

CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO Informe Científico¹

PERIODO ²: 2010-2012

Legajo N°:

1. DATOS PERSONALES

APELLIDO: VELA

NOMBRES: María 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°: esq.64

Localidad: La Plata CP: 1900 Tel:

Cargo que ocupa: Investigador

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

Apellido y Nombres: no corresponde

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.

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. La experiencia en el área de SAMs de alcanotioles fue motivo de una publicación invitada de la Chem.Soc.Reviews (Publ.1). En cuanto a las posibilidades de emplear las capas de tioles como plataformas de construcción supramolecular se estudió con el complejo de acetato de cobre el cual ofrecía la posibilidad de reemplazo de sus ligandos con diferentes funciones terminales de los tioles unidos a la superficie de oro (Pub.7). También se exploró la posibilidad de construcción de sensores químicos o de biomoléculas a partir de la inmovilización una sonda fluorescente constituida por una cianina tiolada adsorbida sobre superficies lisas y nanopartículas de oro (Pub.8). La estabilidad de las monocapas de mercaptopiridina sobre oro fue analizada debido a la importancia que tiene esta molécula como sonda frecuentemente usada en espectroscopía Raman y como molécula de anclaje sobre superficies de Au y Ag (Pub.9). Los estudiaron los mecanismos que subyacen en la contribución química a la dispersión Raman amplificada por superficies de moléculas de mercaptopiridina sobre nanocavidades de oro recubiertas por 1, 10 y 100 capas de plata (Pub.5). En el tema de la detección ultrasensible de moléculas basadas en técnicas de superficies se desarrolló un procedimiento experimental para discriminar la respuesta individual una mezcla de sustancias en muy baja concentración mediante la combinación de la modulación electroquímica y la respuesta Raman amplificada por superficies (SERS) (Pub. 2). La posibilidad de detección de una única molécula fue estudiada mediante el seguimiento de sus ciclos de oxidación-reducción mediante SERS (Pub. 3).

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(Pub.4 y Pub. en prensa).

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).

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 patogénicas 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- assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: New challenges for a well- known system

C.Vericat, M.E.Vela, G.Benítez, P.Carro, R.C.Salvarezza,

Chem. Soc. Rev, 39, 1805–1834 (2010) DOI:10.1039/B907301A. ISSN 0306-0012

Abstract

Self-assembled monolayers (SAMs) of alkanethiols and dialkanethiols on gold are key elements for building many systems and devices with applications in the wide field of nanotechnology. Despite the progress made in the knowledge of these fascinating two-dimensional molecular systems, there are still several “hot topics” that deserve special attention in order to understand and to control their physical and chemistry properties at the molecular level. This critical review focuses on some of these topics, including the nature of the molecule–gold interface, whose chemistry and structure remain elusive, the self-assembly process on planar and irregular surfaces, and on nanometre-sized objects, and the chemical reactivity and thermal stability of these systems in ambient and aqueous solutions, an issue which seriously limits their technological applications.

Este trabajo fue una invitación de la Chem.Soc.Reviews en reconocimiento a la tarea que se viene desarrollando en la investigación de monocapas autoensambladas de alcanotioles y en la cual estoy trabajando desde el año 1996 en conjunto con el Dr.Salvarezza y en el cual desarrolló su tesis la Dra Carolina Vericat de la cual fui su codirectora.

- 2) Electrochemical Modulation for Signal Discrimination in Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)

E.Cortes, P. G.; Etchegoin, E. C. Le Ru, , A.Fainstein; M. E. Vela, R. C. Salvarezza,

Anal. Chem. , 82, 6919–6925 (2010). DOI: 10.1021/ac101152t. ISSN: 1520-6882

Abstract

Electrochemical modulation to induce controlled fluctuations in SERS signals is introduced as a method to discriminate and isolate different contributions to the spectra. The modulations which can be changed in potential range, amplitude, and frequency acts as a controllable “switch” to turn on, off, or change specific Raman signals which can then be correlated within the spectra by different fluctuation analysis techniques. Principal component analysis (PCA), either by itself or assisted by fast fourier transform (FFT) prefiltering, are shown to provide viable tools to isolate the different components of the spectra. Electrochemical modulation provides, therefore, a technique to study complex cases of coadsorption, and resolve problems of spectral congestion in SERS signals.

