entre el cinc y el ion glutamato. Esto permite

obtener depósitos de cinc en baños de alcalinidad moderada (pH = 9-10) con excelente brillo y con necesidades mínimas de aditivación.

Relevancia en la pcia de Bs. As.: la eliminación de cianuros de los baños electrolíticos es importante para mejorar la disposición de efluentes de la industria galvanoplástica. Los cianuros y además la elevada alcalinidad de los baños usualmente empleados para reemplazar estos iones son altamente contaminantes. Es relevante mencionar que esto afecta sobre todo los conurbanos de las grandes ciudades, siendo el principal ejemplo la cuenca del riachuelo en el sur del gran Bs. As.

• **ELIMINACIÓN DE CIANUROS EN COBREADO ALCALINO.**

Durante el período 2013-2014 se desarrolló un baño de cobreado alcalino libre de cianuro que permite depositar cobre sobre sustratos activos (acero, cinc, zamak). Dicho electrolito contiene sulfato de cobre y glutamato de sodio. Esta novedosa formulación podría realizar el cobreado "strike" sobre sustratos que en la actualidad requieren el uso de baños electrolíticos cianurados. Esto tendría un alto impacto sobre el tipo de efluentes que genera la galvanoplastia en un alto porcentaje ya que dichos baños de cobre se utilizan como sub-recubrimiento en varias terminaciones de acabado (Ni y Cr brillantes por ejemplo). Se finalizó el proceso de patentamiento (INPI 20160101009). Se han realizado las primeras pruebas piloto en plantas industriales y contamos con un PICT-Start Up 2015-3819 por \$720.000 con una duración de tres años.

Relevancia en la pcia de Bs. As.: la eliminación de cianuros de los baños electrolíticos es importante para mejorar la salud ocupacional de los trabajadores y la disposición de efluentes de la industria galvanoplástica. Los cianuros son altamente contaminantes y en el caso del "copper strike" no ha sido posible su reemplazo efectivo hasta la fecha. Es relevante mencionar que esto afecta sobre todo los conurbanos de las grandes ciudades, siendo el principal ejemplo la cuenca del riachuelo en el sur del gran Bs. As.

• **OBTENCION DE LATONES LIBRES DE CIANUROS.**

Los latones, aleaciones de Cu y Zn, obtenidos por via electrolítica en la actualidad emplean procesos basados en electrolitos cianurados. En base a nuestra experiencia en electrolitos de cobreado y de cincado libres de cianuros iniciamos esta línea de trabajo, complementaria y sinérgica con las otras, obteniendo resultados preliminares muy alentadores.

Relevancia en la pcia de Bs. As.: Del mismo modo que en los casos anteriores, dado que el latonado cianurado es ampliamente utilizado en la galvanoplastia es importante lograr una mejora en la salud ocupacional y calidad de efluentes de esta industria que afecta fuertemente la contaminación del conurbano Bonaerense.

• **PRETRATAMIENTOS A BASE DE SILANOS.**

Actualmente, en Argentina la mayoría de los postratamientos preventivos de la corrosión de aceros galvanizados son a base de Cr+6. Estos productos son nocivos para el medio ambiente y la salud y desde hace algunos años se están realizando numerosos estudios para su reemplazo y en este sentido, los pretratamientos a base de silanos han demostrado ser una de las alternativas más interesantes. Los silanos forman una película protectora sobre el sustrato adhiriéndose al mismo mediante enlaces covalentes del tipo Si-O-Metal formados por los productos de la hidrólisis de los grupos R'O- y la película de oxi-hidróxidos presente en el metal mejorando considerablemente la adhesión pintura/sustrato en los casos en que luego se aplica un recubrimiento de este tipo. En este período se estudiaron diferentes métodos de aplicación de  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO), 3-aminopropiltriethoxisilano (AMEO) y 3-glicidoxipropiltriethoxisilano (GLYMO) sobre acero electrocincado. Se evaluaron diferentes pretratamientos del sustrato y diferentes secuencias de aplicación y curados. Se comenzó además con la aplicación de sistemas combinados de diferentes tipos de silano: AMEO-GLYMO o GLYMO-GLYMO por ejemplo, logrando capas mucho menos porosas y más eficientes.

Relevancia en la pcia de Bs. As.: La industria siderúrgica aún utiliza procesos de postratamiento que contienen metales pesados como por ejemplo Cr+6. Estos desarrollos

## 8. TRABAJOS DE INVESTIGACION REALIZADOS O PUBLICADOS EN ESTE PERIODO.

**8.1 PUBLICACIONES.** *Debe hacer referencia exclusivamente a aquellas publicaciones en las que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Toda publicación donde no figure dicha mención no debe ser adjuntada porque no será tomada en consideración. A cada publicación, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden que figuran en ella, lugar donde fue publicada, volumen, página y año. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparece en la publicación. La copia en papel de cada publicación se presentará por separado. Para cada publicación, el investigador deberá, además, aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del trabajo y, para aquellas en las que considere que ha hecho una contribución de importancia, deberá escribir una breve justificación. Asimismo, para cada publicación deberá indicar si se encuentra depositada en el repositorio institucional CIC-Digital.*

### REVISTAS INTERNACIONALES.

1. Codeposition of Particles: Role of Adsorption of the Electroactive Species. L. N. Bengoa, P. Pary and W. A. Egli. Journal of The Electrochemical Society, 163 (14) D1-D7 (2016). DOI: 10.1149/2.0721614jes. Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings were obtained from a 0.2M Cu<sup>2+</sup> and 0.6M monosodium glutamate electrolyte whose pH was adjusted at different values in the 3–10 range. Particle charging behavior was studied through  $\zeta$ -potential measurements and the potential of zero charge of the electrode was determined using Electrochemical Impedance Spectroscopy. Scanning Electron Microscopy was used to characterize coatings surface and to detect particle incorporation. The wt% of alumina in the deposits was estimated using Energy Dispersive Spectroscopy performed on their cross section. Under these experimental conditions high incorporation of particles into the copper matrix was observed, which was ascribed to the increased Cu<sup>2+</sup> adsorption on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface induced by the presence of glutamate in the electrolyte. It was found that hydration forces strongly influence the codeposition of particles as proposed by Fransaer et al. The results were used to identify the relevant steps in the process and to develop a semi-empirical model.

Participación: Dirección de trabajo de Tesis doctoral del Ing. L. N. Bengoa. Diseño de experimentos. Modelado semiempírico.

Repositorio CIC-Dig.: SI

2. Morphology and Texture of Zinc Deposits Formed at the Edge of a Rotating Washer Electrode. L.N. Bengoa, P.R. Seré, M.S. Conconi, W.A. Egli. Journal of Materials Engineering and Performance (2016) 25: 2936-2942 .DOI: 10.1007/s11665-016-2163-8. In this paper, a rotating washer electrode was used to simulate the industrial conditions of strip edges during electrogalvanizing. Using this experimental setup, morphology and texture of the zinc deposits and dendrites formed at the edge of the electrode were studied. Dendrite precursors in the corner of the washer edge were well characterized and their nucleation and growth were also studied. The results indicated that the rotation speed has little effect on texture while, in contrast, current density modifies dendrite\_s texture. It was found that dendrites are formed by platelets which are stacked on one another, which grow up in a series of steps oriented in the direction of growth of the dendrite\_s stem yielding highly oriented structure. The presence of sodium ions in the electrolyte changes the morphology and shape of dendrites leading to rounded, \_cabbage\_-shaped crystals, while thiourea changes the morphology of both the deposit in the flat portion of the washer and the dendrites through adsorption on the zinc surface.

Participación: Invención del Electrodo de Arandela Rotante (RWE siglas en inglés). Realización de trabajo experimental y análisis de resultados. Coordinación, programación y ejecución de varios STAN asociados a esta invención. Redacción

de informes técnicos y trabajos científicos. Formación de becarios y pasantes. Este dispositivo, construido en nuestro laboratorio, se considera un desarrollo importante para el estudio de un fenómeno básico (crecimiento dendrítico) por primera vez en condiciones similares a las industriales. Ya hemos comenzado con estudios para el depósito de Cu y Sn. Estos dos metales, además del Zn son importantes dentro de la industria galvanoplástica y siderúrgica de la pcia de Bs. As.

Repositorio CIC-Dig.:

3. Effect on temporary protection and adhesion promoter of mercaptopropyl trimethoxysilane nanofilms applied on electro-galvanized steel. P.R. Seré, M. Banera, W.A. Egli, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, C. Deya. International Journal of Adhesion and Adhesives 65 (2016) 88-95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2015.11.008>.

Resumen: In this paper, the effectiveness of  $\gamma$ -mercaptopropyltrimethoxysilane (MTMO) films as temporary corrosion protection and adhesion promoter on electro-galvanized steel was studied. The films were synthesized from hydrolyzed MTMO with ethanol or methanol, applied by immersion on electro-galvanized steel and cured under different conditions. The porosity of the coating was evaluated by cyclic voltammetry, the corrosion behavior by polarization curves and the protection degree by exposure in the humidity and prohesion chambers. The films were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). From the obtained experimental results, it was concluded that this protection is markedly affected by the coating curing conditions and the alcohol used in the hydrolysis. MTMO is a good temporary protector against electro-galvanized steel corrosion in high humidity environment but it is less effective in environments containing aggressive ions such as  $Cl^-$  and  $SO_4^{2-}$ .

Participación: Estrategia de diseño de experimentos. Análisis e interpretación de resultados. Redacción de informes técnicos y trabajo científico.

Repositorio CIC-Dig.:

4. Square wave pulsating overpotential treatment of chromic acid solution. W. A. Egli. Journal for Electrochemistry and Plating Technology. 18/09/2015. <http://www.jept.de/>

Resumen: Systematic investigation of square wave pulsating overpotential (SWPO) treatment of a chromic acid solution is presented. Some preliminary potentiodynamic scans, potentiostatic deposits, potential steps and capacitance vs. potential curves were measured in order to establish the practical range of the SWPO signal parameters. The results show that properly adjusting the electrochemical parameters of the cyclic alternating potential perturbation it is possible to obtain cracked or crack free metallic chromium, chromium oxide/hydroxide mixed coatings. The different deposit morphologies were characterized through scanning electron microscopy and their chemical composition and micro hardness was measured. Some insight into the possible mechanism of film growth is given and some evidence was found that  $Cr^{+2}$  species must play an important role in the overall process.

Participación: Este trabajo lo realicé solo preparando las soluciones y realizando las experiencias. La estrategia del mismo fue utilizar la electrólisis pulsante para modificar un proceso electroquímico complejo, tal como ocurre con el cromado ácido. En planes futuros sería interesante probar la técnica para generar superficies para absorción selectiva de la luz solar para potenciar sistemas de calentamiento de agua en sectores alejados y/o carenciados de la Provincia.

Repositorio CIC-Dig.:

5. Tin Coatings Electrodeposited from Sulfonic Acid-Based Electrolytes: Tribological Behavior. L. N. Bengoa, W. R. Tuckart, N. Zabala, G. Prieto & W. A. Egli. Journal of

Materials Engineering and Performance. (April 2015) DOI 10.1007/s11665-015-1503-4.

Resumen: A high efficiency methane sulfonic acid electrolyte used for tin electrodeposition was studied, and the properties of the resulting deposits were compared to those of tin coatings obtained from an industrial phenol sulfonic acid electrolyte. Cyclic voltammetry was used to study the effect of organic additives on the reduction process to define the composition of the electrolytic bath. Thick tin electrodeposits were obtained on rotating cylinder steel electrodes and their surface morphology, preferred crystal orientation, surface roughness, micro hardness and tribological behaviour were characterized. Smooth, adherent and bright tin coatings were obtained from the methane sulfonic acid electrolyte, which differed in morphology and texture from tin electrodeposited from the industrial bath. Influence of organic additives on preferred crystal orientation of the coatings was found to be stronger than changing the supporting sulphonic acid type. Tribological tests showed that the two types of deposits have a similar coefficient of friction. However, tin coatings obtained from methane sulfonic electrolytes presented a lower wear resistance and underwent galling at lower loads.

Participación: Diseño de estrategia de formulación de dos baños de estañado con ácidos sulfónicos diferentes. Coordinación, programación y ejecución de STAN asociado y un convenio con la empresa Tenaris. Redacción de informes técnicos y trabajo científico. Formación de becario Doctoral.

Repositorio CIC-Dig.:

6 Electrochemical characterisation of a Cu(II)-glutamate alkaline solution for copper electrodeposition. P. Pary, L. N. Bengoa, W. A. Egli. Journal of The Electrochemical Society, 162 (7) D275-D282 (2015).

Abstract: In this study, a cyanide-free electrolyte containing glutamate as a complexing agent is investigated as a more environmentally friendly alternative for alkaline copper plating. The solution was prepared using copper sulphate, sodium glutamate and potassium hydroxide. The pH of the electrolyte (8) and the ratio ligand:copper ( $R=3$ ), were chosen from equilibrium diagrams in order to avoid the formation of insoluble complexes and oxides. The electrochemical response of the system was determined by means of cyclic voltammetry. The results showed that copper electroreduction occurs in a two steps pathway with a copper-glutamate complex as an intermediate. Galvanostatic deposits obtained from the bath under study had proper brightness and roughness at the selected current density conditions. Scanning electron microscopy and X-Ray diffraction were carried out in order to characterise deposits surface morphology and crystal orientation. Chronoamperometric experiments together with atomic force microscopy proved that copper deposits grow through an instantaneous nucleation mechanism in which nuclei are not exactly spherical. These preliminary studies suggest that the Cu(II)-glutamate system may be suitable for copper electrodeposition at high pH.

Participación: En este ejercicio se completó la escritura y correcciones al trabajo final.

Repositorio CIC-Dig.:

## PUBLICACIONES EN CONGRESOS NACIONALES E INTERNACIONALES.

1. Efecto de la concentración y la aplicación de MTMO sobre acero electrocincado. 16° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2016. Concepción, Córdoba, Argentina, Noviembre de 2016. P.R. Seré, W.A. Egli, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, C. Deyá.

