

CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO

Informe Científico¹

PERIODO ²: 2012-2013

Legajo N°:

1. DATOS PERSONALES

APELLIDO: GERVASI

NOMBRES: CLAUDIO ALFREDO

Dirección Particular: Calle: N°:

Localidad: ADROGUE CP: 1846 Tel:

Dirección electrónica (donde desea recibir información): gervasi@inifta.unlp.edu.ar

2. TEMA DE INVESTIGACION

INGENIERÍA DE CORROSIÓN Y TECNOLOGÍA ELECTROQUÍMICA APLICADAS AL
DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.

3. DATOS RELATIVOS A INGRESO Y PROMOCIONES EN LA CARRERA

INGRESO: Categoría: ASISTENTE Fecha: 03/90

ACTUAL: Categoría: INDEPENDIENTE desde fecha: 07/01

4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA

Universidad y/o Centro: UNLP

Facultad: CIENCIAS EXACTAS

Departamento: QUIMICA

Cátedra:

Otros: INIFTA

Dirección: Calle: DIAGONAL 113 N°: S/N

Localidad: LA PLATA CP: 1900 Tel: 4-25-7430

Cargo que ocupa:

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

Apellido y Nombres:

Dirección Particular: Calle: N°:

Localidad: CP: Tel:

Dirección electrónica:

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

² El informe deberá referenciar a años calendarios completos. Ej.: en el año 2008 deberá informar sobre la actividad del período 1°-01-2006 al 31-12-2007, para las presentaciones bianuales.

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

.....
Firma del Investigador

6. 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.

Los estudios realizados en el período informado se pueden agrupar en dos grandes áreas de conocimiento, “Corrosión y protección metálica” y “Electroquímica de nanomateriales”. Dentro de la primera se encaró específicamente la caracterización electroquímica de películas anódicas de estaño y los problemas de corrosión localizada de aceros inoxidables soft y supermartensíticos utilizados en las industrias de gas y petróleo y de aceros inoxidables ASTM F138-F139 para implantes en cirugía ortopédica. En la segunda área se encaró el estudio y caracterización de electrodos modificados con arreglos macromoleculares nanoestructurados, en la forma de cepillos poliméricos responsivos, de relevancia en la generación controlada de actividad electrocatalítica de materiales de electrodo, en el diseño de sensores, dispositivos de liberación controlada de medicamentos, etc.

a) Corrosión y protección metálica

Se realizó un análisis del impacto de las propiedades microestructurales en las películas pasivantes de aceros inoxidables soft y supermartensíticos y a su vez en la resistencia a la corrosión localizada, ya que esta última depende del grado en que la película pasivante inhibe el progreso de la reacción catódica en su superficie. La misma problemática Los ciclos térmicos durante la soldadura llevan a condiciones inhomogeneas en la composición química y la microestructura del metal base y del metal de aporte. ica se presenta en el óxido de estaño que recubre al acero en la hojalata, por lo que fueron objeto de estudio sus propiedades semiconductoras cuando se forma en soluciones que simulan las condiciones de jugos de frutas enlatados. Se utilizaron técnicas electroquímica combinadas con técnicas de análisis químico superficial. Se realizaron diferentes tratamientos superficiales sobre los materiales utilizados para bioimplantes ortopédicos, caracterizándose, rugosidad, dureza superficial y resistencia a la corrosión en un medio que simula fluidos biológicos.

b) Electroquímica de nanomateriales

La estrategia experimental estuvo basada en la combinación de técnicas electroquímicas y técnicas de ensayo de materiales a nanoescala (AFM, QCM-D, Elipsometría). Se pudo así desarrollar un método basado en la impedancia electroquímica para la medida de la temperatura de transición vítrea en films poliméricos confinados en superficie a nanoescala. Esta propiedad, de gran relevancia en la caracterización de materiales poliméricos, resulta muy difícil de determinar en la nanoescala por la pequeña cantidad de material disponible para ello y mas aun cuando se encuentra anclado a una superficie. Se propuso por primera vez y como alternativa a los estudios con técnicas de fluorescencia la estrategia electroquímica para determinar coeficientes de difusión de moléculas incorporadas a la matriz polimérica. Así, se estimaron en modo independiente las energías de activación de los pasos difusional y de transferencia de electrones de la reacción de una molécula electroactiva en el interior de películas formadas por cepillos de polielectrolitos responsivos a la concentración y tipo de contraión en solución. Con ello se pudo determinar, de acuerdo al tipo de contraión en solución, qué paso controla la velocidad global y por lo tanto la actividad electrocatalítica del sustrato metálico.

