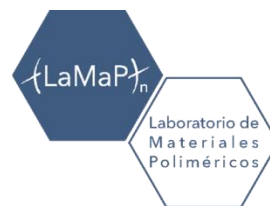




Universidad
Nacional
de Córdoba



FCQ
Facultad de
Ciencias Químicas



Laboratorio de
Materiales
Poliméricos

Universidad Nacional de Córdoba
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Orgánica
Laboratorio de Materiales Poliméricos

**Funcionalización,
micro/nanoestructuración de superficies
esféricas y planas. Preparación de
materiales híbridos.**

TESIS DOCTORAL

Cintia Belén Contreras

Córdoba, 9 de Diciembre 2015

Esta tesis se presenta para optar al grado académico de

Doctora en Ciencias Químicas

Directora de Tesis

Prof. Dra. Miriam C. Strumia

Comisión Evaluadora

Prof. Dra. Marisa Martinelli

Prof. Dra. Gabriela Lacconi

Prof. Dra. Norma Sperandeo

Evaluador Externo

Prof. Dr. Marcelo R. Ceolin



**Funcionalización,
micro/nanoestructuración de
superficies esféricas y planas.
Preparación de materiales híbridos.**

A mis padres y hermano,

sin su ayuda y comprensión nada sería posible.



"La vida es como una carrera, haces proyectos, algunos largos otros cortos..., dudas si puedes lograrlos, pero lo intentas. A veces sientes que vas bien, en momentos te sientes mal... encuentras voces que te alientan,..., es ahí cuando empiezas a avanzar, y no importa cuánto tiempo te lleve, pero si cruzas el umbral, la última cuesta, seguro que llegarás."

I. G. S. A.

Agradecimientos

En primer lugar, me siento muy afortunada y agradecida de haber nacido en un país como Argentina, que me permitió tener el inmenso privilegio de disfrutar una educación pública, gratuita, de gran calidad y, que además, me sostuvo económicamente. Porque como dijo Salvador Allende: "Ser universitario es un privilegio extraordinario en la inmensa mayoría de los países de nuestro continente. (...) Ser estudiante universitario en un mundo que cruje en sus viejas estructuras, tener la información internacional al segundo y poder estudiar y documentarse -no tan sólo si es obligación básica hacerlo- en la disciplina que se ha buscado como carrera, en la ciencia o en el arte".

Esta tesis no hubiese sido posible sin la ayuda de muchas personas quienes por obra del destino se han cruzado en mí camino y por ello quiero agradecer a:

Miriam, mi directora de tesis, quien aceptó guiarme y formarme. Porque siempre me alentó a seguir adelante y a pesar de que se hizo esperar la tan ansiada beca doctoral, ella buscó alternativas para que yo no bajara los brazos. Por darme libertad y permitir que realizara cada una de mis ocurrencias. Por sus palabras siempre justas y por cada uno de los momentos compartidos a lo largo de estos años, que han hecho que esta tesis sea un trabajo placentero, gracias a la madre superiora.

Los miembros de la comisión de tesis; Gabriela, Norma y Marisa; por su seguimiento y acompañamiento. Por su gran dedicación, ayuda y los valiosos aportes en la etapa de la corrección.

Dr. Marcelo R. Ceolin por haber aceptado la evaluación de esta Tesis Doctoral y dedicado el tiempo necesario para ello.

Los colaboradores de Tesis, por brindar con sus aportes el carácter interdisciplinario. Al Dr. Daniel Weibel por abrirme las puertas de su laboratorio, por transmitirme sus conocimientos y por darme la oportunidad de conocer y trabajar en el Laboratorio de Luz Sincrotrón. Al Mgter. Ricardo Toselli por enseñarme del mundo de la microbiología, por trabajar a mi lado, por quedarse sin ojos en el conteo, por su paciencia y por las charlas.

Los integrantes de LAMAP. A Ceci, Cesar y Mari, por su ayuda infinita una y mil veces, por dedicarme su valioso tiempo y por sus palabras de aliento cada vez que me vieron desanimada. Ceci gracias por dejarme integrar este hermoso grupo, gracias por todas nuestras charlas, por compartir mis alegrías y mis llantos. A los que pasaron por el grupo de quienes aprendí muchísimo; Julio, Juli, Ariel, Negro Charles, Flor G., Agustina, Agustín, Gabi (tía), Jesi, Gastón; porque desde practicante me integraron perfectamente y por todos los momentos compartidos, incluidas nuestras peleas jaja. A los miembros actuales; Jime, Flor T., Cata, Alessi, Deivit, Guido, Facu, Marce; por el aguante, los mates, las risas, las peleas. Porque estos dos grupos de colegas han hecho que el día a día sea más fácil convirtiendo en cada momento como inolvidable.

Todos y todas los integrantes de Orgánica, por cada pasilleada y mate que hacen de este Departamento un lugar cálido para trabajar. A las amigas que me gané, Cande y Guada, gracias por estar.

Los integrantes del Laboratorio de Fotoquímica y Superficies; Gabi, Fran, Mateus, Claudio, Guilherme y Cesar; por ser mis traductores oficiales y por entender mi portunhol y aceptarme como un miembro más de LAFOS.

Pilar, Livia y Panchito. Por permitirme enseñarles lo poco que sé! Especialmente a Pancho, mi poio, por haber elegido osadamente trabajar conmigo, por su paciencia, su aguante, por enseñarme a enseñar y porque su entusiasmo me llena de alegría.

Mis alumnos, con quien cultivé la paciencia, de quien aprendí mucho y sobre todo, aprendí a escuchar y tolerar.

Los compañeros de carrera; Adri, Caro, Meli y Agus, por seguir estando a mi lado con el correr del tiempo, por escucharme y dejarme hacer catarsis con ellos.

Mis amigas de la vida, Dámaris, Romi y Romi, por los años de amistad, por la paciencia cada vez que no podía juntarme, en especial este año, que solo tuve un tema para contar y así mismo siempre me escucharon. Por los hermosos sobrinos que me dieron que su sonrisa cambia mi humor en un segundo.

Los amigos que LAMAP me dio. Flor G., Agus y Gabita, por permitirme entrar en su vida y compartirla con la mía, porque a pesar de las distancias sé

que pase lo que pase siempre estarán firmes al cañón, porque muchas veces me aconsejaron con las palabras correctas, porque más que compañeras en ustedes encontré unas amigas. A mi compañerito con quien crecimos juntos monómero a monómero, Gastón, miles de gracias por cada risa, por cada charla eufórica y de muchas palabras jaja, por los viajes compartidos y las aventuras que siempre recordaremos. A Jime, Flor T, Cata, Deivit y Alessi, por pasar del compañerismo a la amistad y compartir más que unas simples horas de trabajo. Un agradecimiento especial a Jime por su gran paciencia este año en el que le agoté el cerebro hablando de la tesis. Queridos su amistad es lo más valioso que me dio este trabajo.

Amigos del camino. Yane, Emi, Kari e Ima, por elegir compartir su vida con la mía, por los after office, las salidas, las risas, los viajes y por estar haciéndome el aguante siempre. A mi banda latina, Andrés, Fernando, Jorge y Erika, por cada momento compartido en el housing por hacer que con ustedes me sienta como en casa. A Pau, Pao y Dei, por la compañía a pesar de las distancias. A Color, por ser como otro hermano menor. A las pinches, Vani, Gachy, al Chino, a Nati, Noe y Gabi, por estar pendientes siempre de cómo iba con la tesis.

A mis familiares, abuela, tíos y primos. El mayor de los agradecimientos es a mis Padres, Eva y Ramón, quienes me enseñaron que nunca hay que bajar los brazos, que siempre hay que luchar y trabajar por lo que uno desea. Por su paciencia infinita, por alentarme, educarme y darme la oportunidad para que yo me pudiera formar. Sé que no soy fácil, y que esta etapa de escritura no ha sido la más feliz pero me han aguantado como siempre y han sufrido mis locuras, gracias por todo lo que me han dado, porque sin ustedes no sería nada y mi vida no tendría sentido. A mi hermano Paulo, por ser un pilar fundamental en mi vida, por escucharme hablar de química aunque no le guste, por enseñarme a ser mejor persona, por su paciencia y su aguante, por estar siempre que lo necesité, a pesar de cada pelea sin vos no sería nada. A Homero, mi hijo el perro por traer felicidad y alegría a mis días en este año de locuras. Los amo con mi alma.

De corazón, gracias totales!

ÍNDICE DE CONTENIDOS

ABREVIATURAS	ix
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xv

PARTE 1.

<i>INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS GENERALES</i>	1
--	----------

CAPÍTULO 1. MATERIALES FUNCIONALIZADOS	3
---	----------

1.1. La ciencia de los polímeros	3
1.2. Polímeros funcionalizados	5
1.3. Nanociencia, nanotecnología y nanomateriales	9
1.3.1. Importancia de la nanoescala	10
1.3.2. Nanopartículas (NPs)	11
1.3.3. Moléculas dendríticas	13
1.3.4. Polímeros dendronizados	16
1.4. Modificación de superficies	17
1.4.1. Reacciones de injerto	19
1.4.2. Técnicas de polimerización controlada	22

CAPÍTULO 2. POLIMERIZACIÓN RADICALARIA POR TRANSFERENCIA DE ÁTOMO (ATRP)	25
---	-----------

2.1. Mecanismo y empleos de la ATRP	25
-------------------------------------	----

2.2. Ventajas de la ATRP en comparación con la polimerización radicalaria convencional	30
2.3. Ventajas de la ATRP frente a otras técnicas de polimerización controladas	32
OBJETIVOS GENERALES Y ESPECÍFICOS	35
REFERENCIAS	37
<i>PARTE 2.</i>	
<i>MODIFICACIÓN QUÍMICA DE SUPERFICIES PLANAS</i>	41
CAPÍTULO 3. FUNCIONALIZACIÓN DE PELÍCULAS DE POLIPROPILENO CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO ENVASES ACTIVOS	43
3.1. INTRODUCCIÓN	43
3.1.1. Alimentos, conservación y envasado	43
3.1.2. Envases plásticos	46
3.1.3. Envases inteligentes y activos	47
3.1.4. Envases antimicrobianos	50
3.1.5. Envases en base a glucosa oxidasa (GOD)	53
3.1.6. Estudios antimicrobianos	56
3.2. PLANTEO DE OBJETIVOS ESPECÍFICOS	59
3.3. DISEÑO EXPERIMENTAL	60
3.4. PARTE EXPERIMENTAL	60
3.4.1. Materiales y métodos	60
3.4.2. Funcionalización de las películas de polipropileno (PP)	62
3.4.2.1. Síntesis e inmovilización del iniciador	63

3.4.2.2. Optimización del injerto de poli(glicidil metracrilato) (PGMA) sobre películas de PP mediante ATRP	64
3.4.2.3. Inmovilización de GOD sobre películas de PP previamente activadas	65
3.4.3. Estudio de la actividad antimicrobiana de los materiales desarrollados	65
3.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	66
3.5.1. Funcionalización de películas de PP	66
3.5.1.1. Injerto de PGMA sobre la superficie de películas de polipropileno vía ATRP	66
3.5.1.1.1. Caracterización química	70
3.5.1.1.2. Caracterización morfológica	73
3.5.1.2. Inmovilización de GOD sobre las películas de PP previamente activadas	76
3.5.1.3. CONCLUSIONES PARCIALES	79
3.5.2. Estudio de la actividad antimicrobiana de los materiales desarrollados	80
3.5.2.1. Ensayos control	80
3.5.2.2. Actividad antimicrobiana de las películas	81
3.5.2.3. CONCLUSIONES PARCIALES	84
CONCLUSIONES FINALES	86
REFERENCIAS	88
PARTE 3.	
MODIFICACIÓN QUÍMICA DE SUPERFICIES ESFÉRICAS	91

CAPÍTULO 4. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS	93
4.1. Modificación de superficies esféricas	93
4.2. Aplicaciones de nanopartículas inorgánicas modificadas	97
4.3. PLANTEO DE LOS OBJETIVOS ESPECÍFICOS	101
CAPÍTULO 5. SILANIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂	103
5.1. INTRODUCCIÓN	103
5.2. DISEÑO EXPERIMENTAL	108
5.3. PARTE EXPERIMENTAL	108
5.3.1. Materiales y métodos	108
5.3.2. Silanización de NPs de TiO ₂	109
5.3.2.1. Silanización de NPs de TiO ₂ con trimetoxipropilsilano (TMPSi)	109
5.3.2.2. Silanización de NPs de TiO ₂ con (3-cloropropil) triétoxisilano (CLE) y (3-cloropropil) trimetoxisilano (CLM)	110
5.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	110
5.4.1. Silanización de NPs TiO ₂ con TMPSi	110
5.4.2. Silanización de NPs TiO ₂ con CLE y CLM	112
5.5. CONCLUSIONES PARCIALES	117
CAPÍTULO 6. SI-ATRP SOBRE NPs DE TiO₂ PARA LA FORMACIÓN DE NANOMATERIALES HÍBRIDOS FUNCIONALES	119
6.1. INTRODUCCIÓN	119
6.2. DISEÑO EXPERIMENTAL	123
6.3. PARTE EXPERIMENTAL	123
6.3.1. Materiales y métodos	123

6.3.2. Optimización del injerto de poliestireno (PS) y poli(acril behera) (PABA) sobre NPs de TiO ₂ mediante ATRP	125
6.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	126
6.4.1. Materiales híbridos en base a NPs TiO ₂ y poliestireno	126
6.4.2. Materiales híbridos en base a NPs TiO ₂ y poli(acril behera)	136
6.5. CONCLUSIONES PARCIALES	147
CONCLUSIONES FINALES	149
REFERENCIAS	151

PARTE 4.

<i>MODIFICACIÓN QUÍMICA DE SUPERFICIES PLANAS USANDO SUPERFICIES ESFÉRICAS FUNCIONALIZADAS</i>	157
---	------------

CAPÍTULO 7. NANOESTRUCTURACIÓN DE POLIPROPILENO.

CONSTRUCCIÓN DE SUPERFICIES SUPERHIDROFÓBICAS	159
7.1. INTRODUCCIÓN	159
7.1.1. Teorías involucradas en la superhidrofobicidad	159
7.1.2. Superficies superhidrofóbicas naturales	162
7.1.3. Metodologías de fabricación de superficies superhidrofóbicas	166
7.1.4. Aplicaciones	170
7.2. PLANTEO DE OBJETIVOS ESPECÍFICOS	173
7.3. DISEÑO EXPERIMENTAL	174
7.4. PARTE EXPERIMENTAL	175

7.4.1. Materiales y métodos	175
7.4.2. Producción de <i>coatings</i> sobre superficies de barras de PP a partir de las NPs obtenidas en la Parte 3	177
7.4.2.1. Producción de <i>coatings</i> con NPs-TMPSi	177
7.4.2.2. Producción de <i>coatings</i> con (NPs-CLE)-g-PS	177
7.4.2.3. Producción de <i>coatings</i> con (NPs-CLE)-g-PABA	177
7.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	178
7.5.1. Producción de <i>coatings</i> sobre superficies de barras de PP a partir de las NPs obtenidas en la Parte 3	178
7.5.1.1. Producción de <i>coatings</i> con NPs-TMPSi	178
7.5.1.2. Conclusiones parciales	191
7.5.1.3. Producción de <i>coatings</i> con (NPs-CLE)-g-PS	193
7.5.1.4. Conclusiones parciales	199
7.5.1.5. Producción de <i>coatings</i> con (NPs-CLE)-g-PABA	200
7.5.1.6. Conclusiones parciales	205
7.5.2. Estudio comparativo de los sistemas desarrollados	206
CONCLUSIONES FINALES	217
REFERENCIAS	219
PARTE 5.	
CONSIDERACIONES FINALES	223
CAPÍTULO 8. CONSIDERACIONES FINALES	225
8.1. CONCLUSIONES GENERALES	225
8.2. PROYECCIONES	229

8.3. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA	230
8.3.1. Publicaciones científicas	230
8.3.2. Presentaciones a congresos, simposios y jornadas	231
8.3.3. Premios obtenidos	233
8.3.4. Actividades de divulgación	234

ABREVIATURAS

ABA	Acril Behera
ADN	Ácido desoxirribonucleico
AFM	Microscopía de fuerza atómica
APS	3-(aminopropil) trietoxisilano
ATRP	Polimerización radicalaria por transferencia de átomo
BF	Benzofenona
BPBriBu	Iniciador ATRP sintetizado para activación de películas
BPO	Peróxido de benzoílo
CA	Ángulo de contacto
CAH	Ángulo de contacto de histéresis
CLE	(3-cloropropil) trietoxisilano
CLM	(3-cloropropil) trimetoxisilano
CPR	Polimerización radicalaria controlada
DMNPs	Nanopartículas magnéticas dendronizadas
DRIFT	Espectroscopía de infrarrojo mediante reflectancia difusa con transformada de Fourier
FDA	Administración de alimentos y medicamentos de Estados Unidos de América
FTIR-ATR	Espectroscopía de infrarrojo mediante reflectancia total atenuada con transformada de Fourier
GLU	Glucosa
GOD	Glucosa oxidasa
HMTETA	Hexametiltriethylentetramina
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
MEMO	3-(metacriloxi) propil trimetoxisilano
Mn	Peso molar promedio en número
MNPs	Nanopartículas magnéticas
MO	Microscopia óptica
Mw	Peso molar promedio en masa
NMP	Polimerización mediada por nitróxido
NPs	Nanopartículas
PABA	Poli(acril Behera)
PAMAM	Poliamidoamina
PBI	Producto bruto interno

PE	Polietileno
PEG	Polietilenglicol
PEI	Polietilenimina
PET	Politereftalato
PGMA	Poli(glicidil metacrilato)
PP	Polipropileno
PR	Polimerización radicalaria
PS	Poliestireno
RAFT	Polimerización por transferencia de cadena reversible de adición-fragmentación
RDRP	Polimerización radicalaria "reversible-desactivación"
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMS	Rugosidad media promedio
SAXS	Dispersión de rayos X a bajo ángulo
SD	Desviación estándar
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SI-ATRP	Polimerización radicalaria por transferencia de átomo vía Superficie Iniciada
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Termogravimetría
TMPSi	Trimetoxipropilsilano
UV-vis	Espectroscopia UV-visible
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

RESUMEN

El principal desafío en la actualidad para la ciencia de los polímeros es el desarrollo de nuevos materiales capaces de cumplir funciones específicas. Los materiales funcionalizados poseen aplicaciones en diversas áreas de la ciencia y la tecnología, como una consecuencia de la relación entre la estructura y las propiedades que presentan. La polimerización radicalaria convencional (PR) se emplea para producir anualmente 100 millones de toneladas de polímeros, con miles de diferentes composiciones. Sin embargo, el control de la arquitectura en estos polímeros es muy limitado. En el grupo de trabajo, se han sintetizado polímeros y superficies funcionalizadas mediante el uso de polimerización radicalaria de injerto y dendronización por la vía convergente (unión de dendrones a los grupos funcionales presentes en una cadena polimérica). En ambos casos, la obtención de materiales ramificados llevó a interesantes propiedades en relación a su comportamiento físicoquímico, como así también a sus potenciales aplicaciones. Sin embargo, la metodología de síntesis empleada (polimerización radicalaria convencional), no permitió realizar un control estricto del largo de la cadena de injerto o del grado de dendronización. En este contexto, se ubica el presente trabajo de Tesis Doctoral titulado: **Funcionalización, micro/nano-estructuración de superficies esféricas y planas: Preparación de materiales híbridos**. En el que se ha propuesto la obtención de materiales híbridos con funcionalidad específica, mediante la preparación de polímeros multiramificados donde la densidad de ramificación, el grado de polimerización, el largo y la funcionalidad de las cadenas pendientes, sean controlados mediante Polimerización Radicalaria por Transferencia Atómica (ATRP por sus siglas en inglés).

Esta Tesis ha sido organizada en 5 partes. La Parte 1, contiene la introducción y los objetivos generales, ofreciendo una revisión de los principales antecedentes y conceptos relacionados con la temática abordada, para luego plantear los objetivos de este trabajo. En la Parte 2, denominada modificación química de superficies planas, se discute la funcionalización de películas de polipropileno con poli(glicidil metacrilato) (PGMA) mediante ATRP. PGMA fue el

sitio de anclaje para la incorporación de la enzima glucosa oxidasa, la cual es capaz de actuar como un agente antimicrobiano. Este desarrollo permitió el estudio de la reacción de ATRP, como metodología de injerto superficial de polímeros y además, el material obtenido demostró poseer potencial aplicación como envase activo antimicrobiano. Posteriormente, en la modificación química de superficies esféricas, Parte 3, el estudio se condujo hacia la formación de nanomateriales híbridos funcionales en base a nanopartículas inorgánicas de TiO_2 y polímeros de características hidrofóbicas. Para ello, se empleó el proceso de silanización a fin de inmovilizar sobre las nanopartículas el iniciador de ATRP, y posteriormente fueron optimizadas las condiciones de reacción para el injerto de poliestireno y poli(acril behera). En este caso, los nanomateriales híbridos sintetizados, presentaron potencial aplicación para el tratamiento de superficies con alto grado de nanoestructuración y características hidrofóbicas. Una vez obtenidos en la Parte 3 los nanomateriales híbridos con funcionalidad hidrofóbica, se procedió a utilizarlos como unidades de construcción a fin de producir la nanoestructuración de barras de polipropileno en la Parte 4, llamada modificación química de superficies planas usando superficies esféricas funcionalizadas. El procedimiento realizado en esta parte del trabajo permitió construir superficies superhidrofóbicas con un control de su estado de mojabilidad. Finalmente, la Parte 5 presenta las consideraciones finales de este trabajo, conteniendo conclusiones generales, proyecciones y producción científica (publicaciones científicas, presentaciones a congresos, simposios y jornadas, premios obtenidos y divulgación científica). Se concluye que la selección estratégica y la implementación de ATRP permitieron en todos los casos estudiados, obtener polímeros multiramificados funcionalizados donde, la densidad de ramificación, el grado de polimerización, el largo y la funcionalidad de las cadenas pendientes, fueron controlados. En esta Tesis Doctoral, se evidenció la importancia de que un manejo adecuado de la estructura química y de la morfológica superficial, conduce a las propiedades deseadas, y por ende, a aplicaciones particulares.

La consecución de esta Tesis de Doctorado fue posible gracias a la colaboración y al trabajo conjunto de investigadores de distintas áreas. Se espera que el desarrollo de este Trabajo se destaque fundamentalmente por su carácter multi e interdisciplinario y por marcar la iniciación de nuestro Grupo de Investigación en el estudio de ATRP para la construcción de materiales funcionalizados.

ABSTRACT

The main challenge nowadays in polymer science is the development of new materials able to perform specific functions. The functionalized materials have applications in many areas of science and technology, as consequence of the relationship between the structure and the properties that present. Conventional radical polymerization (RP) is used to produce annually 100 million tons of polymers, with thousands of different compositions. However, the control of the architecture of these polymers is limited. In the working group, we synthesized polymers and functionalized the surfaces through grafting radical polymerization and dendronization by convergent route (binding dendrons to functional groups present in a polymer chain). As result, branched materials with interesting properties in relation to their physical-chemical behavior, as well as their potential applications have been obtained. Nevertheless, the methodology used (RP), did not allow a strict control of the length of the graft chain or degree of dendronization. In this context, the present thesis called **“Functionalization, micro/nano-structuring of spherical and planar surfaces: Preparation of hybrid materials”** is located. In this work, hybrid materials with specific functionality were proposed, in order to prepare multi-branched polymer with controlled branching density, degree of polymerization, and functionality of the pendant chains from the atom transfer radical polymerization technique (ATRP).

The contribution to the development of new functionalized materials with potential applicability and some application that can generate additional profits for our country was the reason of this PhD thesis work. This Thesis has been organized into 5 parts. Part 1 contains the introduction and the general objectives. A review of the main precedents and concepts related to the topics addressed is available, and then, the objectives of the work are presented. Next, in Parts 2 to 4 inclusive, the study of each system developed is presented: Part 2 presents the chemical modification of planar surfaces; Part 3 contains the chemical modification of spherical surfaces and Part 4 shows the chemical modification of planar surfaces using functionalized spherical surfaces. Finally, Part 5 presents the final considerations of this work, containing the general

conclusions, the projections and the scientific production (scientific publications; presentations at conferences; symposia and workshops; awards received and scientific divulgation).

In Part 2, the functionalization of polypropylene films with poly(glycidyl methacrylate), PGMA, was performed using ATRP. PGMA acted like attachment site to incorporate the enzyme glucose oxidase, GOD, capable to act as antimicrobial agent. This development allowed the study of the ATRP reaction as methodology to graft polymers on surfaces. Furthermore, the obtained material showed properties for a potential application as antimicrobial active packaging.

In the chemical modification of spherical surfaces described in Part 3, the main purpose was to achieve a functional hybrid nanomaterial from TiO₂ nanoparticles (NPs) and a hydrophobic polymer. For this, the immobilization of the initiator of ATRP on NPs was carried out by silanization. Then, the grafting condition of both poly(styrene) and poly(acryl Behera) was optimized. The yielded hybrid nanomaterials presented adequate properties for possible application in surface treatments in which hydrophobicity and nanostructuring are needed.

Thereafter, hybrid nanomaterials previously obtained, were used as building blocks, in order to produce the nanostructuring on stick polypropylene surface. The performed procedure, described in Part 4, allowed the construction of superhydrophobic surfaces with controlled wettability state.

In Part 5, it was concluded that the strategic selection and implementation of ATRP carried out in all cases studied, allowed to yield functionalized multi-branched polymers with controlled branching density, degree of polymerization, and functionality of the pendant chains. This work evidenced that the importance of manipulation of chemical structure and surface morphology leads to the desired properties, and therefore to particular applications.

The achievement of this work was possible through the collaboration of researchers from different areas. It is expected that the development of this work is highlighted for multi and interdisciplinary character and usher of the study of radical polymerization by atom transfer for the construction of functionalized materials in our Group.



PARTE 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

GENERALES

La presente parte muestra el marco teórico general involucrado en esta Tesis Doctoral. Éste se describe en dos capítulos: en el primero se detallan las características de los materiales funcionalizados con un enfoque en los polímeros funcionalizados, y las metodologías de modificación superficial, explicando en particular aquellas que permiten la introducción de grupos funcionales a diferentes sustratos. En el segundo capítulo, se presentan las consideraciones generales de la polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP), la que se implementó en nuestro grupo de investigación por primera vez.

CAPÍTULO 1.

MATERIALES FUNCIONALIZADOS

1.1. La ciencia de los polímeros

Los materiales poliméricos pueden encontrarse desde el origen de la tierra. De hecho, la vida no sería posible si no existieran estas estructuras macromoleculares. El ácido desoxirribonucleico (ADN), los polisacáridos y las proteínas, son polímeros fundamentales para la existencia de la vida. El término polímero fue mencionado por primera vez en el año 1833 por Jöns Jacob Berzelius. Sin embargo, la naturaleza molecular de los polímeros no fue aceptada hasta después de 1922, gracias al trabajo del Premio Nobel en Química Hermann Staudinger. Los polímeros sintéticos fueron comercializados desde el siglo XX con marcas tales como celuloide (nitrato de celulosa) y baquelita (resina de fenol formaldehído). Al principio, los materiales poliméricos eran bastante simples, ya que solo cumplían las exigencias requeridas de la época. Sin embargo, las nuevas demandas de la sociedad, condujeron a la fabricación de materiales cada vez más sofisticados. En la actualidad, los materiales poliméricos pueden encontrarse en todas partes como por ejemplo, computadoras, televisores, automóviles, lentes de contacto, indumentaria y una gran variedad de aplicaciones médicas.

De acuerdo a la arquitectura molecular y su evolución con el tiempo, los polímeros pueden clasificarse en cuatro clases que se presentan en la Figura 1.1. Se diferencian entonces, polímeros lineales (flexibles, rígidos, cíclicos), entrecruzados (de bajo o alto entrecruzamiento, interpenetrados), ramificados (ramas cortas o largas, injertados, estrellas) y dendríticos (hiperramificados, dendrones o dendrímeros) (Briscoe 2014).

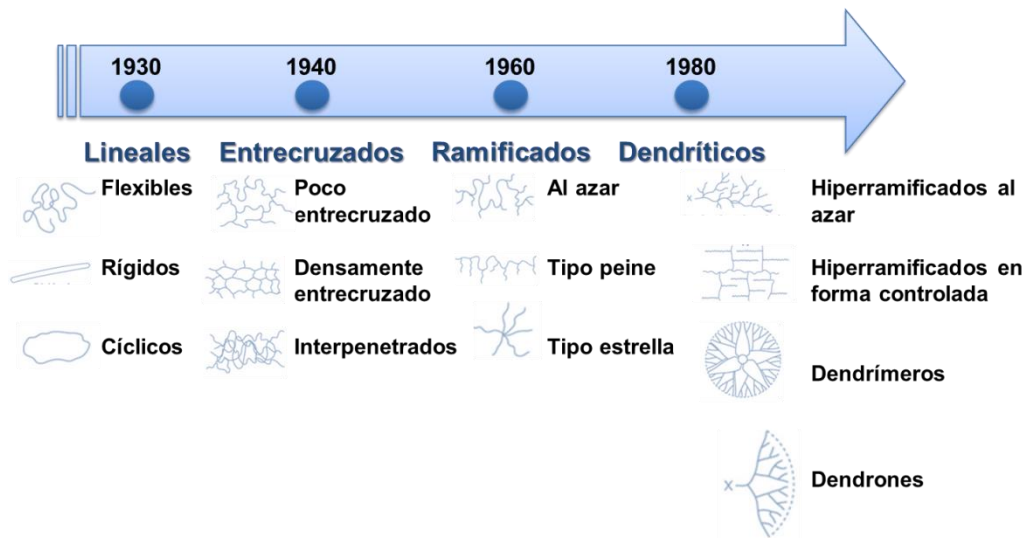


Figura 1.1: Esquema de la evolución y clasificación de los materiales poliméricos.

Como puede observarse en la Figura 1.1, dentro de la tercera jerarquía se encuentran los polímeros ramificados, estos son de gran importancia ya que han sido ampliamente utilizados para diversas aplicaciones. Si bien puede tratarse de un mismo polímero ramificado, por lo general consisten en dos polímeros, uno principal y algunas cadenas pendientes sobre del mismo. En particular, estos últimos, presentan la ventaja de lograr un efecto combinatorio o sinérgico a partir de las particularidades de cada polímero. Además, las propiedades finales estarán gobernadas fundamentalmente por los grupos expuestos al entorno. Por otro lado, el estado dendrítico ha sido designado como el cuarto nivel jerárquico en complejidad estructural molecular, reconociendo que la topología, arquitectura y multirramificación macromolecular influencia significativamente el comportamiento polimérico. Ambos tipos de polímeros han sido de particular interés en el desarrollo de este trabajo de Tesis doctoral, con un enfoque en las metodologías de síntesis y sus potenciales aplicaciones, dirigidos hacia el conocimiento y manejo de su relación estructura/propiedad adecuada.

1.2. Polímeros funcionalizados

En nuestra vida cotidiana se han introducido diferentes materiales poliméricos con diversas funcionalidades y se emplean sin conocer su origen o su modo de preparación. Sin embargo, son numerosos los temas de investigación que se encuentran involucrados en la obtención de estos materiales como producto final, tal como se puede observar en la Figura 1.2. Las áreas de investigación abarcan desde el estudio clásico de las propiedades de los polímeros, la selección de las funcionalidades deseadas, técnicas de modificación de superficies, obtención de polímeros de injerto, *grafting* tipo peines (*brushes*), capa-corazón (*core-shell*), hasta llegar a las aplicaciones finales de acuerdo al polímero funcional obtenido.

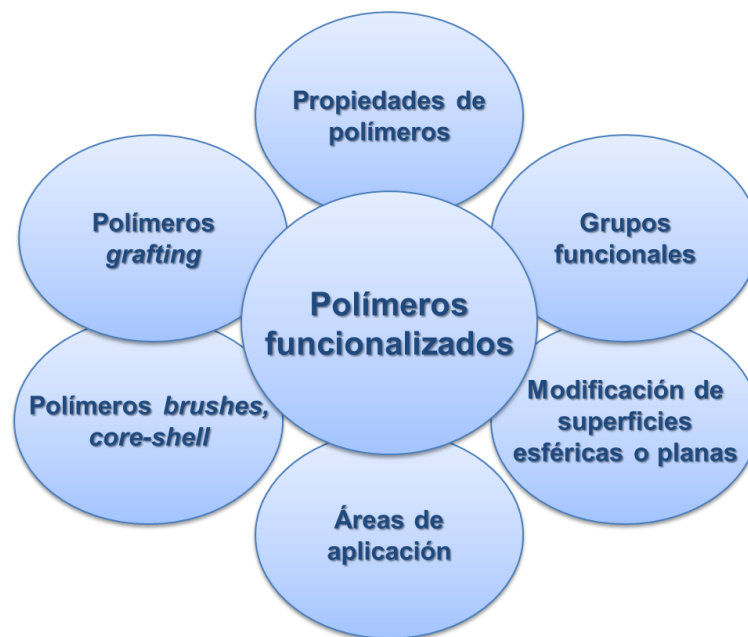


Figura 1.2: Temas de investigación abarcados en el diseño, desarrollo y caracterización de diversos polímeros funcionalizados.

Como ejemplos de propiedades de estos materiales se pueden mencionar las propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas y biológicas. Muchas de ellas se implementan en materiales poliméricos o en sistemas en base a polímeros. En

general, para aplicaciones actuales y futuras, los polímeros son los materiales más prometedores debido a su versatilidad y sus propiedades especiales, tales como:

- propiedades mecánicas (duros, blandos, rígidos, ligeros, flexibles, resistentes),
- transparentes u opacos,
- adhesivos o antiadherentes,
- impermeables o absorbentes,
- conductores u aislantes,
- alta o baja densidad,
- químicamente inertes.

Así, la popularidad de estos materiales se debe a la variedad casi ilimitada de propiedades que pueden poseer. La enorme versatilidad de los materiales poliméricos se ve reflejada en el amplio espectro de aplicaciones en las que son protagonistas (Galvin & Genzer 2012). En la Figura 1.3 se puede observar la distribución de cada uno de los destinos para los que son producidos los materiales poliméricos en el territorio argentino (Facultad de Agronomía. Universidad Nacional de Buenos Aires 2010):

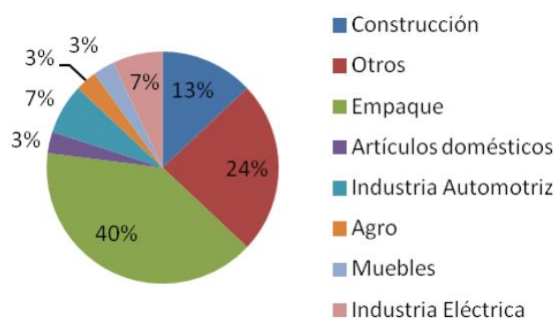


Figura 1.3: Destino de los materiales poliméricos fabricados en Argentina.

Como puede observarse, en nuestro país al igual que en el resto del mundo, las aplicaciones finales de los materiales poliméricos abarcan desde, la

construcción, la industria automotriz, el agro, etc. En la actualidad el empleo en biomedicina está en amplio desarrollo aunque todavía promisorio en nuestro país (Charles 2014; Padeste & Neuhaus 2015).

Según la naturaleza química, pueden encontrarse polímeros inertes (los que no poseen grupos funcionales), polímeros funcionalizados (con grupos funcionales) y polímeros inteligentes, capaces de responder a estímulos. Los primeros pueden utilizarse para algunas aplicaciones, donde la inercia química proporciona una ventaja sustancial, ya que los polímeros son duraderos y estables, resistentes a la corrosión, y muestran baja capacidad para adsorción de agua. Tienen como objetivo principalmente proteger diferentes superficies o actuar como soporte (Padeste & Neuhaus 2015). Los polímeros funcionalizados, en cambio, se aplican donde se requiera el grupo funcional como grupo de anclaje, agente oxidante reductor, etc. Por otra parte, en los polímeros inteligentes se agrega una funcionalidad específica con el objetivo de que responda a un estímulo externo.

Los dos últimos tipos de polímeros pueden interactuar fuertemente con el medio al cual son expuestos y adoptan así funciones especiales, entre las que se pueden mencionar:

- interacciones específicas con moléculas e iones, involucradas en técnicas de purificación y separación,
- propiedades ópticas y eléctricas utilizadas en polímeros para celdas solares, emisores de luz,
- propiedades relevantes para bioaplicaciones como en uniones específicas con proteínas.

Los materiales funcionalizados, obtenidos a partir de la adición de una funcionalidad definida sobre superficies inertes, resultan de gran interés para diversas aplicaciones. Por ejemplo, en la industria de envases podría ser interesante la integración de pequeños elementos de detección que permitirían, activa o pasivamente, monitorear la frescura de los productos envasados. Además, para el estudio de las interacciones con células son de interés las

tecnologías de estructuración y de modelado, ya que permiten alcanzar escalas de longitud necesarias. Estos estudios son de importancia para el diseño funcional de los implantes poliméricos. Otros desarrollos beneficiosos para la construcción de dispositivos bioanalíticos ultrasensibles involucran técnicas de modelado a fin de alcanzar dimensiones del tamaño de proteínas individuales (Padeste & Neuhaus 2015).

En los sistemas poliméricos la combinación de propiedades provenientes de diferentes componentes puede alcanzarse por varios caminos. Podría pensarse que el método más sencillo para la formación de polímeros, especialmente diseñados para aplicaciones particulares, implica la polimerización de monómeros con la funcionalidad deseada. En muchos casos, esta filosofía de diseño es la más eficiente para lograr el producto final. Esto es posible debido al enorme número de monómeros disponible. Además, hoy en día en la industria química se emplean diversos métodos sintéticos que se han desarrollado durante el siglo pasado, los que permiten la incorporación de una variedad de funcionalidades en una sola macromolécula. Sin embargo, para otros casos esto no es posible y el polímero funcionalizado puede obtenerse por combinación de materiales. Cuando los polímeros funcionalizados se obtienen a partir de unidades de construcción de diferente naturaleza, se denominan materiales híbridos. Por otra parte, existe la necesidad de recurrir a reacciones adicionales que otorguen la funcionalidad deseada a un sustrato de interés, como es el caso de la combinación de dos polímeros, la formación de un copolímero tipo cepillo o capa-corazón, o la introducción de un polímero funcionalizado sobre algún sustrato inorgánico. Aparece entonces, la búsqueda de metodologías químicas o físicas capaces de modificar superficies, ya sean orgánicas (otro polímero), o inorgánicas (metales, vidrios, cerámicos, etc.) a fin de incorporar la propiedad deseada. En estos casos, los polímeros funcionales resultan de la integración en dominios de unidades de construcción de naturaleza igual o diferente (orgánico, polimérico, inorgánico, biológico, etc.). El desafío comienza en la selección correcta de dichas unidades de construcción y en la manera en que son unidas, de acuerdo al área de aplicación final. Con ese objetivo, se han estudiado

diversas unidades de construcción que se mencionan con más detalle en la siguiente sección (Briscoe 2014). Por otra parte, se han desarrollado diferentes técnicas de modificación superficial que permiten la incorporación de unidades de construcción sobre un sustrato específico (Niaounakis 2015).

1.3. Nanociencia, nanotecnología y nanomateriales

La formación de polímeros funcionalizados conlleva la búsqueda de adecuadas unidades de construcción para una aplicación en particular, y es vinculada la nanociencia. En términos generales, la nanociencia involucra el estudio de los objetos y sistemas cuyas dimensiones, o al menos dos de ellas, se encuentran entre 1-500 nm (Loos 2015). La nanociencia no es una disciplina como la física, la química, la ingeniería o la biología, sino que incluye a todas ellas (Stuart 2010). Posiblemente, ésta sea la razón por la cual se pueden encontrar numerosas definiciones sobre este vocablo. Los objetos estudiados en dicho rango de dimensiones, las nanoestructuras, poseen dimensiones más grandes que los átomos y las moléculas pequeñas, pero son menores que las estructuras típicas producidas para su uso en microtecnología. Además, las dimensiones de estos sistemas son del orden de las longitudes características que definen las propiedades macroscópicas de los materiales.

Por otra parte, el término nanotecnología también es amplio y puede ser interpretado de muchas formas. De manera general, la nanotecnología se puede considerar como un área que comprende a la ciencia aplicada y la tecnología, basada en el control, manipulación y fabricación de los materiales, cuyas dimensiones se ubican en la nanoescala. La nanotecnología actual es altamente multidisciplinaria e involucra técnicas y conocimientos provenientes de la física aplicada, la ciencia de materiales, la ingeniería química, la bioingeniería y varias subáreas de la química tales como coloides, interfaces y química supramolecular (Ramsden 2014). La nanotecnología se centra en sistemas y materiales, donde sus formas, arquitecturas y componentes exhiben significativamente mejores propiedades biológicas, químicas, electrónicas y físicas, debido a su tamaño en la

nanoescala. La nanotecnología ofrece una plataforma a científicos y profesionales para el análisis de estas propiedades relacionadas con el estudio del control de las estructuras y dispositivos a escala atómica, molecular, y niveles supramoleculares (Bashir & Liu 2015).

A la hora de diseñar y obtener distintos nanomateriales existen dos estrategias experimentales, las cuales se denominan *top-down* (hacia abajo) o *bottom-up* (hacia arriba) (López-Lorente & Valcárcel 2014). En la estrategia *top-down*, los nanocomponentes de interés se fabrican mediante el "corte" o la división de precursores más grandes; mientras que, en la metodología *bottom-up* los componentes de interés se sintetizan a partir de precursores más pequeños. Se conoce que la estrategia *top-down*, actualmente está alcanzando su límite, debido a los problemas relacionados con la difracción de la luz a escala nanométrica, y a su ineficiencia en términos energéticos. En este contexto, la segunda estrategia, *bottom-up*, ofrece mayor versatilidad y permite cumplimentar estos requerimientos tecnológicos de manera más eficiente.

1.3.1. Importancia de la nanoescala

Todos los materiales que vemos a nuestro alrededor, desde un grano de arena hasta las galaxias más amplias, se encuentran formados por átomos. La diferencia entre estos materiales, emerge en el tipo de átomo que lo componen y la forma en que interactúan entre ellos, ya sea a través de enlaces o interacciones químicas. El tamaño y el comportamiento de los átomos que componen un material dado tienen un gran efecto sobre sus propiedades finales. Las propiedades de un material en la escala nanométrica tienden a ser muy diferentes de las propiedades del mismo material masivo. Hay varias razones para los cambios observados en este intervalo de dimensiones. Sin embargo, la principal ventaja de los mismos, radica en que el área superficial de los nanomateriales es mucho mayor, cuando se compara con la misma masa de material en una gran escala, es decir, que poseen una alta relación área/volumen (Loos 2015).

Por lo tanto, los nanomateriales ofrecen propiedades características que se basan en efectos cuánticos y de superficie. Debido a ello, el control de la composición, tamaño, forma y morfología de los nanomateriales es esencial para su desarrollo y aplicación. Dentro de los nanomateriales, los nanobjetos o unidades de construcción pueden clasificarse por su forma en nanopartículas, nanofibras, nanotubos, nanovarillas, nanohilos, entre otros (Ramsden 2014). El crecimiento y el desarrollo de la nanotecnología sintética dependen, en gran medida, de la elección de las unidades de construcción cuantizadas apropiadas y de su relación estructura/propiedad.

1.3.2. Nanopartículas (NPs)

Como se mencionó en el ítem anterior, los nanomateriales poseen características únicas y diferentes del mismo material masivo. Cuando las partículas alcanzan el tamaño nanométrico pueden cambiar sus características tales como su punto de fusión, la constante dieléctrica y las propiedades ópticas. El cambio en las propiedades fundamentales con la variación del tamaño de las partículas, se conoce como "efecto tamaño". Las nanopartículas pueden mostrar una serie de características únicas en sus propiedades morfológicas, estructurales, térmicas, electromagnéticas, ópticas, y mecánicas (Loos 2015).

Con respecto a las propiedades morfológicas, la principal ventaja que presentan las nanopartículas radica en su elevada área superficial específica. Esta particularidad puede modificar su reactividad y sus propiedades de solubilidad. Referido a las propiedades térmicas, puede mencionarse que, como los átomos situados en la superficie de las partículas están influenciados por la escala nanométrica, el punto de fusión de las nanopartículas disminuye en comparación con materiales a gran escala. Esto se debe a que en la nanoescala el movimiento de los átomos tiende a ocurrir a temperaturas más bajas. Por otra parte, las propiedades eléctricas, junto con el tamaño de las nanopartículas, son de gran importancia para mejorar el rendimiento para un gran número de dispositivos electrónicos. Con respecto a las propiedades ópticas de las nanopartículas

esféricas, se conoce que la absorción de la luz depende del diámetro y, por supuesto del tipo de material. A medida que el tamaño de ciertas partículas se aproxima a la nanoescala, la absorción de la luz se desplaza a una longitud de onda específica, diferente de la observada para el mismo material tiene mayor dimensión. En cuanto a las propiedades mecánicas también se modifican. Así, la dureza de los materiales cristalinos generalmente aumenta con la disminución de tamaño y por lo tanto, la resistencia mecánica de las nanopartículas es alta.

Es decir, sobre la base del efecto del tamaño y forma que ofrecen las nanopartículas, las cuales les brindan interesantes propiedades, se puede afirmar que son reconocidas ampliamente como unidades de construcción. Además, sus propiedades características las habilita para una amplia gama de nuevas aplicaciones, exploradas por la nanociencia y la nanotecnología, dentro de las cuáles pueden mencionarse las celdas fotovoltaicas y de combustible, las baterías, la nanocatálisis, los sensores y actuadores, los envases de alimentos, el recubrimiento/protección de superficies y la bionanomedicina (Bashir & Liu 2015).

Sin embargo, aunque se conocen los numerosos beneficios que involucran nanopartículas en las tecnologías, existe una cierta preocupación por los posibles efectos negativos. Principalmente, en las áreas de aplicación en las cuales las nanopartículas pueden llegar a estar en contacto con el cuerpo humano, ya que presentan el fenómeno conocido como efecto de permeación y retención aumentada (EPR). Por ejemplo, el menor tamaño de una partícula reduce la eficiencia de las barreras de penetración de materiales extraños en el cuerpo humano, es decir pueden penetrar mejor en los tejidos, facilitando su movimiento dentro del cuerpo y simulando los procesos de eliminación. De la misma manera, existe una creciente preocupación por el uso de nanomateriales en la industria alimentaria, ya que podría resultar en que las nanopartículas migren y tengan acceso a tejidos en el cuerpo humano, lo que resultaría en la acumulación de contaminantes tóxicos y, por tanto, afectarían la salud humana (Cushen et al. 2012; Trybula & Newberry 2013).

1.3.3. Moléculas dendríticas

La nanoquímica se ha visto revolucionada con la introducción de unidades de construcción cuantizadas bien definidas, resultando en el desarrollo de nuevas estrategias sintéticas. Actualmente, en el contexto de la revolución de la nanotecnología, se está desarrollando una nueva era que traspasa los límites de la complejidad estructural de la materia. Ello involucra el desarrollo del estado dendrítico mencionado en la sección 1.1 de esta Introducción (Inoue 2000; Frauenrath 2005). Dicho estado, puede ser dividido en cinco subclases: polímeros ramificados al azar, polímeros hiperramificados, polímeros dendronizados o *dendrigrraft*, dendrones y dendrímeros. El orden mencionado refleja un aumento en el control estructural relativo, el cual es determinado por la metodología de propagación y por los monómeros ramificados que se emplean en la síntesis de estos compuestos.

Los dendrímeros son considerados como una nueva clase de polímeros que poseen una serie de propiedades únicas y muy interesantes, que los diferencia de los polímeros clásicos, siendo estructuras bien definidas, con un alto grado de uniformidad molecular y además poseen una superficie con una elevada funcionalidad. Su gran versatilidad radica en la facilidad con la que se pueden diseñar y modificar las partes que los componen, variando sus propiedades fisicoquímicas. Así, se puede diseñar un dendrímero en función de la aplicación deseada. Cabe destacar que, con sus poco más de treinta años de vida, los dendrímeros han recibido gran atención por parte de los investigadores. En la actualidad hay más de 100 familias reportadas de dendrímeros, siendo las más estudiadas las poliamidoaminas (PAMAM) de Tomalia (Tomalia et al. 1984), las polietilenimina (PEI) de Meijer (De Brabander-van Den Berg & Meijer 1993) y los polibenciléteres de Fréchet (Hawker & Frechet 1990), presentadas en la Figura 1.4. Cabe destacar que estos dendrímeros son provistos comercialmente.

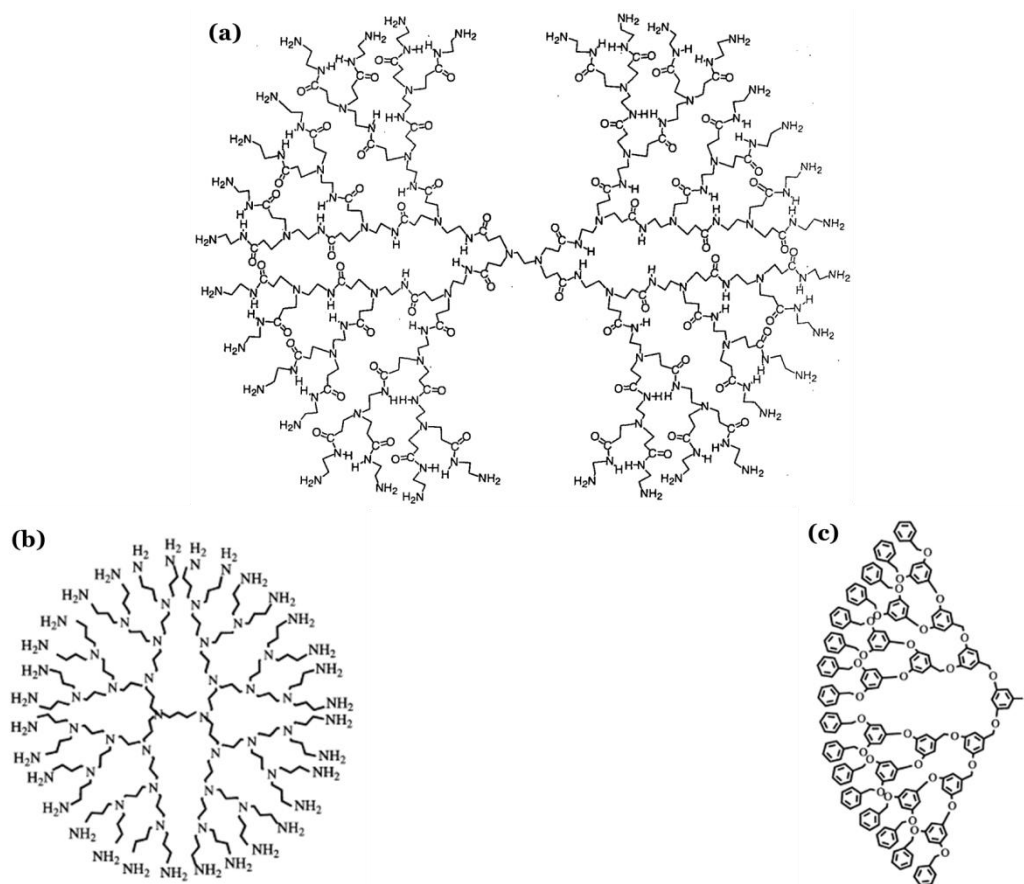


Figura 1.4: Dendrímeros más comunes a) PAMAM, b) PEI y c) polibenciléteres.

La arquitectura de un dendrímero consiste en tres componentes básicos: el corazón, el interior y la periferia/superficie (véase Figura 1.5 a). El corazón está ubicado en el centro, y está compuesto por una unidad que puede ser multifuncional (en color rosa en la Figura 1.5 a). La segunda componente está formada por capas concéntricas compuestas por las unidades repetitivas de monómeros ramificados y cada capa se denomina generación. Es decir, que el interior consiste en monómeros que tienen una funcionalidad de ramificación. Por último, en la superficie o periferia se ubican los grupos funcionales terminales, (en color rojo en la Figura 1.5 a). Los dendrones (Figura 1.5 b), pueden ser considerados como las grandes unidades que componen al dendrímero, es decir las porciones de ramificación que se unen al corazón en forma radial (resaltado en celeste en la Figura 1.5 a). Cuando existen como una

molécula independiente, los dendrones poseen un punto focal (color azul en la Figura 1.5 b). El tamaño del dendrón y del dendrímero depende del número de capas de monómero, es decir de la denominada generación. La preparación cuidadosa de la unidad de ramificación hace que sea posible controlar la reacción de formación.

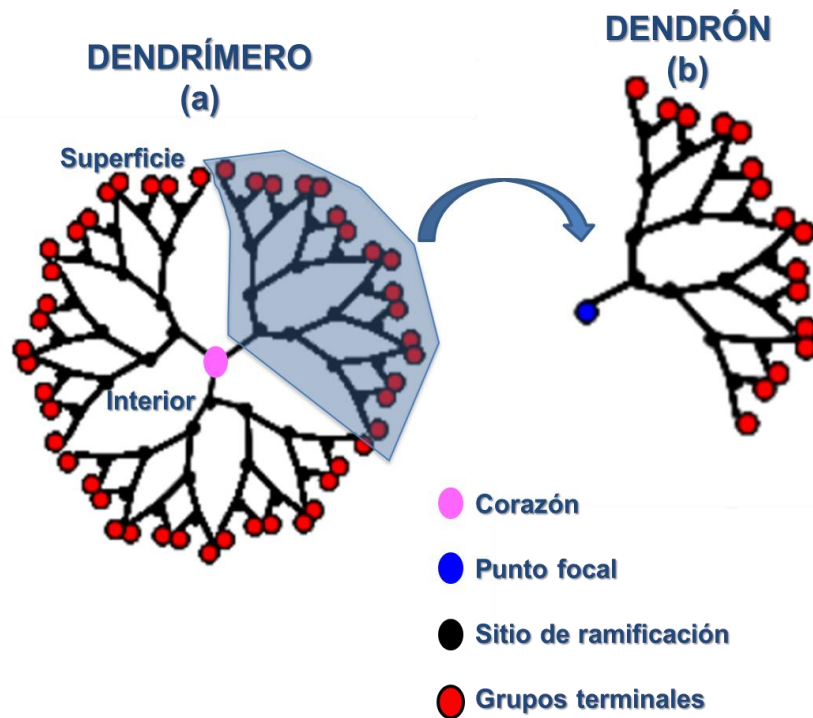


Figura 1.5: Representación esquemática de un dendrímero (a) y un dendrón (b).

Tanto los dendrímeros como los dendrones, considerados como dispositivos en la nanoescala, pueden ser utilizados como unidades de construcción, donde cada componente individual (corazón, interior y periferia) cumple una función específica. Las aplicaciones de dendrímeros y dendrones son muy variadas destacándose, entre otros, su uso en catálisis, aplicaciones biomédicas, liberación controlada de fármacos, biosensores, luminiscencia, fotónica, dispositivos colectores de luz, diodos emisores de luz y celdas solares (Inoue 2000; Frauenrath 2005).

1.3.4. Polímeros dendronizados

Una de las clases más interesantes de arquitecturas dendríticas son los polímeros dendronizados. La búsqueda de macromoléculas con estructuras definidas y de mayor tamaño ha dado lugar a la extensión del concepto dendrítico a polímeros dendronizados. Los polímeros dendronizados resultan de la unión de dendrones (como unidades de construcción) a una cadena polimérica lineal, tal como se puede observar en la Figura 1.6.

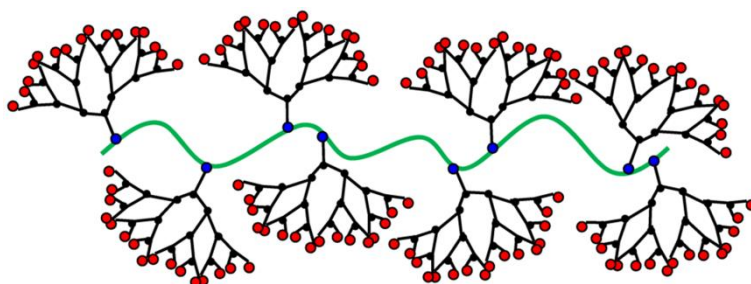


Figura 1.6: Representación esquemática de un polímero dendronizado.

Los polímeros dendronizados han presentado importantes ventajas ya que, no sólo se combinan las propiedades de los dos tipos de moléculas, sino que además se han definido algunas particulares. A nivel molecular, la característica principal que poseen está dada por la enorme cantidad y variedad de grupos funcionales que se pueden confinar en una distribución espacial pequeña, abriendo un amplio abanico de aplicaciones. En el caso de los polímeros dendronizados, el efecto de "multifuncionalidad" se ve incrementado por la confinación de un gran número de estructuras dendríticas unidas al esqueleto polimérico. Entre varios aspectos, esto tiene una influencia directa sobre la formación de microentornos y cavidades internas, que en el caso de los polímeros dendronizados, se extiende a lo largo de toda la estructura polimérica (Frauenrath 2005).

1.4. Modificación de superficies

En numerosos casos el uso y las aplicaciones resultantes de un material dependen de las propiedades superficiales. La habilidad de un material para interactuar con otros materiales depende de varios factores, entre los cuales se puede mencionar, la química superficial, la naturaleza (hidrofílica/hidrofóbica), la morfología y mojabilidad (Rose 2015). Como se ha mencionado anteriormente, la incorporación de diversos grupos funcionales sobre la superficie de un material permite alterar y mejorar sus propiedades. En este sentido, la modificación de superficies puede llevarse a cabo a partir de materiales inorgánicos y orgánicos, de acuerdo a la propiedad que se desee alcanzar. Es importante la selección adecuada de las unidades de construcción, ya que de sus propiedades dependerá la aplicación final. Por lo general, la modificación superficial utilizando unidades de construcción de origen inorgánico, se realiza normalmente con el objetivo de otorgar una especie de refuerzo mecánico al sustrato o modificar ciertas propiedades, como barrera a los gases para prolongar su vida útil. En cambio, cuando los sustratos se modifican con materiales orgánicos, se desea conferir propiedades como por ejemplo la mojabilidad, o incluir un grupo funcional que actúe como sitio de anclaje para alguna molécula en particular, tal como un fármaco, una proteína, etc.

La superficie de los materiales, ya sean orgánicos u inorgánicos, puede ser modificada por diferentes métodos que pueden dividirse en dos grandes grupos: modificación física o química (Mark et al. 2013). El tipo de técnica que se escoja para la modificación de la superficie, dependerá básicamente del sustrato a modificar y del componente que se desee añadir. La incorporación de grupos funcionales puede incluir varias reacciones, entre las que se pueden mencionar oxidación, aminación, nitración y halogenación (Oshida 2013).

Dentro de los métodos de modificación física, se incluyen tratamientos que no involucran unión covalente, como por ejemplo, formación de revestimientos, impresión y moldeo (Niaounakis 2015; Holmes & Tabrizian 2015).

Otra metodología incluye la formación de multicapas. Por ejemplo sobre un sustrato determinado pueden aplicarse diversas capas de polímeros con funcionalidades específicas mediante pulverización, *coating* o *dip-coating*. Los recubrimientos poliméricos, a su vez, pueden ser combinados con capas de materiales no poliméricos aplicadas desde soluciones o suspensiones del material recubierto, de acuerdo a la aplicación final del material que se busque.

Las metodologías de impresión, moldeo y serigrafía son tecnologías bien establecidas comercialmente utilizadas para obtener estructuras en capas depositadas. Se emplean estas tecnologías para las celdas poliméricas solares y polímeros aplicados en electrónica o envasado. Además, por técnicas de micromoldeo pueden obtenerse estructuras definidas sobre sustratos de polímeros, en los que se requiere tecnologías de alta precisión. La gran desventaja de esto tipo de técnicas es su alto costo.

