



CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO Informe Científico¹

PERIODO 2: 2015-2016

1. DATOS PERSONALES

APELLIDO: RESSIA

NOMBRES: Jorge Anibal

Dirección Particular: Calle: Nº:

Localidad: Bahía Blanca CP: 8000 Tel:

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

jressia@plapiqui.edu.ar

2. TEMA DE INVESTIGACION

Síntesis, modificación y caracterización de materiales poliméricos de interés tecnológico y biotecnológico

PALABRAS CLAVE (HASTA 3) Polímeros Síntesis

Reología

3. DATOS RELATIVOS A INGRESO Y PROMOCIONES EN LA CARRERA

INGRESO: Categoría: Investigador Asistente Fecha: 13-07-2006

ACTUAL: Categoría: Investigador Adjunto desde fecha: 26-06-2013

4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA

Universidad y/o Centro: Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI)

Facultad:

Departamento:

Cátedra:

Otros:

Dirección: Calle: Cam. La Carrindanga - Km. 7 Nº:

Localidad: Bahía Blanca CP: 8000 Tel: 0291-4861700

Cargo que ocupa: Investigador

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

Apellido y Nombres:

Dirección Particular: Calle: Nº:

Localidad: CP: Tel:

Dirección electrónica:

_

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

² El informe deberá referenciar a años calendarios completos. Éj.: en el año 2017 deberá informar sobre la actividad del período 1°-01-2015 al 31-12-206, para las presentaciones bianuales. Para las presentaciones anuales será el año calendario anterior.





6. RESUMEN DE LA LABOR QUE DESARROLLA

Descripción para el repositorio institucional. Máximo 150 palabras.

I) Preparación y caracterización de membranas nanoporosas: Los copolímeros en bloque tienen la capacidad de auto-organizarse en microdominios de escala nanométrica, generando estructuras altamente ordenadas. Se exploran estrategias para controlar el ordenamiento de largo alcance en films delgados de copolímeros bloque con potenciales aplicaciones como membranas de separación a escala nanométrica.

- II) Modificación de polímeros y copolímeros por diferentes técnicas: Se investigan distintos aspectos de los procesos de modificación y mezclas de polímeros y copolímeros usando peróxidos orgánicos, irradiación de electrones de alta energía o diferentes compatibilizantes. Para ello se analizan la estructura molecular, la morfología y las propiedades reológicas, térmicas y mecánicas de los materiales iniciales y modificados.
- III) Preparación y caracterización de materiales de interés biotecnológico: Se preparan y caracterizan diferentes biomateriales, principalmente centrados en el estudio de sistemas de liberación controlada de drogas y fundamentalmente dirigidas a aplicaciones por vía per-oral y oftálmica.

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

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

El trabajo desarrollado durante el período que abarca el presente informe puede resumirse en los siguientes temas:

- Caracterización de matrices hidrofílicas polielectrolito-fármaco: Se finalizaron los estudios de sistemas de liberación modificada de drogas, constituidos por una matriz de Carbomer y el fármaco Ciprofloxacino (CB-Cip) conteniendo distintas proporciones de sodio, como parte de una tesis de Maestría en Materiales (Mirta Liliana Chanampa, Lic. en Farmacia). Los complejos fueron caracterizados reológicamente en un reómetro AR-G2 de TA Instruments en ensayos de barrido de frecuencia de baja amplitud, con geometría de platos paralelos. Las características reológicas de las muestras fueron comparadas con estudios de liberación de la droga en ambientes que simulan diferentes partes del cuerpo humano.
- Preparación y caracterización de polietilenos oxo-degradables: En este trabajo se analiza la capacidad para el reciclo y el grado y tipo de degradabilidad que los aditivos oxodegradantes (AOx) inducen sobre el polietileno (PE) y polipropileno (PP). Se prepararon diferentes mezclas de polietilenos de alta (HDPE) y baja densidad (LDPE) y polipropileno con concentraciones variables de un AOx. Posteriormente, se prepararon y caracterizaron films de las diferentes muestras que fueron llevados a exposición solar y al medio ambiente en un sitio en el que recibieran una radiación UV abundante. Se realizó la caracterización molecular por medio de Cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC), en virtud de observar la degradación de las diferentes muestras según la concentración del agente degradante, el precesamiento del material y la exposición a radiación UV.
- Preparación y caracterización de membranas nanoporosas:

Los copolímeros en bloque tienen la capacidad de auto-organizarse en microdominios de escala nanométrica, generando estructuras altamente ordenadas. Los copolímeros no pueden separarse en fases a escalas macroscópicas y por debajo de una temperatura característica dan lugar a complejas nanoestructuras. Se exploraron estrategias para controlar el ordenamiento de largo alcance en films delgados de





copolímeros bloque de poliestireno-polimetilmeacrilato (PS-b-PMMA) con potenciales aplicaciones como membranas de separación a escala nanométrica. Los copolímeros fueron sintetizados, empleando polimerización aniónica en alto vacío, y caracterizados química y térmicamente, mediante Cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), Resonancia Magnética Nuclear de protón (1H-NMR), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Se prepararon películas de los copolímeros sobre sustratos de silicio y se aplicó una película de un copolímero al azar de PS-r-PMMA, de composición similar a los copolímeros bloque, que actúe como neutralizante del sustrato de modo que ambos bloques del copolímero sean afines a la superficie y así orientar los dominios de PMMA en forma perpendicular con respecto a la matriz de PS. Posteriormente, se degradó el bloque de PMMA, mediante radiación UV, de manera de obtener una membrana nanoporosa. Estas membranas se caracterizaron morfológicamente mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Este trabajo formó parte de la Tesis de Doctorado de la Ing. Vivina Hanazumi, de quien soy director adjunto.

- Caracterización de polietilenos de ultra alto peso molecular: El polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) es un termoplástico que tiene cadenas extremadamente largas, lo que permite transferir cargas de manera más eficaz mediante el fortalecimiento de las interacciones intermoleculares. Esto resulta en un material altamente resistente a los productos químicos corrosivos, excepto ácidos oxidantes; tiene muy baja absorción de humedad y un muy bajo coeficiente de fricción; es autolubricante; y es altamente resistente a la abrasión. En este trabajo, se están estudiando diferentes muestras preparadas en la Universidad Técnica de Lisboa, Portugal, en el grupo de trabajo de la Dra. María Rosario Ribeiro. Se realizó la caracterización reológica (reómetro AR/G2 de TA Instruments) y molecular, mediante Cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC), de todas las muestras sintetizadas.

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

- 8.1 PUBLICACIONES. Debe hacer referencia exclusivamente a aquellas publicaciones en las que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Toda publicación donde no figure dicha mención no debe ser adjuntada porque no será tomada en consideración. A cada publicación, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden que figuran en ella, lugar donde fue publicada, volumen, página y año. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparece en la publicación. La copia en papel de cada publicación se presentará por separado. Para cada publicación, el investigador deberá, además, aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del trabajo y, para aquellas en las que considere que ha hecho una contribución de importancia, deberá escribir una breve justificación. Asimismo, para cada publicación deberá indicar si se encuentra depositada en el repositorio institucional CIC-Digital.
 - 1. "Hyaluran-Itaconic Acid-Glutaraldehyde Films for Biomedical Applications: Preliminary Studies", Javier A. Calles, Jorge A. Ressia, Juan M. Llabot, Enrique M. Vallés and Santiago D. Palma. Scientia Pharmaceutica, ISSN 0036-8709, Vol. 84(1), p. 61-72 (2016).