7. TRABAJOS DE INVESTIGACION REALIZADOS O PUBLICADOS EN ESTE PERIODO.

7.1 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.*

7.1.1

Titulo: Evidences of the formation of a tin(IV) complex in citric-citrate buffer solution. a study based on voltammetric, ftir and ab-initio calculations

Autores: L. C. Bichara, M. V. Fiori Bimbi, C. A. Gervasi, P. E. Alvarez, S. A. Brandan

Tipo de publicación: Revista periódica

Nombre: Journal of Molecular Sctructure

Vol: 1008 Año: 2012 Editorial: Elsevier ISSN: 00222860 Pags: 95-101

Abstract: We studied the Sn(IV)-complex, $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{2-}$ formed after anodic dissolution of a tin surface through its passive oxide film in citric-citrate aqueous solution buffer pH 3. Tin-complex was experimentally characterized using infrared spectroscopy while ab initio calculations were made to study its structure and vibrational properties. These calculations gave us a precise knowledge of the normal modes of vibration taking into account that in the complex the molecule comprises a system of two citrate ions that are attached to a central Sn(IV) atom. The coordination about Sn(IV) consists of a distorted octahedral SnO_6 where two tridentate citrates are bonding to the central metal. The calculated harmonic vibrational frequencies are consistent with the experimental vibrational spectra. The theoretical calculations of the wavenumbers allowed us to obtain a tentative assignment of the observed spectral features. The nature of the different Sn-O and Sn O bonds in the complex and their topological properties were investigated by means of natural bond orbital (NBO) analysis and Bader's atoms in the molecule (AIM) theory, respectively.

Grado de participación: he realizado una contribución de importancia, en cada una de las etapas, desde la planificación y ejecución de los experimentos hasta la redacción del manuscrito, en los aspectos electroquímicos del trabajo, en el resto participé activamente de la discusión de resultados.

7.1.2

Titulo: Molecular Transport in Thin Thermo-responsive Poly(N-isopropylacrylamide) Brushes with Varying Grafting Density

Autores: Teodoro Alonso García, Claudio A. Gervasi, María José Rodríguez Presa, Joseba Irigoyen Otamendi, Sergio E. Moya, and Omar Azzaroni

Tipo de publicación: Revista periódica

Nombre: Journal of Physical Chemistry C

Vol: 116 Año: 2012 Editorial: ACS ISSN: 1932-7447 Pags: 13944-13953

Abstract: The effect of the grafting density on the molecular transport through thermo-responsive brushes of poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) grafted onto flat gold substrates was investigated using voltammetry and impedance spectroscopy. PNIPAM brush layers were synthesized at four different grafting densities using

surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) from mixed self-assembled monolayers of ω -mercaptoundecyl bromoisobutyrate and undecanethiol chemisorbed on gold surfaces. Tethered PNIPAM layers with grafting densities resulting from initiator concentrations lower than 25 % in the thiol monolayer show the same transport properties as the initial self assembled monolayer before brush synthesis. For higher grafting densities, the diffusion coefficients, D , of the $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ redox probe is seven orders of magnitude smaller than those typically measured in aqueous solutions and independent of whether the brush is collapsed or swollen. Collapse of the PNIPAM brush drives a hydrophilic/hydrophobic transition in addition to structural/conformational transformations of the grafted layers resulting in still smaller values of D . However, these changes do not lead to a blocking effect on the active area of the gold surface which is only determined by pinholes or discontinuities in the thiol initiator monolayer. These results are only observed for thin PNIPAM brush layers.

Grado de participación: he realizado una contribución de importancia, en cada una de las etapas, desde la planificación y ejecución de los experimentos hasta la redacción del manuscrito. Por otra parte, como actué como “corresponding author”, también fue significativa mi participación en la etapa de interacción con los pares arbitrales que lo evaluaron.

7.1.3

Titulo: Impact of surface treatments on the corrosion resistance of ASTM F138-F139 stainless steel for biomedical applications

Autores: M.D. Pereda, K.W. Kang, R. Bonetto, C.L. Llorente, P.D. Bilmes, C.A. Gervasi

Tipo de publicación: Revista periódica

Nombre: Procedia Materials Science

Vol: 1 Año: 2012 Editorial: Elsevier ISSN: 2211-8128 Pags: 446 – 453

Abstract: AISI 316 LVM stainless steel type considered in ASTM F138 and F139 standards for implant devices is widely used, in particular for orthopedic surgery, because it combines good biofunctionality and acceptable biocompatibility at low costs. Adequate interaction of these materials with the human body and its capability to reach the desired service level are determined by the surface preparation. The goal of the present work is to relate the surface roughness parameters with the localized corrosion resistance of AISI 316 LVM stainless steel grit blasted for different times and passivated with nitric acid. At intermediate blasting times the roughness parameters attain an extreme value and this surface condition corresponds with the maximum pitting corrosion resistance.

Grado de participación: he realizado una contribución de importancia, en cada una de las etapas, desde la planificación y ejecución de los experimentos hasta la redacción del manuscrito. También fue significativa mi participación en la etapa de interacción con los pares arbitrales que lo evaluaron.

7.1.4

Titulo: Electronic structure of tin passive films and its influence on the corrosion of the base metal

Autores: Claudio Alfredo Gervasi, Patricia Angela Palacios, Patricia Eugenia Alvarez, María Victoria Fiori-Bimbi, and Silvia Antonia Brandán

Tipo de publicación: Revista periódica

Nombre: Industrial and Engineering Chemistry Research

Vol: 52 Año: 2013 Editorial: ACS ISSN: 0888-5885 Pags: 9115–9120

Abstract: Passive dissolution and electronic properties of anodic passive layers developed on tin in citrate buffer pH 3 have been analyzed. This study is relevant to corrosion of tinplate in canned fruit juices. The existence of a direct relationship has

been established between the structure and electronic properties of the passive film and the electrochemical reduction of oxygen on its surface. The passive film is made of at least two oxides with different compositions and electronic structures. The inner barrier layer exhibits poorer stability and consequently affords tin lower protection against corrosion. However, due to a more cathodic flat-band potential, this layer is related to large overpotentials for the cathodic reaction during localized corrosion processes, namely, oxygen reduction in aerated media. Dissolution of tin takes place with formation of a dissolved Sn(IV)-citrate complex.