Resumen: Los pretratamientos superficiales a base de silanos son una de las alternativas más prominentes para reemplazar a los cromatos como protectores temporarios de sustratos metálicos expuestos a la acción de ambientes agresivos. El mecanismo de protección de los silanos, por efecto barrera, hace que

características como porosidad, espesor y homogeneidad de la película tengan una marcada influencia sobre su efecto protector. En el presente trabajo se analizó la influencia que la concentración y cantidad de capas de mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO) aplicadas a chapas de acero electrocincado ejercen sobre el comportamiento de estas últimas frente a la corrosión. Previo a la aplicación del silano, las muestras fueron desengrasadas por ultrasonido sumergiéndolas en tolueno durante 2 min a 40 °C. La superficie de las muestras fue activada sumergiéndolas en una solución de NaOH al 10% v/v y aplicando una densidad de corriente catódica de 0,12 A/cm<sup>2</sup>, la temperatura se controló a 40 °C. La solución de MTMO se preparó añadiendo 2 ó 4% v/v de MTMO a una solución de agua destilada/metanol (3:2 v/v, de pH 4 ajustado con ácido acético), y se hidrolizó durante 60 min; a algunas muestras se les aplicó una y a otras dos capas de MTMO. Posteriormente se curaron a 80 °C durante 10 min. La porosidad se evaluó por voltametría cíclica, la morfología y espesor mediante SEM-EDS, y el comportamiento frente a la corrosión mediante la obtención de curvas de polarización, espectrometría de impedancia electroquímica y exponiendo las muestras en cámara de humedad y temperatura controladas. De los resultados obtenidos puede inferirse que la capacidad protectora aportada por dos capas de MTMO es mayor que la debida a un aumento de su concentración. Además, estas variables de proceso afectan tanto la morfología como el espesor de la película.

2. Obtención y caracterización de depósitos de aleaciones Zn-Cu en medio alcalino libre de cianuros. . 16° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2016. Concepción, Córdoba, Argentina, Noviembre de 2016. P. Pary, L. N. Bengoa, P. R. Seré y W. A. Egli.

Resumen: El ion glutamato funciona como complejante en reemplazo del cianuro en electrolitos alcalinos. En trabajos realizados previamente se utilizó en baños de cobreado y de cincado obteniéndose depósitos de buena calidad en un amplio rango de pH y para varias densidades de corriente. Al igual que en caso del cobre, los recubrimientos de aleaciones cinc-cobre tienen como objetivo actuar como protección de sustratos activos, como el acero o el Zamak (aleación Zn-Al), en los procesos de electrodeposición que se llevan a cabo en medio ácido, de modo de evitar las reacciones de cementación y la consecuente pérdida de adherencia. También se utilizan como capa final brillante en piezas de uso decorativo. Dentro de esta familia de aleaciones, los latones más utilizados son aquellos que están compuestos por un 30% de cobre y un 70% de cinc. Dados los resultados positivos observados para el cobre y el cinc en forma individual y la necesidad de eliminar el cianuro de estos electrolitos por motivos medioambientales y de seguridad, se decidió estudiar la posibilidad de codepositar cinc y cobre utilizando glutamato como agente complejante. Como primer objetivo, se planteó determinar las composiciones de los electrolitos y los rangos de densidad de corriente en los que se puede obtener la composición Zn-Cu deseada. Se prepararon soluciones de distinta concentración y se realizaron ensayos en celda de Hull estática utilizando como cátodo chapas de acero. Se construyeron las curvas de %Cu en depósito vs. %Cu+2 en baño para distintas densidades de corriente y se concluyó que el sistema presenta codepósito normal ya que el metal más noble (Cu) se deposita preferencialmente. Además, se seleccionaron las condiciones en las que la composición de la aleación se encontraba más próxima a la deseada y fue posible obtener depósitos planos de distintos espesores.

3. Estudio del crecimiento de dendritas de Cu en electrolito alcalino libre de cianuros. 16° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2016. Concepción, Córdoba, Argentina, Noviembre de 2016. L. N. Bengoa, P. Pary M. S. Conconi y W. A. Egli.

Resumen: El crecimiento dendrítico durante el electrodeposición de cobre es un fenómeno bien conocido que ha sido estudiado por varios años. Todos estos



estudios se realizaron en condiciones estáticas y con geometrías de celda simple. El objetivo del presente trabajo es estudiar cómo influyen las distintas variables del proceso sobre la morfología de las dendritas de Cu bajo condiciones no estáticas, como las encontradas en los procesos industriales de cobreado. Se empleó el sistema de arandela rotante, especialmente diseñado para generar una distribución de corriente no uniforme en régimen turbulento, con cátodos de acero (SAE 1010) de 0,6 mm de espesor y un área de 0,194 dm<sup>2</sup> [1]. El electrolito utilizado fue una solución acuosa 0,20 M de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (Cicarelli P.A.) y 0,60 M de C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>4</sub>Na (Anedra 99%). El pH del baño se ajustó a 8 utilizando NaOH (Anedra 99%). Esta condición fue elegida como la más favorable en trabajos anteriores [1,2]. En algunos de los ensayos se agregó tetraetilenpentamina (TEPA) como aditivo en una concentración de 10 ml/l. Se obtuvieron depósitos sin aditivo con densidades de corriente (DC) de 5, 8 y 10 A/dm<sup>2</sup> a una velocidad de rotación ( $\omega$ ) de 800 rpm. En la condición intermedia de DC, se modificó  $\omega$  en sentido decreciente y creciente (400 y 1200 rpm respectivamente). Posteriormente, se agregó TEPA y se repitieron los ensayos a 800 rpm con DC de 10 y 13 A/dm<sup>2</sup>. El tiempo de ensayo se ajustó para obtener recubrimientos de Cu de 2  $\mu$ m de espesor. La morfología de los recubrimientos y las dendritas de borde se caracterizaron mediante SEM. Los resultados indicaron que todas las variables analizadas influyen en el crecimiento dendrítico. Además, el aditivo TEPA inhibe fuertemente la formación de dendritas y modifica notablemente su morfología.

4. Depósitos electrolíticos compuestos: influencia de la adsorción de la especie electroactiva sobre las partículas. 16° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2016. Concepción, Córdoba, Argentina, Noviembre de 2016. L. N. Bengoa, P. Pary y W. A. Egli.

Resumen: El depósito de materiales compuestos consiste en la incorporación de pequeñas partículas en la matriz metálica durante la electrólisis. Esta técnica permite generar recubrimientos compuestos que tienen propiedades únicas, resultantes de la combinación de las características propias del metal que forma el soporte del recubrimiento con las de las partículas (materiales cerámicos, compuestos orgánicos, minerales, etc.). Dado que el mecanismo por el cual las partículas se incorporan en un recubrimiento metálico electrolítico no está elucidado completamente, se buscó lograr un avance en el modelado e interpretación del proceso de electrodeposición de materiales compuestos. En particular, se estudió el rol que juega la adsorción de la especie electroactiva sobre la superficie de las partículas de acuerdo al postulado de Celis et al. Para ello se obtuvieron depósitos de Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de un baño de cobreado conteniendo glutamato de sodio como electrolito soporte (0,2 M CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O y 0,6 M glutamato monosódico). El ion glutamato forma complejos con el Cu<sup>2+</sup> los cuales se adsorben fácilmente sobre la superficie de alúmina incrementando la concentración superficial de la especie electroactiva sobre las partículas. Se agregó 20 g/L de alúmina al electrolito y se obtuvieron depósitos galvanostáticos a diferentes valores de pH (3-10) y densidades de corriente (1-10 A/dm<sup>2</sup>). La temperatura se mantuvo fija en un valor de 60  $\pm$  0,2 °C. Los recubrimientos fueron caracterizados por SEM y su composición se estimó por EDS. Con esta metodología se obtuvieron depósitos con contenidos de alúmina de hasta 35 % p/p, superando ampliamente los valores obtenidos por otros autores (menores al 10 % para concentraciones de partículas similares). Los resultados verifican la importancia de la etapa de adsorción en el proceso de codepósito.

5. Crecimiento dendrítico durante el electroestañado de acero. XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, San José, Costa Rica, 14 – 18 Marzo 2016. L. N. Bengoa, P. Pary, P.R. Seré, W. Egli.

Resumen: La formación de dendritas de estaño en el borde de chapa de acero es un defecto indeseable que se puede presentar durante la fabricación de hojalata.

Las dendritas formadas suelen desprenderse de la chapa, incrustándose en los rodillos de goma de las líneas de producción produciendo marcas sobre la chapa y, además, producir el defecto “borde blanco” lo que hace que el producto no sea apto para su posterior uso. En este trabajo se desarrolló un dispositivo a escala de laboratorio que simula, durante el proceso industrial de estañado de la chapa de acero, lo que ocurre en los bordes de la misma (Fig. 1). Este permite estudiar la influencia de las principales variables del proceso, tales como densidad de corriente, temperatura y velocidad de producción sobre la formación de dendritas de estaño en el borde de la chapa de acero. Para realizar las experiencias se utilizó como electrolito una solución acuosa de ácido metano sulfónico anhidro (35 g / L) y SnSO<sub>4</sub> (27 g / L). Algunas muestras fueron estañadas sin utilizar aditivos y otras se procesaron, al igual que en el proceso industrial, con un abrillantador comercial Ronastan® TPG7 (12mL/L) para mejorar el brillo y con un antioxidante comercial Ronastan® Stannguard (20mL/L) para evitar la precipitación de óxido de estaño. La densidad de corriente se varió entre 18 y 36 A/dm<sup>2</sup>, la velocidad de rotación entre 400 y 1200 rpm y la temperatura entre 25 y 45 °C. Los estudios realizados permiten establecer que la densidad de corriente, el agregado de aditivos y la temperatura afectan la formación de dendritas en el borde de la chapa mientras que la velocidad de rotación tiene menos influencia sobre el crecimiento dendrítico. Además, la temperatura cambia la morfología de las dendritas formadas (Fig. 2).

6. Evaluación de aditivos en electrolito de cobreado alcalino libre de cianuro XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, San José, Costa Rica, 14 – 18 Marzo 2016. P. Pary, L. N. Bengoa, J. Baliño, P.R. Seré, W. Egli.

Resumen: En trabajos anteriores se evaluó el uso del ion glutamato (Glu-2) como agente complejante del Cu<sup>+2</sup> en reemplazo del cianuro en electrolitos de cobreado alcalinos (1). Los mejores resultados en ensayos de celda de Hull estática para este sistema sin aditivos (abrillantadores y/o niveladores) se obtuvieron con una relación  $R = [\text{Glu-2}] / [\text{Cu}^{+2}] = 3$  para  $[\text{Cu}^{+2}] = 0,2 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 8$  y  $T = 60^\circ\text{C}$  (2). En el presente estudio, se evaluó el efecto de agregar a este electrolito diferentes aditivos mejoradores del brillo sobre la calidad de los depósitos de cobre. Se utilizó una celda de Hull estática de 267 ml de capacidad con sistema de control de temperatura. Los ensayos se realizaron sobre cátodos de acero (Q-Panel® Smooth Finish QD-36, 0,50 mm × 20 mm × 20 mm) desengrasados por medio de una limpieza electrolítica catódica (3 A/ft<sup>2</sup>) en solución de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (12,6 g/l), NaOH (15,3 g/l), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (30 g/l) a 85°C y luego decapados con solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10%v/v a temperatura ambiente. Los depósitos se realizaron a 1 A durante 5 minutos. Los aditivos agregados al baño fueron poli-vinil alcohol (0,2 g/l), bis-fenolsulfonado (2 ml/l), poli-propilenglicol (5 ml/l) y dos niveladores de la familia polyquaternium (sales cuaternarias de amonio poliméricas) con grupos urea (L1; 10 ml/l) y amida (L2; 20 ml/l). Además, se usó alcohol bencílico (1 ml/l) en todos los casos como anti fúngico. El mejor resultado se logró con el nivelador L2 con el cual se obtuvo en el cátodo una zona brillante hasta una densidad de corriente (DC) de 10 A/ft<sup>2</sup>, una zona opaca entre 10 y 40 A/ft<sup>2</sup> y una zona dendrítica en el extremo del electrodo. En base a estos resultados, se realizaron depósitos de cobre empleando el aditivo L2, sobre electrodos planos con agitación del electrolito y sobre electrodos cilíndricos rotantes. En el primer caso, se varió la DC (8, 30 y 70 A/ft<sup>2</sup>) y el espesor del depósito (1, 5, 10 y 30 μm), llegando a obtenerse recubrimientos de cobre homogéneos, brillantes y adherentes. La eficiencia faradaica fue ≈ 100% en todas las muestras. Para los cilindros rotantes, se trabajó a las mismas DC con los espesores mayores (10 y 30 μm) obteniéndose, del mismo modo, recubrimientos de cobre homogéneos y brillantes. Se concluye que el sistema Cu-Glu aditivado con polyquaternium base amida permite obtener recubrimientos de buena calidad con espesores de hasta 30 μm en un amplio rango de DC.

7. Influencia de aditivos orgánicos en el comportamiento de electrodepósitos de cinc en medio alcalino sin cianuros. XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, San José, Costa Rica, 14 – 18 Marzo 2016. Paola Pary, Walter A. Egli.

Resumen: Se estudiaron dos niveladores de la familia polyquaternium (polímeros de amonio cuaternario) para electrocincado en medio alcalino libre de cianuro, uno con enlaces ureicos (L1) y otro con enlaces amido (L2). El electrolito utilizado se preparó disolviendo ZnO y NaOH en agua destilada, ajustando la relación  $R = [\text{NaOH}] / [\text{ZnO}]$  a un valor de 7. Ambos niveladores se agregaron al baño en una concentración de 25 mL/L. A los depósitos obtenidos se les realizó un envejecimiento acelerado mediante tratamientos térmicos (TT) de distinta duración a 200°C y luego, se evaluó su resistencia a la reacción de cementación de cobre de acuerdo a la norma ASTM 239A. Durante el envejecimiento acelerado de los depósitos obtenidos con L1, del mismo modo que ocurre durante el almacenaje normal de estos recubrimientos en la industria, la cementación del cobre sobre las muestras se aceleró para mayores tiempos de TT (disminución de NI, Fig. 1), además presentaron blisters (Fig.1-b) y whiskers (estructuras filamentosas asociadas a la liberación de tensiones internas del depósito Fig.1-c). En cambio, no se observó ningún cambio en la estructura del depósito o la cinética de cementación del cobre cuando se utiliza el nivelador L2 por lo que el mismo produce recubrimientos más estables en el tiempo.