Dentro de las técnicas de modificación química, se destacan las que involucran la incorporación de unidades de construcción mediante la formación de enlace covalente, por ejemplo, el tratamiento mediante técnicas de irradiación, gas plasma, tratamiento corona y reacciones de injerto (Niaounakis 2015; Holmes & Tabrizian 2015).

El tratamiento mediante gas plasma genera especies reactivas de alta energía que se unen a la superficie del sustrato. Esto puede llevarse a cabo en presencia de algún gas inerte o un gas reactivo como aire, argón, oxígeno o amoníaco y produce la incorporación de grupos -CHO, -COOH o -NH₂, respectivamente. Esta técnica ha sido utilizada para modificar las propiedades superficiales de polímeros sin alterar sus propiedades en masa. Además, pueden modificarse las propiedades superficiales específicas, tales como hidrofobicidad, estructura química y rugosidad, con la desventaja de que la modificación no es permanente.

El tratamiento corona es una técnica de modificación de superficies que se realiza a bajas temperaturas, utilizando un plasma de descarga corona para otorgar cargas en las propiedades de una superficie. Ello permite aumentar la

energía de superficie a fin de mejorar la impresión de películas de polímeros. Por ejemplo, mediante esta técnica pueden aplicarse directamente tintas, que son típicamente difíciles de aplicar como aquellas en base de agua.

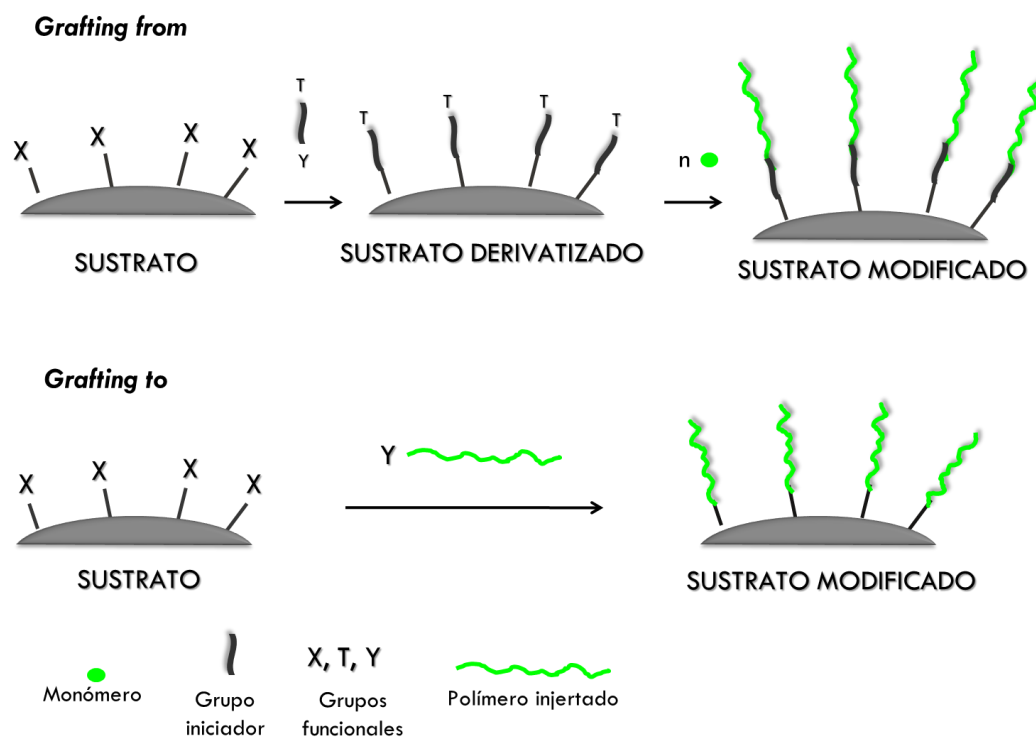
Por otra parte, dentro de los tratamientos químicos se destacan las reacciones de injerto, las que permiten la formación de polímeros sobre un sustrato determinado, con el objetivo de introducirle alguna propiedad específica. La polimerización por injerto puede ocurrir mediante un mecanismo de polimerización radicalaria (Galvin & Genzer 2012). A continuación, se describe el marco teórico de este tipo de reacciones, ya que fueron las seleccionadas para realizar la modificación de superficies en esta Tesis Doctoral.

1.4.1. Reacciones de injerto

Las reacciones de injerto, también denominadas en inglés *grafting*, involucran una metodología que presenta numerosas ventajas con respecto a otras técnicas de modificación superficial. En esta técnica, la funcionalización de la superficie se lleva a cabo gracias a la introducción de monómeros que contienen grupos funcionales de interés. Es ideal para el injerto controlado y preciso de cadenas poliméricas, sin afectar las propiedades en masa del sustrato. Adicionalmente, la unión covalente de estas cadenas a la matriz polimérica, asegura una gran estabilidad a lo largo del tiempo, a diferencia de las técnicas físicas de funcionalización convencionales (Fink 2013).

Para llevar a cabo un injerto existen dos rutas posibles, denominadas *grafting from* y *grafting to*. En el primer caso, primero se modifica el sustrato con un grupo iniciador de polimerización y posteriormente, se hace crecer la cadena del polímero a injertar desde la superficie del sustrato previamente activada, Esquema 1.1 a. En cambio, en el *grafting to*, las cadenas de polímero que se desean injertar se hacen crecer previamente, y luego son unidas covalentemente al sustrato a modificar, Esquema 1.1 b. La selección de la ruta sintética a seguir depende de la aplicación que se desee dar al material final.

Utilizando la primera ruta se producen injertos más densos y las cadenas del polímero tienen mayor polidispersidad.

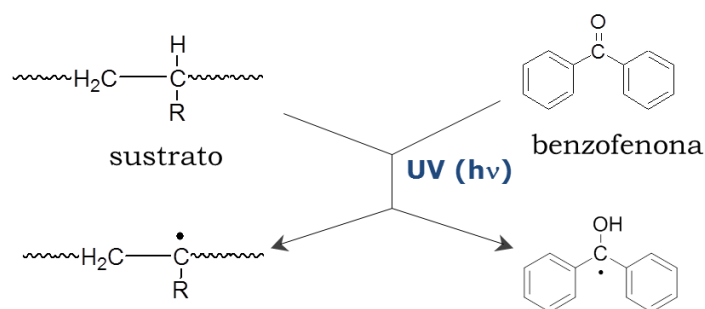


Esquema 1.1: Representación de las técnicas de injerto de polímeros sobre un sustrato mediante *grafting from* (a) y *grafting to* (b).

A su vez, este tipo de reacciones de injerto, pueden subdividirse en dos grandes áreas de acuerdo al mecanismo involucrado, polimerización por injerto al azar o controladas. Las polimerizaciones al azar se pueden clasificar de acuerdo a su proceso de iniciación, como reacciones de fotoinjerto o reacciones térmicas.

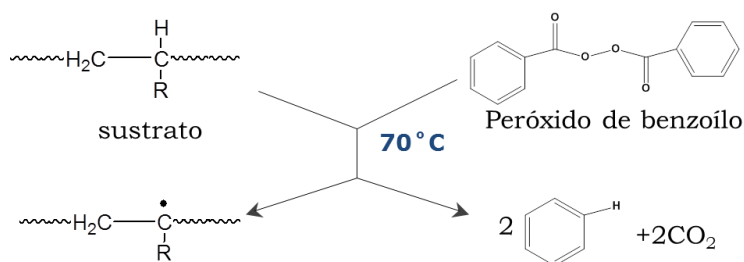
En las reacciones de fotoinjerto, la fuente de energía es la luz UV, donde la energía asociada es comparable a la de las uniones químicas moleculares. Debido a esto, la radiación UV mantiene las propiedades de los monómeros a injertar. Mientras que, las técnicas que involucran el uso de radiaciones ionizantes usualmente causan una excesiva fragmentación de las moléculas del

monómero. Se encuentra muy extendido el uso de fotoiniciadores, los cuales son moléculas orgánicas con grupos cromóforos capaces de absorber energía durante la irradiación UV y pasar así a un estado excitado. Esta energía de excitación adquirida por la molécula puede ser disipada creando un sitio activo en el sustrato polimérico para iniciar así, la reacción de injerto superficial. Uno de los iniciadores más utilizados en las reacciones de fotoinjerto es la benzofenona (BF). Cuando la molécula de BF es irradiada con luz UV, es excitada a un estado singlete que espontáneamente deriva a un estado triplete, el que es capaz de abstraer un átomo de hidrógeno del sustrato y consecuentemente generar en la superficie, radicales libres que inician la reacción de copolimerización Esquema 1.2.



Esquema 1.2: Etapa de iniciación de una polimerización de fotoinjerto que emplea como iniciador la benzofenona.

Por otra parte, las reacciones térmicas de injerto se realizan a temperaturas elevadas. El injerto en este caso, se lleva a cabo a través de un iniciador que sufre una ruptura homolítica a una temperatura específica, dando lugar a la formación de un radical libre capaz de iniciar la reacción de copolimerización. Los iniciadores térmicos más conocidos son peróxido de benzoílo y azoisobutilonitrilo, Esquema 1.3.



Esquema 1.3: Etapa de iniciación para una polimerización de injerto térmica que emplea peróxido de benzoílo como iniciador.

La principal desventaja de las dos técnicas mencionadas es que no se logra un control estricto de la cadena injertada, ya que existe la posibilidad de que se generen entrecruzamientos entre las cadenas que van creciendo, o que no todas sean del mismo tamaño, es decir que poseen gran polidispersidad. Cabe recordar, que la dispersión o la polidispersidad indica el grado de amplitud de una campana gaussiana que representa los pesos moleculares de un polímero. Esta se calcula mediante la división del peso molar promedio en masa (M_w) con respecto al peso molar promedio en número (M_n).

Si bien las técnicas de polimerización radicalaria convencionales (RP por sus siglas en inglés) que se mencionaron previamente son empleadas para la producción anual de 100 millones de toneladas de polímeros, con miles de diferentes composiciones, el control de la arquitectura en estos polímeros es limitado. De esta manera, a partir de la necesidad de un mecanismo controlado surgieron las técnicas de polimerización radicalarias controladas que se describen a continuación.

1.4.2. Técnicas de polimerización radicalarias controladas

Por mucho tiempo el control de la arquitectura molecular mediante RP fue considerado imposible en un nivel similar al de otros sistemas iónicos vivos, porque dos radicales siempre reaccionan muy rápido, ya que poseen velocidad de difusión controlada. El surgimiento de la polimerización radicalaria

controlada (CRP por sus siglas en inglés) abrió nuevas vías sintéticas para varios materiales con precisión en el control de la arquitectura molecular (Jin Wang & Matyjaszewski 1995; Matyjaszewski 2015). Este tipo de técnicas de polimerización eran conocidas como polimerizaciones radicalarias "vivientes". Sin embargo, desde hace un tiempo la Unión internacional de química pura y aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) recomienda el nombre de polimerización radicalaria "reversible-desactivación" (RDRP por sus siglas en inglés) o polimerización radicalaria controlada "reversible-desactivación" (CRDRP por sus siglas en inglés) (Matyjaszewski 2012).

Cuando el concepto de equilibrio dinámico se introdujo a la polimerización radicalaria, revolucionó este campo, dando acceso a polímeros de peso molecular controlado con precisión y baja dispersión ($M_w/M_n < 1,1$), con un manejo controlado en términos de la topología y arquitectura de la cadena (estrellas, ciclos, peines, cepillos, redes regulares), composición (bloque, injerto, copolímeros de gradiente) y funcionalidad diversa. Bajo condiciones adecuadas, la proporción de las cadenas terminadas puede ser suficientemente pequeña (típicamente entre 1 y 10% en moles) entonces las etapas de terminación no interfieren en la arquitectura del producto final.

En los últimos años se han utilizado polimerizaciones radicalarias controladas tales como: Polimerización Radicalaria por Transferencia de Átomo (ATRP por sus siglas en inglés) (Huang et al. 2007; Zampano et al. 2009; Wang et al. 2011), Polimerización Mediada por Nitróxido (NMP por sus siglas en inglés) (Gromadzki et al. 2010) y Polimerización por Transferencia de Cadena Reversible de Adición-Fragmentación (RAFT por sus siglas en inglés) (Roy et al. 2005). Tanto la ATRP como la RAFT, son métodos basados en una rápida evolución de un equilibrio dinámico entre especies activas y durmientes (desactivadas). Además, para alcanzar una polimerización radicalaria controlada eficiente deben tenerse en cuenta los siguientes criterios: 1) Una iniciación rápida comparada con la propagación, ya que es necesario que todas las cadenas sean creadas y crezcan simultáneamente; 2) La concentración de los radicales propagantes debe ser suficientemente baja como para disminuir sustancialmente los eventos de

terminación al tiempo que se permite el crecimiento de las cadenas y 3) una velocidad rápida de intercambio entre las especies activas y durmientes, de tal forma que la mayoría de las cadenas en crecimiento estén en el estado durmiente y solo una pequeña fracción presente radicales activos como grupos terminales en la cadena. Sin lugar a dudas, la ATRP es una de las técnicas de polimerización más eficientes que ha sido empleada para la modificación superficial controlada y ha sido de particular interés para llevar a cabo el presente estudio.

CAPÍTULO 2.

POLIMERIZACIÓN RADICALARIA POR TRANSFERENCIA DE ÁTOMO (ATRP)

2.1. Mecanismo y empleo de la ATRP.

La polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP) es un método eficiente para la formación de enlaces carbono-carbono en síntesis orgánica de polímeros, y presenta importantes beneficios frente a otras metodologías de polimerización radicalarias. Es una técnica robusta para controlar de manera uniforme y con precisión la composición química y la arquitectura de los polímeros, así como el crecimiento uniforme de todas sus cadenas del mismo, Figura 2.1. La primera ATRP fue realizada por Krystof Matyjaszewski, para la obtención de poliestireno en presencia de complejos de metales de transición (Jin-shan Wang & Matyjaszewski 1995) y posteriormente cientos de publicaciones fueron reportadas.

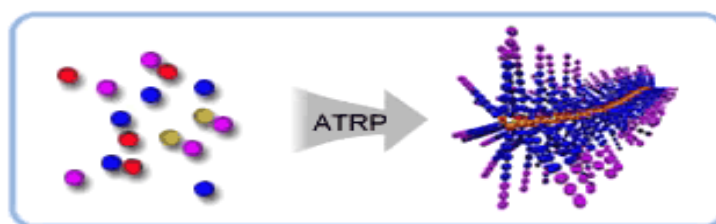


Figura 2.1: Representación esquemática de la polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP).

En la Figura 2.2 se presenta el mecanismo estándar de una ATRP. El proceso corresponde a un sistema de multicomponentes: el haluro iniciador, el catalizador de metal de transición, y el ligando. El mecanismo de la ATRP es controlado por un equilibrio entre los radicales que se propagan y las especies

latentes, predominando las formas de haluros de alquilo (R-X) que inician las especies macromoleculares. Las especies se generan a través de un proceso redox reversible catalizado por un complejo de un metal de transición $Mt^{n+1}/Y/Ligando$ (Mt^n representa la especie de un metal de transición con estado de oxidación n y L es un ligando, las cargas de las especies iónicas y contraiones son omitidas), el cual sufre una transferencia de un electrón con una abstracción simultánea del halógeno desde las especies desactivadas. Las especies latentes reaccionan periódicamente con velocidad constante de desactivación (k_{desact}) con los metales de complejos de transición en sus bajos estados de oxidación, $Mt^n/Y/Ligando$, actuando como activadores para producir radicales en crecimiento intermitente (R^\bullet) y desactivadores, complejos de metales de transición en su estado de oxidación más alto ($X-Mt^{n+1}/L$). La propagación ocurre por la adición rápida del monómero (M) a las especies radicalarias, a una velocidad constante k_p , en una manera similar a la polimerización radicalaria convencional. El crecimiento de cadena continúa hasta que el radical propagante terminal (R^\bullet) reduce las especies oxidadas metálicas. El agente desactivador reacciona con el radical que se propaga en la reacción inversa (k_{desact}) para volver a formar la especie latente y el activador (Jin Wang & Matyjaszewski 1995).

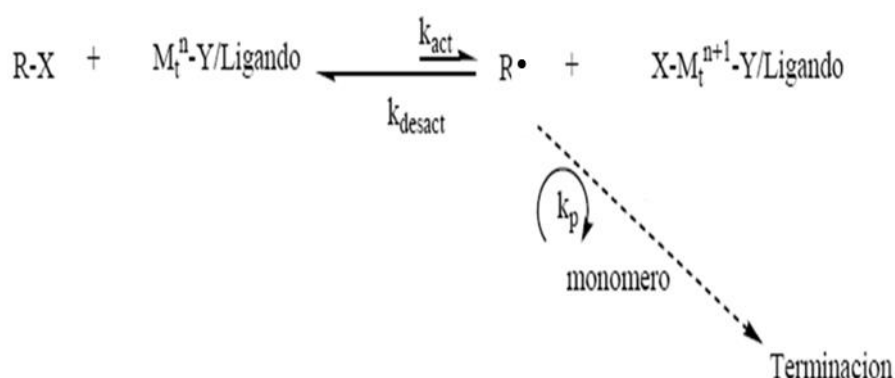


Figura 2.2: Equilibrio presente en el mecanismo de la ATRP.

El complejo metálico oxidado ($X-Mt^{n+1}/L$) actúa como un radical persistente, reduciendo efectivamente la concentración estacionaria de los

radicales en crecimiento, minimizando los eventos de terminación a través del tiempo de vida corto de los radicales propagadores. La metodología ATRP requiere una iniciación rápida y una desactivación reversible de las especies activas, para permitir el crecimiento homogéneo y uniforme a través del sistema de reacción y por consiguiente, la obtención de distribuciones de tamaños moleculares pequeñas.

La ATRP es un proceso versátil para muchos monómeros tales como estirenos, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, acrilonitrilo, y otros que ya han sido polimerizados con éxito, Figura 2.3. Esta metodología es tolerante a muchos grupos funcionales polares. Se han polimerizado monómeros que incluyen grupos hidroxilo y amino. Si bien algunos grupos pueden interferir con el sistema catalizador, como por ejemplo los grupos ácido, estos pueden ser protegidos y desprotegidos después que el proceso de polimerización ocurre.

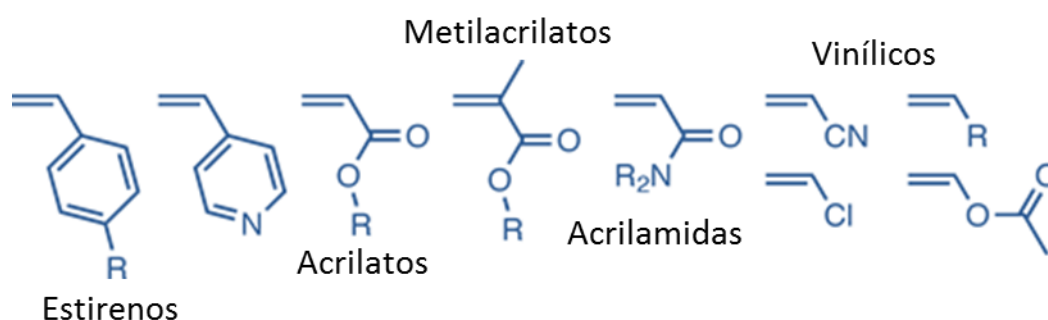


Figura 2.3: Tipos de monómeros polimerizados vía ATRP.

Los iniciadores que se utilizan son halogenuros de alquilo (RX), ya sea de bajo o alto peso molecular. Para crear el punto iniciador se parte de grupos funcionales tales como alcoholes, ésteres, epóxidos y otros. Alternativamente, los halógenos unidos al extremo de la cadena pueden ser desplazados por nucleófilos funcionales. Para crear polímeros hiperramificados o polímeros estrellas suelen utilizarse iniciadores multifuncionales.

Además, el proceso catalítico de ATRP puede ser mediado por muchos complejos de metales de transición, activación redox, siendo $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}$ y $\text{X-Cu}^{\text{II}}/\text{L}$ uno de los sistemas catalíticos más ampliamente utilizados en este tipo de reacciones. Sin embargo, también pueden emplearse otros metales tales como Ru, Fe, Mo, Os, etc. Como ligando acomplejante se utilizan comúnmente 2,2-bipiridina, PMDETA (1,1,4,7,7) pentametildietilentriamina), o Me_6TREN (tris [2-(dimetilamino) etil] amina). La selección del ligando óptimo depende del monómero, el peso molecular que se busca y las condiciones de reacción. Parámetros tales como la solubilidad, estabilidad del complejo metálico, potencial redox y afinidad hacia haluros también deben ser considerados.

Por otra parte, la velocidad de una reacción de ATRP depende de la constante de velocidad de propagación, de la concentración de monómeros involucrados y del aumento de la cantidad de radicales. La concentración de radicales depende de la constante de equilibrio de ATRP y de la concentración de especies latentes, activadores y desactivadores. Además, la estructura del ligando y monómero/especies latentes como también las condiciones de reacción pueden influenciar en los valores de las constantes de velocidad, K_{act} y K_{desact} .

Mediante la ATRP, pueden sintetizarse polímeros y copolímeros con composición específica, arquitectura molecular controlada, M_w predeterminado y estrecho M_w/M_n . Las topologías de cadena incluyen copolímeros estadísticos, de gradiente y segmentados (bloques o injertados) y para cada uno de estos casos la arquitectura de las cadenas puede ser variada de manera controlada, incluyendo peines, cepillos, estrellas multibrazos y macromoléculas dendríticas con control en el grado de ramificación (véase Figura 2.4) (Coessens & Matyjaszewski 2010).

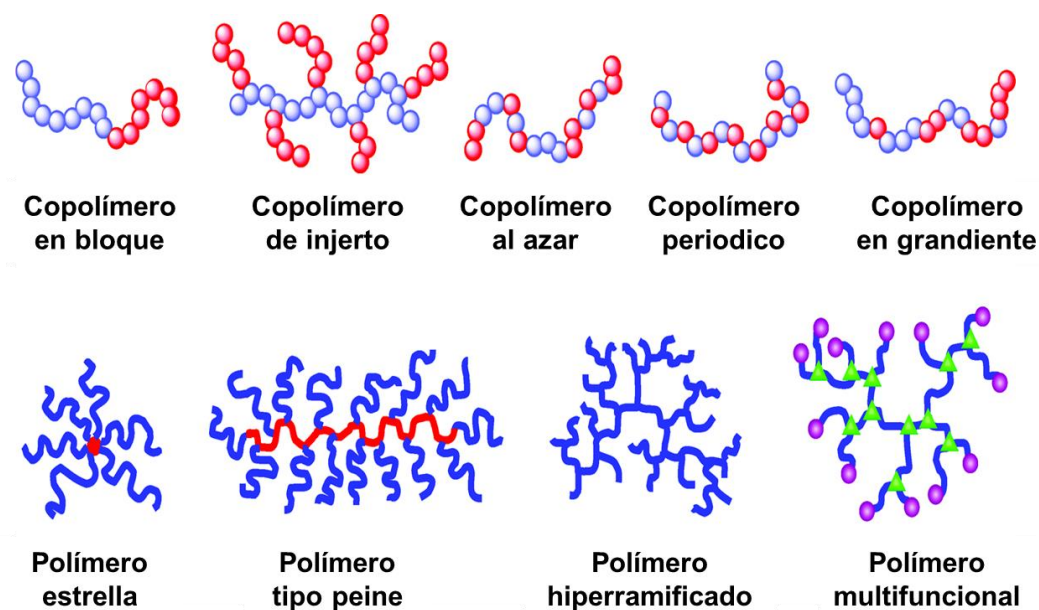


Figura 2.4: Tipos de arquitecturas de polímeros que pueden obtenerse vía ATRP (Coessens & Matyjaszewski 2010).

Los copolímeros en bloques o segmentos obtenidos vía ATRP poseen varias aplicaciones posibles, incluyendo adhesivos, dispersantes, tensioactivos, elastómeros termoplásticos, entre otros. Dichas aplicaciones dependen de la morfología, del tamaño, y las propiedades de los polímeros que forman cada segmento (temperatura de transición vítrea, solubilidad, resistencia mecánica, energía superficial, etc.). Un ejemplo clásico involucra un copolímero dibloque formado por un segmento hidrofílico con grupos amino en el segundo bloque. En soluciones acuosas básicas, el copolímero forma micelas; pero bajo acidificación, los grupos amino están protonados y se vuelven solubles en agua, dando como resultado la disociación de los agregados. Estos tipos de copolímeros en bloque con segmentos sensibles, ya sea al pH, la luz o la temperatura, es estudiado intensamente ya que poseen potenciales aplicaciones como sistemas de liberación controlada de fármacos (Braunecker & Matyjaszewski 2007).

Por otra parte, los polímeros densamente injertados asemejan estructuras tipo peines o cepillos. Si las cadenas pendientes son cortas y suaves (por ejemplo, poli (acrilato de *n*-butilo) con un peso molecular inferior a 10.000 uma),

entonces el peine posee propiedades como materiales extrablandos, tales como hidrogeles. Sin embargo, después de evaporar el agua, las cadenas del cepillo se vuelven rígidas y frágiles, en contraste con el hidrogel, aun así no pueden endurecerse porque se "diluyen" a través de sus cadenas laterales covalentemente unidas, que actúan como diluyentes internos. En el caso de este tipo de polímeros, sus aplicaciones van desde suministros médicos para productos cosméticos, a los envases de piezas mecánicas delicadas.

Algo interesante de destacar es que los haluros de alquilo necesarios para producir la etapa de iniciación de la ATRP, se pueden unir a diferentes estructuras complejas, tales como productos naturales, partículas orgánicas o inorgánicas, y a diversas superficies. Por lo tanto, mediante la ATRP se pueden obtener materiales tales como materiales híbridos, nanocompuestos, bioconjugados, macromoléculas funcionales y materiales biodegradables (Matyjaszewski 2012).

2.2. Ventajas de la ATRP en comparación con la polimerización radicalaria convencional

La polimerización radicalaria convencional es una polimerización en cadena que rápidamente produce polímeros de alto Mw de la siguiente manera, (Figura 2.4): el iniciador (In-In) genera radicales lentamente (In^*), los cuales reaccionan con los monómeros (M) formando la primera especie en crecimiento (P_n^*). La etapa de propagación, cuya constante de velocidad es k_p , suele ser bastante rápida, mucho más rápida que las etapas de iniciación y terminación. La concentración de radicales estables, calculadas mediante el balance de las velocidades de iniciación (k_i) y terminación (k_t), son muy bajas, del orden de ppb o ppm, debido a que los radicales terminan a velocidad de difusión controlada. El radical que se propaga reacciona con un monómero cada 1 ms y la cadena termina luego de aproximadamente 1 s. Durante la polimerización, el porcentaje de conversión de monómero a polímero aumenta con el tiempo de reacción,

pero el Mw del polímero no se incrementa. El resultado es un polímero de alto Mw pero con alta polidispersidad.

En resumen, con la técnica de polimerización de radicales no controlada resulta imposible obtener polímeros bien definidos. Esto se debe a que el tiempo de vida de la propagación de cadena es tan corto que la funcionalización de materiales, síntesis de copolímeros en bloque, o polímeros con arquitectura controlada, no es una opción (Coessens & Matyjaszewski 2010).

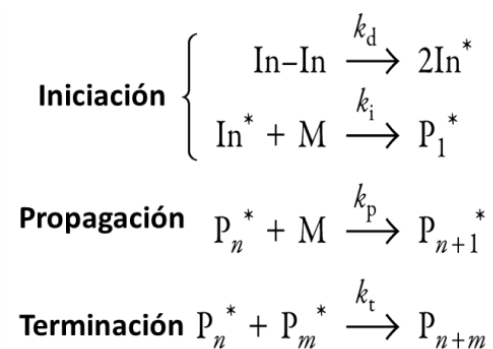


Figura 2.4: Mecanismo de polimerización radicalaria convencional.

En contraste, en la ATRP los radicales se encuentran latentes y enmascarados en las especies inactivas. El iniciador, que es un halogenuro de alquilo, forma el radical de propagación mediante su interacción con el sistema catalítico, produciendo una transición redox. El radical rápidamente es desactivado por el complejo metálico en su mayor estado de oxidación originando la cadena latente. El sistema catalítico que ha presentado mayor eficiencia es un complejo de cobre con ligandos nitrogenados, tal como se presenta en la Figura 2.5, ya que en estos casos el equilibrio entre las especies latentes y crecientes se encuentra desplazado hacia los reactivos.

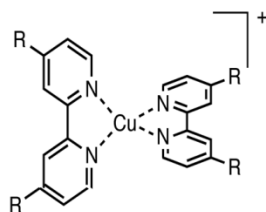


Figura 2.5: Sistema catalítico empleado en la ATRP.

En este caso, todas las cadenas del polímero pueden crecer al mismo tiempo, por lo cual pueden obtenerse polímeros de M_w altos con baja dispersidad. Los estudios cinéticos demuestran que un aumento del M_w en función de la conversión de monómeros a polímeros, como consecuencia de un mecanismo controlado. Además, si se agrega un segundo monómero puede reactivarse el crecimiento de cadenas logrando copolímeros en bloque. Es decir, que la ATRP abre la posibilidad de un control preciso de la arquitectura molecular (composición, topología, y funcionalidad), que conduce a diferentes materiales con aplicaciones interesantes.

2.3. Ventajas de la ATRP frente a otras técnicas de polimerización controladas

Una de las principales ventajas de la ATRP radica en la tolerancia a diferentes grupos funcionales; es decir, existe una amplia gama de monómeros que pueden polimerizarse. Además, la polimerización se puede llevar a cabo en presencia solo de agua o en medios acuosos, bifásicos u homogéneos (Coessens & Matyjaszewski 2010).

En cambio, mediante polimerización aniónica fueron producidos por primera vez polímeros bien definidos. En este tipo de polimerización, las cadenas se inician instantáneamente y crecen simultáneamente, mientras que se encuentran ausentes reacciones de ruptura de cadenas tales como, la

terminación y la transferencia. Se logra de esta manera, la obtención de polímeros uniformes de Mw controlado y dispersidad estrecha. La composición, topología y funcionalidad de las cadenas del polímero pueden ser diseñadas y controladas con precisión. Sin embargo, es limitada la gama de los monómeros que se pueden polimerizar y muchas veces es imposible formar copolímeros dada la diferencia de reactividad de monómeros. Algunos inconvenientes de estos procesos iónicos incluyen su sensibilidad a la humedad, al dióxido de carbono, trazas de ácido o base, y las impurezas.

OBJETIVOS GENERALES Y ESPECÍFICOS

En la actualidad, el principal desafío para la ciencia de los polímeros es el desarrollo de nuevos materiales capaces de cumplir funciones específicas. Los materiales funcionalizados poseen aplicaciones en diversas áreas de la ciencia y la tecnología, como consecuencia de la relación entre la estructura y las propiedades que presentan. En este sentido, los materiales híbridos permiten satisfacer necesidades particulares con vistas a nuevas aplicaciones, a la vez que se benefician de un enfoque multi e interdisciplinario.

Como se ha detallado previamente, los materiales ramificados en general presentan un amplio rango de propiedades interesantes. Estos, son diseñados a través de una adecuada selección de la estructura principal y de las cadenas laterales. Las propiedades de este tipo de materiales dependen de una variedad de parámetros moleculares, incluyendo el grado de polimerización, la densidad de injerto, la topología de la cadena principal y la composición química. El número y el tipo de grupo funcional presente en el material ramificado, es esencial para controlar propiedades tales como solubilidad, compatibilidad, reactividad, adhesión a varias superficies, autoensamblado, reconocimiento químico, como así también sus propiedades electroquímicas y de luminiscencia, u otras que surgen de la modificación química. En otras palabras, el número y el tipo de grupos funcionales permiten manejar sus propiedades y, a su vez, provee de una poderosa herramienta para planificar una gran variedad de aplicaciones. Hoy en día pueden obtenerse materiales ramificados mediante metodologías de modificación de superficies, dentro de las cuales se encuentran polimerizaciones tradicionales al azar y técnicas controladas.

Este trabajo de Tesis Doctoral se desarrolló en este contexto, frente a la necesidad de encontrar alternativas sintéticas viables, que conduzcan a la formación de materiales poliméricos híbridos con una funcionalidad específica, de manera controlada.

El **objetivo general** de este trabajo consistió en obtener materiales híbridos con funcionalidad específica, involucrando la preparación de polímeros multiramificados con control de la densidad de ramificación, el grado de polimerización, el largo y la funcionalidad de las cadenas pendientes mediante ATRP. A fin de cumplir con este objetivo se plantearon los siguientes **objetivos específicos**:

- Diseñar una estrategia de modificación superficial de películas plásticas de manera controlada, a fin de lograr una unión covalente de compuestos orgánicos específicos que impartan un sitio de anclaje para el desarrollo de envases activos. Este objetivo específico se investigó principalmente en la Parte 2.
- Planificar una metodología para la modificación de superficies esféricas, nanopartículas inorgánicas, que produzcan un injerto de manera controlada de diferentes polímeros, a fin de realizar un estudio de su estabilidad, otorgarles una funcionalidad y propiedad específica para poder ser aplicadas. Dicho objetivo se estudió particularmente en la Parte 3.
- Utilizar los materiales híbridos obtenidos como unidades de construcción en el desarrollo de una metodología que conduzca a la nanoestructuración de superficies planas, para la síntesis de materiales superhidrofóbicos. Este objetivo se abordó en la Parte 4.
- Estudiar la relación estructura/propiedad en cada sistema desarrollado.

El desarrollo de esta Tesis involucró un trabajo interdisciplinario, donde se conjugan distintas áreas de la ciencia, como la química (química orgánica tradicional, dendrítica, la físicoquímica de superficies e interfaces), la física y la microbiología. Se ha enfatizado el abordaje interdisciplinario de los sistemas estudiados, lo cual se refleja en las estrategias sintéticas y las técnicas de caracterización empleadas.

Con este trabajo se espera contribuir a la obtención de nuevos materiales híbridos de manera controlada, con un diseño estructural que permita demostrar que sus propiedades son una consecuencia de la selección estratégica de las unidades de construcción y de las ventajas que estas ofrecen al material resultante.

REFERENCIAS

- Bashir, S. & Liu, J., 2015. Nanomaterials and Their Application. In *Advanced Nanomaterials and their Applications in Renewable Energy*. Elsevier Inc., New York, pp. 1–50.
- De Brabander-van Den Berg, E.M.M. & Meijer, E.W., 1993. Poly(propylene imine) dendrimers: Large-scale synthesis by heterogeneously catalyzed hydrogenations. *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, (9), pp.1308–1311.
- Braunecker, W.A. & Matyjaszewski, K., 2007. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 32, pp.93–146.
- Briscoe, W.H., 2014. Polymers and Nanoscience. In *Colloidal Foundations of Nanoscience*. Elsevier, Oxford, pp. 107–133.
- Charles, G., 2014. *Tesis de Maestría en Ciencias Químicas*. Universidad Nacional de Córdoba.
- Coessens, V.C. & Matyjaszewski, K., 2010. Fundamentals of Atom Transfer Radical Polymerization. *Journal of Chemical Education*, 87(9), pp.917–919.
- Cushen, M. et al., 2012. Nanotechnologies in the food industry - Recent developments, risks and regulation. *Trends in Food Science and Technology*, 24, pp.30–46.
- Fink, J.K., 2013. Grafting. In *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*. Elsevier, pp. 425–452.
- Frauenrath, H., 2005. Dendronized polymers - Building a new bridge from molecules to nanoscopic objects. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 30, pp.325–384.

- Galvin, C.J. & Genzer, J., 2012. Applications of surface-grafted macromolecules derived from post-polymerization modification reactions. *Progress in Polymer Science*, 37, pp.871–906.
- Gromadzki, D. et al., 2010. Synthesis of thermally responsive cylindrical molecular brushes via a combination of nitroxide-mediated radical polymerization and "grafting onto" strategy. *European Polymer Journal*, 46(4), pp.804–813.
- Hawker, C.J. & Frechet, J.M.J., 1990. Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules. *Journal of the American Chemical Society*, 112(8), pp.7638–7647.
- Holmes, C. & Tabrizian, M., 2015. Surface Functionalization of Biomaterials. In *Stem Cell Biology and Tissue Engineering in Dental Sciences*. Elsevier, London, pp.187-206.
- Huang, J. et al., 2007. Antibacterial Polypropylene via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization Antibacterial Polypropylene via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. , pp.1396–1399.
- Inoue, K., 2000. Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 25, pp.453–571.
- Loos, M., 2015. Nanoscience and nanotechnology. In *Carbon Nanotube Reinforced Composites*. Elsevier, Oxford, pp. 1–36.
- López-Lorente, Á.I. & Valcárcel, M., 2014. Analytical Nanoscience and Nanotechnology. In *Gold Nanoparticles in Analytical Chemistry*. Elsevier, London, pp. 1–35.
- Mark, J.E. et al., 2013. The Chemical Modification of Polymers. In *The Science and Technology of Rubber*. Elsevier, Oxford, pp. 517–546.
- Matyjaszewski, K., 2012. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. *Macromolecules*, 45, pp.4015–4039.
- Matyjaszewski, K., 2015. Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art in 2014. In *Controlled Radical Polymerization: Mechanisms*. pp. 1–17.
- Niaounakis, M., 2015. Surface Treatment. In *Biopolymers: Processing and Products*. Elsevier, Oxford, pp. 303–326.
- Oshida, Y., 2013. Surface Modifications. In *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials (Second Edition)*. Elsevier, London pp. 341–356.
- Padeste, C. & Neuhaus, S., 2015. Functional Polymer Structure. In *Polymer Micro- and Nanografting*. Elsevier Inc, Oxford, pp.1-10

- Ramsden, J.J., 2014. What is Nanotechnology? In *Applied Nanotechnology*. Elsevier, Oxford, pp. 3–12.
- Rose, J., 2015. Surface Properties (Physical and Chemical) and Related Reactions: Characterization via a Multi-Technique Approach. In *Characterization of Nanomaterials in Complex Environmental and Biological Media*. Elsevier, London, pp. 217–243.
- Roy, D., Guthrie, J.T. & Perrier, S., 2005. Graft Polymerization: Grafting Poly(styrene) from Cellulose via Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization. *Macromolecules*, 38(25), pp.10363–10372.
- Stuart, L., 2010. *Introduction to nanoscience*. Oxford University Press. NY, USA.
- Tomalia, D.A. et al., 1984. A new class of polymers: Starburst-dendritic macromolecules. *Polymer Journal*, 17(1), pp.117–132.
- Trybula, W. & Newberry, D., 2013. Nanotechnology Risk Assessment. In *Nanotechnology Safety*. Elsevier, Burlington, pp.195–206.
- Wang, D. et al., 2011. Synthesis, self-assembly and drug release behaviors of pH-responsive copolymers ethyl cellulose-graft-PDEAEMA through ATRP. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), pp.195–202.
- Wang, J. & Matyjaszewski, K., 1995. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes. *Journal of American Chemical Society*, 117(6), pp.5614–5615.
- Wang, J. & Matyjaszewski, K., 1995. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process. *Macromolecules*, 28, pp.7901–7910.
- Zampano, G., Bertoldo, M. & Bronco, S., 2009. Poly(ethyl acrylate) surface-initiated ATRP grafting from wood pulp cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers*, 75(1), pp.22–31.



PARTE 2

**MODIFICACIÓN QUÍMICA DE
SUPERFICIES PLANAS**

La importancia del envasado en la cadena de suministro de alimentos está plenamente reconocida (Brody et al. 2008). Es sabido que el objetivo de un envase de alimentos es que sea adecuado para mantener la seguridad alimentaria y que tenga condiciones para reducir al mínimo el impacto ambiental.

Una de las mayores preocupaciones de la industria de alimentos es la seguridad y la calidad de los alimentos. Para ello, desde hace varios años, los científicos han estudiado diferentes alternativas para extender la vida útil de los alimentos y retener tanto sus propiedades nutricionales como sus características sensoriales.

En esta Parte de la Tesis Doctoral se presenta la optimización de una modificación química superficial, a través de ATRP, que permita el diseño de envases activos.

CAPÍTULO 3.

FUNCIONALIZACIÓN DE PELÍCULAS DE POLIPROPILENO CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO ENVASES ACTIVOS

3.1. INTRODUCCIÓN

3.1.1. Alimentos, conservación y envasado

Uno de los principales desafíos para la seguridad y la calidad en la industria de los alimentos se encuentra relacionado a lograr una rápida y fácil producción y distribución de alimentos para que estos se mantengan frescos, ya que existen muchas etapas desde su elaboración hasta el consumidor final.

La calidad de los alimentos incluye factores como el sabor, la apariencia y el contenido nutricional. Esta representa una combinación de características que tienen como fin lograr la aceptabilidad del alimento en cuestión por parte del consumidor. Sin embargo, la aceptabilidad puede ser muy subjetiva. Pueden mencionarse diversos aspectos tales como, sensoriales, microbianos y toxicológicos. La calidad microbiana de los alimentos se refiere a factores como el crecimiento de bacterias que generan olores indeseables, toxinas potencialmente mortales, cambios de color, sabor y textura que también reducen la vida útil del producto.

De acuerdo a un reporte del año 2011 de la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA por sus siglas en inglés), en el mundo cada año son desechados 1,3 billones de toneladas de alimentos, de los cuales un gran porcentaje se debe a inconvenientes asociados a fases de producción, distribución o almacenamiento. En América Latina esta pérdida representa aproximadamente 200 kg por individuo en solo un año. En tanto que en países más desarrollados alcanza los 300 kg por año (Ministerio de Agricultura Alimentación y Medio Ambiente 2013). En este contexto, los envases cumplen un papel fundamental. Los alimentos no son productos inalterables que conserven

indefinidamente sus características físicas, químicas y microbiológicas. De hecho, los alimentos se deterioran con el paso del tiempo, ya sea por la acción de organismos vivos, por la acción físicoquímica del ambiente o por la actividad biológica del propio alimento (Costamagna 1995; Charles 2014).

Con el fin de mantener una buena calidad de los alimentos perecederos, existe un interés creciente en aumentar su tiempo de conservación. El crecimiento de microorganismos es la principal ruta de deterioro de alimentos, lo que conlleva a una baja calidad y menor vida útil. Para la industria, la prevención del deterioro de los alimentos es un tema muy importante (Han 2013), no solo para mantenerlo fresco sino también para evitar posibles enfermedades causadas por microorganismos presentes en los alimentos, que puedan llegar a ser transmitidas al consumidor. Esto conlleva a una búsqueda continua de maneras innovadoras para inhibir el crecimiento microbiano en los alimentos.

Existen diferentes maneras de mantener la vida útil de los alimentos. Puede mencionarse el uso de productos químicos en la matriz del alimento, para prevenir o retrasar su deterioro. Dicho uso se deriva en parte, del hecho de que tales compuestos se utilizan con gran éxito en el tratamiento de enfermedades de los seres humanos, animales y plantas. Sin embargo, no todos los compuestos terapéuticamente activos pueden o deben ser utilizados como conservantes de alimentos, algunos resultan ineficientes o tóxicos. Aunque una gran cantidad de productos químicos han resultado eficaces como conservantes de alimentos, sólo un número relativamente pequeño se encuentra permitido en los productos alimenticios. Ello se debe principalmente a las estrictas normas de seguridad aprobadas por la FDA, así como también al hecho de que no todos los compuestos que muestran actividad antimicrobiana *in vitro* lo hacen *in vivo*.

Por otro lado, una alternativa en la conservación de alimentos es el uso de envases, los que permiten proporcionar un mayor margen de seguridad y calidad (Silvestre et al. 2011; Han 2013). Un envase tradicional se define como el recipiente fabricado con un determinado material o combinación de materiales, cuyo fin es contener el alimento, actuando como barrera pasiva que separa el

contenido del medio ambiente, evitando/retrasando los efectos adversos del entorno para mantener la calidad y seguridad de los alimentos envasados (Appendini & Hotchkiss 2002; Catalá 1997; Han 2013). El objetivo principal en alimentos, se basa en asegurar que su envase posea propiedades protectoras óptimas, para mantener el producto que contiene en buenas condiciones durante el transcurso de su periodo de caducidad. En función de dicha necesidad, el envase debe ser capaz de proporcionar buena protección física y mecánica y así, evitar que el producto experimente alteración, infestación, contaminación, captación de humedad, etc. El envasado constituye una parte integral del proceso para la totalidad de los métodos de conservación de alimentos. La compatibilidad recipiente/producto es de suma importancia. Las características del envase, además de mantener la integridad física y microbiológica, no deben provocar alteraciones en las características organolépticas del alimento que pongan en peligro la salud humana (Costamagna 1995).

El envasado de alimentos sigue evolucionando en respuesta al avance de la ciencia y tecnología de materiales, así como también a la demanda en constante cambio de los consumidores. Los envases han ido cambiando a lo largo de los años como respuesta a las profundas transformaciones en la forma de vida y la industria del envasado ha tenido que responder a esos cambios. En la actualidad, el envasado se ha convertido en la tercera mayor industria en el mundo, representando alrededor del 2% del total del Producto Bruto Interno Nacional (PIB) de los países desarrollados. La nueva generación de envases proporciona funciones adicionales, tales como barrera de gases (O_2 , CO_2), vapores y aromas, mejores propiedades mecánicas, ópticas y térmicas (Figura 3.1).

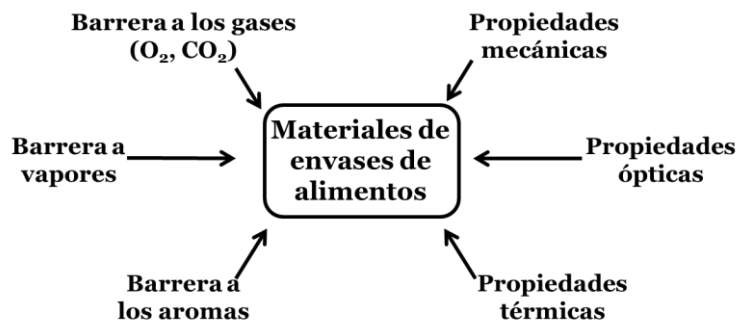


Figura 3.1: Propiedades adicionales requeridas en las nuevas generaciones de envases de alimentos.

3.1.2. Envases plásticos

Para satisfacer la demanda de la actual sociedad de consumo y de la industria de envasado, se han desarrollado diferentes envases a partir de diversos materiales y características. Esto se debe a que es imposible desarrollar un envase ideal, capaz de mantener la calidad de todo tipo de alimentos. Es necesario, entonces, la optimización de un envase específico que se adecúe a las características del alimento a proteger. A lo largo de las últimas décadas, la introducción de materiales poliméricos usados para envases o componentes de envases, ha supuesto toda una revolución en la industria del envasado. El uso de polímeros como material de envasado de alimentos ha aumentado enormemente debido a su ventaja sobre otros materiales tradicionales (Sinha Ray & Okamoto 2003; Silvestre et al. 2011). Los plásticos son además el material de elección para envases de medicamentos, instrumentos electrónicos, pesticidas, químicos industriales, etc. Este tipo de materiales poliméricos presentan las siguientes ventajas:

- son generalmente inertes en contacto con la mayoría de los productos;
- poseen transparencia y brillo que les permiten adecuarse a los requisitos específicos de un producto;
- su peso es mucho menor que el resto de los materiales utilizados para envases, lo que facilita su transporte y manipulación por parte del consumidor;

- se procesan a temperaturas relativamente menores que otros materiales para envasado, resultando en un ahorro de energía a través del proceso de fabricación;
- requieren generalmente menor cantidad de materia prima para su producción;
- son valorizables a través del reciclado mecánico, químico o mediante la incineración con recuperación energética;
- ofrecen una alta resistencia a las roturas, reduciendo así los riesgos para el consumidor;
- son económicos e higiénicos;
- son extremadamente versátiles; los envases plásticos se encuentran disponibles como películas muy delgadas, como recipientes tan rígidos, como el vidrio o el acero, a su vez pueden ser transparentes u opacos (Costamagna 1995).

Además de estas funciones, proporcionan información esencial a los consumidores para facilitar la promoción y publicidad del producto (Robertson 2008). Dentro de los termoplásticos más comunes se encuentran las poliolefinas, como polietilenos de baja y alta densidad, los tereftalatos de polietilenos, los policloruros de vinilo y los polipropilenos.

3.1.3. Envases inteligentes y activos

Se diferencian dos tipos de envases: inteligentes y activos (Silvestre et al. 2011; Lim 2011). En comparación con los envases tradicionales, los sistemas de envasado inteligentes, Figura 3.2, son aquellos con función mejorada en la comunicación y la comercialización. Ellos son capaces de sensar, detectar y/o registrar cambios externos o internos en el sistema/producto/envase/medioambiente y comunicar la información. Por lo tanto, el envasado inteligente proporciona información sobre las condiciones de los alimentos, su entorno y la integridad de envase durante el almacenamiento y su comercialización (Vanderroost et al. 2014).

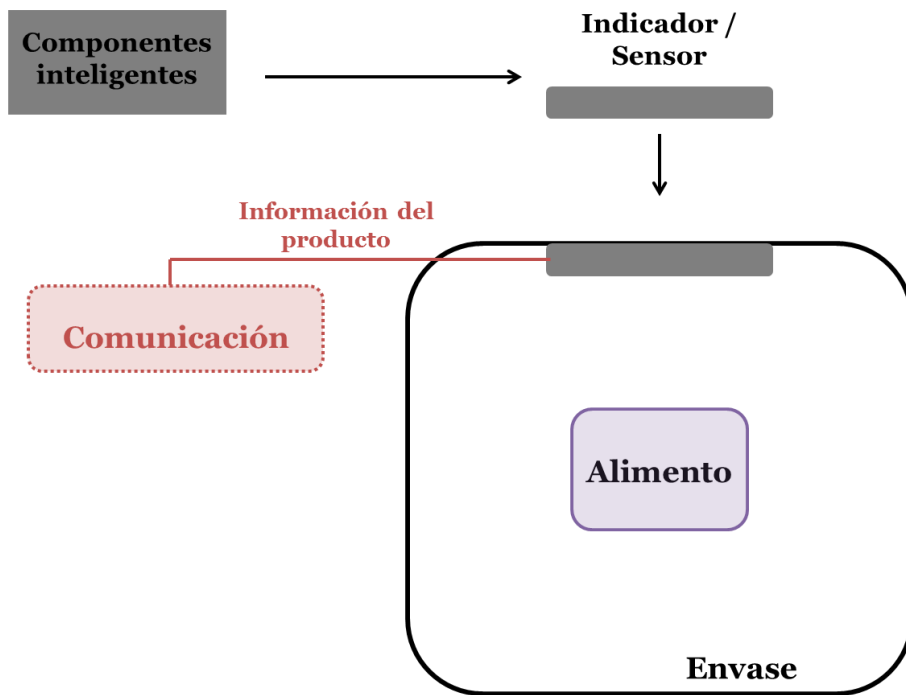


Figura 3.2: Diagrama esquemático que representa el concepto de envase inteligente.

Puede decirse, entonces, que los envases inteligentes extienden la función de "comunicación" de los envases tradicionales. Pueden poseer indicadores de tiempo, temperatura, humedad, frescura, crecimiento microbiano, entre otros. En la Figura 3.3 se presentan imágenes de envases inteligentes usados en la actualidad en diferentes partes del mundo.



Figura 3.3: Algunos envases inteligentes empleados en el mundo para envasado de alimentos.

Por otra parte, los envases activos proporcionan protección y conservación de alimentos a través de algún mecanismo activado por factores intrínsecos y/o extrínsecos. Por lo tanto, los envases activos interactúan en forma directa con el producto envasado, modificando las condiciones de almacenamiento de este con el objetivo de extender su tiempo de vida o calidad y mejorar su seguridad (Appendini & Hotchkiss 2002). La Figura 3.4 presenta un esquema del concepto involucrado en los envases activos. El término envase activo, se opone al de envase pasivo, los cuales solo actúan como una barrera pasiva para separar el producto del medio ambiente.

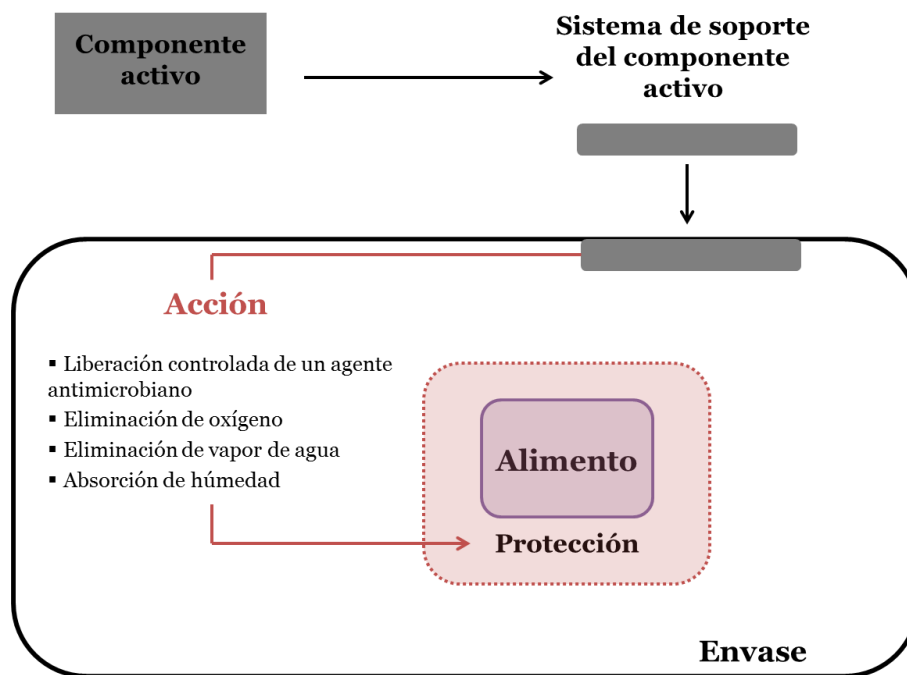


Figura 3.4: Diagrama esquemático que representa el concepto de envase activo.

Este tipo de envases presenta numerosas ventajas con respecto a los envases tradicionales, dentro de las cuales pueden mencionarse:

- aumento de la vida útil del alimento;
- realización de operaciones como calentamientos, enfriamiento, o fermentaciones, que se pueden hacer dentro del mismo envase;

- reducción del empleo de aditivos o conservantes que intranquilizan al consumidor, pudiendo incorporarse en el mismo envase;
- reducción de los costos de envasado bajo técnicas de atmósfera modificada;
- posibilidad de aumentar el tiempo en góndola, las distancias para el transporte y la distribución de los alimentos, debido al aumento en la vida media de los mismos.

Se han desarrollado una variedad de tecnologías de envasado activo para proporcionar una mejor calidad, alimentos más saludables y seguros, y también para limitar los problemas de contaminación relacionados con el medio al que se expone el alimento envasado.

Dentro de los envases activos pueden diferenciarse dos clases, los absorbentes y los liberadores. Los envases absorbentes son aquellos que remueven sustancias químicas indeseables, como por ejemplo: oxígeno, dióxido de carbono, etileno, agua, que conducen a olores y sabores desagradables. Los segundos son envases que liberan sustancias químicas en el interior del envase como por ejemplo: agentes antimicrobianos (etanol, dióxido de carbono, ácidos sórbico, propiónico y benzoico, entre otros), antioxidantes, aromatizantes, etc.

Por el momento, los envases activos se han desarrollado principalmente para aplicaciones de envasado antimicrobiano. Otras aplicaciones prometedoras comprenden los eliminadores de oxígeno, removedores de etileno y absorbentes/emisores de dióxido de carbono.

3.1.4. Envases activos antimicrobianos

Los sistemas de envasado activo antimicrobianos de alimentos se desarrollan para que no sólo posean la función de proteger pasivamente productos alimenticios contra los factores ambientales. Es decir, para que sean capaces de inhibir o retardar el crecimiento de microorganismos en la superficie

del alimento, extendiendo su vida útil (Appendini & Hotchkiss 2002; De Azeredo 2013).

El concepto de envase antimicrobiano no es nuevo sino que en épocas ancestrales diferentes culturas de Asia, África y Sud América empleaban numerosas variedades de vegetales para recubrir alimentos con el objeto de contenerlos, conservarlos y protegerlos. Además, dichos vegetales eran utilizados por su habilidad para transferir al producto diferentes características y propiedades, como ser sabores, aromas, color, enzimas y hasta sustancias antimicrobianas (Dainelli et al. 2008).

Las diferentes funciones antimicrobianas de este tipo de sistemas de envases pueden lograrse de varias maneras, mediante la creación de ambientes que inhiban el crecimiento de microorganismos. Por ejemplo, a través de la eliminación de nutrientes esenciales de microorganismos, o por el contacto directo del agente antimicrobiano con los microorganismos. Los sistemas antimicrobianos pueden construirse incorporando el agente antimicrobiano en el material del envase, o mediante el agregado de un dispositivo independiente que contiene en su interior el agente antimicrobiano, véase Figura 3.5. En general, pueden distinguirse las siguientes formas de construcción de los envases antimicrobianos, como por ejemplo (Appendini & Hotchkiss 2002):

- adición de bolsas que contienen agentes antimicrobianos volátiles;
- incorporación de agentes antimicrobianos volátiles y no volátiles directamente en los polímeros del envase;
- recubrimiento o adsorbentes antimicrobianos sobre superficies poliméricas del envase;
- la inmovilización covalente de los antimicrobianos a polímeros de los envases;
- el uso de polímeros que son inherentemente antimicrobianos;

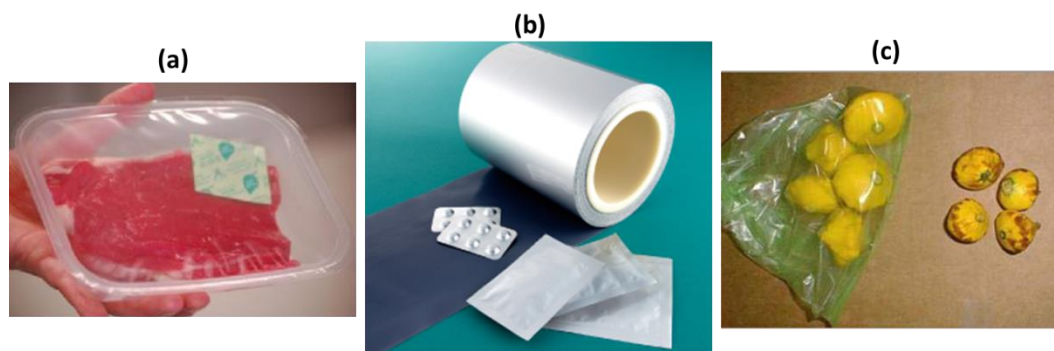


Figura 3.5: Ejemplos de envases activos empleados en el mundo. Agente antimicrobiano en bolsas añadidas (a y b) e inmovilizado covalentemente en el envase (c).

Los compuestos activos que se incorporan a los envases plásticos pueden añadirse mediante un tratamiento físico (unión no covalente) o químico (unión covalente). En el primer caso, el compuesto es capaz de migrar al seno del alimento; mientras que en el segundo, al estar unido covalentemente no se ingiere con los alimentos. Los envases con componentes inmovilizados mediante una unión física, presentan la desventaja de que al migrar al alimento podrían ser utilizados solamente bajo regulación, además podrían producir un rechazo por parte del consumidor. Por lo tanto, desde este punto de vista, la unión covalente resulta ser la mejor opción (Goddard & Hotchkiss 2007). En nuestro grupo de investigación el concepto de componente activo no migratorio se puso en práctica por primera vez para llevar a cabo la inmovilización covalente de ácido cafeico sobre la superficie de películas de polipropileno (PP), lográndose una actividad antioxidante del material desarrollado (Costamagna 1995; Arrua et al. 2010).