Este trabajo forma parte del plan de tareas de tesis del Lic. Cortés del cual soy directora y está enfocado a la detección ultrasensible de moléculas. Mi contribución tuvo que ver con el diseño de los experimentos electroquímicos que se siguieron mediante espectroscopía SERS, la interpretación, discusión de los resultados y elaboración de las conclusiones

- 3) Monitoring the Electrochemistry of Single Molecules by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy

E. Cortés, P.G. Etchegoin, .E. C. Le Ru, A. Fainstein, M.E. Vela, R. C. Salvarezza. JACS, 132, 18034–18037 (2010) DOI: 10.1021/ja108989b.ISSN: 0002-7863.

Abstract

Coherent control of chemical species in complex systems is always subject to intrinsic inhomogeneities from the environment. For example, slight chemical modifications can decisively affect transport properties of molecules on surfaces. Hence, single-molecule (SM) studies are the best solution to avoid these problems and to study diverse phenomena in biology, physics, and chemistry. Along these lines, monitoring SM redox processes has always been a “holy grail” in electrochemistry. To date, claims of SM electrochemistry by spectroscopy have come only from fluorescence quenching of polymers and redoxfluorescent molecules. In unconnected developments, the potential of the bianalyte surface-enhanced Raman scattering (SERS) method as a technique with SM sensitivity has been demonstrated. Raman spectroscopy has the potential to explore SM detection of any molecule, independent of its chemical nature. We provide definitive proof of SM events following redox cycles using SERS. The superior sensitivity and spectral richness of SERS makes it general enough to study, in principle, SM electron transfer of any (label-free) molecule.

Este trabajo forma parte del plan de tareas de tesis del Lic. Cortés del cual soy directora y está enfocado a la detección ultrasensible de moléculas. Mi participación tuvo que ver con la configuración de los experimentos y la interpretación de los resultados desde el punto de vista de la transferencia de carga en interfases a nivel de moléculas únicas.

4) Ni-W coatings electrodeposited on carbon steel: chemical composition, mechanical properties and corrosion resistance

M.P. Quiroga Argañaraz, S.B. Ribotta, M.E. Folquer, L.M. Gassa, G. Benítez, M.E. Vela, R.C. Salvarezza.

Electrochim.Acta, 56, 5898-5903 (2011) doi:10.1016/j.electacta.2011.04.119. ISSN: 0013-4686

Hard, ductile and adherent nanostructured Ni–W coatings were electrodeposited on carbon steel from electrolyte solutions containing sodium tungstate, nickel sulfate and sodium citrate, using different current pulse programs. Current pulse frequency was the dominant factor to define chemical composition, grain size, thickness and hardness. According to the electrodeposition conditions the deposited coatings showed 15–30 at% W, the grain size ranged from 65 to 140 nm, and the hardness varied from 650 to 850 Hv. Tungsten carbide also present in the coating contributed to its hardness. The corrosion resistance of the Ni–W coated steel was tested by potentiodynamic polarization in a neutral medium containing sulphate ions. The Ni–W coating protected the carbon steel from localized corrosion induced by sulphate anions.

En este trabajo en colaboración participé en los estudios de la morfología de las superficies mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM), la interpretación de los espectros de espectroscopía de fotoelectrones y el análisis de la respuesta frente a la corrosión con lo cual se pudo comprender el comportamiento de esos recubrimientos en función del tamaño de sus partículas.

5) From Single to Multiple Ag-layer Modification of Au Nanocavity Substrates: A Tunable Probe of the Chemical SERS Mechanism

N. G. Tognalli, E. Cortés, A. D. Hernández-Nieves, P. Carro, G. Usaj, C. A. Balseiro, M.E. Vela, R. C. Salvarezza, A. Fainstein.