Abstract: New hyaluronic acid—itaconic acid films were synthesized as potential materials with biomedical applications. In this work, we explored the homogeneous cross-linking reactions of hyaluronic acid using glutaraldehyde in the presence of itaconic acid and triacetin as plasticizers. Biomechanical properties were assessed in terms of stability by measuring swelling in aqueous environments, investigating wettability using contact angle tests, and evaluating bioadhesive performance. The ductility of the materials was evaluated through stress-strain measurements and the morphology was explored by scanning electron microscopy. The results show that





the incorporation of itaconic acid improved most of the desirable properties, increasing adhesiveness and reducing wettability and swelling. The use of triacetin enhanced the strength, bioadhesiveness, and ductility of the material.

Keywords: Hyaluronan, Cross-link, Polymers, Biomaterials

Grado de participación: Mi participación en este trabajo consistió fundamentalmente en la tutoría del Lic. Javier Calles, coparticipación en el análisis y evaluación de resultados y escritura del trabajo.

2. "Síntesis de copolímeros de PS-b-PMMA empleando polimerización radicalaria controlada", Vivina Hanazumi, Franco Iarlori, Jorge A. Ressia, Andrés E. Ciolino y Enrique M. Vallés.

Avances en Ciencias e Ingeniería, ISSN 0718-8706, Vol. 7(3), p. 21-29 (2016).

Resumen: Se estudió la síntesis de copolímeros bloque de poli (estireno) y poli (metil metacrilato) (PS-b-PMMA) empleando polimerización radicalaria por transferencia atómica (ATRP). Se realizaron distintos experimentos variando las relaciones molares de monómero, ligando e iniciador para determinar su influencia en la síntesis de copolímeros PS-b-PMMA con masas molares determinadas y estructura homogénea. Los polímeros sintetizados se caracterizaron químicamente por espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), empleando un detector de índice de refracción. Se obtuvieron los copolímeros bloque propuestos, con un buen control de su estructura macromolecular (Mw/Mn < 1,90).

Palabras clave: polimerización, copolímeros, poli(estireno), poli(metilmetacrilato)

Grado de participación: Mi participación en este trabajo consistió en la co-dirección de mi becaria Vivina Hanazumi y de Franco Iarlori, como así también en el análisis de los resultados y escritura del trabajo.

- 8.2 TRABAJOS EN PRENSA Y/O ACEPTADOS PARA SU PUBLICACIÓN. Debe hacer referencia exclusivamente a aquellos trabajos en los que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Todo trabajo donde no figure dicha mención no debe ser adjuntado porque no será tomado en consideración. A cada trabajo, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden en que figurarán en la publicación y el lugar donde será publicado. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparecerá en la publicación. La versión completa de cada trabajo se presentará en papel, por separado, juntamente con la constancia de aceptación. En cada trabajo, el investigador deberá aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del mismo y, para aquellos en los que considere que ha hecho una contribución de importancia, deber á escribir una breve justificación.
- **8.3 TRABAJOS ENVIADOS Y AUN NO ACEPTADOS PARA SU PUBLICACION**. Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo, indicando el lugar al que han sido enviados. Adjuntar copia de los manuscritos.
 - 1. "UHMWPE/HDPE in-reactor blends, prepared by in situ polymerization: Synthetic aspects and characterization", A. E. Ferreira, M. L. Cerrada, E. Pérez, V. Lorenzo, E. M. Vallés, J. A. Ressia, H. Cramail, J. P. Lourenço and M. R. Ribeiro. Enviado para su publicación a: eXPRESS Polymer Letters.





Abstract: This work covers the synthesis of in-reactor UHMWPE/HDPE blends by in situ polymerization in a single reactor, through dual catalyst immobilization. These blends are synthesized combining two different catalysts (one for each targeted molar mass) co-immobilized in SBA-15. First, it is investigated the ethylene polymerization behavior, under different polymerization conditions, of the co-immobilized catalysts on mesoporous SBA-15. Then, studies on the thermal and mechanical characteristics of the produced in-reactor blends are presented and their performance are compared and discussed in a comprehensive way. Moreover, the effect of different filler contents on the properties exhibited by the resulting materials is investigated.

