

# CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO Informe Científico<sup>1</sup>

PERIODO <sup>2</sup>: 2012-2013

Legajo N°:

## 1. DATOS PERSONALES

*APELLIDO: VELA*

*NOMBRES: Maria Elena*

*Dirección Particular: Calle: N°:*

*Localidad: La Plata CP: 1900 Tel:*

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

## 2. TEMA DE INVESTIGACION

Superficies funcionalizadas con aplicaciones en sensores, protección de la corrosión y diseño de estructuras supramoleculares

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

*INGRESO: Categoría: Asistente Fecha: 01/04/1986*

*ACTUAL: Categoría: Independiente desde fecha: 18/07/2003*

## 4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA

*Universidad y/o Centro: INIFTA*

*Facultad: Cs.Exactas*

*Departamento: Química*

*Cátedra: ----*

*Otros:*

*Dirección: Calle: diagonal 113 N°: esquina*

*Localidad: La Plata CP: 1900 Tel: 4257430*

*Cargo que ocupa: Investigador*

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

*Apellido y Nombres: -----*

*Dirección Particular: Calle: ----- N°:*

*Localidad: CP: Tel:*

*Dirección electrónica:*

<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 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.*

Se avanzó en la caracterización y estudio de las propiedades fisicoquímicas de monocapas autoensambladas (SAMs) de alcanotioles simples y funcionalizados como también en su empleo como plataformas de construcción en la nanoescala. Se analizaron las condiciones de estabilidad de las SAMs en sustratos planos y nanoestructurados de Au. Se estudiaron las propiedades de cianinas tioladas autoensambladas sobre superficies lisas y nanopartículas de oro con posibles aplicaciones en el campo de los biosensores (Pub.1). Se analizó la influencia de las condiciones de preparación en la estabilidad de monocapas autoensambladas de 4-mercaptopiridina sobre Au dado que estas constituyen una de las plataformas más empleadas en la construcción de estructuras supramoleculares y en sensores así como como sondas en espectroscopía Raman amplificada por superficies (SERS)(Pub.2). Continuando con los estudios de estabilidad de SAMs se analizó la influencia de grupos funcionales en descomposición de monocapas de ácido tioacético que genera azufre quimisorbido sobre la superficie(Pub. 7). Se estudió la adsorción de monocapas autoensambladas de ácido 4-mercaptobenzoico sobre superficies lisas y nanopartículas de plata. Este sistema resulta particularmente atractivo para su empleo como sonda en SERS y forma parte de las tareas de investigación de Julie Maya Girón quien está realizando su tesis doctoral bajo mi dirección en la Fac. de Cs Exactas de la UNLP(Publ.12). En el tema de la detección ultrasensible de moléculas basadas en técnicas de superficies se desarrolló un procedimiento experimental para estudiar la relación entre las configuraciones de una única molécula que participa en un proceso redox en la cercanía de una superficie de plata y los potenciales a los que ocurre el proceso fueron estudiados mediante la combinación de espectroscopía SERS y estudios electroquímicos (Pub. 9). En colaboración con el grupo de la Dra. Folquer de la Univ. de Tucumán se estudiaron las superficies de recubrimientos nanoestructurados de Niquel-Tungsteno depositados sobre acero. La caracterización de estas estructuras permite establecer una correlación entre sus propiedades mecánicas y el tamaño de las partículas del recubrimiento. También se estudió la respuesta electroquímica respecto de la catálisis de la reacción de desprendimiento de hidrógeno y las propiedades frente a la corrosión en solución de sulfatos(Pub.3 y 8).

Asimismo, la capacidad de caracterización de superficies en la nanoescala mediante la microscopía de fuerzas atómicas (AFM) permitió una colaboración científica con un grupo del INIBIOLP, La Plata, que estudia las proteínas vinculadas al mal de Alzheimer donde se analizó la influencia del pH como factor determinante del microambiente que condiciona la agregación de esas proteínas(Pub. 6).

Dentro de las tareas de colaboración con el Inst. Químico de Sao Carlos, Brasil se estudiaron las superficies formadas por procesos sol-gel que tienen propiedades fotoquímicas con diversas aplicaciones. Se analizaron los componentes superficiales mediante XPS (Pub. 11).

Se realizaron estudios de formación de polipirrol dopado con salicilato sobre superficies de acero que mostraron formación tubulares huecas. Se empleó la microscopía de fuerzas atómicas para comprender los primeros estadios de crecimiento y se caracterizó la superficie mediante XPS (Pub.5). Se buscaron las condiciones de inmovilización de especies de plata sobre superficies de acero con depósitos de polipirrol modificado con iones salicilato con el fin de obtener superficies con

aplicaciones biomédicas. La plata metálica se depositó en forma de micro-nanopartículas en las superficies de microtubos del polímero dopado con salicilato y se comprobó su acción bactericida (Pub. 10)

Se continúa con la co-dirección de tesis de la Lic. Laura Arnal donde se ha trabajado en el estudio de las propiedades nanomecánicas de la superficie de bacterias patógenas responsables de la tos convulsa. Los estudios mediante AFM permitieron construir mapas de elasticidad que revelaron la presencia de nanodominios rígidos asociados a la presencia de adhesinas (Pub. 10).

