

Ponencias Magistrales



II Simposio
DE MATERIALES
POLIMÉRICOS



Revista Informador Técnico, Volumen 80 n2 - Suplemento I- 2016

II Simposio de Materiales Poliméricos - 20 y 21 de Octubre de 2016 Cali - Colombia



II SIMPOSIO DE MATERIALES POLIMÉRICOS

Suplemento I • e-ISSN 2256-5035

CONTENIDO PONENCIAS MAGISTRALES

Membranas compuestas de Matriz Polimérica con partículas PCP's	10
Luis Felipe del Castillo, Yenny Ávila-Torres, Carolina Caicedo	
Poliésteres altamente ramificados y algunas aplicaciones	14
Edwin A. Murillo	
Innovaciones en el procesamiento de Materiales Reciclados para la industria Colombiana	16
<i>Parte 1: Innovaciones necesarias en el proceso de reciclaje de materiales poliméricos</i> - Fernando Luna Vera	
<i>Parte 2: Métodos de caracterización para el control de residuos plásticos</i> - Carolina Caicedo	
Aplicaciones de Polímeros Semi-sintéticos, Biodegradables a partir de subproductos industriales del Tamarindo	18
Alfredo Maciel Cerda, Daniela Wallander Romero, Abel Humberto Cortés Arce, Ricardo Vera Grazlano	
Flujo de fluidos complejos a través de contracciones y expansiones: su importancia en el procesamiento de polímeros	19
Octavio Manero	
Uso de la Impresión 3D en la Industria	20
Adam Rumjahn	
Metalizado de Acrilonitrilo- Butadieno - Estireno con Cr/CrN mediante la técnica de Magnetron-Sputtering	23
Isabel Cristina Arango Gutiérrez	
Polímeros y Materiales Compuestos Biodegradables con Aplicaciones Biomédicas, Nuevas Tendencias	24
Ezequiel Pérez	
Transforming Phytochemical waste from Colombian sugarcane mills into polymers	25
Lina M. Delgado, Guillermo L. Montoya, Giovanni Rojas	
Síntesis de Copolímeros en bloque y su aplicación en la liberación controlada de fármacos	28
Yeimy J. Rodríguez, León Dario Pérez	

Membranas compuestas de Matriz Polimérica con partículas PCP's

Luis Felipe del Castillo¹
Yenny Ávila-Torres²
Carolina Caicedo³

¹ Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ap. Postal 70360, Coyoacán, México D.F., México. e-mail: lfelipe@unam.mx

² Grupo de investigación QCOAMMSB, Escuela de Química, Universidad Tecnológica de Pereira, La Julita, Pereira, Risaralda.

³ Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación en Materiales y Productos-GIDEMP, Calle 52 No. 2 Bis -15 Cali, Valle – Colombia.

Resumen

Se presenta una revisión de los avances recientes, en el campo de la utilización de membranas poliméricas con refuerzos tipo PCPs para separación de gases. Se destaca los efectos importantes que se presentan en la interacción matriz polimérica y fase dispersa. Particularmente se hará mención de los avances en la investigación en el uso de partículas micro-porosas de Cu-MOF-74 incorporado a una matriz polimérica para la obtención de membranas mixtas por el método de casting con el polímero comercial Matrimid. Las membranas mixtas obtenidas fueron sometidas a pruebas de permeabilidad y difusión para los gases He, O₂, CO₂, N₂, CH₄ a 1 bar y 298K por el método del tiempo de retardo. Así mismo, se reportan las estructuras de dos polímeros de coordinación helicoidales {K₂[Cu₂(S,S(+)-cpse)₂(SCN)₂]}_n y {[Mn₂(S,S(+)-Hcpse)₄(NaClO₄)₂(NaOH)(CH₃OH)]_n·[(C₂H₆O)₂]_n·[(CH₄O)₂]}_n como potenciales sistemas porosos aplicables al almacenamiento de gases modulados por la orientación espacial.

Palabras claves: Membranas, permeabilidad, polímeros, selectividad de gases.

Introducción

Actualmente se presenta la necesidad de encontrar métodos eficientes de separación de mezclas de gases para la retención de gases de efecto invernadero, purificación de gases combustibles y obtención de gases de bajo peso molecular con valor comercial. Frecuentemente se ha reportado la utilización de membranas de matriz mixta basadas en polímeros mejorados con la incorporación de pequeñas partículas tipo zeolitas de estructuras metal-orgánicas (MOFs o ZIFs) comúnmente conocidas como Polímeros de Coordinación Porosos (PCPs). Dicha propuesta surge por el problema que se ha encontrado en la operación de las membranas poliméricas de fase pura, es que están restringidas por un límite superior conocido en inglés "tradeoff" descubierto por primera vez por Robeson (1991) y modificado luego por el mismo (Robeson, M. L. J., 2008). Las estructuras de éste tipo pueden extenderse en la