Con respecto a los agentes antimicrobianos, se conoce que son varios los que pueden incorporarse en sistemas y/o materiales de envasado de alimentos convencionales con el fin de crear nuevos sistemas de envasado antimicrobianos. La condición de grado alimenticio de un agente antimicrobiano, es el requisito más importante para la construcción del sistema de envasado antimicrobiano. Por lo general, los agentes antimicrobianos se pueden clasificar en tres grupos: agentes químicos (como por ejemplo ácidos orgánicos); agentes naturales, (tales

como extractos de hierbas o enzimas) y bacteriocidas o probióticos (Han 2013). Dentro de las enzimas utilizadas, se encuentra la glucosa oxidasa (GOD por sus siglas en inglés), la cual inmovilizada física o covalentemente sobre diversos sustratos ha demostrado propiedades antimicrobianas (Wilson & Turner 1992; Bankar et al. 2009).

La GOD cataliza la reacción de glucosa con oxígeno, la cual produce gluco lactona junto con peróxido de hidrógeno. Esta enzima ha sido utilizada con éxito no sólo como agente antimicrobiano sino también en la preparación de biosensores de glucosa (Ge et al. 2012; Ren et al. 2006; Kim et al. 2008; Zhang et al. 2010; Stočes et al. 2011). En la siguiente sección, se presentan los antecedentes bibliográficos que reportan la formación de envases antimicrobianos en base a GOD, la cual fue de particular interés para el desarrollo de este trabajo de Tesis Doctoral.

3.1.5. Envases en base a glucosa oxidasa (GOD)

Se han desarrollado un gran número de técnicas para la inmovilización de enzimas en diferentes matrices. Las películas o geles de polímeros y los polímeros conductores se han utilizados para inmovilización de GOD (Xu et al. 2005; Stočes et al. 2011).

En el caso de los envases plásticos, la primera etapa del diseño es la selección de un polímero adecuado para la inmovilización y el uso final del material. En ese sentido, varios tipos de polímeros se han seleccionado como sustratos para la inmovilización de biomoléculas. Para la unión de una biomolécula pueden emplearse tratamientos físicos o químicos.

En el año 2012 Ge et al. reportaron un novedoso material de envase de alimentos a partir de la inmovilización física de GOD en membranas de nanofibras, obtenidas por *electrospinning* a partir de poli(vinil alcohol) (PVA), quitosano y extracto de te verde (Ge et al. 2012). La actividad antibacteriana de las membranas obtenidas se estudió por el método de recuento de colonias, el

cual permitió observar actividad antimicrobiana contra bacterias Gram-positivas y Gram-negativas. Se demostró, entonces, que la GOD inmovilizada en las membranas conduce a una desoxidación eficiente, inhibiendo el crecimiento de material microbiano, en condiciones de bajo contenido de oxígeno, con lo que se prolonga la vida útil de los alimentos. Sin embargo, este desarrollo presenta la desventaja que la GOD ha sido embebida sobre las nanofibras. Es decir que involucra una unión no covalente y por lo tanto, la enzima puede migrar hacia el seno del alimento.

En otro estudio, Zhang & Rochefort reportaron la microencapsulación (unión física) de la GOD proveniente de *Aspergillus niger* y *Trametes versicolor* en polietilenimina (PEI) (Zhang & Rochefort 2011). Los autores observaron que mediante la microencapsulación de GOD se mejora su estabilidad térmica, siendo estable a temperaturas de hasta 60°C, lo cual se debe a la estabilización de su conformación activa. Sin embargo, en el caso de la enzima proveniente de *Trametes versicolor* se redujo la estabilidad térmica debido al aumento de la coordinación entre PEI y los átomos de cobre en el sitio activo de la enzima. Si bien la actividad enzimática que presentaron las microcapsulas fue menor que la actividad de la enzima libre, puede decirse que el material bioactivo que se fabricó tiene potencial aplicación en el envasado de alimentos. A pesar de lo observado dicho trabajo, al igual que en el anterior, la principal desventaja es la posible migración de la GOD microencapsulada hacia el alimento.

La inmovilización covalente de compuestos bioactivos sobre superficies de polímeros funcionalizados ha tenido un gran crecimiento en la última década, no solo en la industria de alimenticia sino también en la biomédica, textil, microelectrónica, y de bioprocesado. Las técnicas que modifican las propiedades de superficie mediante la introducción de grupos al azar específicos o mediante el recubrimiento de la superficie, son menos útiles en la bioconjugación de la superficie de polímero (Goddard & Hotchkiss 2007). Existen diversas técnicas de modificación de superficie que se han desarrollado para mejorar las propiedades de humectación, adhesión, y de impresión de superficie del polímero mediante la introducción de una variedad de grupos funcionales. Sin embargo, cuando la

modificación de la superficie se realiza con el fin de obtener un precursor o un grupo de anclaje para la fijación de un compuesto bioactivo, estas técnicas deben adaptarse para introducir un grupo funcional específico.

Dentro de los polímeros que se utilizan en envases se encuentra PP. Este polímero ha sido utilizado en varias aplicaciones de la vida cotidiana debido a sus ventajosas propiedades, como baja densidad, excelentes propiedades térmicas y mecánicas, y buena capacidad de procesamiento a un bajo costo.

Tal como se mencionó en la Parte 1, una técnica muy utilizada en la modificación superficial de PP es la polimerización radicalaria al azar. Se utilizan por ejemplo, tratamientos mediante plasma, injertos (*grafting*), ya sea fotoinjerto (Galvin & Genzer 2012) o reacción térmica. Vartiainen et al. estudiaron la actividad antimicrobiana de la GOD inmovilizada covalentemente sobre películas biorientadas de PP, previamente activadas por plasma (Vartiainen et al. 2005). Las películas de PP se activaron mediante irradiación con N₂-plasma + CO₂ y N₂-plasma y tratamiento con NH₃ a fin de crear en su superficie grupos carboxílicos. Posteriormente, se trató la superficie con glutaraldeído y carbodiimina para otorgar los grupos funcionales a fin de inmovilizar covalentemente la GOD. El material desarrollado logró inhibir completamente el crecimiento de *Escherichia coli*, y parcialmente el crecimiento de *Bacillus subtilis*. Por lo tanto, el material obtenido por dichos autores puede tener un gran potencial para ser explotado en diversas aplicaciones de envasado antimicrobiano. Sin embargo, mediante técnicas radicalarias al azar es dificultoso el control del largo de la cadena y el porcentaje de injerto.

Como se mencionó en la Parte 1, para tener un mejor control del largo de la cadena injertada y obtener estructuras bien definidas se conoce el uso de polimerizaciones denominadas "vivientes" o radicalarias controladas, dentro de las cuales se destaca la ATRP como una de las metodologías más eficientes de polimerización, que ha sido usada para la modificación superficial controlada y obtención de polímeros tipo cepillo (Matyjaszewski 2012).

La funcionalidad específica impartida a la superficie inerte debe presentar afinidad por los sitios reactivos del compuesto que se pretende unir covalentemente. Los grupos funcionales comunes en la química de la bioconjugación incluyen epóxidos, tioles, aldehídos, ácidos carboxílicos, hidroxilos, y aminas primarias.

El poli(glicidil metacrilato) (PGMA) es bien conocido como un grupo de anclaje superficial y espaciador de diferentes biomoléculas (Xu et al. 2009; Kawakita et al. 2007; Huang et al. 2008; Arica et al. 2004; W. Eckert et al. 2000; Edmondson & Huck 2004; Sun et al. 2006; Sieval et al. 2000; Stears et al. 2003; Nishiyama et al. 2002; Grano et al. 2004).

Un antecedente bibliográfico interesante involucra la inmovilización covalente de la GOD, utilizando PGMA como sitio de anclaje. El trabajo se llevó a cabo en el año 2005 por Xu et al. En este caso el PGMA se injertó sobre la superficie de Si (111), utilizando la metodología ATRP, es decir, que se logró una estructura de peine bien definida. Posteriormente, se inmovilizó la GOD mediante la apertura del anillo epóxido con la formación de grupos hidroxilo vecinos. PGMA actuó como brazo espaciador, por lo cual GOD posee un alto grado de libertad conformacional y, además, la microestructura generada por ATRP resultó beneficiosa para retener la actividad enzimática. Este material se estudió como un potencial biosensor de glucosa, observando resultados prometedores (Xu et al. 2005). Si bien en este reporte no se inmovilizó GOD para estudiar su actividad antimicrobiana, resultó de interés debido a las ventajas que presentó la enzima al ser unida covalentemente a un polímero funcional (PGMA) injertado por ATRP.

3.1.6. Estudios antimicrobianos

Diversos antecedentes demuestran que los alimentos contienen microorganismos tales como bacterias, mohos, levaduras. Si se tiene en cuenta los tipos de microorganismos asociados a los alimentos vegetales y animales en

su estado natural, se pueden predecir los tipos generales de microorganismos que se esperan para un alimento en particular, en una etapa posterior de su producción. Se conoce el uso de algunos microorganismos como organismos indicadores ya que pueden emplearse para reflejar la calidad microbiológica de los alimentos en relación con la vida de productos o su seguridad. En general, los indicadores microbianos se emplean con mayor frecuencia para evaluar la inocuidad y saneamiento de los alimentos más que su calidad. Idealmente, un indicador de la seguridad alimentaria debe cumplir con ciertos criterios importantes como por ejemplo: ser fácil y rápidamente detectables, ser fácilmente distinguibles de otros miembros de la biota de alimentos, estar presente cuando el patógeno de preocupación está presente, entre otros. Dentro de los diferentes tipos de bacterias que pueden encontrarse en alimentos, las bacterias *S. aureus* y *E. coli* se conocen como indicadores de saneamiento en la manipulación de alimentos (Jay et al. 2005).

3.2. Planteo de los objetivos específicos

Teniendo en cuenta los antecedentes expuestos, se plantea como objetivo **desarrollar y optimizar una metodología sintética que permita la obtención de un envase activo antimicrobiano, mediante modificación química superficial**. Se eligió como sustrato la PP, un material plástico muy usado en envases de alimentos.

Debido a que no existen hasta el momento antecedentes de la aplicación de ATRP para inmovilización de GOD en el diseño de un envase activo, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar superficialmente películas de PP vía ATRP a fin de obtener grupos de anclaje.
- Caracterizar las superficies modificadas.
- Inmovilizar, detectar y cuantificar GOD, empleado como agente antimicrobiano.
- Estudiar la actividad antimicrobiana del material desarrollado.

3.3. DISEÑO EXPERIMENTAL

En este capítulo, como primera etapa, se propuso la funcionalización de películas de PP. Para ello, se llevó a cabo la modificación química superficial de dichas películas mediante la ATRP usando glicidil metacrilato como monómero de injerto. En una etapa posterior, los grupos epoxi del material obtenido se utilizaron para la unión covalente de GOD a fin de obtener un material antimicrobiano. Se dividió el estudio en las siguientes etapas:

- modificación superficial de películas de PP con PGMA injertado vía ATRP; caracterización de las superficies modificadas y optimización del injerto de PGMA;
- inmovilización, determinación y cuantificación de GOD sobre las películas modificadas de PP.

En una segunda parte, sobre la base de los estudios de caracterización realizados, se seleccionó el mejor material desarrollado y a éste se le efectuaron ensayos microbiológicos. Para ello, se expuso el material a dos cepas bacterianas, una Gram-positiva y otra Gram-negativa. Debido a que el material que se estudió correspondió a una película, se optimizó una metodología específica para registrar la actividad antimicrobiana en películas.

3.4. PARTE EXPERIMENTAL

3.4.1. Materiales y Métodos

Materiales utilizados en la funcionalización de PP: Las películas de PP usadas fueron del tipo biorientada (suministradas por Vitopel S.A). Éstas poseen un espesor de 60 μm y un tratamiento corona previo en una de sus caras (42 dyn.cm^{-2}). Glicidil metacrilato (GMA), 4-hidroxibenzofenona, bromuro de 2-bromoisobutirilo, hexametiltriethylentetramina (HMTETA), GOD, D(+) glucosa (GLU) y CuCl se obtuvieron de Sigma-Aldrich. Ioduro de potasio, fosfato de sodio mono y di básico, sulfato de magnesio anhidro, bicarbonato de sodio se

adquirieron de Andrea; al igual que los solventes diclorometano, ácido sulfúrico, trietilamina (TEA) y tolueno.

Materiales para los ensayos microbiológicos: Agar cerebro corazón con 20 % de glicerol (BHI, Britania), las bacterias *Escherichia coli* ATCC 25922 y *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 fueron de la colección de cepas microbiológicas del Centro de Química Aplicada de la Universidad Nacional de Córdoba (CEQUIMAP, UNC).

A continuación, se describen las técnicas utilizadas en la caracterización de las películas funcionalizadas.

Resonancia Magnética Nuclear (RMN): Los experimentos se realizaron en un espectrómetro Bruker Advance II 400 MHz (400 MHz para ^1H -RMN), a 25 °C usando cloroformo- d_6 (Aldrich) como solvente. Para el análisis de los resultados obtenidos se usó el programa MestreC. Los espectros se calibraron usando la señal residual del solvente. Los desplazamientos químicos se expresan en partes por millón (ppm).

Gravimetría: El porcentaje de injerto sobre la superficie de PP se calculó en base a la diferencia de masa de la película antes y después del injerto, según la Ecuación 5.1:

$$\% \text{Injerto} = \frac{M_{\text{final}} - M_{\text{inicial}}}{M_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (5.1)$$

donde M_{inicial} es la masa de la película antes del injerto y M_{final} es la masa de la película después del injerto de GMA.

Espectroscopia de Infrarrojo (IR): Los espectros se obtuvieron en el equipo NICOLET AVATAR 360 mediante Reflectancia Total Atenuada con transformada de Fourier (de sus siglas en inglés FTIR-ATR). Se utilizó un cristal de ZnSe, cuya penetración del haz a la muestra es de 1,67 μm . Los espectros se registraron en el rango entre 4000 y 650 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 32 barridos promediados. Los datos obtenidos se procesaron utilizando el programa OMNIC 8.0.

Ángulo de Contacto (CA por sus siglas en inglés): Se midió el ángulo de contacto con un software adecuado en un equipo especialmente diseñado para dicho fin. Se midió el CA observando la interacción agua-superficie al caer una gota de agua milli Q sobre la superficie de la película. El procesamiento de las imágenes obtenidas se realizó con el programa Image J.

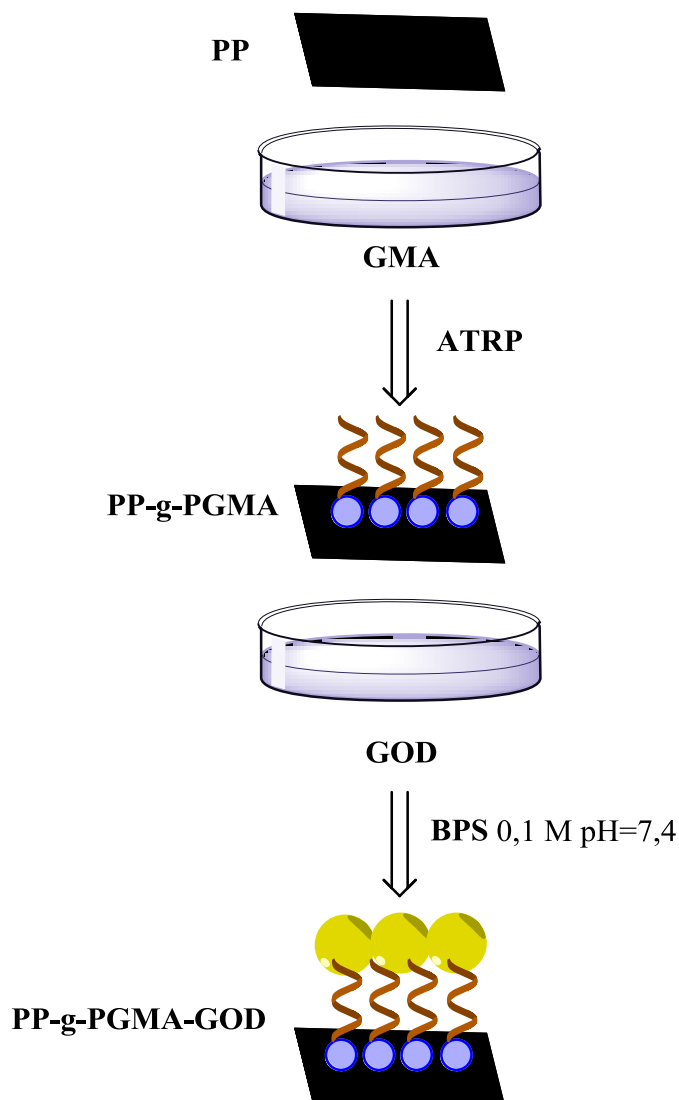
Microscopía Óptica (MO): Las fotografías de la superficie se capturaron con un microscopio digital CMOS y las imágenes 3D se obtuvieron utilizando una *watershed trasformation* mediante un programa adecuado. La reflexión de la luz depende de la topografía y de la composición química de la muestra. En las imágenes, las áreas de mayor brillo representan zonas altas y las de menor brillo zonas bajas.

Microscopía de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas en inglés): Las experiencias se realizaron en el Centro de Metrología, CEMETRO, de la Universidad Tecnológica Nacional, Regional Córdoba. Se obtuvieron imágenes de microscopía de fuerza atómica de las superficies de PP modificadas con PGMA. Se utilizó el equipo Innova (Bruker), las imágenes se registraron en modo intermitente (*tapping*) con una punta de silicio de 8 nm de diámetro.

Espectrofotometría de UV-visible: Los espectros UV-visible se recogieron utilizando el equipo Shimadzu MultiSpect 1800 240 v, utilizando un rango de barrido 200 a 900 nm, velocidad media y temperatura ambiente.

3.4.2. FUNCIONALIZACIÓN DE PELÍCULAS DE POLIPROPILENO (PP)

La funcionalización de las películas de PP se llevó a cabo según la metodología desarrollada y optimizada que se presenta en el Esquema 3.1, la que involucra dos etapas: la modificación superficial de la película de PP con PGMA, para obtener PP-g-PGMA, seguido de la inmovilización de GOD sobre el material tratado, para obtener PP-g-PGMA-GOD.



Esquema 3.1: Metodología desarrollada para la obtención del material PP-g-PGMA-GOD a partir de PP, empleando ATRP para el injerto de PGMA y buffer fosfato (BPS) para la inmovilización de GOD.

3.4.2.1. Síntesis e inmovilización del iniciador

En la primera etapa se sintetizó el iniciador de ATRP (BPBriBu). Para ello se hizo reaccionar 4-hidroxibenzofenona con bromuro de 2-bromoisobutirilo en presencia de trietilamina. En un balón de 25 mL se colocaron $(0,301 \pm 0,002)$ g de 4-hidroxibenzofenona, 0,2 mL de trietilamina y 1 mL de CH_2Cl_2 . Posteriormente, se agregaron 0,187 mL de bromuro de 2-bromoisobutirilo en 1 mL de CH_2Cl_2 a la solución anterior gota a gota. La mezcla de reacción se

mantuvo a 0 °C durante una hora y posteriormente se continuó la reacción a temperatura ambiente durante 11 h. El precipitado blanco fue separado mediante filtración, y la solución que contenía BPBriBu se lavó tres veces con solución saturada de bicarbonato de sodio. Finalmente, el producto se secó con sulfato de magnesio anhidro. Luego, se depositó BPBriBu sobre la superficie de la película de PP (previamente pesado) en dos etapas, se utilizó una película circular de PP de 5 cm de diámetro. En la primera etapa, se colocó el iniciador disuelto en tolueno mediante la técnica de *spin coating*, en la cual la solución de BPBriBu se agrega sobre la película y esta se gira a una velocidad de 2000 rpm, durante 1 minuto a fin de evaporar el solvente. En una etapa posterior, la película se irradió a 365 nm durante 2 minutos. La película se lavó en un equipo de extracción Soxhlet de CH₂Cl₂ para eliminar los restos de BPBriBu. Se estudiaron tres concentraciones de BPBriBu (0,10; 10 y 50 mg.mL⁻¹).

3.4.2.2. Optimización del injerto de poli(glicidil metacrilato) (PGMA) sobre películas de PP mediante ATRP

Para el injerto de PGMA, se colocó en un equipo de vidrio especialmente diseñado para dicho propósito, la película con el iniciador inmovilizado, 15 mL de GMA (monómero de injerto), y 20 µL de HMTETA (ligando). Se realizaron tres ciclos de congelamiento-vacío, a fin de desgasificar el sistema. Luego, se agregó 6 mg de CuCl (catalizador) en corriente de nitrógeno y la reacción se llevó a cabo con agitación a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno. La película se lavó en un equipo de extracción Soxhlet usando CH₂Cl₂, se secó y pesó. Se estudiaron tiempos de reacción de 5, 10 y 24 h. Las superficies fueron denominadas según PP-g-PGMA^a_b, donde **a** representa la concentración de BPBriBu utilizada y **b** representa el tiempo de reacción.

3.4.2.3. Inmovilización de GOD sobre películas de PP previamente activadas

Se utilizó una película de PP-g-PGMA de 1 cm². La película se colocó en 3 mL de *buffer* fosfato (BPS) 0,1 M (pH=7,4) conteniendo GOD en concentración 4 mg.mL⁻¹. La inmovilización se llevó a cabo a temperatura ambiente bajo agitación constante. Por último, se lavó la superficie con BPS durante 24 h a temperatura ambiente. El BPS fue renovado cada 8 h.

Determinación de GOD: Se utilizó como medio de ensayo una solución 0,1 M de D-(+)-glucosa (GLU) en BPS. La película PP-g-PGMA-GOD se colocó en 3 mL del medio de ensayo y se mantuvo en agitación a 37 °C durante 4 h. Posteriormente, se detectó la presencia de H₂O₂ en el medio mediante una reacción rédox. En un tubo de Kanh se colocaron 10 gotas de solución de ioduro de potasio 0,1 M y 5 gotas de ácido sulfúrico 1 M. Luego, se adicionó gota a gota el medio de ensayo y se agregó 3 gotas de almidón. Se realizó el mismo procedimiento con una película de PP sin modificar.

Cuantificación de GOD: Para conocer la cantidad de GOD inmovilizada se utilizó la espectrofotometría de absorción UV-visible. Como primera instancia, se determinó el máximo de absorción de una solución de GOD en BPS y se realizó una curva de calibrado. Luego, para cuantificar la cantidad de GOD inmovilizada se registró la absorbancia de la solución utilizada para el cargado de la película de PP-g-PGMA. Se registró la absorbancia de esta solución antes y después de estar en contacto con la película y se determinó la cantidad de GOD inmovilizada en la película por diferencia.

3.4.3. ESTUDIO DE ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA DE LOS MATERIALES DESARROLLADOS

La actividad antimicrobiana se estudió frente a bacterias Gram-negativa y Gram-positiva, empleando las cepas *E. coli* ATCC 25922 y *S. aureus* ATCC 25923,

respectivamente. A partir de cultivos madre de ambas bacterias, almacenados a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ en agar cerebro corazón con 20% de glicerol, se obtuvieron los cultivos de trabajo en tubos con agar cerebro corazón incubados a $36 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 36 h, para obtener cultivos frescos durante la fase de crecimiento exponencial de ambos microorganismos.

Los inóculos de trabajo de ambas bacterias se prepararon mediante su suspensión en solución de *buffer* fosfato (pH 6,8 - 7,2), bajo condiciones asépticas. A partir de la solución madre, se preparó una dilución de diez veces, a fin de evaluar la actividad antimicrobiana de las películas frente a los inóculos con una carga microbiana inferior a 600-800 unidades formadoras de colonias por mililitro de suspensión (UFC.mL⁻¹). Se prepararon tubos con 10 mL de cada suspensión de microorganismos y se sumergió una sección de 1 cm² de las películas a estudiar. Los cambios en las cargas microbianas se evaluaron cada 2 h desde el tiempo de contacto inicial (t=0) y por un período de 6 horas (t= 2, 4 y 6). La población bacteriana en cada punto de control se determinó por duplicado, utilizando la técnica de placa en agar cerebro corazón. Los conteos se realizaron después de 48 h de incubación a $36 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Con el objetivo de determinar si la suspensión de microorganismos en la dilución de *buffer* fosfato era estable durante el período de prueba, se realizaron los blancos estudiando la carga de bacterias de la misma suspensión de cada microorganismo sin contacto con las películas, a los mismos intervalos de tiempo. El mismo procedimiento se repitió con películas de PP y PP-g-PGMA.

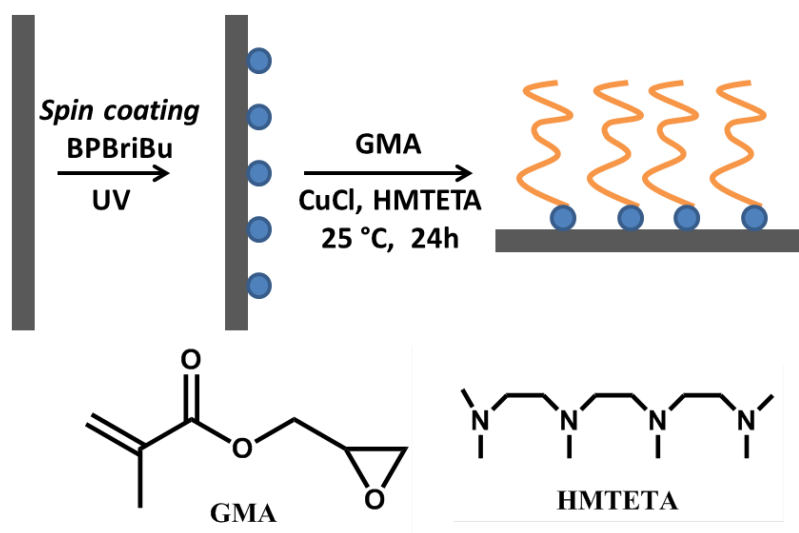
3.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.5.1. FUNCIONALIZACIÓN DE PELÍCULAS DE PP

3.5.1.1. Injerto de PGMA sobre la superficie de películas de PP vía ATRP

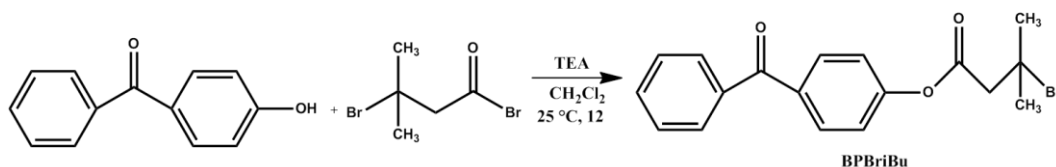
El injerto de GMA sobre la superficie de películas de PP se realizó mediante ATRP a través de la metodología ilustrada en el Esquema 3.2. La

reacción de injerto involucró dos etapas. En la primera, se llevó a cabo la síntesis e inmovilización del iniciador BPBriBu para la ATRP y en la segunda etapa se injertó GMA vía ATRP sobre la superficie de películas de PP previamente activadas.



Esquema 3.2: Metodología de injerto de PGMA sobre la superficie de películas de PP.

El iniciador BPBriBu se obtuvo siguiendo la metodología reportada por Huang et. al (Huang et al. 2007). En el Esquema 3.3 se presenta la reacción entre 4-hidroxibenzofenona y bromuro de 2-bromoisobutirilo en presencia de trietilamina (TEA). La estructura del producto final fue confirmada por ^1H -RMN, Figura 3.6.



Esquema 3.3: Síntesis de BPBriBu (iniciador de ATRP).

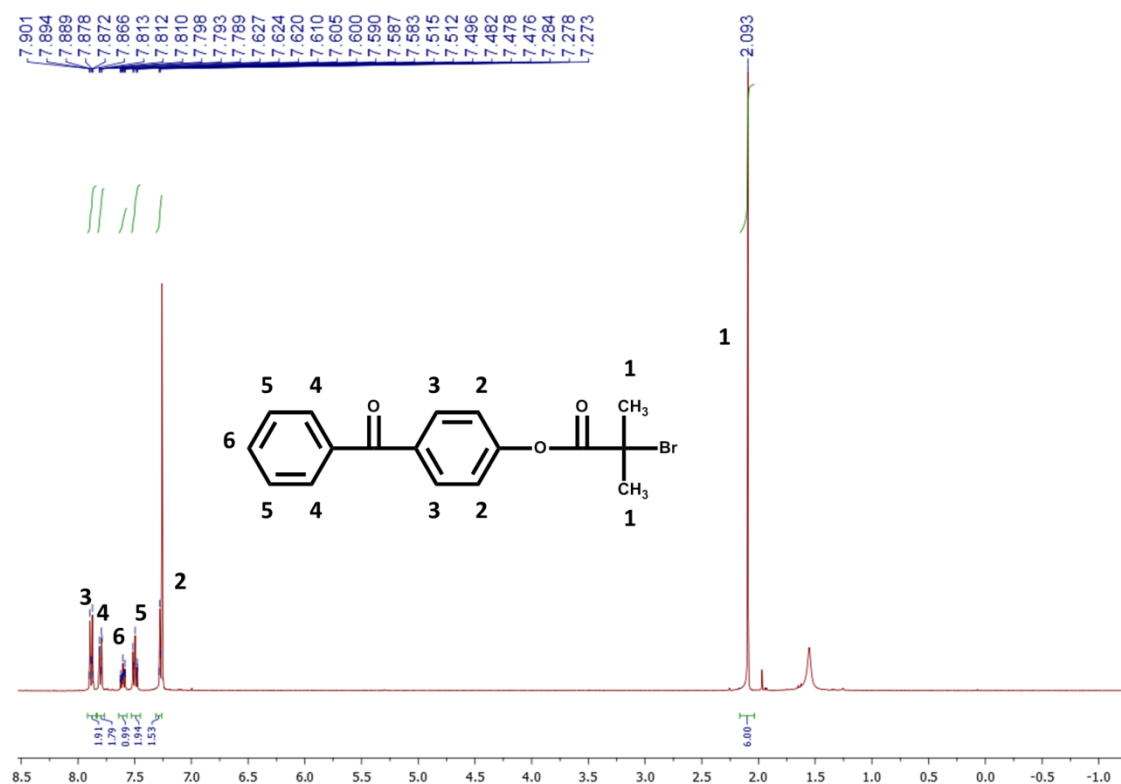
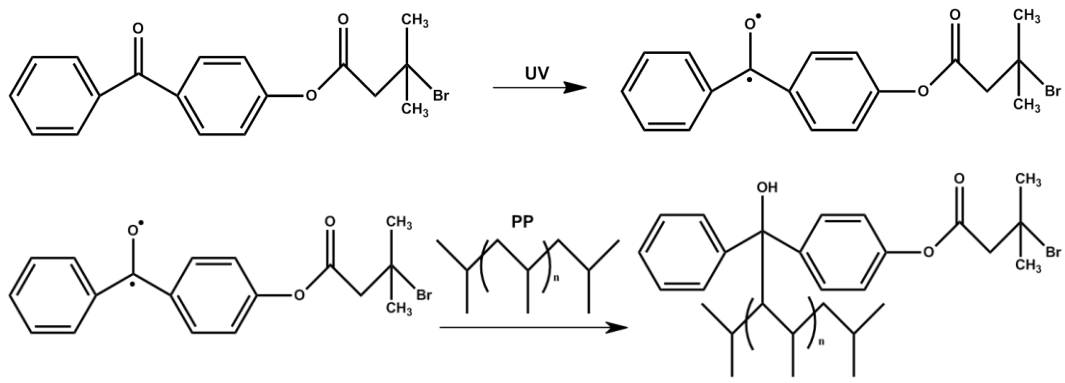


Figura 3.6: Espectro ^1H -RMN de BPBriBu.

La inmovilización de BPBriBu sobre la superficie de la película de PP se presenta en el Esquema 3.4. La absorción de luz UV a 365 nm genera un birradical en estado triplete excitado. Dicho birradical es capaz de abstraer un átomo de hidrógeno vecino de la cadena de PP en la superficie y generar nuevos enlaces C-C. Como resultado de este procedimiento, BPBriBu quedó unido físicamente a la superficie de la película de PP mediante *spin coating*, y luego, a través de la irradiación UV a 365 nm se enlazó covalentemente a dicha superficie. La presencia de BPBriBu fue confirmada mediante FTIR-ATR, Figura 3.7. En el espectro se observaron las señales a 1726 cm^{-1} , asignada a la vibración de estiramiento del enlace C=O, y a 1630 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace C=C, a su vez, la presencia de la nueva señal a 3400 cm^{-1} confirmó la unión covalente de BPBriBu a la superficie de PP ya que se asignó a la vibración del estiramiento del enlace O-H.



Esquema 3.4: Inmovilización de BPBriBu sobre la superficie de las películas de PP. La irradiación UV genera el birradical en BPBriBu por el cual posteriormente se produce la unión covalente sobre PP.

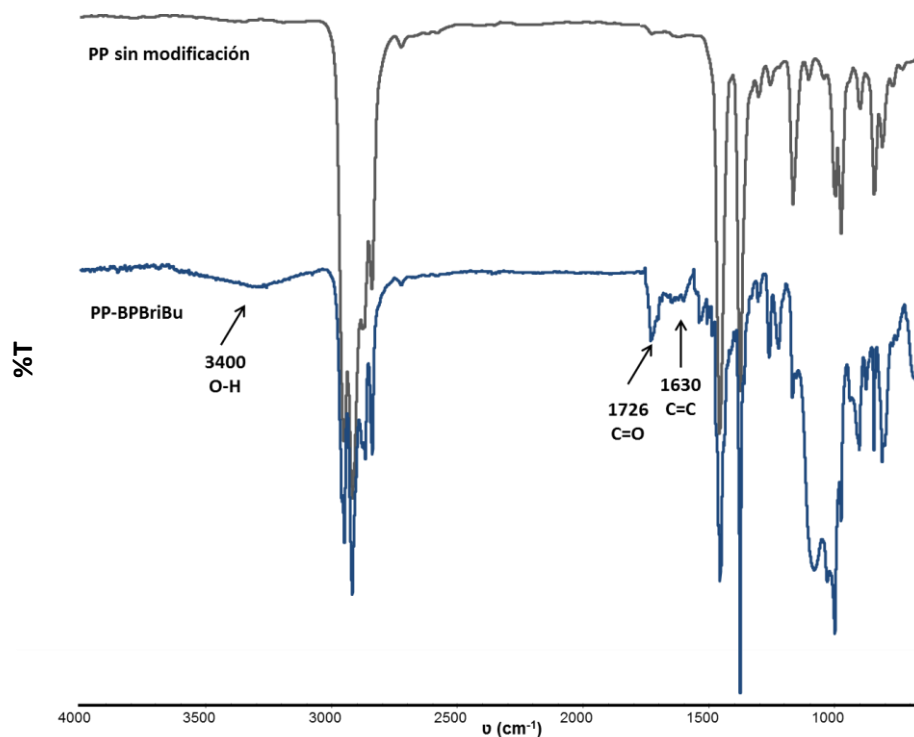


Figura 3.7: Espectros FTIR-ATR de la superficie de PP (gris) y PP con BPBriBu inmovilizado (azul).

En la segunda etapa, se realizó el injerto de GMA sobre la superficie de PP previamente activada utilizando CuCl/HMTETA como sistema catalítico de la reacción. La presencia de PGMA fue confirmada mediante: gravimetría, ángulo de contacto, espectroscopía infrarroja y microscopía. Las superficies obtenidas

fueron: PP-g-PGMA¹⁰₅, PP-g-PGMA¹⁰₁₀, PP-g-PGMA^{0,1}₂₄, PP-g-PGMA¹⁰₂₄ y PP-g-PGMA⁵⁰₂₄. Cabe recordar que en el supraíndice se presentó la concentración de BPBriBu empleada y en el subíndice se colocó el tiempo de reacción.

3.5.1.1.1. Caracterización química de las superficies

En la Tabla 3.1 se presentan los resultados de gravimetría y ángulo de contacto de las películas obtenidas, que contribuyeron a la caracterización química de estas.

Tabla 3.1: Caracterización química de las películas de PP-g-PGMA^{a,b} preparadas. SD: Desviación estándar, n=5.

Superficie	[BPBriBu] mg.mL ⁻¹	Tiempo de reacción (h)	% Injerto ⁿ⁼⁵	CA (promedio ±SD) ^o
PP				107 ± 2
PP-g-PGMA ¹⁰ ₅	10	5	-	105 ± 3
PP-g-PGMA ¹⁰ ₁₀	10	10	-	106 ± 4
PP-g-PGMA ^{0,1} ₂₄	0,1	24	3,1	107 ± 4
PP-g-PGMA ¹⁰ ₂₄	10	24	7,8	102 ± 5
PP-g-PGMA ⁵⁰ ₂₄	50	24	11,8	101 ± 3

A partir de los resultados de porcentaje de injerto de las superficies modificadas con respecto a la película de PP sin modificar, presentados en la Tabla 3.1, se corroboró el injerto exitoso de PGMA en las reacciones realizadas durante 24 h. En las reacciones llevadas a cabo durante 5 y 10 h (PP-g-PGMA¹⁰₅ y PP-g-PGMA¹⁰₁₀) se observaron porcentajes de injerto prácticamente nulos, lo que demostró que el tiempo óptimo de injerto de PGMA sobre PP es de 24 h de reacción. Por otra parte, los resultados de gravimetría demostraron que en las reacciones realizadas durante 24 h se observó un aumento en el porcentaje de injerto al aumentar la concentración de BPBriBu. Estos resultados confirman que las cadenas de PGMA crecen en las zonas donde se inmovilizó BPBriBu, y que efectivamente, la polimerización ha seguido un mecanismo controlado por la presencia del iniciador.

De esta manera, los valores obtenidos de CA mostraron una leve disminución de su valor en las superficies con PGMA, en acuerdo con la hidrofiliidad del monómero de injerto. A su vez, se observó una disminución del CA con el aumento del porcentaje de injerto.

Del mismo modo, en las muestras PP-g-PGMA^{0,1}₂₄, PP-g-PGMA¹⁰₂₄ y PP-g-PGMA⁵⁰₂₄, el injerto de PGMA se corroboró por FTIR-ATR (Figura 3.8). Los espectros presentaron las señales a 1726 cm⁻¹ que se asignó a la vibración de estiramiento del enlace C=O; a 1147 cm⁻¹, correspondiente a la vibración de tensión C-O y a 1230 y 900 cm⁻¹, asignadas a las vibraciones C-O-C simétrica y asimétrica respectivamente, todas originadas por el injerto de PGMA. Además la disminución en la intensidad relativa de las señales de PP fue también un indicio de la unión de PGMA a la superficie de las películas de PP.

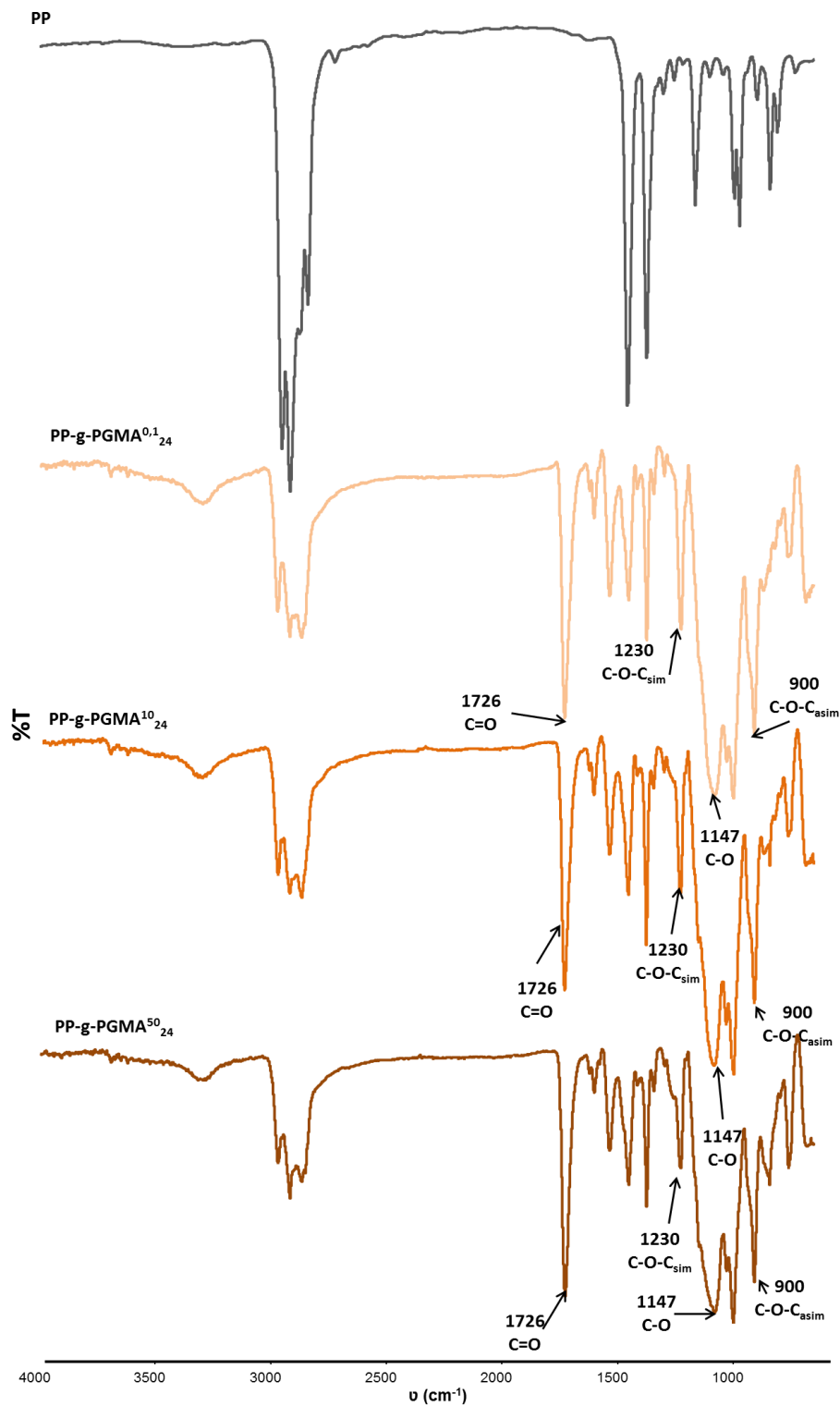


Figura 3.8: Espectros FTIR-ATR de películas de PP, y de películas modificadas superficialmente con PGMA vía ATRP (PP-g-PGMA^{0.1}₂₄, PP-g-PGMA¹⁰₂₄ y PP-g-PGMA⁵⁰₂₄).

3.5.1.1.2. Caracterización morfológica de las superficies

A fin de estudiar la rugosidad superficial de las películas de PP modificadas, se registraron imágenes de microscopía óptica (MO) y de fuerza atómica (AFM).

Las imágenes 3D obtenidas mediante el procesamiento de las capturadas con MO, Figura 3.9, mostraron diferencias en la rugosidad de las superficies modificadas con PGMA. Cabe recordar, que se representan las áreas de mayor brillo como elevaciones y las de menor brillo como depresiones, y la reflexión de la luz depende tanto, de la topografía como de la composición química de la muestra. Mediante esta metodología no fue posible observar diferencias en la morfología de las diferentes superficies obtenidas, es por ello que posteriormente se realizaron estudios de AFM.

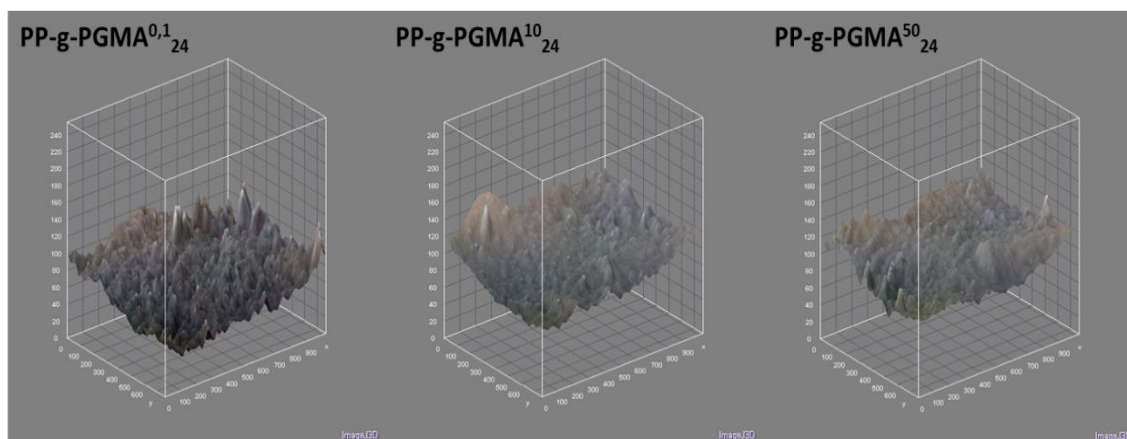


Figura 3.9: Imágenes de MO de las películas de PP modificadas superficialmente con PGMA vía ATRP (PP-g-PGMA^{0,1}₂₄, PP-g-PGMA¹⁰₂₄ y PP-g-PGMA⁵⁰₂₄).

Mediante las imágenes de AFM mostradas en la Figura 3.10, se profundizó el estudio de la rugosidad de las superficies modificadas. Claramente se observó un patrón de rayas, que podría atribuirse a la inmovilización del iniciador ya que fue realizada mediante *spin coating*. A medida que aumenta la concentración de BPBriBu, se observó un incremento en el número de rayas, y se

destaca la diferencia entre zonas claras (altas) y oscuras (bajas). Sin embargo, cuando se usó la máxima concentración de BPBriBu, la diferencia no fue tan notoria, lo cual se puede atribuir a un injerto de PGMA más homogéneo y con un mayor recubrimiento sobre la película de PP, conduciendo a una menor diferencia entre el valle y el pico. Estos resultados indican que efectivamente, las cadenas crecen sólo en las zonas donde se deposita el iniciador, en concordancia con los resultados observados a través de las técnicas previamente descriptas.

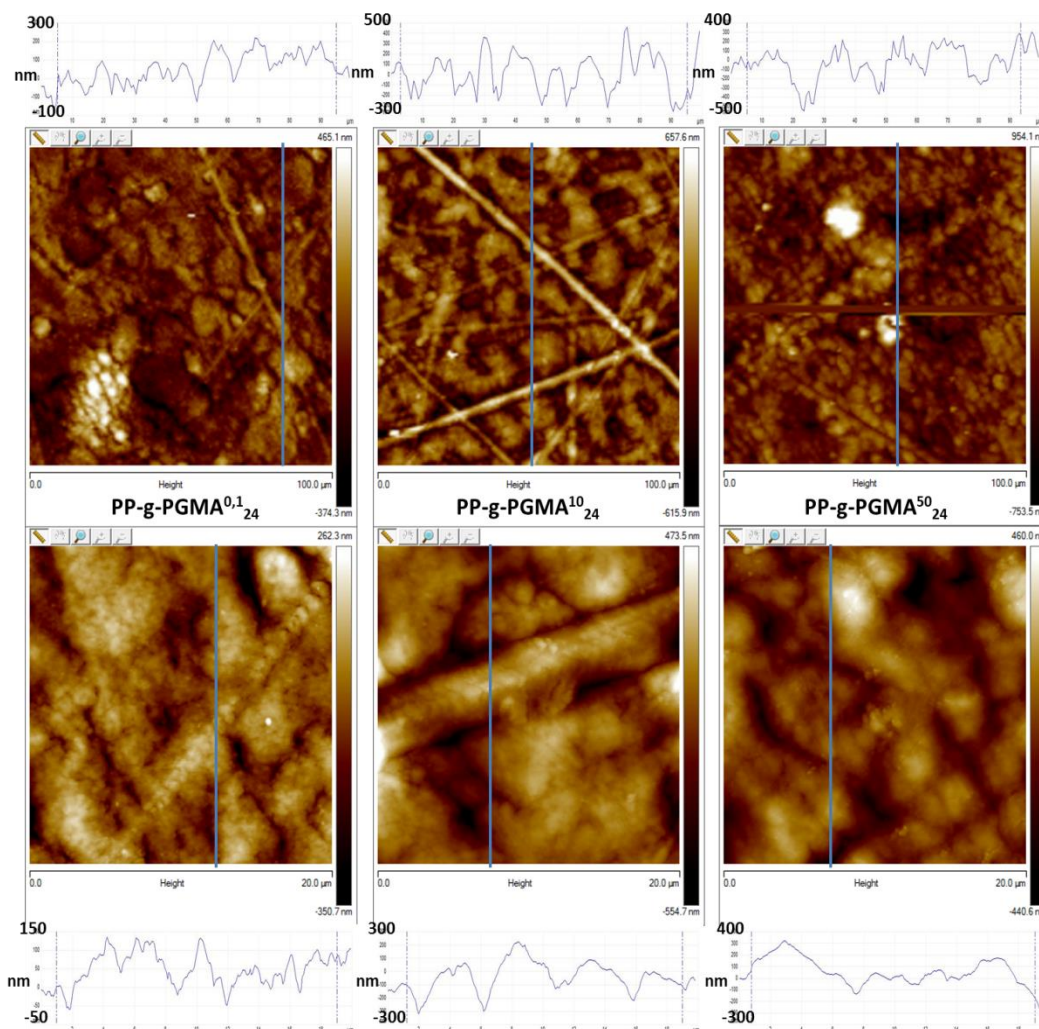


Figura 3.10: Imágenes representativas de AFM de las películas de PP modificadas superficialmente con PGMA vía ATRP (PP-g-PGMA^{0.1}₂₄, PP-g-PGMA¹⁰₂₄ y PP-g-PGMA⁵⁰₂₄). Cada imagen posee un histograma de alturas de la sección indicada con la línea azul. Para cada muestra, en la parte superior se presentan imágenes de 100 μm²; mientras que, las imágenes inferiores corresponden a una ampliación de 20 μm² de una sección de la anterior.

Sobre la base de los valores de rugosidad media promedio, *Root Mean Square Roughness* (RMS) obtenidos de las diferentes imágenes de diversas zonas de cada superficie, Tabla 3.2, se observó que el injerto de PGMA produce un aumento notable en la rugosidad superficial con respecto a la película de PP sin modificar, la cual presentó un RMS de $(12,4 \pm 0,1)$ nm. Se observó que se produce un aumento de la rugosidad a medida que aumenta la concentración de BPBriBu, hasta llegar a la máxima concentración, donde hay una leve disminución en el valor de RMS, $(91,5 \pm 0,8)$ nm. Ello puede atribuirse a la homogeneidad de injerto que presentó dicha superficie. Estos valores de RMS concuerdan con los resultados de CA, demostrando que a pesar de que se injertó un monómero hidrofílico, el CA de las superficies modificadas no disminuyó marcadamente con respecto a la película de PP, debido a la alta rugosidad que presentaron dichas superficies. Cabe recordar, que los valores de CA no sólo dependen la estructura química de una superficie, sino que también dependen de la rugosidad o morfología (Ramanathan & Weibel 2012).

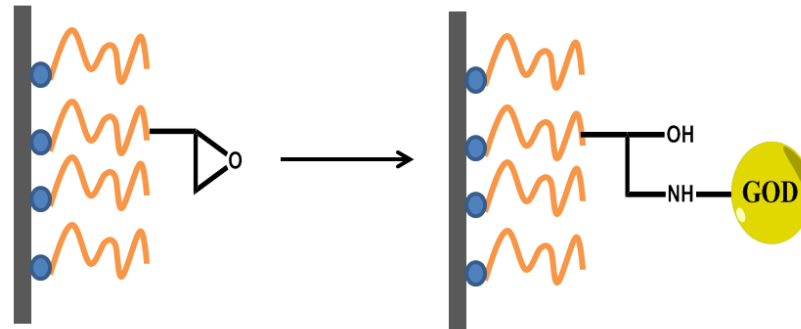
Tabla 3.2: Valores de RMS obtenidos a partir de las imágenes de AFM. SD: desviación estándar, n=5.

Superficie	RMS (promedio \pm SD) nm
PP sin modificar	$12,4 \pm 0,1$
PP-g-PGMA ^{0,1} ₂₄	$62,9 \pm 0,6$
PP-g-PGMA ¹⁰ ₂₄	$97,6 \pm 0,8$
PP-g-PGMA ⁵⁰ ₂₄	$91,5 \pm 0,8$

3.5.1.2. Inmovilización de GOD sobre las películas de PP previamente activadas

Como se mencionó en la Introducción de este capítulo, PGMA es conocido como brazo espaciador y *linker* superficial para biomoléculas, ya que presenta potenciales aplicaciones en biotecnologías avanzadas (Xu et al. 2009; Kawakita et al. 2007; Huang et al. 2008; Arica et al. 2004; W. Eckert et al. 2000; Edmondson & Huck 2004; Sun et al. 2006; Sieval et al. 2000; Stears et al. 2003; Nishiyama et al. 2002; Grano et al. 2004). Cabe destacar, que la metodología ATRP fue elegida para el injerto de GMA, ya que como se mencionó anteriormente, los antecedentes mostraron que la microestructura que genera esta metodología es ventajosa para retener la actividad de la enzima (Cen et al. 2003; Xu et al. 2005). En este trabajo, PGMA provee los grupos funcionales para el enlace covalente de GOD y a su vez, actúa como brazo espaciador de la biomolécula. Los grupos epoxi de PGMA injertado en la superficie de PP se usaron para el acoplamiento directo de GOD, con la formación de grupos hidroxilo vecinos, Esquema 3.5. La reacción involucró el ataque nucleofílico de los grupos $-NH_2$ de GOD a los grupos epóxido de la superficie de PP-g-PGMA. Además, por la presencia simultánea de grupos hidroxilo vecinos y espaciadores, se aportan mayores interacciones con GOD (Xu et al. 2005).

La inmovilización de GOD se realizó utilizando BPS 0,1 M (pH=7,4) debido a que en reportes previos (Vartiainen et al. 2005) se demostró su mayor actividad consecuencia de su buena estabilidad respecto a otros pHs.



Esquema 3.5: Inmovilización de GOD sobre las películas de PP previamente funcionalizadas (PP-g-PGMA).

Es sabido que, cuando se inmoviliza una enzima sobre una superficie mediante unión covalente, ésta suele tener una actividad enzimática menor en comparación con la enzima libre. Por este motivo, se estudió la actividad enzimática exponiendo la película de PP modificada a una solución de GLU, de manera tal que ocurra la reacción, como puede observarse en la ecuación 5.2 (Wilson & Turner 1992; Liu et al. 2004; Bankar et al. 2009). La reacción involucró la formación de peróxido de hidrógeno, el cual fue observado mediante reacción con yoduro de potasio en medio ácido, con el posterior agregado de almidón. Si la reacción ocurre, la presencia de almidón otorga una coloración azul a la solución.



Como se puede observar en la Figura 3.11 (derecha), la solución de la reacción redox expuesta a la película PP-g-PGMA¹⁰₂₄-GOD presentó una coloración azul inmediatamente después de retirada la película, indicando la formación de H₂O₂ y en consecuencia se evidenció la actividad de la enzima inmovilizada covalentemente sobre la película de PP modificada. El mismo resultado se observó luego de 7 y 14 días desde la inmovilización de la enzima,

lo que demuestra la estabilidad de la enzima inmovilizada mediante esta metodología.

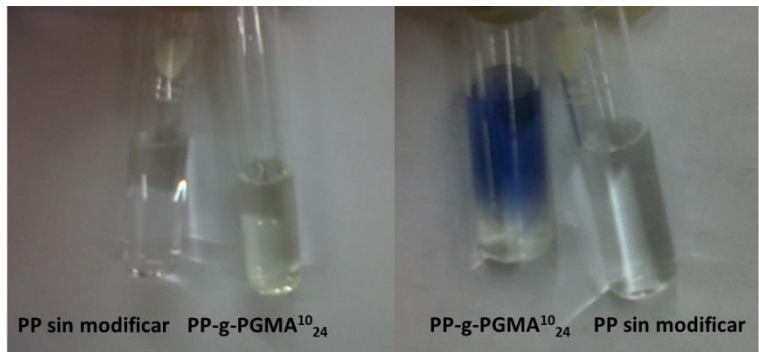


Figura 3.11: Fotografías de la solución de la reacción redox producida luego de exponer el film de PP con GOD inmovilizado a la solución de GLU. A derecha, las soluciones expuestas a almidón y a la izquierda, sin almidón.

Una vez comprobada la actividad de la enzima inmovilizada, se procedió a cuantificar la cantidad de enzima en las diferentes superficies. Los resultados obtenidos mediante espectrofotometría UV-vis se presentan en la Tabla 3.3. Se observó que todas las superficies inmovilizaron aproximadamente la misma cantidad de GOD, la cual fue aproximadamente de $(9,38 \pm 0,06)$ mg.cm⁻², independiente del porcentaje de injerto. Si bien el incremento en el porcentaje de injerto de PGMA conlleva un mayor número de grupos funcionales para la unión covalente de GOD, el gran tamaño que tiene la enzima impide por impedimento estérico, que se unan tantas moléculas de enzima como sitios de anclaje disponibles existen en la superficie de PP activada.

Tabla 3.3: Cuantificación de GOD inmovilizada en las diferentes superficies. SD: Desviación estándar, n=3.

Superficie	GOD (promedio ± SD) mg.cm ⁻²
PP-g-PGMA ^{0,1} ₂₄	(9,32 ± 0,02)
PP-g-PGMA ¹⁰ ₂₄	(9,40 ± 0,02)
PP-g-PGMA ⁵⁰ ₂₄	(9,43 ± 0,02)

3.5.1.3. CONCLUSIONES PARCIALES

Los resultados obtenidos demostraron que la metodología de injerto de PGMA sobre PP fue exitosa. Se optimizaron las condiciones de reacción, logrando un incremento en el porcentaje de injerto y rugosidad superficial a medida que aumenta la concentración de BPBriBu en la superficie de la película de PP y, que las cadenas de PGMA solo crecen en donde se encuentra depositado el iniciador.

El control sobre el crecimiento de la cadena injertada conduce a una microestructura con una rugosidad superficial ventajosa para la inmovilización de GOD, ya que PGMA actuó como brazo espaciador, permitiendo mayor libertad conformacional. Se detectó la actividad enzimática mediante un análisis sencillo, la que se mantuvo por lo menos durante 14 días. Mediante espectrofotometría UV-vis se cuantificó la cantidad de GOD inmovilizada en las diferentes superficies, observando que todas inmovilizan aproximadamente la misma cantidad ($9,38 \pm 0,06$) mg.cm⁻². Considerando este último resultado, se seleccionó la superficie **PP-g-PGMA^{0,1}₂₄-GOD**, como la adecuada para llevar a cabo los ensayos antimicrobianos que se describen a continuación.

3.5.2. ESTUDIO DE ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA

3.5.2.1. Ensayos control

Los valores de la carga microbiana obtenidos en suspensiones de control se presentan en la Tabla 3.4. Como puede observarse tanto para la suspensión de *S. aureus* y de *E. coli*, ambas suspensiones son estables en el período de realización del ensayo microbiológico. La carga microbiana de la suspensión del inóculo *S. aureus* se mantiene alrededor de $(79 \pm 6) \cdot 10^1$ UFC.mL⁻¹, mientras que la carga de *E. coli* se mantiene alrededor de $(41 \pm 1) \cdot 10^1$ UFC.mL⁻¹ en las 6 horas de realizado el ensayo. Los valores obtenidos caen dentro del margen de error de contabilización en placa.

Por otra parte, las cargas microbianas de las suspensiones de los inóculos de *S. aureus* expuestos a la película de PP sin modificar y a la película de PP-g-PGMA se mantuvieron en $(73 \pm 3) \cdot 10^1$ y $(77 \pm 5) \cdot 10^1$ UFC.mL⁻¹, respectivamente. Mientras que las cargas microbianas de las suspensiones de los inóculos de *E. coli* expuestos a la película de PP sin modificar y a la película de PP-g-PGMA se mantuvieron en $(41 \pm 2) \cdot 10^1$ y $(41 \pm 2) \cdot 10^1$ UFC.mL⁻¹, respectivamente. Es decir que ni la película de PP sin modificar, ni la película de PP-g-PGMA presentaron actividad antimicrobiana en las cepas bacterianas en estudios durante el período realizado el experimento.