## 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.*

1) Self-assembly of thiolated cyanine aggregates on Au(111) and Au nanoparticle surfaces .

G. O. Menéndez, E. Cortés, D. Grumelli, L. P. Méndez De Leo, F. J. Williams, N. G. Tognalli, A. Fainstein, M. E. Vela, E.A. Jares-Erijman and R. C. Salvarezza, *Nanoscale*, 4, 531-540 (2012). ISSN 2040-3372.

Abstract

Heptamethinecyanine J-aggregates display sharp, intense fluorescence emission making them attractive candidates for developing a variety of chem-bio-sensing applications. They have been immobilized on planar thiol-covered Au surfaces and thiol-capped Au nanoparticles by weak molecular interactions. In this work the self-assembly of novel thiolated cyanine (CNN) on Au(111) and citrate-capped AuNPs from solutions containing monomers and J-aggregates has been studied by using STM, XPS, PMIRRAS, electrochemical techniques and Raman spectroscopy. Data show that CNN species adsorb on the Au surfaces by forming thiolate–Au bonds. We found that the J-aggregates are preferentially adsorbed on the Au(111) surface directly from the solution while adsorbed CNN monomers cannot organize into aggregates on the substrate surface. These results indicate that the CNN–Au interaction is not able to disorganize the large J-aggregates stabilized by p–p stacking to optimize the S–Au binding site but it is strong enough to hinder the p–p stacking when CNNs are chemisorbed as monomers. The optical properties of the J-aggregates remain active after adsorption. The possibility of covalently bonding CNN J-aggregates to Au planar surfaces and Au nanoparticles controlling the J-aggregate/Au distance opens a new path regarding their improved stability and the wide range of biological applications of both CNN and AuNP biocompatible systems.

En este trabajo realizado en colaboración con investigadores del INQUIMAE, FCEN, UBA se buscó de sintetizar una cianina tiolada buscando su anclaje en superficies de oro. Mi experiencia en monocapas autoensambladas contribuyó al cumplimiento de los objetivos y a la interpretación, discusión y redacción del trabajo científico.

2) Complex Surface Chemistry of 4-Mercaptopyridine Self-Assembled Monolayers on Au(111).

Ramírez, E. A.; Cortés, E.; Rubert, A. A.; Carro, P.; Benítez, G.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C., *Langmuir* 28, 6839–6847 (2012). DOI: 10.1021/la204951u. ISSN 0743-7463

Abstract

The adsorption of 4-mercaptopyridine on Au(111) from aqueous or ethanolic solutions is studied by different surface characterization techniques and density functional theory calculations (DFT) including van der Waals interactions. X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical data indicate that self-assembly from 4-mercaptopyridine-containing aqueous 0.1 M NaOH solutions for short immersion times (few minutes) results in a 4-mercaptopyridine (PyS) self-assembled monolayer (SAM) with surface coverage 0.2. Scanning tunneling microscopy images show an island-covered Au surface. The increase in the immersion time from minutes to hours results in a complete SAM degradation yielding adsorbed sulfur and a heavily pitted Au surface. Adsorbed sulfur is also the main product when the self-assembly process is made in ethanolic solutions irrespective of the immersion time. We demonstrate for the first time that a surface reaction is involved in PyS SAM decomposition in ethanol, a surface process not favored in water. DFT calculations suggest that the surface reaction takes place via disulfide formation driven by the higher stability of the S–Au(111) system. Other reactions that contribute to sulfidization are also detected and discussed.

En el marco de las tareas de tesis del Lic. Cortés bajo mi dirección se buscó de comprender los mecanismos de adsorción y posterior descomposición de monocapas de mercaptopiridina que son ampliamente usadas como sondas en espectroscopía Raman y como moléculas de anclaje en construcciones supramoleculares. En este trabajo mi contribución fue en la propuesta inicial y diseño de experimentos, interpretación y discusión de resultados y redacción del trabajo.

3) The Chemistry and Structure of Nickel-Tungsten Coatings Obtained by Pulse Galvanostatic Electrodeposition

Argañaraz, M. P. Q.; Ribotta, S. B.; Folquer, M. E.; Zelaya, E.; Llorente, C.; López, J. R.; Benítez, G.; Rubert, A.; Gassa, L. M.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C. *Electrochimica Acta*, 72, 30, 87-93 (2012). ISSN: 0013-4686.

ABSTRACT

A detailed characterization of electrodeposited Ni W coatings prepared by pulse electrodeposition on steel and copper substrates is presented. The coatings were obtained at high current pulse frequency and show high microhardness and absence of brittleness. The surface of the coating consists of nanometer sized crystals forming a cauliflower-like structure protected by a mixture of nickel and tungsten oxides. The cauliflower structure is preserved into the bulk coating that exhibits an average composition  $\approx 70$  at% Ni 30 at% W. Different phases are observed in the bulk structure: a W-rich amorphous phase ( $\approx 40\%$ ) and Ni-rich crystalline phases ( $\approx 60\%$ ). The crystalline phases consist of crystalline domains  $\approx 7$  nm in size of Ni(W) (fcc) solid solution (12 at% W content) and a minor Ni<sub>4</sub>W component (less than 10%). The amorphous phase exhibits a less compact Ni W structure where some amount of C could also be present. Oxidized W species cannot be detected in the bulk coating, thus discarding the presence of significant amounts of tungsten carbide, tungstates or citrate–tungsten complexes. Our results shed light on controversial points related to the chemical composition and demonstrate the complex structure of this system.