red cristalina en 1D, 2D o 3D; a través de enlaces covalentes e interacciones intermoleculares de puente de hidrógeno o interacciones tipo p. La estabilización está asociada al carácter del ligante orgánico que actúa como puentes entre centros metálicos. Para ligantes con átomos donadores como oxígeno y nitrógeno, se han reportado estructuras versátiles en diseño y topología. En este contexto, en los polímeros de coordinación como sistemas porosos, la selectividad de las membranas poliméricas varía inversamente a la permeabilidad, ya que el volumen libre afecta de manera opuesta a cada una de estas propiedades. Es decir aumenta el volumen libre, aumenta la permeabilidad y disminuye la selectividad. Los resultados del "trade-off" de Robeson se muestran en la línea punteada que cruza la gráfica de la selectividad entre un par de gases respecto a la permeabilidad del gas de mayor permeabilidad, **figura 1**.

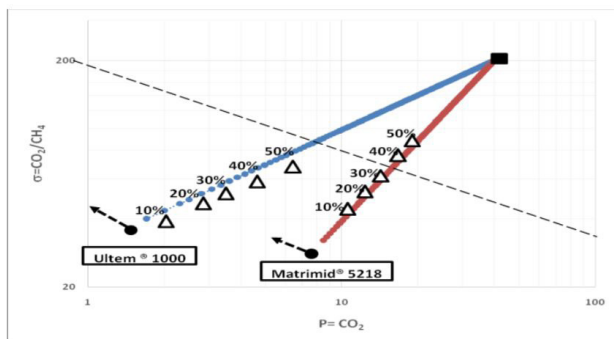


Figura 1. Se grafica la selectividad versus la permeabilidad en una escala logarítmica. La línea punteada representa el "upper-bound" para $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$. Los círculos y el cuadro negro son las fases puras y los triángulos representan las membranas compuestas de polímero con incrustaciones de zeolita 4A desde 10 al 50% en volumen (Janiak, 2003).

Por lo anterior, todos los resultados de las medidas con membranas poliméricas quedan invariablemente debajo de esta línea. Los casos que han superado el límite de Robeson son dados cuando se han introducido en las matrices poliméricas nano partículas inorgánicas con microporos (ventanas menores a 10 Å) para difusión intra cristalina.

Por una parte, si se realiza la estimación de la permeabilidad cuando se mezclan dos fases polímero y partículas inorgánicas (de diámetros entre 10–100 nm) con diferentes propiedades de permeabilidad y selectividad el resultado de la operación de las membranas compuestas a diferentes

porcentajes de concentración usando el modelo teórico de Maxwell Bruggeman, de acuerdo a los datos reportados por Vinh-Tang y Kaliaguines (2013); en la

figura 1, se observa que a medida que aumentamos la concentración de partículas nanoporosas en un polímero (Ultem o Matrimid) aumenta tanto la selectividad como la permeabilidad. De manera que su relación en el diagrama de Robeson muestra una pendiente positiva. En ambos casos los resultados cruzan la línea límite y avanzan al caso de la selectividad y permeabilidad de la fase nanocrystalina pura. Por otra parte, de acuerdo a los datos experimentales reportados en la literatura, se encuentra que las predicciones no concuerdan con los resultados teóricos encontrados, y se sabe hay alteraciones importantes en la interacción entre el polímero y fase dispersa. Particularmente, se ha encontrado que en muchos casos la introducción de cargas inorgánicas en matrices poliméricas han dado buenos resultados con pendiente positiva en la relación entre la selectividad y la permeabilidad (Adams, R. 2010), y el objetivo actual de la investigación en el campo (Bae T. H. 2010) es encontrar una metodología para superar el límite de Robeson.

Parte Experimental

En el presente trabajo se presenta una revisión de los avances recientes en el campo de la separación de gases con la utilización de membranas poliméricas con refuerzos tipo PCPs. Se destaca los efectos importantes que se presentan en la interacción matriz polimérica y fase dispersa. En este sentido se incluye la descripción de la selectividad entálpica y entrópica producida por una membrana compuesta orgánica con incrustaciones inorgánicas. Particularmente, se hará mención de los avances en la investigación obtenidos en el uso de partículas micro porosas de Cu MOF-74 para ser incorporadas a una matriz polimérica para la obtención de membranas mixtas por el método de casting con el polímero comercial Matrimid. Se ha utilizado Cu-dobdc (dobdc = 1,4-dioxido-2,5-bencenodocarboxilato), comúnmente conocido como Cu-MOF-74 (Janiak, C. 2003), como un material poroso que eleva la permeabilidad del gas, cuando se dispersa en la polieter imida conocida comercialmente como Matrimid®. Se obtiene una serie de MMMs dispersando el Cu-MOF-74 en el polímero al 10%, 20% y 30% del contenido en peso usando la técnica de mezclado en el punto de disolución del material polimérico en un solvente adecuado, y luego sometido a un proceso de curado a 180 °C por 12 h. La caracterización de cada membrana se realiza con las técnicas espectroscópicas de: difracción de rayos-X, espectroscopia ATR-infrarrojo, análisis de termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y SEM. Posteriormente, se realiza una descripción estructural de dos sistemas poliméricos helicoidales

sintetizados a partir de ligantes quirales, lo cual promueve sistemas metal-orgánicos con potenciales aplicaciones en sistemas porosos cuyas cavidades dependen estrictamente de la orientación espacial de los precursores.