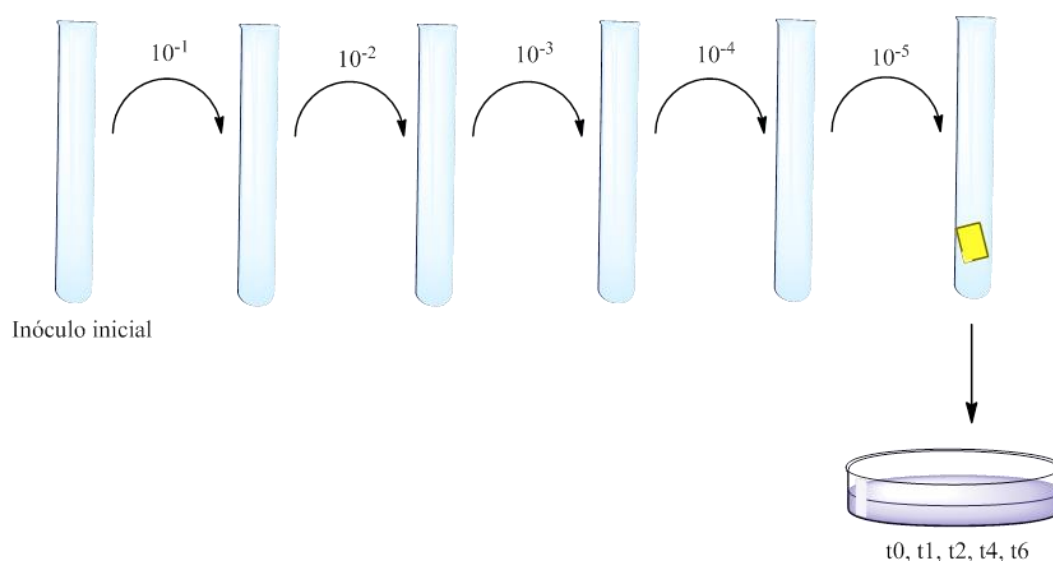
Tabla 3.4: Ensayos microbiológicos controles. Evaluación de la estabilidad de los inóculos de *S. aureus* y *E. coli* durante 6 horas, y expuestos a PP y PP-g-PGMA. Valores promedio de UFC.mL⁻¹ obtenidos del conteo realizados en placa en ágar cerebro corazón, SD: desviación estándar, n=2.

Control	UFC.mL ⁻¹	UFC.mL ⁻¹	UFC.mL ⁻¹	UFC.mL ⁻¹	UFC.mL ⁻¹
	(promedio ± SD).10 ¹	(promedio ± SD).10 ¹	(promedio ± SD).10 ¹	(promedio ± SD).10 ¹	(promedio ± SD).10 ¹
	0 h	1 h	2 h	4 h	6 h
<i>S. aureus</i>	84 ± 1	87 ± 2	71 ± 3	77 ± 1	78 ± 3
<i>S. aureus</i> PP	75 ± 4	71 ± 3	74 ± 3	73 ± 2	70 ± 3
<i>S. aureus</i> PP-g-PGMA	76 ± 5	80 ± 3	84 ± 5	74 ± 3	69 ± 8
<i>E. coli</i>	40 ± 1	42 ± 2	43 ± 2	41 ± 1	41 ± 1
<i>E. coli</i> PP	44 ± 3	40 ± 1	42 ± 1	39 ± 3	40 ± 2
<i>E. coli</i> PP-g-PGMA	40 ± 3	42 ± 1	44 ± 3	40 ± 2	42 ± 1

3.5.2.2. Actividad antimicrobiana de las películas

Los ensayos microbiológicos se llevaron a cabo usando la película de PP-g-PGMA^{0,1-24}-GOD, mediante la metodología presentada en el Esquema 3.6. La selección de la metodología de trabajo, colocando las bacterias en suspensión,

se realizó con el objetivo de no producir una inhibición en el crecimiento bacteriano por impedimento físico, posible de ser causado si se colocara la película en contacto con una suspensión de bacterias en agar cerebro corazón en placa. Las cepas bacterianas seleccionadas son aquellas que comúnmente se transmiten en la manipulación de alimentos y encontradas en sus superficies, se conoce tanto a *S. aureus* como *E. coli* como indicadores de saneamiento en la manipulación de alimentos (Jay et al. 2005).



Esquema 3.6: Metodología empleada para los ensayos microbiológicos realizados usando películas de PP-g-PGMA^{0,1}₂₄-GOD, donde t_0 , t_1 , t_2 , t_4 y t_6 corresponden a los intervalos de tiempos (h) en los cuales se evaluó la viabilidad de bacterias.

Los resultados de la actividad antimicrobiana que presentó la película de PP-g-PGMA^{0,1}₂₄-GOD expuesta a la suspensión bacteriana de *S. aureus* se presentan en la Figura 3.12 (a). Como se puede observar, la presencia de la película llevó a una inhibición en el crecimiento de esta cepa bacteriana cercano al 54,6 % con 6 horas de contacto. Por otra parte, los resultados de la actividad antimicrobiana que presentó la película de PP-g-PGMA^{0,1}₂₄-GOD expuesta a la suspensión bacteriana de *E. coli* se presentan en la Figura 3.12 (b). En este caso,

se observó que la presencia de la película lleva a una inhibición en el crecimiento de esta cepa bacteriana de alrededor del 46,3 %.

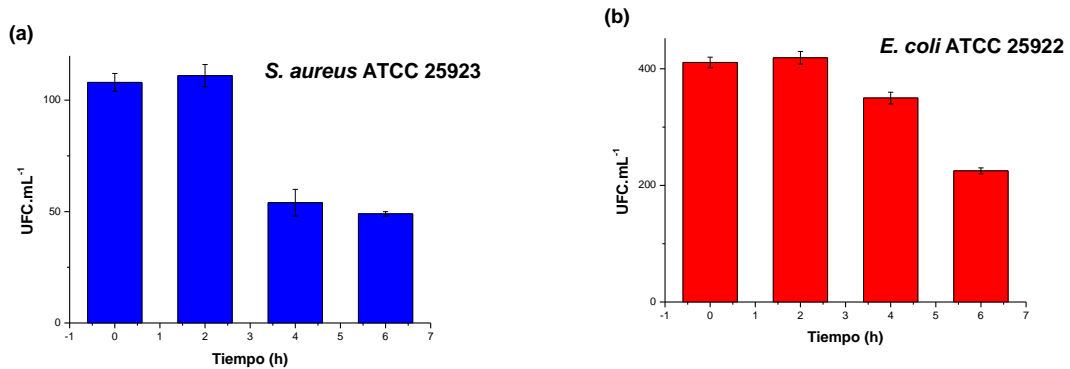


Figura 3.12: Efecto inhibitorio de las películas de PP-g-PGMA^{0.1}₂₄-GOD frente a suspensiones bacterianas de *S. aureus* (a) y *E. coli* (b).

En la Figura 3.13 se presentan los resultados de los ensayos microbiológicos llevados a cabo expresados en log (UFC.mL⁻¹) en función del tiempo. El efecto inhibitorio del crecimiento bacteriano de *S. aureus* de 54,6 % corresponde a una caída logarítmica cercana a 0,4 unidades log. Al igual que el efecto inhibitorio del crecimiento bacteriano de *E. coli*, que presenta una caída logarítmica alrededor de 0,4 unidades log. Si bien la disminución de las caídas de log no es tan evidente, los resultados son prometedores ya que se ha detectado una importante actividad antimicrobiana del material desarrollado en un tiempo breve (6 horas) de ensayo. Como se observó en el capítulo anterior, la enzima inmovilizada GOD presenta actividad durante 14 días, se espera que este poder inhibitorio pueda prolongarse en el tiempo.

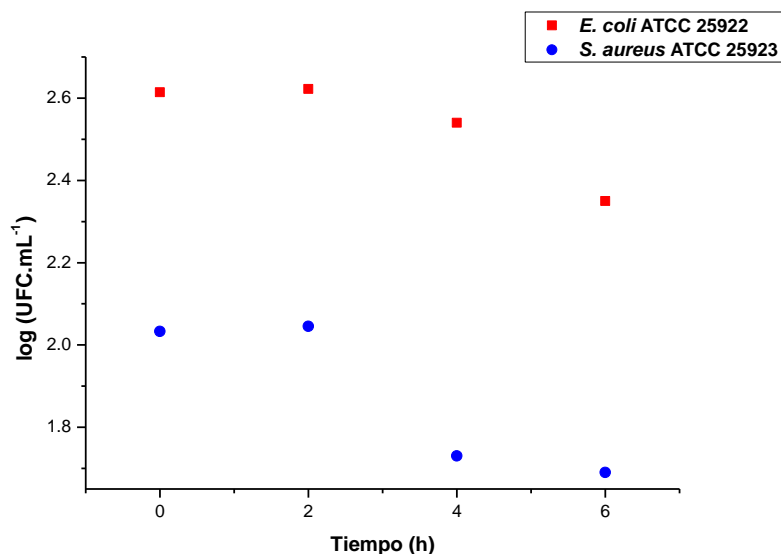


Figura 3.13: Actividad antimicrobiana de PP-g-PGMA^{0,1}₂₄-GOD expresada en log (UFC.mL⁻¹) en función del tiempo (h).

3.5.2.3. CONCLUSIONES PARCIALES

Los ensayos microbiológicos realizados con suspensiones de *S. aureus* ATCC 25923 y *E. coli* ATCC 25922 en ausencia de películas demostraron la estabilidad de ambas suspensiones durante las 6 horas. Además, los resultados de los controles realizados, exponiendo las suspensiones de *S. aureus* ATCC 25923 y *E. coli* ATCC 25922 a las películas de PP sin modificar y PP-g-PGMA indicaron que ambas películas no presentan actividad antimicrobiana.

Por otra parte, los ensayos microbiológicos realizados exponiendo películas de PP-g-PGMA^{0,1}₂₄-GOD, permitieron detectar una importante inhibición en el crecimiento bacteriano de ambas cepas. Estos resultados demuestran una interesante actividad antimicrobiana de las películas de PP con GOD inmovilizada covalentemente en la superficie y sugieren que el material desarrollado, PP-g-PGMA^{0,1}₂₄-GOD, podría ser considerado como un buen envase antimicrobiano activo en aplicaciones de la industria de alimentos, para inhibir o retardar el crecimiento de microorganismos.

CONCLUSIONES FINALES

En esta Parte se estudió la metodología ATRP para la modificación superficial de superficies planas (películas de PP) con el objetivo principal de desarrollar un material con propiedades de aplicación potencial como envase activo.

Para lograr el objetivo planteado, en primer lugar, se diseñó y modificó la superficie de PP con un grupo de anclaje para luego unir el agente antimicrobiano. Como grupo funcional para el anclaje del agente antimicrobiano (GOD) se seleccionó PGMA, el que fue injertado con éxito a la superficie de películas de PP mediante ATRP obteniéndose diferentes superficies modificadas (PP-g-PGMA^{0,1}₂₄, PP-g-PGMA¹⁰₂₄ y PP-g-PGMA⁵⁰₂₄). En segundo lugar, sobre estas películas se unió covalentemente GOD. La enzima inmovilizada se determinó y cuantificó, observando actividad enzimática durante un tiempo prolongado. En particular, se intentó desarrollar un material donde el agente antimicrobiano esté inmovilizado sobre la película de PP activada a un menor costo. En tercer lugar, se llevaron a cabo los ensayos microbiológicos correspondientes, desarrollando una metodología adecuada para la determinación de la actividad antimicrobiana de las películas, lo que permitió detectar la actividad antimicrobiana del material en estudio. El material desarrollado así, PP-g-PGMA^{0,1}₂₄-GOD presentaría potencial aplicación como envase activo adecuado en la industria de alimentos.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la importancia de diseñar y optimizar adecuadamente la modificación superficial de películas de PP, a fin de tener, tanto los grupos funcionales necesarios para el anclaje de GOD (agente antimicrobiano), como también una microestructura superficial capaz de favorecer la unión y la actividad enzimática.

Cabe destacar, que el material desarrollado posee dos ventajas principales, la inmovilización covalente de GOD que asegura la no migración al seno del alimento, y debido a la no modificación de las características del PP, tales como transparencia y propiedades mecánicas, éste podría ser aceptado por

los consumidores, ya que no se alterarían las propiedades organolépticas de los alimentos que contengan.

REFERENCIAS

- Appendini, P. & Hotchkiss, J.H., 2002. Review of antimicrobial food packaging. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 3, pp.113–126.
- Arica, M.Y., Bayramoğlu, G. & Biçak, N., 2004. Characterisation of tyrosinase immobilised onto spacer-arm attached glycidyl methacrylate-based reactive microbeads. *Process Biochemistry*, 39(2004), pp.2007–2017.
- Arrua, D., Strumia, M.C. & Nazareno, M.A., 2010. Immobilization of caffeic acid on a polypropylene film: synthesis and antioxidant properties. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58(16), pp.9228–9234.
- De Azeredo, H.M.C., 2013. Antimicrobial nanostructures in food packaging. *Trends in Food Science and Technology*, 30, pp.56–69.
- Bankar, S.B. et al., 2009. Glucose oxidase - An overview. *Biotechnology Advances*, 27, pp.489–501.
- Brody, A.L. et al., 2008. Innovative food packaging solutions. *Journal of Food Science*, 73(8).
- Catalá, R., 1997. *La importancia del envasado en la comercialización de frutas y hortalizas. Tesis Doctoral*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Valencia..
- Cen, L., Neoh, K.G. & Kang, E.T., 2003. Surface functionalization of polypyrrole film with glucose oxidase and viologen. *Biosensors and Bioelectronics*, 18, pp.363–374.
- Costamagna, V., 1995. *Tesis de Maestría en Ciencias Químicas*. Universidad Nacional de Córdoba.
- Dainelli, D. et al., 2008. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. *Trends in Food Science and Technology*, 19, pp.S103–S112.
- Edmondson, S. & Huck, W.T.S., 2004. Controlled growth and subsequent chemical modification of poly(glycidyl methacrylate) brushes on silicon wafers. *Journal of Materials Chemistry*, 14, pp.730–734.
- Ge, L. et al., 2012. Immobilization of glucose oxidase in electrospun nanofibrous membranes for food preservation. *Food Control*, 26(1), pp.188–193.
- Goddard, J.M. & Hotchkiss, J.H., 2007. Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds. *Progress in Polymer Science*, 32, pp.698–725.
- Grano, V. et al., 2004. Production of Low-Lactose Milk by Means of Nonisothermal Bioreactors. *Biotechnology Progress*, 20, pp.1393–1401.

- Han, J.H., 2013. *Plastic Films in Food Packaging* First Edit., Elsevier Inc, USA.
- Huang, J. et al., 2007. Antibacterial Polypropylene via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization Antibacterial Polypropylene via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Biomacromolecules*, 8(5), pp.1396–1399.
- Huang, J. et al., 2008. Immobilization of penicillin G acylase on poly [(glycidyl methacrylate)-co-(glycerol monomethacrylate)]-grafted magnetic microspheres. *Macromolecular Bioscience*, 8, pp.508–515.
- Jay, J.M., Loessner, M.J. & Golden, D.A., 2005. *Modern Food Microbiology 7th Edition*, Springer, California.
- Kawakita, H. et al., 2007. Adsorption of bovine serum albumin to a polymer brush prepared by atom-transfer radical polymerization in a porous inorganic membrane. *Journal of Porous Materials*, 14, pp.387–391.
- Kim, G.D. et al., 2008. Integrated photonic glucose biosensor using a vertically coupled microring resonator in polymers. *Optics Communications*, 281, pp.4644–4647.
- Lim, L.T., 2011. Active and intelligent packaging materials. In *Comprehensive Biotechnology 2nd Ed.* Elsevier, Amsterdam, pp. 629–644.
- Liu, X. et al., 2004. Enzymatic activity of glucose oxidase covalently wired via viologen to electrically conductive polypyrrole films. *Biosensors and Bioelectronics*, 19, pp.823–834.
- Matyjaszewski, K., 2012. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. *Macromolecules*, 45, pp.4015–4039.
- Nishiyama, S. et al., 2002. Concentration of 17-estradiol using an immunoaffinity porous hollow-fiber membrane. *Analytical Chemistry*, 74(19), pp.4933–4936.
- Ramanathan, R. & Weibel, D.E., 2012. Novel liquid-solid adhesion superhydrophobic surface fabricated using titanium dioxide and trimethoxypropyl silane. *Applied Surface Science*, 258, pp.7950–7955.
- Ren, G. et al., 2006. Electrospun poly(vinyl alcohol)/glucose oxidase biocomposite membranes for biosensor applications. *Reactive and Functional Polymers*, 66, pp.1559–1564.
- Robertson, G., 2008. State-of-the-art biobased food packaging materials. In *Environmentally Compatible Food Packaging*. Elsevier, New York, pp. 3–28.
- Sieval, A.B. et al., 2000. High-quality alkyl monolayers on silicon surfaces. *Advanced Materials*, 12(19), pp.1457–1460.

- Silvestre, C., Duraccio, D. & Cimmino, S., 2011. Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 36, pp.1766–1782.
- Sinha Ray, S. & Okamoto, M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 28, pp.1539–1641.
- Stears, R.L., Martinsky, T. & Schena, M., 2003. Trends in microarray analysis. *Nature medicine*, 9(1), pp.140–145.
- Stočes, M. et al., 2011. A new biosensor for glucose based on carbon paste and enzyme immobilized onto the polyaniline film. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, pp.1917–1926.
- Sun, C. et al., 2006. Tribological properties of chemically bonded polyimide films on silicon with polyglycidyl methacrylate brush as adhesive layer. *Applied Surface Science*, 253, pp.1729–1735.
- Vanderroost, M. et al., 2014. Intelligent food packaging: The next generation. *Trends in Food Science & Technology*, 39, pp.47–62.
- Vartiainen, B.J., Rättö, M. & Paulussen, S., 2005. Antimicrobial Activity of Glucose Polypropylene Films and Science. *Packaging Technology and Science*, 18, pp.243–251.
- W. Eckert, A., Gröbe, D. & Rothe, U., 2000. Surface-modification of polystyrene-microtitre plates via grafting of glycidylmethacrylate and coating of polyglycidylmethacrylate. *Biomaterials*, 21, pp.441–447.
- Wilson, R. & Turner, a. P.F., 1992. Glucose oxidase: An ideal enzyme. *Biosensors and Bioelectronics*, 7, pp.165–185.
- Xu, F.J. et al., 2005. Covalent Immobilization of Glucose Oxidase on Well-Defined Poly (glycidyl methacrylate)-Si (111) Hybrids from Surface-Initiated Atom-Transfer Radical Polymerization. *Biomacromolecules*, 6, pp.1012–1020.
- Xu, F.J., Neoh, K.G. & Kang, E.T., 2009. Progress in Polymer Science Bioactive surfaces and biomaterials via atom transfer radical polymerization. *Progress in Polymer Science*, 34, pp.719–761.
- Zhang, Z.B. et al., 2010. Enzyme-mediated amperometric biosensors prepared via successive surface-initiated atom-transfer radical polymerization. *Biosensors and Bioelectronics*, 25, pp.1102–1108.



PARTE 3

MODIFICACIÓN DE SUPERFICIES

ESFÉRICAS

Los nanomateriales híbridos resultan de la integración en dominios nanométricos de unidades de construcción de diferente naturaleza (orgánico, inorgánico, biológico, etc). El control de la composición y de las propiedades de los materiales en la nanoescala es de gran importancia en la actualidad. Muchas aplicaciones de la nanotecnología están asociadas con el desarrollo de materiales híbridos orgánico-inorgánicos complejos. La funcionalidad de estos nanomateriales es una consecuencia de la sinergia de las propiedades de los diferentes bloques de construcción, relacionadas con su variada naturaleza y su localización espacial.

En esta sección de la Tesis Doctoral se presenta la modificación de superficies esféricas, a fin de obtener materiales híbridos con una funcionalidad específica.

CAPÍTULO 4.

ANTECEDENTES Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS

4.1. Modificación de superficies esféricas

Con el desarrollo de la nanotecnología, los materiales obtenidos al nivel de la nanoescala han atraído una creciente atención en diversos campos de aplicación tales como fabricación de envases, administración de fármacos, diagnóstico y tratamiento de imágenes médicas e ingeniería, etc. (Wang et al. 2015). El uso de diferentes unidades de construcción de tamaño nanométrico ha crecido notablemente. Durante las décadas pasadas se han empleado una serie de nanopartículas en diversas aplicaciones, las cuales incluyen materiales orgánicos, como por ejemplo, polímeros, liposomas, micelas, virus y compuestos de carbono, así como también materiales inorgánicos como nanopartículas de óxidos de silicio, titanio, hierro y nanopartículas metálicas (Au, Ag).

Como se mencionó en la Introducción General, los materiales híbridos orgánico-inorgánico se destacan como prometedores en una amplia variedad de aplicaciones debido a sus propiedades únicas, las cuales son una combinación de las presentadas por cada componente en forma individual. Este tipo de materiales, han atraído la atención de los investigadores e ingenieros en las últimas décadas. En muchos casos, se usan algunas sustancias inorgánicas como refuerzos tradicionales en la industria de los polímeros, ya que son aplicadas como materiales de relleno a fin de mejorar o modificar las propiedades mecánicas y térmicas. Así, es posible disminuir la contracción y la tensión internas durante la fabricación del polímero, aumentar la conductividad térmica, mejorar la estabilidad térmica, modificar la resistencia a la llama y también, mejorar la relación costo/beneficio (Rozenberg & Tenne 2008).

La modificación de superficies esféricas tipo nanopartículas inorgánicas con polímeros produce una excelente integración entre las nanopartículas y la

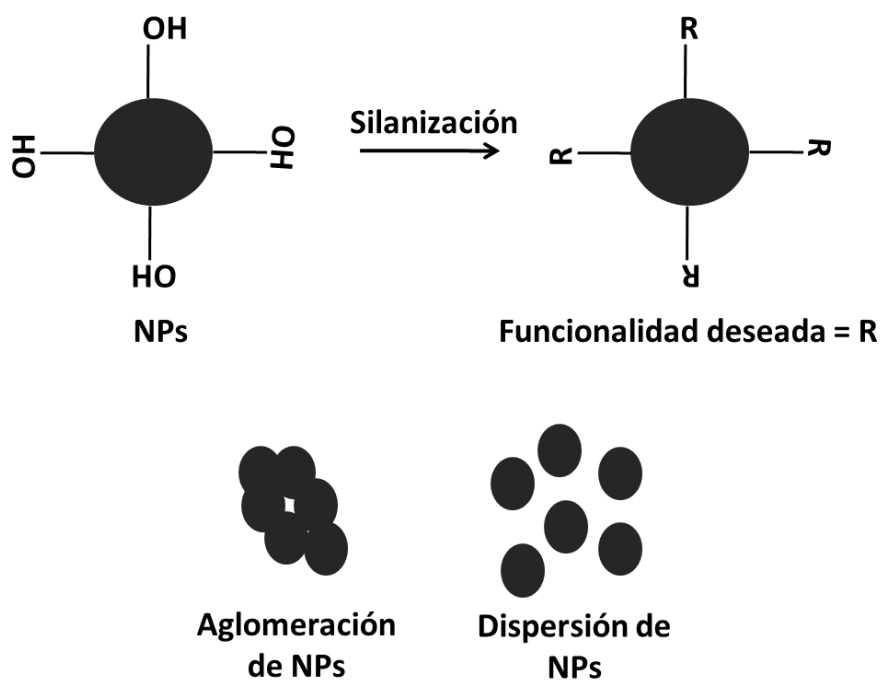
matriz del polímero y una interface mejorada, motivo por el cual se encuentra actualmente en estudio. Las nanopartículas inorgánicas poseen una fuerte tendencia a sufrir aglomeración y por ende, una mala dispersión en solventes acuosos, orgánicos o matrices poliméricas. Por ello, la modificación de este tipo de superficies con surfactantes, estabilizantes o matrices poliméricas mejora su estabilidad y por ende, su dispersión ya que se generan fuertes repulsiones entre las nanopartículas consecuencia de una disminución de la energía superficial (Kango et al. 2013). Las cadenas de un polímero injertado en la superficie de las nanopartículas evitan la agregación o aglomeración de estas, aumentando la compatibilidad de nanopartículas en solventes o en la matriz de polímero, mejorando sus propiedades de dispersión. Este concepto ha sido explorado desde hace tiempo, por ejemplo en la dispersión de nanopartículas de dióxido de titanio, estudiada por Shirai et al. y Wang et al. Los primeros estudiaron la dispersabilidad en tetrahidrofurano (THF) de las nanopartículas de dióxido de titanio con poli(metil metacrilato) y observaron que estas formaban una dispersión coloidal estable en THF; mientras que las nanopartículas puras presentaron una aglomeración en el dicho solvente (Shirai et al. 1999). En el trabajo realizado por Wang y colaboradores, las nanopartículas de dióxido de titanio se modificaron con agentes silanos. Los autores observaron que dicho tratamiento, mejoró las propiedades de dispersión y estabilidad de las nanopartículas en solventes orgánicos (Wang et al. 2011). También, se estudiaron nanopartículas de ZnO. En este caso se modificaron mediante el injerto al azar de estireno, mejorando la dispersión, estabilidad y compatibilidad de las nanopartículas en matrices y solventes orgánicos (Hong et al. 2009).

En general, pueden distinguirse varias maneras para la modificación de superficies esféricas, dentro de las cuales pueden mencionarse:

- tratamiento químico o reacciones de injerto;
- técnica de intercambio de ligandos.

La modificación superficial de nanopartículas por tratamiento químico es un método muy útil para mejorar su estabilidad y dispersión en medio acuoso.

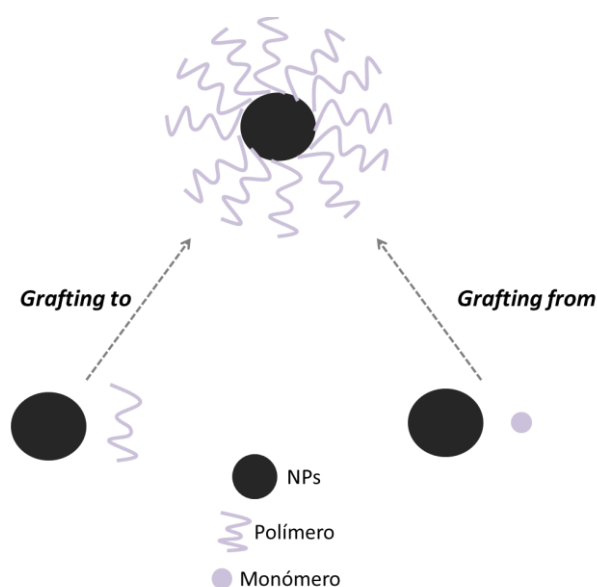
En este tipo de modificación, se incluye el tratamiento con un agente de acoplamiento silano tal como se presenta en el Esquema 4.1 (Plueddemann 1992). Esta metodología fue reportada hace tiempo y estudiada con el objetivo de mejorar las propiedades de compatibilidad de las nanopartículas (Erlangung & Uyanik 2008; Ukaji et al. 2007; Zhao et al. 2012). En el siguiente capítulo, se describirá este tipo de modificación con más detalle. Otros tratamientos químicos incluyen la modificación de nanopartículas a través de reacciones con alcóxidos metálicos, epóxidos tales como óxido de propileno, y alquil o aril isocianatos (Feng Lin 2006).



Esquema 4.1: Modificación superficial de nanopartículas mediante silanización (superior). Representación de efecto de aglomeración y dispersión de NPs (inferior).

Las reacciones de injerto, como se mencionó en la Parte 1 de esta Tesis, son útiles para la modificación de superficies planas, esféricas, orgánicas e inorgánicas. Este tipo de reacciones involucran el crecimiento o injerto de cadenas poliméricas en la superficie del sustrato, introduciendo cierta

funcionalidad química y modificando la topología y/o morfología superficial. Los monómeros de interés pueden penetrar en los aglomerados de nanopartículas y reaccionar con sus sitios activos, debido a que poseen una baja masa molar. Tanto el método *grafting to*, en el cual primero se produce la cadena polimérica y luego se une a la superficie, como *grafting from*, donde el polímero se genera desde el sustrato, han sido reportados en la modificación de nanopartículas (Shin et al. 2008; Bach et al. 2012), Esquema 4.2. Se han utilizado reacciones radicalarias al azar, como así también polimerizaciones radicalarias controladas (ATRP), donde la ventaja radica en el estricto control estructural del material final (von Werne & Patten 2001; Liu & Wang 2008). El desarrollo de este tipo de nanomateriales orgánicos-inorgánicos logrado mediante el injerto de polímeros sintéticos en partículas inorgánicas, se encuentra destinado a obtener materiales híbridos con propiedades mecánicas mejoradas. Además, representan una nueva clase de materiales que exhiben mejores propiedades en comparación con sus micropartículas homólogas.



Esquema 4.2: Injerto de un polímero sobre nanopartículas mediante la técnica *grafting from* y *grafting to*.

Las técnicas de intercambio de ligando, involucran reacciones de precursores inorgánicos en solventes orgánicos a altas temperaturas (Celik et al. 2012; Hu et al. 2011; Lokteva et al. 2010). El trabajo pionero consistió en la síntesis de nanopartículas CdX (X=S, Se o Te) con una estrecha distribución de tamaños a partir óxido de trioctilfosfina fundido, sentando base para el uso de reacciones termolíticas (Murray CB, Noms D 1993).

También, se han reportado otros métodos para modificación de superficies de nanopartículas inorgánicas, incluyendo la adsorción de dispersantes poliméricos y la modificación *in situ* de la superficie. La modificación superficial por adsorción de dispersantes poliméricos es uno de los métodos más sencillos para mejorar la dispersión de las nanopartículas en sistemas acuosos. Las nanopartículas pueden dispersarse en disolventes orgánicos altamente polares mediante el uso de dispersantes de polímeros aniónicos o catiónicos. Estos dispersantes generan fuerzas de repulsión entre las cadenas del polímero al aumentar la carga superficial, lo que se traduce en una mejor dispersabilidad de las nanopartículas (Sato et al. 2007; Palmqvist & Holmberg 2008; Paez et al. 2012).

4.2. Aplicaciones de las nanopartículas inorgánicas modificadas

Las nanopartículas modificadas, tales como TiO_2 , SiO_2 , ZnO y magnéticas de óxidos de hierro, se utilizan en diferentes áreas de aplicación, entre ellas, aplicaciones fotocatalíticas y antibacterianas, bionanomedicina y remoción de iones de metales pesados. Cabe destacar que, en el grupo de investigación se posee experiencia con la modificación de nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro.

Ciertas nanopartículas de semiconductores poseen propiedades fotocatalíticas y antibacterianas, dentro de las cuales pueden mencionarse las de TiO_2 , SiO_2 , ZnO y magnéticas de óxido de hierro, y por ello, pueden ser aplicadas en el envasado de alimentos, como materiales de autolimpieza o

anticontaminantes y en membranas para purificación de agua. Por ejemplo, nanopartículas de TiO_2 y SiO_2 se modificaron con polietilenglicol, PEG, para preparar materiales de autolimpieza y antiniebla (Tristantini & Mustikasari 2011). Además, para nanopartículas de ZnO modificadas con estireno se estudió la actividad fotocatalítica de. Los autores observaron que, si bien el injerto mejora las propiedades de dispersión, sus propiedades fotocatalíticas disminuyen (Hong et al. 2009). Con respecto a nanopartículas magnéticas de óxido de hierro, estas se modificaron con glicol quitosano y se evaluadas sus propiedades antibacterianas. Los autores observaron una eficiente inhibición en el crecimiento de *E. Coli* y *S. Enteritidis* (Inbaraj et al. 2012).

Diversas nanopartículas inorgánicas, especialmente las de metales nobles, poseen una amplia gama de aplicaciones en bionanomedicina. Se usan para biosensores, como agentes de contraste en imágenes por resonancia magnética, en ingeniería de tejidos, en la destrucción de tumores por calentamiento, lo que se denomina hipertermia, así como el direccionamiento de fármacos (*targeting*) y la liberación de genes (Conde et al. 2011).

En este sentido, puede mencionarse la investigación realizada por Chertok et al., en la cual se modificaron nanopartículas magnéticas con polietilenimina (PEI). Los autores observaron que el material desarrollado presentaba alta capacidad de penetración celular y baja toxicidad celular. Es decir, que dichas nanopartículas funcionalizadas presentaron buenas propiedades para ser aplicadas como sistemas de liberación de fármacos y genes. Específicamente, se estudiaron para ser utilizadas en tumores cerebrales vía administración intravenosa, observando resultados prometedores (Chertok et al. 2010).

Dentro de la misma área de aplicación se encuentra también el estudio realizado Cheyne et al., quienes describieron por primera vez la síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio biocompatibles, con grupos funcionales terminales amino, las cuales fueron fácilmente dispersables en agua (Cheyne et al. 2011). Las nanopartículas se prepararon mediante modificación con ácido

mercaptosuccínico, usando la técnica de intercambio de ligando. Además, se estimó que con posteriores modificaciones con otros grupos orgánicos a fin de incorporar principalmente un *target*, dichas nanopartículas podrían ser utilizadas en diferentes aplicaciones biológicas, entre las que se incluyen diagnóstico por imágenes, transporte de radionucleidos citotóxicos para radioinmunoterapia donde se necesitan nanopartículas ultrapequeñas para una eliminación renal rápida.

Como se mencionó antes, otra área de aplicación de las nanopartículas modificadas es la remoción de iones de metales pesados. Los contaminantes tóxicos orgánicos o inorgánicos, tales como alquilfenoles y los iones de metales pesados, son peligrosos para la salud humana debido a su alta toxicidad. La principal fuente de contaminantes metálicos en los sistemas acuáticos, es la descarga de efluentes sin tratamiento provenientes de diferentes industrias tales como la industria de tinturas, de fabricación de las baterías, de la minería, de fabricación de los productos químicos, vidrio, y de la industria farmacéutica. La presencia de metales en el agua entre ellos, cromo, cadmio, arsénico, zinc, plomo y mercurio, se ha convertido en un problema grave para el medio ambiente y la salud pública. La eliminación de contaminantes mediante procesos de adsorción podría ser una solución para afrontar dicho problema. La eficiencia de adsorción de materiales inorgánicos porosos se ve mejorada por el injerto de grupos orgánicos sobre este tipo de material. Estos grupos funcionales orgánicos se injertan por enlace covalente, permitiendo que el material presente diferente afinidad por los contaminantes tóxicos de acuerdo al grupo funcional. Por lo tanto, estos materiales pueden capturar selectivamente los contaminantes, incluso si su concentración es muy baja.

También, Yang et al., reportaron un nuevo diseño de un adsorbente eficiente para la eliminación de trazas de contaminantes en agua. Sobre la superficie de nanofibras de γ -alúmina (γ - Al_2O_3) se realizó el injerto de grupos funcionales con fuerte afinidad a este tipo de contaminantes. Los grupos tioles se injertaron a partir de 3-mercaptopropil trimetoxisilano. Las fibras modificadas no sólo permiten eliminar eficazmente iones de metales pesados (Pb^{2+} y Cd^{2+})

del agua en un alto flujo, sino también mostrar una alta capacidad de adsorción en condiciones de equilibrio de sorción. Esta nueva estrategia de modificación, mejora la eficiencia de los adsorbentes fibrosos, ya que estos productos podrían remover contaminantes selectivamente incluso cuando su concentración es extremadamente baja (Yang et al. 2010).

Además, en otro estudio se evaluó el injerto de polietilenimina sobre un adsorbente magnético poroso en base a nanopartículas de Fe_2O_3 y SiO_2 . Se observó una capacidad eficiente y dependiente del pH para remoción de iones de metales pesados (Cu^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+}) (Pang et al. 2011).

Como se puede observar de los diferentes ejemplos citados, una misma nanopartícula puede ser específicamente funcionalizada en virtud de las aplicaciones buscadas. Por ejemplo, las nanopartículas de TiO_2 que pueden aplicarse en áreas fotocatalíticas, antibacterianas y bionanomedicina; o nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro, que han sido modificadas para aplicaciones fotocatalíticas, antibacterianas, bionanomedicina y remoción de iones de metales pesados.

4.3. Planteo de los objetivos específicos

En esta parte, se planteó modificar superficialmente NPs de TiO_2 (superficies esféricas) con diferentes polímeros mediante ATRP. Para ello, resultó necesaria la búsqueda de una **modificación química de superficies esféricas, que permitan el injerto de diferentes polímeros de manera controlada, para mejorar su estabilidad y otorgar propiedades específicas para posteriores aplicaciones.**

Hasta el momento son pocos los antecedentes reportados, que involucren la aplicación de ATRP, para la modificación de nanopartículas. Por ello, en esta Tercera Parte se plantearon los siguientes objetivos específicos:

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar la silanización de las NPs de TiO_2 .
- Funcionalizar las NPs de TiO_2 a través de la modificación superficial que permita el injerto de manera controlada, de monómeros de características hidrofóbicas vía ATRP.
- Caracterizar las superficies modificadas y estudiar la relación estructura/propiedad.

CAPÍTULO 5.

SILANIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂

5.1. INTRODUCCIÓN

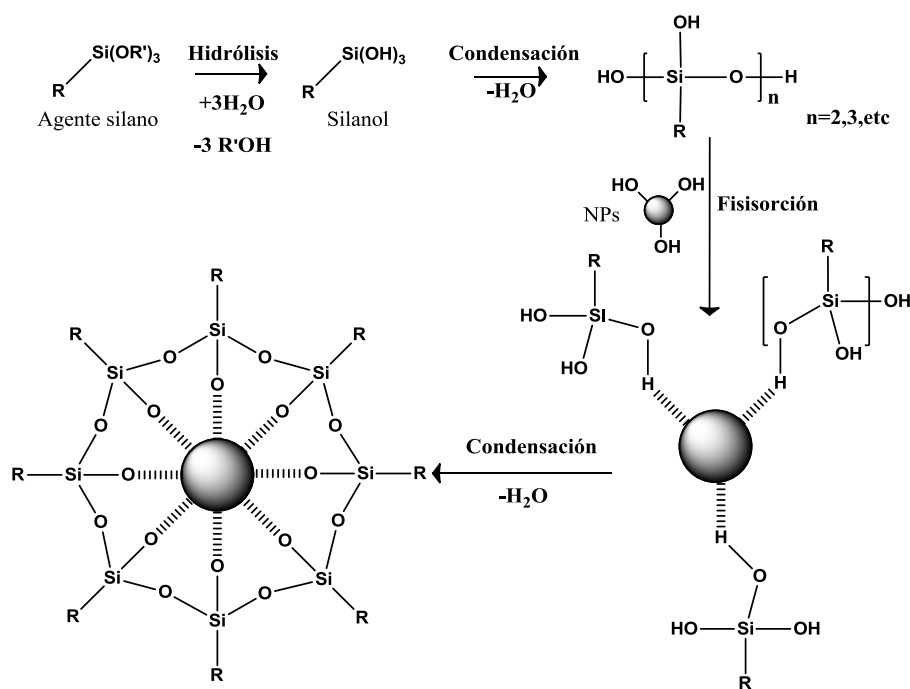
Tal como se mencionó en el Capítulo 4, las nanopartículas inorgánicas son muy buenas unidades para la construcción de dispositivos nanoestructurados, con propiedades físicas y químicas específicas. Muchas de ellas poseen la ventaja de tener grupos hidroxilo en su superficie y éstos pueden ser utilizados como sitios o puntos de anclaje para la incorporación de una funcionalidad deseada, permitiendo por lo tanto su empleo en aplicaciones específicas (Kango et al. 2013).

La preparación de nanopartículas de TiO₂ funcionalizadas es un tema de gran interés actualmente debido a que son ampliamente usadas en una gran variedad de aplicaciones tales como fotocatalisis, celdas solares, pigmentos, envases, entre otras (Fujishima et al. 2000; Park et al. 2014; Altan & Yildirim 2012).

En la actualidad, una de las estrategias más utilizadas para la funcionalización superficial covalente de nanopartículas, incluye el tratamiento químico conocido como **silanización**. Este procedimiento involucra la modificación de un sustrato con agentes silanos, compuestos de fórmula general X_m-Si(OR)₄, donde -OR es un grupo hidrolizable, responsable de la adhesión a la superficie, -X corresponde a un resto orgánico que posee el grupo funcional terminal de interés, para otorgar cierta propiedad a la superficie, este grupo participa en la interacción con el entorno. Una gran variedad de alcoxisilanos con diferentes funcionalidades X se encuentran comercialmente disponibles. El uso de los agentes silanos ha sido exitoso y se aplican con frecuencia como agentes de acoplamiento, promotores de adhesión, agentes de reticulación, aditivo, e intermediarios. Es decir que, mediante este procedimiento no sólo puede

introducirse una funcionalidad deseada sino también, se puede mejorar ciertas propiedades superficiales de los materiales tales como las de mojabilidad, adhesión y adsorción (Frickel et al. 2010; Gelbrich et al. 2010; De Buyl 2007).

Las reacciones de silanización combinan conceptos de la Química Orgánica y de la Química Inorgánica de silicatos. La reacción de adsorción del agente silano sobre superficies que posean grupos hidroxilo terminales está siendo estudiada desde hace alrededor de tres décadas. El mecanismo actualmente aceptado se ejemplifica en el Esquema 5.1 e involucra tres etapas (Philipse & Vrij 1989). En la primera etapa, se produce la hidrólisis de los grupos alcóxido para dar silanoles. Luego, ocurre la condensación de algunas cadenas de dichos silanoles para formar uniones siloxano y, por último, tiene lugar la fisorción de siloxanos o silanoles sobre los grupos hidroxilo superficiales del material que se modifica, y finalmente tiempo se produce la condensación de grupos hidroxilo próximos generando uniones covalentes. Esta última etapa puede ocurrir de dos formas, entre silanoles-siloxanos con los -OH de la superficie, provocando la unión covalente del agente silano al material, o entre los grupos -OH de los silanoles vecinos adsorbidos, causando lo que se conoce como entrecruzamiento horizontal, otorgando una capa de polisiloxano sobre la superficie del material.



Esquema 5.1: Mecanismo de la silanización de superficies utilizando alcoxisilanos.

En particular, los agentes silanos alcoxisilanos, se han aplicado con frecuencia en la modificación de diferentes superficies, tales como superficies con carácter de óxidos, óxido de silicio, de titanio, de zinc, de indio-estaño, de aluminio y superficies de óxido de hierro (Cao et al. 2009; Allen et al. 2005; Zhang et al. 2013; Gürlér et al. 2008). Principalmente, los agentes silanos se emplean como funcionalizadores, complementos o compatibilizantes. Además, en la actualidad se emplean algunos agentes silanos funcionalizantes para la modificación de superficies esféricas y planas, que por lo general otorgan un punto reactivo para la iniciación de reacciones posteriores, tales como polimerización radicalaria por transferencia de átomo vía superficie iniciada (SI-ATRP, recibe su nombre de las siglas en inglés, *Surface-initiated atom transfer radical polymerization*). En este tipo de reacciones se realiza el injerto o el crecimiento de cadenas poliméricas en superficies que por sí solas, no podrían ser modificadas, pero que previamente sufren un proceso de activación para generar el sitio de iniciación de la polimerización. En numerosos casos los agentes silanos cumplen esa función.

Otra función típica de los agentes silanos es la de otorgar cierta funcionalidad al material que se silaniza. En este sentido, existen diversos antecedentes bibliográficos que mencionan el uso de 3-(aminopropil) trietoxisilano (APS) como agente de funcionalización y en particular, para realizar una posterior polimerización. Un antecedente con este agente silano, es el trabajo realizado por Zheng et al. donde se estudió el uso de APS para desarrollar un material en base a nanopartículas de sílice mesoporosas, en las que sobre sus poros se injertó un polímero pH-sensible empleando el método de polimerización de superficie iniciada N-carboxianhidrido. El material obtenido presentó buenas propiedades de dispersión y estabilidad. Fue estudiado para el cargado de la droga doxorubicina, presentando alta capacidad de carga y buenas propiedades de liberación. Además, presentó potencial aplicación como sistema de liberación de fármacos pH-dependiente para ser utilizado en la terapia del cáncer. Es importante resaltar que, la silanización de la superficie permitió posteriormente llevar a cabo la polimerización (Zheng et al. 2013).

Otro reporte similar lo constituye el trabajo realizado en nuestro grupo de investigación, el que involucró la modificación de nanopartículas magnéticas (MNPs, por sus siglas en inglés) con una capa orgánica termosensible (Cappelletti et al. 2011). Para ello, se recubrieron las MNPs con poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAm). La superficie se modificó en dos pasos: en primer lugar, se funcionalizó la superficie utilizando un agente de acoplamiento silano a fin de otorgar grupos vinilo pendientes; en segundo lugar, se llevó a cabo el injerto de cadenas PNIPAm por medio de una polimerización a radicales libres. Los resultados obtenidos indicaron que el método desarrollado es una manera eficaz de sintetizar MNPs termosensibles. Éstas, presentaron un comportamiento magnético debido al núcleo de la nanopartícula y una respuesta térmica adecuada basado en la capacidad de hinchamiento/deshinchamiento de su capa polimérica (PNIPAm).

También, los agentes silanos suelen aplicarse como compatibilizantes. MNPs previamente silanizadas se modificaron superficialmente mediante el injerto de un copolímero en bloque de poli(metil metacrilato) y policaprolactona para

obtener una buena dispersión de estas dentro de un copolímero en bloque de poliestireno y policaprolactona (Barandiaran et al. 2014). Los resultados demostraron que la funcionalización aumenta su compatibilidad, permitiendo una buena dispersión de MNPs en los nanocompuestos sin alterar la nanoestructura generada por el autoensamblado del copolímero en bloque. Las MNPs se ubicaron principalmente en la interface de ambos bloques. Durante el proceso de funcionalización, las nanopartículas tienden a crear pequeños agregados rodeados del copolímero.

Asimismo, existe un antecedente que reporta el uso de un agente silano como espaciador y complemento o compatibilizante. Los autores estudiaron tres rutas sintéticas para realizar la obtención de nanopartículas magnéticas dendronizadas (DMNPs, por sus siglas en inglés), a través de la unión covalente de un dendrón a las MNPs. La primera vía consistió en unir el dendrón directamente; mientras que, la segunda y la tercera, empleó el APS. En la segunda vía, APS fue agente espaciador, para posteriormente unir el dendrón; mientras que, en la tercera vía se unió primero el dendrón y posteriormente APS como agente de complemento. Se determinó que cuando APS participa como complemento, la estabilidad de la dispersión aumenta como consecuencia de la formación de la red polisiloxano alrededor de la superficie de nanopartículas. Por otro lado, cuando APS es un agente espaciador, la estabilidad de la dispersión se incrementa debido a que el silano aporta un bloque flexible entre el dendrón y la superficie de las MNPs, permitiendo una mayor movilidad de esta molécula y una mayor solvatación de la película orgánica. Por último, las DMNPs obtenidas se inmovilizaron sobre electrodos de carbono vítreo y dichos electrodos se utilizaron para aplicaciones analíticas (Paez et al. 2014).

De acuerdo a la descripción bibliográfica realizada se observa que, los agentes silanos se usan con diferentes objetivos. Pueden emplearse para funcionalizar de superficies y otorgar, por ejemplo, propiedades de mojabilidad, para introducir una funcionalidad que permita la posterior incorporación de polímeros. También pueden emplearse como agentes compatibilizantes, espaciadores o de complemento.

5.2. DISEÑO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se propone funcionalizar o activar nanopartículas de TiO_2 para posteriores reacciones de ATRP, en particular SI-ATRP. Se seleccionó la silanización debido a que se conoce como una de las estrategias más usadas para este fin, ya que permite la funcionalización superficial covalente de nanopartículas (Frickel et al. 2010).

Para ello, se tomó como base el trabajo de Ramanathan & Weibel, quienes investigaron la modificación de NPs de TiO_2 , mediante la silanización con trimetoxipropil silano (TMPSi) en solventes acuosos y no acuosos. Dichas nanopartículas silanizadas se utilizaron en la construcción de superficies superhidrofóbicas. Así dichos autores reportaron el uso de un agente alcoxisilano para la funcionalización de nanopartículas y el uso de estas para otorgar propiedades de mojabilidad (Ramanathan & Weibel 2012).

Partiendo de las condiciones utilizadas en dicha investigación, se dividió el trabajo en dos etapas:

- estudio de la reacción de silanización variando condiciones, con el objetivo de optimizar la funcionalización de NPs de TiO_2 . Esta etapa se llevó a cabo utilizando trimetoxipropilsilano como agente de silanización;
- activación de las NPs de TiO_2 para reacciones de SI-ATRP, mediante el procedimiento de silanización utilizando en este caso, agentes silanos [(3-cloropropil) trietoxisilano y (3-cloropropil) trimetoxisilano].

5.3. PARTE EXPERIMENTAL

5.3.1. Materiales y métodos

Las nanopartículas de dióxido de titanio, AEROXIDE® TiO_2 -P25, fueron donadas de Degussa Corporation, las que tienen tamaño promedio entre 25 y 30 nm. Trimetoxipropilsilano (TMPSi) de pureza 97% se obtuvo de Aldrich. Xileno (mezcla de isómeros) se adquirió de Merck (Brasil). (3-cloropropil) trietoxisilano

(CLE) y (3-cloropropil) trimetoxisilano (CLM) se obtuvieron de Sigma Aldrich. Etanol fue Porta.

Para la caracterización de las muestras se recurrió al siguiente equipamiento.

Espectroscopia de infrarrojo (IR): Los espectros se registraron en el equipo NICOLET AVATAR 360 mediante reflectancia difusa con transformada de Fourier, en el rango entre 4000 y 650 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 32 barridos promediados. Los datos obtenidos se procesaron utilizando el programa OMNIC 8.0.

Espectrofotometría de UV-visible: Los espectros UV-visible se adquirieron utilizando el equipo Shimadzu MultiSpect 1800 240 v, rango de barrido 200 a 900 nm, velocidad media, temperatura ambiente.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés): Las imágenes TEM se registraron utilizando un Microscopio electrónico JEOL EXII operado a 80 kV. Las muestras se prepararon por *dropcasting*, así las nanopartículas secas se dispersaron en etanol y, posteriormente, se colocó una gota de esta dispersión sobre grillas de cobre (200 mesh) carbonizadas y recubiertas con películas colodión, seguido de la evaporación natural del disolvente. Para cada muestra, se estudió un mínimo de cuatro regiones diferentes. Las imágenes obtenidas se analizaron usando el programa ImageJ.

5.3.2. Silanización de NPs de TiO_2

5.3.2.1. Silanización de NPs de TiO_2 con Trimetoxipropilsilano (TMPSi)

La modificación de las NPs de TiO_2 se llevó a cabo por agitación de éstas en una solución de TMPSi en xileno como solvente. Una cantidad de 300 mg de NPs se dispersaron en 20 mL de solución de TMPSi/Xileno (5/95 v/v) y se llevó bajo proceso de sonicación durante 3 horas.

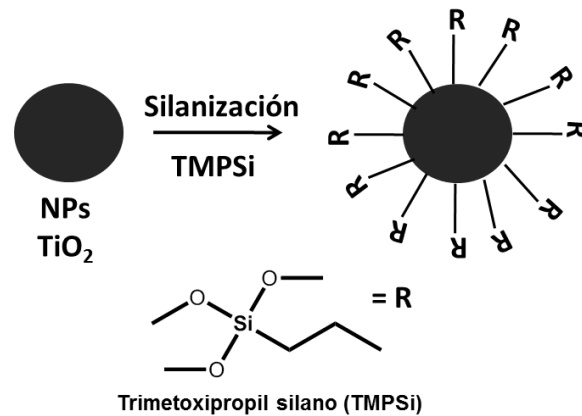
5.3.2.2. Silanización de NPs de TiO₂ con (3-cloropropil) trietoxisilano (CLE) y (3-cloropropil) trimetoxisilano (CLM)

El proceso de modificación de las nanopartículas de TiO₂ se llevó a cabo mediante silanización con CLE y CLM. Se prepararon 5 mL de una solución de silano en xileno con agitación durante 48 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron, 50 mg de NPs de TiO₂, y se llevó bajo proceso de sonicación durante 3 horas. Las NPs se funcionalizaron en 5 concentraciones de silano/xileno (1/99, 5/95, 10/90, 20/80 y 30/70 v/v). Se obtuvieron los siguientes productos: **serie NPs-CLE:** NPs-CLE^{1/99}, NPs-CLE^{5/95}, NPs-CLE^{10/90}, NPs-CLE^{20/80}, NPs-CLE^{30/70}; **serie NPs-CLM:** NPs-CLM^{1/99}, NPs-CLM^{5/95}, NPs-CLM^{10/90}, NPs-CLM^{20/80}, NPs-CLM^{30/70}, donde CLE o CLM indica el agente silano utilizado y como supraíndice se coloca la concentración del agente silano utilizada en la funcionalización.

5.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.4.1. Silanización de NPs de TiO₂ con TMPSi

En primer lugar se estudió la modificación superficial de las NPs de TiO₂ mediante silanización con TMPSi a través de proceso de sonicación. El esquema 5.2 representa la silanización de las NPs de TiO₂. Teniendo en cuenta el mecanismo de reacción (Philipse & Vrij 1989) previamente descrito (Esquema 5.1) mediante este proceso de silanización, los grupos hidroxilos terminales en la superficie de las NPs de TiO₂ se convierten en una cadena alquil silano (R).



Esquema 5.2: Modificación superficial de NPs de TiO_2 con TMPSi mediante silanización.

En la Figura 5.1 se presentan los espectros DRIFT de NPs de TiO_2 sin modificación y de las silanizadas con TMPSi. Las NPs de TiO_2 sin modificar presentaron fuertes y anchas bandas de absorción alrededor de 3450 y 700 cm^{-1} , debido a la vibración de estiramiento de los enlaces O-H y Ti-O-Ti, respectivamente. Mientras que en los espectros de NPs-TMPSi la intensidad relativa de la banda de absorción a 3450 cm^{-1} disminuyó, y apareció una nueva banda fuerte en 1100 cm^{-1} (en este caso se observó un hombro ya que se superpuso con la banda de NPs). Esta banda de absorción se atribuyó a la vibración de estiramiento del enlace Si-O-C, resultados que acuerdan con los observados por otros autores (Ramanathan & Weibel 2012). La incorporación exitosa de TMPSi sobre la superficie de NPs se confirmó mediante esta técnica, corroborando la eficiencia de la silanización de NPs mediante proceso de sonicación.

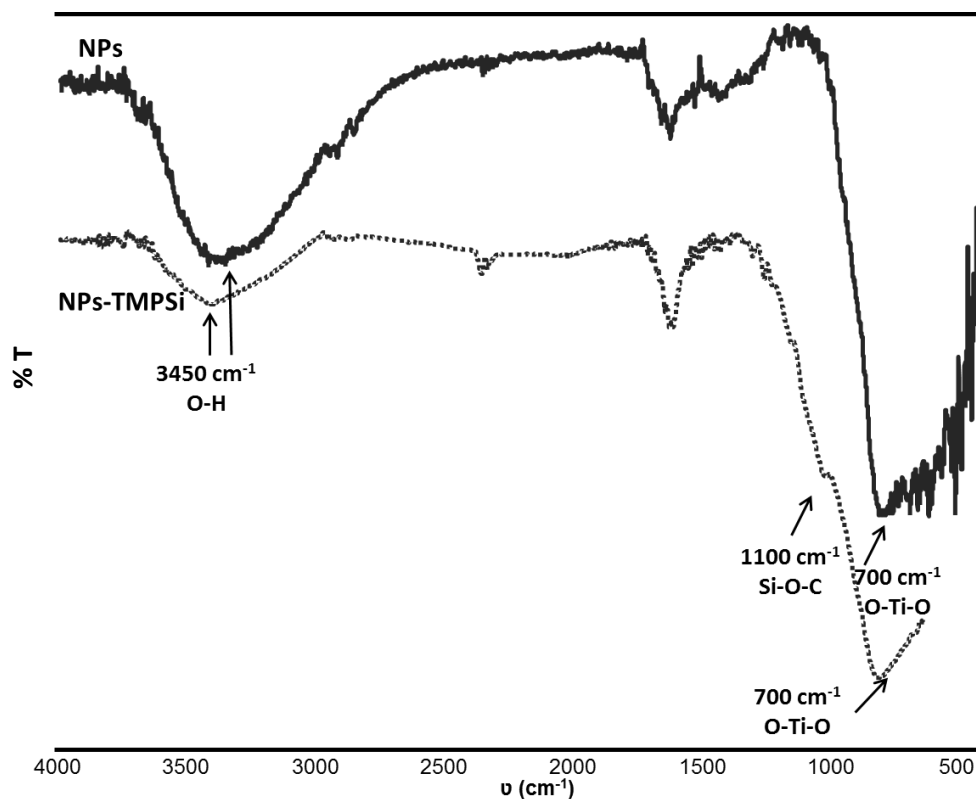
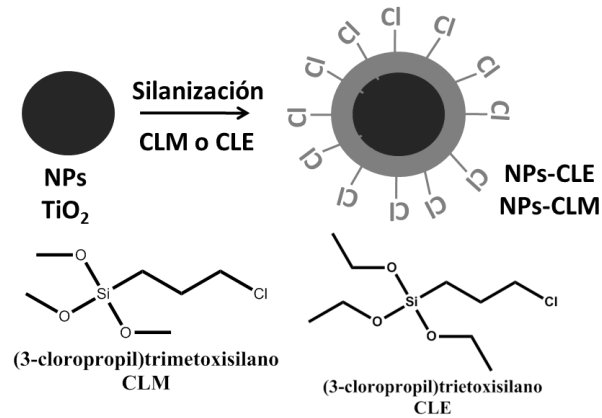


Figura 5.1: Espectros DRIFT de las NPs de TiO_2 y de las NPs-TMPSi.

Cabe destacar, que las NPs silanizadas presentaron mejor dispersión en los solventes etanol, diclorometano, cloroformo y xileno.

5.4.2. Silanización de NPs de TiO_2 con CLE y CLM

La silanización de NPs de TiO_2 , con CLE y CLM, siguiendo el mecanismo descrito previamente (Esquema 5.1), permitió la formación de NPs funcionalizadas con grupos cloro en la superficie, tal como se muestra en el Esquema 5.3.



Esquema 5.3: Silanización de NPs de TiO_2 con CLE y CLM.

La Figura 5.2 muestra los espectros DRIFT de las NPs de TiO_2 sin modificación, y las silanizadas NPs-CLE y NPs-CLM. Las NPs de TiO_2 sin modificar presentaron fuertes y anchas bandas de absorción a alrededor de 3450 y 700 cm^{-1} , debido a la vibración de estiramiento de los enlaces O-H y Ti-O-Ti, respectivamente. Mientras que, luego de la silanización con CLE o CLM la intensidad relativa de la banda de absorción a 3450 cm^{-1} disminuyó y apareció una nueva banda fuerte en 1100 cm^{-1} (en este caso se observó un hombro ya que se superpuso con la banda de NPs), atribuida a la vibración del estiramiento del enlace Si-O-C, lo que confirmó la silanización con éxito de las NPs de TiO_2 .