8. Preparación superficial para aplicación de un silano sobre acero electrocincado. P.R. Seré, P. Pary, W.A. Egli, A.R. Di Sarli, C. Deyá 15° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2015. Concepción, Chile Septiembre de 2015.

Resumen: Los silanos son una de las alternativas más viables para reemplazar al cromo como pretratamiento del acero electrocincado, Para que el pretratamiento a base de silano sea eficiente, es muy importante promover su interacción con la superficie del metal. La preparación superficial es una etapa crítica en el proceso de aplicación del mismo. De acuerdo a algunos autores la limpieza alcalina es una de las más apropiadas ya que una superficie oxidada con alta densidad de grupos oxidrilos promueve la adhesión silano/sustrato. En el presente trabajo se estudió la influencia de la preparación superficial sobre el comportamiento frente a la corrosión del 3-aminopropiltrimetoxisilano. Para ello se utilizaron chapas de acero de calidad automotriz electrocincadas de origen comercial. Las muestras se limpiaron superficialmente mediante a) limpieza electroquímica anódica, b) limpieza electroquímica catódica, c) pulido y d) limpieza oxidante (RCA). Posteriormente se les aplicó el silano. Los recubrimientos se caracterizaron mediante SEM y EDS. La porosidad se determinó por voltametría cíclica y el nivel de protección brindado al sustrato mediante exposición en cámara de humedad y temperatura controlada (CH). Los recubrimientos formados fueron bastante homogéneos y no se observaron fisuras en SEM. Los recubrimientos sobre muestras tratadas con RCA y limpieza electroquímica anódica fueron los menos porosos y los que presentaron el mejor comportamiento en CH

9. Caracterización de depósitos de cobre en medio alcalino libre de cianuros. P. Pary, L.N. Bengoa, W.A. Egli. 15° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2015. Concepción, Chile Septiembre de 2015.

Resumen: Los electrolitos utilizados para el electrodepósito de cobre en medio alcalino con cianuro permiten obtener depósitos de buena calidad. Sin embargo, son altamente contaminantes y generan residuos tóxicos difíciles de tratar y disponer. Debido a esta situación, se estudió un electrolito alcalino libre de cianuro preparado a partir de sulfato de cobre y glutamato de sodio como agente complejante. Se analizó el efecto del pH, la temperatura y la relación glutamato/cobre (R) del baño en la calidad de los depósitos de cobre, con el

objetivo de determinar la condición operativa más favorable para este electrolito. Se utilizó una celda de Hull con electrodos de acero (Q-Panel QD-36) como sustrato y ánodo de cobre. Además, se llevaron a cabo medidas de tensiones internas de los recubrimientos. Todos los depósitos obtenidos fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados permitieron distinguir cuatro zonas con depósitos brillante, semi-brillante, opaco y dendrítico. La condición de pH=8, 60°C y R=3 resultó la mejor de las estudiadas, dado que permite lograr depósitos brillantes y con buena adherencia en un rango mayor de densidades de corriente.

10. Crecimiento de dendritas de cinc durante el electrocincado en medio ácido. Efecto del pH del electrolito. L. N. Bengoa, P. Pary, P.R. Seré, M.S. Conconi, W.A. Egli. 15° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2015. Concepción, Chile Septiembre de 2015.

Resumen: El crecimiento de dendritas en los bordes de la chapa electrocincada es un fenómeno que ha sido estudiado en los últimos años utilizando un electrodo de arandela rotante capaz de simular las condiciones en la línea de producción. Dicho sistema ha permitido establecer cómo influyen las variables de proceso más importantes en el crecimiento de estos cristales y diseñar, de este modo, estrategias para minimizar su generación debido a los conocidos problemas que acarrearán en posteriores procesos del material (corte, conformado, embutido). En el presente trabajo se estudió la influencia del pH en la generación de depósitos de tipo dendrítico a partir de un electrolito de cincado ácido (ZnSO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Para esto se utilizó el sistema de arandela rotante con cátodos de acero laminado en frío (SAE 1010) y se prepararon las soluciones con pH 1, 2 y 3, ajustado a la temperatura de trabajo (60°C). Se trabajó a una densidad de corriente de 60 A/dm<sup>2</sup>, valor comparable a los usualmente utilizados en la industria. La morfología de los depósitos se caracterizó por SEM y la textura por XRD. Los resultados muestran una fuerte influencia del pH en la forma y tamaño de las dendritas, en el rango estudiado. Adicionalmente se pudo determinar una marcada dependencia de la morfología de los cristales dendríticos y de los depósitos en la zona plana de los cátodos con el pH de la solución. Se observó que la morfología de la parte plana es extrapolada a las dendritas, determinando su forma.

11. Estudio de nuevo electrolito de cobreado alcalino sin cianuro. J. Baliño, P. Pary, L. N. Bengoa, P. R. Seré y W. A. Egli. Tercer Congreso Internacional Científico y Tecnológico de la Provincia de Buenos Aires. 1° de Septiembre de 2016, Teatro Argentino, La Plata.

**8.2 TRABAJOS EN PRENSA Y/O ACEPTADOS PARA SU PUBLICACIÓN.** *Debe hacer referencia exclusivamente a aquellos trabajos en los que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Todo trabajo donde no figure dicha mención no debe ser adjuntado porque no será tomado en consideración. A cada trabajo, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden en que figurarán en la publicación y el lugar donde será publicado. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparecerá en la publicación. La versión completa de cada trabajo se presentará en papel, por separado, juntamente con la constancia de aceptación. En cada trabajo, el investigador deberá aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del mismo y, para aquellos en los que considere que ha hecho una contribución de importancia, deberá escribir una breve justificación.*

1. Influence of organic additives on the behaviour of zinc electroplating from alkaline cyanide-free electrolyte. P. Pary, J.F. Bengoa, M. S. Conconi, S. Bruno, M. Zapponi, W.A. Egli. Transaction of the IMF.

Resumen: Two similar polymeric organic compounds from the polyquaternium family were studied as levelling additives in an alkaline cyanide-free zinc plating electrolyte. One additive (LA) has amide bonds between its monomers and the other

(LU) has urea unions in its chemical structure. Copper cementation on zinc and gas evolution during aging of the zinc coatings were used to evaluate the effect of the chemical structure of the organic additives on the characteristic deleterious aging process of the coatings when electrodeposited with LA. Scanning electron microscopy and X-ray diffraction were used to follow surface morphology and crystallographic modifications of the coatings during aging. Faster copper cementation kinetics, zinc whiskers growth, blistering of the coating and N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> evolution were observed during accelerated aging of the coatings when LA was used. The coatings produced with LU did not show any aging effect. These studies show the strong influence that subtle changes in the chemical structure of the organic additive may have on the performance of zinc coating during storage.

Participación: En este tema he dirigido varios STAN y la tesis doctoral de la Ing. P. Pary. Se resolvió un problema complejo en la industria de nuestro cliente de carácter crónico. Tal como lo describí en el comienzo del ítem 6 este es un claro ejemplo de una publicación científica a partir de un problema técnico en la industria. Los conocimientos nuevos incorporados al grupo de trabajo en este tema nos permite asesorar a empresas del sector galvanoplástico de la Provincia de Buenos Aires en temas bastante protegidos por patentes y cláusulas comerciales.

2. Silanes' film preparation and characterization to protect electrogalvanized steel. Pablo R. Seré, Walter Egli, Alejandro R. Di Sarli, Cecilia Deyá. Journal of Materials Engineering and Performance.

Resumen: The silanes are an interesting alternative to chromate-based surface treatments for temporary protection of electrogalvanized steel. In the present work, the protective behavior of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MTMO), 3-aminopropyltriethoxysilane (AMEO) or 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GLYMO) films applied on electrogalvanized automotive quality steel sheets has been studied. The morphology, composition and porosity of the silane coatings were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), X-Ray Fluorescence, immersion in copper sulfate and cyclic voltammetry. The corrosion protection was evaluated by polarization curves, electrochemical noise measurements, electrochemical impedance spectrometry and accelerated humidity chamber test. The results showed that the silanes protect temporarily electrogalvanized steel from corrosion. MTMO forms a relatively thick and cracked film. AMEO and GLYMO films were so thin that they could not be observed by SEM but silicon was detected by EDS. MTMO provided good temporary protection, being an alternative to replace Cr(VI) as protector of electrogalvanized steel.

### **8.3 TRABAJOS ENVIADOS Y AUN NO ACEPTADOS PARA SU PUBLICACION.**

*Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo, indicando el lugar al que han sido enviados. Adjuntar copia de los manuscritos.*

1. Efecto de la concentración y la aplicación de MTMO sobre acero electrocincado. Pablo R. Seré, Walter A. Egli, Cecilia I. Elsner, Alejandro R. Di Sarli, Cecilia Deyá. Revista Materia. ISSN 1517-7076

Resumen: Los pretratamientos superficiales a base de silanos son una de las alternativas más prominentes para reemplazar a los cromatos como protectores temporarios de sustratos metálicos expuestos a la acción de ambientes agresivos. La protección de los silanos, hace que características como porosidad, espesor y homogeneidad de la película tengan una marcada influencia sobre su efecto protector. En el presente trabajo se analizó la influencia que la concentración y cantidad de capas de MTMO aplicadas a chapas de acero electrocincado ejercen sobre el comportamiento de estas últimas frente a la corrosión. Previo a la aplicación del silano, las muestras fueron desengrasadas por ultrasonido sumergiéndolas en tolueno durante 2 min a 40 °C. Se activaron sumergiéndolas en una solución de NaOH al 10% p/v y aplicando una corriente de 0,12 A/cm<sup>2</sup>. La solución de MTMO se preparó añadiendo 2 ó 4% v/v de MTMO a una solución de agua destilada/metanol, y se hidrolizó durante 60 min; a algunas muestras se les

aplicó una y a otras dos capas de MTMO. Se curaron a 80 °C durante 10 min. De los resultados obtenidos puede inferirse que la capacidad protectora aportada por dos capas de MTMO es mayor que la debida a un aumento de su concentración.

2. Obtención y caracterización de depósitos de aleaciones Cu-Zn en medio alcalino libre de cianuros. Paola Pary, Leandro N. Bengoa, Pablo R. Seré, Walter A. Egli. Revista Materia, ISSN 1517-7076.

Resumen: El ion glutamato funciona como complejante de varios metales, lo cual lo convierte en un potencial reemplazo del cianuro en baños electrolíticos alcalinos. Se estudiaron los procesos electroquímicos involucrados en la electrodeposición de cobre y de cinc en forma individual, como así también en soluciones conteniendo ambos iones metálicos, mediante voltametría cíclica. Se construyeron las curvas de % p/p Cu en el depósito vs. % Cu+2 en el baño para distintas densidades de corriente a partir de resultados de ensayos en celda de Hull estática. Las muestras para diferentes densidades de corriente se caracterizaron por SEM y EDS. Se seleccionaron las condiciones más favorables para la obtención de aleaciones Cu/Zn-70/30 y a partir de las mismas, se obtuvieron depósitos sobre sustratos de acero planos. Se concluyó que el sistema presenta un comportamiento normal, de acuerdo a la clasificación de Brenner, ya que el metal más noble (Cu) se deposita preferencialmente. De todos los electrolitos estudiados se seleccionó aquel que contiene 30% de Cu+2 en su composición para continuar los estudios

#### **8.4 TRABAJOS TERMINADOS Y AUN NO ENVIADOS PARA SU PUBLICACION.**

*Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo.*

1. Dendritic zinc growth during electrogalvanizing in acid medium: effect of the electrolyte pH. L.N. Bengoa, P. Pary, P.R. Seré, M.S. Conconi, W.A. Egli.

Resumen: Dendritic growth at the edges of electro galvanized steel strip has been recently studied using a specially designed RWE, which simulates the fluid dynamic conditions and the current density distribution at the steel strip edge found in a production line. This system has been used to determine the influence of relevant process variables in dendrites formation and to develop strategies to minimize their growth, therefore preventing the generation of defects in further material processing. In this work, the effect of electrolyte pH on dendritic growth in an acidic zinc plating bath was addressed. Solution pH was adjusted to 1, 2 or 3 at the working temperature using different amounts of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In addition, the influence of the temperature on the pH measurement was determined by carrying out measurements in a temperature range between 20 and 60°C. The current density was fixed at a value of 60 A/dm<sup>2</sup>, similar to that used in the industry. Deposits were characterized using SEM and XRD. The results showed that pH strongly affects dendrites shape, length and texture. In addition to this, the morphology of both dendrites and deposits on the flat portion of the washer, were considerably modified as solution pH was increased from 1 to 3. It was found that dendrites morphology stems from the morphology of the flat portion, which in turn determines their shape.

2. Electrodeposition of Cu-Sn alloys from a methanesulfonic acid electrolyte containing benzoic acid. L.N. Bengoa, P. Pary, M.S. Conconi, W.A. Egli. Deposition of Cu-Sn alloys from a methanesulfonic acid electrolyte containing small amount of benzoic acid was investigated. Polarisation experiments (cyclic and linear sweep voltammetry) were carried out using a rotating disc electrode to identify the reduction and dissolution processes that take place in the system and to determine the effect of the solution constituents on them. Potentiostatic deposition was performed onto a rotating cylinder electrode and the resulting deposits were characterise using SEM and XRD. The results showed that co-deposition of copper and tin is possible even at potentials less cathodic than tin discharge potential. The latter was attributed to the under potential deposition of tin on a copper substrate. Smooth and dense deposits were obtained at various deposition potentials and

Cu<sup>2+</sup> concentrations, with Sn contents between 1.6 - 62.4 wt.%. Several stable phases, such as pure copper,  $\alpha$ -CuSn,  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn and hcp-CuSn phase, were detected at different operating conditions. Finally, it was found that BA increases the amount of tin in the deposit when Cu<sup>2+</sup> concentrations in the solution is kept low, especially at high overpotentials. This additive also inhibits the formation of dendrites and reduces surface roughness.