ACS Nano, 5 (7), pp 5433–5443 (2011). DOI: 10.1021/nn200567m. ISSN: 1936-0851.

We present experimental and computational results that enlighten the mechanisms underlying the chemical contribution to surface-enhanced Raman scattering (SERS). Gold void metallic arrays electrochemically covered either by a Ag

monolayer or 10_100 Ag layers were modified with a self-assembled monolayer of 4-mercaptopyridine as a molecular Raman probe displaying a rich and unexpected Raman response. A resonant increase of the Raman intensity in the red part of the spectrum is observed that cannot be related to plasmon excitations of the cavity-array. Notably, we find an additional 10-20 time increase of the SERS amplification upon deposition of a single Ag layer on the Au substrate, which is, however, almost quenched upon deposition of 10 atomic layers. Further deposition of 100 atomic Ag layers results in a new increase of the SERS signal, consistent with the improved plasmonic efficiency of Ag bulk-like structures. The SERS response as a function of the Ag layer thickness is analyzed in terms of ab initio calculations and a microscopic model for the SERS chemical mechanism based on a resonant charge transfer process between the molecular HOMO state and the Fermi level in the metal surface. We find that a rearrangement of the electronic charge density related to the presence of the Ag monolayer in the Au/Ag/molecule complex causes an increase in the distance between the HOMO center of charge and the metallic image plane that is responsible for the variation of Raman enhancement between the studied substrates. Our results provide a general platform for studying the chemical contribution to SERS, and for enhancing the Raman efficiency of tailored Au-SERS templates through electrochemical modification with Ag films.

La experiencia en monocapas autoensambladas y en propiedades de interfases en medios líquidos me permitió contribuir a la interpretación de los resultados de la respuesta SERS en función de las distintas capas de plata depositadas elaborando en conjunto con los especialistas de espectroscopía Raman y de los cálculos teóricos una discusión completa de los fenómenos observados.

6) Human Apolipoprotein A-I-Derived Amyloid: Its Association with Atherosclerosis
NA Ramella, OJ Rimoldi, ED Prieto, GR Schinella, SA Sanchez, MS Jaureguiberry, ME Vela, ST Ferreira, MA Tricerri.,

PLoS ONE, 6:e22532 (2011). ISSN: 1932-6203.

Amyloidoses constitute a group of diseases in which soluble proteins aggregate and deposit extracellularly in tissues. Nonhereditary apolipoprotein A-I (apoA-I) amyloid is characterized by deposits of nonvariant protein in atherosclerotic arteries. Despite being common, little is known about the pathogenesis and significance of apoA-I deposition. In this work we investigated by fluorescence and biochemical approaches the impact of a cellular microenvironment associated with chronic inflammation on the folding and pro-amyloidogenic processing of apoA-I. Results showed that mildly acidic pH promotes misfolding, aggregation, and increased binding of apoA-I to extracellular matrix elements, thus favoring protein deposition as amyloid like-complexes. In addition, activated neutrophils and oxidative/proteolytic cleavage of the protein give rise to pro amyloidogenic products. We conclude that, even though apoA-I is not inherently amyloidogenic, it may produce non hereditary amyloidosis as a consequence of the pro-inflammatory microenvironment associated to atherogenesis.

Este trabajo se realizó en cooperación con un grupo que estudia la proteína asociadas con la enfermedad de Alzheimer. Mi aporte consistió en la obtención , análisis e interpretación de la información obtenida de las imágenes AFM de las proteínas en distintas condiciones de microambiente líquido .