2. "Rheological Analysis of Irradiated Crosslinkable and Scissionable Polymers Under Different Conditions", A.J. Satti, J.A. Ressia, M.L. Cerrada, N. A. Andreucetti and E.M. Vallés.

Enviado para su publicación a: Radiation Physics and Chemistry.

Abstract: The effects of different types of radiation, gamma rays and electron beams, under different atmospheres on different synthetic polymers were followed by the changes in their viscoelastic behavior. Taking into account the two main radioinduced reactions, crosslinking and scission of polymer chains, liquid polydimethylsiloxane was used as example of crosslinkable polymer and semi crystalline polypropylene as example of scissionable polymer. Propylene - 1-hexene copolymers were also compared, where the effects of both reactions were clearly noticed. For these analysis, samples of the mentioned polymers were subjected to 60Co gamma irradiation in air and under vacuum, and also to electron beam radiolysis, with comparable doses. Sinusoidal dynamic oscillation experiments showed a significant increase in branching and crosslinking reactions when irradiated in vacuum, while scission was obtained for the different polymers when irradiated in air with gamma irradiation or electron beams.

- **8.4 TRABAJOS TERMINADOS Y AUN NO ENVIADOS PARA SU PUBLICACION**. Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo.
 - 1. "EMI Shielding Response and Rheological Behavior of Lightweight Nanocomposites based on isotactic Polypropylene and Al Nanoparticles", Enrique Blázquez-Blázquez, J. Arranz-Andrés, Jorge A. Ressia, Enrique M. Vallés, Pilar Marín, Ana M. Aragón, Ernesto Pérez and María L. Cerrada.

Abstract: Novel nano-composites based on isotactic polypropylene (iPP) and different content of Al nanoparticles have been prepared in order to gain knowledge of their electromagnetic shielding capability. This has been analyzed from attenuation upon reflection measurements in the microwave frequency range achieved by X ray diffraction with synchrotron radiation. In addition, these results have been compared to those obtained using Attenuated Total Reflectance (ATR) as a sampling tool of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and correlated to the previous ones. Very promising results were obtained, with an excellent balance between shielding efficiency and sample weight. Hence, these materials are potentially good alternatives to replace metals for this application. In addition, a rheological study to evaluate the effect of the incorporation of Al nanoparticles on the processing properties of iPP was performed.

- **8.5 COMUNICACIONES**. Incluir únicamente un listado y acompañar copia en papel de cada una. (No consignar los trabajos anotados en los subtítulos anteriores).
 - 1. "Copolímeros Bloque Sintetizados por CRP", V. Hanazumi, J. A. Ressia, A. E. Ciolino y E. M. Vallés.





XI Simposio Argentino de Polímeros – SAP 2015. Santa Fe. 20 al 23 de Octubre de 2015.

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

9. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.

- 9.1 DESARROLLOS TECNOLÓGICOS. Describir la naturaleza de la innovación o mejora alcanzada, si se trata de una innovación a nivel regional, nacional o internacional, con qué financiamiento se ha realizado, su utilización potencial o actual por parte de empresas u otras entidades, incidencia en el mercado y niveles de facturación del respectivo producto o servicio y toda otra información conducente a demostrar la relevancia de la tecnología desarrollada.
- **9.2 PATENTES O EQUIVALENTES** Indicar los datos del registro, si han sido vendidos o licenciados los derechos y todo otro dato que permita evaluar su relevancia.
- 9.3 PROYECTOS POTENCIALMENTE TRANSFERIBLES, NO CONCLUIDOS Y QUE ESTAN EN DESARROLLO. Describir objetivos perseguidos, breve reseña de la labor realizada y grado de avance. Detallar instituciones, empresas y/o organismos solicitantes.
- 9.4 OTRAS ACTIVIDADES TECNOLÓGICAS CUYOS RESULTADOS NO SEAN PUBLICABLES (desarrollo de equipamientos, montajes de laboratorios, etc.).
- 9.5 Sugiera nombres (e informe las direcciones) de las personas de la actividad privada y/o pública que conocen su trabajo y que pueden opinar sobre la relevancia y el impacto económico y/o social de la/s tecnología/s desarrollada/s.
- **10. SERVICIOS TECNOLÓGICOS**. Indicar qué tipo de servicios ha realizado, el grado de complejidad de los mismos, qué porcentaje aproximado de su tiempo le demandan y los montos de facturación.