**8.5 COMUNICACIONES.** *Incluir únicamente un listado y acompañar copia en papel de cada una. (No consignar los trabajos anotados en los subtítulos anteriores).*

No consigna.

**8.6 INFORMES Y MEMORIAS TECNICAS.** *Incluir un listado y acompañar copia en papel de cada uno o referencia de la labor y del lugar de consulta cuando corresponda. Indicar en cada caso si se encuentra depositado en el repositorio institucional CIC-Digital.*

Por confidencialidad solo se adjuntan impresiones de las carátulas de los informes técnicos.

7.6.1. W. A. Egli; P. Pary; P. Seré; L. Bengoa; Problemas de adhesión en tapas de aluminio luego del conformado (Código interno GC01). Guala Closures Argentina S.A. 2016-12-05, p. 1-20, Leg. int. CIDEPINT N° 15833/16. Este informe es estrictamente confidencial y se encuentra en archivo interno del CIDEPINT en caso de requerir su consulta.

7.6.2. W. A. Egli, P. Pary, J. Baliño, P. R. Seré, L. N. Bengoa, Cincado alcalino: Evaluación de la geometría de celda en la calidad del depósito (Código interno CA01). Tenaris Siderca. 2016-07-13, p. 1-16, Leg. int. CIDEPINT N° 15774/16. Este informe es estrictamente confidencial y se encuentra en archivo interno del CIDEPINT en caso de requerir su consulta.

7.6.3. W. A. Egli, P. Pary. Determinación de aditivos en baño de cincado electrolítico en medio alcalino libre de cianuros. Parte II: aditivos sin envejecimiento. Tenaris Siderca. 2016-03-14, p. 1-12, Leg. int. CIDEPINT N° 15680/15. Este informe es estrictamente confidencial y se encuentra en archivo interno del CIDEPINT en caso de requerir su consulta.

7.6.4. W. A. Egli, P. Pary, P. R. Seré, L. N. Bengoa; Polvillo en hojalata. Siderar. 2016-03-16, p. 1-29, Leg. int. CIDEPINT N° 15732/15. Este informe es estrictamente confidencial y se encuentra en archivo interno del CIDEPINT en caso de requerir su consulta.

7.6.5. W. A. Egli, P. Pary, P. R. Seré, L. N. Bengoa. Corrosión en envases de hojalata nieve Cienfuegos. Siderar. 2016-01-20, p. 1-8, Leg. int. CIDEPINT N° 15733/15. Este informe es estrictamente confidencial y se encuentra en archivo interno del CIDEPINT en caso de requerir su consulta.

7.6.6. W. A. Egli; P. Pary; P. Seré; L. Bengoa. Depósitos dendríticos de cinc en medio ácido: Influencia del pH del electrolito. Siderar. 2015-11-01, p. 1-5, Leg. int. CIDEPINT N° 15634/15. Este informe es estrictamente confidencial y se encuentra en archivo interno del CIDEPINT en caso de requerir su consulta.

7.6.7. W. A. Egli; P. Pary; P. Seré; L. Bengoa. Mojabilidad de hojalata. Siderar. 2015-11-01, p. 1-14, Leg. int. CIDEPINT N° 15616/15. Este informe es estrictamente confidencial y se encuentra en archivo interno del CIDEPINT en caso de requerir su consulta.

7.6.8. W. A. Egli; P. Pary; Evaluación del efecto de "envejecimiento" en recubrimientos de cinc obtenidos en medio alcalino libre de cianuros. Tenaris

Siderca. 2015-09-03, p. 1-19, Leg. int. CIDEPINT N° 15524/14. Este informe es estrictamente confidencial y se encuentra en archivo interno del CIDEPINT en caso de requerir su consulta.

7.6.9. W. A. Egli; P. Pary; P. Seré; L. Bengoa; Análisis de fugas en aerosoles de hojalata. Ball Aerosol Packaging Argentina S.A. 2015/07/15, p. 1-17, Leg. int. CIDEPINT N° 15588/15. Este informe es estrictamente confidencial y se encuentra en archivo interno del CIDEPINT en caso de requerir su consulta.

7.6.10. W. A. Egli, P. Pary, P. R. Seré, L. N. Bengoa. Cincado mecánico. Tadeo Czerweny S.A. 2016-12-21. p. 1-6, Leg. int. CIDEPINT 15865/16. Este informe es estrictamente confidencial y se encuentra en archivo interno del CIDEPINT en caso de requerir su consulta.

## **9. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.**

**9.1 DESARROLLOS TECNOLÓGICOS.** *Describir la naturaleza de la innovación o mejora alcanzada, si se trata de una innovación a nivel regional, nacional o internacional, con qué financiamiento se ha realizado, su utilización potencial o actual por parte de empresas u otras entidades, incidencia en el mercado y niveles de facturación del respectivo producto o servicio y toda otra información conducente a demostrar la relevancia de la tecnología desarrollada.*

1.a Cobreado en medio alcalino libre de cianuros. Se desarrolló un sistema electrolítico que permite el cobreado de sustratos conductores menos nobles que el cobre, por ejemplo acero, cinc y aleaciones de cinc (siendo la más importante la familia de los Zamak). Este electrolito, basado en formulaciones con Cu+2 y un aminoácido con un grupo carboxílico adicional (ácido glutámico o aspártico) permitirá eliminar el "copper strike" pudiendo realizar el proceso de cobreado en una sola etapa. Otra de las ventajas de este electrolito es que no necesita del agregado de agentes niveladores o abrillantadores, simplificando en gran medida la operación industrial del sistema y disminuyendo los costos, dado que estos aditivos en general son productos importados de precio elevado y sin acceso a su provisión regional (dentro de la provincia).

1.b Debido a que con la variación del pH de este electrolito puede variarse la carga de los iones complejos formados entre el cobre y el glutamato, este baño permite realizar el codepósito de partículas con el cobre metálico, ampliando la gama de recubrimientos compuestos que pueden obtenerse (mayor dureza, mejor lubricidad, hidrofobicidad).

Este innovador desarrollo (1.a + 1.b) se patentó en la oficina correspondiente del CONICET. Se ha iniciado la prueba a escala industrial de este proceso a través de la coordinación de la Dirección de Vinculación Tecnológica del CONICET y con la participación de la empresa PROQUIGAL, proveedora de insumos y procesos a la industria galvanoplástica, radicada en San Martín, Pcia. de Buenos Aires. La implementación de este electrolito beneficia a la provincia de Bs. As. en cuanto a la reducción de efluentes cianurados derivados de la industria galvanoplástica, que afecta gran parte del conurbano bonaerense (Cuenca Riachuelo-Acumar), como así también otras grandes ciudades de la pcia y del país que posean cierto grado de desarrollo de dicha industria (San Nicolás de los Arroyos, Mar del Plata, Zárate-Camapana, Rosario, Córdoba). El grado de avance se considera en un 90%. Este desarrollo es un subproducto de los dos trabajos de Tesis doctorales que dirijo.

Se está definiendo con la DVT y la empresa PROQUIGAL el futuro sistema de regalías o venta del know how para su implementación industrial a nivel nacional y



luego a escala internacional, dado que este proceso cianurado no ha sido reemplazado aún en el mundo en forma masiva.

**9.2 PATENTES O EQUIVALENTES** Indicar los datos del registro, si han sido vendidos o licenciados los derechos y todo otro dato que permita evaluar su relevancia.

Patente: BAÑO ELECTROLÍTICO PARA LA DEPOSICIÓN DE COBRE. INPI 20160101009, Trámite: 16066456. 14/04/2016. El proyecto se encuentra en etapa de prueba industrial. El futuro licenciamiento/venta se gestiona a través de la Dirección de Vinculación Tecnológica del CONICET. Autores: P. Pary, L. N. Bengoa, W. A. Egli

Patente: PROCESO PARA OBTENER LATONES (Cu-Zn) POR VIA ELECTROLITICA LIBRE DE CIANURO. INPI 20170100180, Trámite: 17013970. 24/01/2017. Autores: P. R. Seré P. Pary, L. N. Bengoa, W.A. Egli

En trámite de patentamiento: SISTEMA DE CINCADO ELECTROLÍTICO ALCALINO LIBRE DE CIANURO EN BASE A ELECTROLITOS CON AMINOACIDOS DICARBOXÍLICOS. Autores: P. Pary, L. N. Bengoa, W. A. Egli

**9.3 PROYECTOS POTENCIALMENTE TRANSFERIBLES, NO CONCLUIDOS Y QUE ESTAN EN DESARROLLO.** Describir objetivos perseguidos, breve reseña de la labor realizada y grado de avance. Detallar instituciones, empresas y/o organismos solicitantes.

1. Bronces electrolíticos libres de cianuro. Se ha desarrollado un sistema que permite obtener depósitos de bronce gruesos con una elevada eficiencia catódica y de interés práctico potencialmente transferibles al sector industrial. El objetivo original fue la obtención de depósitos de bronce sin el agregado de cianuros y con buenas propiedades tribológicas. Se han ensayado dos electrolitos utilizados en la fabricación de hojalata al que se le agrega iones cúpricos. El grado de avance logrado es del 90%. La empresa solicitante es TenarisSiderca.

2. Cincado alcalino libre de cianuro. El reemplazo de cianuros en los baños de cincado alcalino ha sido estudiado intensivamente en las últimas décadas. Usualmente se ha reemplazado por soluciones altamente alcalinas donde los iones oxidrilo cumplen las funciones de complejar al cinc como iones cincato. Estos electrolitos necesitan del agregado de paquetes de aditivos niveladores y abrillantadores para poder funcionar adecuadamente. En nuestro grupo hemos desarrollado un sistema de cincado electrolítico basado en aminoácidos dicarboxílicos que produce depósitos brillantes con mínima necesidad de aditivos (monoaditivado). Además la alcalinidad es moderada (pH = 9 -10) y es de baja toxicidad. Esto simplifica notablemente la disposición final de los efluentes que genera el proceso industrial respecto de los sistemas cianurados o alcalinos convencionales. El grado de avance de este desarrollo se encuentra en la etapa inicial, alrededor de un 20%. Este desarrollo surgió como un subproducto de uno de los trabajos de tesis que dirijo. Hay empresas del sector galvanoplástico potencialmente interesadas en este desarrollo (Laring S.A., TenarisSiderca y TerniumSiderar).

3. Latones electrolíticos libres de cianuro. Se ha desarrollado un sistema que permite obtener depósitos de latón con una elevada eficiencia catódica y de interés práctico potencialmente transferibles al sector industrial. El desarrollo se fundamenta en la experiencia adquirida por el grupo en electrolitos basados en aminoácidos dicarboxílicos para depositar cobre y cinc. El grado de avance logrado es del 40%.

#### **9.4 OTRAS ACTIVIDADES TECNOLÓGICAS CUYOS RESULTADOS NO SEAN PUBLICABLES** (*desarrollo de equipamientos, montajes de laboratorios, etc.*).

1. Construcción y puesta a punto de equipo de medición de recubrimientos metálicos por stripping anódico. Este equipo diseñado íntegramente en nuestro laboratorio permite que el CIDEPINT pueda brindar el servicio de medición de recubrimientos metálicos a las empresas que lo soliciten, así como también servicio interno de apoyo a la investigación. El equipo permite obtener los resultados con una alta precisión en pocos segundos. Hasta el momento no se contaba con este servicio en el CIDEPINT, que ahora puede atender al sector galvanoplástico a un bajo costo operativo.

2. Construcción y puesta a punto de sistema tribológico dinámico. Se diseñó y construyó un equipo que nos permite determinar los coeficientes de fricción dinámicos de superficies sólidas y los mecanismos de desgaste. La medición de estas propiedades tribológicas son importantes para el diseño de nuevos recubrimientos con propiedades especiales (autolubricantes por ejemplo). El sistema desarrollado íntegramente en nuestro laboratorio consta de un módulo para muestras de geometría cilíndrica y un módulo para muestras planas.

3. Desarrollo y montaje de una celda electrolítica reciprocante. Se diseñó y construyó una sistema que reproduce la geometría y la fluidodinámica de las celdas industriales y artesanales empleadas en la galvanoplastia en la Pcia. de Bs. As. Su uso y estudio es fundamental para el desarrollo de nuevos procesos electrolíticos menos contaminantes que puedan reemplazar a los utilizados en la actualidad (Eliminación de cianuros y fenoles por ejemplo).

4. Diseño y construcción del electrodo de arandela rotante (EAR). Este electrodo rotante permite simular la geometría y el comportamiento de singularidades específicas en los procesos electrolíticos industriales, como por ejemplo, los bordes de la chapa en el cincado o estañado electrolítico. Este equipo es utilizado en los proyectos relacionados con la industria siderúrgica de la Pcia. de Bs. As. (Principalmente para las plantas de Florenco Varela y de San Nicolás de los Arroyos de la empresa Siderar).

5. Diseño, construcción y puesta a punto de una celda de tambor rotativo. Este equipo permite reproducir las condiciones encontradas en la industria galvanoplástica dedicada específicamente a recubrir pequeñas piezas (tuercas, arandelas, medallas, bijouterie, etc.). Es fundamental el uso de este tipo de tecnología en el desarrollo de los nuevos procesos electrolíticos menos contaminantes, como por ejemplo el cobreado, latonado, bronceado y cincado libres de cianuros.

6. Diseño, construcción y puesta a punto de una celda de Hull rotante estandarizada. Mediante este equipo, íntegramente construido en nuestro laboratorio, se pueden determinar las ventanas de proceso óptimas (densidad de corriente, agitación, temperatura, concentraciones, aditivos niveladores y abrillantadores) de los electrolitos empleados para obtener recubrimientos metálicos.