7) Aromatic and Aliphatic Thiol Self-Assembled Monolayers on Au: Anchoring and Delivering Copper Species

R. Urcuyo, E. Cortés, M. Montero, N. G. Tognalli , A. Fainstein, A. Rubert, G. Benitez, M. E. Vela, R, Salvarezza.

The immobilization of dinuclear copper (II) acetate complexes ($\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) on selfassembled monolayers (SAMs) of different aliphatic and aromatic thiols with oxygen (O) and nitrogen (N) donors at the end group is

investigated on preferentially oriented (111) gold surfaces (Au(111)). The Cu species are immobilized at the outer plane of these terminal groups by the interaction of the terminal moiety of the functionalized SAMs. The highest electrochemical activity for the Cu(II)/Cu(I) redox couple is found for the metallic complexes immobilized on SAMs of short thiols, irrespective of their aliphatic or aromatic character, or the nature of the terminal group of the linking molecule, suggesting that direct tunneling is the main path for charge transfer to the Au substrate. Even though a progressive demetalation of the copper acetate complex immobilized on N-terminated SAMs by the release of Cu ions to the solution is induced by repeated potential scans, this process is negligible for Cu species immobilized on O-terminated thiols. The Cu(I)/Cu(0) reaction is not observable in the overall potential range where thiol SAMs are stable on the Au(111) surface. In contrast, this reaction is clearly visible by using nanostructured Au, a substrate that exhibits a wider potential window of SAM stability and larger capture areas than ordered smooth metal surfaces. Finally, spatial 2D and 3D confinement of the copper complex can be performed by SAMs of mixed thiols with different immobilization ability and by building complex electrochemically active supramolecular structures. Our results are important to understand the behavior of Cu centers of enzymes, the electrochemical metallization of thin organic films with Cu, and the preparation of complex three-dimensional supramolecular Cu containing structures with spatial order.

Mi contribución tiene que ver tanto con el diseño como con la interpretación de resultados para la redacción del trabajo. Cabe mencionar que el primer autor del trabajo (RU), visitó nuestro laboratorio en el marco de su trabajo de maestría y fue entrenado en técnicas electroquímicas, microscopías de efecto túnel y fuerzas atómicas, interpretación de espectros XPS y aspectos fundamentales de monocapas autoensambladas bajo mi responsabilidad.

J.Phys.Chem.C, 115, 24707–24717 (2011). [dx.doi.org/10.1021/jp207875g](https://doi.org/10.1021/jp207875g). ISSN: 1439-7641

8) 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.

9) 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.

10) 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.

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.*

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, in press, <http://ac.els-cdn.com/S0013468612005294/dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.163>.

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 ≈ 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 ≈ 7 nm in size of Ni(W) (fcc) solid solution (12 at% W content) and a minor Ni₄W 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.

Este trabajo realizado en colaboración con el grupo de Inquinoa de Tucumán me permitió contribuir en cuanto mis conocimientos de materiales nanoestructurados y su relación con las propiedades físicas y químicas que permitieron la redacción del trabajo.

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.*

No reporta.

7.4 TRABAJOS TERMINADOS Y AUN NO ENVIADOS PARA SU PUBLICACION.

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

No reporta

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- "DMPC supported bilayers on gold as biosensor platforms" M. A. Daza Millone, M. E. Vela, T. B. Creczynski-Pasa, N. Tognalli, A. Fainstein y R. C. Salvarezza, PASI (Pan-American Advanced Studies Institute) NanoBio realizado en la ciudad de Humacao (Puerto Rico) del 15 al 26 de mayo de 2010

2- Designing platforms for sensors and biosensors. E. Cortés, N. G. Tognalli, A. Fainstein, M. E. Vela, R. C. Salvarezza PASI (Pan-American Advanced Studies Institute) NanoBio realizado en la ciudad de Humacao (Puerto Rico) del 15 al 26 de mayo de 2010

3- ECSTM imaging of alkanethiol electrodesorption: an evidence for Au adatoms in the SAM?, M. E. Vela, C. Vericat, P. Carro y R. C. Salvarezza, 61th ISE Meeting, Niza, Francia, 26 Set.-1 Oct 2010

4- The effect of the terminal groups in the redox properties of Cu acetate complexes immobilized on aromatic and aliphatic thiols, R. Urcuyo, E. Cortés, M. Montero, A. Rubert, G. Benitez, M. E. Vela, R. Salvarezza, 61th ISE Meeting, Niza, Francia, 26 Set.-1 Oct 2010