Mi participación tuvo que ver con la obtención de la información con la microscopía de fuerzas atómicas y la interpretación y diseño de experimentos de XPS. Participé en la interpretación y discusión de los resultados y en la redacción del trabajo.

4) Adhesin Contribution to Nanomechanical Properties of the Virulent *Bordetella pertussis* Envelope

L. Arnal, D. O. Serra, N. Cattelan, M. F. Castez, L. Vázquez, R. C. Salvarezza, O. M. Yantorno, and M. E. Vela

Langmuir, 28 (19), pp 7461–7469 (2012). DOI: 10.1021/la300811m. ISSN 0743-7463

Abstract

Adherence to a biological surface allows bacteria to colonize and persist within the host and represents an essential first step in the pathogenesis of most bacterial diseases. Consequently, the physicochemical properties of the outer membrane in bacteria play a key role for attachment to surfaces and therefore for biofilm formation. *Bordetella pertussis* is a Gram-negative bacterium that colonizes the respiratory tract of humans, producing whooping cough or pertussis, a highly infectious disease. *B. pertussis* uses various adhesins exposed on its surface to promote cell-surface and cell-cell interactions. The most dominant adhesin function is displayed by filamentous hemagglutinin (FHA). *B. pertussis* Tohama I wild-type (Vir+) strain and two defective mutants, an avirulent (Vir-) and a FHA-deficient (FHA-) *B. pertussis* strains were studied by AFM under physiological conditions to evaluate how the presence or absence of adhesins affects the mechanical properties of the *B. pertussis* cell surface. Quantitative information on the nanomechanical properties of the bacterial envelope was obtained by AFM force-volume analysis. These studies suggested that the presence of virulence factors is correlated with an increase in the average membrane rigidity, which is largely influenced by the presence of FHA. Moreover, for this system we built a nanoscale stiffness map that reveals an inhomogeneous spatial distribution of Young modulus as well as the presence of rigid nanodomains on the cell surface.

Como codirectora de la Lic. Laura Arnal implementé en conjunto con la tesista la técnica de espectroscopía de fuerzas atómicas para obtener mapas de elasticidad de las bacterias patógenas y sus mutantes. Mi contribución fue diseño, implementación, interpretación y redacción del trabajo científico.

5) Study of the electrosynthesis of hollow rectangular microtubes of polypyrrole

González, M. B., Quinzani, O.V., Vela, M.E., Rubert, A. A., Benítez, G. Saidman, S. B.

Synthetic Metals, 162, 1133-1139, (2012). ISSN 0379-6779, DOI:10.1016/j.synthmet.2012.05.013.

ABSTRACT

Hollow rectangular-sectioned microtubes of polypyrrole were deposited on stainless steel by potentiostatic electropolymerization of pyrrole in the presence of an aqueous solution of salicylate. The formed films were characterized using AFM, SEM, EDS, UV and IR spectroscopies, XRD and XPS analysis methods. The initial crystallization of salicylic acid is considered to be responsible for the formation of these special morphological structures. The experimental results indicate a high content of salicylic acid and salicylate in the electrosynthesized film. The microtubes of the polymer doped with salicylate anions coexist with the acid. PPy microtubes remain on the electrode surface after extraction of the acid from the film with ethanol.

Como codirectora de tesis doctoral de Maria Belén Gonzalez participé en el diseño de los experimentos y enseñé a la tesista los procedimientos experimentales para



que realizara en forma independiente la adquisición de imágenes de microscopía de fuerzas atómicas. También colaboré en la implementación de los experimentos XPS y en su interpretación. Participé en la discusión de los resultados reportados en el trabajo y en su redacción.

6) Human Apolipoprotein A-I Natural Variants: Molecular Mechanisms Underlying Amyloidogenic Propensity

Nahuel A. Ramella, Guillermo R. Schinella, Sergio T. Ferreira, Eduardo D. Prieto, Maria E. Vela, Jose Luis Rios, M. Alejandra Tricerri, Omar J. Rimoldi  
PlosOne, 7( 8) e43755 (2012). ISSN: 1932-6203.