7. Desarrollo de una técnica experimental para determinar las tensiones internas en un recubrimiento metálico. Se han realizado los ensayos preliminares utilizando resortes de geometría específica y constantes elásticas conocidas. Luego de realizar el depósito sobre el mismo se determina la distancia estirada o comprimida y con esta se calcula, considerando diferentes modelos de deformación, las tensiones internas dentro del recubrimiento. Se compara con el método estándar de electrodos con dos ramas, aislado con resina. El problema que presenta dicha

técnica comercial es que la resina no es resistente a la mayoría de los electrolitos concentrados utilizados en la industria galvanoplástica. El desarrollo que estamos impulsando sería de aplicación general a todo tipo de electrolito.

8. Diseño y construcción de una celda de Haring Blum para determinar el poder cubriente (throwing power) de los baños electrolíticos. Permite caracterizar en forma cuantitativa la performance de un baño de depósito de metales.

**9.5 Sugiera nombres (e informe las direcciones) de las personas de la actividad privada y/o pública que conocen su trabajo y que pueden opinar sobre la relevancia y el impacto económico y/o social de la/s tecnología/s desarrollada/s.**

Lic. Sonia Bruno. Tenaris Siderca [abruno@tenaris.com](mailto:abruno@tenaris.com)

Lic. Mónica Zaponi. Tenaris Siderca [mzappon@tenaris.com](mailto:mzappon@tenaris.com)

Ing. Hector Andrés Lazzarino. Ternium Siderar [HLAZZARINO@terniumsiderar.com](mailto:HLAZZARINO@terniumsiderar.com)

Daniel Caló. PROQUIGAL s.r.l. [daniel.c@proquigal.com.ar](mailto:daniel.c@proquigal.com.ar)

Ing. Natalia Ibarra. Dir. Vinculación Tecnológica-CONICET [nibarra@conicet.gov.ar](mailto:nibarra@conicet.gov.ar)

Dr. Alejandro Di Sarli CIDEPINT [ardisarli@cidepint.gov.ar](mailto:ardisarli@cidepint.gov.ar)

Dra. Cecilia Elsner. CIDEPINT [cielsner@ing.unlp.edu.ar](mailto:cielsner@ing.unlp.edu.ar)

**10. SERVICIOS TECNOLÓGICOS.** Indicar qué tipo de servicios ha realizado, el grado de complejidad de los mismos, qué porcentaje aproximado de su tiempo le demandan y los montos de facturación.

Estos 9 servicios tecnológicos, que en total suman una facturación de \$ 460.000 se han seleccionado y diagramado de manera de cumplir con las siguientes directrices:

a) alta complejidad de fundamentos teóricos y fuerte involucración experimental.

b) posibilidad de capacitar RRHH en temas electroquímicos/fisicoquímicos/corrosión tanto básicos como aplicados.

c) generar publicaciones científicas y presentaciones en congresos y reuniones científicas.

Debido a que se cumple con estos tres objetivos en general mi dedicación personal es importante, siendo alrededor del 50%.

\*solo se listan los Servicios de alto contenido científico dejando de lado los ensayos y caracterizaciones simples.

9.1. W. A. Egli; P. Pary; J. Baliño; P. Seré; L. Bengoa. Servicio Técnico de Alto Nivel. Problemas de adhesión en tapas de aluminio luego del conformado (Código interno GC01). Leg int. CIDEPINT N° 15833/16. (2016/08/29). Monto facturado: \$ 45,000. Frente a una consulta técnica de la empresa Guala Closures, cuya planta está ubicada en la localidad de Bragado, Provincia de Bs. As., se realizó una investigación sobre problemas de adhesión de las tinturas y lacas en chapa laminada de aluminio con destino a fabricación de tapas a rosca. Se definieron condiciones de proceso y ensayos de control de las principales variables operativas.

9.2. W. A. Egli; P. Pary; J. Baliño; P. Seré; L. Bengoa. Servicio Técnico de Alto Nivel. Cincado alcalino: Ventana de proceso electroquímico para obtener una buena calidad de depósito (Código interno CA02). Leg int. CIDEPINT N° 15862/16. (2016/10/21). Monto facturado: \$ 95,000. Este trabajo es una extensión de STANs anteriores realizados para la empresa Tenaris para su planta de cincado de tubos en Cedar Springs en USA. Se trabajó en apoyo de su actual proveedor de aditivos, la empresa Laring con plantas en CABA y San Luis. Mediante un extensivo uso de la celda de Hull

rotante se definieron condiciones límites de operación para dos familias diferentes de niveladores orgánicos para baños alcalinos de cincado libre de cianuro.

9.3. W. A. Egli; P. Pary; J. Baliño; P. Seré; L. Bengoa. Servicio Técnico de Alto Nivel. Cincado alcalino: Evaluación de la geometría de celda en la calidad del depósito (Código interno CA01). Leg int. CIDEPINT N° 15774/16. (2016/07/13). Monto facturado: \$ 85,000. Continuación de trabajos anteriores realizado para la empresa Tenaris para su planta de cincado de tubos en Cedar Springs en USA. Se trabajó en apoyo de su actual proveedor de aditivos, la empresa Laring con plantas en CABA y San Luis. Mediante el uso de la celda de Hull rotante y la celda de cilindro rotante con ánodo plano se evaluó la incidencia de variables geométricas y de diseño de la celda electrolítica industrial.

9.4. W. A. Egli; P. Pary; P. Seré; L. Bengoa. Servicio Técnico de Alto Nivel. Generación de polvillo en hojalata. (Siderar). Leg int. CIDEPINT N° 15732/15. (2015/12/01). Monto facturado: \$ 60,000. Frente a una consulta técnica de la empresa Siderar, cuya planta de producción de hojalata está ubicada en el partido de Ramallo en la Provincia de Bs. As. se realizó una asistencia técnica sobre la generación excesiva de polvillo sobre la hojalata. Se caracterizó la facilidad de abrasión de la superficie por diferentes técnicas reproducibles y cuantificables. Se emplearon diversas técnicas: Stripping anódico, rugosímetro de péndulo, Reflectancia difusa, entre otras.

9.5. W. A. Egli, P. Pary; Servicio Técnico de Alto Nivel. Determinación de aditivos en baño de cincado electrolítico en medio alcalino libre de cianuros. Parte II: aditivos sin envejecimiento. (Tenaris Siderca). Leg. int. CIDEPINT N° 15680/15. (2015/08/05). Monto facturado: \$ 30,000. En estudios previos realizados en el CIDEPINT (W.A. Egli. Leg. Int. CIDEPINT 15149/13) se logró ajustar el método de Kudryatsev de modo de poder determinar la concentración de aditivos (nivelador y abrillantador) en electrolitos de cincado en medio alcalino libre de cianuros. El nivelador utilizado para ese estudio fue de la familia polyquaternium con uniones amido entre los grupos amonio (L1). El nivelador L1 ocasiona un efecto de envejecimiento en los recubrimientos de cinc que afecta la calidad de los productos. Con el objetivo de evitar o disminuir este efecto no deseado, se han hecho ensayos a escala laboratorio con un nivelador modificado el cual posee uniones ureicas entre los grupos amonio (L2). Por lo tanto en el presente trabajo se evaluó la factibilidad de aplicación del método de Kudryatsev al nivelador L2 manteniendo el mismo abrillantador.

9.6. W. A. Egli; P. Pary; P. Seré; L. Bengoa. Servicio Técnico de Alto Nivel. Corrosión en envases de hojalata nieve Cienfuegos. (Siderar). Leg int. CIDEPINT N° 15733/15. (2015/11/01). Monto facturado: \$ 15,000. La empresa Cien Fuegos, fabricante de nieve artificial presentó una consulta técnica referente a eventuales pinchaduras de los envases. Se recibieron aerosoles de hojalata con corrosión en la zona de soldadura, los mismos estuvieron en el mercado con fecha de vencimiento enero del 2017 conteniendo nieve para carnaval marca Cienfuegos. En el presente trabajo se estudió la morfología de la corrosión, se analizaron los productos de corrosión y el aspecto y características del barniz. Se determinaron las principales causas del problema y se definieron prácticas de control y prevención de fácil implementación en línea de producción.

9.7. W. A. Egli; P. Pary; P. Seré; L. Bengoa. Servicio Técnico de Alto Nivel. Mojabilidad de hojalata (Siderar). Leg int. CIDEPINT N° 15616/15. (2015/11/01). Monto facturado: \$ 50,000. Frente a una consulta técnica de la empresa Siderar se realizaron estudios fisicoquímicos del proceso de mojado de la superficie de la hojalata por los barnices y lacas utilizados en la fabricación de envases tanto para la industria alimenticia como envases industriales. Se definieron condiciones críticas que definen si un barniz mojará adecuadamente la superficie del metal. Se emplearon diversas técnicas entre las que

pueden mencionarse: tensiómetro de Du Nouy, medición de energía superficial con método de la gota, detección de aceite con método forense, etc.

9.8.P. Pary, L. Bengoa, P. Sere, W. A. Egli. Servicio Técnico de Alto Nivel. Realización de ensayos superficiales de hojalata (STAN hojalata SIDERAR). Leg. Int. CIDEPINT N° 15616/15. (2015/03/12). Monto facturado: \$50,000. Este trabajo es complemento del 9.6 y su principal objetivo es analizar la composición química de la película de pasivación de la hojalata y su influencia en los problemas de mojado de los barnices. Las técnicas empleadas son fundamentalmente XPS y GDS. Debido a problemas con la disponibilidad de equipos XPS con depth profile en el país se optó por enviar muestras a Brasil y se envió a uno de los becarios Doctorales a capacitarse en la técnica de XPS y procesar las muestras. La técnica GDS (no existente en el país) se pudo realizar enviando muestras a Francia pudiendo caracterizar por primera vez la hojalata argentina por esta técnica.

9.9. P. Pary, L. Bengoa, P. Sere, W. A. Egli. Servicio Técnico de Alto Nivel. Evaluación de fugas en aerosoles de hojalata. Leg. Int. CIDEPINT N° 15588/15. (2015/01/06). Monto facturado: \$30,000. En base a un pedido de asistencia técnica de la empresa Ball Corporation para su planta Formametal, ubicada en el parque industrial de Garín, Provincia de Bs. As. se realizó una investigación sobre la causa de aparición esporádica y aleatoria de pinchaduras en envases de aerosol conteniendo producto de limpieza de alfombras. Se definieron las principales causas de dicho defecto y se brindaron elementos de detección temprana al cliente.

## **11. PUBLICACIONES Y DESARROLLOS EN:**

### **11.1 DOCENCIA**

No consigna

### **11.2 DIVULGACIÓN**

11.2.1. CuGlu: nuevo proceso de cobreado alcalino sin cianuro. Presentación en 12° Exposición INNOVAR del 6 al 9 de Octubre de 2016 en Tecnópolis, CABA. Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva. Presidencia de la Nación. Autores: P. Pary, J. Baliño, L. N. Bengoa, P. R. Seré y W. A. Egli.

11.2.2. Entrevista radial en LS 11 Radio Provincia de Buenos Aires AM 1270 en Programa "Ciento por Ciencia". Espacio Institucional de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires. Difusión de proceso CuGlu. Entrevista a J. Baliño. Programa emitido el 31/10/2016. [http://www.cic.gba.gob.ar/?page\\_id=1450](http://www.cic.gba.gob.ar/?page_id=1450).

11.2.3. "Recubrimientos Metálicos Ecológicos" (Revista N°3, página 19, octubre 2016 - [http://www.cic.gba.gob.ar/?page\\_id=548](http://www.cic.gba.gob.ar/?page_id=548) ). Artículo publicado en la revista de divulgación de la CICBA donde se da a conocer actividades realizadas en nuestro equipo de trabajo en la temática de diseño de electrolitos libre de cianuro.

11.2.4. Nota en revista Ingeniar, "Un aditivo para los alimentos, la clave para ponerle fin al cianuro". Publicación de la Facultad de Ingeniería-UNLP Año 8 #17 - Julio de 2017 - ISSN: 2469-1593

En cada caso indicar si se encuentran depositados en el repositorio institucional CIC-Digital.

## **12. DIRECCION DE BECARIOS Y/O INVESTIGADORES. Indicar nombres de los dirigidos, Instituciones de dependencia, temas de investigación y períodos.**

Beca Interna Post Doctoral.

Dr. Leandro N. Bengoa. Duración 24 meses a partir del 1° de Abril de 2016.

Disciplina KT1-Desarrollo tecnológico y social proyectos complejos. Tema: Obtención de recubrimientos metálicos compuestos a partir de suspensiones y emulsiones.

Beca de entrenamiento CIC – BENTR15.

Julieta Baliño. Estudio de las condiciones de proceso que generan depósitos dendríticos durante el cincado en medio ácido. Inicio Octubre 2015 – Octubre 2016.

Prácticas profesionales supervisadas.

1. Aldana B. Martines. N° Alumno: 61779/5. DNI: 37.372.449. 19/09/2016 al 19/11/2016. Cincado alcalino: ventana de proceso electroquímico para obtener una buena calidad del depósito. Parte II.

2. M. Florencia Volpe Giangiordano. N° Alumno: 59596/6. DNI: 36.907.551. 01/07/2016 al 30/09/2016. Electrodo de arandela rotante (EAR): Modelado y verificación experimental.

3. Julieta Baliño. N° Alumno: 60683/3. DNI: 37.102.320. 01/10/2015 al 29/01/2016. Estudio de nuevo baño electrolítico de cobreado alcalino no cianurado.

4. Martín Sanchez. N° Alumno: 59566/3. DNI: 36.574.971. 11/07/2016 al 14/10/2016. Depósitos electrolíticos con propiedades tribológicas de interés industrial.