Resultados y discusiones

En los compuestos micro porosos de Cu MOF-74 como resultado previo se observa que la permeabilidad aumenta entre un 50 y 70 % para gases de He, CO₂ y CH₄, mientras que la selectividad se incrementa en casi un 100%. Se ha conseguido obtener una pendiente positiva en la gráfica de Robeson; pero no se ha logrado sobrepasar el límite del “tade off”.

Los compuestos poliméricos helicoidales sintetizados fueron los siguientes: $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2]\}_n$ y $\{[Mn_2(S,S(+))Hcpse)_4 (NaClO_4)_2(NaOH)(CH_3OH)]_n \cdot [(C_2H_6O)_2]_n \cdot [(CH_4O)_2]_n\}_n$. La unidad monomérica está conformada por; donde cpse= (N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-feniletill]-n-metil acetil glicina) con grupo espacial P-1, **figura 2**. Dos unidades de ligante S,S(+))H2cpse están coordinados a cada centro metálico, y la molécula de agua que se encontraba en la posición apical en el sistema trinuclear fue reemplazada por una molécula de tiocianato, coordinada por el átomo de nitrógeno. Los oxígenos de los grupos alcohol permanecen como puente entre los centros metálicos, con las siguientes parámetros Cu1-O7 1.945(4)Å y O7- Cu2 1.965(5) Å, Cu1- O7- Cu2 94.5(2)°. Cabe mencionar, que la geometría que se estabiliza para los centros de cobre(II) es pirámide de base cuadrada.

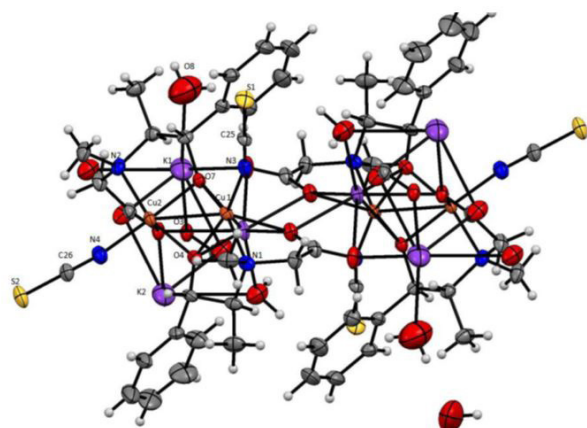


Figura 2. Estructura de rayos-X de $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2]\}_n$ Representación ORTEP, con elipsoides al 30%.

Compensando la carga negativa en la molécula dinuclear debida a los grupos tiocianato, se encuentran dos cationes de potasio enlazados a los oxígenos de los grupos carboxilatos, que también están actuando como puentes entre centros metálicos a través de cada catión potasio. El arreglo de estos cationes estabiliza el sistema polimérico formando en la red cristalina, arreglos helicoidales conformados por unidades de tiocianato y los entornos octaédricos de los iones de potasio sobre el eje c.

En la **figura 3**, se muestra el compuesto helicoidal $\{[Mn_2(S,S(+))Hcpse)_4 (NaClO_4)_2(NaOH)(CH_3OH)]_n \cdot [(C_2H_6O)_2]_n \cdot [(CH_4O)_2]_n\}_n$ la unidad asimétrica está representada por un dímero conformado por dos compuestos de coordinación de manganeso(II). Cada manganeso(II) estabiliza una geometría octaédrica distorsionada, con dos moléculas de ligante. La isomería para cada ambiente octaédrico de manganeso(II) es *fac-mer*. Los átomos de nitrógeno se encuentra en posición trans uno con respecto al otro, de igual forma que los oxígenos de los grupos carboxilato y alcohol.