ABSTRACT

Human apolipoprotein A-I (apoA-I)-derived amyloidosis can present with either wild-type (Wt) protein deposits in atherosclerotic plaques or as a hereditary form in which apoA-I variants deposit causing multiple organ failure. More than 15 single amino acid replacement amyloidogenic apoA-I variants have been described, but the molecular mechanisms involved in amyloid-associated pathology remain largely unknown. Here, we have investigated by fluorescence and biochemical approaches the stabilities and propensities to aggregate of two disease-associated apoA-I variants, apoA-IGly26Arg, associated with polyneuropathy and kidney dysfunction, and apoA-ILys107-0, implicated in amyloidosis in severe atherosclerosis. Results showed that both variants share common structural properties including decreased stability compared to Wt apoA-I and a more flexible structure that gives rise to formation of partially folded states. Interestingly, however, distinct features appear to determine their pathogenic mechanisms. ApoA-ILys107-0 has an increased propensity to aggregate at physiological pH and in a pro-inflammatory microenvironment than Wt apoA-I, whereas apoA-IGly26Arg elicited macrophage activation, thus stimulating local chronic inflammation. Our results strongly suggest that some natural mutations in apoA-I variants elicit protein tendency to aggregate, but in addition the specific interaction of different variants with macrophages may contribute to cellular stress and toxicity in hereditary amyloidosis.

Mi participación estuvo relacionada a la adquisición e interpretación de las imágenes de microscopía de fuerza atómica en el marco de las caracterizaciones estructurales de las Apolipoproteínas.

7) Sulfidization of Au(111) from Thioacetic Acid: an Experimental and Theoretical Study.

Jeison A. Fischer, Vinícius C. Zoldan, Guillermo A. Benitez, Aldo A. Rubert, Alejandro E. Ramirez, Pilar Carro, Roberto C. Salvarezza, Andre A. Pasa, Maria E. Vela

Langmuir, 28, 15278-15285 (2012).DOI: 10.1021/la303059u. ISSN: 1520-5827.

ABSTRACT

We have studied the adsorption of thioacetic acid (TAAH) on Au(111) from solution deposition. The close proximity of the SH groups to CO groups makes this molecule very attractive for exploring the effect of the functional group on the stability of the S-C and S-Au bonds. Although thioacetic acid was supposed to decompose slowly in water by hydrolysis supplying hydrogen sulfide, this behavior is not expected in nonpolar solvents such as toluene or hexane. Therefore, we have used these solvents for TAAH selfassembly on the Au(111) surface. The characterization of the adsorbates has been done by electrochemical techniques, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and scanning tunneling microscopy (STM). We have found that even in nonpolar solvents thioacetic acid decomposes to S. The results have been discussed on the basis that the adsorbed species suffer a cleavage on the Au surface, leaving the S attached to it. The dissociation is a spontaneous process that

reaches the final state very fast once it is energetically favorable, as can be interpreted from DFT calculations. The thioacetic acid adsorption reveals the strong effect that produces a functional group and the key role of the S–H bond cleavage in the self-assembly process.

En el marco del proyecto de colaboración con el Dr. André Pasa de la universidad de Floreanópolis, Brasil, se planteó este estudio que analizó la posibilidad de emplear tioles cortos en la modificación de superficies de oro y la posible influencia de los grupos funcionales en la estabilidad de esas capas. Participé en el diseño en interpretación de los experimentos y en la formación del tesista J. Fischer en la técnica de microscopía de efecto túnel (STM). Participé en discusión de los resultados y en la redacción del trabajo

8) The electrochemistry of nanostructured Ni–W alloys

Argañaraz, M. P. Q.; Ribotta, S. B.; Folquer, M.E., Benítez, G.; Rubert, A.; Gassa, L. M.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C.,  
J Solid State Electrochem 17, 307–313 (2013) DOI 10.1007/s10008-012-1965-3.

ABSTRACT

This work reports on the features that Ni–W nanostructured alloys, electrodeposited on carbon steel by different current pulse programs, may present depending on their surface morphology and surface composition. The Ni–W nanostructured coating, with a cauliflower structure, lack of fragility, and high WO<sub>3</sub>/W surface composition ratio, is a stable electrode to catalyze hydrogen evolution reaction, exceeding bulk and electrodeposited Ni catalytic activity. Also, the nanostructured alloys must have a low WO<sub>3</sub>/W surface composition ratio for Ni and its oxides to provide protection and improve corrosion resistance in sulfate media.

En el marco de la colaboración con la Dra.M.E.Folquer de INQUINOA, Univ.Nac. de Tucumán colaboré en la interpretación de los experimentos electroquímicos, de técnicas de superficie y colaboré en la redacción del trabajo.

9) Strong correlation between molecular configurations and charge-transfer processes probed at the single molecule level by SERS.

Cortés, E., Etchegoin, P. G., Le Ru, E. C., Fainstein, A., Vela, M. E., Salvarezza, R. C.,  
Journal of the American Chemical Society , 135 (7), 2809-2815 (2013) DOI: 10.1021/ja312236y.

ABSTRACT

Single-molecule (SM) electrochemistry studied by surface-enhanced Raman scattering (SERS) with high spectral resolution reveals a picture in which the frequency of Raman modes is correlated with the electrochemical process through the interaction with the surface. Previously unexplored phenomena can be revealed by the synergy of electrochemistry and SM-SERS, which explores in this case subtler spectroscopic aspects (like the frequency of a vibration within the inhomogeneous broadening of a many-molecules Raman peak) to gain the information. We demonstrate, among other things, that the interaction with the surface is correlated both with the molecule vibrational frequencies and with the ability of single molecules to be reduced/oxidized at different potentials along the electrochemical cycle. Qualitative models of the interaction of molecules with surfaces are also touched upon.