5- Nanostructured Platforms for Sensors. Campinas, Brasil.: 2010. Workshop. HERCULES 2010, Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems E. Cortés, N. G. Tognalli, A. Fainstein, M. E. Vela, R. C. Salvarezza. First Latin American Edition. LNLS, Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón

6- Signal discrimination in surface enhanced Raman spectroscopy by electrochemical modulation. E. Cortés, P. Etchegoin, E. C. Le Ru, A. Fainstein, M. E. Vela, R. C. Salvarezza Hamburgo, Alemania: Libro de Resumen. 2010, Artículo Breve. Workshop. 4th International Summer School Physics of Functional Micro- and Nanostructures. Universitat Hamburg – DAAD, Alemania.

7- Scanning Tunneling Microscopy Study of Self-Assembled Mercaptoacetic Acid and Thioacetic Acid on Au(111) J.A. Fischer, V.C. Zoldan, M.E. Vela, and A.A. Pasa, 17th International Congress of Microscopy, Rio de Janeiro, Brasil, 19-24 Set. 2010.

8- Nanofabricación de recubrimientos duros de Ni-W sobre acero. M.P. Quiroga Argañaraz, S.B. Ribotta, M.E. Folquer, G. Benítez, M.E. Vela, R.C. Salvarezza, L.M. Gassa. XVII Congreso de la AAIFQ, Córdoba, Argentina. 3-6 mayo 2011

9- Electroquímica de molécula única mediante espectroscopía Raman amplificada por superficies (SERS). E. Cortés, P. Etchegoin, E. C. Le Ru, A. Fainstein, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, 3-6 mayo 2011 Congreso de la AAIFQ, Córdoba, Argentina.

10- Exploring Single Molecule Electrochemistry by Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS). E. Cortés, N. G. Tognalli, A. Hernandez Nieves, P. Carro, G. Usaj, C. Balseiro, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, A. Fainstein Workshop: Plasmones 2011. Presentación Oral. 7 de Mayo de 2011, Córdoba, Argentina.

11- Structure of self-assembled monolayers of short thiocarboxyl molecules on Au(111) surfaces, J.A. Fischer, V.C. Zoldan, Guillermo Benítez, M.E. Vela, and A.A. Pasa 7th Brazilian-German Workshop on Applied Surface Science, Buzios, Brasil, Abril 2011

12- Exploring Single Molecule Electrochemistry by Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS). ACOVS 2011 - Australasian Conference on Vibrational Spectroscopy. E. Cortés, P. Etchegoin, E. C. Le Ru, A. Fainstein, M. E. Vela, R. C. Salvarezza. 22 al 24 de Noviembre de 2011, Wellington, Nueva Zelanda.

13.- 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.

14.- 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.

15. 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.

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.*

No reporta

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.*

No reporta

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.*

"Nanocavidades de oro, soporte, dispositivo sensor y procedimiento, Dr.Nicolás Tognalli; Dr.Alejandro Fainstein; Prof. Ernesto J. Calvo; Lic.Emiliano Cortés; Dra. M.E.Vela; Dr.Roberto C.Salvarezza, " P20100102376 trámite iniciado en el INPI el 2/07/2010 por CONICET

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.*

No reporta

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

No reporta

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.