11. PUBLICACIONES Y DESARROLLOS EN: 11.1 DOCENCIA

11.2 DIVULGACIÓN

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

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

He realizado diversos trabajos de tutoría sobre alumnos, becarios y profesionales de diferentes instituciones:

1) Becarios/tesistas





- Mirta Liliana Chanampa, Lic. en Farmacia, Tesis de Maestría en Materiales, UNS-UNC. Tema: "Determinación de propiedades reológicas de matrices hidrofílicas polielectrolito-fármaco y su vinculación con la cinética de liberación de fármacos". Período: años 2015 y 2016.
- Javier Adrián Calles, Lic. en Farmacia, becario, Tesis de Doctorado en Materiales, UNS-UNC. Tema: "Modificaciones estructurales de polímeros naturales y su influencia en el diseño de sistemas portadores de fármacos (SPFs) de administración oftámica". Período: primer semestre de 2015.
- Yamila Vázquez, Ing. Química, Tesis de Doctorado en Ingeniería Química, UNS. Tema: "Preparación y caracterización de polietilenos oxo-degradables". Período: años 2015 y 2016.
 - 2) Alumnos
- Franco Iarlori, alumno de Ing. Química, Programa de Cooperación Grado-Posgrado del Departamento de Ingeniería Química, UNS. Tema: "Síntesis de copolímeros de PS-b-PMMA empleando polimerización radicalaria controlada". Período: año 2015.
- Iñaki Uzal, Departamento de Ingeniería Química, UNS. Tema: "Optimización de un nuevo dispositivo para estudios de disolución y liberación desde formas farmacéuticas con baja concentración de fármacos". Período: año 2015.
- **13. DIRECCION DE TESIS**. Indicar nombres de los dirigidos y temas desarrollados y aclarar si las tesis son de maestría o de doctorado y si están en ejecución o han sido defendidas: en este último caso citar fecha.

Director Adjunto de Tesis de la Ing. Vivina Hanazumi. Becaria de Doctorado, Conicet. Tema de Tesis: "Desarrollo de patrones periódicos en la nano-escala mediante multicapas poliméricas". Directores: Enrique M. Vallés y Jorge A. Ressia. Desde: 1° de Abril de 2012.

- **14. PARTICIPACION EN REUNIONES CIENTIFICAS.** Indicar la denominación, lugar y fecha de realización, tipo de participación que le cupo, títulos de los trabajos o comunicaciones presentadas y autores de los mismos.
 - Segundo Congreso Internacional Científico y Tecnológico de la Provincia de Buenos Aires. La Plata. 1° de Octubre de 2015. Asistente.
 - Tercer Congreso Internacional Científico y Tecnológico de la Provincia de Buenos Aires. La Plata. 1° de Septiembre de 2016. Asistente.
- **15. CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC**. Señalar características del curso o motivo del viaje, período, instituciones visitadas, etc.
- **16. SUBSIDIOS RECIBIDOS EN EL PERIODO**. Indicar institución otorgante, fines de los mismos y montos recibidos.
 - Subsidio Institucional a Investigadores CIC (Res. N° 1266/14). Monto otorgado: \$8750.
- **17. OTRAS FUENTES DE FINANCIAMIENTO**. Describir la naturaleza de los contratos con empresas y/o organismos públicos.
- 18. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO.