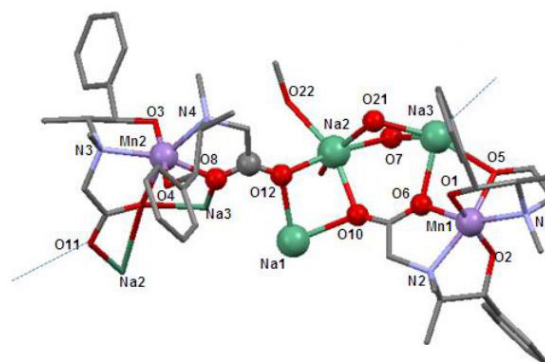


Figura 3. Diagrama ORTEP de la estructura de rayos-X de $\{[Mn_2(S,S(+))Hcpse)_4 (NaClO_4)_2(NaOH)(CH_3OH)]_n \cdot [(C_2H_6O)_2]_n \cdot [(CH_4O)_2]_n\}_n$

En la estructura cristalina son observados cuatro átomos de sodio. Estos son hexacoordinados con una geometría octaédrica distorsionada, estructura preferida del Na⁺. La esfera de coordinación la conforman los átomos donadores de oxígenos, en todos los casos. Para Na1, Na3 y Na4, se encuentran enlazados dos grupos perclorato. Estos grupos son voluminosos y generan distorsión en la geometría octaédrica regular. La actividad de los polímeros de coordinación $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2]\}_n$ y $\{[Mn_2(S,S(+))Hcpse)_4 (NaClO_4)_2(NaOH)(CH_3OH)]_n \cdot [(C_2H_6O)_2]_n \cdot [(CH_4O)_2]_n\}_n$; como sistemas porosos se encuentran en estudio.



Agradecimientos:

DGAPA-PAPIIT, proyecto IG-100315.

Referencias

- Adams, R., Carson, C., Ward, J., Tannenbaum, R., & Koros, W. (2010). Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations. *Microporous and Mesoporous Materials*, 131(1), 13-20.
- Bae, T. H., Lee, J. S., Qiu, W., Koros, W. J., Jones, C. W., & Nair, S. (2010). A High-Performance Gas-Separation Membrane Containing Submicrometer-Sized Metal–Organic Framework Crystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(51), 9863-9866.
- Janiak, C. (2003). Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Transactions*, (14), 2781-2804.
- Robeson, L. M. (1991). Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *Journal of membrane science*, 62(2), 165-185.
- Robeson, L. M. (2008). The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, 320(1), 390-400.
- Vinh-Thang, H., & Kaliaguine, S. (2013). Predictive models for mixed-matrix membrane performance: a review. *Chemical reviews*, 113(7), 4980-5028.

Poliésteres altamente ramificados y algunas aplicaciones

Edwin A. Murillo¹

¹ Grupo de Investigación en Materiales Poliméricos "GIMAPOL" Universidad Francisco de Paula Santander, Avenida Gran Colombia No. 12E-96, San José de Cúcuta, Colombia. e-mail: edwinalbertomurillo@gmail.com

En los últimos años, los polímeros dendríticos han recibido una gran atención, ya que ellos presentan buena solubilidad, baja viscosidad en solución y en estado fundido (exhiben alto empaquetamiento estructural), buena reactividad, buena compatibilidad con otros materiales y alta funcionalidad. Los polímeros altamente ramificados (HBPs) son preparados empleando un núcleo (By), donde $y \geq 3$ y un extendedor (ABx), donde $x \geq 2$. El núcleo es una molécula polifuncional, donde la funcionalidad gobierna el número de ramificaciones que se van a extender desde él. Los HBPs presentan unidades lineales, las cuales hacen que su estructura no sea perfecta como aquella de los dendrímeros (Figura 1). La unidad terminal, es aquella que se encuentra en la periferia de la molécula y la unidad dendrítica es aquella donde los dos grupos del extendedor (B) han reaccionado. Estos materiales son sintetizados por un procedimiento en un solo paso, por pasos, y una combinación de los métodos anteriores. Estos materiales han sido usados en recubrimientos, mezclas, como agentes de curado, agentes compatibilizantes, etc.

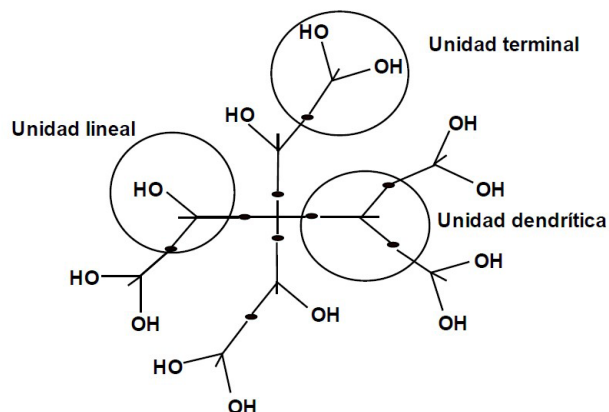


Figura 1. Representación esquemática de un HBP.