Grado de participación: he realizado una contribución de importancia, en cada una de las etapas, desde la planificación y ejecución de los experimentos. He redactado el manuscrito y realizado completamente la etapa de interacción con los pares arbitrales que lo evaluaron.

7.1.5

Título: Electrochemical Determination of the Glass Transition Temperature of Thin Polyelectrolyte Brushes at Solid-Liquid Interfaces by Impedance Spectroscopy

Autores: Teodoro Alonso-García, María José Rodríguez-Presa, Claudio A. Gervasi, Sergio E. Moya, and Omar Azzaroni

Tipo de publicación: Revista periódica

Nombre: Analytical Chemistry

Vol: 85 Año: 2013 Editorial: ACS ISSN: 1520-6882 Pags: 6561–6565

Abstract: Devising strategies to assess the glass transition temperature (T_g) of polyelectrolyte assemblies at solid-electrolyte interfaces is very important to understand and rationalize the temperature-dependent behavior of polyelectrolyte films in a wide range of settings. Despite the evolving perception of the importance of measuring T_g under aqueous conditions in thin film configurations, its straightforward measurement poses a challenging situation that still remains elusive in polymer and materials science. Here we describe a new method based on electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to estimate the glass transition temperature of planar polyelectrolyte brushes at solid-liquid interfaces. To measure T_g , the charge transfer resistance (R_{ct}) of a redox probe diffusing through the polyelectrolyte brush was measured, and the temperature corresponding to the discontinuous change in R_{ct} was identified as T_g . Furthermore, we demonstrate that impedance measurements not only facilitate the estimation of T_g but also enable a reliable evaluation of the transport properties of the polymeric interface, i.e.: determination of diffusion coefficients, close to the thermal transition. We consider that this approach bridges the gap between electrochemistry and the traditional tools used in polymer science and offers new opportunities to characterize the thermal behavior of complex polymeric interfaces and macromolecular assemblies.

Grado de participación: he realizado una contribución de importancia, en cada una de las etapas, desde la planificación y ejecución de los experimentos hasta la redacción del manuscrito. Por otra parte, como actué como “corresponding author”, también fue significativa mi participación en la etapa de interacción con los pares arbitrales que lo evaluaron.

7.1.6

Título: Inhibition of Mild Steel Corrosion in HCl Solution Using Chitosan

Autores: A. Umoren, M. J. Banera, T. Alonso Garcia, C. A. Gervasi, M. V. Mirífico

Tipo de publicación: Revista Periódica

Nombre: Cellulose

Vol: 20 Año: 2013 Editorial: Springer ISSN: 1572-882X Pags: 2529-2545

Abstract: The efficiency of chitosan (a naturally occurring polymer) as a corrosion inhibitor for mild steel in 0.1 M HCl, was investigated by gravimetric, electrochemical

and spectroscopic measurements (SEM observations and UV-visible analysis). The polymer was found to inhibit corrosion even at a very low concentration. Inhibition efficiency increases with a rise in temperature up to 96 % at 60 oC and then drops to 93% at 70 oC, while it slightly increases with an increase in chitosan concentration. Polarization curves indicate that chitosan functions as a mixed inhibitor, affecting both cathodic and anodic corrosion reactions. Impedance results indicate that chitosan was adsorbed on the metal/solution interface. Adsorption of chitosan at the mild steel surface is found to be in agreement with Langmuir adsorption isotherm model. Chemical adsorption is the proposed mechanism for corrosion inhibition considering the trend of protection efficiency with temperature. Calculated kinetic and thermodynamic parameters corroborate the proposed mechanism.

Grado de participación: he realizado una contribución de importancia, en cada una de las etapas, desde la planificación y ejecución de los experimentos hasta la redacción del manuscrito y las respuestas a los evaluadores.

7.1.7

Título: Temperature-Dependent Transport Properties of Poly[2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethylammonium Chloride Brushes Resulting from Ion Specific Effects

Autores: Teodoro Alonso-García, Claudio A. Gervasi, María José Rodríguez-Presa, Eduart Gutiérrez-Pineda, Sergio E. Moya, Omar Azzaroni

Tipo de publicación: Revista Periódica

Nombre: J. Phys. Chem. C

Vol: 117 Año: 2013 Editorial: ACS ISSN: 1932-7447 Pags: 26680–26688

Abstract: Combined use of electrochemical techniques (EIS and CV) and QCM-D allowed to resolve separately the thermal effects of diffusion and electron transfer steps of the electrochemical reaction of the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redox couple at a Au electrode modified with poly [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride (PMETAC) brushes. Arrhenius-type dependences of the kinetic constant and the diffusion coefficient with temperature were observed in both electrolytes. Ion-paired collapsed polyelectrolyte brushes in NaClO_4 result in compact stiff structures with less amount of entrapped water and markedly different from the same brushes with a collapse driven by pure Coulombic screening in NaCl . A remarkable difference related to the type of counterion is the occurrence of a thermal transition for the polyelectrolyte brush in the presence of ClO_4^- ions at near ambient temperature ($\sim 17^\circ\text{C}$). Activation energies for electron transfer and diffusion processes become twice as large as those for temperatures above the thermal transition. These electrochemical studies demonstrate not only the critical role of ion-pairing interactions in determining the physicochemical properties of the macromolecular system but also provide experimental evidence of counterion-induced thermo-controlled transport functionality in the polyelectrolyte brush layer.