En el marco de las tareas experimentales de la tesis de Emiliano Cortés bajo mi dirección, se planificaron experimentos en la Universidad de Victoria, Nueva Zelanda para correlacionar la respuesta SERS y las configuraciones moleculares de sustancias que participan en procesos de transferencia de carga. Participé en el diseño e interpretación de los experimentos y en la redacción del trabajo.

10) Silver deposition on Polypyrrole films electrosynthesized in salicylate solutions.

González, M. B., Brugnoli, L. I., Vela, M. E., Saidman, S. B.,  
Electrochim. Acta, 102, 66-71, (2013).

ABSTRACT

This work is a study of the immobilization of silver species in polypyrrole films electrosynthesized in salicylate solutions. The obtained coatings were characterized by electrochemical and surface analysis techniques. It is proposed that the presence of salicylate in the polymer plays a crucial role in allowing the immobilization of silver species. The modified electrode presents antibacterial activity against Gram-positive bacteria *Staphylococcus aureus*.

Como codirectora de tesis doctoral de María Belén González participé en el diseño de los experimentos y la estrategia de funcionalización con plata. Participé en la discusión de los resultados reportados en el trabajo y en su redacción.

11) Photoactive layer-by-layer films of cellulose phosphate and titanium dioxide containing phosphotungstic acid.

Ullah, S., Acuña, J.J.S., Pasa, A.A., Bilmes, S.A., Vela, M.E., Benitez, G.,  
Rodrigues-Filho, U.P., Applied Surface Science, 277, 111-120 (2013)  
doi:10.1016/j.apsusc.2013.04.011.

ABSTRACT

A versatile layer-by-layer (LbL) procedure for the preparation of highly dispersed, adherent and porous multilayer films of TiO<sub>2</sub> nanoparticles (NPs) and phosphotungstic acid (HPW) on a variety of substrates at room temperature was developed based on the use of cellulose phosphate (CP) as an efficient and nonconventional polyelectrolyte. UV/vis absorption spectroscopy confirmed the linear and regular growth of the films with the number of immersion cycles and a strong adsorption ability of CP towards TiO<sub>2</sub> NPs. FTIR spectroscopy showed that HPW binds to the surface of TiO<sub>2</sub> through the oxygen atom at the corner of the Keggin structure. XPS results showed that the interaction between TiO<sub>2</sub> and CP is through Ti-O-P linkage. A model is proposed for the TiO<sub>2</sub>-HPW interaction based on XPS and FTIR results. FEG/SEM study of the surface morphology revealed a porous film structure with a homogenous distribution of the TiO<sub>2</sub> NPs induced by CP. HRTEM studies showed that the resulting composite films consist of crystalline anatase and rutile phases and poly-nano-crystalline HPW with a semi-crystalline TiO<sub>2</sub>-HPW interface. These CP/TiO<sub>2</sub> and CP/TiO<sub>2</sub>/HPW LbL films showed good photoactivity against both saturated and unsaturated species, for instance, stearic acid (SA), crystal violet (CV) and methylene blue (MB) under UV irradiation.

The CP/HPW films formed on bacterial cellulose (BC) showed good photochromic response which is enhanced in presence of TiO<sub>2</sub> due to an interfacial electron transfer from TiO<sub>2</sub> to HPW. This simple and environmentally safe method can be used to form coatings on a variety of surfaces with photoactive TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/HPW films.

Este trabajo se realizó en el marco de una colaboración científica con el Prof. Ubirajara Rodrigues del Inst. de Química de São Carlos, Brasil. Mi participación fue en la interpretación de los resultados de XPS y en la redacción del trabajo.

12) Surface Chemistry of 4-Mercaptobenzoic Acid Self-Assembled on Ag(111) and Ag Nanoparticles.

Julie V. Maya Girón, Eugenia Zelaya, Aldo Rubert, Guillermo Benítez, Pilar Carro,  
Roberto C. Salvarezza, María E. Vela  
J.Phys.Chem. C, 117, 24967-24974 (2013).

ABSTRACT



The adsorption of 4-mercaptobenzoic acid (MBA) on Ag(111) and Ag nanoparticles (AgNPs) has been studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electrochemical techniques, high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and density functional theory (DFT) calculations. Results show that MBA molecules adsorb intact on the Ag (111) surface via a thiolate bond, arranged in a  $(\sqrt{3} \times 4)$  lattice with coverage  $\theta = 0.25$ . The phase diagram built using DFT data shows that this lattice is more stable than the dense  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$  MBA lattices on reconstructed Ag(111) surfaces. No significant amounts of sulfide were found neither on the Ag(111) surfaces nor on MBA-protected AgNPs, suggesting that the Ag core@Ag-sulfide shell structure where thiolates could be grafted cannot be applied to the MBA-protected AgNPs. Slow degradation of the MBA protective layer in ambient conditions on the AgNPs results in disulfide formation and AgNP sintering.