No corresponde

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.*

No reporta

10. PUBLICACIONES Y DESARROLLOS EN:

10.1 DOCENCIA

No reporta

10.2 DIVULGACIÓN

No reporta

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

- Director de tareas de mayor dedicación en el cargo de Jefe de Trabajos Prácticos D.E. del área Fisicoquímica del Dr. Guillermo Benítez desde setiembre de 2003
- Co-directora de beca de posgrado tipo II CONICET de la Lic. M.A.Daza Millone. Hasta 31 Marzo 2011.Co-directora de su tesis doctoral aprobada 24 de febrero de 2011 en la Fac.de Cs.Exactas de la UNLP. Título: Monocapas autoensambladas de alcanotioles y α , ω -alcanoditioles sobre oro: adsorción no específica de moléculas bioactivas, biomoléculas y vesículas.
- Directora de Beca de Posgrado tipo I hasta el 31 marzo de 2010 y tipo II CONICET desde esa fecha del Lic. Emiliano Cortés. Tema: Construcción y propiedades de sistemas moleculares ensamblados sobre superficies lisas, nanoestructuradas y nanopartículas. Directora de su tesis doctoral en curso en la Fac. de Cs.Exactas UNLP.
- Co-directora de Beca de Posgrado tipo I hasta el 31 de marzo de 2011 y tipo II CONICET desde esa fecha de la Bcqa. 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". Desde Abril 2011. Co-directora de su tesis doctoral en curso.
- Co-directora de la Ing.María Belén González de la Univ. Nac. del Sur en su beca de posgrado de FONCyT y en su tesis doctoral en curso en la temática Electrosíntesis de polímeros conductores sobre materiales base titanio y base hierro. Caracterización y aplicaciones de las películas formadas. Desde Diciembre de 2009. Co-directora de su tesis doctoral en curso en la Univ.Nac. del Sur. B.Blanca.
- Directora de beca de posdoctorado ANPCyT del Dr. Alejandro Eduardo Ramírez desde el 1 de noviembre de 2010.
- Directora de Beca de Posgrado tipo I CONICET de la Lic.Julie V.Maya Girón. Desde octubre 2011.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.

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.*

Tesis doctoral finalizada de M.A.Daza Millone.24 de febrero de 2011

En curso: E.Cortés, L.Arnal, M.B.González y Julie Maya Girón mencionadas en el inciso 11.

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.*

Participé como expositor en las comunicaciones 3,10 y 15 y presentaciones murales 13 y 14 del inciso 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.*

CIC subsidio investigadores 2010: 3930 \$

CIC subsidio investigadores 2011: 5500
PICT-CNPQ 0019. ANPCyT: 138300 \$
UNLP. Proyecto X531 Año 2010: 9863 \$

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

No reporta

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 periodo y porcentaje aproximado de su tiempo que ha utilizado.*

No reporta

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

Profesor Asociado de Introducción a la Química y Química General en el Dto de Química de la Fac. de Cs. Exactas. 20% de dedicación (9 hs semanales).

Profesor co-responsable del curso Introducción a la Nanotecnología y primera escuela de Nanoquímica CABNN realizado en la Univ. de Río Cuarto, dictando las clases Bases de la microscopía STM y sus aplicaciones, Microscopía de fuerzas atómicas y Monocapas autoensambladas sobre metales. 29 Agosto al 4 de setiembre de 2010. 6 horas.

-Profesor del curso CABBIO, realizado en el Cindefi y el Instituto Leloir dictando el tema "Empleo de microscopía de fuerza atómica para estudios de biofilm. Análisis de fuerzas de interacción" 1-12 Nov. 2010. 3 horas de clase.

-Profesor del curso de posgrado "MATERIALES NANOESTRUCTURADOS E INTERFACES. PREPARACION, CARACTERIZACION Y APLICACIONES" realizado en la Fac. de Cs. Químicas de la Univ. Nac. de Córdoba 28 Feb-3 Marzo 2012, dictando las clases: Caracterización de materiales nanoestructurados por Microscopía de fuerzas atómicas (7 horas) , Aplicaciones biológicas del AFM(1 hora) y práctica mostrativa AFM (3 horas).

Profesor responsable del curso de Posgrado "Aplicación de las microscopías de barrido por sondas al estudio de superficies. Aprobado por la Fac. Cs.Exactas, UNLP. Dictado entre el 29 junio-3 julio 2009, 5-8 de julio de 2010, 11-15 julio 2011. 9 horas de clase en cada año.

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 periodo.*

- Revisor de 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.), Analytica Chimica Acta (Elsevier).

- Evaluador de pares y proyectos de CONICET.

- Evaluador de proyectos UNLP.