5. Joel Henry Moreira Lopez. Nro. Alumno: 60634/3. DNI: 94.019.280. 01/08/2016 al 01/11/2016. Análisis y búsqueda experimental de condiciones óptimas de trabajo de una deposición electrolítica de cinc en tubos de acero

**13. DIRECCION DE TESIS.** *Indicar nombres de los dirigidos y temas desarrollados y aclarar si las tesis son de maestría o de doctorado y si están en ejecución o han sido defendidas; en este último caso citar fecha.*

Tesis Doctoral en Ingeniería Química.

Ing. Leandro Bengoa, inicio Enero 2012, finalizada Noviembre 2015. Beca compartida CONICET-Tenaris. Tema: Desarrollo de recubrimientos metálicos con incorporación de partículas con características tribológicas de uso industrial. CIDEPINT, La Plata. Tesis presentada para acceder al título de Doctor en Ingeniería. Calificación: Sobresaliente (10).

Tesis Doctoral en Ingeniería Química.

Ing. Paola Pary. Beca interna de Postgrado (5 años) CONICET. Tema: Depósito electrolítico de metales: influencia de aditivos en el crecimiento de los cristales y la calidad de los depósitos. CIDEPINT, La Plata. Inicio Junio 2014 - En ejecución.

**14. PARTICIPACION EN REUNIONES CIENTIFICAS.** *Indicar la denominación, lugar y fecha de realización, tipo de participación que le cupo, títulos de los trabajos o comunicaciones presentadas y autores de los mismos.*

Depósitos electrolíticos compuestos: influencia de la adsorción de la especie electroactiva sobre las partículas. 16° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2016. Concepción, Córdoba, Argentina, Noviembre de 2016. L. N. Bengoa, P. Pary y W. A. Egli.

Estudio del crecimiento de dendritas de Cu en electrolito alcalino libre de cianuros. 16° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2016. Concepción, Córdoba, Argentina, Noviembre de 2016. L. N. Bengoa, P. Pary M. S. Conconi y W. A. Egli.

Obtención y caracterización de depósitos de aleaciones Zn-Cu en medio alcalino libre de cianuros. . 16° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2016. Concepción, Córdoba, Argentina, Noviembre de 2016. P. Pary, L. N. Bengoa, P. R. Seré y W. A. Egli.

Efecto de la concentración y la aplicación de MTMO sobre acero electrocincado. 16° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2016. Concepción, Córdoba, Argentina, Noviembre de 2016. P.R. Seré, W.A. Egli, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, C. Deyá.

Crecimiento dendrítico durante el electroestañado de acero. XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, San José, Costa Rica, 14 – 18 Marzo 2016. L. N. Bengoa, P. Pary, P.R. Seré, W. Egli.

Evaluación de aditivos en electrolito de cobreado alcalino libre de cianuro XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, San José, Costa Rica, 14 – 18 Marzo 2016. P. Pary, L. N. Bengoa, J. Baliño, P.R. Seré, W. Egli.

Influencia de aditivos orgánicos en el comportamiento de electrodepositos de cinc en medio alcalino sin cianuros. XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, San José, Costa Rica, 14 – 18 Marzo 2016. Paola Pary, Walter A. Egli.

Preparación superficial para aplicación de un silano sobre acero electrocincado. 15° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2015. Concepción, Chile Septiembre de 2015. P.R. Seré, P. Pary, W.A. Egli, A.R. Di Sarli, C. Deyá

Caracterización de depósitos de cobre en medio alcalino libre de cianuros. 15° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2015. Concepción, Chile Septiembre de 2015. P. Pary, L.N. Bengoa, W.A. Egli.

Crecimiento de dendritas de cinc durante el electrocincado en medio ácido. Efecto del pH del electrolito. 15° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2015. Concepción, Chile Septiembre de 2015. L. N. Bengoa, P. Pary, P.R. Seré, M.S. Conconi, W.A. Egli.

Estudio de nuevo electrolito de cobreado alcalino sin cianuro. Tercer Congreso Internacional Científico y Tecnológico de la Provincia de Buenos Aires. 1° de Septiembre de 2016, Teatro Argentino, La Plata. J. Baliño, P. Pary, L. N. Bengoa, P. R. Seré y W. A. Egli.

**15. CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC.** *Señalar características del curso o motivo del viaje, período, instituciones visitadas, etc.*  
Viajes de asistencia técnica/asesoramiento:

-Guala Closures Argentina s.a. en la ciudad de Chivilcoy. Motivo: Asistencia técnica. Fecha: 03/11/2016.

-Siderar s.a. planta de electrocincado en la ciudad de Florencio Varela. Motivo: relevamiento de condiciones de medición de pH en línea. Fecha: 15/09/2015.

-Siderar s.a. planta General Savio en la ciudad de San Nicolás de los Arroyos. Motivo: Implementación en laboratorio de planta de nueva técnica de medición de aceite sobre hojalata. Fecha: 14/08/2015.

**16. SUBSIDIOS RECIBIDOS EN EL PERIODO.** *Indicar institución otorgante, fines de los mismos y montos recibidos.*

Investigador del Proyecto “Desarrollo de nuevas tecnologías exentas de la generación de residuos tóxicos para la protección anticorrosiva y anti-incrustante” N° 11/I201 para el período Ene/2014-Dic/2017. Acreditado ante la Universidad Nacional de La Plata en el Marco del Programa Nacional de Incentivos del Ministerio de Educación, Ciencia y Tecnología de la Nación

Proyecto de Investigación Científica y Tecnológica Start-Up: “Depósito electrolítico de cobre y cobre compuesto con partículas sin cianuros. Eliminación del “strike” de cobre.” PICT-2015-3819. Duración trianual monto \$720,000. Noviembre de 2016.

Subsidio de erogaciones corrientes, Dr. W. A. Egli, Investigador Independiente. Junio 2016. \$10.000. Institución otorgante: Comisión de Investigaciones Científicas. N° de resolución: 1266/14

Subsidio de erogaciones corrientes, Dr. W. A. Egli, Investigador Independiente. Noviembre 2014. \$8.000. Institución otorgante: Comisión de Investigaciones Científicas. N° de resolución: 833/14

**17. OTRAS FUENTES DE FINANCIAMIENTO.** *Describir la naturaleza de los contratos con empresas y/o organismos públicos.*

Se realizaron los STAN descriptos en el punto 10 del presente informe pudiendo facturar un bruto de \$460.000.

**18. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO.**

CuGlu: nuevo proceso de cobreado alcalino sin cianuro. Trabajo seleccionado en el Concurso Nacional de Innovaciones INNOVAR 2016 para ser presentado en la 12° Exposición INNOVAR del 6 al 9 de octubre de 2016 en Tecnópolis, CABA. Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva. Presidencia de la Nación. Autores: P. Pary, J. Baliño, L. N. Bengoa, P. R. Seré y W. A. Egli

Entrega de Premio en la 21° Conferencia del Acero IAS. Categoría Desarrollo de Producto. Rosario, Santa Fe, 12 de Septiembre de 2016 por el trabajo: “Determinación de aditivos niveladores y abrillantadores en baños de cincado electrolítico en medio alcalino libre de cianuros” presentado en la 20° Conferencia del Acero IAS, Autores: F. Manganiello, W. A. Egli, S. Bruno y M. Zapponi.

Premio a mejor poster en: Estudio de nuevo electrolito de cobreado alcalino sin cianuro. J. Baliño, P. Pary, L. N. Bengoa, P. R. Seré y W. A. Egli. Tercer Congreso Internacional Científico y Tecnológico de la Provincia de Buenos Aires. 1° de Septiembre de 2016, Teatro Argentino, La Plata.

**19. ACTUACION EN ORGANISMOS DE PLANEAMIENTO, PROMOCION O EJECUCION CIENTIFICA Y TECNOLÓGICA.** *Indicar las principales gestiones realizadas durante el período y porcentaje aproximado de su tiempo que ha utilizado.*

No consigna

**20. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO.** *Indicar el porcentaje aproximado de su tiempo que le han demandado.*

No consigna



**21. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES.** *Bajo este punto se indicará todo lo que se considere de interés para la evaluación de la tarea cumplida en el período.*

21.1. Miembro Titular del Consejo Directivo del CIDEPINT

21.2. Investigador del Proyecto “Desarrollo de nuevas tecnologías exentas de la generación de residuos tóxicos para la protección anticorrosiva y anti-incrustante” N° 11/I201 para el período Ene/2014-Dic/2017. Acreditado ante la Universidad Nacional de La Plata en el Marco del Programa Nacional de Incentivos del Ministerio de Educación, Ciencia y Tecnología de la Nación.

21.3. Revisor de las revistas:

Journal of Materials Engineering and Performance, edited by ASM International. ISSN: 1059-9495.

<http://www.springer.com/materials/characterization+%26+evaluation/journal/11665>

Surface and Coatings Technology, edited by Elsevier. ISSN: 0257-8972.

<http://www.journals.elsevier.com/surface-and-coatings-technology/>

Innovations in Corrosion and Materials Science. Bentham Science Publishers. ISSN: 2352-0957 (Online)

<http://benthamscience.com/journals/innovations-in-corrosion-and-materials-science/>

Crystals. MDPI AG (Basel, Switzerland). ISSN 2073-4352.

<http://www.mdpi.com/journal/crystals>

Journal of The Electrochemical Society. Official publication of The Electrochemical Society. ISSN: 1945-7111 (On line).

21.4. Dentro de las actividades planificadas en el PICT Start-Up se decidió la compra de un Potenciostato/Galvanostato/EIS con booster de 10 A marca Autolab. Este equipo potencia la capacidad del CIDEPINT para investigar en temas de galvanoplastia y mejora las posibilidades para resolver problemas a la industria del sector. Es importante hacer notar que es el único equipo con la potencia para alcanzar los 10 A en la pcia de Bs . As.

**22. TITULO, PLAN DE TRABAJO A REALIZAR EN EL PROXIMO PERIODO.** *Desarrollar en no más de 3 páginas. Si corresponde, explicita la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.*

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE DEPÓSITOS ELECTROLÍTICOS COMPUESTOS O DE METALES ALEADOS CON PROPIEDADES ESPECIALES.**

El proyecto de investigación científico-tecnológico a continuar en el período 2017-2018 tiene tres grandes objetivos:

A) OBTENCIÓN DE DEPÓSITOS ELECTROLÍTICOS COMPUESTOS O ALEADOS.

B) ELIMINACION DE CIANUROS EN PROCESOS DE GALVANOPLASTIA: cobreado, cincado, bronceado y latonado alcalinos.

C) DEPÓSITOS Y PROCESOS ELECTROLÍTICOS CONVENCIONALES. Estudio y caracterización de depósitos electrolíticos y procesos electrolíticos convencionales de interés tecnológico y problemáticas complejas de corrosión galvánica. Los procesos

industriales que se priorizan en esta etapa son aquellos que tienen importancia en el mapa tecnológico de la Pcia de Bs. As.: Siderurgia, Electrolgalvanizado, Galvanoplastia (cromado, cobreado, cincado, niquelado, etc.), Galvanizado por inmersión en caliente, Industrias químicas varias, entre otros.

#### DESARROLLO:

##### A)OBTENCIÓN DE DEPÓSITOS ELECTROLÍTICOS COMPUESTOS O ALEADOS.

###### Antecedentes y marco de referencia del tema

El codepósito es un proceso a través del cual las partículas sólidas presentes en una solución son incluidas en la matriz de un recubrimiento metálico durante su formación/crecimiento por vía electrolítica. Como resultado de este proceso se obtiene un depósito metálico conteniendo una segunda fase dispersa en el mismo; es decir, un recubrimiento compuesto. Para dicho fin, se agregan a los baños electrolíticos partículas de distinta naturaleza (cerámicas, metálicas, orgánicas, etc) las cuales son mantenidas en suspensión por diferentes métodos (agitación mecánica, ultrasonido o el uso de dispersantes) para obtener recubrimientos con propiedades únicas que resultan de la combinación de las características propias de las partículas y del metal. Esto último constituye el principal atractivo de esta técnica ya que en base al gran número de sistemas partícula-metal que pueden ser empleados, estos recubrimientos compuestos tienen aplicación en una gran cantidad campos. Entre ellos, el desarrollo de depósitos con alta resistencia al desgaste y a la corrosión, autolubricantes y de alta dureza (por dispersión de una fase dura) son los más estudiados hasta el momento. Por ejemplo, los depósitos de Ni-SiC y Ni-PTFE son actualmente empleados como recubrimientos internos de cilindros en motores de combustión de alto rendimiento. Sin embargo, estos son sólo algunos de los usos que han sido explorados; en la última década se han propuesto varias nuevas aplicaciones para este tipo de recubrimiento y muchas otras restan por ser descubiertas. En particular, el uso de estos materiales como electrodos en baterías y celdas combustibles ha tomado una gran relevancia recientemente, debido a la problemática energética actual.

Aunque la incorporación de sustancias insolubles presentes como impurezas en un electrolito es un proceso conocido desde los inicios de la galvanoplastia (principios del siglo XIX), el primer uso del codepósito como técnica para producir un recubrimiento compuesto se remonta al año 1928. Sin embargo, sólo recién en la década del sesenta surgió un fuerte interés por el tema. Desde ese entonces un gran número de investigadores han estudiado este proceso enfocándose principalmente en el desarrollo de nuevos materiales. Numerosos ejemplos de estos depósitos se pueden encontrar en la bibliografía: Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-WC, Ni-SiC, Ni-P, Ni-W, Ni-W-P, Ni-W-P-SiC, Ni-P-Diamante, Cr-SiC, Cr-C, Bronce-C, Ni-lubricantes microencapsulados, Ni-PTFE Zn-TiO<sub>2</sub>. Las partículas que se han logrado incluir en matrices metálicas tienen tamaños que van desde los 100 micrones hasta varios nanómetros. En la práctica habitual se ha llegado a incorporar hasta el 10 % en vol. de partículas en el recubrimiento metálico original, aunque en ciertas condiciones se han logrado contenidos mayores.