Grado de participación: he realizado una contribución de importancia, en cada una de las etapas, desde la planificación y ejecución de los experimentos hasta la redacción del manuscrito. Por otra parte, como actué como “corresponding author”, también fue significativa mi participación en la etapa de interacción con los pares arbitrales que lo evaluaron.

7.1.8

Título: ESTUDIO DE PELÍCULAS PASIVAS EN ACEROS INOXIDABLES SOFTMARTENSÍTICOS 13CrNiMo

Autores: Claudia M. Méndez, Claudio A. Gervasi, Carlos L. Llorente, Pablo D. Bilmes

Tipo de publicación: Acta de Congreso

Datos editoriales: Actas 13 Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET, Editorial Universitaria UNaM, Posadas, 2013, ISBN 978-950-579-276-4, versión electrónica. PREMIO ESTÍMULO A JÓVENES ESTUDIANTES DE POSGRADO, Mejor trabajo presentado por estudiantes de posgrado (C.M. Méndez)

Abstract: El objetivo del presente trabajo es interpretar la capacidad de los tratamientos térmicos de generar cambios estructurales en el óxido pasivante de aceros inoxidables softmartensíticos 13CrNiMo. Además se caracterizan las capas anódicas pasivantes formadas sobre electrodos de la aleación a potenciales de formación dentro de la zona pasiva, en lo referente a su composición y propiedades electrónicas. Para ello se emplean técnicas electroquímicas, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y análisis de capacidad del óxido vs. potencial (Mott-Schottky). Las medidas se realizaron en solución de Na₂HPO₄ 0,5 M (pH 9,2) a una temperatura de 25° +/- 1°C. El comportamiento de la película exhibe semiconducción tipo n, con defectos que transportan la carga en el óxido que son bien cationes metálicos intersticiales o vacancias de oxígeno. Los coeficientes de difusión de las mismas están en el alcance 10⁻²¹ – 10⁻¹⁹ cm²/s. Se observó que la estructura de la película pasiva contiene las especies Cr₂O₃, CrO₃, Cr(OH)₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄ y FeO, presentándose adsorción de FePO₄ en la película formada sobre aleaciones con menor contenido de austenita retenida.

Grado de participación: he realizado una contribución de importancia, en cada una de las etapas, desde la planificación y ejecución de los experimentos hasta la redacción del manuscrito. Por otra parte, como actué como único interlocutor en interacción con los pares arbitrales que lo evaluaron. La presentación estuvo a cargo de la Dra. Méndez.

7.1.9

Título: QUITOSANO COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN DE ACERO EN ÁCIDO CLORHÍDRICO

Autores: Mauro J. Banera, Saviour A. Umoren, Teodoro Alonso García, Claudio A. Gervasi, Maria V. Mirífico

Tipo de publicación: Acta de Congreso

Datos editoriales: Actas 13 Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET, Editorial Universitaria UNaM, Posadas, 2013, ISBN 978-950-579-276-4, versión electrónica.

Abstract: Se estudió la eficiencia del polímero natural quitosano como inhibidor de la corrosión de acero al carbono en HCl 0,1M. La investigación se llevó a cabo empleando diferentes técnicas (gravimétrica, electroquímicas y espectroscópicas). Quitosano inhibe la corrosión aún en muy bajas concentraciones. El efecto de la concentración es pequeño y la eficiencia de inhibición aumenta suavemente con la concentración. La eficiencia de inhibición aumenta con el aumento de la temperatura. Quitosano funciona como un inhibidor mixto, afectando ambas reacciones anódica y catódica del proceso corrosivo. El inhibidor se adsorbe químicamente en la interfase metal/solución.

Grado de participación: he realizado una contribución de importancia, en cada una de las etapas, desde la planificación y ejecución de los experimentos hasta la redacción del manuscrito. Por otra parte, como actué como interlocutor principal en interacción con los pares arbitrales que lo evaluaron. La presentación estuvo a cargo del Ing. Banera.

7.1.10

Título: Síntesis y caracterización de un sistema electroestimulado

Autores: Eduar Andrés Gutiérrez Pineda; Paula A. Faccia; María J. Rodríguez Presa; Pablo J. Peruzzo; Javier I. Amalvy, Claudio A. Gervasi

Tipo de publicación: Acta de Congreso

Datos editoriales: Actas X Simposio Argentino de Polímeros, Editorial SAP, Buenos Aires, 2013, versión electrónica.

Abstract: El objetivo del presente trabajo es optimizar las características de una red 3D de polipirrol electrodepositado sobre acero inoxidable 304 para actuar como matriz soporte de un polímero pH-responsivo a base de un metacrilato de una amina terciaria (2-dietilamino etilmetacrilato, DEAEMA). El polipirrol como polímero conductor pasa a un estado oxidado, liberando protones que cuando alcanzan al polímero pH-responsivo protona el grupo amino generando un hinchamiento en agua que favorece la liberación de una droga o principio activo soluble, de un modo controlado vía la modificación del potencial de electrodo. Se electro-polimerizaron dos soluciones de pirrol, una conteniendo iones perclorato y otra iones salicilato. Si bien esta última solución permite generar una estructura tubular capaz de producir una gran superficie de contacto entre los dos compuestos, la primera gracias al perclorato como ion dopante resulta más efectiva ya que mejora la conductividad eléctrica del polipirrol y con ello su oxidabilidad.

