



**Comisión de
Investigaciones Científicas**
Gobierno de la Provincia
de Buenos Aires

AGUSTÍN EDUARDO BOLZÁN

INFORME CIENTÍFICO-TECNOLÓGICO
Período 2015–2017



**Comisión de
Investigaciones Científicas**
Gobierno de la Provincia
de Buenos Aires

INFORME CIENTÍFICO-TECNOLÓGICO

PERIODO: 2015-2017

Legajo N^o:.....

1. APELLIDO: Bolzán
Nombres: Agustín Eduardo

2. TEMA DE INVESTIGACION
Formación de nuevas fases.

3. DATOS RELATIVOS A INGRESO Y PROMOCIONES EN LA CARRERA

INGRESO: Categoría: Asistente Mes: febrero Año: 1990
ACTUAL : Categoría: Independiente. Mes: julio Año: 2003

4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LOS TRABAJOS

Nombre: INIFTA
Dependiente: CONICET- Universidad Nacional de La Plata
Dirección: diagonal 113 esq 64
Ciudad: La Plata
Provincia: Buenos Aires
Teléfono: 4257430
Cargo que ocupa: Investigador

5. DIRECTOR DE TRABAJO.
No corresponde

Firma del Investigador

Fecha: 30 de mayo de 2017

6. RESUMEN DE LA LABOR QUE DESARROLLA

Se estudian procesos de formación de nuevas fases, particularmente en el campo de la electroquímica, aunque también se han desarrollado estudios de crecimiento de nuevas fases biológicas, específicamente colonias de diferentes líneas celulares, mediante la aplicación de métodos fisicoquímicos, como ser análisis fractal y escalado dinámico. En estos momentos la labor se enfoca específicamente a estudiar el crecimiento de películas poliméricas y depósitos de metales a nivel de micro- y nano-partículas de interés en el desarrollo de electrodos que puedan emplearse: a) como sensores electroquímicos, tal el caso de la formación de electrodos compósitos decorados con nanopartículas de oro; b) como ánodos en baterías de ion litio, como es el caso del crecimiento de depósitos de partículas de estaño y sus compuestos, que favorezcan el proceso de intercalación de litio en las baterías de ion litio.

7. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA

Durante el presente periodo se publicó el último trabajo relacionado con el tema de formación de nuevas fases en el campo biológico cuya copia se adjunta. Asimismo, dentro del campo de la formación de películas pasivas sobre aceros inoxidable sometidas a distintos tratamientos térmicos, se publicó un trabajo del cual se adjunta su copia. Se continuó con el estudio sobre la electrodeposición de nanopartículas de oro sobre electrodos modificados por películas de polipirrol. En esta etapa del trabajo, se llevaron a cabo los ensayos relacionados con el empleo de los nuevos electrodos como sensores electroquímicos en la detección de hidracina, hidroxilamina, nitrito y sus mezclas. Los resultados obtenidos fueron presentados en el 67th Annual Meeting de la Sociedad Internacional de Electroquímica llevado a cabo en el mes de agosto de 2016 en Holanda. El manuscrito final está en etapa de envío a la revista *Applied Materials and Interfaces* y se adjunta copia del mismo.

Como una nueva línea de investigación, base del proyecto del FONCYT PICT 2013-0387, se iniciaron los estudios de electrodeposición de estaño sobre electrodos de carbón vítreo, con el objeto de establecer la morfología y cinética de la formación de depósitos de estaño en función de la temperatura del electrolito y la presencia de tiourea. Estos estudios forman parte del trabajo de tesis de la Ing. Leticia Azpeitia. Los resultados parciales fueron enviados al próximo Annual Meeting de la Sociedad Internacional de Electroquímica a llevarse a cabo en agosto en Providence, Estados Unidos, y se encuentra ya redactado el correspondiente manuscrito final para ser enviado a la revista *Electrochimica Acta*, el cual se adjunta.

Otra línea de investigación que se inició durante la segunda parte del presente período está asociada con el Proyecto FONTAR- ANR C10110/16 referido a la "Remoción de sílice por electrocoagulación", proyecto del cual forman parte el Dr. G. Bianchi, las Ings. L.M. Gassa y C.I. Elsner y quien suscribe. Hasta el momento se llevaron a cabo los primeros ensayos para determinar las mejores condiciones de disolución de electrodos de aluminio en aguas de pozo y en aguas de rechazo empleando una celda estándar de laboratorio.