Este tema corresponde al plan de trabajo de Julie Maya Girón de quien soy directora de tesis doctoral. Participé en el diseño de los experimentos, su interpretación y la redacción del trabajo.

**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).*

1- Adhesin influence in the nanomechanical properties of Bordetella pertussis  
L.Arnal, D.O.Serra, N. Catelán, O. Yantorno, M.F.Castez, L.Vázquez, R.C. Salvarezza  
M.E.Vela.

XIV. Annual Linz Winter Workshop, Advances in Single-Molecule Research for Biology & Nanoscience, Linz, Austria, 4-6 Febrero 2012.

2- Caracterización de recubrimientos de Ni-W electrodepositados sobre acero mediante técnicas galvanostáticas pulsantes.

M.P. Quiroga Argañaraz, M.E. Folquer, S.B. Ribotta, G. Benítez, R.C. Salvarezza, L.M. Gassa, M.E. Vela. XX congreso SIBAE, Fortaleza, Brasil, 25-30 Marzo 2012.

3.- Estudio de la electrosíntesis de microtubos rectangulares huecos de polipirrol.

M.B.González, O.Quinzani, M.E.Vela, A.Rubert, G.Benítez, S.Saidman.

XX congreso SIBAE, Fortaleza, Brasil, 25-30 Marzo 2012.

4. Aportes de la microscopía electrónica y de barrido por sondas en la caracterización de electrodepósitos nanoestructurados de Ni-W.  
M.E. Vela, M.P. Quiroga Argañaraz, M.E. Folquer, S.B. Ribotta, E.Zelaya, G. Benítez, L.M. Gassa R.C. Salvarezza.  
2do Congreso Argentino de Microscopía, C.A.Constituyentes, CNEA, BsAs, 18-20 Abril 2012.
5. Procesos de transferencia de carga en la nanoescala: de moléculas individuales a ensamblajes moleculares.  
E. Cortés, A. Fainstein, R. C. Salvarezza, M. E. Vela.  
XII Encuentro "Superficies y Materiales Nanoestructurados", La Falda.Córdoba, 16-18 Mayo 2012
6. Acciones en tareas de extensión y divulgación en Nanociencia y Nanotecnología en Argentina. M.E.Vela, Nanodyf 2012. Benémerita Univ. de Puebla, Puebla, México, 11-12 Junio 2012.
7. Propiedades nanomecánicas de las paredes celulares de bacterias patógenas  
L.Arnal, D.O. Serra, N. Cattelan, M.F. Castez, L. Vázquez, R.C. Salvarezza, O.M. Yantorno y M.E. Vela. NanoMex'12, Benémerita Univ. de Puebla, Puebla, México, 13-15 Junio 2012.
8. Electrodeposition of Nanostructured Ni-W coatings  
M.E.Vela, M.P. Quiroga Argañaraz, S.B. Ribotta, M.E. Folquer, E.Zelaya, J.Ramallo López, G.Benítez, A.Rubert, L.M.Gassa, R.C.Salvarezza  
63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Praga Rép.Checa, 20-24 Agosto 2012.
9. Electrosynthesis of Hollow Microtubes of Polypyrrole on Stainless Steel in the Presence of Salicylate.  
M.E.Vela, M.B. González, O.V. Quinzani, A. A. Rubert, G. Benítez, S. B. Saidman  
63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Praga Rép.Checa, 20-24 Agosto 2012.
- 10- Preparación y caracterización de nanopartículas de Ag modificadas con Ácido 4-Mercaptobenzóico  
Maya Girón, Julie Viviana; Prieto, Eduardo; Rubert, Aldo; Benítez, Guillermo; Zelaya, Eugenia; Vela, María Elena.  
XVIII Congreso de la AAIFQ, Rosario, Argentina. 9-12 Abril 2013..
- 11- Comportamiento electroquímico de aleaciones nanoestructuradas de Ni-W  
Quiroga Argañaraz, Ma. Pía; Ribotta, Susana B.; Folquer, Ma. E.; Gassa, Liliana M.; Benítez, Guillermo; Rubert, Aldo; Vela, Ma. Elena; Salvarezza, Roberto C.  
XVIII Congreso de la AAIFQ, Rosario, Argentina. 9-12 Abril 2013.
- 12- Difusión y formación en N&N en los distintos niveles de la enseñanza y acciones de divulgación en la sociedad en Argentina, M.E.Vela y L.Toledo, NANODYF 2013: II Simposio Iberoamericano de Divulgación y Formación en Nanociencia y Nanotecnología, 15-17 Julio de 2013, Medellín, Colombia.
- 13- Estabilidad de monocapas autoensambladas de mercaptopiridina sobre superficies de Au(111), M.E. Vela, E. A. Ramírez, E. Cortés, A. A. Rubert, P. Carro, G. Benítez y R. C. Salvarezza, NANOANTIOQUIA 2013: II Taller Internacional de Materiales Nanoestructurados. 17-19 Julio de 2013, Medellín, Colombia.
- 14- Estudio en tiempo real de la inserción de alfa-hemolisina en dominios líquido desordenado de membrana, Vela, M.E. Mate, S. Herlax, V. Vazquez, R., Daza Millone, M.A., Fanani L., Maggio, B. Bakas, L., 12th Interamerican Microscopy Congress, 24 al 28 de Septiembre del 2013, Cartagena de Indias – Colombia.
- 15- Deposición de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizado en soluciones de salicilato, M.E.Vela, M.B. González, Brugnoli, L., S. B. Saidman  
12th Interamerican Microscopy Congress, 24 al 28 de Septiembre del 2013, Cartagena de Indias – Colombia