Grado de participación: he realizado una contribución de importancia, en las etapas, de la planificación y ejecución de los experimentos de naturaleza electroquímica, así como en la redacción del manuscrito en esta parte.

7.2 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.*

7.3 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.*

7.4 TRABAJOS TERMINADOS Y AUN NO ENVIADOS PARA SU PUBLICACION. *Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo.*

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

7.6 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.*

7.6.1

"Análisis de falla de soldaduras de cañerías de acero inoxidable tipo AISI 304"

C.L. Llorente, P. Bilmes, C.A. Gervasi y P.E. Alvarez

Informe técnico para Coteminas Argentina SA, 25 de agosto de 2013, 10 páginas.

8. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.

8.1 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.*

8.2 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.*

8.3 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.*

Denominación: Promoción de uso de dispositivo novedoso de cuantificación in vitro de ion potasio en sangre entera arterial, venosa o capilar.

Descripción del proyecto

Los análisis de potasio en sangre son importantes en el diagnóstico y tratamiento de pacientes que padecen diferentes afecciones como hipertensión, insuficiencia renal, insuficiencia cardíaca, desorientación, deshidratación, etc.. Recientemente hemos desarrollado un novedoso tipo de biosensor electroquímico de potasio en sangre basado en el anclaje de una membrana lipídica a un electrodo o sustrato de sólido conductor [1]. La membrana inerte inmovilizada contiene una biomolécula de interés fisiológico (valinomicina) que transporta de modo selectivo el ion potasio a través de la misma. Cuando la membrana entra en contacto con la solución conteniendo el analito el transporte iónico a través de la membrana es reversible a la especie sensada y el potencial eléctrico que adquiere el sistema sensante es proporcional a la concentración de la especie en solución [2]. El sensor posee un amplio rango dinámico y carece de interferencias destacadas de otros iones en la señal eléctrica medida. El tipo de estrategia de inmovilización desarrollada le confiere al sistema mayores resistencia mecánica y estabilidad en comparación con otras formas pre-existentes. El instrumento electrónico al cual se acopla el biosensor es el encargado de amplificar las variaciones en la señal eléctrica y calcular digitalmente los valores de la concentración del analito. Como el resto de los sensores potencióstáticos requiere de calibración con soluciones patrón de bajas y altas concentraciones de potasio, aunque la medida total es muy rápida y sencilla, sin el requerimiento de un operador calificado. Por otra parte es portable y permite, de así requerirse, desplazar la operación de sensado fuera del laboratorio centralizado.

Se propone como actividad de extensión la difusión del desarrollo descrito a los actores de la sociedad que se puedan ver directamente beneficiados de su utilización. Además, y con la intención de que el presente proyecto de extensión atienda las necesidades de los destinatarios de un modo personalizado, del feedback con ellos se espera poder adaptar el funcionamiento a requerimientos particulares.

Tipo de acciones: Promoción de proceso innovador. Capacitación productiva y asistencia técnica en el marco de la transferencia de tecnología.

Destinatarios: Laboratorios académicos e industriales del sistema de salud. Finalmente de su uso, el público en general.

Función: Coordinación.

Fuentes de financiamiento: Las propias instituciones donde se desarrolla la actividad de extensión.

Referencias

1. Membranas Lipídicas Soportadas como Materiales para el Desarrollo de Biosensores, C.A. Gervasi, P. Palacios y A.E. Vallejo, Memorias Ibersensor 2006 (versión electrónica - ISBN 9974-0-0337-7), H. Gómez Ed. (2006).
2. EIS studies of valinomycin-mediated K⁺ transport through supported lipid bilayers, A.E. Vallejo and C.A. Gervasi., Journal of Electroanalytical Chemistry, 603 (2007) 51-58.

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

8.5 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.

9. 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.

10. PUBLICACIONES Y DESARROLLOS EN:

10.1 DOCENCIA

10.2 DIVULGACIÓN

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

Nombre y Apellido: Mg.Sc. Dolores Pereda

Cargo Jefe de Trabajos Prácticos, Dedicación Exclusiva

Asignatura/s M0624 Estructuras y Propiedades de las Aleaciones (FI-UNLP)

Director/Codirector: Dr. Pablo Bilmes / Dr. Claudio Gervasi

Nombre y Apellido PhD Sergio Moya

Empresa/Institución CIC biomaGUNE, San Sebastián, España

2 visitas en calidad en investigador senior invitado, durante 15 días cada vez en el período del informe, gestión de recepción (en conjunto con el Dr. Azzaroni)

Nombre y Apellido Prof. Dr. Saviour Umoren

Empresa/Institución University of Uyo, Nigeria, fellowship holder TWASS-CONICET

1 visita, dirección de actividades (en conjunto con Dra. Mirífico) como investigador invitado desde 1-08-2012 al 31-10-2012

Nombre y Apellido Mg.Sc. Teodoro Alonso García

Empresa/Institución CIC biomaGUNE, San Sebastián, España

1 visita, dirección de actividades como pasante desde 04/10/2012 al 18/12/2012

Nombre y Apellido Mg.Sc. Joseba Irigoyen Otamendi

Empresa/Institución CIC biomaGUNE, San Sebastián, España

1 visita, dirección de actividades como pasante desde 01/10/2013 al 21/12/2013

Nombre y Apellido: Sr. Ezequiel Macaya, Beca de Entrenamiento 2012 CICBA para estudiantes avanzados, 1/10/2012 al 30/09/2013.