Junto a las tareas de investigación se realizaron trabajos de asesoramiento a la empresa Petrobrás. Estos se refirieron al estudio del comportamiento electroquímico de una serie de 67 inhibidores de corrosión, los cuales significaron la elaboración de 6 informes técnicos en un trabajo que ocupó un período de seis meses de determinaciones de resistencias de polarización empleando probetas de acero bajo diferentes condiciones hidrodinámicas.

Finalmente, en paralelo con las tareas de investigación y asesoramiento, se organizó por primera vez en la Argentina un Topical Meeting de la Sociedad Internacional de Electroquímica (ISE). El mismo se llevó a cabo durante el mes de marzo de este año en Buenos Aires, con la participación de más de 200 especialistas sobre el tema “Advances in Lithium and Hydrogen Electrochemical Systems for Energy Conversion and Storage”, contando con el patrocinio del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva de la Nación, el CONICET y la empresa YTEC, y la colaboración de 9 empresas exhibidoras de instrumental científico.

8. TRABAJOS DE INVESTIGACION Y DESARROLLO REALIZADOS O PUBLICADOS EN ESTE PERIODO.

8.1. PUBLICADOS.

- Influence of Spatio-temporal Morphology Changes on the 2D Spreading Dynamics of Cell Colonies in a Plain and Methyl-Cellulose containing-Culture Media

M. A. Pasquale, N. Muzzio, M. A. C. Huergo, P. H. González, A. E. Bolzán, y A. J. Arvia

Journal of Biological Physics **42**, 477-502 (2016)

Abstract

To deal with complex systems, microscopic and global approaches become of particular interest. Our previous results from the dynamics of large cell colonies indicated that their 2D front roughness dynamics is compatible with the standard KardarParisiZhang (KPZ) or the quenched KPZ equations either in plain or methylcellulose (MC)-containing gel culture media, respectively. In both cases, the influence of a non-uniform distribution of the colony constituents was significant. These results encouraged us to investigate the overall dynamics of those systems considering the morphology and size, the duplication rate, and the motility of single cells. For this purpose, colonies with different cell populations (N) exhibiting quasi-circular and quasi-linear growth fronts in plain and MC-containing culture media are investigated. For small N , the average radial front velocity and its change with time depend on MC concentration. MC in the medium interferes with cell mitosis, contributes to the local enlargement of cells, and increases the distribution of spatio-temporal cell density heterogeneities. Colony spreading in MC-containing media proceeds under two main quenching effects, I and II; the former mainly depending on the culture medium composition and structure and the latter caused by the distribution of enlarged local cell domains. For large N , colony spreading occurs at constant velocity. The

characteristics of cell motility, assessed by measuring their trajectories and the corresponding velocity field, reflect the effect of enlarged, slowmoving cells and the structure of the medium. Local average cell size distribution and individual cell motility data from plain and MC-containing media are qualitatively consistent with the predictions of both the extended cellular Potts models and the observed transition of the front roughness dynamics from a standard KPZ to a quenched KPZ. In this case, quenching effects I and II cooperate and give rise to the quenched-KPZ equation. Seemingly, these results show a possible way of linking the cellular Potts models and the 2D colony front roughness dynamics.

Participación: Dirección del trabajo experimental, desarrollo en Fortran 95 de los programas de análisis de imágenes y cálculo, elaboración y escritura del manuscrito, discusión del mismo con los co-autores.

- Chemical composition and electronic structure of anodic passive films on low-C 13CrNiMo stainless steel

C.A. Gervasi, C.M. Méndez, A.E. Bolzán, P.D. Bilmes, C.L. Llorente
Journal of Solid State Electrochemistry **20**, 1065-1074 (2016)

Abstract

Mott-Schottky analysis and electrochemical and XPS measurements were performed on passive films formed on low-C 13CrNiMo stainless steel with different applied heat treatments. Heat treatments render particular microstructural features of the alloy with a significant impact on the ability of the passive films to afford adequate protection against localized corrosion. A lower level of retained austenite in the substrate renders thinner passive films. Phosphates coexist with oxidized Fe(III) compounds as the prevailing species in the anodic layers. Mo was only detected in the oxide film formed on the sample with a higher retained austenite content. Passive layers behave as n-type semiconductors with two types of donors, namely, shallow-level and deep-level states. The observed flatband potential $V_{FB} \approx -0,425 \pm 0,005$ V (SCE) is independent of the thermal treatment of the alloy but under potential bias conditions at the corrosion potential the occurrence of the cathodic reaction on the oxide surface is hindered on the sample with higher retained austenite in its microstructure as compared to the sample with lower retained austenite content.