**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.*

**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.*

**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**

Vericat, Carolina; L. Schilardi, Patricia; Vela, María Elena y Salvarezza, Roberto."Estrategias de difusión de Nanociencia y Nanotecnología en distintos sectores de la sociedad argentina" Revista Digital Universitaria [en línea].

1 de marzo de 2013, Vol. 14, No.3.

<http://www.revista.unam.mx/vol.14/num3/art25/index.html>] ISSN: 1607-6079.

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

-Directora de Beca de Posgrado tipo II CONICET del Lic. Emiliano Cortés. Tema: Construcción y propiedades de sistemas moleculares ensamblados sobre superficies lisas, nanoestructuradas y nanopartículas. Hasta 31 Marzo 2013.

-Co-directora de Beca de Posgrado tipo II CONICET de la Bcqca. Laura Arnal Tema: "Empleo de Microscopía de Fuerza Atómica para caracterizar las fuerzas de interacción bacteria-bacteria y bacteria-superficie, asociadas a la formación del biofilm de Bordetella pertussis". Hasta el 31 de marzo de 2014.

-Co-directora de la Ing. María Belén González de la Univ. Nac. del Sur en Bahía Blanca en la beca de Posgrado tipo II CONICET hasta el 31 de marzo de 2014. Tema: Electrosíntesis de polímeros conductores sobre materiales base titanio y base hierro. Caracterización y aplicaciones de las películas formadas.

-Directora de beca de posdoctorado ANPCyT del Dr. Alejandro Eduardo Ramírez entre el 1 de noviembre de 2010-31 Octubre 2012.

-Directora de Beca de Posgrado tipo I CONICET de la Lic. Julie V. Maya Girón. Desde octubre 2011-continua. Tema: "Preparación y caracterización fisicoquímica de sistemas biomiméticos sobre superficies lisas y nanoestructuradas. Estudio de sus interacciones con moléculas y nanopartículas". Directora de su beca doctoral en curso en la Fac. de Cs. Exactas de la UNLP.

-Directora de la Dra. Yamil Chain en beca posdoc CONICET a partir del 1 de Abril de 2013.

-Directora de la Dra. M.A. Daza Millone como Investigador Asistente CONICET a partir de Abril 2013. Designación en trámite

-Directora de Beca PDS Nro. 26 "Plataforma para el desarrollo de Nanobiomateriales y Dispositivos para Diagnóstico y Tratamiento" del Dr. Eduardo. A. Ramirez. A partir del 1 de setiembre de 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.*

- Emiliano Cortés: Directora de su tesis doctoral "Construcción y propiedades de sistemas moleculares ensamblados sobre superficies lisas, nanoestructuradas y nanopartículas" en la Fac. de Cs. Exactas UNLP que fue aprobada el 8 de marzo de 2013.

- Laura Arnal: Co-directora de su tesis doctoral en curso en la Fac. de Cs. Exactas de la UNLP. Título: "Empleo de Microscopía de Fuerza Atómica para caracterizar las fuerzas de interacción bacteria-bacteria y bacteria-superficie, asociadas a la formación del biofilm de *Bordetella pertussis*".

- María Belén González: Codirectora de su tesis doctoral defendida el 14 de marzo de 2014 en la Univ. Nac. del Sur. B. Blanca. Tema: Electrosíntesis de polímeros conductores sobre materiales base titanio y base hierro. Caracterización y aplicaciones de las películas formadas.

- Julie V. Maya Girón: Directora de tesis doctoral en curso la Fac. de Cs. Exactas de la UNLP. Tema: "Preparación y caracterización fisicoquímica de sistemas biomiméticos sobre superficies lisas y nanoestructuradas. Estudio de sus interacciones con moléculas y nanopartículas". En ejecución.

**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.*

Ya consignadas en el punto 7.5.

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

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

Investigador responsable del PICT 2012-1808 "Obtención de recubrimientos nanoestructurados de Ni-W sobre acero mediante electrodeposición: optimización de las

propiedades mecánicas y de la resistencia a la corrosión. Total de financiamiento del proyecto de duración 3 años: 310.500 \$

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

Subsidio de investigadores CIC

**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.*

- Profesor Asociado Dedicación Simple de Introducción a la Química y Química General en la Facultad de Cs. Exactas de la U.N.L.P . 9 hs semanales desde febrero a diciembre.
- Profesor responsable del dictado del curso de posgrado "Aplicación de las microscopías de barrido por sondas al estudio de superficies. 15 hs totales en el primer cuatrimestre de los años 2012 y 2013.