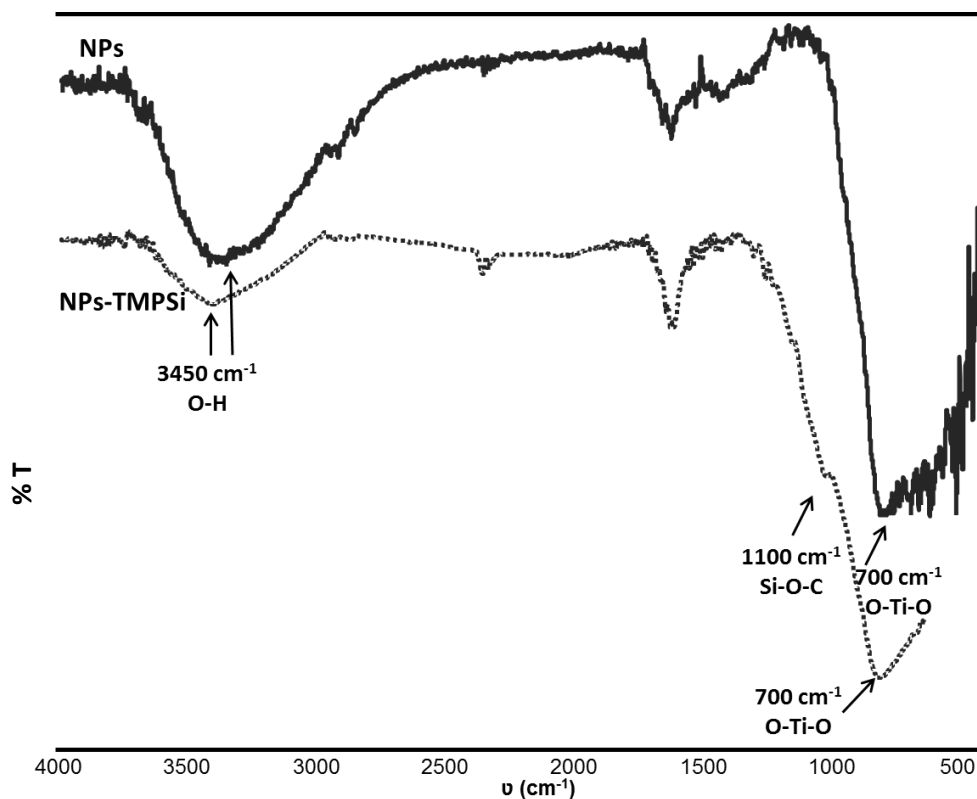
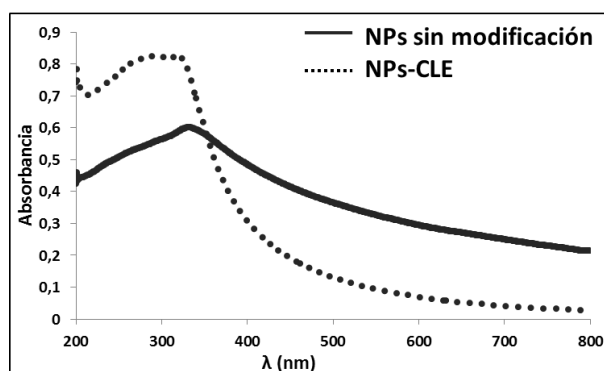
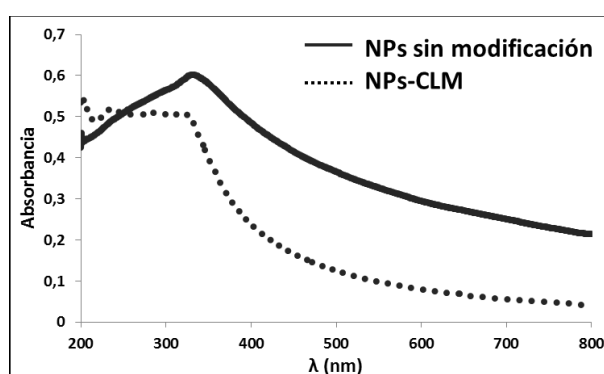


Figura 5.2: Espectros DRIFT de las NPs sin modificación y de las NPs silanizadas (NPs-CLE y NPs-CLM).

En la Figura 5.3 se presentan los espectros UV-vis de las NPs de TiO₂ sin modificar y silanizadas (NPs-CLE y NPs-CLM). En el espectro obtenido para las NPs de TiO₂ sin modificación se observó una fuerte absorción a $\lambda=340$ nm, asignada a la absorción típica EDGE de TiO₂ (Park et al. 2009). En el caso de los espectros posteriores a la silanización con la incorporación de grupos -Cl en la superficie de estas, el pico máximo de absorción UV sufrió un corrimiento al azul a $\lambda =295$ nm, en ambos casos. Los resultados obtenidos confirmaron la modificación realizada exitosa de NPs de TiO₂ con CLE y CLM.



(a)



(b)

Figura 5.3: Espectros UV-vis de dispersiones de NPs sin modificación y NPs silanizadas (NPs-CLE (a) y NPs-CLM (b) en etanol como solvente.

Por otra parte, a fin de estudiar la modificación con CLE y CLM en la superficie de las NPs de TiO_2 se obtuvieron imágenes de TEM. La Figura 5.4 muestra las imágenes TEM de NPs de TiO_2 sin modificación (i) y NPs de TiO_2 silanizadas, NPs-CLE (ii) y NPs-CLM (iii). Las NPs de TiO_2 se observaron con una forma globular no uniforme, se encontraron aglomeradas y presentaron un tamaño promedio de aproximadamente de 30 nm. Mientras que, las NPs silanizadas (NPs-CLE y NPs-CLM) mostraron un aspecto más compacto, debido posiblemente debido a la neutralización parcial de los grupos hidroxilo en la superficie de las NPs, lo que ocasiona una ruptura de las interacciones por puente hidrógeno. Sin embargo, no presentaron cambios observables con respecto al tamaño y la forma. Esta diferencia observada entre NPs de TiO_2 sin

modificación y silanizadas también demostró una incorporación exitosa de los agentes silano en la superficie de las NPs. Cabe destacar, que no se observaron diferencias entre NPs-CLE y NPs-CLM.

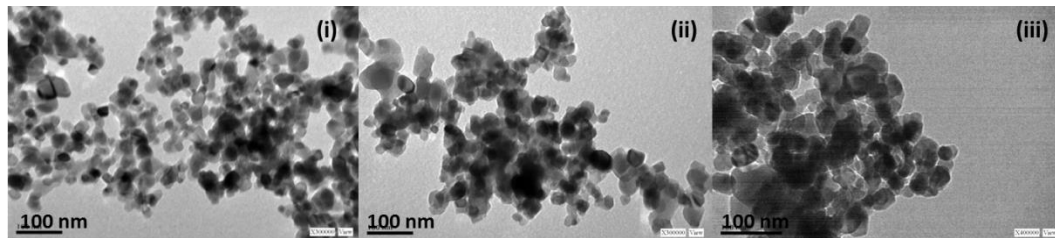


Figura 5.4: Imágenes TEM de NPs sin modificación (i), NPs-CLE^{5/95} (ii) y NPs-CLM^{5/95} (iii).

5.5. CONCLUSIONES PARCIALES

El proceso de silanización realizado con trimetoxipropilsilano (TMPSi) demostró una correcta inmovilización del agente silano en la superficie de las NPs de TiO₂. Los métodos de caracterización empleados demostraron que con la incorporación de TMPSi sobre las NPs, se logra su funcionalización y, también, se mejoran sus propiedades de estabilidad con el tiempo. El proceso de la sonicación durante 3 h es adecuado para llevar a cabo la silanización con éxito, abriendo camino al estudio de la inmovilización de los otros dos agentes silanos estudiados.

Además, el estudio de la incorporación de otros agentes silanos, (3-cloropropil) trietoxisilano (CLE) y (3-cloropropil) trimetoxisilano (CLM), sobre la superficie de NPs de TiO₂ se llevó a cabo siguiendo la metodología optimizada con TMPSi. En ambos casos, las técnicas de caracterización utilizadas demostraron que la silanización de NPs de TiO₂ mediante el proceso de sonicación fue eficiente, logrando la incorporación tanto de CLE como de CLM. Cabe destacar que no se encontraron diferencias entre el uso de CLE o CLM, en ambos casos se arribó a resultados semejantes. Mediante la metodología desarrollada, se logró la inmovilización del iniciador para posteriores reacciones de SI-ATRP. La presencia de cloro en la superficie de las NPs modificadas activa a éstas para posteriores reacciones de polimerización.

CAPÍTULO 6.

SI-ATRP SOBRE NP_s DE TiO₂ PARA LA FORMACIÓN DE NANOMATERIALES HÍBRIDOS FUNCIONALES

6.1. INTRODUCCIÓN

Los nanomateriales son una nueva clase de materiales que presentan propiedades fisicoquímicas únicas, y con potenciales aplicaciones en diversos campos. Los nanomateriales híbridos orgánico-inorgánico pueden producirse a medida, con un número finito de arquitecturas y formas (monolitos, películas delgadas, fibras, polvos o partículas). Los híbridos orgánico-inorgánico de polímeros tipo capa-corazón (*core-shell*), en base a partículas inorgánicas, han atraído un interés creciente ya que representan una de las mejores maneras de evitar la agregación de las partículas. Como se mencionó en el Capítulo 4 estos materiales pueden obtenerse mediante el injerto o crecimiento de cadenas poliméricas sobre las partículas de forma covalente. Además, este tipo de materiales híbridos, compuestos de núcleo inorgánico y una capa o cubierta de polímero orgánico, han sido investigados con gran interés debido a que combinan las propiedades de las partículas inorgánicas y del polímero, tales como la solubilidad y fácil procesamiento (Ngo et al. 2009).

Para injertar polímeros sobre la superficie de diferentes partículas inorgánicas se han empleado una variedad de métodos de polimerización, incluyendo los convencionales a radicales libres, catiónico, aniónicos, apertura de anillo, y polimerizaciones radicalarias controladas (CRP). Como se ha mencionado en la Introducción General, las técnicas CRP poseen varias ventajas, incluyendo el control de la arquitectura macromolecular, la masa molar y su distribución, en comparación con la polimerización convencional. Para la obtención de materiales híbridos la polimerización por transferencia de átomo vía superficie iniciada, SI-ATRP, ha sido utilizada produciendo el injerto de diferentes polímeros sobre

superficies esféricas de óxidos de metales tales como alúmina, óxido de hierro, óxido de titanio, entre otros (Rozenberg & Tenne 2008).

La preparación de materiales híbridos poliméricos del tipo capa-corazón fue reportada por Fan et al. a partir del injerto de poli(metil metacrilato) (PMMA) sobre NPs de TiO_2 mediante SI-ATRP empleando un iniciador biomimético sintetizado. Dicha metodología puede ser aplicada a otro tipo de sustratos de materiales de óxidos metálicos y polímeros de diversas funcionalidades, permitiendo la obtención de nanopartículas funcionales y películas ultradelgadas (Fan et al. 2006).

Por su parte, Park et al. realizaron la inmovilización de los dos polímeros hidrofílicos, poli(oxietilen metacrilato) (POEM) y poli(estireno ácido sulfónico) (PSSA) mediante el injerto sobre NPs de TiO_2 mediante SI-ATRP empleando como iniciador cloruro de 2-cloropropionil. Las NPs injertadas con POEM y PSSA presentaron buena dispersión en medios acuosos, y orgánicos como alcohol (Park et al. 2009).

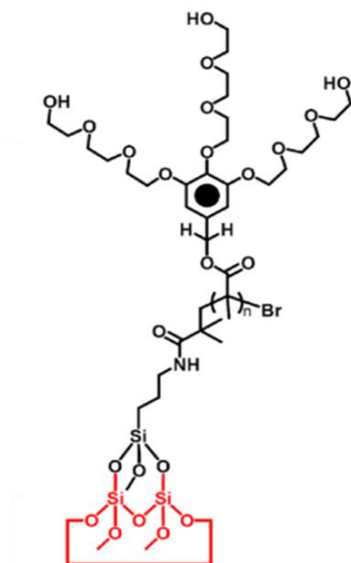
Así mismo Park et al. reportaron el empleo de SI-ATRP para la obtención de materiales híbridos a partir de NPs de TiO_2 injertadas con un polímero fotodegradable. Las NPs modificadas, se depositaron sobre vidrio, generando películas delgadas y se utilizaron como un fotoelectrodo en estado sólido presentaron una buena eficiencia de conversión de energía (Park et al. 2011).

Vergnat et al. reportaron la obtención de materiales híbridos en base a NPs de TiO_2 y poliestireno mediante SI-ATRP siguiendo una metodología *grafting from*. Este procedimiento permitió obtener un material híbrido con propiedades mecánicas mejoradas respecto de los materiales mezclados físicamente, debido a la interacción entre partículas inorgánicas y una matriz polimérica vía enlace covalente (Vergnat et al. 2014).

Por otra parte, las moléculas dendríticas también que poseen un tamaño (1-10 nm), comparable a las NPs de óxidos disponibles comercialmente, es razonable esperar que la construcción de nanomateriales híbridos que integren adecuadamente estos dos bloques, pueda ampliar la versatilidad de estos materiales. Las moléculas dendríticas son consideradas actualmente como

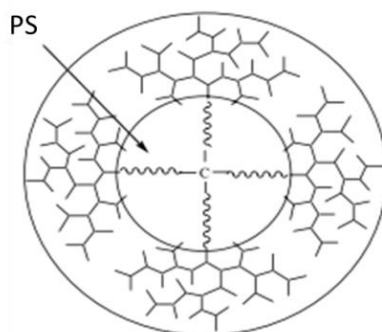
candidatos prometedores para la nanofabricación, debido a que sus propiedades están determinadas por su estructura y tamaño controlados con precisión al nivel molecular. Entre los bloques de construcción de nanomateriales figuran los dendrímeros y dendrones, existen varios reportes donde se forman materiales híbridos con moléculas dendríticas. En particular, en nuestro grupo de investigación se han obtenido nuevos materiales a través de reacciones de polimerización radicalaria no controladas (Cuggino et al. 2011; Cappelletti et al. 2011; Paez et al. 2012; Paez et al. 2014). Hasta la actualidad son muy pocos los antecedentes bibliográficos sobre el uso de dendrones para la obtención de materiales híbridos mediante la metodología SI-ATRP (Zhang et al. 2011; Siegwart et al. 2012).

Un antecedente interesante de mencionar involucra la formación de un material híbrido a partir de la dendronización de la superficie de poli(dimetil siloxano), PDMS, mediante SI-ATRP, cuyo producto final puede observarse en el Esquema 6.1. En dicho trabajo, la superficie de PDMS se oxidó para generar grupos Si-OH que permitieron la incorporación del iniciador y posteriormente, el dendrón de metacrilato de polietilenglicol fue injertado mediante SI-ATRP, generando cadenas de un polímero dendronizado. De esa manera, se mejoraron las propiedades de hidrofiliidad y estabilidad de PDMS, y se obtuvo una superficie con múltiples grupos funcionales (Zhang et al. 2011).



Esquema 6.1: Producto obtenido de la modificación superficial de poli(dimetil siloxano) mediante el injerto del polímero del dendron de metacrilato de polietilenglicol empleando SI-ATRP (adaptada de Zhang et al. 2011).

Cabe destacar que no se encuentra reportado hasta la fecha antecedentes sobre la formación de materiales híbridos del tipo *core-shell* en base a nanopartículas inorgánicas con injerto de dendrones vía SI-ATRP. Si existen estudios que involucran la SI-ATRP para la formación de materiales orgánicos tipo *core-shell*. Este es el caso del trabajo llevado a cabo por An et al., quienes reportaron la obtención de copolímeros anfifílicos en bloque tipo *core-shell* a partir de polietilenglicol (PEG) y poliestireno (PS), tal como se presenta en el Esquema 6.2 (An et al. 2006).



Esquema 6.2: Copolímero en bloque tipo *core-shell* formado a partir del injerto del dendrón polietilenglicol sobre poliestireno mediante SI-ATRP (adaptada de An et al. 2006).

6.2. DISEÑO EXPERIMENTAL

La modificación de superficies de NPs mediante injerto se considera un método eficaz para mejorar y otorgar al material ciertas propiedades, como por ejemplo mejorar su dispersión en solventes o en una matriz polimérica (Park et al. 2009). En este capítulo, se describe el injerto de monómeros de características hidrofóbicas sobre la superficie de nanopartículas de TiO_2 . Para ello, se estudiaron dos sistemas:

- injerto de poliestireno sobre la superficie de NPs de TiO_2 ;
- injerto de poli(acril Behera) en la superficie de NPs de TiO_2 .

Para cada uno de estos sistemas se optimizaron las condiciones de injerto vía SI-ATRP, se caracterizó cada producto obtenido, se realizó un estudio de la relación estructura/propiedad para seleccionar finalmente los mejores productos obtenidos.

6.3. PARTE EXPERIMENTAL

6.3.1. Materiales y métodos

Se utilizaron las NPs de TiO_2 previamente funcionalizadas, series **NPs-CLE** y **NPs-CLM** (véase Capítulo 8). Estireno, hexametiltriilentetramina (HMTETA), trietil amina, CuCl y CuCl_2 fueron de Sigma Aldrich. Amina de Behera ((Di-tert-butyl 4-amino-4-[2-tert-butoxicarbonil)etil] heptanoato) se obtuvo de Frontier Scientific. Cloruro de aciloilo se sintetizó según el procedimiento descrito por

Stempel GH et al. (Stempel et al. 1950). Diclorometano, etanol, xileno, NaHCO_3 y MgSO_4 fueron Anedra.

Las técnicas utilizadas en la caracterización de los materiales obtenidos se mencionan a continuación:

Resonancia Magnética Nuclear (RMN): Los experimentos se realizaron en un espectrómetro Bruker Advance II 400 MHz (400 MHz para ^1H -RMN y ^{13}C -RMN), a 25 °C usando cloroformo- d_6 (Aldrich) como solvente. Para el análisis de los resultados obtenidos se usó el programa MestreC. Los espectros se calibraron usando la señal residual del solvente, los desplazamientos químicos se expresan en partes por millón (ppm).

Espectroscopía infrarrojo (IR): Los espectros se registraron en el equipo NICOLET AVATAR 360 mediante reflectancia difusa con transformada de Fourier. Los espectros fueron obtenidos en el rango entre 4000 y 650 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 32 barridos promediados. Los datos obtenidos se procesaron utilizando el programa OMNIC 8.0.

Espectrofotometría de UV-visible: Se registraron los espectros UV-visible utilizando el equipo Shimadzu MultiSpect 1800 240 v, rango de barrido 200 a 900 nm, velocidad media y temperatura ambiente.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM): Las imágenes TEM se registraron utilizando un Microscopio electrónico JEOL EXII operado a 80 kV. Las muestras se prepararon por *dropcasting*. Las nanopartículas secas se dispersaron en etanol y, posteriormente, una gota de esta dispersión se colocó sobre grillas de cobre (200 mesh) carbonizadas y recubiertas con películas de colodión, seguido de la evaporación natural del disolvente. Para cada muestra, se estudió un mínimo de cuatro regiones diferentes. Las micrografías obtenidas se analizaron usando el programa ImageJ.

Termogravimetría (TGA): Los análisis térmicos se realizaron en un equipo DTG 60 Shimadzu en atmósfera de nitrógeno (flujo de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), en cápsulas de aluminio no herméticas, mediante una técnica de calentamiento que involucró

una rampa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Para el análisis de los resultados obtenidos se usó el programa OriginPro 8.0.

Estudios de Dispersión de Rayos X a Bajo Ángulo (SAXS, por sus siglas en inglés): Los experimentos se llevaron a cabo en el Instituto de investigaciones fisicoquímicas teóricas y aplicadas (Universidad Nacional de la Plata) usando el equipo Xeuss 1.0. Las NPs fueron dispersadas en etanol y las condiciones de medidas fueron: distancia muestra-detector: 537 mm, $q(\text{min})=0,18\text{ nm}^{-1}$, tamaño del haz en la muestra 0.5 mm^2 y temperatura ambiente ($22\text{ }^{\circ}\text{C}$).

6.3.2. Optimización del injerto de poliestireno (PS) y poli(acril Behera) (PABA) sobre NPs de TiO_2 mediante ATRP

(a) Injerto de poliestireno

Sobre las NPs modificadas en la etapa anterior (series NPs-CLE y NPs-CLM), se realizó el injerto de poliestireno (PS) mediante ATRP. Para ello, las NPs se dispersaron en xileno en un balón de dos bocas, y se agregó el ligando (HMTETA) junto con el monómero de injerto, estireno. Se realizaron 3 ciclos de congelamiento-vacío a fin de desgasificar el sistema y, por último, se agregó bajo corriente de nitrógeno el sistema catalítico de la reacción (CuCl y CuCl_2). Tanto el ligando como el sistema catalítico se agregaron en la misma proporción que las NPs, estireno se colocó en exceso ($1,92\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{mg NPs}^{-1}$). Las reacciones se realizaron bajo agitación a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ y atmósfera de nitrógeno durante 24 h. Las NPs injertadas se purificaron mediante 8 lavados (dispersión en etanol y posterior centrifugación). Se obtuvieron los productos: **serie (NPs-CLE)-g-PS:** (NPs-CLE^{5/95})-g-PS, (NPs-CLE^{10/90})-g-PS, (NPs-CLE^{20/80})-g-PS y (NPs-CLE^{30/70})-g-PS, **serie (NPs-CLM)-g-PS:** (NPs-CLM^{5/95})-g-PS, (NPs-CLM^{10/90})-g-PS, (NPs-CLM^{20/80})-g-PS y (NPs-CLM^{30/70})-g-PS.

(b) Injerto de poli(acril Behera)

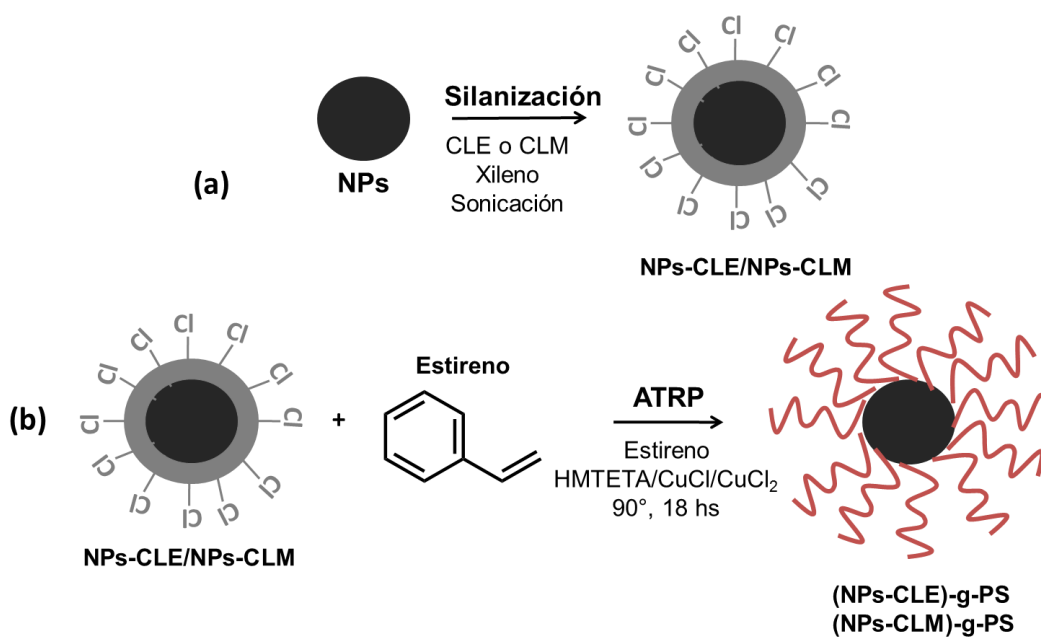
Previo al injerto de poli(acril Behera) (PABA) la amina de Behera se acriló a modo de generar un doble enlace carbono-carbono polimerizable. Para ello, se agregó gota a gota cloruro de acrililo (previamente sintetizado) disuelto en diclorometano a una solución de amina Behera en trietil amina y diclorometano. Luego de 4 h de agitación a temperatura ambiente, el crudo de reacción se lavó con NaHCO_3 y agua. La fase orgánica se secó con MgSO_4 anhidro, filtrada y concentrada al vacío, obteniéndose un producto sólido (ABA). Dicho producto se caracterizó mediante FT-IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN.

Posteriormente, sobre las NPs modificadas en la etapa anterior (series NPs-CLE y NPs-CLM) se realizó el injerto de PABA mediante ATRP, siguiendo la metodología descrita anteriormente para el injerto de estireno. En este caso, tanto el ligando HMTETA como el sistema catalítico CuCl y CuCl_2 se agregaron en la misma proporción que las NPs, pero el monómero de injerto, ABA, se agregó en exceso usando $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{mg NPs}^{-1}$. Las reacciones se realizaron bajo agitación a 40°C y atmósfera de nitrógeno durante 48 h. Las NPs injertadas se purificaron mediante 8 lavados (dispersión en etanol y posterior centrifugación). Se obtuvieron los productos: **serie (NPs-CLE)-g-PABA:** (NPs-CLE^{5/95})-g-PABA, (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA y **serie (NPs-CLM)-g-PS:** (NPs-CLM^{5/95})-g-PABA, (NPs-CLM^{10/90})-g-PABA.

6.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.4.1. Materiales híbridos en base a NPs TiO_2 y poliestireno

En el Esquema 6.3 se presenta la metodología empleada para la obtención de materiales híbridos mediante el injerto de estireno vía SI-ATRP sobre NPs de TiO_2 . La reacción involucra dos etapas: la primera (a), consistió en la silanización de las NPs para lograr la incorporación de un átomo de halógeno sobre la superficie, y la segunda (b), es el injerto de poliestireno mediante ATRP.



Esquema 6.3: Materiales híbridos a partir del injerto de estireno sobre NPs de TiO_2 mediante SI-ATRP.

En la Tabla 6.1 se presentan todas las condiciones evaluadas y los productos obtenidos. Se obtuvieron dos series de productos **(NPs-CLE)-g-PS** y **(NPs-CLM)-g-PS**, en total 8 productos, los cuales cada uno fue nombrado según $(\text{NPs-CLE}^a)\text{-g-PS}$, o $(\text{NPs-CLM}^a)\text{-g-PS}$ donde como supraíndice a indica la concentración del agente silano utilizada en la activación.

Tabla 6.1: Condiciones de reacción variadas para la producción de los materiales híbridos obtenidos a partir del injerto de PS ($1,92 \cdot 10^{-3}$ mol.mg NPs⁻¹) mediante SI-ATRP a 90 °C durante 24 h.

Serie	Agente silano	Concentración Silano/Xileno (v/v)	Producto – Material Híbrido
(NPs-CLE)-g-PS	CLE	5/95	(NPs-CLE ^{5/95})-g-PS
		10/90	(NPs-CLE ^{10/90})-g-PS
		20/80	(NPs-CLE ^{20/80})-g-PS
		30/70	(NPs-CLE ^{30/70})-g-PS
(NPs-CLM)-g-PS	CLM	5/95	(NPs-CLM ^{5/95})-g-PS
		10/90	(NPs-CLM ^{10/90})-g-PS
		20/80	(NPs-CLM ^{20/80})-g-PS
		30/70	(NPs-CLM ^{30/70})-g-PS

La Figura 6.1 presenta los espectros de DRIFT de: NPs sin modificar, PS de bibliografía (*Hummel Polymer Sample Library*), y NPs grafeadas con PS. En el espectro de NPs injertadas con PS aparece una nueva señal a 1603 cm⁻¹ asignada al estiramiento del enlace C=C del anillo aromático monosustituido correspondiente a PS, coincide con la señal observada para PS de bibliografía. De esta manera se evidenció la unión de PS a las NPs silanizadas.

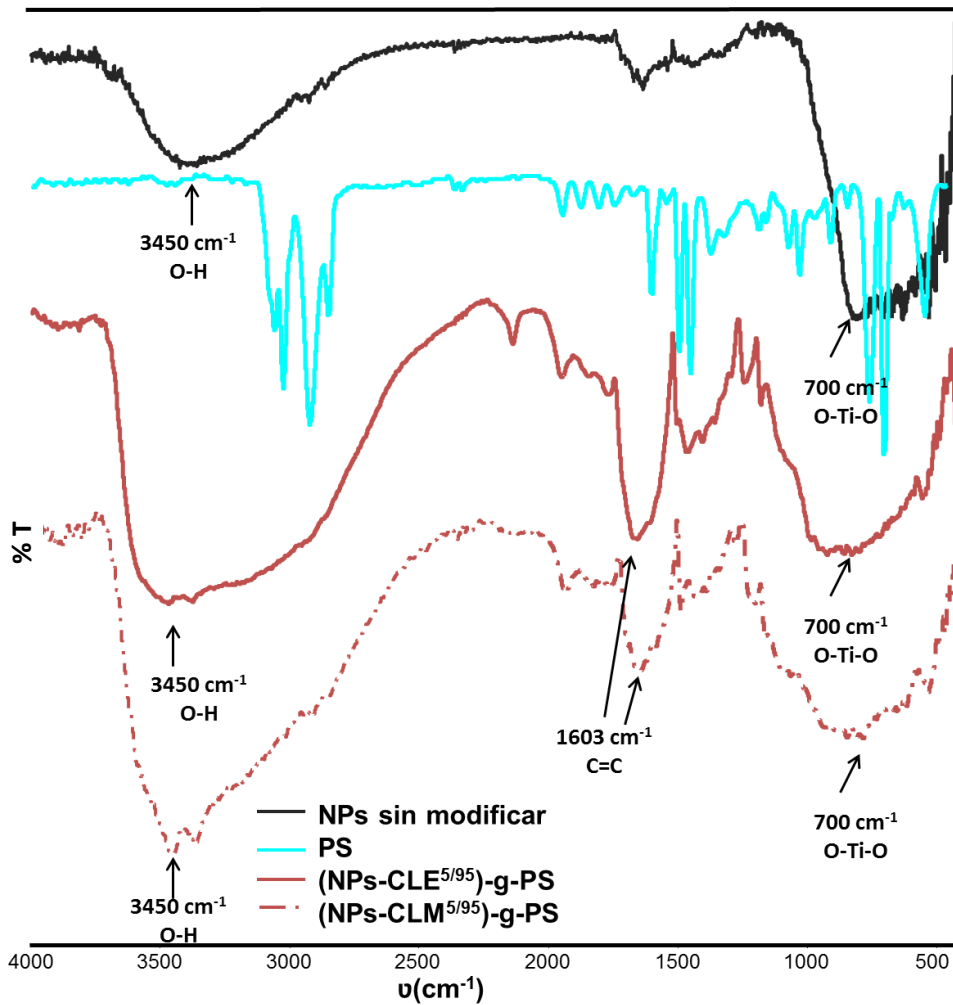
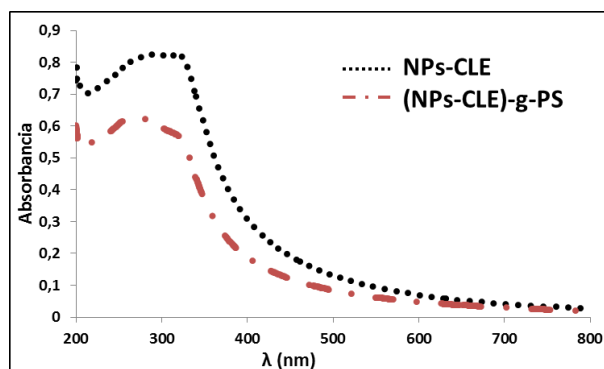
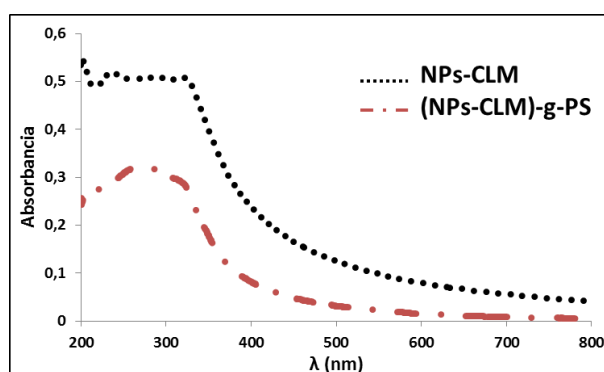


Figura 6.1: Espectros DRIFT de NPs sin modificar, poliestireno de bibliografía y materiales híbridos obtenidos (NPs-CLE^{5/95})-g-PS y (NPs-CLM^{5/95})-g-PS.

Por otra parte, en la Figura 6.2 pueden observarse los espectros UV-vis de las NPs silanizadas y de los materiales híbridos. En los espectros se observó que el injerto de estireno mantiene el corrimiento hipsocrómico tanto para (NPs-CLE)-g-PS como para (NPs-CLM)-g-PS, que se observó al silanizar las NPs, lo que podría atribuirse a la presencia del anillo aromático.



(a)



(b)

Figura 6.2: Espectros UV-vis de las NPs silanizadas y los materiales híbridos, ambos dispersos en etanol. NPs-CLE con (NPs-CLE)-g-PS en (a) y NPs-CLM con (NPs-CLM)-g-PS en (b).

En la Figura 6.3 se presentan las imágenes TEM de los materiales híbridos obtenidos según la serie (NPs-CLE)-g-PS. Las imágenes de los materiales híbridos demostraron que las NPs no se encontraban aglomeradas, sino más bien se encontraron dispersas y en todas ellas se apreció una capa alrededor, que puede atribuirse a la presencia de PS injertado. Además, el tamaño de la capa polimérica se incrementa con el aumento de la concentración de CLE utilizado para la funcionalización de las NPs. Esto se debe a que la polimerización sigue un mecanismo controlado. Mientras mayor cantidad de CLE presenta la superficie, más puntos reactivos existen para iniciar una nueva cadena polimérica sobre la superficie de las NPs, por lo tanto la capa polimérica es mayor. Los tamaños de capa que presentaron los materiales fueron 10,4, 11,5, 18,8 y 24,5

nm para (NPs-CLE^{5/95})-g-PS (i), (NPs-CLE^{10/90})-g-PS (ii), (NPs-CLE^{20/80})-g-PS (iii) y (NPs-CLE^{30/70})-g-PS (iv), respectivamente.

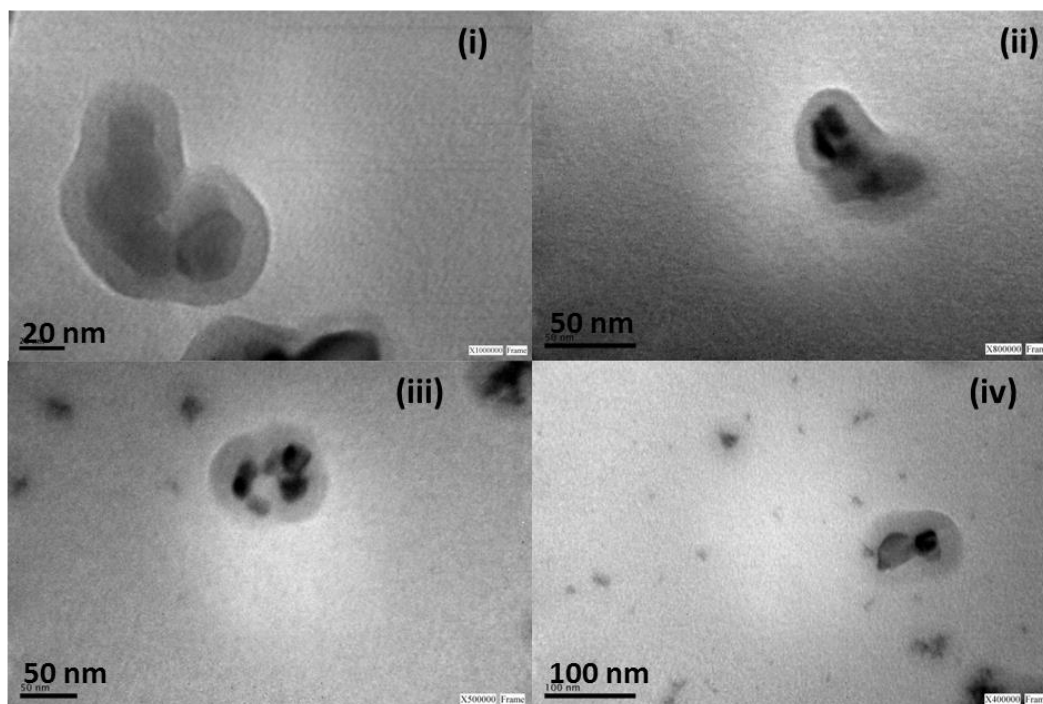


Figura 6.3: Imágenes TEM de los materiales híbridos serie (NPs-CLE)-g-PS: (NPs-CLE^{5/95})-g-PS (i), (NPs-CLE^{10/90})-g-PS (ii), (NPs-CLE^{20/80})-g-PS (iii) y (NPs-CLE^{30/70})-g-PS (iv).

Por último, se estudiaron las propiedades térmicas de las NPs de TiO₂ sin modificar, y la serie de materiales híbridos (NPs-CLE)-g-PS mediante TGA, tal como se presenta en la Figura 6.4. El porcentaje de pérdida de masa de las NPs de TiO₂ sin modificar fue menor al 3% cuando se las calentó desde temperatura ambiente hasta 600 °C, dicha pérdida se atribuyó principalmente a la evaporación del agua adsorbida. Por otra parte, para los materiales híbridos, (NPs-CLE)-g-PS, se observaron dos principales pérdidas de masa. Los resultados presentaron una primera pérdida alrededor del 13% cuando se calentó desde temperatura ambiente hasta 230 °C. Dicha pérdida podría atribuirse a la pérdida de agua y solventes residuales adsorbidos en las zonas polares de las unidades de PS, tal como fue reportado por (Park et al. 2009). Sin embargo, la interpretación exacta de dicha pérdida requiere de estudios complejos que

escapan al alcance de esta Tesis Doctoral. Además todos los materiales híbridos mostraron su segunda pérdida de masa entre 230 y 500 °C, como un proceso que corresponde a una descomposición térmica progresiva del contenido orgánico, que ocurre en varias etapas estrechamente relacionadas e indistinguibles. Por encima de 500 °C todas las curvas de TGA se mantuvieron constantes. Resultados semejantes fueron observados por (Park et al. 2009). Por lo tanto, la descomposición térmica del contenido orgánico de cada material híbrido se atribuyó a la pérdida de masa en el intervalo de temperaturas mencionado y se observó que los valores dependen levemente de la concentración de iniciador.

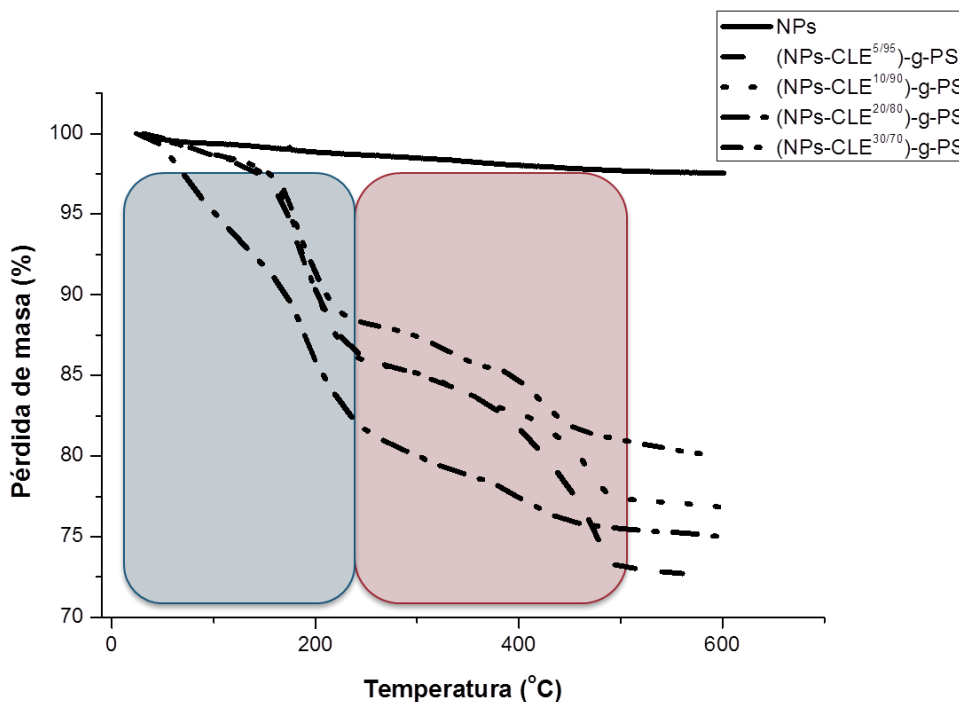


Figura 6.4: Curvas de TGA de las NPs sin modificar y de los materiales híbridos serie (NPs-CLE)-g-PS.

Como se puede observar en la Tabla 6.2, el porcentaje de pérdida de masa polimérica es mayor mientras se aumenta la concentración de iniciador utilizada, correlacionándose con los resultados observados en TEM. Se

observaron porcentajes de pérdidas de masa de 8,7; 10,8; 16,0 y 9,5 para (NPs-CLE^{5/95})-g-PS, (NPs-CLE^{10/90})-g-PS, (NPs-CLE^{20/80})-g-PS y (NPs-CLE^{30/70})-g-PS, respectivamente. Claramente, una pérdida de masa más alta corresponde a una carga orgánica superior.

Tabla 6.2: Pérdida de masa polimérica calculados a partir de las curvas de TGA (230 y 500 °C).

Material híbrido	Masa inicial (mg)	Masa perdida ^{230-500 °C} (mg)	Pérdida de masa 230-500 °C (%)
(NPs-CLE ^{5/95})-g-PS	3,19	0,80	8,7
(NPs-CLE ^{10/90})-g-PS	7,78	1,80	10,8
(NPs-CLE ^{20/80})-g-PS	3,74	1,10	16,0
(NPs-CLE ^{30/70})-g-PS	7,28	1,46	9,5

En la Figura 6.5 se presentan los resultados de SAXS, donde se graficó la intensidad dispersada (I vs q) para NPs sin modificar y para los cuatro materiales híbridos de la serie (NPs-CLE)-g-PS. Como puede observarse en el gráfico, las NPs presentaron una intensidad de dispersión mayor que las NPs modificadas, lo que puede ser atribuido al aglomeramiento que forman las NPs sin modificar. Recordemos que se observó por TEM, que la modificación de NPs con PS, conduce a una mejora en sus propiedades de dispersión.

Las dimensiones de las partículas se calcularon utilizando la aproximación de Guinier en la región de bajos valores de dispersión obteniendo el denominado Radio de giro (R_g) (Craievich 2005). Dicho valor, se calculó desde la zona lineal del gráfico $\ln(I)$ vs q^2 , a partir de éste y aproximando las NPs a una esfera, se puede calcular su radio (r) utilizando la Ecuación 6.1.

$$Rg = \sqrt{\frac{3}{5}}r \quad (6.1)$$

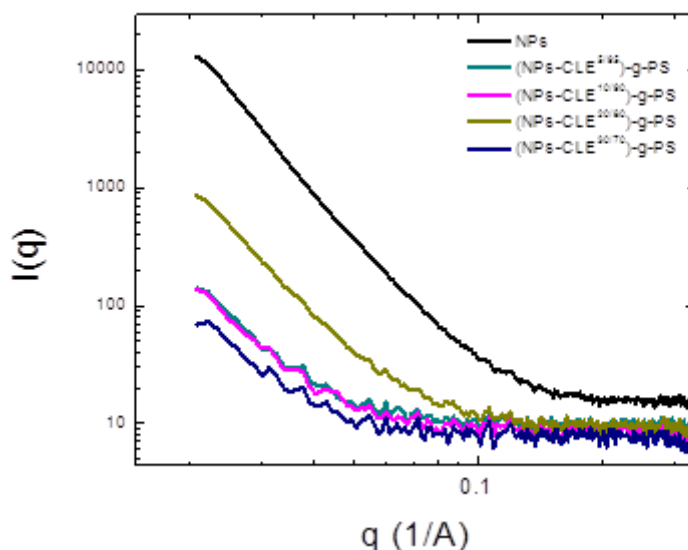


Figura 6.5: Espectros de SAXS de las NPs sin modificar y de los materiales híbridos de la serie (NPs-CLE)-g-PS.

Los valores de Rg se presentan en la Figura 6.6. Las NPs sin modificar presentaron un Rg cercano a 10 nm, mientras que las modificadas presentaron valores menores. Esto se atribuyó nuevamente, a que en el caso de las NPs sin modificar tienden a formar agregados, mientras que en las modificadas se dispersan mejor, de acuerdo a lo observado por TEM. Considerando los Rg obtenidos para las NPs injertadas con PS, se observó que a medida que se incrementa la cantidad de PS hay un aumento en el valor de Rg y se apreció una leve tendencia lineal. Los valores de r obtenidos fueron: 129,30; 134,80; 147,95 y 115,34 nm para (NPs-CLE^{5/95})-g-PS, (NPs-CLE^{10/90})-g-PS, (NPs-CLE^{20/80})-g-PS y (NPs-CLE^{30/70})-g-PS, respectivamente. Es decir, que mientras mayor es la capa polimérica, r es mayor. Es interesante destacar, que los resultados obtenidos se correlacionan tanto con los de TEM, como de TGA, donde se observó también una capa polimérica y pérdida de masa de contenido orgánico mayor con el incremento de la concentración del iniciador. Un dato importante para resaltar, es que a partir de los valores de r (mayores a 30 nm) se afirmó que se formaron

pequeños agregados, ya que por TEM se observó el tamaño de las NPs cercano a 30 nm. Sin embargo, las dispersiones de NPs en etanol fueron estables, permitiendo llevar a cabo los experimentos.

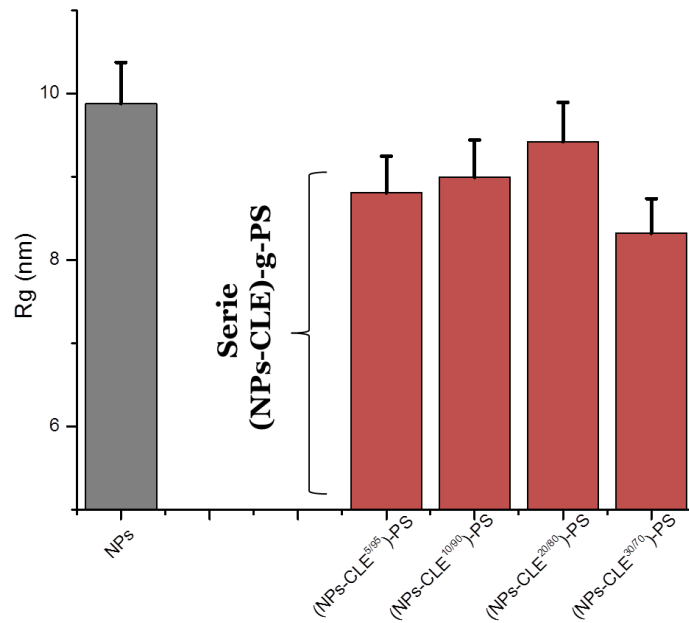
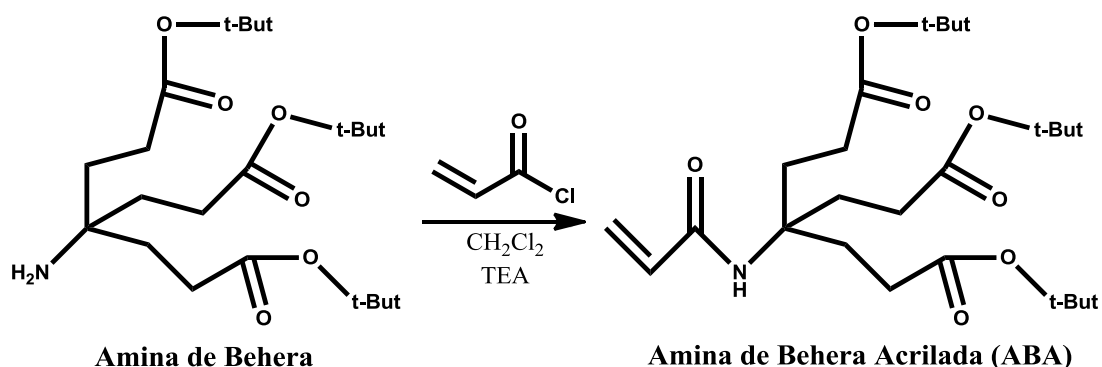


Figura 6.6: Radios de giro para las NPs sin modificar y las NPs modificadas con PS, calculados mediante la aproximación de Guinier.

6.4.2. Materiales híbridos en base a NPs de TiO₂ y poli(acril Behera)

Previo a la obtención de materiales híbridos fue necesario producir la acrilación de amina Behera (ABA) a fin de otorgarle un doble enlace carbono-carbono polimerizable que permita su injerto como un monómero vinílico. Se hizo reaccionar amina de Behera con cloruro de acrililoilo en trietil amina y diclorometano, según la reacción que se presenta en el Esquema 6.3. El producto ABA se obtuvo con un 92 % de rendimiento y se caracterizó por ¹H-RMN [δ (ppm): 1,47 (27 H, s); 2,06 (6 H, t, J = 7,5 Hz); 2,28 (6 H, t, J = 7,5 Hz); 5,62 (1 H, dd, J = 12, 1,5 Hz); 6,05 (1 H, dd, J = 19,0, 10,0 Hz), 6,24 (1 H, dd, J = 18,0, 1,5 Hz), 6,26 (1 H, s)] y ¹³C-RMN [δ (ppm): 28,0; 29,8; 30,1; 57,6; 80,7; 125,8; 131,7; 164,8; 173,0] (Figura 6.5).



Esquema 6.3: Obtención de ABA mediante acrilación del dendrón amina de Behera.

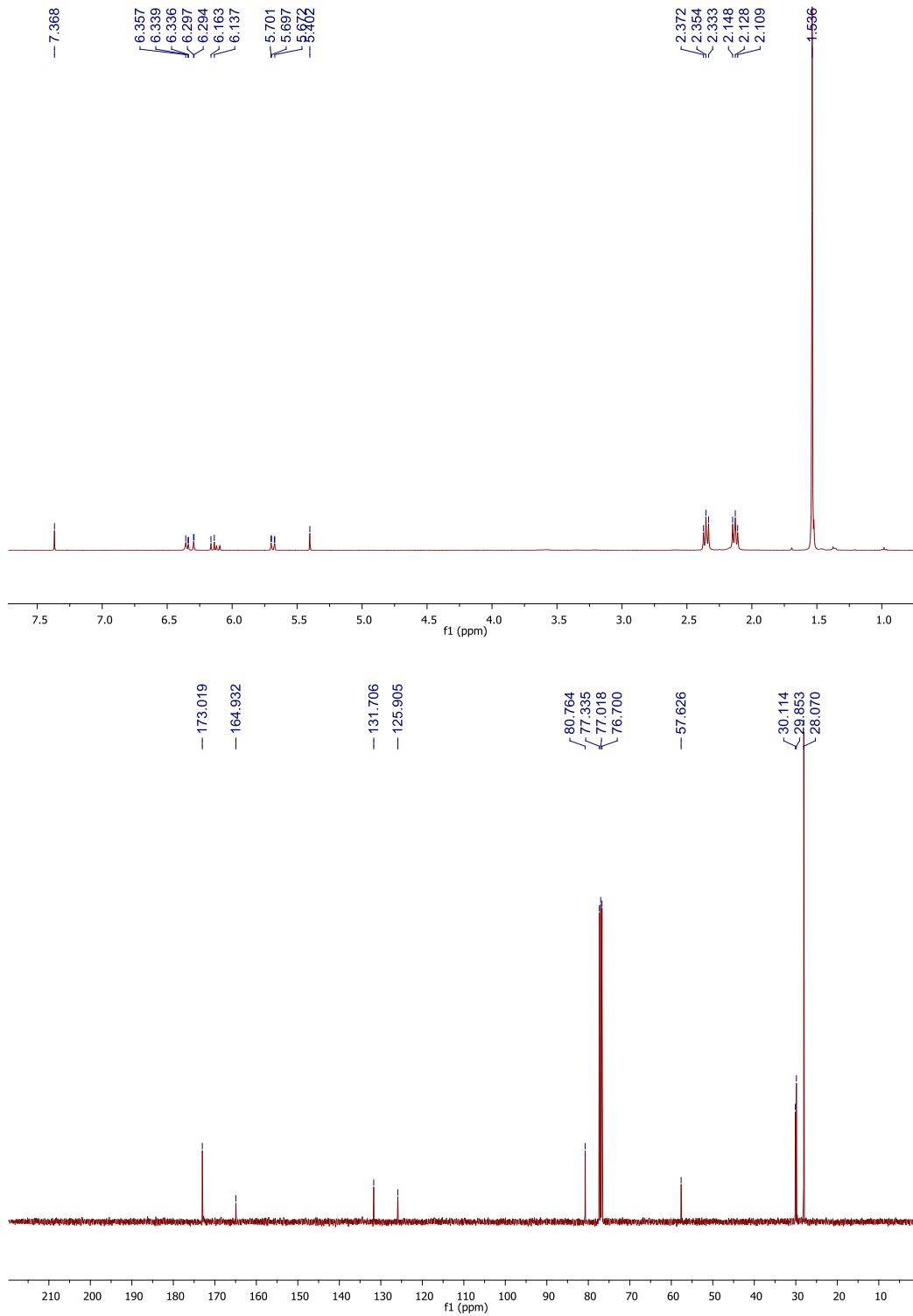
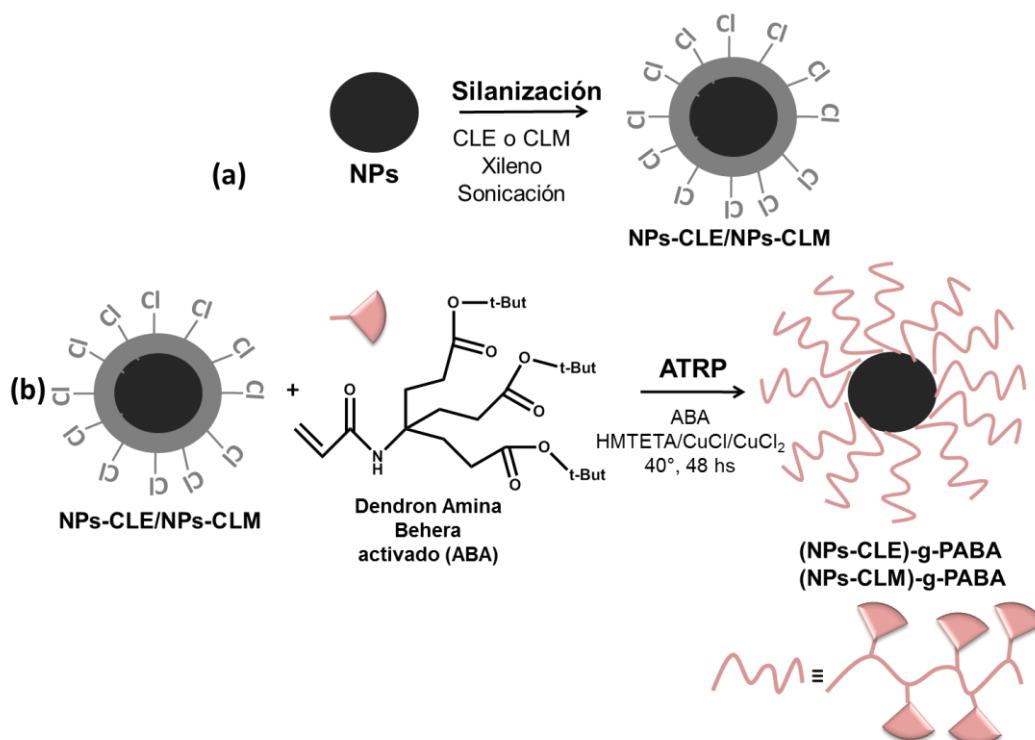


Figura 6.5: Espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de acril amina Behera (ABA).

La obtención de los materiales híbridos se llevó a cabo mediante el injerto de dendrón de amina de Behera activado (ABA) sobre la superficie de

NPs de TiO_2 , mediante SI-ATRP, Esquema 6.4. Al igual que el procedimiento descrito anteriormente para los materiales híbridos de poliestireno, la modificación superficial de NPs se dividió en dos etapas: la primera (a), consistió en la silanización de éstas, a fin de lograr la incorporación de un átomo de halógeno sobre la superficie, y la segunda (b) fue el injerto de ABA vía SI-ATRP.



Esquema 6.4: Obtención de los materiales híbridos (NPs-CLE)-g-PABA y (NPs-CLM)-g-PABA empleando SI-ATRP.

En la Tabla 6.3 se presentan las condiciones estudiadas y los materiales híbridos obtenidos en esta sección. Se obtuvieron dos series (NPs-CLE)-g-PABA y (NPs-CLM)-g-PABA, en total 4 productos los cuales fueron nombrados según (NPs-CLE^a)-g-PS y (NPs-CLM^a)-g-PS donde el supraíndice *a* indica la concentración del agente silano utilizada en la activación.

Tabla 6.3: Condiciones evaluadas para la producción de los materiales híbridos obtenidos a partir del injerto de PABA ($6 \cdot 10^{-5}$ mol.mg NPs⁻¹) mediante SI-ATRP a 40 °C durante 48 h.

Serie	Agente silano	Concentración Silano/Xileno (v/v)	Producto – Material Híbrido
(NPs-CLM)-g-PABA	CLM	1/99	N.R
		5/95	(NPs-CLM ^{5/95})-g-PABA
		10/90	(NPs-CLM ^{10/90})-g-PABA
(NPs-CLE)-g-PABA	CLE	1/99	N.R
		5/95	(NPs-CLE ^{5/95})-g-PABA
		10/90	(NPs-CLE ^{10/90})-g-PABA

Para la mínima concentración de agente silano estudiada (1/99 v/v) no se obtuvo injerto de PABA, lo cual puede deberse a que la cantidad de sitios activos es insuficiente para que el injerto de PABA sea significativo. Para el resto de las condiciones en estudio, se corroboró que el injerto de PABA, de acuerdo a los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización DRIFT, espectroscopía UV-vis, TEM y TGA.

En la Figura 6.7 se presentan los espectros de DRIFT para las NPs sin modificar y los materiales híbridos obtenidos. Para los materiales híbridos obtenidos, se asignaron las señales que corresponden a PABA a 1720 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento del enlace C=O de éster, 1650 cm⁻¹ proveniente del estiramiento C=O de amida y 850 cm⁻¹ correspondiente a la deformación del enlace C-H de los grupos *tert*-butilo (superpuesta con la banda del estiramiento del enlace O-Ti-O).