- 19. ACTUACION EN ORGANISMOS DE PLANEAMIENTO, PROMOCION O EJECUCION CIENTIFICA Y TECNOLÓGICA. Indicar las principales gestiones realizadas durante el período y porcentaje aproximado de su tiempo que ha utilizado.
- **20. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO**. Indicar el porcentaje aproximado de su tiempo que le han demandado.

Asistente de docencia - dedicación exclusiva. Asignatura: "Laboratorio de Fenómenos de Transporte". Universidad Nacional del Sur.

Hasta: 31 de Mayo de 2015.

Porcentaje de tiempo demandado: 30%.

Profesor - dedicación simple. Asignatura: "Laboratorio de Fenómenos de Transporte". Universidad Nacional del Sur.

Desde: 01 de Junio de 2015.

Porcentaje de tiempo demandado: 30%.

- 21. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES. Bajo este punto se indicará todo lo que se considere de interés para la evaluación de la tarea cumplida en el período.
 - Consejero titular del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur por el claustro de Docentes Auxiliares.
 - Coordinador de la Comisión de Asuntos Docentes del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur por el claustro de Docentes Auxiliares.
 - Miembro de la Comisión de Extensión y Relaciones Institucionales del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur. Desde: Marzo de 2016.
 - Miembro de la Subcomisión de Seguimiento del Programa de Cooperación Grado-Posgrado del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur.
- **22. TITULO, PLAN DE TRABAJO A REALIZAR EN EL PROXIMO PERIODO**. Desarrollar en no más de 3 páginas. Si corresponde, explicite la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.

Título: Síntesis, modificación y caracterización de materiales poliméricos de interés tecnológico y biotecnológico

A continuación se expone una breve reseña de los trabajos de investigación en curso, como así también el Plan de Trabajo a realizar en el próximo período (años 2017 y 2018):

1) Preparación y caracterización de membranas nanoporosas.

En el curso de los últimos años los copolímeros en bloque han adquirido gran importancia debido a que estos materiales tienen la capacidad de de auto-organizarse en microdominios de escala nanométrica generando estructuras altamente ordenadas. A diferencia de lo que sucede con las mezclas de polímeros, los copolímeros no pueden separarse en fases a escalas macroscópicas y por debajo de una temperatura característica dan lugar a complejas nanoestructuras.

En este trabajo se propone explorar estrategias para controlar el ordenamiento de largo alcance en films delgados de diferentes tipos de copolímeros bloque con la finalidad de obtener membranas nanoporosas para filtración.





Como sistema de partida se ha utilizado el copolímero PS-b-PMMA por tratarse de un sistema en el cual uno de los comonómeros (PMMA) es de fácil degradación por medio de radiación UV, mientras que el otro (PS) permanece prácticamente inalterable. De esta manera, obteniendo films con microfases cilíndricas de PMMA en una matriz de PS, orientándolas en forma transversal a la película y, finalmente, degradando los cilindros de PMMA, es posible obtener las membranas nanoporosas deseadas.

Tanto los copolímeros sintetizados como las membranas ordenadas, y posteriormente degradadas, obtenidas fueron caracterizados por varias técnicas moleculares y microscópicas.

Como próximas tareas para continuar con este trabajo de investigación, se pretende:

- 1. Flotación de las membranas nanoporosas: La utilización de una capa de sacrificio de PSS durante la preparación de la membrana permite obtener una película degradada sin la necesidad de estar soportada sobre un sustrato. Se propone realizar ensayos en este sentido, de manera tal de poder tener una relación entre la película de sacrificio y la membrana a separar, de forma tal que esta última mantenga su estabilidad en toda la superficie degradada y no se fracture al momento de la manipulación.
- 2. Métodos alternativos de ordenamiento de los dominios en las películas: Hasta el momento, el ordenamiento de los cilindros de PMMA en la matriz de PS se ha logrado parcialmente debido a la presencia de una capa de copolímero PS-PMMA al azar entre el sustrato (Si) y la membrana. Una propuesta para mejorar el ordenamiento de los dominios es mediante la aplicación de un campo eléctrico transversal a la membrana, lo que produciría una alineación del eje de los cilindros en la dirección del campo aplicado.