Paralelamente al estudio enfocado en el desarrollo de recubrimientos con interés tecnológico, en las últimas décadas se han realizado avances interesantes en lo que respecta a la influencia de las distintas variables que afectan al codepósito de partículas. Los resultados han demostrado que el mecanismo que gobierna dicho proceso es altamente complejo ya que depende de factores correspondientes a las propiedades de las partículas (composición, tamaño y forma), la composición del baño (constituyentes, pH y aditivos) y las condiciones operativas (densidad de corriente, temperatura, hidrodinámica, concentración de partículas).

En base a la información obtenida se han propuesto varios modelos los cuales plantean distintas hipótesis para explicar las tendencias observadas experimentalmente. Sin embargo ninguno de estos modelos permite realizar predicciones consistentes y algunos resultados no han podido ser interpretados. Pese a las discrepancias existentes entre los diferentes mecanismos planteados hasta el momento, todos los autores concuerdan en que el proceso involucra los siguientes pasos:

- Adsorción de iones sobre la superficie de las partículas (formación de la nube iónica).
- Transporte desde el seno de la solución a la superficie del electrodo por un mecanismo convectivo-difusivo.
- Adsorción de las partículas sobre el electrodo.
- Incorporación de las partículas al depósito en crecimiento.

El último paso es aquel en el cual los mecanismos propuestos difieren principalmente. Esto ha impedido que los mismos sirvan para interpretar y, eventualmente, predecir los diferentes comportamientos experimentales de manera consistente.

Entre todos los modelos existentes al día de hoy, se puede destacar el planteado por Celis y sus colaboradores, quienes sugirieron que la adsorción de especies electroactivas sobre la superficie del material particulado y la reducción de dichos iones adsorbidos, son pasos fundamentales para la incorporación de las partículas en la matriz metálica. Resultados previos obtenidos en nuestro laboratorio empleando un electrolito cobre-glutamato al cual se agregaron partículas de alúmina, avalan esta hipótesis. El glutamato es capaz de formar complejos con el ion  $Cu^{+2}$  y simultáneamente favorecer la adsorción de este ion sobre la superficie de  $Al_2O_3$ . Esto permitió obtener depósitos con contenidos de partículas de hasta un 50 % en vol., valor muy superior a los reportados hasta el momento para este sistema metal-partícula. Estos resultados sugieren que es posible incrementar significativamente la incorporación de partículas agregando aditivos al baño que promuevan la adsorción de las especies electroactivas, o modificando la superficie de las partículas de manera de incrementar la interacción de las mismas con la especie electroactiva. Esto último permitiría la obtención de recubrimientos compuestos que hasta el momento no han sido obtenidos o se han obtenido solo con contenidos muy bajos de partículas, así como también la verificación de los modelos planteados y la confirmación del mecanismo del proceso del codepósito.

El presente estudio propone determinar los parámetros más importantes del proceso del codepósito para luego formular electrolitos ecocompatibles que permitan obtener un alto grado de incorporación. Estos baños se emplearán para producir recubrimientos de interés industrial, reduciendo los costos y los riesgos que poseen los baños empleados en la actualidad.

#### Objetivos específicos.

1. Esclarecer el mecanismo del codepósito de partículas, identificando aquellos parámetros determinantes para lograr un alto grado de incorporación con el fin confirmar el papel que juega la adsorción de la especie electroactiva sobre la superficie del material particulado: Para ello se modificará la química superficial del mismo a través de la funcionalización con grupos específicos y se estudiará la adsorción de la especie electroactiva sobre las partículas mediante subsiguientes medidas de adsorción (determinación de isothermas).

2. Desarrollar recubrimientos de uso industrial a partir de electrolitos ecocompatibles: los estudios se enfocarán en el desarrollo de recubrimientos compuestos, autolubricados o de alta dureza, y aleados con propiedades específicas. En particular se

dará énfasis al desarrollo de electrolitos más ecológicos que los actualmente utilizados para el depósito de metales (puros y aleados) a nivel industrial y a la síntesis de partículas específicas que provean las propiedades deseadas.

#### Actividades y metodología

Para cumplir los objetivos se propone el siguiente plan de actividades

1. Confirmar el papel que juega la adsorción de la especie electroactiva sobre la superficie del material particulado:

Para esta etapa del plan de trabajo, se empleará el Cu como matriz metálica. Los ensayos se realizarán empleando un electrolito de cobreado ácido tradicional (0,5 M CuSO<sub>4</sub>, 1,2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y un electrolito de cobreado conteniendo glutamato monosódico (CuGlu) desarrollado en este laboratorio (INPI: 20160101009), para reemplazar los baños de cobreado cianurados.

##### a-Síntesis y funcionalización de partículas

Se sintetizarán partículas mesoporosas de SiO<sub>2</sub> con arreglo hexagonal de poros denominadas MCM-41, siguiendo el procedimiento descrito por Grün. Estas partículas serán caracterizadas con el objetivo de establecer con precisión las características estructurales de las mismas. Se utilizarán: difracción de rayos X a bajos ángulos, adsorción de nitrógenos a 77 K, microscopías de transmisión y escaneo electrónico, espectroscopia en el rango infrarrojo (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA). El tamaño de las partículas será determinado por dispersión dinámica de luz (DLS), en una suspensión de las mismas en agua.

Utilizando distintos alcóxidos (mercaptopropil trimetoxisilano-MTMO, aminopropil trietoxisilano-APTES) se funcionalizarán las superficies de las partículas sintetizadas. Las condiciones experimentales dependerán del silano empleado. De esta manera se podrá regular el comportamiento ácido-base de los sólidos pudiendo así controlar, con cierta precisión, la carga superficial de los distintos sistemas particulados. Se verificará el éxito del anclado superficial de los distintos grupos a través de FTIR y TGA.

##### b-Estudio del grado de adsorción de la especie electroactiva y de la carga superficial de las partículas en distintas condiciones experimentales

La adsorción de Cu<sup>2+</sup> sobre las partículas mencionadas en el apartado 1-a será estudiada a través de la determinación de isothermas de adsorción, para luego correlacionar el grado de adsorción con el contenido de partículas incorporadas durante el depósito (ver apartado 1-c). Para ello se emplearán diluciones de los electrolitos mencionados previamente con concentraciones de Cu<sup>2+</sup> de 10, 20, 40, 70, 100 and 130 ppm. Los estudios se llevarán a cabo en las mismas condiciones experimentales en las que luego se realizarán los depósitos. Para el caso del baño de cobreado ácido se trabajará a T = 30 °C y en el rango de pH entre 0,5-4 (limitado por la precipitación de óxidos de cobre a pH > 4 a las concentraciones empleadas), mientras que para el electrolito CuGlu los ensayos se harán a T = 60 °C y pH = 3-10. En este caso la presencia del ion glutamato, complejante del ion Cu<sup>2+</sup>, permite extender el rango pH de trabajo. La funcionalización de las partículas se hará con el objetivo de maximizar la adsorción de Cu<sup>2+</sup> en los electrolitos considerados (condiciones de pH). Los experimentos se realizarán dispersando 25 mg de las partículas bajo estudio en 25 mL de solución, agitando mecánicamente a 450 rpm durante todo el ensayo. Una vez finalizado, el material particulado se separará por centrifugación (5 min a 9000 rpm). La concentración inicial y final del ion electroactivo en el sobrenadante se determinará por espectroscopía UV-vis. Se caracterizarán las especies adsorbidas sobre la superficie de las partículas por espectroscopía Raman in-situ.

La carga superficial del material particulado se determinará por DLS en disoluciones 0,01 M Cu<sup>2+</sup> a la cual se agregará una concentración de partículas de 10 mg/L. Esta

dilución es necesaria debido a que la alta fuerza iónica del baño utilizado dificultan la medida de esta variable.

c-Obtención de depósitos compuestos y determinación del contenido de partículas. Correlación entre las propiedades medidas en el punto 1-b y el grado de incorporación

Se obtendrán depósitos compuestos a partir de suspensiones de las partículas sintetizadas en los electrolitos de cobreado ácido y CuGlu. Los mismos se realizarán en una celda de tres electrodos (100 mL) bajo control potencioestático sobre un electrodo de cilindro rotante (ECR) de Cu (4,46 cm<sup>2</sup>) utilizando un potencioestato/galvanostato Autolab PGSTAT204 recientemente adquirido (PICT-Startup 2015-3819), controlado con el software NOVA®. Se empleará una placa rectangular de cobre electrolítico (área 14,4 cm<sup>2</sup>, espesor 2 mm) como contra electrodo y un electrodo de Ag/AgCl como referencia. Las partículas se agregarán al baño en una concentración de 0,1-1 g/L y serán dispersadas aplicando ultrasonido por al menos 1 h previo al electrodeposición. Durante el experimento las mismas se mantendrán en suspensión por agitación mecánica. El potencial se ajustará a valores fijos desde 0 V hasta -1 V y el tiempo se ajustará de manera tal de obtener un depósito de 10 µm de espesor. Las condiciones experimentales para cada baño serán: T = 30 °C y rango de pH entre 0,5-4 (para el baño de cobreado ácido, mientras que para el electrolito CuGlu los ensayos se harán a T = 60 °C y pH = 3-10. Se estudiará el efecto de la velocidad de rotación del electrodo en el rango 0-1500 rpm.

Los depósitos serán caracterizados a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) y se empleará espectroscopia dispersiva de energía (EDS) para cuantificar el contenido de partículas incorporadas. Esto se realizará en la sección transversal del recubrimiento en al menos 3 puntos distintos. Se utilizará difracción de rayos X (DRX) para detectar posibles cambios estructurales inducidos por el material disperso.

## 2. Desarrollar recubrimientos de uso industrial:

Se pondrá especial atención a la obtención de recubrimientos resistentes al desgaste y buenas propiedades tribológicas con aplicación industrial. Los conocimientos adquiridos en la primera etapa de este plan serán empleados para la formulación de electrolitos y la síntesis de partículas.

a-Formular electrolitos ecocompatibles que promuevan la incorporación de partículas en el recubrimiento

En particular se buscará formular un electrolito para el depósito de aleaciones Cu-Sn ampliamente utilizadas en la industria como recubrimientos estéticos y funcionales [49, 50], de manera de reemplazar el baño cianurado empleado en la actualidad. Se tomará como punto de partida el baño en base ácido metilsulfónico (AMS) utilizado a nivel industrial para la producción de hojalata, que contiene 12 mL/L de un abrillantador comercial (derivado del polietilenglicol) y 20 mL/L de un antioxidante comercial (hidroquinona sulfonada). A dicho electrolito se adicionará CuSO<sub>4</sub> en el rango de concentraciones 0,063-0,189 M y se evaluará el posible uso de alcohol bencílico como aditivo adicional, el cual ya ha sido empleado en este laboratorio para los depósitos de estas aleaciones [51]. Se realizará una caracterización electroquímica del electrolito con técnicas voltamperométricas aplicadas sobre un electrodo de disco rotante (EDR) de Pt de 0,041 cm<sup>2</sup> (0-1500 rpm), empleando un potencioestato/galvanostato Autolab PGSTAT204 controlado con el software NOVA®.

En una primera etapa se obtendrán depósitos potencioestáticos sobre ECR de Cu (4,46 cm<sup>2</sup>) para determinar la composición (utilizando EDS) y las fases (mediante DRX) que pueden ser obtenidas con este electrolito. En una segunda etapa se llevarán a cabo ensayos estándar como el de celda de Hull plana y cilíndrica para evaluar la calidad y adherencia de los recubrimientos. Finalmente, se realizarán depósitos galvanostáticos a mayor escala sobre ECR de acero (33,45 cm<sup>2</sup>) para caracterizar la eficiencia del baño, homogeneidad de los depósitos, morfología (SEM), rugosidad y la determinación de

propiedades mecánicas tales como microdureza, coeficiente de fricción y resistencia al desgaste (equipo ball on ring diseñado y construido por este laboratorio). Para esta segunda etapa se utilizará el equipo Autolab PGSTAT204 en conjunto con el booster BSTR10A, que permite alcanzar corrientes de hasta 10 A. Se obtendrán recubrimientos a densidades de corrientes entre 1-20 A/dm<sup>2</sup> y velocidades de rotación en el rango 200-1000rpm.

b- Sintetizar partículas con propiedades específicas para su incorporación en depósitos metálicos

Se sintetizarán partículas de SiO<sub>2</sub> porosa como los denominados MCM-41 y SBA-15 las cuales presentan características sobresalientes tales como: altas superficies específicas, posibilidad de regular con precisión tanto el tamaño como el arreglo espacial de sus poros, así como también el tamaño y distribución de partículas a través del uso de diferentes rutas de síntesis. Estas propiedades en conjunto hacen posible la incorporación de distintas sustancias dentro de la matriz porosa de estos sólidos, a través del dopado de los mismos con compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. Así, estos materiales pueden considerarse como potenciales portadores (“carriers”) de sustancias con propiedades específicas (lubricantes, antibacterianos, hidrófobos, hidrofílicos). El material MCM-41 presenta un arreglo hexagonal de poros cuyos diámetro puede ser regulado en el rango 2-5 nm. Por su parte, las SBA-15 tienen poros en el rango 5-30 nm y además posee mayor espesor de pared de los poros que el sistema MCM-41, alcanzando de esta manera mayor estabilidad térmica y mecánica. Así, se podrá evaluar como influye esta propiedad de los sistemas particulados en las características de los depósitos finales obtenidos.