La proporción de ABx, dependerá de la generación que se quiera obtener. Si el extendedor se mezcla en relación estequiométrica con el núcleo, el polímero obtenido será de primera generación, si el polímero obtenido de primera generación se mezcla con la cantidad estequiométrica de extendedor, el polímero obtenido será de segunda gen-



eración. En este trabajo se presentarán los métodos de síntesis de poliésteres polioles altamente ramificados, algunas técnicas de caracterización empleadas para la evaluación de sus propiedades (valor ácido, valor hidroxilo, FTIR, RMN, HPLC-Masas, reología, osmometría de presión de vapor, dispersión de luz dinámica, DSC) y algunas aplicaciones de los HBPs, entre las cuales se incluyen, las resinas alquídicas altamente ramificadas, agentes compatibilizantes y agentes funcionalizantes.

Innovaciones en el procesamiento de Materiales Reciclados para la industria Colombiana

Parte 1: Innovaciones necesarias en el proceso de reciclaje de materiales poliméricos

Fernando Luna Vera

Desde hace más de 30 años ha existido el reconocimiento de la creciente problemática de la acumulación de materiales poliméricos en los ecosistemas, producto de la nuevas y mejores aplicaciones de plásticos y la ausencia de sistemas efectivos de reducción de desechos post-consumo y post-industriales. A pesar del compromiso de las naciones hacia lograr un equilibrio en las políticas económicas y medioambientales que produzcan una considerable reducción de dichos desechos, como los logrados en los acuerdos de Tokio y Río de 1987 y 1992, la realidad muestra que hoy en día ha habido pocos logros reales, especialmente en el campo de materiales poliméricos. Prueba de ello es que tan solo 8% de los polímeros producidos en el mundo son recuperados e incluidos en nuevos ciclos de consumo. El reciclaje es una opción muy eficiente para mitigar el efecto contaminante de plásticos y se basa en el concepto de establecer mecanismos que en vez de sepultar los desechos poliméricos, estos sean convertidos en “nutrientes técnicos” para nuevos procesos. La cadena del reciclaje se compone principalmente de tres actividades: Recolección, Clasificación y Reproceso. En los últimos 5 años se han presentado algunos avances en estas tres actividades, los cuales prometen lograr sustanciales mejoras en la adopción del reciclaje como una actividad central para la industria y los usuarios de productos plásticos. En el caso de la recolección se ha encontrado que es necesario la adopción de nuevos códigos de reciclaje de resinas plásticas (RIC, Resine Identification Code) que permitan una mejor y efectiva separación. Para ello se ha adoptado la nueva norma ASTM D7611/D7611M de 2013. En cuanto a la clasificación de materiales poliméricos y su separación adecuada en plantas de recuperación de materiales se han desarrollado una serie de tecnologías basadas en reconocimiento óptico de polímeros que usan espectroscopía de infrarrojo cercano, rayos X y raman, las cuales son capaces de detectar y separar polímeros cuya apariencia podría ser muy similar como PET y PVC y por tanto difícil de lograr manualmente. En cuanto al reproceso, varios procesos innovadores han sido introducidos actualmente. Por ejemplo, la producción de poliésteres a partir de PET y la producción de combustibles sólidos

¹ Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación en Materiales y Productos-GIDEMP, Calle 52 No. 2 Bis -15 Cali, Valle - Colombia. e-mail: fluna29@misena.edu.co



a partir de la pirólisis de polímeros que son descartados de la cadena de reciclaje. Finalmente, el desarrollo de compatibilizantes de tipo bipolar ha dado lugar a la producción de mezclas de polímeros incompatibles, de forma que se reducen los costos asociados con la separación. Estas innovaciones son un ejemplo para quienes quieren también innovar en el creciente mercado del reciclaje de polímeros.

Adicionalmente, una consideración que es de vital importancia para lograr sistemas efectivos de recuperación de materiales poliméricos y su uso como nuevos materiales que vuelven al mercado es la caracterización adecuada de sus propiedades físicas, químicas y mecánicas. Este tópico es el centro de la segunda parte de esta charla

Parte 2: Métodos de caracterización para el control de residuos plásticos

Carolina Caicedo¹

¹ Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación en Materiales y Productos-GIDEMP, Calle 52 No. 2 Bis -15 Cali, Valle - Colombia. e-mail: ccaicedo60@misena.edu.co

La recuperación y reciclaje de un material plástico puede ser complejo sino se implementan técnicas de caracterización que logren dar cuenta del índice de desempeño térmico, mecánico y reológico después de su transformación por acción de la temperatura, esfuerzos de cizalla, presión, radiación y otros factores que generen cambios en la estructura molecular y microestructura del polímero. Lo anterior, sugiere un diagnóstico sobre el material que atraviesa diferentes ciclos de procesamiento, de tal forma que se logre inducir la degradación mediante un historial térmico. Algunos trabajos relacionados con el reciclaje de polipropileno justifican la disminución en el peso molecular del polímero por escisiones de la cadena a