Otra técnica posible es la utilización de dióxido de carbono supercrítico, el cual se ha implementado como disolvente en muchas aplicaciones industriales debido a sus atributos. Por ejemplo, es ambientalmente benigno en las cantidades utilizadas, no es peligroso y es barato. El CO2, tiene una temperatura crítica cercana a la temperatura ambiente, una presión crítica modesta y una densidad más alta que la mayoría de los fluidos supercríticos (Tc= 31°C, Pc= 73.8 bar, ōc= 0.468 g/cm3), lo que significa que a temperaturas ligeramente por encima de la temperatura ambiente es posible obtener densidades similares a líquidos y, por lo tanto, características de disolvente similares a líquidos. El CO2 ha demostrado ser un muy buen disolvente, como fluido supercrítico, para una selecta variedad de polímeros y copolímeros.

3. Síntesis de otros copolímeros aptos para la preparación de membranas nanoporosas: Otra posiblidad para obtener microdominios cilíndricos orientados es la de sintetizar otro tipo de copolímero bloque, con dominios de PMMA. Una opción muy interesante sería el poli(dimetil siloxano)-b-poli(metil metacrilato) (PDMS-b-PMMA), ya que este copolímero no tendría problemas de afinidad con el sustrato de Si, permitiendo una mejor orientación de las fases. Posteriormente, el bloque de PMMA sería fácilmente degradado mediante radiación UV.

Para la síntesis de los copolímeros de PS-b-PMMA y PDMS-b-PMMA se empleará la técnica de polimerización aniónica, en la que nuestro grupo de trabajo tiene amplia experiencia. Los copolímeros obtenidos serán luego caracterizados molecular y físicamente para poder relacionar luego las propiedades finales con la composición y la morfología de los mismos. Se emplearán las técnicas de cromatografía de exclusión de tamaños (SEC), resonancia magnética nuclear de carbono y protones (13C-NMR y 1H-NMR), espectrofotometría de infrarrojo (FTIR) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), entre otras.

2) Preparación y caracterización de poliolefinas oxo-degradables.

El notable aumento de la producción de plásticos a nivel mundial ha creado políticas de manejo de residuos con el fin de culminar con la acumulación de los mismos en basurales y en hábitats naturales. Los plásticos convencionales muestran alta resistencia al envejecimiento y mínima degradación biológica. Cuando los plásticos son expuestos a la radiación UV del sol y a las propiedades oxidativas de la atmósfera, los polímeros pueden ser oxidados, formando hidroperóxidos, lo cual lleva a la escisión de





cadena. Sin embargo, esto requeriría una posterior degradación antes que puedan ser considerados como biodisponibles.

Para acelear los procesos de degradación, el material polimérico base puede ser modificado agregando aditivos que, a niveles apropiados, pueden alterar la formación y descomposición de los hidroperóxidos. El empleo de estos aditivos permite controlar el tiempo de duración de los plásticos, manteniendo su estabilidad durante el procesamiento, almacenamiento y utilización a corto plazo. Una vez que estos materiales son descartados en el medio ambiente, la degradación química (iniciada por calor, luz UV o tensión mecánica en el medio ambiente) puede ser acelearda en varios órdenes de magnitud. En particular, los aditivos oxodegradantes (AOx) son catalizadores pro-degradantes que se activan mayoritariamente por incidencia de rayos UV y/o de acción del calor.