Nombre y Apellido Mg.Sc. Teodoro Alonso García

Empresa/Institución CIC biomaGUNE, San Sebastián, España

1 visita, dirección de actividades como pasante desde 12/10/2013 al 18/12/2013

12. 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.*

Director de Tesis doctoral de:

Dra. Claudia Méndez, Auxiliar docente, UNaM

Area Departamental Mecánica, FI UNLP

Fecha de aprobación: 28/05/2013

Director de Tesis doctoral de:

Mg. Sc. Dolores Pereda, Auxiliar docente, UNLP

En ejecución, Area Departamental Mecánica, FI UNLP

Director de Tesis doctoral de:

Qco. Eduart Andrés Gutiérrez Pineda, Becario CONICET

En ejecución, Area Departamental Mecánica, FI UNLP

Director Asociado de Tesis doctoral de:

Farm. Fernanda Corrales Chahar, Auxiliar docente, UNT

Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología – UNT.

En ejecución, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología – UNT.

13. 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.*

13.1 XX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, SIBAE 2012, 25 al 30 de marzo de 2012, Fortaleza, Brasil

“Estructura y propiedades electrónicas de la película pasiva de aceros inoxidables softmartensíticos en solución buffer de fosfato” Claudia M. Mendez, Claudio A. Gervasi, Pablo D. Bilmes, Carlos L. Llorente.

13.2 IBEROMAT XII, 30 de Mayo al 1º Junio de 2012, Alicante, España.

“Efecto de soluciones de zumo de cítricos en la disolución de estaño Sn en la hojalata”, Claudio A. Gervasi, M. Victoria Fiori Bimbi, Laura C. Bichara, Silvia A. Brandán, Patricia E. Alvarez.

13.3 SAB 2012: XLI Reunión Anual de la Sociedad Argentina de Biofísica, 5 al 7 de diciembre de 2012, Tucumán.

"Effect of ascorbic acid interaction with a lipid bilayer of egg-PC (egg-yolk phosphatidylcholine).", F. Corrales Chahar, S. Díaz, A. Ben Altabef, C. Gervasi y P. E. Alvarez

- 13.4 XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Orgánica, 9 al 12 de abril de 2013, Rosario.

GP-028, "Investigación del efecto de pectina como inhibidor "eco-friendly" de corrosión de acero al carbono en medio de HCl", Fiori Bimbi, M. Victoria; Vaca, Hugo; Juárez, Beatriz; Gervasi, Claudio A.; Alvarez, Patricia E.

GP-031, "sustratos de acero modificados por electropolimerización de pirrol como electrodos 3D para la electrodeposición de Au", Gutiérrez, Eduart; Rodríguez, María José; Bolzán, Agustín; Gervasi, Claudio

- 13.5 II Jornadas de Investigación y Transferencia, FI-UNLP, 21 al 23 de mayo de 2013, La Plata.

IM6, Caracterización superficial de acero 316LVM blastinizado y pasivado para su aplicación como biomaterial, Lemos Barboza Adriana.L., Kang Kyung.W.; Pereda M.D.; Bonetto R.; Llorente, Carlos; Bilmes, Pablo; Gervasi, Claudio.

- 13.6 13er Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales, SAM-CONAMET, 20 al 23 de agosto de 2013, Puerto Iguazú

Quitosano como inhibidor de la corrosión de acero en ácido clorhídrico, Mauro J. Banera, Saviour A. Umoren, Teodoro Alonso García, Claudio A. Gervasi Maria V. Mirífico.

Estudio de películas pasivas en aceros inoxidables softmartensíticos 13CrNiMo, Claudia M. Méndez, Claudio A. Gervasi, Carlos L. Llorente, Pablo D. Bilmes.

- 13.7 X Simposio Argentino de Polímeros, SAP, 28 al 30 de agosto de 2013, Buenos Aires
Síntesis y caracterización de un sistema electroestimulado, E. A. Gutiérrez Pineda; P.A. Faccia; M.J. Rodríguez Presa; P.J. Peruzzo, J. I. Amalvy, C.A. Gervasi

- 13.8 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 8 al 13 de setiembre de 2013, Santiago de Querétaro, México

Conformational and Thermal Transitions of PMETAC Brushes in NaCl and NaClO₄ Solutions, Teodoro Alonso, Claudio A. Gervasi,, María José Rodríguez-Presa, Eduart Gutiérrez-Pineda, Sergio E. Moya, Omar Azzaroni

Inhibitory action of pectin on the corrosion of mild steel in HCl medium, Patricia E. Alvarez, M. Victoria Fiori Bimbi, Hugo Vaca, Beatriz Juárez, Claudio A. Gervasi

- 14. CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC.** *Señalar características del curso o motivo del viaje, período, instituciones visitadas, etc.*

Estadía de investigación como Investigador Senior invitado en el CIC biomaGUNE, San Sebastián-Donostia, España, 1/05/2012 al 1/07/2012. Tema: autoensamblado de materiales poliméricos y las propiedades de transporte molecular en los mismos.