**20. 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.*

- Coordinador del grupo argentino participante de la Red "José Roberto Leite" de divulgación y formación en nanotecnología, proyecto CYTED.2010-2014.
- Integrante del Proyecto de extensión "Los grandes avances vienen en frasco chico" de dictado de charlas de divulgación de este tema en escuelas secundarias de la ciudad de La Plata .
- Integrante del proyecto "Diseño y construcción de superficies metálicas bioactivas mediante técnicas de autoensamblado", PICT "Bicentenario" 2010-2554.
- Investigador del grupo responsable en el Proyecto: PNNAT-1128043, 2013-2019. Título: LOS AGROQUIMICOS COMO FUENTE DE CONTAMINACIÓN DIFUSA EN AGRO-ECOSISTEMAS Inv Resp: Jorgelina Montoya. Unidad de Ejecución: 821000 EEA INTA Anguil.
- Investigador del grupo responsable en el nodo INIFTA de la Plataforma Tecnológica (PPL-2011-0003) "Plataforma para el desarrollo de nanobiomateriales y dispositivos para diagnóstico y tratamiento".
- Evaluador de pares y proyectos de CONICET.
- Revisor de las revistas Sensors & Actuators: B. Chemical, Anales de la Asociación Química Argentina, Microscopy and Microanalysis, Electroanalytica Acta, Materials Science and Engineering C y Applied Surface Science (Elsevier), The Open Surface Science Journal (Bentham Open Publ), PCCP (RSC), J.Phys.Chem.C (Am.Chem.Soc.) , J.Phys.Chem.Lett. (Am.Chem.Soc.), Analytica Chimica Acta (Elsevier), Journal of Solid State Electrochemistry(Springer), RSC Advances (RSC), Nature Protocols(MacMillan Pub.)



**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: Superficies metálicas funcionalizadas con aplicaciones en sensores, protección de la corrosión y diseño de estructuras supramoleculares

La propuesta que se está llevando a cabo continua la tarea iniciada en los últimos años respecto al estudio de monocapas autoensambladas de alcanotioles sobre metales en distintos aspectos concernientes a su estabilidad, posibilidad de funcionalización, capacidad de modificación de las propiedades interfaciales y de transferencia de carga y la influencia del sustrato base en todas estas propiedades. Estos estudios se llevan a cabo empleando técnicas tales como la microscopia de efecto túnel (STM), fuerzas atómicas (AFM), espectroscopías Auger (AES), de fotoelectrones de rayos X (XPS), espectroscopia Raman amplificada por superficies (SERS), espectroscopia de resonancia de plasmones superficiales (SPR) y técnicas electroquímicas. Los resultados de los estudios tienen interés en la preparación de sistemas biomiméticos, para el transporte y liberación controlada de sustancias químicas y en el diseño de sensores químicos y biosensores. Se continuarán los estudios concernientes a la construcción de sistemas soportados en monocapas autoensambladas sobre metales con distintas aplicaciones y de monocapas de Langmuir-Blodgett para simular sistemas biomiméticos. Esto constituye la primera etapa de un estudio posterior donde se emplearan sustratos modificados con bicapas lipídicas que permitan comprender la interacción de las membranas celulares con nanopartículas solubles en medios acuosos. Se caracterizarán estos sistemas mediante espectroscopia SERS, AFM, técnicas electroquímicas y SEM.

En cuanto a la obtención de superficies con aplicaciones tecnológicas se buscarán las condiciones apropiadas para funcionalizar superficies nanoestructuradas de Ni-W electrodepositadas sobre acero. Se pretende mejorar su resistencia a la corrosión mediante la formación de mono y multicapas de silanos y fosfonatos. Se analizarán las superficies mediante AFM, SEM-EDS, XPS, EXAFS, XANES, difracción de rayos X y estudios de resistencia a la corrosión se realizarán por técnicas electroquímicas convencionales.

Se finalizarán los estudios mediante espectroscopia de fuerzas y reconocimiento molecular en superficies de bacterias de Bordetella Pertussis. Se espera obtener información acerca de la localización de las adhesinas responsables de la formación de los biofilms que están involucrados en la enfermedad de tos convulsa provocada por esta bacteria. Este objetivo será la parte final de la tesis doctoral de la Lic. Laura Arnal de la cual soy codirectora y mediante el cual se realiza una cooperación con investigadores del CINDEFI.

En cuanto a la detección ultrasensible de moléculas se pondrán a punto las superficies de reconocimiento a emplear en la espectroscopia de plasmones superficiales (SPR) de reciente incorporación a los laboratorios de INIFTA. Se diseñarán plataformas basadas en la formación de monocapas de tioles con terminal carboxílica que puedan formar uniones covalentes con proteínas y anticuerpos. Esta técnica permitirá la detección de pares antígeno-anticuerpo que involucren analitos de interés ambiental o en el campo de la salud.

El presente plan se desarrollará en el laboratorio de Nanoscopías y Físicoquímica de Superficies del INIFTA en el marco de mis tareas como investigador independiente de la CIC de Pcia de Bs As.

---

**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: [ininvest@cic.gba.gov.ar](mailto:ininvest@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.