Participación: colaboración en la preparación y envío del manuscrito.

8.2. **EN PRENSA.**

No consigna

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

- Initial Stages of Tin Electrodeposition on Glassy Carbon in Acid Solutions. The Influence of Temperature and Thiourea Addition.

L. A. Azpeitia, C. A. Gervasi, A.E. Bolzán
Electrochimica Acta

Abstract

The initial stages of the electrodeposition of tin on glassy carbon electro-

des was studied in plain and thiourea-containing sulphuric acid solutions at different temperatures. The voltammetric runs show the appearance of a single cathodic current peak suggesting the absence of thiourea-tin soluble complex species participating in the electroreduction process. While the electrodeposition process in thiourea-free solutions follows the classical square root law expected for a diffusion control, in the presence of thiourea, the tin electroreduction current peak obeys a logarithmic law. The adimensional analysis of the potentiostatic current transients shows that in the absence of thiourea, the electroreduction process follows an instantaneous nucleation and 2D growth under diffusion control. Otherwise, in the presence of thiourea, the nucleation mechanism is progressive. Apparently thiourea adsorbs strongly on the electrode surface blocking active sites. This effect is also reflected in the corresponding deposit morphologies, particularly at 283 K, where dispersed particles with the form of sticks are observed. As the temperature is increased, crystallites takes the form of cubes and pyramids. Nyquist plots obtained in the absence of thiourea show two capacitive contributions followed by an inductance previous to the appearance of a Warburg contribution. In the presence of thiourea, and as the potential is made more negative, the whole process is slowed down and therefore only a single capacitive contribution is observed.

Participación: diseño y dirección del trabajo experimental, discusión de los resultados, preparación y envío del manuscrito.

- Tubular-Structured Polypyrrole Electrodes Decorated with Gold Nanoparticles for Electrochemical Sensing

E. Gutiérrez Pineda, M. J. Rodríguez Presa, A. E. Bolzán y C. A. Gervasi
Applied Materials and Interfaces

Abstract

The electrosynthesis and characterisation of polypyrrole(PPy) films with a micro tubular structure decorated with gold nanoparticles is described. The PPy films were characterised by means of voltammetric and electrochemical impedance spectroscopy measurements. The tubular structure of the PPy films were obtained under potentiostatic conditions in freshly prepared sodium salicylate solutions. Voltammetric response of the PPy films shows that its behavior turns more reversible as the film charge increases. SEM images show the appearance of the tubular structure for an electrodeposition time higher than 2 min. The tubular-structured PPy film showed an rms of ca. 600 nm as determined from AFM imaging. These PPy films were subsequently decorated with gold nanoparticles obtained by a double step potentiostatic electrodeposition routine that allowed fine control of deposit characteristics. Analysis of deposits was performed by means of SEM and AFM nanoscopy. Statistical analysis of particles size distribution show that the maximum value appeared for 60 nm, but a significant amount of particles between 100–200 nm were also observed. The sensing capability of these composite electrodes was tested for the determination of hydroxylamine, nitrite and its mixture in solutions of different pH. Results showed

a successful route of synthesis of a nanocomposite electrode with promising applications in electrochemical sensing.

Participación: diseño y dirección del trabajo experimental, discusión de los resultados, preparación y envío del manuscrito.