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

Título: 11/I-145 Ingeniería de Corrosión y Tecnología Electroquímica

Institución otorgante: Ministerio de Educación
Resolución:
Convenio: Programa de incentivos docentes
Monto: 30.000 \$ / año (promedio en el período)
Duración: 4 años
Participación: Director

Título: Formación de nuevas fases en procesos electroquímicos fundamentales
Institución otorgante: Agencia de Promoción Científica y Tecnológica
Resolución: PICT-2008- 1902
Convenio:
Monto: \$ 244.000 (Diciembre 2009 - Diciembre 2012)
Duración: 3 años
Participación: grupo investigador responsable

Título: Transport Studies on Polymer Based Nanodevices and Assemblies for Delivery and Sensing
Institución otorgante: TRASNADE (Comunidad Europea)
Resolución: Grant reference: 247656
Convenio: FP7-People International Research Staff Exchange Scheme
Monto: € 35.500
Duración: 3 años (finaliza mayo 2014)
Participación: Codirector X (Nodo Arg.)

Institución otorgante: CICBA
Resolución Subsidio Institucional
Monto: 6.500 \$ / año
Duración: 1 año (años 2012 y 2013)
Participación: Director (subsidio personal de investigador)

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

17. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO.

18. 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.*

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

Asignatura Q-0812 Electroquímica, FI-UNLP

Carga horaria total: 9 hs./sem.

1er.Semestre Número de alumnos: 37,5 (promedio de los dos años)

Docentes que lo acompañan o tiene a cargo

Dra. María Virginia Mirífico, Ing. Liliana Gassa, Dra. Cecilia Elsner, Dra. Cecilia Deyá

Trabajos Prácticos Sí X Entrega oblig. Sí Laboratorios oblig. Sí
Trabajos especiales: A veces

Asignaturas: Ingeniería de Procesos Electroquímicos (Q0827) + Corrosión (Q003) +
Ingeniería Electroquímica (Q0012) + Principios de Electroquímica (Q0853) +
Degradación y Protección de Materiales (Q0854), todas FI-UNLP

Carga horaria total: 9 hs./sem.

2do.Semestre Número de alumnos: 38 (promedio de los dos años)

Docentes que lo acompañan o tiene a cargo

Dra. María Virginia Mirífico, Ing. Liliana Gassa, Dra. Cecilia Elsner, Dra. Cecilia Deyá

Trabajos Prácticos Sí Entrega oblig. Sí Laboratorios oblig. Sí

Trabajos especiales: Esporádico

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

Actividades de Gestión y Evaluación

Director de Unidad de Investigación y Desarrollo + Integrante de Comisión de Carrera
Institución Facultad de Ingeniería, UID LICTE + Comisión de Carrera Ing. Qca.
(Resolución N° 0693/10)

Periodo 2012-2013 + 1° setiembre 2010 hasta 31 de agosto de 2014

Descripción de la actividad: Coordinador LICTE + Miembro de la Comisión de Carrera de
Ingeniería Química (electivo representante titular del claustro de Profesores)

Co-Editor Journal of the Argentine Chemical Society (todo el período)

Member of the Editorial Board of "ISRN Corrosion", desde diciembre 2011.

Member of the Editorial Board of "ISRN Electrochemistry", desde setiembre 2012

Jurado de Tesis Doctoral, de Mauricio Rincón Ortiz, Doctor en Ciencia y Tecnología,
mención Materiales UNSAM-Instituto Sábato-CNEA, 29 de febrero de 2012 (defensa
pública).

Evaluación proyecto de investigación 1/03/2012, Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y
Agrimensura de la Universidad Nacional de Rosario.

Designación miembro Comisión de Supervisión Tesis Doctoral en desarrollo Ing. Gustavo
Raúl Kramer, Facultad de Ciencias Exactas Químicas y Naturales, UNaM, Resolución CD
259-13.

Par evaluador Comisión Ingeniería de Procesos, ingreso carrera del investigador CONICET,
marzo 2013.

Miembro del Comité Evaluador del 13er Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de
Metalurgia y Materiales realizado en la ciudad de Puerto Iguazú, Argentina del 20 al 23 de
Agosto de 2013.

Miembro del Consejo de Profesores de la Escuela de Posgrado y Educación Continua,
Facultad de Ingeniería, UNLP, desde octubre de 2011, continúa.

21. TITULO Y 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.*

Título: Ingeniería de corrosión y tecnología electroquímica aplicadas al desarrollo y caracterización de materiales

Período: 2014/2016

Objetivo: El objetivo fundamental consiste en la realización de estudios e investigaciones básicas sobre procesos de interés aplicado en el medio productivo y que son relevantes a las áreas de corrosión y tecnología electroquímica. La realización de experimentos de laboratorio utilizando técnicas electroquímicas y métodos de análisis de superficies, tiende a lograr un conocimiento más profundo y cuantificado de los materiales y de los procesos electroquímicos vinculados a éstos, así como de su síntesis.