causa de los múltiples procesos termo-mecánicos. A pesar de que el PP es ampliamente comercializado, se continúa estudiando con el fin de optimizar y potencializar su amplio rango de aplicaciones. En la actualidad, la mediana y pequeña industria del plástico presenta desconocimiento frente a las propiedades fisicoquímicas de este material al ser reprocesado, lo anterior, limita el aprovechamiento del material y ocasiona continuos reajustes en los parámetros durante el proceso. En este trabajo, se llevó a cabo la transformación del PP por medio de la técnica de inyección. Se establecieron las variables que corresponden a temperatura, presión, velocidad y tiempo de residencia para el proceso del material virgen. Posteriormente, se obtuvieron cinco generaciones bajo las mismas condiciones de proceso. Los resultados de los análisis correspondientes a la caracterización mecánica mostraron pérdidas alrededor del 10% para flexión y tracción. Por otro lado, los resultados térmicos mostraron disminución del 15% en la quinta generación. Posteriormente, se realizó una simulación de calentamiento simple donde se consideraron los siguientes parámetros: temperatura máxima, tiempo de residencia y número de ciclos de proceso. Este análisis permitió cuantificar los efectos asociados a la fricción como resultante de los esfuerzos mecánicos de corte y compresión aplicados en el proceso de transformación por inyección. Y finalmente, se corroboró que la pérdida de propiedades mecánicas y térmicas correspondía a la disminución de peso molecular calculado indirectamente al conocer el cambio en la viscosidad intrínseca de cada generación por reología.

Aplicaciones de Polímeros Semi-sintéticos, Biodegradables a partir de subproductos industriales del Tamarindo

Alfredo Maciel Cerda¹
Daniela Wallander Romero
Abel Humberto Cortés Arce
Ricardo Vera Graziano

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales.
Universidad Nacional Autónoma de México.
Avenida Universidad # 3000. Col Universidad
Nacional Autónoma de México. Delegación
Coyoacán. C.P. 04510. Ciudad de México.

La urgente necesidad de más y mejores polímeros a partir de fuentes naturales originan investigaciones cada vez más especializadas; por un lado, esta necesidad es originada por la disminución de las reservas naturales de materias primas para obtener polímeros sintéticos. Por el otro, los polímeros tradicionales presentan tiempos de degradación muy largos que actualmente son un reto ambiental, por lo que la importancia de polímeros que se degraden al medio ambiente es cada vez más apreciada. La semilla de tamarindo es un subproducto del proceso de industrialización del tamarindo que es usada marginalmente en muchos países en que se consume, aunque en otros se han usado intensamente; inicialmente como forraje ganadero y, posteriormente, para aplicaciones en la industria alimenticia, en la liberación de fármacos y para diferentes usos industriales. Entre sus primeras aplicaciones industriales se encuentran el acabado de fibras en la industria textil, del yute y del papel. Para esta aplicaciones, el polvo de la semilla de tamarindo se ha modificado químicamente mediante varios procedimientos para obtenerlo carboximetilado. Se presentan avances en la síntesis de copolímeros derivados del polvo de la semilla de tamarindo para aplicaciones farmacéuticas, médicas, así como en otra clase de productos de uso diario. También se presentan los avances recientes en el grupo de investigación en biopolímeros, los cuales comprenden desde la extracción del polisacárido de la semilla de tamarindo, así como su copolimerización por injerto con acrilato de etilo para obtener nuevos polímeros semi-sintéticos, además, su biodegradación y la formación de espumados de este copolímero. Otro aspecto importante es el uso de diferentes catalizadores para llevar a cabo la reacción. En particular, se presentará los resultados por infrarrojo y resonancia magnética nuclear confirman la reacción de injerto. Los avances muestran mejoras en las propiedades mecánicas de tensión, y en sus propiedades térmicas. El estudio de biodegradación muestras que el biopolímero puede ser degradado mediante los mecanismos de hidrólisis enzimática por bacterias del suelo, lo cual sugiere que puede degradarse fácilmente en condiciones ambientales. En la reacción con diferentes catalizadores, se obtuvieron espumas estables del copolímero por injerto y se estimó la constante de la cinética de descomposición del catalizador, así como su tiempo de vida media. También se obtuvieron las condiciones óptimas para la reacción. El nuevo copolímero es moldeable en agua a temperatura ambiente, lo que permite reducir el uso de solventes o el ahorro de energía durante el proceso, por lo que se puede considerar un polímero amigable con el ambiente.