Por último se sintetizará el sólido a base de carbono denominado CMK-3. Se obtendrá este sólido utilizando SBA-15 como molde de la estructura a través del agregado de azúcares y su posterior tratamiento con ácido sulfúrico. Este material podría actuar como agente lubricante tras su incorporación en recubrimientos metálicos de interés.

c-Obtención y caracterización de recubrimientos compuestos

Las partículas sintetizadas en el inciso 2-b, serán adicionadas a electrolitos de baja toxicidad para la producción de depósitos compuestos con buenas propiedades tribológicas y resistencia a la corrosión. Principalmente, se empleará el electrolito formulado en el apartado 2-a y el electrolito CuGlu libre de cianuro desarrollado en el CIDEPINT para la obtención de recubrimientos de Cu y Cu-Sn con propiedades mejoradas. Para dicho fin, se agregarán las partículas SBA-15 y MCM-41 conteniendo un lubricante en sus poros, por ejemplo vaselina, así como también se realizarán ensayos con las partículas CMK-3. En todos los casos se emplearán distintas concentraciones de sólidos en el rango 10-50 g/L. Se obtendrán depósitos galvanostáticos sobre ECR de acero utilizando el potencióstato/galvanostato Autolab PGSTAT204 en conjunto con el booster BSTR10A aplicando la misma metodología que en el punto 2-a. La caracterización de los recubrimientos se hará a través de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia dispersiva de energía (EDS), difracción de rayos X (DRX), así como también a través de medidas de rugosidad, eficiencia y determinación de propiedades mecánicas tales como microdureza, coeficiente de fricción y resistencia al desgaste.

**B) ELIMINACIÓN DE CIANUROS EN PROCESOS DE GALVANOPLASTIA:**  
cobreado, cincado, bronceado y latonado alcalinos.

Antecedentes y marco de referencia del tema

Los electrolitos formulados en base a cianuros se han utilizado en la industria de la galvanoplastia durante muchos años para obtener depósitos metálicos de cobre, cinc y sus aleaciones (latones) de buena calidad. Sin embargo, debido a su elevada toxicidad

y a su impacto negativo sobre el medioambiente durante su desecho, estos electrolitos se están reemplazando en la actualidad con baños libres de cianuro. En el caso del cinc, se utilizan principalmente soluciones fuertemente alcalinas, altamente corrosivas, en las que las propiedades complejantes y polarizantes del ion cianuro son reemplazadas por complejos de iones metálicos cargados negativamente en conjunto con algunos aditivos orgánicos. Estos últimos generan depósitos de cinc de acuerdo a los requerimientos de calidad industriales y, por lo tanto, se han vuelto un tema de investigación importante.

Del mismo modo, el electrodepósito de cobre se realiza empleando electrolitos que contienen cianuros para producir recubrimientos delgados que sirven como películas protectoras (recubrimientos "strike") para procesos de recubrimiento posteriores sobre sustratos menos nobles que el cobre. Por ejemplo, la industria de autopartes aplica esta técnica sobre piezas fabricadas con Zamak, una familia de aleaciones de cinc con aluminio, que además contiene cobre, magnesio y bajas concentraciones de hierro, níquel, plomo y cadmio. Del mismo modo que estas aleaciones, el cinc y los aceros no pueden recubrirse directamente con electrolitos ácidos debido a la reacción de cementación del cobre y la consecuente pérdida de adherencia del recubrimiento, por lo tanto, se torna esencial realizar un recubrimiento de cobre previo, a partir de baños alcalinos en los que los sustratos mencionados están pasivos. Como se mencionó antes, la elevada toxicidad del ion cianuro conjuntamente con la implementación de regulaciones ambientales cada vez más estrictas han hecho que los esfuerzos de los investigadores se orienten al desarrollo de alternativas más amigables con el medio ambiente y menos tóxicas.

En el caso de los latones, fundamentalmente aleaciones Cu/Zn -70/30, aún no se han encontrado alternativas no cianuradas a los electrolitos industriales que permitan obtener depósitos de calidad aceptable en la industria galvanoplástica. Como uno de los componentes esenciales es el ion cúprico, los baños de latonado presentan el mismo problema de cementado de cobre sobre sustratos activos, haciendo necesario el uso del ion cianuro. Sin embargo, a pesar de los esfuerzos realizados se estima que en la actualidad solo se ha reducido a un 50% el uso de cianuro respecto de lo que se utilizaba en 1970.

En años anteriores el equipo de trabajo que dirijo como Investigador Independiente de la CICBA logró avanzar en una línea de trabajo sobre electrolitos de cobreado, cincado y latonado libres de cianuro con resultados muy alentadores. Este sistema electrolítico está formulado principalmente en soluciones de los cationes de los metales mencionados complejados por aminoácidos dicarboxílicos como por ejemplo el ácido glutámico y el ácido aspártico (véase antecedentes del equipo de trabajo en el siguiente punto).

#### Objetivos específicos.

Por lo tanto, el objetivo específico es la obtención de electrolitos para cobreado, cincado y latonado que permitan realizar depósitos de alta calidad a diferentes pH, sobre distintos sustratos (acero, zinc, aluminio, etc.), y que sean de baja toxicidad y de fácil disposición final. Esto permitirá reemplazar el uso de cianuros en los baños alcalinos, encontrando entonces una aplicación comercial directa. Además, un sistema de estas características permitirá realizar el cobreado en una sola etapa de proceso, al no ser necesaria una etapa previa ("strike" de cobre) cuando los sustratos son reactivos, logrando un ahorro económico adicional. Es importante mencionar la importancia que tiene esta mejora de proceso en el saneamiento de cuencas contaminadas de la Provincia de Buenos Aires como por ejemplo el Riachuelo (Referirse a informe Acumar 2015).

#### Actividades y metodología.

Para cumplir los objetivos se propone el siguiente plan de actividades

1. Optimizar pretratamientos de limpieza, decapado y activación, que maximicen la adherencia de los recubrimientos sobre distintos sustratos (principalmente acero y Zamak).

1.a) Limpieza electrolítica: ajuste densidad de corriente, temperatura y composición.

1.b) Decapado ácido: Temperatura y concentración (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / HCl)

1.c) Activación (Por ej.: Ácido seco para Zamak).

2. Desarrollar baños electrolíticos de cobreado, cincado y latonado libres de cianuros que puedan operar a valores de pH entre 6 y 10 empleando aminoácidos como agentes complejantes, en especial los que poseen un ácido carboxílico adicional como el ácido glutámico (Glu) o el ácido aspártico (Asp). En este punto las actividades se adecuarán al avance actual de cada uno de los procesos, siendo el de cobreado el más maduro el cual se encuentra en pruebas piloto en plantas industriales.

2.a) Depósitos en cilindros rotantes de acero.

2.b) Depósitos en muestras planas (Acero y Zamak).

2.c) Depósitos en barril rotante (pequeñas piezas de acero o Zamak).

3. Estudio de los mecanismos de depósito de los metales en cada uno de los electrolitos desarrollados utilizando distintas técnicas electroquímicas, como voltamperometría, depósitos potencioestáticos y/o galvanostáticos, saltos de potencial e impedancia electroquímica, entre otras, y técnicas más simples como por ejemplo, celda de Hull estática, celda de Hull rotante y celda de Haring Blum.

4. Realizar una caracterización estructural detallada de los depósitos obtenidos a través de: determinación de tensiones internas de los recubrimientos (celda disponible en el CIDEPINT), dureza y microdureza, diferentes microscopías y DRX.

5. Obtener depósitos electrolíticos de dimensiones comparables a las industriales requiriendo esto el diseño y construcción de sistemas que simulen las condiciones existentes en la industria para aplicaciones concretas. Construcción de sistema de "barrel plating" en acrílico. Construcción de nuevo sistema de cilindro rotante.

6. Coordinación y ejecución de pruebas piloto en plantas industriales (en el período 2017 sólo para el caso del cobreado, proceso que se encuentra más desarrollado). Caso más avanzado: pruebas en Laring S.A y tratativas con SADAM (Sociedad Argentina de Acabado de Metales).

### C) DEPÓSITOS Y PROCESOS ELECTROLÍTICOS CONVENCIONALES.

Esta parte del proyecto consiste en trabajos científicos relacionados con recubrimientos metálicos y procesos que además tienen interés industrial. El objetivo es disponer de conocimientos y herramientas para su caracterización y evaluación detalladas, estudiar aspectos básicos de los procesos de fabricación, desde las propiedades del sustrato (composición química, limpieza, rugosidad) y su influencia sobre la calidad del recubrimiento final, los parámetros del proceso electrolítico propiamente dicho (temperatura, fluidodinámica, concentraciones, presencia de abrillantadores, densidad de corriente, potenciales de electrodo), las propiedades de los depósitos obtenidos (orientaciones cristalográficas, tamaños de grano, porosidad, adhesión al sustrato, intermetálicos) e incluyendo además los tratamientos finales que afecten su performance como producto terminado, esto es pasivados y tratamientos con lacas, pinturas o barnices. Los recubrimientos a estudiar mayoritariamente serán los depósitos electrolíticos de Sn y Zn con sus exponentes más representativos que son respectivamente la Hojalata y materiales electrocincados. En un segundo plano se incluirán también las caracterizaciones y estudios de otros depósitos obtenidos a través



de tratamientos electrolíticos como el cromado, niquelado y cobreado. Especial interés se dará al mecanismo de formación y crecimiento de depósitos dendríticos, de interés científico básico y problema cualitativo de importancia en la industria.

### C. Objetivos a alcanzar a largo plazo.

Una vez desarrolladas las etapas iniciales y de desarrollo del presente proyecto se abarcarán actividades y planes que permitirán obtener logros en los siguientes campos:

-Higiene, seguridad laboral y medio ambiente: surgen nuevas alternativas para eliminar o minimizar el impacto de viejas tecnologías de tratamientos electroquímicos, por ejemplo los ya mencionados tratamientos crómicos ampliamente difundidos en la industria de la Pcia de Buenos Aires, para los cuales existen hoy en día planes muy agresivos en la Comunidad Europea y con menos ímpetu pero ya iniciados en USA. Existen hoy en día plazos perentorios para diferentes procesos que emplean especies contaminantes tanto para la mano de obra como para el medio ambiente en los cuales se deberá cambiar a tecnologías alternativas con menor impacto ambiental. Los resultados a obtener en el presente proyecto están totalmente alineados con este tipo de política (cabe citar: pasivado de hojalata, pasivados de materiales galvanizados por inmersión, pasivados de materiales electrocincados, reemplazos de cromados convencionales por nuevos recubrimientos alternativos).

-Apoyo a la industria (Pymes y grandes empresas): con el "know how" adquirido en las etapas iniciales relacionado con los recubrimientos industriales convencionales (electrocincados, hojalata, cromados, etc) se contará con las herramientas necesarias para brindar apoyo a las empresas que requieran mejorar sus procesos, rendimientos, eficiencias o resolver problemas con sus clientes y/o proveedores frente a situaciones que no puedan resolver con las herramientas y conocimientos de que disponen. Esto permitirá incrementar la relación de la comunidad científica con la industria de la Pcia de Bs. As.

-Investigación básica: se contribuirá a elucidar los mecanismos de formación de los recubrimientos compuestos y a obtener materiales con nuevas propiedades. Es esperable la posterior aplicación de estos materiales en aplicaciones concretas que permitan reducir costos, ampliar márgenes de aplicación, mayor vida útil, etc.

-Formación de personal: se formará intensivamente a becarios y colaboradores en la tecnología de los recubrimientos con una fuerte formación básica en fisicoquímica y electroquímica permitiendo la inserción en un mercado laboral que demanda cada vez más profesionales altamente capacitados.

### METODOS Y TECNICAS A EMPLEAR

Las técnicas empleadas para obtener este tipo de materiales son: tratamientos electrolíticos convencionales con corriente continua, electrólisis pulsante (frecuencia y carga de ciclo), electrólisis pulsante con pico en reversa, depósito sin corriente ("electroless").

Es importante mencionar que durante el período 2015-2016 se logró incorporar al grupo de trabajo que dirijo nuevos equipos: Potenciostato/Galvanostato/EIS Autolab con booster de 10 A, celda de Hull rotante, celda de tambor rotativo, celda de cátodo oscilante, equipo para determinar espesores metálicos por stripping anódico, banco tribológico integral entre otros lo cual nos da una mayor posibilidad de investigación tanto de carácter básica como aplicada en el sector galvanoplastico.

Las variables tenidas en cuenta son: concentración de material particulado, tamaño de las partículas, fluidodinámica (Electrodo de disco rotante, Electrodo de cilindro rotante, "Impigment Jet Electrode": electrodo no sumergido, Celda de electrodos paralelos), composición de los electrolitos, abrillantadores, temperatura, densidad de corriente, potencial electroquímico.

Para obtener las propiedades funcionales finales en algunos sistemas se emplean además tratamientos térmicos específicos en hornos con o sin atmósfera controlada.

Para esto se utilizan equipos electroquímicos básicos (celdas electroquímicas, potenciostatos/galvanostatos, fuentes de corriente), equipos de tratamiento térmico, equipos de caracterización física (difracción de Rayos X, microscopía electrónica, XPS).

---

### **Condiciones de la presentación:**

- A. El Informe Científico deberá presentarse dentro de una carpeta, con la documentación abrochada y en cuyo rótulo figure el Apellido y Nombre del Investigador, la que deberá incluir:
- Una copia en papel A-4 (puntos 1 al 22).
  - Las copias de publicaciones y toda otra documentación respaldatoria, en otra carpeta o caja, en cuyo rótulo se consignará el apellido y nombres del investigador y la leyenda "Informe Científico Período .....".
  - Informe del Director de tareas (en los casos que corresponda), en sobre cerrado.
- B. Envío por correo electrónico:
- Se deberá remitir por correo electrónico a la siguiente dirección: [infinvest@cic.gba.gob.ar](mailto:infinvest@cic.gba.gob.ar) (puntos 1 al 22), en formato .doc zipeado, configurado para papel A-4 y libre de virus.
  - En el mismo correo electrónico referido en el punto a), se deberá incluir como un segundo documento un currículum resumido (no más de dos páginas A4), consignando apellido y nombres, disciplina de investigación, trabajos publicados en el período informado (con las direcciones de Internet de las respectivas revistas) y un resumen del proyecto de investigación en no más de 250 palabras, incluyendo palabras clave.
- C. Sistema SIBIPA:
- Se deberá petitionar el informe en la modalidad on line, desde el sitio web de la CIC, sistema SIBIPA (ver instructivo).

---

**Nota:** El Investigador que desee ser considerado a los fines de una promoción, deberá solicitarlo en el formulario correspondiente, en los períodos que se establezcan en los cronogramas anuales.