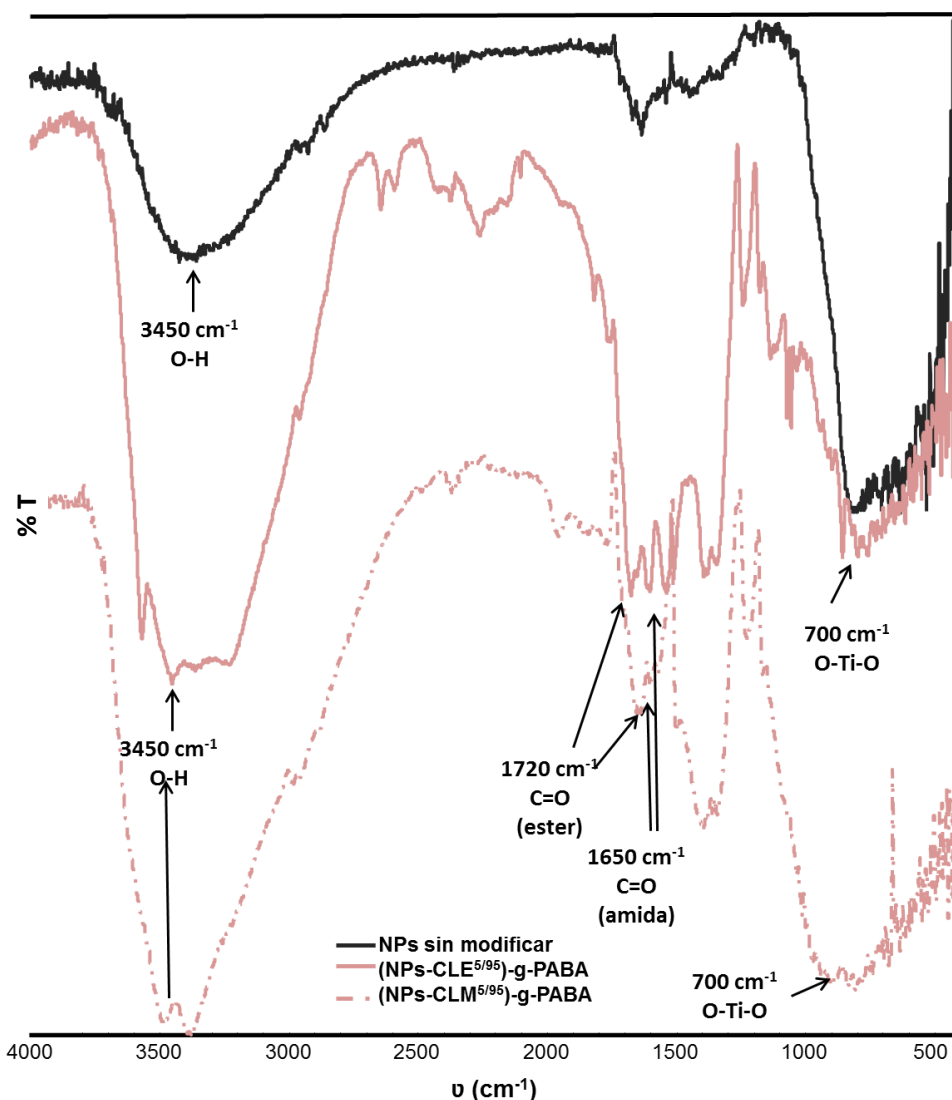
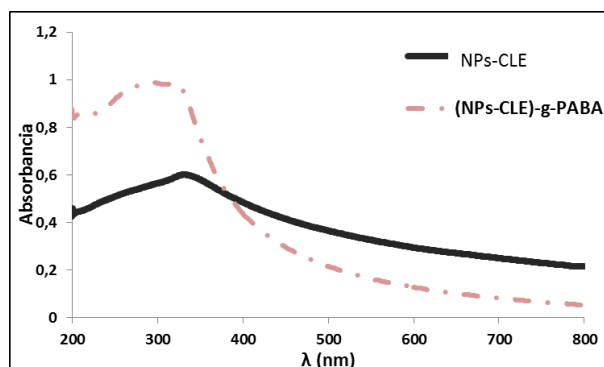
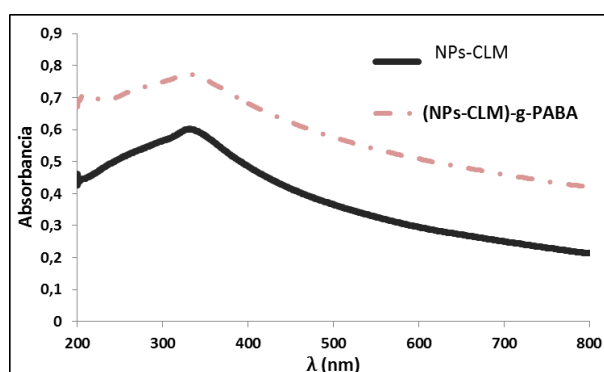


Figura 6.7: Espectros DRIFT de NPs sin modificar y materiales híbridos (NPs-CLE^{5/95})-g-PABA y (NPs-CLM^{5/95})-g-PABA.

Por otra parte, en los espectros UV-vis de las dispersiones de NPs injertadas no se encontraron diferencias importantes en comparación con los obtenidos de las dispersiones de NPs silanizadas, similar a lo observado en los materiales híbridos de PS, Figura 6.8.



(a)



(b)

Figura 6.8: Espectros UV-vis de las NPs silanizadas y los materiales híbridos, ambos dispersos en etanol. NPs-CLE con (NPs-CLE)-g-PABA en (a) y NPs-CLM con (NPs-CLM)-g-PABA en (b).

En las imágenes obtenidas mediante TEM, Figura 6.9 se apreció el injerto de PABA para ambas series de materiales en estudio, a modo representativo se presentan imágenes de las muestras (NPs-CLE^{5/95})-g-PABA y (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA. Las NPs modificadas se encontraron dispersas y presentaron una capa alrededor que se atribuyó al polímero injertado que en este caso corresponde PABA.

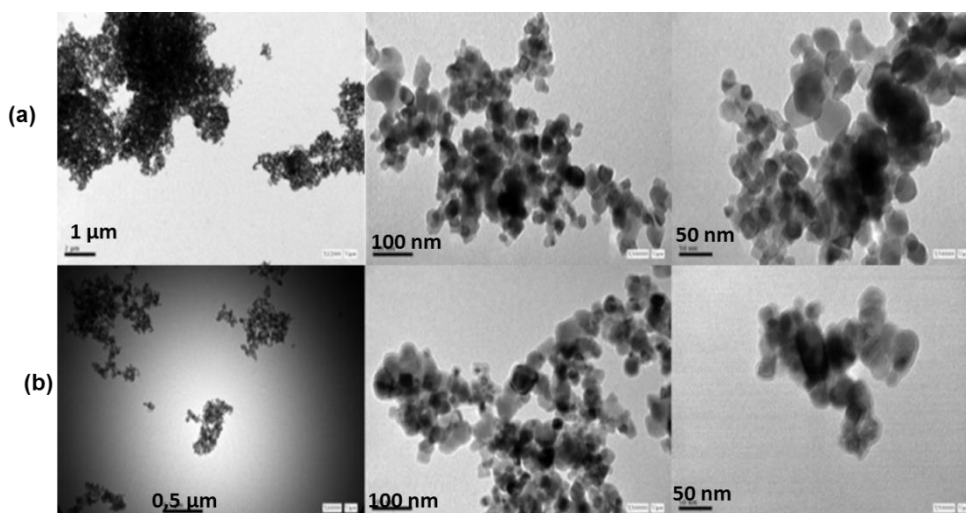


Figura 6.9: Imágenes TEM de materiales híbridos (NPs-CLE^{5/95})-g-PABA (a) y (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA (b). De izquierda a derecha aumenta la magnificación utilizada.

Para el cálculo del tamaño de la capa polimérica se necesitaron imágenes con magnificaciones mayores, las que se presentan en la Figura 6.10. Se observó una capa de alrededor de 2-3 nm y 4-5 nm aproximadamente, para (NPs-CLE^{5/95})-g-PABA y (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA, respectivamente. Es decir que la tendencia es semejante a la que presentaron los materiales híbridos de PS.

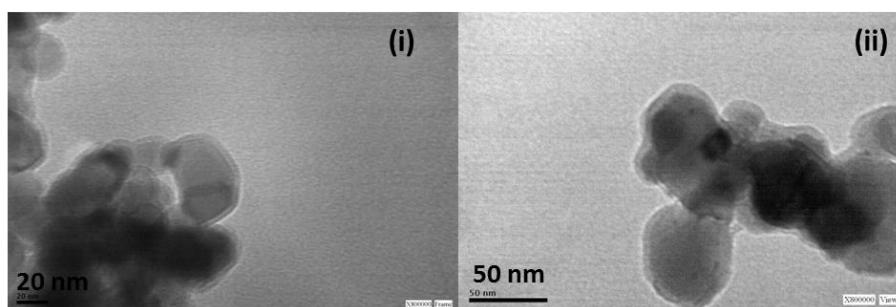


Figura 6.10: Imágenes TEM de materiales híbridos (NPs-CLE^{5/95})-g-PABA (a) y (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA (b).

Las propiedades térmicas de esta serie de materiales híbridos también se estudiaron mediante TGA, Figura 6.11. Al igual que los estudios de (NPs-CLE)-g-PS, se observaron dos principales pérdidas de masa. La primera correspondió cuando el material se calienta de temperatura ambiente hasta 240 °C. Dicha

pérdida podría atribuirse a la pérdida de agua y solventes residuales adsorbidos en las zonas polares de las unidades de PABA, tal como fue reportado por (Park et al. 2009). Sin embargo, la interpretación exacta de dicha pérdida requiere de estudios complejos que escapan al alcance de esta Tesis Doctoral. La segunda pérdida de masa ocurrió entre 240 y 500 °C como un proceso que corresponde a una descomposición térmica progresiva del contenido orgánico, también ocurre en varias etapas estrechamente relacionadas e indistinguibles. Por encima de 500 °C todos los termogramas se mantuvieron constantes. Por lo tanto, la descomposición térmica del contenido orgánico de cada material híbrido, se atribuyó a la pérdida de masa en el intervalo de temperaturas mencionado. Como se observa en la Tabla 6.4, los valores de pérdida de masa de materiales híbridos en dicho rango, dependen levemente de la concentración de iniciador, la pérdida correspondiente a la descomposición del polímero es alrededor del 10 % para (NPs-CLE^{5/95})-g-PABA y del 13 % para (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA. Estos resultados se correlacionan con los datos obtenidos a partir de las imágenes de TEM.

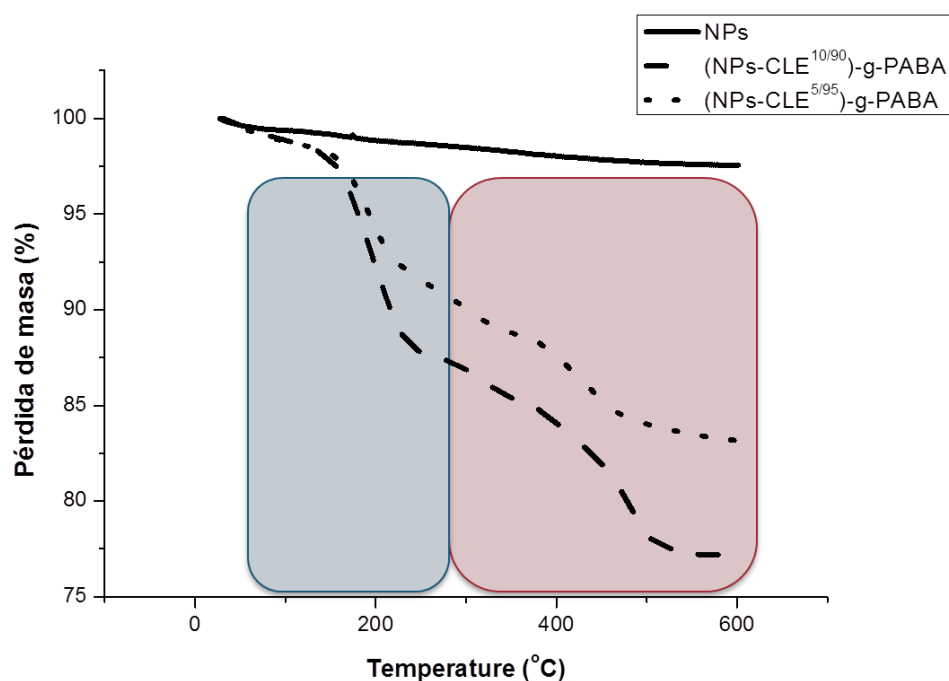


Figura 6.11: Curvas de TGA de materiales híbridos serie (NPs-CLE)-g-PABA: (NPs-CLE^{5/95})-g-PABA y (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA.

Tabla 6.4: Pérdida de masa polimérica calculados a partir de las curvas TGA (240 y 500 °C).

Material híbrido	Masa inicial (mg)	Masa perdida ^{240-500 °C} (mg)	Pérdida de masa 240-500 °C (%)
(NPs-CLE ^{5/95})-g-PABA	7,93	1,33	9,8
(NPs-CLE ^{10/90})-g-PABA	8,55	1,95	12,9

Los resultados de SAXS de la intensidad dispersada (I vs q) para las NPs sin modificar y los materiales híbridos con PABA se presentan en la Figura 6.12. Las NPs sin modificar también presentaron mayor intensidad de dispersión respecto a las NPs modificadas con PABA, debido al aglomeramiento que tienden a formar las NPs sin modificar.

Al igual que para la serie (NPs-CLE)-g-PS, las dimensiones de las partículas también se calcularon utilizando la aproximación de Guinier en la región de bajos valores de q, de donde se obtuvo el denominado Radio de giro (Rg). Este valor Rg, se calculó de la zona lineal del gráfico ln(I) vs q², y a partir del mismo valor, aproximando las NPs a una esfera, se conoció su radio utilizando la Ecuación 6.1 (Craievich 2005).

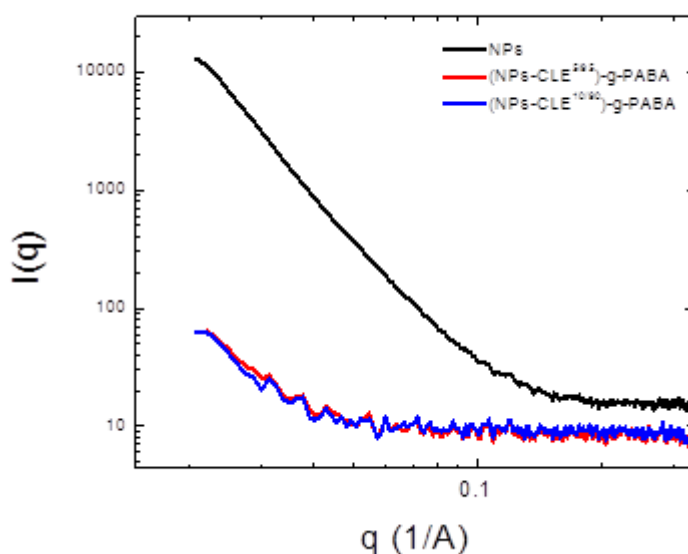


Figura 6.12: Espectros de SAXS de las NPs sin modificar y de los materiales híbridos de la serie (NPs-CLE)-g-PABA.

En la Figura 6.13 pueden apreciarse los valores de R_g y nuevamente se observa una tendencia de no agregarse (dispersarse) de las NPs modificadas, siendo los R_g de éstas menores que el de las NPs sin modificar ($R_g=10$ nm). En este caso, la tendencia observada fue clara y similar a la observada en la serie (NPs-CLE)-g-PS, a medida que se incrementa la cantidad de PABA, se produjo un aumento en los datos de R_g y por ende en los valores de r . Los valores de r obtenidos fueron: 108,97 y 129,18 nm para (NPs-CLE^{5/95})-g-PABA y (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA, respectivamente. Es decir, que mientras mayor es la capa polimérica r fue mayor. Aquí también se observó que los resultados obtenidos se correlacionan con los de TEM y TGA, además también pudo apreciarse pequeños agregados, sin embargo se destacó que las soluciones de NPs en etanol fueron estables permitiendo llevar a cabo los ensayos.

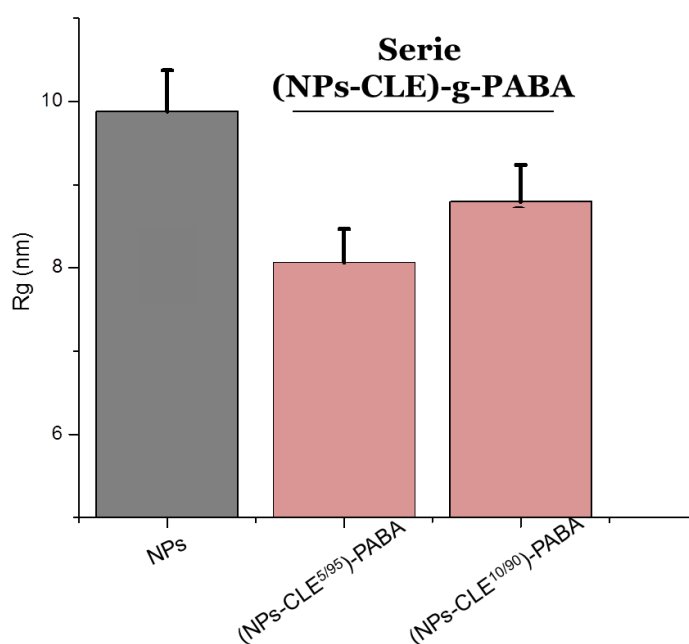


Figura 6.13: R_g para NPs sin modificar y NPs modificadas con PABA, calculados mediante aproximación de Guinier.

CONCLUSIONES PARCIALES

Se estudió la modificación de superficies esféricas mediante el injerto de polímeros sobre NPs de TiO_2 , obteniendo materiales híbridos de características orgánico-inorgánicos. La metodología seleccionada fue SI-ARTP, la cual permitió la obtención de nanomateriales tipo capa-corazón, cuya capa corresponde al polímero que se injerta sobre el corazón que fueron las NPs. A partir del procedimiento llevado a cabo, se logró el injerto exitoso de dos tipos de polímeros, ambos de características hidrófobas. El poliestireno se injertó covalentemente, observando que el espesor de la capa polimérica depende de la cantidad de iniciador utilizado y que las NPs modificadas presentan buenas propiedades de dispersión y estabilidad respecto a las NPs sin modificar, mejores aún que las NPs silanizadas.

Por otro lado, se injertó exitosamente un polímero dendronizado a partir de un monómero de tamaño nanométrico, dendrón de amina Behera. Las NPs modificadas también poseen buenas propiedades de dispersión y estabilidad. La capa polimérica injertada fue menor que en el caso de PS, lo cual se atribuyó al gran impedimento estérico que presenta el dendrón. Sin embargo, es importante destacar que si bien existen pocos antecedentes del uso de dendrones activados para polimerizaciones por ATRP, no se han encontrado antecedentes del injerto de dendrones activados sobre NPs de TiO_2 , vía ATRP, por lo cual este trabajo representa el primer aporte.

CONCLUSIONES FINALES

El objetivo principal de la Tercera Parte de esta Tesis Doctoral fue llevar a cabo la modificación de superficies esféricas de manera controlada, a fin de otorgar cierta funcionalidad empleando SI-ATRP. Se seleccionaron nanopartículas de TiO_2 ya que por sus propiedades poseen aplicaciones en diversas áreas tales como fotocatalisis, celdas solares, pigmentos, envases y modificación de superficies planas. Para cumplir con dicho objetivo se diseñó una estrategia de modificación superficial, la cual se llevó a cabo mediante dos grandes etapas. La primera, descrita en el Capítulo 5, involucró el estudio de reacciones de silanización sobre las nanopartículas; mientras, que en la segunda etapa, detallada en el Capítulo 6, se realizó el estudio de las reacciones de SI-ARTP.

El proceso de silanización fue seleccionado como primera etapa de trabajo a fin de incorporar el iniciador de SI-ATRP sobre la superficie de las nanopartículas. Inicialmente, utilizando el agente silano trimetoxipropilsilano (TMPSi) se estudió este tipo de reacción y se optimizaron las condiciones para una exitosa modificación. Posteriormente, se llevó a cabo el estudio de la incorporación de otros dos agentes silanos, (3-cloropropil) trietoxisilano (CLE) y (3-cloropropil) trimetoxisilano (CLM), a fin de activar la superficie para reacciones SI-ATRP. Las metodologías de caracterización empleadas demostraron la correcta incorporación de los tres agentes silano en el estudio sobre las NPs, cabe destacar que no sólo se logró la funcionalización, sino también se mejoraron las propiedades de dispersión y estabilidad.

Segundo, se emplearon las NPs silanizadas con CLE y CLM para realizar el injerto de monómeros de características hidrofóbicas mediante SI-ATRP, obteniendo materiales híbridos de características orgánica-inorgánica. Se estudió la unión covalente de PS y PABA sobre las NPs. Los nanomateriales obtenidos presentaron una estructura tipo capa-corazón, cuya capa corresponde al polímero que se injerta sobre el corazón (NPs). Todos los sistemas obtenidos presentaron adecuadas propiedades de dispersión y estabilidad respecto a las NPs sin modificar. Se realizó un aporte importante, habiendo preparado un

nuevo material híbrido mediante la unión covalente del polímero dendronizado de amina Behera activada, a la superficie de nanopartículas de TiO_2 vía SI-ATRP.

Cabe destacar, que con estos resultados, se pone en manifiesto que la modificación de superficies esféricas con un grupo funcional químico adecuado permite, no sólo otorgar una funcionalidad de interés sino también, mejora algunas propiedades tales como la dispersión y estabilidad, consecuencia de la presencia de una estructura química adecuada. Por último, se concluye que como las NPs fueron funcionalizadas con polímeros de características hidrofóbicas, estos nanomateriales híbridos desarrollados, presentan potencial aplicación para el tratamiento de superficies cuando se desee otorgar características hidrofóbicas y una nanoestructuración. Al no observar diferencias entre el uso de CLE y CLM, Se seleccionaron las series (NPs-g-CLE)-g-PS y (NPs-g-CLE)-g-PABA para su empleo en la Parte 4.

REFERENCIAS

- Allen, G.C. et al., 2005. Macro-, micro- and nano-investigations on 3-aminopropyltrimethoxysilane self-assembly-monolayers. *Thin Solid Films*, 483(1-2), pp.306–311.
- Altan, M. & Yildirim, H., 2012. Mechanical and Antibacterial Properties of Injection Molded Polypropylene/TiO₂ Nano-Composites: Effects of Surface Modification. *Journal of Materials Science & Technology*, 28(8), pp.686–692.
- An, S.G., Li, G.H. & Cho, C.G., 2006. Synthesis of amphiphilic star block copolymers of polystyrene with PEG core via ATRP-control of chain architecture and the formation of core-shell type globular structure. *Polymer*, 47, pp.4154–4162.
- Bach, L.G. et al., 2012. Encapsulation of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with poly(methyl methacrylate) via surface functionalized thiol-lactam initiated radical polymerization. *Applied Surface Science*, 258(7), pp.2959–2966.
- Barandiaran, I. et al., 2014. Generation of nanocomposites based on (PMMA-b-PCL)-grafted Fe₂O₃ nanoparticles and PS-b-PCL block copolymer. *European Polymer Journal*, 58, pp.226–232.
- De Buyl, F., 2007. Organo-Functional Silanes. In *Inorganic Polymers*. Dow Corning Europe SA.
- Cao, H. et al., 2009. Fabrication of cyclodextrin-functionalized superparamagnetic Fe₃O₄/amino-silane core-shell nanoparticles via layer-by-layer method. *Applied Surface Science*, 255(18), pp.7974–7980.
- Cappelletti, A.L., Paez, J.I. & Strumia, M.C., 2011. Synthesis and characterization of thermo-sensitive magnetic maghemite nanoparticles. *Arkivoc*, vii, pp.426–438.
- Celik, D. et al., 2012. Performance enhancement of CdSe nanorod-polymer based hybrid solar cells utilizing a novel combination of post-synthetic nanoparticle surface treatments. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98, pp.433–440.
- Chertok, B., David, A.E. & Yang, V.C., 2010. Polyethyleneimine-modified iron oxide nanoparticles for brain tumor drug delivery using magnetic targeting and intra-carotid administration. *Biomaterials*, 31, pp.6317–6324.
- Cheyne, R.W. et al., 2011. Synthesis and characterisation of biologically compatible TiO₂ nanoparticles. *Nanoscale research letters*, 6, pp.423–428.

- Conde, J., Doria, G. & Baptista, P., 2011. Noble metal nanoparticles applications in cancer. *Journal of drug delivery*, 2012, pp.1–12.
- Craievich, A., 2005. Small-Angle X-ray Scattering by Nanostructured Materials. In *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Kluwer Academic Publishers, Boston, pp.161-189.
- Cuggino, J.C. et al., 2011. New dendronized polymers from acrylate Behera amine and their ability to produce visco-elastic structured fluids when mixed with CTAT worm-like micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357(1), pp.147–156.
- Erlangung, Z. & Uyanik, M., 2008. *Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanostars*. Universität des Saarlandes.
- Fan, X., Lin, L. & Messersmith, P.B., 2006. Surface-initiated polymerization from TiO₂ nanoparticle surfaces through a biomimetic initiator: A new route toward polymer-matrix nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 66, pp.1195–1201.
- Feng Lin, 2006. *Preparation and Characterization of Polymer TiO₂ Nanocomposites via In-situ Polymerization PhD Thesis*. University of Waterloo.
- Frickel, N. et al., 2010. Functional silanes as surface modifying primers for the preparation of highly stable and well-defined magnetic polymer hybrids. *Langmuir*, 26(17), pp.2839–2846.
- Fujishima, A., Rao, T.N. & Tryk, D. a., 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, pp.1–21.
- Gelbrich, T., Marten, G.U. & Schmidt, A.M., 2010. Reversible thermoflocculation of magnetic core-shell particles induced by remote magnetic heating. *Polymer*, 51(13), pp.2818–2824.
- Gürler, C. et al., 2008. One-step synthesis of functional Co nanoparticles for surface-initiated polymerization. *Polymer*, 49, pp.2211–2216.
- Hong, R.Y. et al., 2009. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *Powder Technology*, 189, pp.426–432.
- Hu, W. et al., 2011. Employing photoassisted ligand exchange technique in layered quantum dot LEDs. *Journal of Nanomaterials*, 2012, pp.1–5.
- Inbaraj, B.S., Tsai, T.Y. & Chen, B.H., 2012. Synthesis, characterization and antibacterial activity of superparamagnetic nanoparticles modified with glycol chitosan. *Science and Technology of Advanced Materials*, 13, pp.1–8.

- Kango, S. et al., 2013. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites - A review. *Progress in Polymer Science*, 38, pp.1232–1261.
- Liu, P. & Wang, T., 2008. Poly(hydroethyl acrylate) grafted from ZnO nanoparticles via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Current Applied Physics*, 8, pp.66–70.
- Lokteva, I. et al., 2010. Surface Treatment of CdSe Nanoparticles for Application in Hybrid Solar Cells: The Effect of Multiple Ligand Exchange with Pyridine. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, pp.12784–12791.
- Murray CB, Noms D, B.M., 1993. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, (4), pp.8706–8715.
- Ngo, V.G. et al., 2009. Synthesis of hybrid TiO₂ nanoparticles with well-defined poly(methyl methacrylate) and poly(tert-butyldimethylsilyl methacrylate) via the RAFT process. *Polymer*, 50, pp.3095–3102.
- Paez, J.I. et al., 2014. Different synthetic pathways of nanoparticle-cored dendrimers (NCDs): Effects on the properties and their application as redox active centers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 52, pp.3185–3197.
- Paez, J.I., Coronado, E.A. & Strumia, M.C., 2012. Preparation of controlled gold nanoparticle aggregates using a dendronization strategy. *Journal of colloid and interface science*, 384(1), pp.10–21.
- Palmqvist, L. & Holmberg, K., 2008. Dispersant adsorption and viscoelasticity of alumina suspensions measured by quartz crystal microbalance with dissipation monitoring and in situ dynamic rheology. *Langmuir*, 24(11), pp.9989–9996.
- Pang, Y. et al., 2011. PEI-grafted magnetic porous powder for highly effective adsorption of heavy metal ions. *Desalination*, 281, pp.278–284.
- Park, J.T. et al., 2009. Surface-initiated atom transfer radical polymerization from TiO₂ nanoparticles. *Applied Surface Science*, 255, pp.3739–3744.
- Park, J.T. et al., 2011. Synthesis and characterization of TiO₂/Ag/polymer ternary nanoparticles via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Applied Surface Science*, 257, pp.8301–8306.
- Park, S.W. et al., 2014. Mesoporous TiO₂ implants for loading high dosage of antibacterial agent. *Applied Surface Science*, 303, pp.140–146.

- Philipse, A. & Vrij, A., 1989. Preparation and properties of nonaqueous model dispersions of chemically modified, charged silica spheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 128(1), pp.121–136.
- Plueddemann, E.P., 1992. *Silane coupling agents, second edition*, Springer Science + Business Media, LLC, New York.
- Ramanathan, R. & Weibel, D.E., 2012. Novel liquid-solid adhesion superhydrophobic surface fabricated using titanium dioxide and trimethoxypropyl silane. *Applied Surface Science*, 258, pp.7950–7955.
- Rozenberg, B.A. & Tenne, R., 2008. Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 33, pp.40–112.
- Sato, K. et al., 2007. Influence of solid fraction on the optimum molecular weight of polymer dispersants in aqueous TiO₂ nanoparticle suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 90, pp.3401–3406.
- Shin, Y. et al., 2008. Surface properties of silica nanoparticles modified with polymers for polymer nanocomposite applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14, pp.515–519.
- Shirai, Y., Kawatsura, K. & Tsubokawa, N., 1999. Graft polymerization of vinyl monomers from initiating groups introduced onto polymethylsiloxane-coated titanium dioxide modified with alcoholic hydroxyl groups. *Progress in Organic Coatings*, 36, pp.217–224.
- Sieglwart, D.J., Oh, J.K. & Matyjaszewski, K., 2012. ATRP in the design of functional materials for biomedical applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 37, pp.18–37.
- Stempel, G., Cross, R. & Mariella, R., 1950. The Preparation of Acryloyl Chloride. *J. Am. Chem. Soc.*, 72(I), pp.2299–2300.
- Tristantini, D. & Mustikasari, R., 2011. Modification of TiO₂ nanoparticle with PEG and SiO₂ for anti-fogging and self-cleaning application.
- Ukaji, E. et al., 2007. The effect of surface modification with silane coupling agent on suppressing the photo-catalytic activity of fine TiO₂ particles as inorganic UV filter. *Applied Surface Science*, 254(2), pp.563–569.
- Vergnat, V. et al., 2014. Effect of covalent grafting on mechanical properties of TiO₂/polystyrene composites. *Materials Chemistry and Physics*, 147, pp.261–267.
- Wang, C. et al., 2011. Dispersibility and hydrophobicity analysis of titanium dioxide nanoparticles grafted with silane coupling agent. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50, pp.11930–11934.

- Von Werne, T. & Patten, T.E., 2001. Atom Transfer Radical Polymerization from Nanoparticles: A Tool for the Preparation of Well-Defined Hybrid Nanostructures and for Understanding the Chemistry of Controlled/"Living" Radical Polymerizations from Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 123(31), pp.7497–7505.
- Yang, D. et al., 2010. Alumina nanofibers grafted with functional groups: A new design in efficient sorbents for removal of toxic contaminants from water. *Water Research*, 44, pp.741–750.
- Zhang, X. et al., 2013. Facile fabrication of stable superhydrophobic SiO₂/polystyrene coating and separation of liquids with different surface tension. *Chemical Engineering Journal*, 231, pp.414–419.
- Zhang, Z. et al., 2011. Surface modification of PDMS by surface-initiated atom transfer radical polymerization of water-soluble dendronized PEG methacrylate. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 88, pp.85–92.
- Zhao, J. et al., 2012. Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 413, pp.273–279.
- Zheng, J. et al., 2013. pH-sensitive poly (glutamic acid) grafted mesoporous silica nanoparticles for drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, 450, pp.296–303.

A microscopic image showing a complex, textured surface with various shades of purple and blue, likely representing a functionalized spherical surface used in the study.

PARTE 4
MODIFICACIÓN QUÍMICA DE SUPERFICIES
PLANAS USANDO SUPERFICIES ESFÉRICAS
FUNCIONALIZADAS

Las superficies superhidrofóbicas son aquellas que poseen alta repelencia por algunos líquidos; en particular por el agua. Desde el año 2000, se pueden encontrar en la bibliografía numerosos reportes referidos a este tipo de superficies. Una de las primeras superficies superhidrofóbicas naturales bajo investigación fueron las hojas de loto, ejemplo bien conocido y clásico. Muchas líneas de investigación se basaron en tratar de imitar las características de estas superficies naturales, inspiradas en sus propiedades de repelencia y autolimpieza. Este tipo de superficies ha sido aplicado en diversas áreas tales como recubrimientos de aviones, turbinas eólicas, celdas fotovoltaicas, intercambiadores de calor, entre otras.

En esta Parte, se presenta el desarrollo de una metodología que llevó a la obtención de superficies superhidrofóbicas, mediante una combinación de técnicas de modificación de superficies esféricas y planas.

CAPÍTULO 7.

NANOESTRUCTURACIÓN DE POLIPROPILENO, CONSTRUCCIÓN DE SUPERFICIES SUPERHIDROFÓBICAS

7.1. INTRODUCCIÓN

7.1.1. Teorías involucradas en la superhidrofobicidad

El control de la mojabilidad de las superficies de los sólidos es un tema de gran interés. La mojabilidad es una de las principales propiedades de las superficies de materiales sólidos. Se encuentra directamente relacionada con la energía de la superficie. Se rige principalmente por la composición química, por la microestructura y desde hace más de una década, se dio cuenta de la importancia de la nanoestructuración, combinada con la topología a escala micrométrica en superficies naturales (Barthlott & Neinhuis 1997).

La mojabilidad de las superficies puede ser estudiada mediante determinaciones del ángulo de contacto (CA). El CA es el ángulo θ que se forma cuando se adhiere una gota de un líquido a la superficie en estudio. Se calcula en el punto de la intersección del plano tangente a la superficie del líquido y el plano tangente de la superficie sólida (Zhang & Lv 2015). Cuando el valor de CA se mide utilizando agua como líquido de contacto y el valor obtenido es menor que 90° , la superficie presenta características hidrofílicas. Para valores comprendidos entre 90 y 150° son hidrofóbicas y cuando el valor de CA es mayor a 150° , las superficies se denominan superhidrofóbicas, véase Figura 7.1.

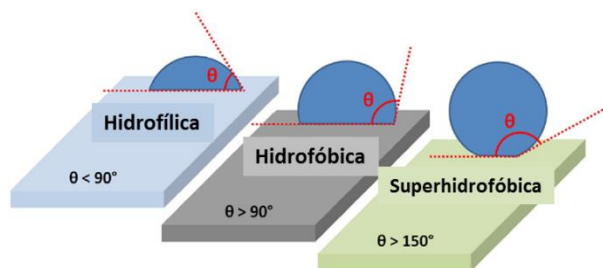


Figura 7.1: Superficies de materiales sólidos con diferentes valores de ángulo de contacto (CA) θ . Los rectángulos corresponden a la superficie que se le añade una gota de agua, graficada en esta imagen como los círculos celestes.

Es bien conocido que la superhidrofobicidad de una superficie depende principalmente de la energía superficial, influenciada tanto por las características morfológicas y por su composición química. Para obtener tipo de superficies se necesitan estructuras jerárquicas en la micro/nano escala, y una adecuada composición química (Li et al. 2007; N.M et al. 2014). En este sentido, existen dos estados de mojabilidad posibles en superficies rugosas: el estado de Wenzel (homogéneo) (Wenzel 1936) y el estado de Cassie-Baxter (Cassie & Baxter 1944) (compuesto).

Para determinar con cuál de los posibles estados de mojabilidad cumple una superficie superhidrofóbica se estudia el ángulo de contacto de histéresis (CAH). Dicho CAH representa la diferencia entre el ángulo de contacto de avance (θ_a) y el ángulo de contacto de retroceso (θ_r) cuando se inclina la superficie, debido a que la gota de líquido avanzará en el lado inferior y retrocederá en el lado superior al estar inclinado, Figura 7.2. Alternativamente, el CAH también se puede medir por diferencia entre el CA en el aumento de volumen de la gota y el CA en la disminución del volumen de la gota cuando se añade o se retira esta de la superficie sólida. Si el valor obtenido de CAH es inferior a 10° presenta baja histéresis; es decir un estado de Cassie-Baxter, mientras que si es mayor a los 10° corresponde un estado de Wenzel de alta histéresis.

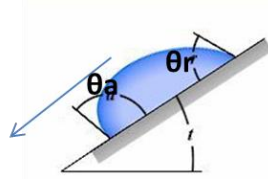


Figura 7.2: Cálculo del CAH cuando se inclina la superficie con la gota depositada.

En la Figura 7.3, se presenta el comportamiento de una gota de agua al caer sobre superficies con diferentes estados de mojabilidad. En el estado de Wenzel, la gota de agua al caer sobre la superficie, mantiene contacto sin ningún movimiento, incluso si la superficie se gira a la posición vertical o al revés, siempre prevalece una gran adhesión. En el estado de Cassie-Baxter, cuando la gota de agua cae sobre la superficie, fácilmente puede desplazarse debido a su baja adhesión. Tanto las estructuras jerárquicas en la micro/nano escala como los recubrimientos con baja energía superficial, son dos factores clave que influyen en la superhidrofobicidad de una superficie, debido a que una buena estructura modificada con sustancias de características hidrofóbicas, puede reducir extremadamente la energía superficial y aumentar la repulsión a líquidos.

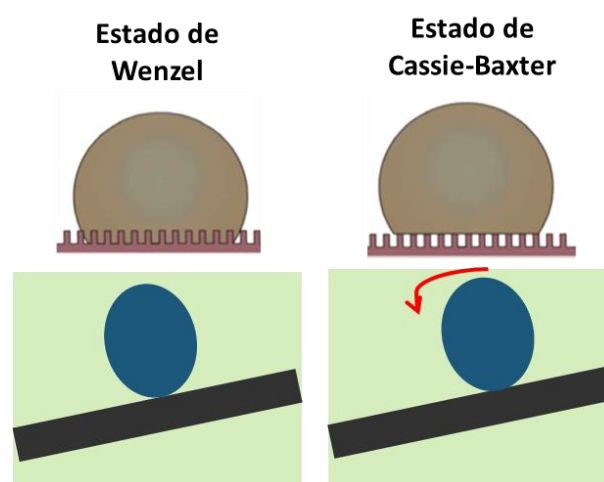


Figura 7.3: Estados de mojabilidad posibles para una superficie superhidrofóbica. Estructuras morfológicas que originan los diferentes estados de mojabilidad (superior). Comportamiento de la gota del líquido depositada sobre la superficie inclinada (inferior).

7.1.2. Superficies superhidrofóbicas naturales

En la actualidad muchos materiales funcionales modernos han sido bioinspirados. De los diferentes estudios llevados a cabo sobre diversas superficies superhidrofóbicas naturales, se ha llegado a la conclusión que la gran importancia que presenta la rugosidad jerárquica, micro/nanoestructurada, y el papel fundamental que juega la nanoestructuración en la superficie. Existen diversos ejemplos de superficies naturales con la capacidad de repeler el agua, como por ejemplo: hojas de loto, hojas de arroz, pétalos de rosa roja, superficie de la sandía China, alas de mariposas y cigarras, patas de los zancudos de agua, pieles de peces y tiburones, plumas de pavo real, entre otras. Diversos estudios han reportado que existen más de 200 especies de plantas con características superhidrofóbicas. A continuación se presentan ejemplos donde es clara la importancia de la estructuración jerárquica en las condiciones de superhidrofobicidad.

El ejemplo mejor conocido de superficie superhidrofóbica con características de autolimpieza es la hoja de loto, Figura 7.4. Esta planta crece en pantanos y aguas de poca profundidad en el Este de Asia y el Este de América del Norte. Cuando gotas de líquidos, como por ejemplo agua, caen sobre estas hojas pueden desplazarse libremente arrastrando los contaminantes superficiales produciendo una limpieza de la superficie. Este efecto de autolimpieza es conocido como el "Efecto de Loto" y en la antigüedad, en ciertas comunidades religiosas de Asia era considerado como un efecto sagrado y un símbolo de pureza. Estudios microscópicos de la superficie de esta hoja han mostrado que sus micropapilas distribuidas al azar se encuentran recubiertas por nanoestructuras finas tipo ramas, *branch-like*. Las propiedades superhidrofóbicas y de autolimpieza han sido atribuidas a dos principales factores: la combinación de la rugosidad en la micro/nano escala y la cera hidrofóbica epicuticular secretada. Las hojas de loto presentan un ángulo de contacto con el agua mayor a 160°.

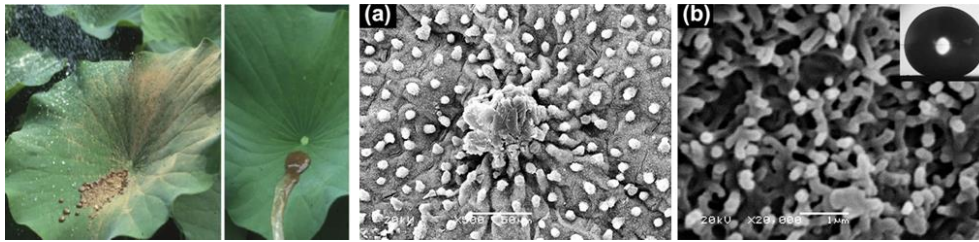


Figura 7.4: Fotografías de hojas de loto e imágenes SEM de baja (a) y alta magnificación (b). En el margen superior derecho de b se presenta el CA (N.M et al. 2014).

Las patas de los zancudos del agua presentan características superhidrofóbicas más durables en el tiempo comparadas con las hojas de Loto o las plumas de pato. Esto se debe a una estructura superficial multiescala compuesta de numerosas estructuras orientadas en forma de aguja y microcerdas inclinadas. A su vez cada microcerda está compuesta de nanosurcos helicoidales, véase Figura 7.5. Estos surcos permiten encapsular burbujas de aire entre las patas de los zancudos y el agua que pisan. Los surcos tienen tamaños de hasta 4,3 mm de profundidad y la fuerza máxima que puede soportar cada pata es de aproximadamente 15 veces su tamaño corporal.

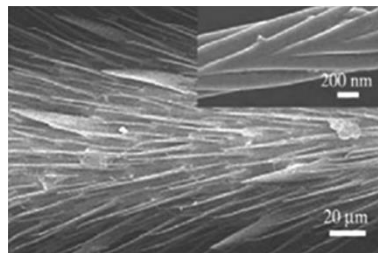


Figura 7.5: Imágenes de SEM de una pata del zancudo del agua (N.M et al. 2014).

En las superficies de los peces también se han encontrado propiedades de superhidrofobicidad y superoleofilidad. Las condiciones de superoleofobicidad se alcanzan en aquellas superficies que no sólo son capaces de repeler agua, sino que también pueden repeler aceites. En estos casos se miden los valores de CA exponiendo la superficie a hexadecano. Las propiedades observadas en pieles de peces se deben a la estructura jerárquica que presentan,

Figura 7.6 (a). Sus escamas se encuentran recubiertas por micropapilas nanoestructuradas. En cambio, la piel de tiburón está cubierta por escamas placoideas llamadas dentículos dérmicos. Estas escamas están compuestas por una base rectangular, incrustada en la piel con espinas o cerdas finas. Esta estructura permite que se creen surcos longitudinales que están alineados en paralelo a la dirección de flujo local del agua. Entonces, esta textura acanalada en la piel del tiburón, Figura 7.6 (b), reduce la fricción durante el desplazamiento y otorga a la piel de tiburón las propiedades de reducción de arrastre y autolimpieza.

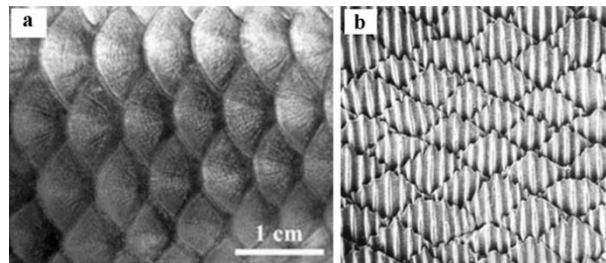


Figura 7.6: Imágenes SEM de escamas de los peces (a) y de la piel de tiburón (b) (N.M et al. 2014).

Otra superficie superhidrofóbica en la naturaleza es la hoja de arroz. En su superficie presenta una estructura papilar de rugosidad jerárquica, con un diámetro promedio entre 5 y 8 μm . Dichas papilas se encuentran orientadas paralelamente en el borde de la hoja. Por lo tanto, una gota de líquido puede rodar más fácilmente a lo largo de la dirección paralela a los bordes de la hoja que a lo largo de la dirección perpendicular. Además, se distribuyen en estas papilas innumerables *nanopins* que crean la estructura jerárquica. En la Figura 7.7 se presentan imágenes SEM de la hoja de arroz, la cual presenta un CA mayor a 155°.

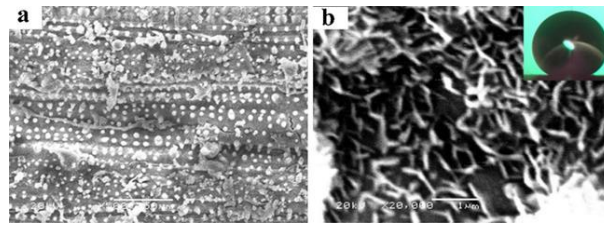


Figura 7.7: Imágenes SEM de baja (a) y alta (b) magnificación de las hojas de arroz. El CA se muestra en el margen superior derecho de b (N.M et al. 2014).

Las alas de las mariposas son una de las más famosas superficies superhidrofóbicas. Su superficie presenta nanoláminas apiladas como rayas, recubiertas por microescamas superpuestas y orientadas periódicamente en una dimensión. En la Figura 7.8, pueden observarse imágenes SEM de las alas de mariposa donde se evidencia claramente la estructura jerárquica. Similar a la hoja de arroz, cuando cae una gota de agua sobre las alas de las mariposas, ésta puede rodar fácilmente a lo largo de la dirección radial pero se mantiene adherida en la dirección opuesta.

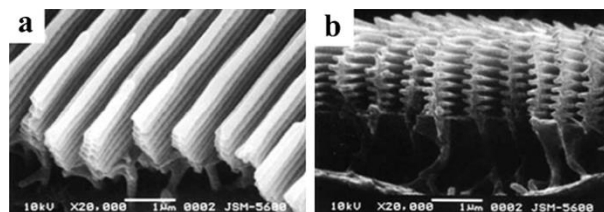


Figura 7.8: Imágenes de SEM de alas de la mariposa *Morpho didius*. Vista inclinada (a) y corte en sección transversal (b) (N.M et al. 2014).

Si bien la mayoría de las superficies superhidrofóbicas naturales se conocen por ser autolimpiantes, existen algunas que no presentan esta propiedad, como es el caso de los pétalos de rosa. Cuando una gota de agua cae sobre la superficie de los pétalos, se forma una gota esférica perfecta. Sin embargo, la gota no puede desplazarse libremente, presentando gran adherencia aun cuando el pétalo se invierte, es decir que representa un estado de Wenzel. Esta propiedad se debe a su estructura única con un arreglo de sus papilas en la

microescala y en cada micropapila se observan pliegues en la nanoescala, véase Figura 7.9.

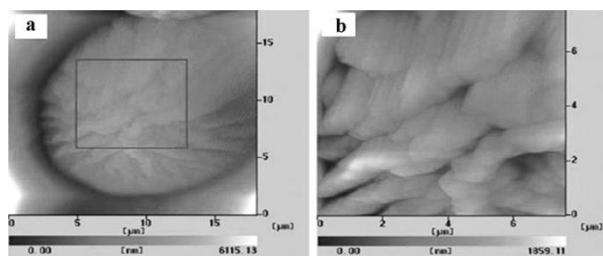


Figura 7.9: Imágenes de AFM de la estructura jerárquica micropapilar y nanopliegues de la superficie de pétalos de rosa roja (a), y el patrón periódico de nanovarillas distribuidas en los nanopliegues (b) (N.M et al. 2014).

7.1.3. Metodologías de fabricación de superficies superhidrofóbicas

En los últimos años, la investigación tanto experimental como teórica se ha dedicado a las denominadas superficies superhidrofóbicas con baja histéresis. Las superficies sintéticas se fabrican superhidrofóbicas ($CA > 150^\circ$) imitando la estructura jerárquica superficial de las diferentes superficies de características superhidrofóbicas, tales como las descritas anteriormente (Guo et al. 2011; Yan et al. 2011; Zhang et al. 2012).

Como se dijo, la estructura superficial y la composición química son los dos parámetros superficiales esenciales en la preparación de superficies con capacidad de repeler líquidos. Muchos métodos se han utilizado en los últimos años, para preparar superficies rugosas controladas, basándose en los dos posibles estados de mojabilidad (Li et al. 2007; Yan et al. 2011; N.M et al. 2014): las reacciones química húmedas, la deposición electroquímica, el autoensamblaje capa por capa, las reacciones de polimerización de sol-gel, las técnicas de impresión y moldeo, litografía, el grabado de plasma, entre otros.

Mediante la deposición química se produce la formación o deposición de películas delgadas sobre sustratos seleccionados. Los métodos típicos incluyen la

deposición química por vapor (CVD, por sus siglas en inglés), electroquímica y capa sobre capa (LBL, por sus siglas en inglés). La CVD involucra la exposición del sustrato de interés a un precursor en fase gaseosa que se deposita como polvo, o como una película delgada. Diversas reacciones químicas se encuentran involucradas en este proceso (Jung & Bhushan 2009; Miyahara et al. 2009; Balu et al. 2008). El proceso de deposición electroquímica permite obtener películas delgadas sobre un sustrato conductor; mientras que, la LBL es una técnica que permite la formación de multicapas sobre el sustrato deseado (Chen & McCarthy 1997; Chunder et al. 2009; Ling et al. 2009). La principal desventaja de este tipo de metodologías es que no se posee control en la forma, distribución y periodicidad de la morfología de la superficie. Además, involucran muchos pasos y si las capas no son correctamente introducidas sobre el sustrato de interés pueden llegar a desprenderse.

Los procesos sol-gel han sido utilizados por diversos investigadores (Liu et al. 2006; Pilotek & Schmidt 2003; Jitianu et al. 2010; Shirtcliffe et al. 2003). En esta metodología se deposita una solución química, sol, sobre un sustrato para formar una red tipo gel, y permite que sobre el sustrato pueda añadirse micro o nanopartículas para obtener un material de baja energía superficial (Manca et al. 2009; Xiu et al. 2009). Esta tipo de técnica resulta más versátil sin embargo; con esta metodología tampoco se produce un control estricto sobre la morfología de la superficie.

Básicamente, las metodologías mencionadas generalmente producen una rugosidad de la superficie que en cierto modo no es controlable. En ese sentido, se consideran más adecuadas las técnicas de litografía, impresión y moldeo. Tanto la litografía como el moldeo necesitan de un molde previo para crear la nueva superficie, lo cual resulta una desventaja. En cambio, con tratamiento plasma se realiza un grabado directamente sobre la superficie de interés. Antecedentes bibliográficos reportan el uso de una hoja de loto para crear un molde de níquel sobre el cual luego se fabricaron superficies superhidrofóbicas empleando diversos polímeros (Lee & Kwon 2007; Lee & Kwon 2006). Por su

parte, mediante la técnica de moldeo Cho & Choi lograron la imitación de la estructura de los pies de lagartos Gecko (Cho & Choi 2008). Este tipo de metodologías son más adecuadas desde el punto de vista del control y la reproducibilidad de la rugosidad superficial; sin embargo, su principal desventaja es que son muy costosas.

La mayoría de las metodologías mencionadas involucran muchos pasos costosos, además no siempre se pueden aplicar directamente a polímeros. Los materiales poliméricos, como se ha mencionado, se utilizan ampliamente en muchos sectores de la industria, y sus usos y funciones son definidos por las características que el material y su superficie ofrecen. Pocos son los antecedentes de metodologías aplicables directamente sobre polímeros para la fabricación de superficies superhidrofóbicas (Das et al. 2011; Yilgor et al. 2012; Lakshmi et al. 2012). Muchos polímeros presentan generalmente propiedades hidrofóbicas, como es el caso de polipropileno o polietileno; sin embargo, eso no es suficiente para alcanzar las condiciones de superhidrofobidad. Se necesita también una adecuada estructuración de la superficie, y aquí se encuentra como alternativa la modificación superficial (Das et al. 2011; Yilgor et al. 2012; Lakshmi et al. 2012). Se conoce que ciertos materiales poliméricos, en contraste con algunos materiales duros, tales como los metales o cerámicos, después de su modificación superficial son capaces de recuperarse volviendo a sus propiedades de mojabilidad iniciales. Este es el caso, de películas de polipropileno (PP) que se modifican a fin de otorgar características hidrofílicas a su superficie. Las superficies de PP modificadas por diferentes tipos de tratamiento de plasma muestran la recuperación de sus propiedades hidrofóbicas dentro de unos días o semanas (Truica-Marasescu et al. 2004; Truica-Marasescu et al. 2005; Pandiyaraj et al. 2009). Un mecanismo probable para la recuperación de las propiedades de mojabilidad en las superficies de poliolefinas involucra movimientos de rotación y/o traslación de las cadenas y segmentos de cadenas poliméricas, con la consecuente pérdida de los grupos funcionales de la monocapa superior de la superficie. Este proceso termodinámico también puede tener lugar si se injertan grupos hidrofóbicos en la superficie del polímero. Las nuevas investigaciones no

sólo se basan en la búsqueda de métodos que produzcan una morfología controlable y reproducible, sino también que las condiciones de mojabilidad para los materiales poliméricos sean permanentes.

El recubrimiento *coating* de polímeros es un método muy bien establecido para obtener nuevas propiedades superficiales en materiales poliméricos. Mediante esta metodología se ha avanzado en la preparación de polímeros superhidrofóbicos con características de autolimpieza (Yilgor et al. 2012; Lakshmi et al. 2012). En particular, los polímeros tipo poliolefinas son de gran interés ya que poseen amplias aplicaciones industriales, que van desde materiales de envases hasta partes de automóviles. En este tipo de aplicaciones se necesitan características hidrofóbicas y, en lo posible autolimpiantes, por eso existe un creciente interés de convertir características hidrofóbicas en superhidrofóbicas. Dos antecedentes bibliográficos resultan interesantes de mencionar ya que en ambos casos se realizó la construcción de superficies superhidrofóbicas sobre materiales poliméricos mediante *coating*.

El primer ejemplo es el trabajo desarrollado por Rioboo et al., quienes prepararon superficies de PP superhidrofóbicas mediante soluciones de PP de diferentes pesos moleculares y tacticidad (Rioboo et al. 2008). Los resultados demostraron que al aumentar la concentración de polímero y, en consecuencia, el espesor de la película que se forma, se induce la transición entre superficie hidrófoba y superhidrófoba.

El otro ejemplo que involucra la modificación superficial es el trabajo reportado por Ramanathan & Weibel, quienes modificaron NPs de TiO₂ mediante su silanización en solventes acuosos y no acuosos y estas se utilizaron en la construcción de superficies superhidrofóbicas (Ramanathan & Weibel 2012).

Continúa como prioridad el estudio de metodologías reproducibles de modificación superficial de materiales poliméricos tipo poliolefinas, que generen una rugosidad jerárquica controlada similar a las superficies naturales, con propiedades superhidrofóbicas permanentes en el tiempo.

7.1.4. Aplicaciones

Entre las principales aplicaciones de las superficies superhidrofóbicas pueden mencionarse aquellas orientadas a la autolimpieza, el anticongelamiento, antiempañamiento, anticontaminantes y reducción al arrastre, entre otras, Figura 7.10.



Figura 7.10: Diferentes aplicaciones de superficies superhidrofóbicas (adaptada de Zhang & Lv 2015).

Las principales aplicaciones estudiadas se encuentran relacionadas a las propiedades de autolimpieza de superficies superhidrofóbicas. Los autores Kim et al. reportaron la modificación de superficies de silicio y demostraron las propiedades de autolimpieza del material obtenido (Kim et al. 2009). Los autores Yuan et al. desarrollaron una metodología para la obtención de películas delgadas sobre diferentes sustratos con propiedades superhidrofóbicas, las que demostraron la capacidad de repeler y ser autolimpiantes en líquidos acuosos tales como tintas comerciales, fuentes y leches de soja, etc. (Yuan & Jin 2011).

Con respecto a las propiedades de resistencia a la corrosión se encuentran varios ejemplos de reportes bibliográficos orientados a obtener dichas características. Valipour et al. investigaron la obtención de un

revestimiento superanfifóbico sobre acero de carbono y acero inoxidable. Un material superanfifóbico es aquel que presenta simultáneamente condiciones de superhidrofobicidad y superoleofobicidad. Los materiales desarrollados presentaron estabilidad y gran resistencia al rayado (Valipour et al. 2014; Valipour et al. 2013). Por su parte, Xiong et al. lograron la fabricación de superficies superanfifóbicas con resistencia al ataque químico (Xiong et al. 2011).

Muchas superficies superhidrofóbicas son de interés por sus propiedades antibacterianas. Yang et al., estudiaron la obtención de nanocompuestos en base a sílice coloidal y polímeros, que exhibieron propiedades de autolimpieza mediante prevención de contaminación bacteriana, (Yang & Jiang 2010). Además, se investigó la fabricación de una superficie superhidrofóbica en base a celulosa y esta logró inhibir la adhesión de bacterias (Jin et al. 2012). En otro antecedente bibliográfico se realizó el estudio de la construcción de superficies superhidrofóbicas mediante el proceso sol-gel con nanopartículas de Cu y se demostraron propiedades anti-bacterianas (Berendjchi et al. 2011).

La gran mayoría de las superficies superhidrofóbicas que se construyen mediante la formación de *coatings* son transparentes. Sin embargo, normalmente la rugosidad de una superficie tiende a reducir la transparencia, ya que aumenta la dispersión de la luz. La longitud de onda de la luz incidente debe ser mayor que la dimensión de la rugosidad para la formación de superficies transparentes ópticas. Por ello, la dimensión de la rugosidad suele ser en el rango de los nanómetros para superficies transparentes ópticas. He et al. desarrollaron la formación de una superficie superanfifóbica que mostró transparencia, baja adhesión y estabilidad mejorada (He et al. 2011). Deng et al. lograron la obtención de una superficie superhidrofóbica transparente sobre una lámina de vidrio utilizando partículas de parafina como molde (Deng et al. 2012).

La gran mayoría de los estudios realizados se enfocaron en superficies de metales, como silicio, acero y vidrios, es decir que existen pocos antecedentes sobre el uso de materiales poliméricos.

7.2. Planteo de los objetivos específicos

Teniendo en cuenta las diversas aplicaciones reportadas para superficies superhidrofóbicas autolimpiantes, en las que pocos antecedentes involucran a materiales poliméricos, resultó de interés **desarrollar una estrategia reproducible para la obtención de superficies superhidrofóbicas con un control de su estado de mojabilidad sobre materiales termoplásticos.**

Dado que el PP es un polímero termoplástico ampliamente empleado en la actualidad por la industria, debido a sus ventajosas propiedades (tales como baja densidad, excelentes propiedades térmicas y mecánicas, y su buena capacidad de procesamiento a un bajo costo); y que además presenta características hidrofóbicas, se propuso como principal objetivo desarrollar un método para su modificación superficial y obtener así características superhidrofóbicas. Por lo tanto, se planteó el estudio del efecto de la nanoestructuración de superficies planas de PP usando NPs de TiO_2 funcionalizadas superficialmente. Para cumplir con dicho objetivo, se diferenciaron los siguientes objetivos específicos:

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar y optimizar las condiciones para la modificación superficial de barras de PP mediante la nanoestructuración utilizando nanopartículas de TiO_2 funcionalizadas con TPMSi.
- Estudiar la modificación superficial de barras de PP mediante nanoestructuración con nanopartículas de TiO_2 funcionalizadas con PS y PABA.
- Realizar un análisis comparativo de las propiedades de los diferentes sistemas preparados. Seleccionar las mejores condiciones para la construcción de superficies superhidrofóbicas de baja histéresis, teniendo en cuenta la relación estructura/propiedad.

7.3. DISEÑO EXPERIMENTAL

Para alcanzar los objetivos presentados anteriormente se realizó la modificación superficies esféricas para emplearlas en el tratamiento de superficies planas, siguiendo como base el trabajo realizado por Ramanathan & Weibel (Ramanathan & Weibel 2012).

Las superficies se construyeron sobre barras de PP mediante *dip-coating*. Para realizar el *coating* sobre PP se seleccionaron nanopartículas de TiO₂. Estas fueron seleccionadas para evitar que PP retorne a sus condiciones iniciales de mojabilidad, por una reestructuración de sus cadenas, ya que al ser un material inorgánico permitiría brindar a la superficie de PP un *coating* estable en el tiempo. Se emplearon las NPs funcionalizadas, NPs-TMPSi, obtenidas por tratamiento químico y (NPs-CLE)-g-PS y (NPs-CLE)-g-PABA obtenidas mediante reacciones de injerto SI-ATRP, todas con una superficie hidrofóbica.

Se estudiaron tres sistemas para la construcción de *coatings* sobre barras de PP:

- NPs-TMPSi: optimización las condiciones para una adecuada modificación de las barras de PP;
- (NPs-CLE)-g-PS: evaluación de la presencia de un polímero hidrofóbico sobre las características finales de las barras modificadas;
- (NPs-CLE)-g-PABA: estudio de la influencia de un polímero hidrofóbico y dendronizado (PABA) sobre las NPs en las propiedades finales de PP.

Las propiedades de la superficie de las barras se caracterizaron mediante FTIR-ATR, análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y profilometría. Las propiedades de mojabilidad de las superficies modificadas se determinaron por mediciones del ángulo de contacto estático y dinámico. También, se realizaron estudios de adhesión.