Flujo de fluidos complejos a través de contracciones y expansiones: su importancia en el procesamiento de polímeros

Octavio Manero¹

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. A.P. 70-360, México, D.F. 04510 e-mail: manero@unam.mx

El flujo de fluidos poliméricos a través de contracciones y expansiones axisimétricas constituye un problema importante en la Reología de fluidos complejos. En esta plática se analizará la cinemática y la caída de presión en estas geometrías considerando tres tipos de fluidos: Newtonianos, elásticos (fluidos de Boger) y viscoelásticos (de viscosidad variable). Se presentarán resultados experimentales en un aparato especialmente diseñado para medir las caídas de presión y los patrones de flujo en geometrías en donde se varían las relaciones de contracción (2:1:2, 4:1:4, 6:1:6, 8:1:8, 10:1:10). Como referencia, los tres fluidos tienen una viscosidad similar a flujos pequeños. El fluido de Boger (poliacrilamida en una solución acuosa de alta viscosidad) posee viscosidad constante en un amplio intervalo de velocidad de corte. El fluido viscoelástico es una solución acuosa de polímeros asociativos, que posee una región Newtoniana y es adelgazante a valores moderados de la velocidad de corte.

Se determinaron los cambios en los patrones de flujo debido a la transición de corte dominante a extensión dominante, la relación de la primera diferencia de esfuerzos normales en corte y el tamaño de los vórtices que se forman en las esquinas de la contracción, el balance entre las propiedades en flujo cortante y las de flujo extensional y sus contribuciones en las caídas de presión. Esto se realiza a medida que la relación de contracción aumenta.

Predicciones de la caída de presión por medio de dinámica molecular fuera de equilibrio y a través de modelos reológicos continuos demuestran la capacidad predictiva de estos modelos, en donde en varios casos es posible obtener una descripción cuantitativa de los experimentos.

Uso de la Impresión 3D en la Industria

Aunque la impresión 3D ha existido desde hace 30 años, solo hasta ahora ha sido adoptada extensamente. Gracias al movimiento Open Source (código abierto), los costos de las impresoras 3D actualmente son más asequibles y eso nos ha llevado a descubrir sus usos prácticos en la industria. El mundo se encuentra en un punto crucial donde debe aprender de los usos actuales de la impresión 3D, las tendencias en el futuro cercano, y cómo ayudar a cerrar los ciclos de los polímeros en la industria por medio de esta tecnología.

Uso en la Industria

La impresión 3D puede ser útil para varias aplicaciones. En la actualidad, sirve principalmente para prototipar, pero también para construcción de herramientas y producción de bajo volumen.

Prototipado

La aplicación actual más común de la impresión 3D es el prototipado y el apoyo en desarrollo de productos el cual se conocía anteriormente como "prototipado rápido" (rapid prototyping). En comparación con métodos tradicionales, la impresión 3D puede sacar prototipos de forma más rápida y económica. Por ejemplo, Lamborghini ha ahorrado el 92% en costos y 80% en tiempo de espera cambiando métodos tradicionales de prototipado por impresión 3D (Lamborghini 2016). Además, la variedad de materiales para la impresión 3D (entre polímeros, metales, cerámicas, entre otros) y sus propiedades aumenta cada día más lo que permite fabricar prototipos resistentes y funcionales para hacer pruebas reales.

Normalmente, el ciclo de diseño requiere varias iteraciones y pruebas para llegar a un diseño final. En el caso de la producción con inyección de plástico, el costo del molde del prototipo puede alcanzar hasta \$20.000USD con un plazo de entrega de hasta 8 semanas, siendo este un costo muy alto a pagar por un prototipo que podría no ser el diseño definitivo. Para evitar moldes de prototipado costosos, ahora es posible imprimir los prototipos en 3D para validar el diseño antes de invertir en los moldes para

Adam Rumjahn¹

¹ Innovo impresoras 3D. e-mail: adam@innovo3d.co



producción masiva invirtiendo unos cientos de dólares y algunas horas de impresión.

Herramientas y Plantillas de Montaje

Una nueva aplicación de esta tecnología se encuentra en los procesos de fabricación de accesorios, herramientas y plantillas de montaje. Como alternativa a la fabricación de herramientas costosas en metal con una CNC, es posible imprimir en 3D herramientas de plástico más livianas y baratas. Todo esto ayuda a reducir tiempo y costos de fabricación. La empresa Xerox, por ejemplo, ha ahorrado el 98% en costos y 97% en tiempo de producción usando la impresión 3D para construir herramientas (Xerox 2016) de fabricación de sus productos.

Producción de Bajo Volumen

Hay un enorme potencial creado por la impresión 3D para la producción de bajo volumen. Anteriormente, las opciones se reducían a producir en pequeñas cantidades con métodos lentos y costosos como fresadoras y tornos o producir en millares con moldes y herramientas complejas como inyección de plástico. La impresión 3D, en cambio, permite producir en pequeñas cantidades con un costo

mínimo fijo de electricidad, tiempo y material que no requiere de herramientas adicionales, revolucionando así el mercado de productos de bajo volumen y haciéndolo más atractivo. Como muestra de ello, la empresa arquitectónica KMCA ahorró el 50% en tiempo de entrega y 60% en costos imprimiendo sus maquetas en 3D (KMCA 2016).