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

No consigna

9. **COMUNICACIONES.**

- Composite electrodes for electrochemical sensing: preparation and characterisation of gold nanostructures on a conductive polymeric matrix
E. Gutiérrez Pineda, M. J. Rodríguez Presa, A. E. Bolzán y C. A. Gervasi
6th International Conference on Science and Technology of Composite Materials, 7–8 de mayo de 2015, Buenos Aires, Argentina
- Determinación de hidracina empleando electrodos del polipirrol con depósitos de partículas de oro nanoestructuradas.
E. Gutiérrez Pineda, M. J. Rodríguez Presa, A. E. Bolzán y C. A. Gervasi
XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 13 – 18 de marzo de 2016, San José, Costa Rica
- Electrodeposition of gold nanostructures on polypyrrole electrodes for electrochemical sensing.
A. E. Bolzán, E. Gutiérrez Pineda, M. J. Rodríguez Presa y C. A. Gervasi
67th Meeting of The International Society of Electrochemistry 21 – 26 de agosto de 2016, La Haya, Holanda
- Initial Stages of Sn Electrodeposition on Glassy Carbon Electrodes. Effect of Temperature and Thiourea Addition
A.E. Bolzán, L.A. Azpeitia, C. A. Gervasi
68th Meeting of The International Society of Electrochemistry 27 de agosto 1 de septiembre de 2017, Providence, EEUU

10. **TRABAJOS EN REALIZACION.**

- Electrochemical deposition of tin on modified copper electrodes.
L. A. Azpeitia, C. A. Gervasi y A. E. Bolzán

11. **INFORMES Y MEMORIAS TECNICAS.**

- Estudio de eficiencia de inhibidores de corrosión.
L. M. Gassa y A.E. Bolzán Informe Técnico I, Petrobras, 19 páginas, septiembre de 2015
- Estudio de eficiencia de inhibidores de corrosión.
L. M. Gassa y A.E. Bolzán Informe Técnico II, Petrobras, 17 páginas, febrero de 2016

- Estudio de eficiencia de inhibidores de corrosión.
L. M. Gassa y A.E. Bolzán Informe Técnico III, Petrobras, 8 páginas, abril de 2016
 - Estudio de eficiencia de inhibidores de corrosión.
L. M. Gassa y A.E. Bolzán Informe Técnico IV, Petrobras, 12 páginas, mayo de 2016
 - Estudio de eficiencia de inhibidores de corrosión.
L. M. Gassa y A.E. Bolzán Informe Técnico V, Petrobras, 12 páginas, mayo de 2016
 - Estudio de eficiencia de inhibidores de corrosión.
L. M. Gassa y A.E. Bolzán Informe Técnico VI, Petrobras, 16 páginas, junio de 2016
12. **PATENTES, DESARROLLOS Y CERTIFICADOS DE APTITUD TECNICA.**
No consigna.
13. **TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.**
No consigna.
14. **SERVICIOS TECNOLÓGICOS**
No consigna.
15. **OTROS TRABAJOS REALIZADOS.**
No consigna
16. **DIRECCION DE BECARIOS Y/O INVESTIGADORES.**
- Lic. Eduar Gutiérrez Pineda
Becario Doctoral del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
 - Ing. Leticia A. Azpeitia
Becaria Doctoral de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica (FONCYT)
 - Dr. Jaime Fernando Martínez Suárez
Becario Post-Doctoral del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
17. **DIRECCION DE TESIS.**
- Lic. Eduart Gutiérrez Pineda
Título: “Ingeniería de superficies de electrodo modificadas mediante materiales poliméricos responsivos y nanopartículas metálicas”. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata. Terminada, en redacción final.

- Ing. Leticia A. Azpeitia
Título: “Estudio de procesos de electrodeposición de estaño sobre diversos sustratos de interés para el desarrollo de ánodos de baterías de litio”. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata. En ejecución.

18. ASISTENCIA A REUNIONES CIENTIFICAS.

- XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 14 al 22 de marzo de 2016, Cariari, Costa Rica
- 67th Meeting of The International Society of Electrochemistry 21 al 26 de agosto de 2016, La Haya, Holanda

19. CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO Y VIAJES DE ESTUDIO.

No consigna

20. SUBSIDIOS RECIBIDOS EN EL PERIODO.

- Subsidio para investigadores de la CICPBA (2015): Formación y crecimiento de nuevas fases. Monto: \$10.000
- Subsidio para Asistencia a Reuniones Científicas de la CICPBA (2016): Formación y crecimiento de nuevas fases. Monto: \$16.000
- Subsidio para investigadores de la CICPBA (2016): Formación y crecimiento de nuevas fases. Monto: \$13.000
- Subsidio de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica PICT 2013-0387 para el proyecto de investigación Formación de nuevas fases en procesos electroquímicos fundamentales. Monto: \$338.000 (Investigador responsable: A. E. Bolzán)
- Subsidio de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica, Proyecto FONTAR- ANR C10110/16. Remoción de sílice por electrocoagulación. G. Bianchi, L.M. Gassa, A. E. Bolzán, C.I. Elsner. Monto: \$ 936.850
- Subsidio del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva para la Organización del 20th Topical ISE Meeting en Buenos Aires, Argentina. Monto: \$80.000
- Subsidio de la empresa YTEC para la Organización del 20th Topical ISE Meeting en Buenos Aires, Argentina. Monto: \$75.000

21. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO.