7.4. PARTE EXPERIMENTAL

7.4.1. Materiales y métodos

Las barras de PP, Braskem S/A, $3.5 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$, se obtuvieron por moldeo por inyección. Se lavaron por ultrasonido con acetona durante 30 minutos y luego se secaron a temperatura ambiente y se almacenaron en un desecador. Se obtuvieron barras de $30 \times 10 \text{ mm}$ y 3 mm de espesor. Se utilizaron la nanopartículas modificadas previamente (Parte 3): NPs-TMPSi y los materiales híbridos series (NPs-CLE)-g-PS y (NPs-CLE)-g-PABA.

A continuación se detallan las metodologías empleadas en la caracterización de las superficies obtenidas.

Espectroscopia infrarroja (IR): Los espectros se adquirieron en el equipo Alpha-P model de Bruker, mediante transformada de Fourier en el modo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). Se obtuvieron los espectros de FTIR-ATR de las superficies obtenidas en el rango entre 4000 y 650 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 32 barridos promedios. Los datos obtenidos se procesaron utilizando el software OMNIC 8.0.

Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS): Los espectros XPS se obtuvieron en un espectrómetro de electrones convencional (Omicron) utilizando principalmente radiación Al $K\alpha$ como fuente de excitación. Los espectros *Survey* se registraron con 50 eV , mientras que las señales atómicas seleccionadas adquirieron con 10 eV de energía. En los espectros, se especificaron la posición de la señal C1s correspondiente a los enlaces C-C/C-H, y los otros picos de los diferentes entornos de carbono se fijaron en relación con este pico, puesta a $285,0 \text{ eV}$. Los espectros obtenidos se procesaron mediante el software CasaXPS.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM): Los experimentos se realizaron en los microscopios electrónicos Jeol JSM 6060 y SEM ZEISS SIGMA. Las muestras se metalizaron con un recubrimiento de oro y se estudió la morfología

superficial de las superficies usando una aceleración de electrones entre 3 y 10 kV.

Profilometría Óptica: Las mediciones se llevaron a cabo utilizando los equipos Ambios XP-2 con una punta de radio 2,5 mm y el perfilómetro óptico Bruker Centour GT. A partir de cada perfil de rugosidad obtenido se obtuvo el promedio aritmético de la rugosidad (R_a), finalmente se calculó y utilizó la Rugosidad Media Promedio (RMS). Para cada tipo de producto se estudiaron tres muestras, y en cada una se repitió la medida al menos cinco veces en diferentes posiciones.

Mojabilidad, (CA y CAH): El ángulo de contacto estático de agua (CA) se midió a temperatura ambiente usando gotas de 4-6 μl de agua MilliQ mediante el depósito suave de estas sobre la superficie en estudio, para ello, se utilizó una micro jeringa. Las imágenes se capturaron empleando el equipo Drop Shape Analysis System, Kruss DSA 30. Todas las mediciones se repitieron al menos tres veces en una posición diferente. Para calcular el CAH, los ángulos de contacto de avance (θ_a) y retroceso (θ_r) se midieron en la parte delantera y posterior de la gota de agua en movimiento a lo largo de la superficie inclinada, respectivamente. Las mediciones del ángulo de inclinación se realizaron utilizando un goniómetro nivel mecánico. Las imágenes se capturaron con una cámara de vídeo digital. Los datos obtenidos se analizaron utilizando los programas Surftens 3.0 e Image J.

Estudios de adhesión: Sobre la superficie modificada se adhirió una cinta 3M® mediante presión manual y transcurridos unos segundos se retiró. Mediante microscopio óptico (MO) se capturaron tres imágenes: de la barra antes y luego de la presencia de la cinta, y de la cinta luego del ensayo.

7.4.2. Producción de *coatings* sobre superficies de barras de PP a partir de las NPs obtenidas en la Parte 3

7.4.2.1. Producción de *coatings* con NPs-TMPSi

Serie a, NPs-Xileno

Una solución de NPs-TMPSi-Xileno se llevó a una temperatura cercana a 125 °C y se sumergió una barra de PP por un tiempo breve y luego se retiró, (*dip-coating*). Por último, se secó la barra en horno a 100 °C a fin de producir la completa deshidratación de la superficie. Se evaluaron tiempos de inmersión de 2 a 5 segundos y concentraciones de NPs de 0,15; 1,5 y 10% p/v.

Serie b, NPs-Xileno-PP

Se siguió la metodología utilizada en la Serie a, con la única diferencia de que se disolvieron 0,3 g de *pellets* de PP en la solución de NPs-TMPSi-Xileno antes de realizar la inmersión de la barra a modificar. Se estudiaron tiempos de inmersión de 2 a 5 segundos y concentraciones de NPs de 0,15; 1,5 y 10% p/v.

7.4.2.2. Producción de *coatings* con (NPs-CLE)-g-PS

Para la producción de *coatings* sobre barras de PP se seleccionaron los productos de la serie (NPs-CLE)-g-PS, es decir: (NPs-CLE^{5/95})-g-PS, (NPs-CLE^{10/90})-g-PS, (NPs-CLE^{20/80})-g-PS y (NPs-CLE^{30/70})-g-PS. Cada producto se dispersó en xileno a 125 °C y posteriormente, las barras de PP se sumergieron en dicha solución durante 3 segundos. Las barras modificadas se secaron en horno a 100 °C a fin de producir la completa deshidratación de la superficie.

7.4.2.3. Producción de *coatings* con (NPs-CLE)-g-PABA

Para la construcción de *coatings* sobre la superficie de barras de PP se seleccionaron los productos de la serie (NPs-CLE)-g-PABA, es decir: (NPs-CLE^{5/95})-

g-PABA y (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA. Se siguió la metodología descrita anteriormente (véase Sección 7.4.2.2).

7.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.5.1. Producción de *coatings* sobre superficies de barras de PP a partir de las NPs obtenidas en la Parte 3

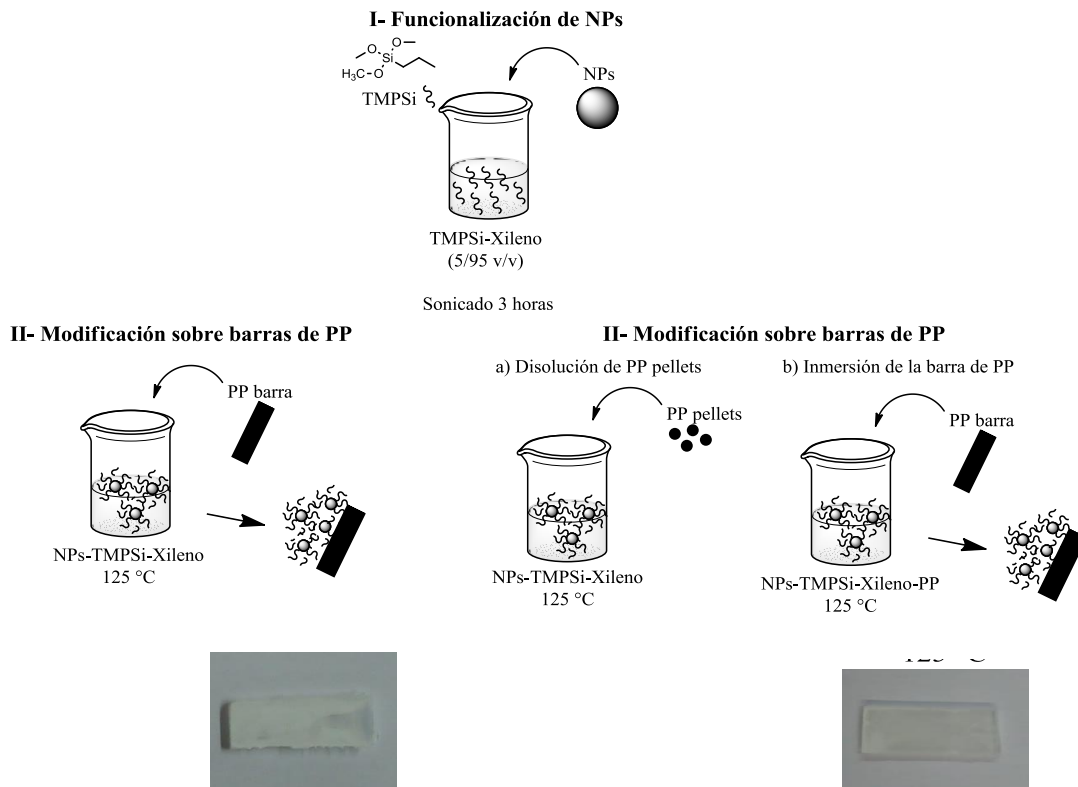
7.5.1.1. Producción de *coatings* con NPs-TMPSi

La modificación superficial sobre PP se realizó en dos etapas: en la etapa inicial se produjo la funcionalización de las NPs de TiO₂, mediante silanización tal como se detalló en el Capítulo 7, y posteriormente, se realizó el *coating* con dichas NPs sobre la superficie de barras de PP, empleando modificación superficial *dip-coating*. Para la posterior modificación de las barras de PP se siguieron dos metodologías, **Serie a y b**, presentadas en el Esquema 7.1.

Como el PP posee una temperatura de fusión comprendida entre 160 y 170 °C, al realizar su modificación a 125 °C las primeras capas de la barra de PP se vuelven más flexibles y pueden empezar a fluir. Esto permitió la incorporación de las NPs en su interior, las cuales quedan fijadas a la superficie cuando se retira la barra de la solución caliente, ya que al enfriarse las cadenas dejan de fluir. En la serie a, las NPs funcionalizadas se incorporaron al polímero en forma de barra desde la solución de estas, mientras que en la serie b, *pellets* de PP se añadieron a la solución de NPs.

Serie a (NPs-Xileno)

Serie b (NPs-Xileno-PP)



Esquema 7.1: Metodología empleada en las dos series para la producción de *coatings* a partir de NPs-TMPSi sobre la superficie de barras de PP. Las fotos adquiridas con cámara digital en la parte inferior corresponden a las superficies obtenidas.

En la Tabla 7.1, se resumen todas las superficies obtenidas empleando las diferentes condiciones experimentales. A cada superficie se le asignó un nombre $\text{NPs-PP}_{c/t}^s$ donde el superíndice *s* posee la letra *a* o *b*, según haya sido obtenida mediante la Serie *a* o *b*, el subíndice *c* indica la concentración de NPs y *t* es el tiempo de inmersión (Figura 7.11). Se obtuvieron un total de 18 superficies modificadas mediante las dos metodologías estudiadas.

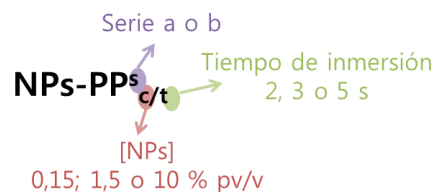


Figura 7.11: Nomenclatura utilizada para designar las superficies obtenidas mediante *dip-coating* a partir de NPs-TMPSi sobre la superficie de barras de PP.

Tabla 7.1: Modificaciones superficiales sobre barras de PP realizadas mediante *dip-coating* a 130 °C.

Serie	[NPs] (%p/v)	Tiempo de inmersión (seg)	Superficie
A NPs-Xileno	0,15	2	NPs-PP ^a _{0,15/2}
		3	NPs-PP ^a _{0,15/3}
		5	NPs-PP ^a _{0,15/5}
	1,5	2	NPs-PP ^a _{1,5/2}
		3	NPs-PP ^a _{1,5/3}
		5	NPs-PP ^a _{1,5/5}
	10	2	NPs-PP ^a _{10/2}
		3	NPs-PP ^a _{10/3}
		5	NPs-PP ^a _{10/5}
b NPs-Xileno-PP	0,15	2	NPs-PP ^b _{0,15/2}
		3	NPs-PP ^b _{0,15/3}
		5	NPs-PP ^b _{0,15/5}
	1,5	2	NPs-PP ^b _{1,5/2}
		3	NPs-PP ^b _{1,5/3}
		5	NPs-PP ^b _{1,5/5}
	10	2	NPs-PP ^b _{10/2}
		3	NPs-PP ^b _{10/3}
		5	NPs-PP ^b _{10/5}

Una vez realizadas las modificaciones, la presencia de NPs-TMPSi en la superficie de las barras de PP, tanto para la Serie a como para la Serie b, se confirmó mediante FTIR-ATR y XPS. En la Figura 7.11 se presentan los espectros de FTIR-ATR de PP sin modificar, NPs-PP^a_{1,5/2} y NPs-PP^b_{1,5/2}, los que son representativos de cada una de las metodologías empleadas. En estos se observó una banda de absorción a 700 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento Ti-O-Ti de dióxido de titanio; las bandas a 1129 y 1041 cm⁻¹ que se asignaron a la vibración de estiramiento del enlace Si-O-Si de la unión correspondiente a TMPSi y Si-O-C

en los enlaces de anillo. Los resultados observados concuerdan con los reportados por los autores (Ramanathan & Weibel 2012).

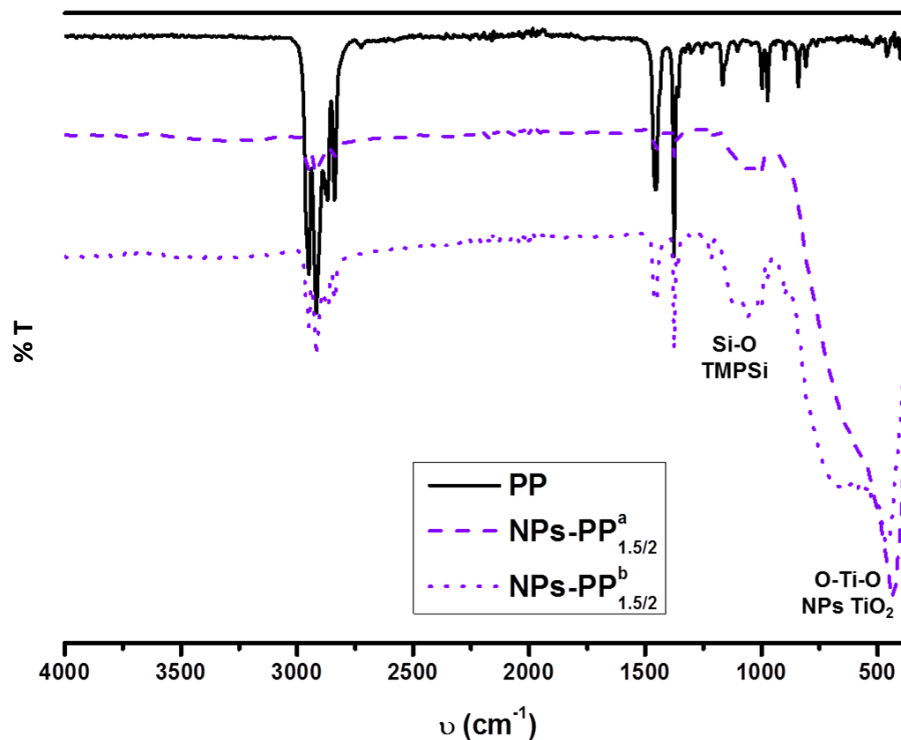


Figura 7.11: Espectros FTIR-ATR de PP sin modificar, NPs-PP^a_{1,5/2} y NPs-PP^b_{1,5/2} representativos de cada una de las series empleadas.

Para determinar los cambios producidos en la composición química se obtuvieron los espectros *survey* de XPS (Cuentas por segundo CPS vs. energía de enlace eV). La Figura 7.12 presenta los XPS de PP sin modificar y de las superficies modificadas. Como puede observarse, el espectro correspondiente al PP presentó solo la señal correspondiente a C 1s a 285,0 eV, mientras que los espectros de las superficies modificadas presentaron señales a 531,0; 459,0 y 103,0 eV asignadas a O 1s, Ti 2p y Si 2p, respectivamente (Moulder et al. 1995). Dichas señales permitieron confirmar la presencia de NPs funcionalizadas con TMPSi sobre la superficie en estudio, tal como se observó por FTIR-ATR. En la

Tabla 7.2 se resumen los valores obtenidos de la composición elemental de las diferentes superficies obtenidas vía las Series a y b. Estas se calcularon a partir de las áreas relativas de las señales de XPS. La tendencia observada mostró que para un mismo tiempo de inmersión, un aumento de la concentración de NPs produjo un aumento de porcentaje atómico de Ti 2p, O 1s, Si 2p, y una disminución en el porcentaje atómico de las señales de C 1s de las superficies estudiadas.

Tabla 7.2: Composición elemental de las superficies modificadas.

Superficie	Composición elemental (%)			
	Ti 2p	O 1s	C 1s	Si 2p
PP sin modificar	--	2,6	97,4	--
NPs-PP^a_{0,15/2}	1,4	8,4	84,7	5,5
NPs-PP^a_{1,5/2}	7,0	24,2	62,9	5,9
NPs-PP^a_{10/2}	15,1	43,0	33,7	8,2
NPs-PP^b_{0,15/2}	1,4	11,8	79,4	7,4
NPs-PP^b_{1,5/2}	6,2	18,5	71,5	3,8
NPs-PP^b_{10/2}	15,1	43,7	31,6	9,6

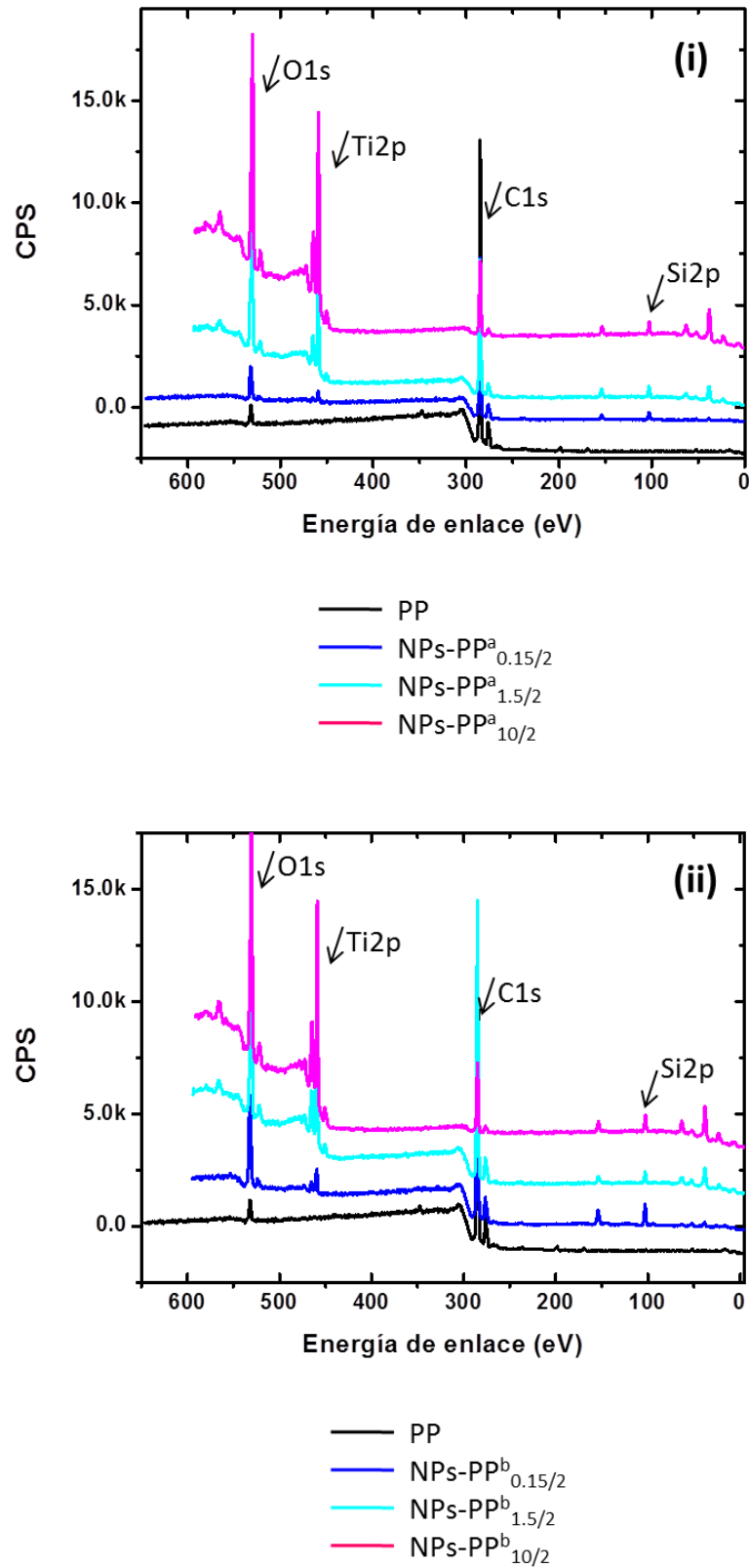


Figura 7.12: Espectros *survey* XPS de las superficies modificadas mediante las series a (i) y b (ii).

Con respecto a la mojabilidad de las superficies de PP luego de ser modificadas, se evaluó por mediciones de CA, (Tabla 7.3). Las barras de PP no modificadas mostraron un CA de alrededor de 110° . En la Serie a (NPs-Xileno), las mediciones de CA para un mismo tiempo de inmersión (2 segundos) mostraron que el aumento en la concentración de NPs produce un aumento en los valores de CA, (141 ± 7) , (160 ± 7) y $(164 \pm 7)^\circ$, para concentraciones de NPs de 0,15, 1,5 y 10 % p/v, respectivamente, siendo de características superhidrofóbicas a partir de 1,5 % p/v de NPs-TMPSi (véase Figura 7.13, superior). Mientras que, para las superficies modificadas, mediante la metodología de la Serie b (NPs-Xileno-PP), se obtuvieron características superhidrofóbicas incluso con la concentración de NPs más baja utilizada, (150 ± 4) , (159 ± 6) y $(160 \pm 3)^\circ$ para las concentraciones de NPs de 0,15, 1,5 y 10% p/v, respectivamente (Figura 7.13 inferior).

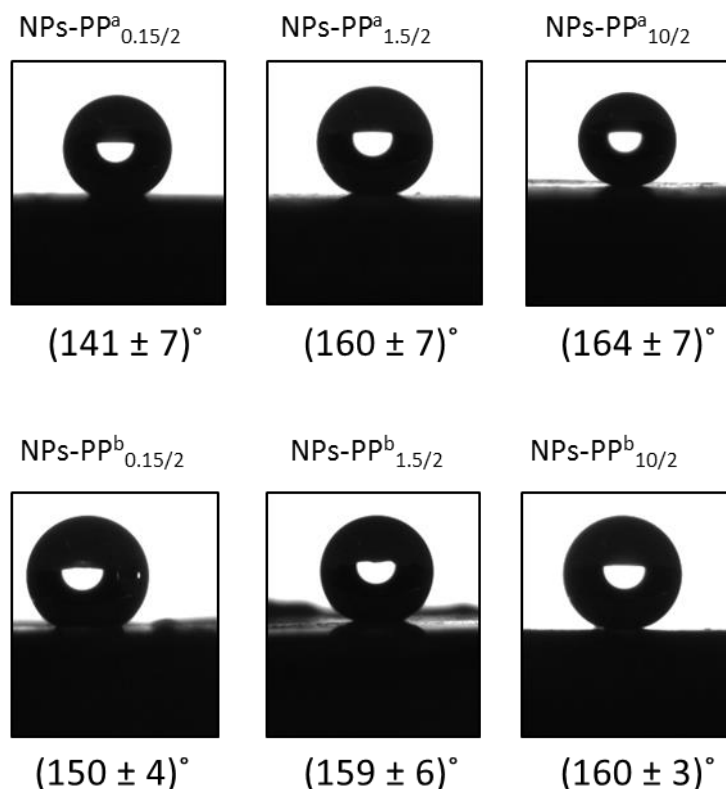


Figura 7.13: Imágenes correspondientes a las determinaciones de CA en las superficies obtenidas con 2 segundos de inmersión empleando la Serie a (superior) y la Serie b (inferior).

Tabla 7.3: Valores de CA y CAH en agua de las superficies en estudio. Los valores presentados corresponden al promedio de 5 mediciones. SD: Desviación estándar.

Serie	Superficie	CA (promedio \pm SD) ^o	CAH (promedio \pm SD) ^o
A	NPs-PP ^a _{0,15/2}	141 \pm 7	14 \pm 1
	NPs-PP ^a _{0,15/3}	142 \pm 3	
	NPs-PP ^a _{0,15/5}	125 \pm 2	
	NPs-PP ^a _{1,5/2}	160 \pm 7	21 \pm 1
	NPs-PP ^a _{1,5/3}	159 \pm 8	
	NPs-PP ^a _{1,5/5}	145 \pm 4	
	NPs-PP ^a _{10/2}	164 \pm 7	4,0 \pm 0,5
	NPs-PP ^a _{10/3}	161 \pm 5	
	NPs-PP ^a _{10/5}	150 \pm 3	
	B	NPs-PP ^b _{0,15/2}	150 \pm 4
NPs-PP ^b _{0,15/3}		149 \pm 7	
NPs-PP ^b _{0,15/5}		143 \pm 2	
NPs-PP ^b _{1,5/2}		159 \pm 6	3,0 \pm 0,5
NPs-PP ^b _{1,5/3}		149 \pm 2	
NPs-PP ^b _{1,5/5}		151 \pm 4	
NPs-PP ^b _{10/2}		160 \pm 3	1,5 \pm 0,5
NPs-PP ^b _{10/3}		162 \pm 3	
NPs-PP ^b _{10/5}		151 \pm 6	

Con respecto al tiempo de inmersión, se observó que al aumentarse se produjo una disminución en los valores de CA en todos los casos, Figura 7.14. Esto se debe a que a tiempos prolongados de inmersión prevalece la flexibilidad de las cadenas superficiales de las barras de PP, ya que comienzan a fluir con mayor velocidad y tienden a solubilizarse, impidiendo la incorporación de grandes cantidades de NPs-TMPSi. Por este motivo, se seleccionaron 2 segundos de inmersión como el óptimo para llevar a cabo posteriores modificaciones y el resto de los análisis.

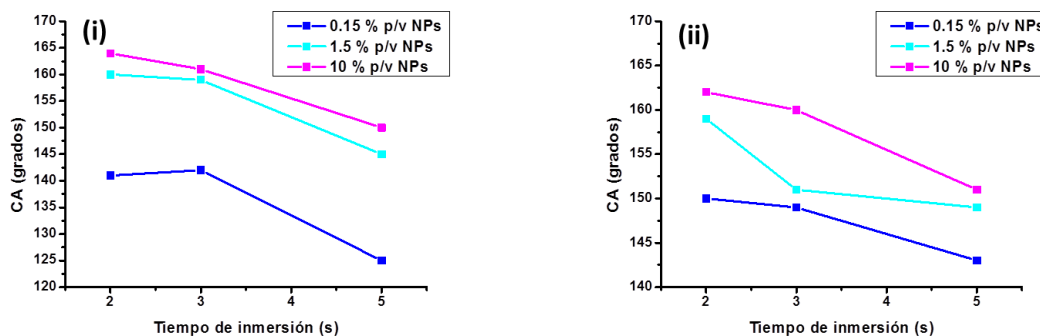


Figura 7.14: Efecto del tiempo de inmersión sobre los valores de CA determinados en las superficies obtenidas mediante la Serie a (i) y la Serie b (ii).

En la Tabla 7.3 también se presentan los resultados CAH. Tal como se mencionó en la Introducción de este capítulo una condición de autolimpieza, es decir, de baja histéresis o baja adhesión de la gota de agua a la superficie, se obtiene cuando el CAH es inferior a 10° (Cassie & Baxter 1944; Wenzel 1936). Los valores de CAH obtenidos mostraron que en la Serie a, las superficies modificadas mediante esta metodología poseen una alta histéresis, a excepción de las obtenidas con concentración de NPs de 10% p/v, donde se obtuvieron condiciones de autolimpieza. Por el contrario, las superficies obtenidas mediante la Serie b, presentan baja histéresis con propiedades de autolimpieza, excluyendo sólo las obtenidas con menor concentración de NPs (0,15% p/v). Es decir, que las superficies NPs-PP^a_{10/2}, NPs-PP^b_{1,5/2} y NPs-PP^b_{10/2} poseen estado de Cassie-Baxter, mientras que el resto posee estado de Wenzel. En la Figura 7.15 puede observarse claramente que las superficies con valores por debajo de la línea roja marcada en 10° , son aquellas de baja histéresis.

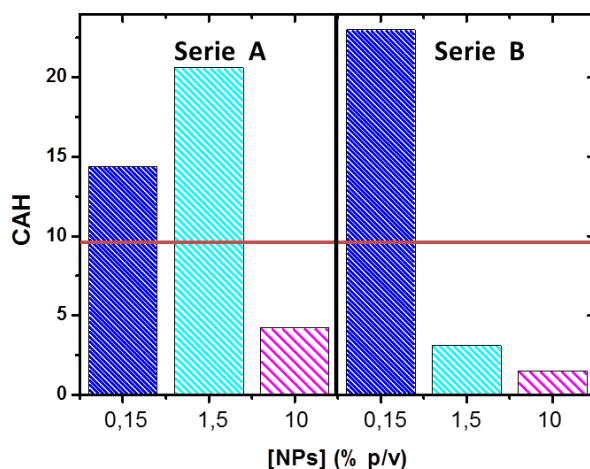
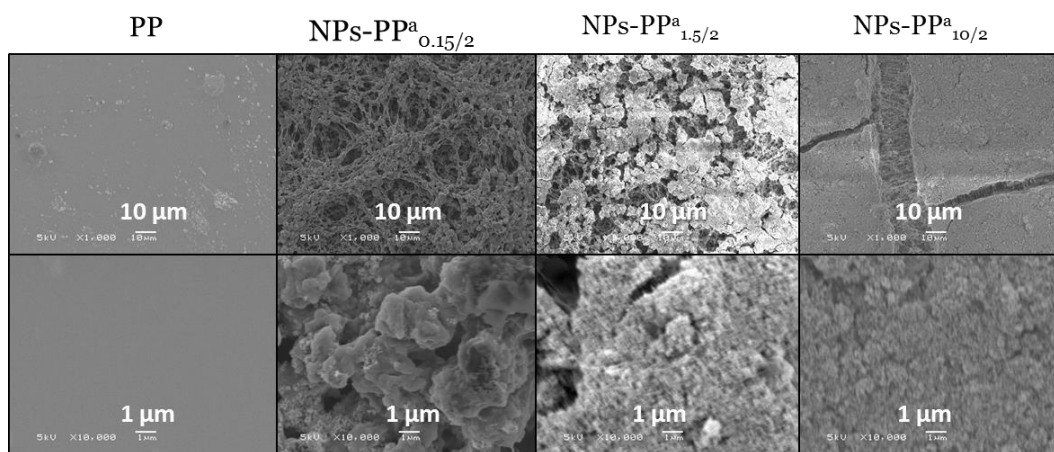


Figura 7.15: Valores de CAH obtenidos para ambas series en estudio. La línea roja separa el estado de mojabilidad. Por debajo de esta se encuentran las superficies que cumplen con las condiciones del estado Cassie-Baxter, y por encima las que cumplen el estado de Wenzel.

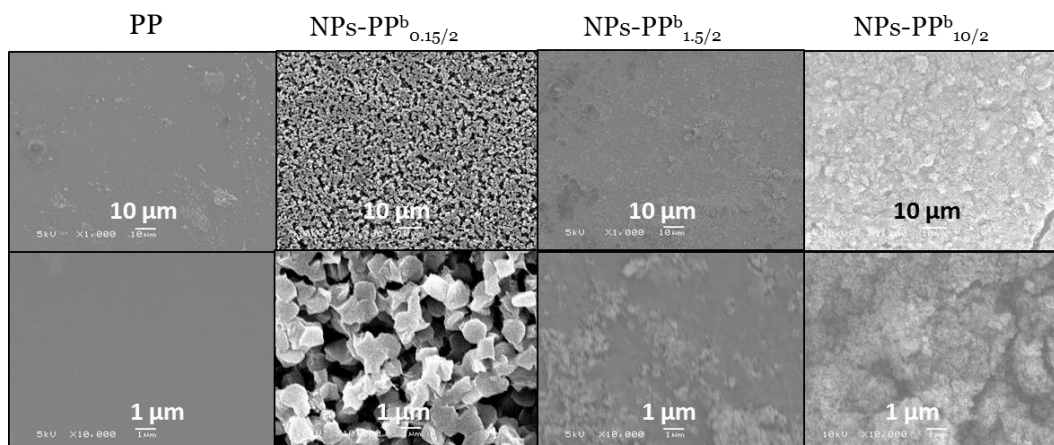
A fin de explicar la tendencia observada en los estudios de mojabilidad, se investigó la morfología de las superficies obtenidas mediante SEM y profilometría óptica.

Las imágenes SEM de PP sin modificar y de las diferentes barras de PP modificadas con dos segundos de inmersión se presentan en la Figura 7.16. A partir de éstas, se observó que las superficies de barras de PP modificadas con las NPs funcionalizadas en solución de xileno, Serie a, (Figura 7.16, i) o con un contenido de *pellets* de PP disuelto, Serie b, (Figura 7.16, ii) tienen superficies rugosas heterogéneas con jerarquía micro y nanoestructurada. Las NPs se observaron en la escala nanométrica y formaron agregados en la micro/nanoescala, lo que resultó beneficioso para otorgar las propiedades superhidrofóbicas. Además, las imágenes SEM revelan una morfología superficial aparente distinta en una superficie modificada vía la Serie a y la Serie b con diferentes tamaños de micro y nanoestructuras. Se observó que las superficies obtenidas vía modificación según la Serie b, mostrarían una mejor adherencia del *coating* a la superficie de la barra de PP, lo cual se puede atribuir a que la presencia de *pellets* de PP originaría esa mejor adherencia y por ende un

recubrimiento más homogéneo. Esto se reflejó también en las pequeñas diferencias de CA observadas en dicha serie.



(i)



(ii)

Figura 7.16: Imágenes SEM de las superficies modificadas empleando las Series a (i) y b (ii). Para cada muestra se presenta una imagen a baja (superior) y alta (inferior) magnificación.

Los estudios de profilometría óptica permitieron obtener los valores de RMS para cada superficie en estudio, los que se presentan en la Figura 7.17, en la parte superior de cada barra se colocó el CAH observado. Para el PP sin modificar se observó un RMS de alrededor de 0,2 μm, mientras que para las superficies modificadas se observaron RMS entre 1 y 2,5 μm, lo cual indicó un

incremento en la rugosidad superficial, favoreciendo a la superhidrofobicidad de las superficies. Sin embargo, los valores de CA para las superficies NPs-PP^b_{0,15/2} y NPs-PP^b_{10/2}, fueron similares (160°), pero los CAH diferentes, 23 y 1,5° respectivamente. Es decir, que si bien ambas superficies son superhidrofóbicas, la primera es de alta histéresis mientras que la segunda es de baja histéresis. Esta diferencia observada no logra explicarse en función de sus RMS ya que fueron similares y cercanos a 1,5 μm. Lo mismo sucede para las superficies NPs-PP^a_{0,15/2} y NPs-PP^b_{0,15/2}, presentaron similares CA (160°) y una diferencia en CAH (20,6 y 3,1° respectivamente), cuyos valores de RMS fueron similares y de alrededor 1 μm.

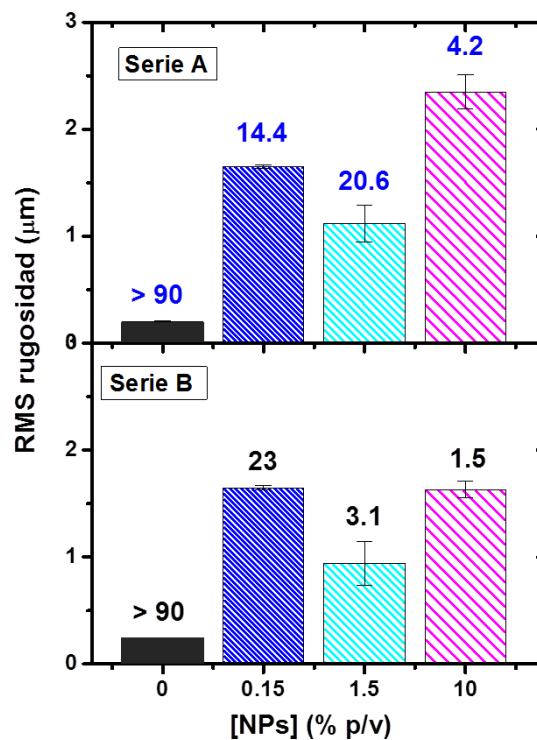


Figura 7.17: Estudios de profilometría óptica de las superficies modificadas utilizando las Series a y b. Los valores de CAH se encuentran en la parte superior de cada barra de RMS.

Para clarificar el motivo de diferentes valores de histéresis obtenidos en las superficies en estudio y profundizar el análisis de la química superficial se obtuvieron los espectros XPS O 1s. Este estudio se llevó a cabo debido a que una gota de agua podría interactuar con la superficie mediante la formación de puente hidrógeno si los hubiera. Los espectros O 1s (Figura 7.18) de las superficies presentaron tres componentes centrados en las energías de enlace de aproximadamente 530,5; 532,0 y 532,8 eV correspondientes a O-Ti (línea roja), Ti-OH (línea azul) y grupos Ti-O-Si (línea verde) (Moulder et al. 1995). Para cada espectro se cuantificó la composición (%) de cada una de las componentes de la señal O 1s. Se observó que en las superficies que presentaron una alta histéresis existe un fuerte aumento de la señal centrada a 532,0 eV correspondiente a la componente Ti-OH (concentración mayor al 25 %). Esto puede apreciarse en la Figura 7.18 para las superficies NPs-PP^a_{0,15/2}, NPs-PP^a_{1,5/2} y NPs-PP^b_{0,15/2}. La concentración alta en grupos Ti-OH produce que una gota de agua quede adherida a la superficie por interacciones puente hidrógeno y esto se obtuvo con bajas concentraciones de NPs. Por el contrario, como ya se mencionó, en las superficies modificadas con concentraciones de NPs superiores se generó superhidrofobicidad y condiciones de baja histéresis, es decir de autolimpieza. En esos casos, se observó que la señal centrada en 532,0 eV posee menor intensidad, es decir menor concentración de grupos Ti-OH. En resumen, para una gota de agua que cae sobre una superficie de PP modificada superficialmente con NPs-TMPSi, la fuerza adhesiva entre la gota y la superficie se debe a interacciones polares irregulares entre los grupos Ti-OH y las moléculas de agua, siendo más eficiente cuando la rugosidad de la superficie es menor.

Tanto el aumento en la intensidad de la señal de la componente Ti-OH en las superficies con alta histéresis o su disminución en las de bajas histéresis indican la importancia de la composición química de la superficie en estudio.

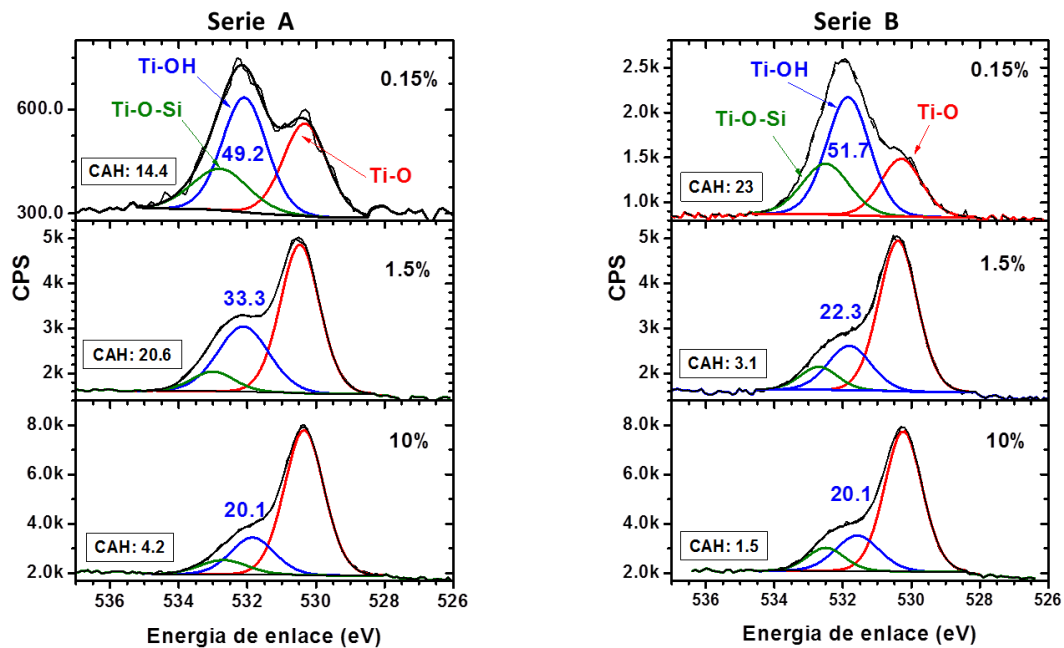


Figura 7.18: Espectros XPS O 1s de las superficies obtenidas empleando la Serie a (izquierda) y la Serie b (derecha). La línea negra corresponde al espectro global de O 1s, mientras que cada una de sus componentes se ha diferenciado con colores. Los valores de composición (%) de la componente Ti-OH se resaltan en azul. La [NPs] se indica en el vértice superior derecho. El CAH se muestra vértice inferior izquierdo.

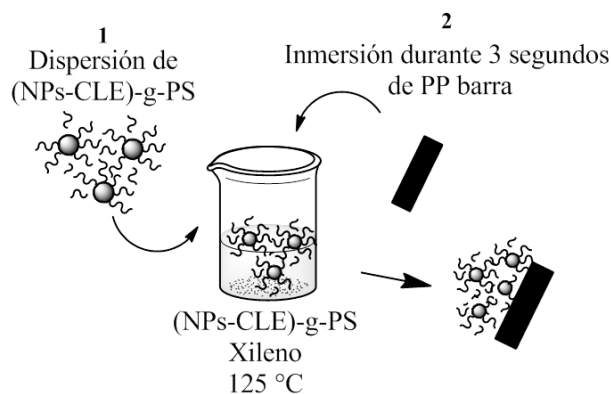
7.5.1.2. Conclusiones parciales.

Se optimizó una metodología muy simple y eficiente para la modificación superficial permanente de barras de PP, obteniéndose superficies superhidrofóbicas con diferentes propiedades de adhesión líquido-sólido. Se demostró que fueron necesarias altas concentraciones de NPs para obtener superficies superhidrofóbicas con condiciones de autolimpieza, debido a las bajas concentraciones de Ti-OH en la superficie. La ventaja que presenta la Serie b en comparación con la Serie a, es que es posible conseguir propiedades de autolimpieza con una concentración NPs de 1,5% p/v. Mientras que, en la Serie a

se consigue con una concentración del 10% p/v. Esto es consecuencia de la incorporación de *pellets* de PP en la modificación superficial.

7.5.1.3. Producción de *coatings* con (NPs-CLE)-g-PS

A partir de los resultados obtenidos en la sección anterior se determinó que la superhidrofobicidad y la autolimpieza no solo dependen de una adecuada morfología o rugosidad superficial, sino que también de la componente química de la superficie. Como se mencionó en el ítem anterior, la metodología de la Serie b presentó la ventaja que permitió alcanzar las condiciones de baja histéresis con cantidades menores de NPs funcionalizadas. Sobre la base de esos resultados, en esta etapa, se seleccionó al poliestireno para la funcionalización de NPs ya que es un polímero de características hidrofóbicas, a fin de realizar la modificación sin el agregado de *pellets* de PP. Para ello, se siguió la metodología sencilla y eficiente de modificación de superficies planas empleada en la producción de *coatings* sobre la superficie de barras de PP según el Esquema 7.2. Se utilizaron las NPs de TiO₂ injertadas con PS, serie (NPs-CLE)-g-PS obtenidas previamente (Parte 3). La metodología involucrada fue puesta a punto en la sección anterior, en este caso las modificaciones se realizaron utilizando 3 segundos como tiempo de inmersión, ya que es un tiempo más reproducible que 2 segundos. Cabe recordar que con 5 segundos de inmersión prevalece la flexibilidad de las cadenas de PP y no la incorporación de las NPs. Se obtuvieron en total 4 superficies denominadas PP (NPs-CLE^{5/95})-g-PS, PP (NPs-CLE^{10/90})-g-PS, PP (NPs-CLE^{20/80})-g-PS y PP (NPs-CLE^{30/70})-g-PS. Las NPs injertadas con PS, polímero de características hidrofóbicas, permitirían llegar a las condiciones de autolimpieza deseadas.



Esquema 7.2: Producción de *coatings* a partir de (NPs-CLE)-g-PS inmovilizado sobre superficies de barras de PP.

La presencia de (NPs-CLE)-g-PS en la superficie de las barras de PP, se confirmó mediante FTIR-ATR. En los espectros obtenidos, Figura 7.18, se observó una banda de absorción a 700 cm^{-1} correspondiente al estiramiento Ti-O-Ti, y se asignaron las señales correspondientes a (NPs-CLE)-g-PS a 1630 cm^{-1} proveniente de la vibración del enlace C=C del anillo aromático de PS y a 1100 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento Si-O-C de CLE.

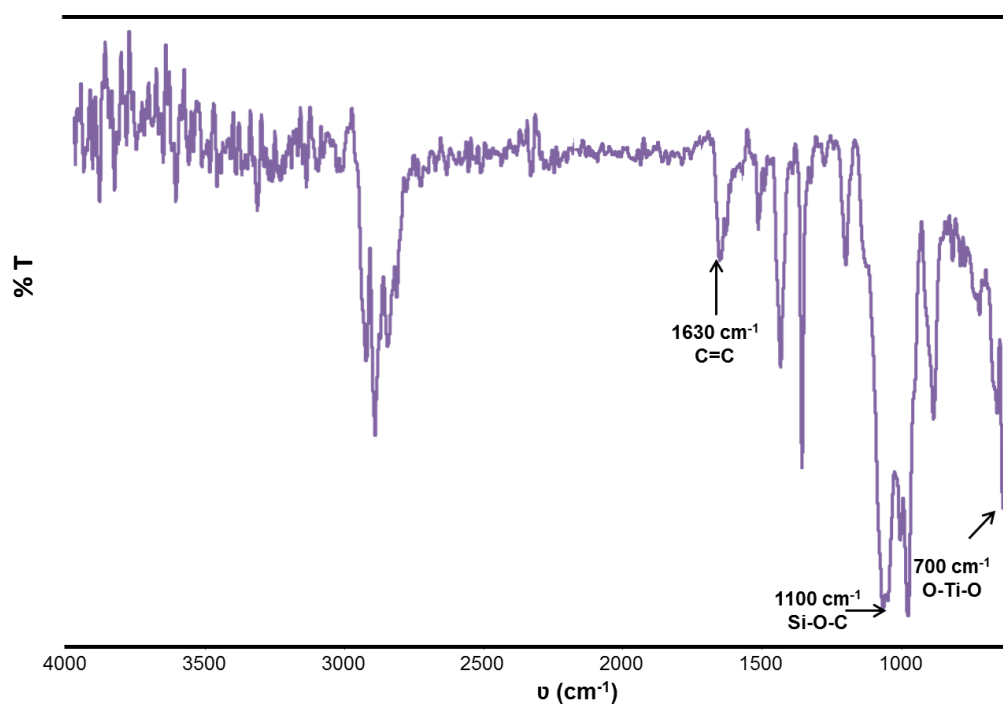


Figura 7.19: Espectro FTIR-ATR representativo de las barras de PP modificadas con (NPs-CLE)-g-PS.

Una vez confirmada la presencia de (NPs-CLE)-g-PS sobre la superficie de la barra de PP, se llevó a cabo un estudio de la morfología mediante SEM y profilometría óptica.

Las imágenes SEM de las superficies obtenidas se presentan en la Figura 7.20. Se observó que las superficies de PP modificadas con (NPs-CLE)-g-PS presentaron una rugosidad heterogénea con jerarquía micro y nanoestructurada. Las NPs se observaron en escala nanométrica y se determinó que forman agregados en la micro/nano escala. Se destacó que mediante *dip-coating* se produce una modificación homogénea de la superficie de las barras de PP. Las imágenes no muestran diferencias significativas entre las diferentes superficies en estudio.

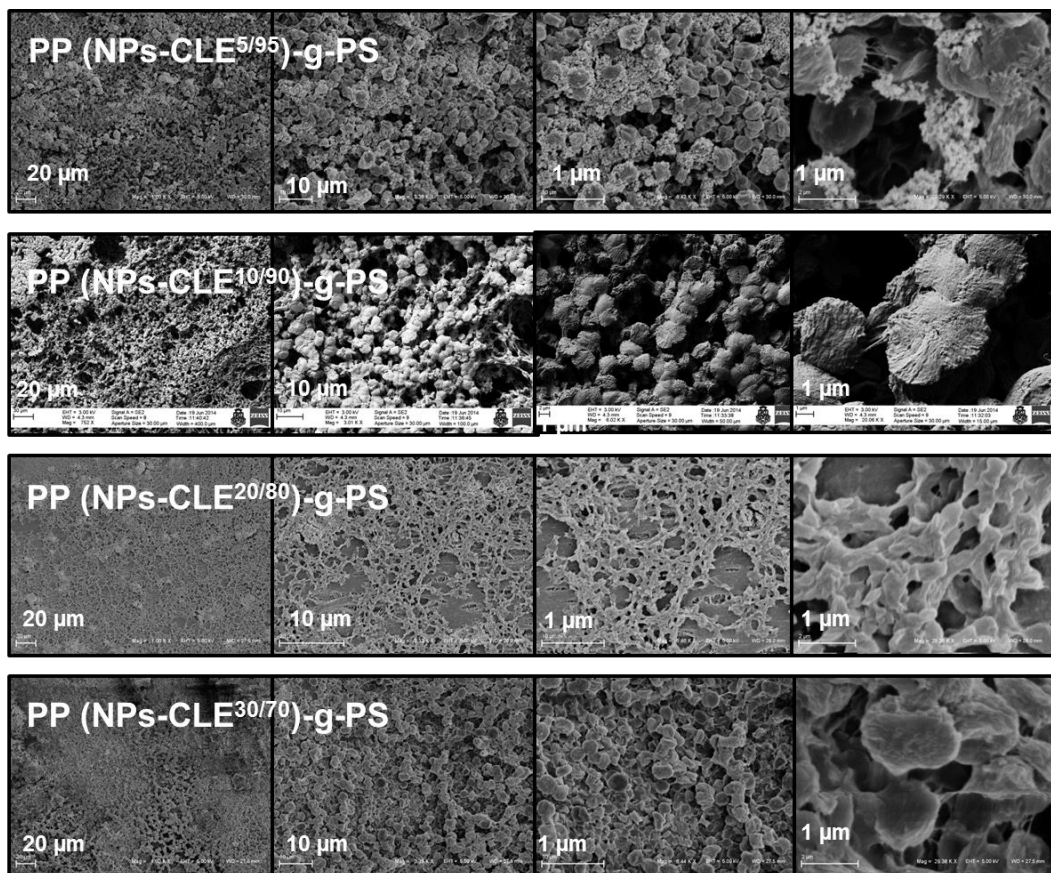


Figura 7.20: Imágenes SEM de las superficies modificadas con (NPs-CLE)-g-PS. De izquierda a derecha las imágenes presentan mayor magnificación.

Los valores de RMS para cada superficie se calcularon a partir de imágenes de profilometría óptica y se presentan en la Figura 7.21. Esta técnica complementa los análisis de SEM, ya que brinda mayor información acerca de la morfología superficial. Las imágenes obtenidas demuestran una modificación homogénea en la superficie de las barras de PP. Las zonas más altas (rojo) demuestran un buen recubrimiento de la superficie. Para las barras de PP sin modificar se observó un valor de RMS de alrededor $0,2 \mu\text{m}$; mientras que, para las superficies modificadas se observaron valores entre $1,2$ y $2,5 \mu\text{m}$, indicando un incremento en la rugosidad superficial debido a su modificación. Además, se observó que el valor de RMS se incrementa cuando la silanización con CLE es mayor, permitiendo la formación de una capa polimérica también mayor e incrementando como consecuencia la rugosidad de la superficie de PP. La superficie de PP (NPs-CLE^{30/70})-g-PS posee mayor RMS que la de PP (NPs-CLE^{5/95})-g-PS.

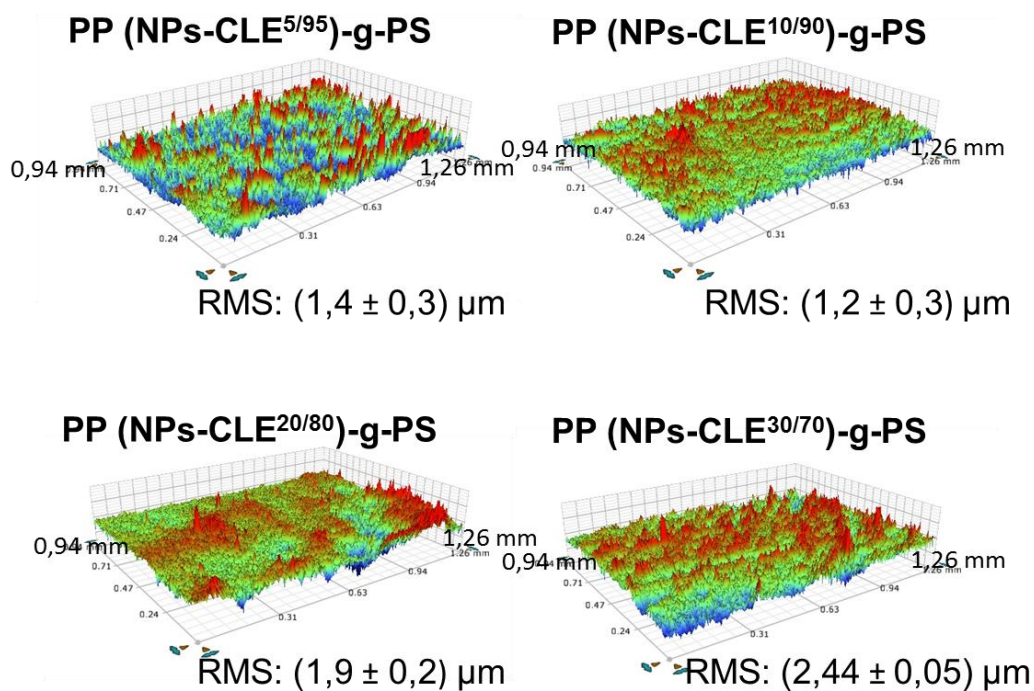


Figura 7.21: Imágenes de profilometría óptica obtenidas en las superficies de PP modificadas con la serie (NPs-CLE)-g-PS.

Por otra parte, se investigó la mojabilidad de las superficies de PP luego de ser modificadas, midiendo los valores de CA y CAH. Las propiedades de mojabilidad de las superficies obtenidas se presentan en la Tabla 7.4. Las barras de PP sin modificar mostraron un CA de alrededor de 110°; mientras que, las superficies modificadas con (NPs-CLE)-g-PS mostraron valores de CA correspondientes a superficies superhidrofóbicas, cercanos a los 160°, demostrando la eficiencia de la modificación de las superficies de PP (véase Figura 7.22). Esta superhidrofobicidad se atribuyó a factores tanto químicos como morfológicos. Los agregados que formaron las NPs en la micro/nanoescala observados por SEM, fueron beneficiosos y contribuyeron a la formación de la superficie superhidrofóbica. Además, la presencia de PS injertado vía ATRP sobre la superficie de las NPs utilizadas en la modificación de la barra de PP, realiza un aporte importante en la composición química por sus características.

Tabla 7.4: Valores ángulo de contacto estático (CA) y dinámico (CAH) sobre las superficies de PP modificadas con la serie (NPs-CLE)-g-PS.

Superficie	CA (promedio ± SD)°	CAH (promedio ± SD)°
PP sin modificar	110 ± 3	
PP (NPs-CLE ^{5/95})-g-PS	156 ± 4	6,2 ± 0,6
PP (NPs-CLE ^{10/90})-g-PS	160 ± 3	6,4 ± 0,6
PP (NPs-CLE ^{20/80})-g-PS	161 ± 7	3,7 ± 0,4
PP (NPs-CLE ^{30/70})-g-PS	160 ± 3	8,7 ± 0,8

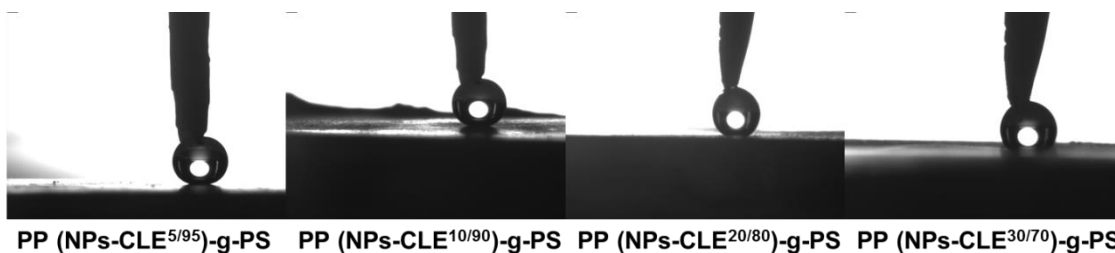


Figura 7.22: Imágenes de las determinaciones de CA sobre las superficies de PP modificadas con la serie (NPs-CLE)-g-PS. La jeringa se muestra en la imagen dado que la gota de agua no se adhiere a las barras.

Debido a que el desarrollo experimental se enfocó a la obtención de superficies superhidrofóbicas de baja histéresis, se midió el ángulo de contacto de histéresis. Sin embargo, el adherir una gota a la superficie resultó muy dificultoso, dada su baja adhesión a la superficie. Monitoreando el experimento con una cámara de video adecuada se observó que la gota no posee prácticamente afinidad por la superficie, ni forzando la adhesión, la misma continua en la aguja. En la Tabla 7.4 se presentan los valores de CAH calculados a partir de imágenes de videos obtenidas y en la Fig. 7.23 se presentan distintos fragmentos del video obtenido para la superficie de la barra de PP modificada con (NPs-CLE^{5/95})-g-PS. Esta baja histéresis se atribuye principalmente a la composición química de la superficie, ya que la capa polimérica de PS sobre las NPs es capaz de neutralizar los grupos hidroxilos de Ti-OH de las NPs y provoca que una gota de agua posea baja afinidad, ya que no tiene sitios para formar enlaces puente hidrógeno.

Se determinó, una vez mas, que el manejo controlado tanto de la química como de la morfología superficial, permite afinar las características finales de un material.

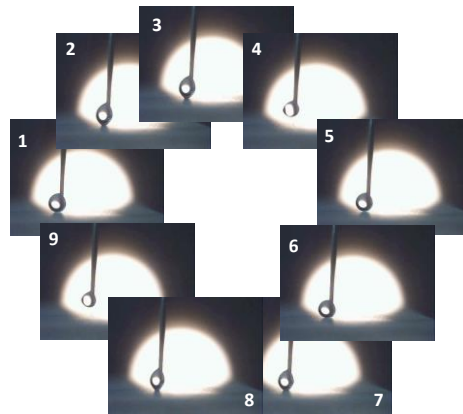


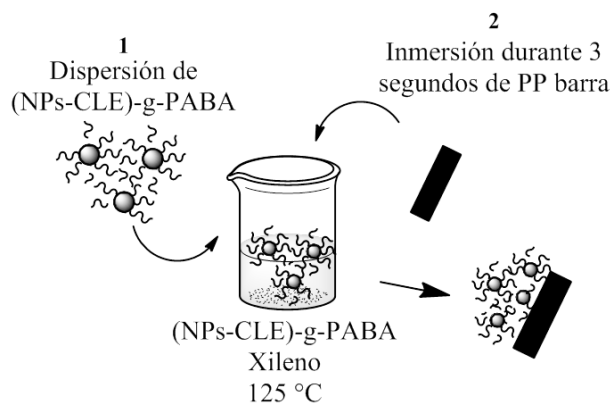
Figura 7.23: Fragmentos del video obtenido durante la evaluación de la mojabilidad de la superficie de la barra de PP modificada con (NPs-CLE^{5/95})-g-PS.