Sin perjuicio de considerar, a posteriori de la realización del presente informe, la incorporación de alguna línea temática a los estudios a realizar en el próximo período o descartar otra por resultar inviable, las tareas previstas pueden dividirse en dos ámbitos diferentes. Los dos comparten, en principio, la utilización de conceptos de electroquímica para su ejecución y cuyos resultados resultan de interés en el medio productivo, con particular atención a cuestiones ambientales. Se los puede formular, en forma general, según:

- c) Corrosión y protección metálica
- d) Electroquímica de nanomateriales

a) Corrosión y protección metálica

Se estudiará la susceptibilidad a los procesos de corrosión de diferentes aleaciones de uso ingenieril de acuerdo a condiciones en servicio de los materiales involucrados. Esta información resulta vital a la hora de realizar selección de materiales en la etapa de diseño de nuevas estructuras o durante el análisis de falla de estructuras existentes. Se pondrá particular énfasis en la evaluación de los procesos básicos interfaciales, con intención de esclarecer los procesos electroquímicos que gobiernan la estabilidad química de las aleaciones. Se estudiarán el comportamiento, tanto en estado activo como en estado pasivo de las mismas y se atenderá a la dependencia de este comportamiento, con la microestructura, composición, distribución de sus componentes, acabado superficial y su interacción con la composición química del medio durante la aplicación de una polarización eléctrica.

En este período los estudios se enfocarán en la corrosión de soldaduras de aceros inoxidables superausteníticos de alto desempeño del tipo UNS N08367 (AL-6XN ®) y la evaluación de inhibidores "eco-friendly" basados en productos naturales para control de la corrosión de los aceros al carbono durante la operación de decapado químico.

b) Electroquímica de nanomateriales

Se propone realizar estudios electroquímicos con sistemas conformados por nanopartículas y películas nanoestructuradas. El carácter electroquímico de estos estudios es doble, toda vez que se utilizará la vía electroquímica tanto para la síntesis de los nanomateriales así como para su caracterización parcial. Así, la electrodeposición es una técnica conceptualmente muy apta para la preparación de nanoestructuras. Hay

varias razones para ello. Una es que se trata usualmente de una técnica a baja temperatura. Esto impone un freno al crecimiento cristalino (los materiales electrodepositados tienden a exhibir pequeños tamaños de grano). Otra importante propiedad de la electrodeposición es el control muy preciso, con las variables operativas eléctricas, de la cantidad de material depositado según la ley de Faraday, que relaciona la masa depositada con la carga que circula durante el proceso.

Adicionalmente a la preparación de nanoestructuras es de interés, en la investigación propuesta, considerar sus propiedades electroquímicas, aún cuando estas nanoestructuras fuesen obtenidas por otra vía. La respuesta electroquímica puede en buen grado ser regulada cambiando las dimensiones físicas del material. Se logra, por debajo de una cierta escala de tamaño, cambiar de modo discontinuo y dramático las propiedades electroquímicas de los electrodos. Un buen ejemplo lo constituye el gran aumento en las densidades de corriente límite en pequeños electrodos y arreglos de electrodos.

En el período se indagará especialmente el modo más eficiente de producir electrodos de diferentes polipirrol decorados con nanopartículas de Au electrodepositadas, con vías a producir electrodos modificados de uso relevante en electroanalítica. El diseño de esto electrodos compuestos incluirá también el uso de óxido de grafeno reducido in-situ. Otro ejemplo de nanoestructuras en el que se focalizarán los estudios en este período lo representan los films de polielectrolitos depositados mediante la técnica capa por capa con aplicación aplicación en una variedad de dispositivos de sensado y delivery de drogas. En estos sistemas la herramienta electroquímica es esencial, por ejemplo, en la caracterización de propiedades como el transporte molecular a través de los mismos. Finalmente, se estudiará la estabilidad de bicapas lipídicas modelo soportadas sobre las estructuras de polielectrolitos mencionadas, que generan un reservorio hidrofílico sub-membrana necesario para la incorporación en la misma de proteínas integrales.

Si bien el impacto de la investigación propuesta no se limita a la geografía provincial, su concreción es de claro interés al desarrollo social de la provincia, en diferentes ámbitos. Algo que puede reconocerse de la producción asociada al conocimiento generado en el pasado y los objetivos planteados a futuro.

* se deja explícitamente aclarado que la tarea que se propone desarrollar en este período es la continuación lógica de la desarrollada en el período informado y que corresponde a la ejecución de los proyectos acreditados y formación de recursos humanos, en los cuales se enmarcó también el período previo informado. De tal suerte que el marco general de referencia es el mismo en ambos planes de trabajo, solo que en el propuesto a desarrollar se explicita de modo sucinto que área específica recibirá una atención más focalizada. Esta aclaración se da, bajo el convencimiento, de que éste es, en el presente marco, el modo más racional de hacer una propuesta viable de actividad científica a futuro, con la enorme carga de incerteza que ello conlleva y que por otra parte exhibe una marcada diferencia con la ejecución de servicios de asistencia técnica, según la pauta de una norma específica.

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:
 - a. Una copia en papel A-4 (puntos 1 al 21).
 - b. 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".
 - c. Informe del Director de tareas (en los casos que corresponda), en sobre cerrado.

B. Envío por correo electrónico:

- a. Se deberá remitir por correo electrónico a la siguiente dirección: infinvest@cic.gba.gov.ar (puntos 1 al 21), en formato .doc zipeado, configurado para papel A-4 y libre de virus.
- b. 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.

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.