- Re-electo Secretario Nacional de la Sociedad Internacional de Electroquímica (ISE) período 2015-2017 .
- Re-electo como tesorero de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE), período 2016-2018.
- Electo miembro del Scientific Meetings Committee de la Sociedad Internacional de Electroquímica (ISE) período 2017-2019

- Seleccionado por el Comité Ejecutivo de la ISE para conformar la terna de candidatos a Vice-Presidente de la ISE para la elección período 2018-2020

22. ACTUACION EN ORGANISMOS DE PLANEAMIENTO, PROMOCION O EJECUCION CIENTIFICA Y TECNICA.

- Organizador del 20th Topical Meeting de la International Society of Electrochemistry, a llevarse a cabo entre el 19 y el 22 de marzo de 2017 en la ciudad de Buenos Aires, República Argentina.
- Editor invitado para el Electrochimica Acta Special Issue del 20th ISE Topical Meeting

23. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO.

No consigna

24. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES.

- Evaluador de trabajos del Journal of Electroanalytical Chemistry
- Evaluador de trabajos del Journal of Applied Electrochemistry
- Evaluador de trabajos del Journal of Solid State Electrochemistry
- Evaluador de trabajos del Journal of Physical Chemistry

25. TITULO Y PLAN DE TRABAJO A REALIZAR EN EL PERIODO 2015–2017

Título: Formación de nuevas fases en procesos electroquímicos

Durante el próximo período se continuará estudiando la formación de electrodos compósitos de oro nano-estructurado sobre superficies microestructuradas de polipirrol. Los estudios hasta ahora se han hecho sobre sustratos de acero pero existe un problema de adherencia del polipirrol, por lo que se buscarán mejores superficies para anclar el polímero. Además, se buscarán encontrar las condiciones óptimas en cuanto a cantidad y calidad de las partículas de oro depositadas, dado que si bien hay una buena respuesta en cuanto a los electrodos sensores, no está establecida cuáles son las condiciones para optimizar el tamaño y distribución de las nanopartículas de oro sobre el polipirrol. Esto es un aspecto importante, dado que la optimización del depósito de oro permite establecer las condiciones límites para maximizar la respuesta electroquímica del sensor adecuando los costos de materiales. Asimismo, se estudiará el comportamiento de los electrodos variando las condiciones hidrodinámicas, puesto que se ha mostrado que hay un cambio en la curva de calibración a medida que la concentración de los analitos estudiados aumenta, al parecer producto de la formación de microburbujas de nitrógeno sobre la superficie. Empleando electrodos de disco rotante se buscará determinar si la remoción de burbujas mediante la convección forzada mejora la respuesta del sensor. El segundo

tema a continuar estudiando será la electrodeposición de estaño sobre diferentes sustratos. Actualmente se ha terminado un primer trabajo sobre electrodos de carbón vítreo. La idea ahora es ampliar el mismo a sustratos de cobre dado que el mismo podría emplearse como sustrato conductor en baterías de pruebas en laboratorio. Se estudiará la posibilidad de formar depósitos nanoestructurados sobre cobre mediante el empleo de perturbaciones periódicas de potencial o corriente, como así también la formación de electrodos compósitos empleando polipirrol y grafeno como matrices 3D sobre las cuales generar los depósitos de estaño. El objetivo final de todos estos estudios es obtener depósitos de alta área y buena estabilidad mecánica que puedan ser empleados como ánodos en celdas de litio de laboratorio. Finalmente, se continuará con los ensayos relacionados con el proyecto FONTAR en cuanto a desarrollar una sistema electroquímico para la eliminación de sílice en aguas industriales, mediante la técnica de electrocoagulación.