7.5.1.4. Conclusiones parciales

Los resultados obtenidos de la modificación de las barras de PP demostraron su exitosa modificación, obteniéndose superficies superhidrofóbicas. La selección estratégica de (NPs-CLE)-g-PS se basó en el aporte hidrofóbico del PS sobre las NPs para lograr estados de mojabilidad tipo Cassie-Baxter, con menor cantidad de NPs y sin la necesidad de añadir *pellets* de PP a la modificación superficial de las barras. Se destaca la importancia de la unión covalente del polímero sobre las NPs. Es importante considerar que todas las superficies obtenidas presentaron baja histéresis y buenas propiedades de adhesión, por lo cual poseen potencial aplicación como superficies autolimpiantes.

7.5.1.5. Producción de *coatings* con (NPs-CLE)-g-PABA

Al igual que en la producción de *coatings* con (NPs-CLE)-g-PS sobre barras de PP, el objetivo de esta sección fue obtener superficies superhidrofóbicas de baja histéresis. Para ello, se llevó a cabo la modificación superficial de barras de PP a partir de los materiales (NPs-CLE)-g-PABA, previamente sintetizados (Parte 3), siguiendo la metodología sencilla y eficiente ilustrada en el Esquema 7.3 utilizada previamente. Se obtuvieron dos tipos de superficies denominadas: PP (NPs-CLE^{5/95})-g-PABA y PP (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA. Se seleccionaron estas NPs ya que la presencia del dendrón polimerizado sobre las NPs es capaz de beneficiar a la química de la superficie con los grupos *tert*-butilo terminales y además puede aportar nanoestructuración. Dado que la estructura de la hoja de loto posee una nanoestructura tipo ramas, *branch-like*, esta se buscó biomimetizar con la incorporación del polímero dendronizado sobre la superficie de las NPs.



Esquema 7.3: Modificación de superficies de PP vía *dip-coating* empleando los materiales híbridos de la serie (NPs-CLE)-g-PABA.

Para confirmar la presencia de (NPs-CLE)-g-PABA en la superficie de las barras de PP se llevaron a cabo estudios de FTIR-ATR, Figura 7.24. En los espectros se observó una banda de absorción a 700 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento Ti-O-Ti de dióxido de titanio, y se asignaron dos señales extras de

(NPs-CLE)-g-PABA, a 1720 cm^{-1} proveniente de la vibración del enlace C=O del éster del dendron, y a 1100 cm^{-1} atribuible a la vibración de estiramiento del enlace Si-O-C.

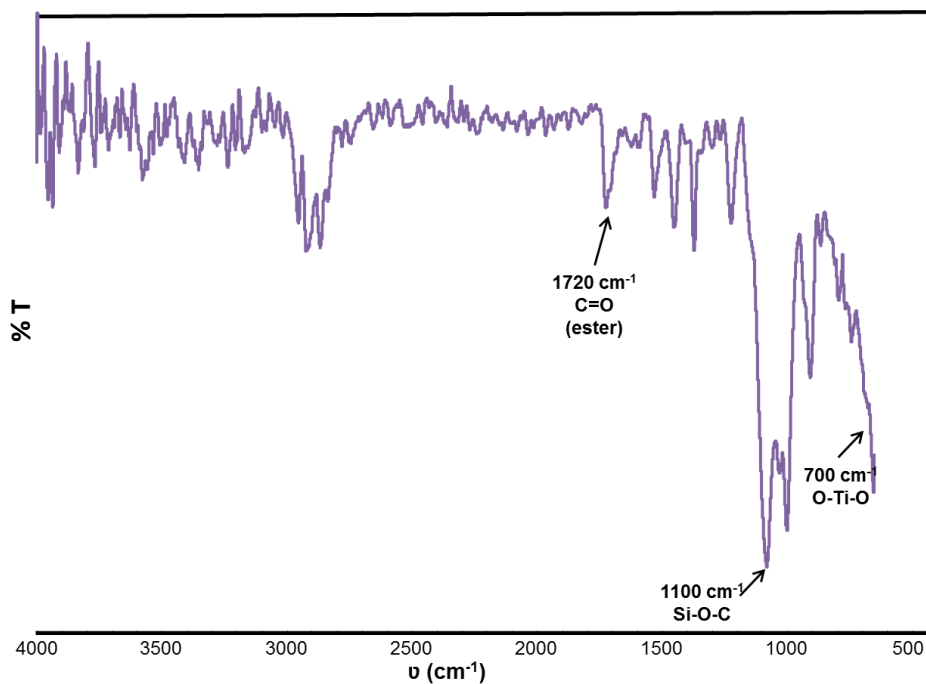


Figura 7.24: Espectro FTIR-ATR representativo de las superficies obtenidas de modificación de barras de PP con la serie (NPs-CLE)-g-PABA.

Posteriormente, se realizaron estudios de SEM y perfilometría óptica sobre las superficies obtenidas a fin de estudiar su morfología.

En la Figura 7.25 se presentan las imágenes SEM obtenidas. A partir de éstas, se observó que las superficies de las barras de PP modificadas con (NPs-CLE^{5/95})-g-PABA y (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA mediante *dip-coating* presentaron rugosidad heterogénea con jerarquía micro y nanoestructurada. Esta rugosidad heterogénea como ha sido observada en los tres sistemas en estudio, se atribuyó a la combinación de la metodología seleccionada para la producción de los *coatings*, con la selección estratégica de las NPs utilizadas. Nuevamente las NPs formaron agregados en la micro/nanoescala.

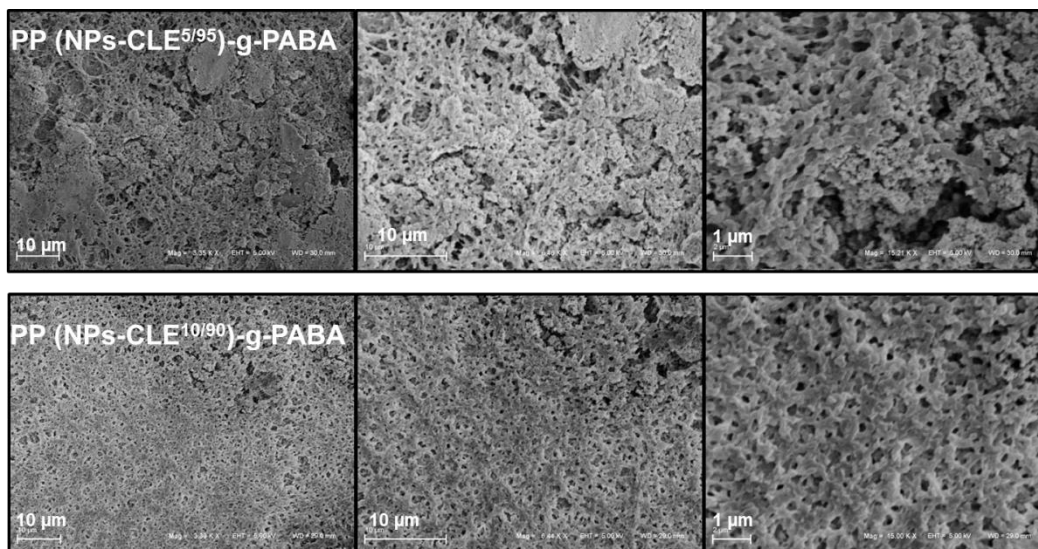


Figura 7.25: Imágenes SEM de las superficies de barras de PP modificadas con la serie (NPs-CLE)-g-PABA. De izquierda a derecha se presentan imágenes con mayor magnificación.

En la Figura 7.26 se pueden observar las imágenes obtenidas mediante profilometría óptica para las dos superficies en estudio. Para cada una, se presentan dos imágenes correspondientes a diferentes zonas. A partir de dichas imágenes se calcularon los valores de RMS de las superficies, siendo ambos similares y cercanos a $1 \mu\text{m}$. Así, la barra PP (NPs-CLE^{5/95})-g-PABA presentó un valor de $(1,2 \pm 0,3) \mu\text{m}$; mientras que, para la superficie PP (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA se observó un RMS de $(1,0 \pm 0,3) \mu\text{m}$. Es decir que la rugosidad de la barra de PP se ve incrementada por el tratamiento realizado. Si bien para la obtención de los dos tipos de superficies se utilizó la misma cantidad de NPs, en el caso de la PP (NPs-CLE^{5/95})-g-PABA se observó un recubrimiento menor que para la PP (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA, lo cual se atribuyó a que la capa polimérica presente en (NPs-CLE^{5/95})-g-PABA es de menor tamaño.

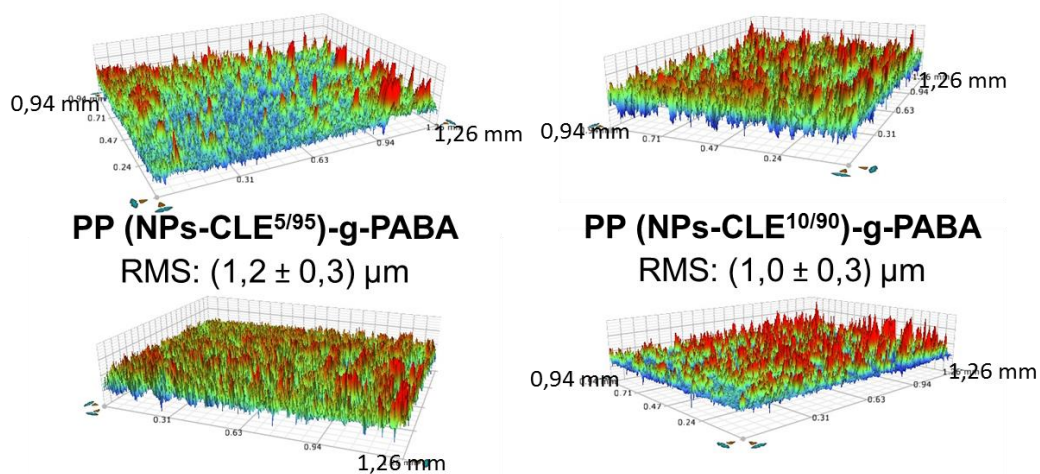


Figura 7.25: Imágenes de profilometría óptica de las superficies modificadas con la serie (NPs-CLE)-g-PABA. Para cada muestra se presentan dos imágenes de diferentes zonas.

A fin de evaluar el comportamiento de mojabilidad de las superficies de PP luego de ser modificadas, se realizaron mediciones de CA y CAH, cuyos resultados pueden observarse en la Tabla 7.5. Cabe recordar que las barras de PP sin modificar mostraron un CA de alrededor de 110° ; mientras que, los dos tipos de barras modificadas presentaron CA correspondientes a superficies superhidrofóbicas. La PP (NPs-CLE^{5/95})-g-PABA presentó un CA de $(158 \pm 7)^\circ$ y la PP (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA $(162 \pm 5)^\circ$, (véase Figura 7.26). Estas condiciones de superhidrofobicidad se lograron dado la formación de agregados en la micro/nanoescala que forman las NPs incorporadas a la superficie de la barra de PP; y a la química superficial otorgada por la presencia de PABA. Cabe destacar, que la presencia del polímero dendronizado injertado vía ATRP sobre la superficie de las NPs utilizadas en la modificación de la barra de PP realiza un aporte importante en la nanoestructuración superficial, y en la composición química de las superficies superhidrofóbicas obtenidas debido a sus grupos *tert*-butilo.

Tabla 7.5: Valores de ángulo de contacto estático (CA) y dinámico (CAH) sobre las superficies de barras de PP modificadas con la serie (NPs-CLE)-g-PABA. SD: desviación estándar, n=5.

Superficie	CA (promedio \pm SD) ^o	CAH (promedio \pm SD) ^o
PP (NPs-CLE ^{5/95})-g-PABA	158 \pm 7	46 \pm 5
PP (NPs-CLE ^{10/90})-g-PABA	162 \pm 5	7,8 \pm 0,7

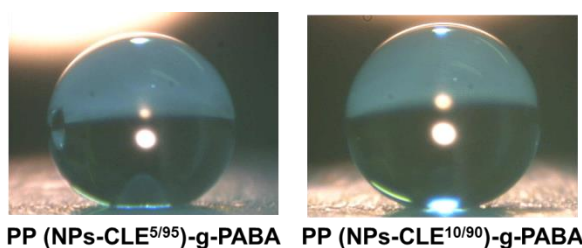


Figura 7.26: Imágenes de la determinación de CA para las barras de PP modificadas con la serie (NPs-CLE)-g-PABA.

En la Tabla 7.5 también puede observarse los resultados de CAH determinados para cada superficie. La PP (NPs-CLE^{5/95})-g-PABA presentó un CAH de 46° y la PP (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA presentó un valor de 7,8°. Es decir, que la primera posee una alta histéresis, una gota depositada sobre su superficie no puede moverse libremente aunque se incline demasiado la barra, ya que presentará gran afinidad por la superficie. En cambio, en la segunda como CAH es menor a 10°, una gota de agua arrojada sobre su superficie podrá desplazarse libremente debido a su pobre afinidad. La diferencia en las propiedades de mojabilidad se puede atribuir al menor recubrimiento observado en la superficie de la barra de PP (NPs-CLE^{5/95})-g-PABA evidenciado en las imágenes de profilometría óptica, consecuencia de una capa polimérica pequeña.

7.5.1.6. Conclusiones parciales.

Con respecto a la **producción de *coatings* con (NPs-CLE)-g-PABA**, se demostró una modificación superficial de barras de PP exitosa y se observó un valor de CA mayor a 150° y uno de CAH menor a 10°, condiciones necesarias para que una superficie sea autolimpiante, se obtuvieron cuando la capa polimérica de PABA sobre las NPs es grande. Este fue el caso de la superficie PP (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA con la cual se logró un mayor recubrimiento.

Cabe destacar, que no existen antecedentes que involucren el uso de polímeros dendronizados en la construcción de superficies superhidrofóbicas, por lo cual este trabajo representa un aporte importante en el área. Por otra parte, si bien esta metodología puede considerarse muy costosa debido al empleo de un dendrón, el trabajo permitió realizar un análisis de la relación estructura/propiedad, lo cual es muy interesante y de fundamental importancia al momento de diseñar un dado material.

7.5.2. Estudio comparativo de los sistemas desarrollados.

En función de los resultados obtenidos en esta parte del Trabajo de Tesis Doctoral, se realizó un análisis comparativo con el fin de conocer las conclusiones de la relación estructura/propiedad de los materiales obtenidos y definir las condiciones que permitan optimizar la obtención de superficies superhidrofóbicas de baja histéresis.

En la Figura 7.27 se resumen los valores de CAH obtenidos para los diferentes sistemas estudiados. Las superficies que mostraron valores de CA mayores a 150° y CAH menores a 10° se presentan en color violeta, las que poseen CAH mayores se muestran en color gris. Como puede observarse, las superficies NPs-PP^a_{10/2}, NPs-PP^b_{1,5/2} y NPs-PP^b_{10/2}, (NPs-CLE^{5/95})-g-PS, (NPs-CLE^{10/90})-g-PS, (NPs-CLE^{20/80})-g-PS y (NPs-CLE^{30/70})-g-PS y (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA, presentaron valores de CAH por debajo de 10° y cumplen con el estado de Cassie-Baxter. Es decir que pueden considerarse como superhidrofóbicas de baja histéresis (autolimpiantes); mientras que, las restantes presentaron condiciones de alta histéresis. Es importante destacar que la mayoría de las condiciones en estudio permitieron obtener características de baja histéresis. A continuación se destacan las ventajas y desventajas de cada sistema.

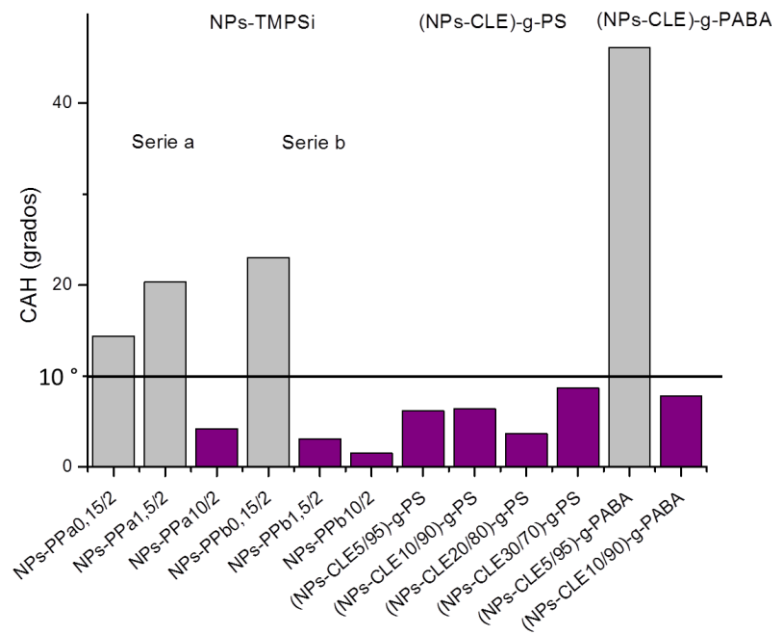


Figura 7.27: Resumen de los valores de CAH obtenidos para los tres sistemas en estudio. Por debajo de la línea negra se encuentran las superficies cuyos valores de CAH son menores a 10° , es decir de baja histéresis, los cuales a su vez se indican en las barras de color violeta.

En la Tabla 7.6 se presenta un resumen de las superficies obtenidas, con sus propiedades de mojabilidad (CA y CAH), rugosidad (RMS) y adhesión. Además se destaca la metodología de síntesis y las cantidades de sustratos empleados en cada caso. En función de los resultados de CAH presentados en la Figura 7.27, se resaltaron en la tabla con color violeta claro y oscuro, las condiciones que permitieron obtener baja histéresis, es decir valores de CA mayores a 150° y CAH menores a 10° . Lo resaltado en violeta oscuro corresponde a las mejores superficies obtenidas.

Tabla 7.6: Resumen de los resultados obtenidos para las diferentes superficies estudiadas.

Injertado sobre NPs	Sistema NPs-TMPSi						Sistema PP (NPs-CLE)-g-PS				Sistema PP (NPs-CLE)-g-PABA	
	TMPSi vía silanización en xileno (Serie a)			TMPSi vía silanización en Xileno-PP (Serie b)			PS vía ATRP				PABA vía ATRP	
Superficie	NPs-PP ^a _{0,15/2}	NPs-PP ^a _{1,5/2}	NPs-PP ^a _{10/2}	NPs-PP ^b _{0,15/2}	NPs-PP ^b _{1,5/2}	NPs-PP ^b _{10/2}	PP (NPs-CLE ^{5/95})-g-PS	PP (NPs-CLE ^{10/90})-g-PS	PP (NPs-CLE ^{20/80})-g-PS	PP (NPs-CLE ^{30/70})-g-PS	PP (NPs-CLE ^{5/95})-g-PABA	PP (NPs-CLE ^{10/90})-g-PABA
[NPs] (mg.mL ⁻¹) ₁₎	1,5	15	100	1,5	15	100	10	10	10	10	10	10
CA (°)	141	160	164	150	159	160	156	159,8	161,4	159,7	158	162
CAH (°)	14	21	4	23	3	1,5	6,2	6,4	3,7	8,7	46	7,8
RMS (µm)	1,7	1,1	2,3	1,6	0,9	1,6	1,4	1,2	1,9	2,44	1,2	1,0
Recubrimiento	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Regular	Bueno
Adhesión	Mala	Mala	Mala	Regular	Regular	Regular	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
Mol de monómero. mg de NPs ⁻¹							2,40.10 ⁻⁶	2,21.10 ⁻⁶	2,83.10 ⁻⁶	1,92.10 ⁻⁶	0,35.10 ⁻⁶	0,49.10 ⁻⁶

En el primer sistema, las condiciones de baja histéresis (color violeta claro) se alcanzaron para la Serie a con concentraciones elevadas de NPs (NPs-PP^a_{10/2}) y en la Serie b con concentraciones intermedias y altas de NPs-TMPSi (NPs-PP^b_{1,5/2} y NPs-PP^b_{10/2}). En estos casos, las condiciones de modificación superficial generaron una baja cantidad de grupos Ti-OH; por lo cual, una gota de agua no permanece adherida a la barra. Cabe recordar, que en ambas síntesis estas condiciones se alcanzaron con las concentraciones más altas de NPs.

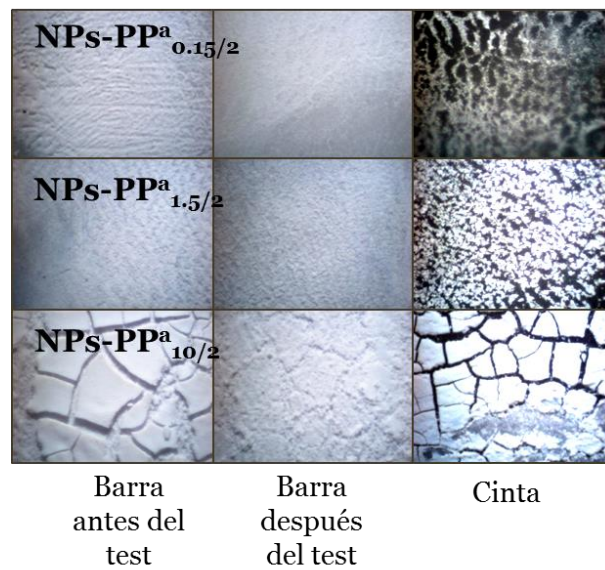
Con respecto al sistema (NPs-CLE)-g-PS, se observó que las cuatro condiciones estudiadas condujeron a superficies que presentaron características superhidrofóbicas de baja histéresis, ya que la capa polimérica de PS sobre las NPs favoreció la neutralización de su componente Ti-OH. Por otra parte, con respecto a las condiciones estudiadas para el sistema (NPs-CLE)-g-PABA, se logró una baja histéresis sólo cuando se utilizó (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA para la modificación superficial de las barras de PP. Esto se debió a que el empleo de (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA provocó un buen recubrimiento superficial, de acuerdo a lo observado en las imágenes de profilometría.

En la Tabla 7.6, se presentan también las cantidades de NPs funcionalizadas (mg.mL⁻¹) empleadas para llevar a cabo la modificación superficial de las barras de PP. Se observó que en el sistema NPs-TMPSi, se emplearon 100, 15 y 100 mg.mL⁻¹ de NPs para obtener las superficies NPs-PP^a_{10/2}, NPs-PP^b_{1,5/2} y NPs-PP^b_{10/2}, respectivamente. Mientras que, para los sistemas (NPs-CLE)-g-PS y (NPs-CLE)-g-PABA se usaron 10 mg.mL⁻¹ de NPs funcionalizadas para obtener todas las superficies. Es decir, una ventaja de estos últimos sistemas es el uso de menor cantidad de NPs funcionalizadas para alcanzar las condiciones de superhidrofobicidad y autolimpieza.

En la Figura 7.28 se presentan los resultados de los ensayos de adhesión para las series del sistema NPs-TMPSi, donde puede observarse su principal debilidad. La figura consiste para cada muestra en tres imágenes de microscopio óptico (MO), en la primer y segunda columna se presentan imágenes de las barras antes y después del test, y en la tercera columna se observan imágenes

de las cintas con la cual se realizó ensayo. En esta última pueden apreciarse las NPs que se desprenden de la barra en color blanco. Los resultados obtenidos demostraron que para ambas series la adhesión del *coating* a la superficie de la barra modificada, disminuye con el aumento de la concentración de NPs-TMPSi. Además el experimento demostró que en la Serie b, la presencia de PP (*pellets*) disuelto provocó una mejor adhesión de las NPs a las barras de PP, en comparación con la adhesión de las NPs a las barras de PP de la Serie a. Sin embargo al usar altas cantidades de NPs-TMPSi, la adhesión fue notablemente disminuida. Es decir, que la mayor limitación de este sencillo sistema son sus propiedades de adhesión, ya que puede afirmarse que el uso de altas cantidades de NPs funcionalizadas produce una mala adhesión.

Serie a (NPs-Xileno)



Serie b (NPs-Xileno-PP)

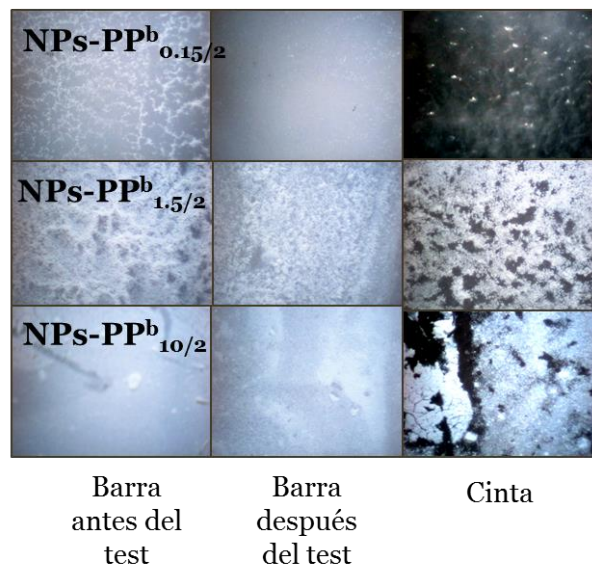
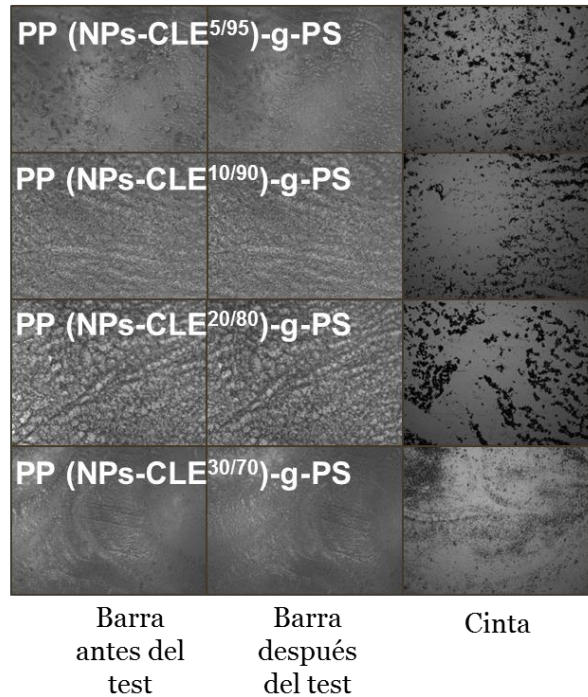


Figura 7.28: Estudios de adhesión del *coating* de NPs-TMPSi a la superficie de la barra de PP para las Series a y b. Las imágenes de MO muestran la barra antes y después del ensayo y la cinta empleada.

Por otra parte, en la Figura 7.29 se presentan los resultados de los ensayos de adhesión para los sistemas (NPs-CLE)-g-PS y (NPs-CLE)-g-PABA. La figura también consiste para cada muestra en imágenes de MO (barra antes y

después del experimento, y cinta) para las imágenes de las cintas empleadas en los ensayos las NPs que se desprenden de la barra se pueden apreciar en color negro. Como puede observarse, para ambos sistemas se logró una adhesión prácticamente perfecta a la superficie de la barra de PP, es decir que la cantidad de *coating* que se desprendió en la cinta es muy pequeña. Además, la morfología no se vio alterada luego de realizar el experimento, ya que las imágenes de las barras al inicio y al final fueron iguales. Esto se atribuyó a que, como se muestra en la Tabla 7.6, se trabajó con poca cantidad de NPs funcionalizadas para realizar la producción del *coating* sobre PP. Con estos sistemas se logró mejorar notablemente las propiedades de adhesión, lo cual puede atribuirse a la unión covalente de los polímeros de naturaleza hidrofóbica a las NPs.

Sistemas PP (NPs-CLE)-g-PS



Sistemas PP (NPs-CLE)-g-PABA

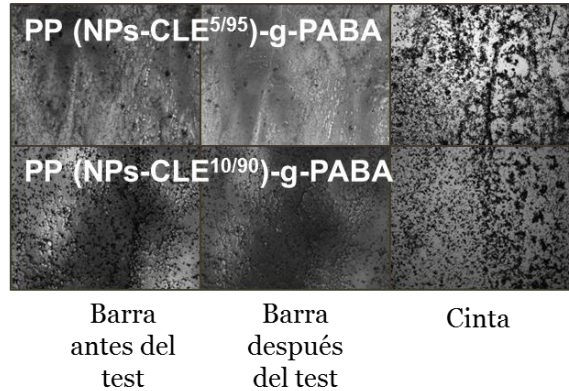


Figura 7.29: Estudios de adhesión en los sistemas PP (NPs-CLE)-g-PS y PP (NPs-CLE)-g-PABA. Las imágenes de MO muestran la barra antes y después del ensayo y la cinta empleada.

En resumen, luego de realizar el análisis comparativo entre NPs-TMPSi y (NPs-CLE)-g-PS y (NPs-CLE)-g-PABA se pudo observar que los mejores resultados se alcanzan con los últimos dos sistemas, ya que se usa menor cantidad de NPs funcionalizadas para producir los *coatings* lográndose mejores propiedades de adhesión.

Del análisis comparativo entre (NPs-CLE)-g-PS y (NPs-CLE)-g-PABA, lo primero a destacar es que todas las condiciones en estudio del sistema con PS permitieron alcanzar propiedades de superhidrofobicidad y autolimpieza; mientras que, en el segundo sistema esas características se alcanzaron sólo con el uso de (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA como unidad de construcción. Es importante destacar que la superficie PP (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA, como se mencionó, alcanzó características similares a la superficie PP (NPs-CLE^{5/95})-g-PS.

Por otra parte, como se muestra en la Tabla 7.6 a partir de las curvas de TGA obtenidas (Parte 3), pudieron calcularse los moles de los monómeros (estireno y acril Behera) por masa (mg) de NPs: $2,40 \cdot 10^{-6}$; $2,21 \cdot 10^{-6}$; $2,83 \cdot 10^{-6}$ y $1,92 \cdot 10^{-6}$ moles de estireno para (NPs-CLE^{5/95})-g-PS, (NPs-CLE^{10/90})-g-PS, (NPs-CLE^{20/80})-g-PS y (NPs-CLE^{30/70})-g-PS, respectivamente; y $3,53 \cdot 10^{-7}$ y $4,90 \cdot 10^{-7}$ moles de acril Behera para (NPs-CLE^{5/95})-g-PABA y (NPs-CLE^{10/90})-g-PABA respectivamente. Esto significa que fue necesaria una cantidad bastante menor de acril Behera que del estireno en la funcionalización de NPs para alcanzar los mismos resultados en la modificación de PP. El dendrón por su forma, arquitectura y mayor tamaño presentó la gran ventaja de formar un polímero dendronizado sobre la estructura de las NPs, y pequeñas cantidades de acril Behera son suficientes para alcanzar las propiedades buscadas. Si se observa en la Figura 7.30, se explica claramente que la congestión estérica es diferente cuando se usan cadenas de un polímero lineal (a) vs. un polímero dendronizado (b) como modificador de superficies esféricas (Gopidas et al. 2003; Paez 2011).

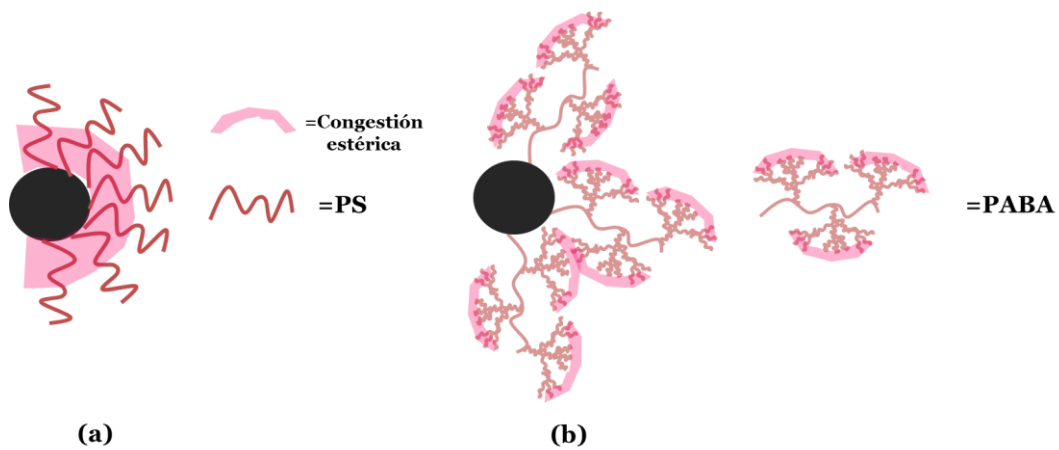


Figura 7.30: Comparación esquemática de la zona de congestión estérica entre (NPs-CLE)-g-PS (a) y (NPs-CLE)-g-PABA (b).

En el caso **a**, la congestión estérica está en la capa más cercana a la superficie de la nanopartícula; mientras que, en el caso **b**, dicha congestión estaría en la periferia. Esto trae como consecuencia que sean necesarias pequeñas concentraciones de agente funcionalizante para cubrir la superficie esférica y por lo tanto, conseguir la propiedad de superhidrofobicidad y autolimpieza a menor relación de moles de monómero por masa de nanopartícula.

Otra ventaja adicional que presenta el empleo de un polímero dendronizado es que generó una estructura del tipo *branch-like* logrado una mejor imitación de la nanoestructura de la hoja de loto

CONCLUSIONES FINALES

Se llevó a cabo la modificación de superficies planas, barras de PP, a través de la formación de *coatings* con NPs de TiO₂ previamente funcionalizadas mediante tratamiento químico y reacciones de injerto, con el objetivo de obtener superficies superhidrofóbicas con un control de su estado de mojabilidad. Para ello, se estudiaron tres sistemas, empleando NPs-TMPSi, (NPs-CLE)-g-PS y (NPs-CLE)-g-PABA.

Cada uno de los sistemas se evaluó en diferentes condiciones con un objetivo diferente. El primer sistema, **NPs-TMPSi**, permitió conocer y optimizar las condiciones de *dip-coating*. Se observó la importancia de la presencia de *pellets* de PP en la modificación, lográndose una mejor compatibilidad del *coating* a la barra de PP. El segundo sistema **(NPs-CLE)-g-PS** permitió evaluar la influencia de un polímero hidrofóbico sobre las NPs utilizadas para el *coating*, mediante la unión covalente de PS. Como consecuencia, se obtuvieron superficies superhidrofóbicas con característica autolimpiante en todas las condiciones de estudio. En cambio, con el último sistema, **(NPs-CLE)-g-PABA**, se determinó la importancia de la estructura química (grupos *t*-butilo terminales), y de la arquitectura multiramificada que biomimetiza la estructura *branch-like* de la hoja de loto. Como consecuencia de un riguroso estudio comparativo sobre la base de la relación estructura/propiedad se pudo seleccionar el mejor sistema para la construcción de superficies superhidrofóbicas de baja histéresis. La modificación de PP con (NPs-CLE)-g-PS fue la metodología que permitió obtener superficies de características superhidrofóbicas y propiedades autolimpiantes. Sin embargo, se destaca que para el caso del sistema (NPs-CLE)-g-PABA se observó una disminución en la cantidad de monómeros empleada, demostrando la importancia del proceso de dendronización como metodología de funcionalización.

El control de la rugosidad de la superficie junto con la composición química de los grupos polares, permite una afinación precisa sobre el componente dinámico de la superficie superhidrofóbica. Por lo tanto, mediante una metodología sencilla de modificación superficial es posible preparar

superficies superhidrofóbicas en sustratos de PP con diferentes grados de histéresis, que se pueden ajustar a una variedad de aplicaciones. Es de gran importancia destacar que, el proceso estudiado y puesto a punto también se puede aplicar en forma simple a otros polímeros termoplásticos, como por ejemplo polietileno.

Por último, cabe destacar, que es la primera vez que se logra obtener una nanoestructuración empleando un polímero dendronizado sobre la superficie de NPs, se realizó un importante aporte en el área del diseño de materiales ya que hasta el momento no se han reportado antecedentes semejantes.

REFERENCIAS

- Balu, B., Breedveld, V. & Hess, D.W., 2008. Fabrication of Superhydrophobic Cellulose Surfaces via Plasma Processing. *Langmuir*, (11), pp.4785–4790.
- Barthlott, W. & Neinhuis, C., 1997. Characterization and distribution of water repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of botany*, 79, pp.667–677.
- Berendjchi, A., Khajavi, R. & Yazdanshenas, M.E., 2011. Fabrication of superhydrophobic and antibacterial surface on cotton fabric by doped silica-based sols with nanoparticles of copper. *Nanoscale Research Letters*, 6, pp.594–601.
- Cassie, A.B.D. & Baxter, S., 1944. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40, pp.546–551.
- Chen, W. & McCarthy, T.J., 1997. Layer-by-Layer Deposition: A Tool for Polymer Surface Modification. *Macromolecules*, 30, pp.78–86.
- Cho, W.K. & Choi, I.S., 2008. Fabrication of hairy polymeric films inspired by Geckos: Wetting and high adhesion properties. *Advanced Functional Materials*, 18, pp.1089–1096.
- Chunder, A. et al., 2009. Conformal switchable superhydrophobic/hydrophilic surfaces for microscale flow control. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 333, pp.187–193.
- Das, A. et al., 2011. Superhydrophobic and conductive carbon nanofiber/PTFE composite coatings for EMI shielding. *Journal of Colloid and Interface Science*, 353, pp.311–315.
- Deng, X. et al., 2012. Candle Soot as a Template for a Transparent Robust Superamphiphobic Coating. *Science*, 335, pp.67–70.
- Gopidas, K.R., Whitesell, J.K. & Fox, M.A., 2003. Nanoparticle-Cored Dendrimers: Synthesis and Characterization increase in interest in these aesthetically appealing macro. *Langmuir*, pp.6491–6502.
- Guo, Z., Liu, W. & Su, B.L., 2011. Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional. *Journal of Colloid and Interface Science*, 353, pp.335–355.
- He, Z. et al., 2011. Fabrication of a transparent superamphiphobic coating with improved stability. *Soft Matter*, 7, pp.6435–6443.

- Jin, C. et al., 2012. Cellulose-based material with amphiphobicity to inhibit bacterial adhesion by surface modification. *Journal of Materials Chemistry*, 22, pp.12562–12567.
- Jitianu, A. et al., 2010. Methyl modified siloxane melting gels for hydrophobic films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 53, pp.272–279.
- Jung, Y.C. & Bhushan, B., 2009. Mechanically durable carbon nanotube - Composite hierarchical structures with superhydrophobicity, self-cleaning, and low-drag. *ACS Nano*, 3(12), pp.4155–4163.
- Kim, T., Tahk, D. & Lee, H.H., 2009. Wettability-controllable super water- and moderately oil-repellent surface fabricated by wet chemical etching. *Langmuir*, 25, pp.6576–6579.
- Lakshmi, R.V. et al., 2012. Fabrication of superhydrophobic and oleophobic sol-gel nanocomposite coating. *Surface and Coatings Technology*, 206, pp.3888–3894.
- Lee, S.M. & Kwon, T.H., 2007. Effects of intrinsic hydrophobicity on wettability of polymer replicas of a superhydrophobic lotus leaf. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 17, pp.687–692.
- Lee, S.M. & Kwon, T.H., 2006. Mass producible replication of highly hydrophobic surfaces from plant leaves. *Nanotechnology*, 17(13), pp.3189–3196.
- Li, X.M., Reinhoudt, D. & Crego-Calama, M., 2007. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chemical Society reviews*, 36, pp.1350–1368.
- Ling, X.Y. et al., 2009. Stable and transparent superhydrophobic nanoparticle films. *Langmuir*, 25(20), pp.3260–3263.
- Liu, Y., Chen, X. & Xin, J.H., 2006. Super-hydrophobic surfaces from a simple coating method: a bionic nanoengineering approach. *Nanotechnology*, 17, pp.3259–3263.
- Manca, M. et al., 2009. Durable superhydrophobic and antireflective surfaces by trimethylsilanized silica nanoparticles-based sol-gel processing. *Langmuir*, 25(21), pp.6357–6362.
- Miyahara, Y. et al., 2009. Fabrication of microtemplates for the control of bacterial immobilization. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 27, pp.1183–1187.
- Moulder, J.F. et al., 1995. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc.

- N.M, V., Birjandi, F.C. & Sargolzaei, J., 2014. Super-non-wettable surfaces: A review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 448, pp.93–106.
- Paez, J.I., 2011. *Moléculas dendríticas funcionales aplicadas a la síntesis de nanoestructuras híbridas orgánico-inorgánicas*. Universidad Nacional de Córdoba.
- Pandiyaraj, K.N. et al., 2009. Modification of surface properties of polypropylene (PP) film using DC glow discharge air plasma. *Applied Surface Science*, 255, pp.3965–3971.
- Pilotek, S. & Schmidt, H.K., 2003. Wettability of microstructured hydrophobic sol-gel coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26(1), pp.789–792.
- Ramanathan, R. & Weibel, D.E., 2012. Novel liquid-solid adhesion superhydrophobic surface fabricated using titanium dioxide and trimethoxypropyl silane. *Applied Surface Science*, 258, pp.7950–7955.
- Rioboo, R. et al., 2008. Superhydrophobic surfaces from various polypropylenes. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, 24(17), pp.9508–9514.
- Shirtcliffe, N.J. et al., 2003. Intrinsically Superhydrophobic Organosilica Sol-Gel Foams. *Langmuir*, 19, pp.5626–5631.
- Truica-Marasescu, F. et al., 2005. Hydrophobic recovery of VUV/NH₃ modified polyolefin surfaces: Comparison with plasma treatments in nitrogen. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 236, pp.117–122.
- Truica-Marasescu, F., Jedrzejowski, P. & Wertheimer, M.R., 2004. Hydrophobic recovery of vacuum ultraviolet irradiated polyolefin surfaces. *Plasma Processes and Polymers*, 1, pp.153–163.
- Valipour, N.M., Birjandi, F.C. & Sargolzaei, J., 2014. Super-non-wettable surfaces: A review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 448(43), pp.93–106.
- Valipour, N.M., Sargolzaei, J. & Shahtahmasebi, N., 2013. Super-liquid-repellent coating on the carbon steel surface. *Surface and Coatings Technology*, 235, pp.241–249.
- Wenzel, R.N., 1936. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, pp.988–994.
- Xiong, D. et al., 2011. Superamphiphobic diblock copolymer coatings. *Chemistry of Materials*, 23, pp.4357–4366.

- Xiu, Y. et al., 2009. Superhydrophobic optically transparent silica films formed with a eutectic liquid. *Thin Solid Films*, 517, pp.1610–1615.
- Yan, Y.Y., Gao, N. & Barthlott, W., 2011. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 169, pp.80–105.
- Yang, H. & Jiang, P., 2010. Self-Cleaning Diffractive Macroporous Films by Doctor Blade Coating. *Langmuir*, 26(15), pp.12598–12604.
- Yilgor, I. et al., 2012. Facile preparation of superhydrophobic polymer surfaces. *Polymer*, 53, pp.1180–1188.
- Yuan, J.J. & Jin, R.H., 2011. Direct generation of silica nanowire-based thin film on various substrates with tunable surface nanostructure and extreme repellency toward complex liquids. *Langmuir*, 27, pp.9588–9596.
- Zhang, P. & Lv, F.Y., 2015. A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications. *Energy*, 82, pp.1068–1087.
- Zhang, Y. et al., 2012. Recent progress of double-structural and functional materials with special wettability. *Journal of Materials Chemistry*, 22(3), pp.799–815.



PARTE 5

CONSIDERACIONES FINALES

CAPÍTULO 8. CONSIDERACIONES FINALES

8.1. CONCLUSIONES GENERALES

Considerando los objetivos planteados al comienzo, se pudo apreciar que el desarrollo de esta Tesis Doctoral se basó en las tres etapas: a) diseño y desarrollo de un sistema/metodología de modificación superficial capaz de añadir una funcionalidad específica a un sustrato de interés; ya sean sustratos de superficies planas o esféricas, de naturaleza orgánica u inorgánica; empleando la técnica de polimerización radicalaria controlada por transferencia de átomo (ATRP) a fin de lograr una modificación controlada; b) caracterización exhaustiva de las superficies obtenidas y estudio de sus propiedades; c) evaluación de las potenciales aplicaciones. Sobre la base de estas consideraciones, a continuación se detallan las conclusiones obtenidas para cada sistema en particular.

Como primer sistema (Parte 2) se estudió la modificación superficial de superficies planas, a fin de lograr la funcionalización de películas plásticas para otorgar un sitio de anclaje de biomoléculas. En este sentido, se optimizaron las reacciones de injerto de poli(glicildil metacrilato) sobre películas de PP mediante ATRP. PGMA se seleccionó estratégicamente ya que es conocido no sólo como sitio de anclaje, sino que a su vez puede actuar como brazo espaciador para biomoléculas. Posteriormente, se logró con éxito la incorporación del agente antimicrobiano, glucosa oxidasa (GOD), sobre las superficies de PP activadas y los ensayos microbiológicos realizados permitieron observar una inhibición en el crecimiento de bacterias, comprobando que los sistemas obtenidos presentan potencial aplicación como envases activos de alimentos tipo antimicrobianos. Si bien es conocida la química de ATRP en el injerto de PGMA, en este trabajo se destaca que fue empleado para la unión covalente de GOD. Es importante destacar que, hasta el momento GOD ha sido mayoritariamente inmovilizada para actuar como un biosensor. En este caso se comprobó la efectividad de la metodología de inmovilización sobre un material que actualmente es utilizado

como envase de alimentos (PP), realizando un aporte en el área de envases activos en base a GOD.

En la Parte 3 se llevó a cabo el estudio de la modificación química de superficies esféricas, con el objetivo de obtener nanomateriales híbridos funcionales en base a nanopartículas inorgánicas de TiO_2 y polímeros de características hidrofóbicas. En este caso, se recurrió al proceso de silanización a fin de inmovilizar sobre las NPs el iniciador de SI-ATRP, y posteriormente se optimizaron las condiciones de reacción para el injerto de poliestireno y poli(acril Behera). Los diferentes métodos de caracterización utilizadas permitieron observar el injerto de ambos monómeros, obteniendo nanomateriales de forma capa-corazón, donde es posible manipular el tamaño de la capa polimérica injertada de acuerdo a las condiciones de reacción. Las modificaciones realizadas no sólo permitieron injertar la funcionalidad deseada, sino que también mejorar las propiedades de estabilidad y dispersión de las NPs. Los nanomateriales híbridos sintetizados presentaron potencial aplicación para el tratamiento de superficies cuando se desee otorgar características hidrofóbicas y una nanoestructuración. Es importante destacar, que está es la primera vez que se reportó el injerto de un dendrón activado sobre NPs a través de la metodología SI-ATRP, lo cual realiza un aporte importante en el área de polímeros dendronizados.

En la Parte 4, se investigó la modificación de superficies planas usando superficies esféricas funcionalizadas. En este sentido, a partir de los nanomateriales híbridos obtenidos en la Parte 3, se llevó a cabo el estudio de la nanoestructuración superficial de barras de PP con el objetivo de construir superficies superhidrofóbicas con un control de sus estados de mojabilidad, el trabajo se enfocó a la obtención de superficies autolimpiantes. Como metodología sintética se seleccionó la producción de *coatings* sobre barras de PP, utilizando los sistemas NPs-TMPSi, (NPs-CLE)-g-PS y (NPs-CLE)-PABA. Partiendo de un sistema sencillo se optimizaron las mejores condiciones para llevar a cabo cada una de las modificaciones y se seleccionó el sistema (NPs-CLE)-g-PS, como el mejor para obtener superficies superhidrofóbicas de baja

histéresis. Pero, se utilizó el sistema de mayor complejidad, (NPs-CLE)-g-PABA, que a pesar de ser complejo permitió imitar la estructura *branch-like* de las hojas de loto. Esto demostró de la gran importancia de la dendronización en estos sistemas, ya que con menores cantidades de polímero dendronizado, en comparación con el polímero lineal, se logró imitar mejor la estructura de una superficie natural. También se comprobó la ventaja en la sinergia de las propiedades que poseen los materiales híbridos seleccionados para la modificación. Por una parte, la componente inorgánica constituida por las nanopartículas no solo contribuye a la nanoestructuración superficial, sino que permite la creación de condiciones superhidrofóbicas estables en el tiempo, un desafío importante por alcanzar. Por otro lado, la parte orgánica conformada por las capas poliméricas favorecen a la química superficial otorgando características de autolimpieza.

La selección estratégica y la implementación de ATRP permitió en todos los casos estudiados obtener polímeros multiramificados funcionalizados, en los que la densidad de ramificación, el grado de polimerización, el largo y la funcionalidad de las cadenas pendientes fueron controlados. En esta Tesis Doctoral, se puso en evidencia la importancia del manejo adecuado de la estructura química y de la morfología superficial permiten diseñar y preparar un material con las propiedades deseadas para aplicaciones específicas.

Por último, cabe destacar, que el desarrollo de esta Tesis Doctoral planteó un **desafío interdisciplinario** muy importante. El trabajo aquí presentado es el resultado de una estrecha colaboración entre el Laboratorio de Materiales Poliméricos (LaMaP) del Departamento de Química Orgánica (FCQ, UNC) junto con otros investigadores pertenecientes a distintos laboratorios de reconocida trayectoria: Mgter. Ricardo Toselli del grupo de microbiología del Centro de Química Aplicada, CEQUIMAP, (FCQ, UNC) y Dr. Daniel E. Weibel del Laboratorio de Fotoquímica y Superficies perteneciente al Instituto de Química de la Universidad Federal de Rio Grande do Sul (Brasil). Los resultados obtenidos indican que es posible combinar con éxito metodologías de distintas disciplinas para el desarrollo de nuevos materiales híbridos a partir de la funcionalización,

micro/nanoestructuración de superficies esféricas y planas. Además, se espera que en un futuro tengan un papel fundamental en aplicaciones industriales como envases activos y superficies superhidrofóbicas autolimpiantes.

8.2. PROYECCIONES

Por una parte, resulta de gran interés avanzar en el estudio de los sistemas PP-g-PGMA-GOD (Parte 2), teniendo en cuenta el potencial mostrado en el desarrollo de envases activos. Particularmente, se deben llevar a cabo ensayos de actividad antimicrobiana del material sobre algún alimento determinado, así como también se podrían realizar estudios organolépticos. Sería importante considerar un trabajo interdisciplinario que permita el escalado en la preparación de estos materiales, con la vista en un desarrollo tecnológico.

Por otra parte, considerando la importancia de la nanoestructuración de superficies planas (Parte 3 y 4), resulta interesante continuar avanzando en el estudio de la modificación química de NPs mediante la unión covalente de estas a polímeros termoplásticos, empleando la metodología ATRP.

8.3. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

8.3.1. Publicaciones científicas

Los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral han sido parcialmente publicados en los siguientes artículos:

"Permanent superhydrophobic polypropylene nanocomposite coatings by a simple one step dipping process". Cintia B Contreras; Gabriela Chagas; Miriam C Strumia; Daniel Eduardo Weibel, ***Applied Surface Science*** (2014), Vol. 307, 234–240.

"Study of the structure/properties relationship of nanomaterials for development of novel food packaging". Agustín González, Cintia B. Contreras, Cecilia I. Alvarez Igarzabal and Miriam C. Strumia. Capítulo de libro aceptado. Invitación de Alexandru Mihai Grumezescu, Editor de ***Nanotechnology In Food Industry (Multi-Volume SET I-IV)***.

Asimismo, se encuentran en etapa de redacción los siguientes trabajos:

"Glucose Oxidase immobilized on PP grafted glycidyl methacrylate by ATRP with potential application inactive packaging". Cintia Belén Contreras, Ricardo Toselli, Miriam Strumia.

"Hybrid nanomaterials from TiO₂ nanoparticles and polystyrene obtained by ATRP and its use in superhydrophobic surface construction". Cintia Belén Contreras, Daniel Eduardo Weibel, Miriam Cristina Strumia.

"Surface modification of TiO₂ nanoparticles by surface-initiated atom transfer radical polymerization of activated dendron". Cintia Belén Contreras, Miriam Strumia.

"Superhydrophobic surfaces by PP 3D printing". Cintia Belén Contreras, Daniel E. Weibel.

"Antimicrobial packagings". Cintia B. Contreras, German Charles, Ricardo Toselli, Miriam Strumia. Invitación de Martín A. Masuelli, Editor de *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry (Ebook Biopackaging)*

8.3.2. Presentaciones a Congresos, Simposios y Jornadas

Durante la Tesis Doctoral los resultados obtenidos han sido parcialmente presentados en los siguientes congresos, simposios y jornadas:

2012 Presentación del Trabajo titulado: "Injerto de estireno sobre films de polipropileno (PP-g-PS) usando copolimerización radicalaria controlada y no controlada". C.B. Contreras, D.E. Weibel, M.C. Strumia, SLAP 2012: XIII Simposio Latinoamericano de Polímeros, llevado a cabo los días 23 al 26 de Septiembre 2012 en Bogotá, Colombia.

2012 Presentación del trabajo titulado: "OBTENCIÓN DE SUPERFICIES SUPERHIDROFÓBICAS SOBRE POLIPROPILENO". C.B. Contreras, D.E. Weibel, M.C. Strumia, JIM 2012: 4to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia de Materiales, llevado a cabo los días 8 al 10 de Octubre 2012, en Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

2013 Presentación del trabajo titulado: "NANOESTRUCTURACIÓN DE SUPERFICIES DE POLIPROPILENO USANDO NANOPARTÍCULAS DE TiO₂. SUPERFICIES SUPERHIDROFÓBICAS". C.B. Contreras, D.E. Weibel, M.C. Strumia, CAFQI 2013: XVIII Congreso Argentino de Físico Química y Química Inorgánica, llevado a cabo los días 9 al 12 de Abril 2013, en Rosario, Santa Fé, Argentina. Modalidad: Oral

2013 Presentación del trabajo titulado: "NANOESTRUCTURACIÓN DE SUPERFICIES DE POLIPROPILENO, OBTENCIÓN DE SUPERFICIES SUPERHIDROFÓBICAS CON DIFERENTES ESTADOS DE MOJABILIDAD". Cintia B.

Contreras, Daniel E. Weibel, Miriam C. Strumia, SAM-CONAMET 2013: 13er Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales, llevado a cabo los días 20 al 23 de Agosto 2013, en Puerto Iguazú, Misiones, Argentina. Modalidad: Oral

2013 Presentación del trabajo titulado: "Injerto de Glicidilmetacrilato sobre Polipropileno mediante Polimerización Radicalaria por Tranferencia de Átomo (ATRP), para inmovilización de Glucosa Oxidasa." Cintia Belén Contreras, Miriam Cristina Strumia, SAP 2013: X Simposio Argentino de Polímeros, llevado a cabo los días 28 al 30 de Agosto 2013, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

2013 Presentación del trabajo titulado: "Injerto de Glicidilmetacrilato sobre Polipropileno mediante Polimerización Radicalaria por Tranferencia de Átomo (ATRP), para inmovilización de Glucosa Oxidasa." Cintia Belén Contreras, Miriam Cristina Strumia, VI Jornadas de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas, UNC, llevado a cabo los días 5 y 6 de Diciembre 2013, Córdoba, Argentina.

2014 Presentación de trabajo titulado: "Modificación superficial de nanopartículas de TiO_2 vía Polimerización Radicalaria por Transferencia de Átomo (ATRP) para la construcción de superficies superhidrofóbicas". Cintia Belén Contreras, Daniel Eduardo Weibel, Miriam Cristina Strumia, SLAP 2014: XIV Simposio Latinoamericano de Polímeros, llevado a cabo los días 12 al 16 de Octubre 2014, en Porto Galinhas, Brasil.

2014 Presentación del trabajo titulado: "Obtención de superficies superhidrofóbicas de baja histéresis". Cintia B. Contreras, Miriam C. Strumia, SAM-CONAMET 2014: 14° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, llevado a cabo los días 21 al 24 de Octubre 2014, en Santa Fé, Argentina.

2014 Presentación del trabajo titulado: "Envases activos antimicrobianos a base de Polipropileno y Glucosa Oxidasa inmovilizada en la superficie.". Cintia Belén Contreras, Ricardo Toselli, Miriam Cristina Strumia, CICYTAC 2014: V

Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos, llevado a cabo los días 17 al 19 de Noviembre 2014, en Córdoba, Argentina. Modalidad: Oral.

2015 Presentación del trabajo titulado: "NANOESTRUCTURACIÓN DE PELÍCULAS DE POLIPROPILENO MEDIANTE POLIMERIZACIÓN RADICALARIA POR TRANSFERENCIA DE ÁTOMO (ATRP)". Cintia Belén Contreras, Francisco Figueroa, Ricardo Toselli, Miriam Cristina Strumia, SAP 2015: XI Simposio Argentino de Polímeros, llevado a cabo los días 20 al 23 de Octubre 2015, en Santa Fé, Argentina.

8.3.3. Premios obtenidos

Durante la Tesis Doctoral, fueron premiados dos trabajos enmarcados en congresos internacionales:

2013 Premio de la Fundación Argentina de Nanotecnología (FAN) al mejor trabajo de investigación en materiales nanoestructurados en reconocimiento a la presentación "NANOESTRUCTURACIÓN DE SUPERFICIES DE POLIPROPILENO, OBTENCIÓN DE SUPERFICIES SUPERHIDROFÓBICAS CON DIFERENTES ESTADOS DE MOJABILIDAD" de autores Cintia Belén Contreras, Daniel Eduardo Weibel y Miriam Cristina Strumia, en el tópico de materiales nanoestructurados en el marco del XIII Congreso Internacional SAM-CONAMET, Iguazú 2013.

2014 Premio CICYTAC 2014: Otorgado por la Secretaria de Ciencia y Tecnología del Ministerio de Industria, Comercio, Minería y Desarrollo Científico Tecnológicos junto con la Fundación del Banco de Córdoba. 2do Premio "Desarrollos Científico Tecnológicos Para Alimentos Regionales" en reconocimiento al trabajo "ENVASES ACTIVOS ANTIMICROBIANOS A BASE DE POLIPROPILENO Y GLUCOSA OXIDASA INMOVILIZADA EN LA SUPERFICIE" de autores Cintia Belén Contreras, Ricardo Toselli y Miriam Strumia, presentado en el tópico Conservación y almacenamiento en el marco del V Congreso Internacional CICYTAC, Córdoba 2014.

8.3.4. Actividades de divulgación

Parte de los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral han sido divulgados a la comunidad en las siguientes actividades:

2015 1- **Crean un envase “activo” que repele bacterias** (Marzo de 2015, nota publicada en Internet (página web de UNCiencia): <http://www.unciencia.unc.edu.ar/2015/marzo/crean-un-envase-201cactivo201d-que-repele-bacterias>. Dicha nota también fue divulgada en página web de: Facultad de Ciencias Químicas, Comercio y Justicia Info, Argentina Investiga y Red Argentina de Género Ciencia y Tecnología.

<http://www.fcq.unc.edu.ar/print/417>

<http://comercioyjusticia.info/blog/profesionales/crean-un-envase-que-inhibe-la-accion-de-las-bacterias/>

http://argentinainvestiga.edu.ar/infouniversidades/2.6/listado/noticia.php?titulo=envase_%93activo%94_antibacteriano_para_prolongar_los_tiempos_de_conservacion_de_alimentos&id=2429#.ViwhBH4vfIU

<http://www.ragcyt.org.ar/ampliar/crean-un-envase-activo-que-repele-bacterias/2541>

2- **Envases activos cordobeses**, nota publicada en el diario Comercio y Justicia, Suplemento Salud (7/04/2015).

<http://comercioyjusticia.com/wp-content/uploads/suplementos/salud/saludABR.pdf>

3- Nota radial en el programa Seguí con Rebeca, Radio Mitre Córdoba, realizada el día 10 de Marzo 2015 sobre el tema de desarrollo de envase activo.

4- Nota radial en el programa Argentina Investiga, Radio Universidad Nacional de La Plata, realizada el día 6 de Julio 2015 sobre el tema de desarrollo de envase activo.