En este trabajo, se están analizando la capacidad para el reciclo y el grado y tipo de degradabilidad que los AOx inducen sobre el PE. Se preparan en una mezcladora Brabender diferentes mezclas de polietilenos de alta (HDPE) y baja densidad (LDPE) y polipropilenos (PP) con concentraciones variables de un aditivo oxodegradante (entre 1 y 2% en peso). Posteriormente, se preparan films de las diferentes muestras que son dejados a la intemperie durante varios días o se someten a radiación UV controlada en una cámara. Se toman cortes de las muestras a intervalos preestablecidos y se analizan los cambios estructurales producidos. En los ensayos realizados, se ha observado que las muestras con AOx en su formulación mostraron signos de degradación, sobre todo en aquéllas con mayor contenido de aditivo.

En el futuro, se espera continuar con la caracterización de los materiales resultantes luego de la exposición a la radiación UV, principalmente para detectar la variación del peso molecular a fin de corroborar los resultados obtenidos, analizar tamaños de moléculas y dilucidar mecanismos de cambios en la estructura del material.

Cabe destacar que estos aditivos son usados en el marco de de la Ley 13868 de la Provincia de Buenos Aires, bajo la premisa que le confieren biodegradabilidad al polietileno.

3) Caracterización de polietilenos de ultra alto peso molecular.

El polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) es un termoplástico que tiene cadenas extremadamente largas, lo que permite transferir cargas de manera más eficaz mediante el fortalecimiento de las interacciones intermoleculares. Esto resulta en un material altamente resistente a los productos químicos corrosivos, excepto ácidos oxidantes; tiene muy baja absorción de humedad y un muy bajo coeficiente de fricción; es auto-lubricante; y es altamente resistente a la abrasión. Debido a su resistencia al desgaste y al impacto, el UHMWPE sigue encontrando cada vez mayores aplicaciones industriales, incluyendo los sectores automotriz, de embotellado, en artroplastia, en ortopedia e implantes en columna vertebral.

En este trabajo, se están estudiando diferentes muestras preparadas en la Universidad Técnica de Lisboa, Portugal, en el grupo de trabajo de la Dra. María Rosario Ribeiro. Se prepararon diferentes UHMWPE y mezclas con PE de menor peso molecular a partir de catalizadores homogéneos y soportados en alúmina. Se utlizaron catalizadores a base de titanio-zirconio o hafnio-zirconio, con diferentes concentraciones de cada metal y distintas relaciones aluminio/metal.

Se realizaron ensayos de barrido de frecuencia en un reómetro AR/G2 de TA Instruments Ltd. bajo atmósfera de nitrógeno a 160°C. Posteriormente, se realizaron ensayos de relajación de tensiones y se procedió a convertir el espectro de relajaciones en las funciones viscoelásticas de interés para ampliar el espectro de frecuencias de los datos reológicos obtenidos por oscilaciones dinámicas.

En el futuro, se realizarán ensayos de Cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC) y de Resonáncia Magnética Nuclear (NMR) para determinar el tamaño y la estructura molecular de las macromoléculas de los PE sintetizados y comparar los resultados obtenidos con las mediciones reológicas.





En lo que respecta a la importancia de este trabajo a los intereses de la Provincia, considero que el volcar el curso de mi trabajo de investigación hacia temas vinculados con materiales aptos para su uso en aplicaciones tecnológicas en el campo de la óptica y la electrónica, en farmacia y medicina y en materiales que pueden ser degradados por las condiciones ambientales luego de su utilización, es de fundamental trascendencia en la actualidad. Además, el estudio de nuevos materiales y formulaciones en esta área posiblilitaría el desarrollo de patentes y publicaciones en revistas científicas de renombre.

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 22).
 - 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: <u>infinvest@cic.gba.gob.ar</u> (puntos 1 al 22), 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.

C. Sistema SIBIPA:

a. Se deberá peticionar el informe en la modalidad on line, desde el sitio web de la CIC, sistema SIBIPA (ver instructivo).

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