- Evaluador de proyectos de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica.

- Evaluador de los proyectos Fondo Clemente Estable 2009 de la Rep.O. del Uruguay.

- Jurado de Tesis de Grado de MSc.Física Jeisson Fischer, Univ.Fed.Santa Caterina, Floreanopolis, Brasil, 2 Marzo de 2011. Micaela Bianchi, Lic. en Física, UBA, Abril 2011.
- Jurado de tesis de doctorado de Valeria Arce, Univ.Nac. de La Plata, agosto 2010, Alejandra Calvo Univ.Nac.de San Martín, setiembre de 2010. MSc.Física Jeisson Fischer, Univ.Fed.Santa Caterina, Floreanopolis, Brasil, 2 Marzo de 2011. Dra en Cs Qcas Bernarda Quiroga Argañaraz, Univ.Nac. de Córdoba, marzo de 2011, Dr. en Cs. Pablo Scodeller, FCEN, UBA, Marzo 2011., Cecilia Vázquez, Univ. Nac. de Córdoba. Marzo 2012

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 concierne 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 microscopía de efecto túnel STM, fuerzas atómicas (AFM), espectroscopías Auger (AES), de fotoelectrones de rayos X (XPS), espectroscopia Raman amplificada por superficies (SERS) y técnicas electroquímicas. Los resultados de este estudio 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. Entre ellas se verá de modificar las superficies metálicas con capas de alcanotioles simples y funcionalizadas para generar sistemas modelo de interacción con nanopartículas con distintos modificadores superficiales. Esto constituye la primera etapa de un estudio posterior donde se emplearan sustratos modificados con bicapas lipídicas como sistemas biomiméticos que permitan comprender la interacción de las membranas celulares con nanopartículas con distintas funciones terminales en sus modificadores superficiales. Se caracterizarán estos sistemas mediante espectroscopía SERS, AFM, técnicas electroquímicas y SEM.

En cuanto a la generación de electrodepositos sobre metales de uso tecnológico se trabajará en conjunto con investigadores de la Universidad de Tucumán en la obtención y caracterización de aleaciones nanoestructuradas de Ni-W con alta resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas óptimas. Se analizarán las superficies mediante AFM, SEM-EDS, XPS, EXAFS, XANES, difracción de rayos X y estudios de resistencia a la corrosión por técnicas electroquímicas convencionales.

Se continuarán con 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 es parte de la realización 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.

Se prevé realizar estudios en colaboración con la Dra Laura Bakas y Sabina Mate del INIBIOLP en la interacción de bicapas lipídicas soportadas sobre superficies de mica y toxinas. Mi contribución está relacionada a los estudios en tiempo real mediante la microscopía de fuerzas atómicas de los procesos de interacción entre la proteína y las bicapas. El estudio de bicapas lipídicas está dentro de los temas que se desarrollaron

en la tesis de M.A.Daza Millone del cual fui codirectora y en el que se continuará trabajando como sistema biomimético modelo de membranas celulares.
El presente plan es el que estoy desarrollando 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:
- Una copia en papel A-4 (puntos 1 al 21).
 - Las copias de publicaciones y toda otra documentación respaldatoria, en otra carpeta o caja, en cuyo rótulo se consignará el apellido y nombres del investigador y la leyenda "Informe Científico Período"
 - Informe del Director de tareas (en los casos que corresponda), en sobre cerrado.
- B. Envío por correo electrónico:
- Se deberá remitir por correo electrónico a la siguiente dirección: infinvest@cic.gba.gov.ar (puntos 1 al 21), en formato .doc zipeado, configurado para papel A-4 y libre de virus.
 - En el mismo correo electrónico referido en el punto a), se deberá incluir como un segundo documento un currículum resumido (no más de dos páginas A4), consignando apellido y nombres, disciplina de investigación, trabajos publicados en el período informado (con las direcciones de Internet de las respectivas revistas) y un resumen del proyecto de investigación en no más de 250 palabras, incluyendo palabras clave.

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.