Estos casos han hecho muy populares los makerspaces y espacios de fabricación que ponen a disposición de la industria y la comunidad en general espacios dotados de maquinaria, herramienta e impresoras 3D en los que el “Do it yourself” (Hazlo tú mismo) o “Do it together” (hagámoslo juntos) cobran más significado para acceder a producción de bajo volumen, a bajo costo sin hacer inversiones en impresoras 3D propias cuando no se cuenta con el capital.

Con la practicidad que ofrece la impresión 3D, hay aún muchas oportunidades por ser exploradas en la industria. Algunos ejemplos incluyen productos personalizados y cotidianos como gafas, joyería, accesorios. Sin embargo, antes de considerar la adopción de impresión 3D en procesos de fabricación hay que considerar las ventajas y los puntos que esta tecnología necesita mejorar.

Ventajas	Por mejorar
- Mayor oportunidad de personalización	- No apta para producción masiva
- bajo costo	- Los resultados pueden ser menos homogéneos que con métodos tradicionales
- producción veloz	- Puede tener acabados inferiores
- Variedad de materiales resistentes	- Algunos son menos resistentes
- poco o nulo desperdicio	
- producción bajo demanda	

El Futuro de la Impresión 3D

Velocidad y Fiabilidad

Una de las características que frena la adopción de la impresión 3D es la velocidad de impresión (que puede ser de minutos, horas o días por impresión) ya que las expectativas puestas en esta tecnología por parte de la industria se basan en la producción.

Hay un interés importante en reducir los tiempos de impresiones sin afectar la calidad de impresión. El nivel de adopción de la impresión 3D en el futuro va a depender

mucho en la velocidad y fiabilidad que las impresoras alcancen. La empresa Innovo, por ejemplo, ha logrado aumentar la velocidad de impresión de 50 mm/s hasta 400 mm/s en sus máquinas, 8 veces más rápida que otras impresoras en el mercado.

Con los mejoramientos que se esperan en las máquinas y sistemas inteligentes, se predice que la impresión 3D será una tecnología cada vez más automatizada y menos especializada.

Materiales

Además, la oferta de materiales para imprimir en 3D ha evolucionado hasta materiales flexibles, compuestos y mucho más. Estos nuevos materiales permiten productos *innovadores al punto de* imprimir comida, calzado, casas y hasta órganos. Las impresoras de filamento antes sólo manejaban ABS. Las propiedades del PLA lo han hecho más común, pero también hay material flexible, poliuretano, nylon, policarbonato, PEEK y compuestos como filamento de madera y fibra de carbono.

El PEEK, además de ser un material más fuerte que otros polímeros, tiene el potencial de ser usado para implantes biocompatibles.

En Innovo, estamos realizando pruebas para imprimir con arcilla de metal y hemos logrado hacer impresiones en plata.

Producción de Medio Volumen

Los talleres de fabricación de hoy pueden tener una fresadora CNC o torno CNC, pero en el futuro vamos a ver más talleres de impresoras 3D que nos permitan a hacer producción de medio volumen. Por ejemplo, Voodoo Manufacturing en EEUU es un fabricante que tiene 127 impresoras 3D para producir en medio volumen.

La impresión 3D se puede utilizar también para imprimir moldes para sacar piezas en yeso, resina o silicona. Además, se puede imprimir moldes para inyección de plástico.

En Innovo, está investigando el uso de impresoras 3D con varios materiales de alta resistencia para moldeo por soplado de inyección. El fin del proyecto no es sólo reducir los costos y tiempo de fabricación de los moldes, sino lograr fabricación de medio volumen (hasta 500 unidades) con los moldes impresos.

Cerrando Ciclos con La Impresión 3D

La mayoría de los polímeros usados en la industria fueron creados sin pensar en sus ciclos de vida, incluidos

los materiales para la impresión 3D. Pero hay movimientos de personas y empresas trabajando en cerrar los ciclos de vida de los polímeros usando la impresión 3D.

Innovo está investigando cómo reciclar residuos plásticos ya sea generados por impresión 3D, el post-consumo o la industria para reutilizarlo en una nueva impresión. El reto del proyecto es lograr reciclar y “upcycle” los residuos para producir filamento que se puede usar en cualquier impresora 3D para crear algo nuevo.

Así la impresión 3D puede ser una solución para cerrar los ciclos de vida de la mayoría de los polímeros y contribuir a contrarrestar el problema de contaminación de plásticos en el mundo. De esa manera, esperemos que nunca más botemos plástico en un basurero.

Referencias

Lamborghini (2016) Lightweight Components Are Key to Fast Supercar - See more at: recuperado de: <http://www.stratasys.com/resources/casestudies/automotive/lamborghini#sthash.JY63bLBQ.dpuf>.

Xerox (2016) 3D Printed Punch Speeds Production of Specialty Xerox Printer - See more at: recuperado de: <http://www.stratasys.com/resources/case-studies/commercial-products/xerox-tooling#sthash.EOUoFqJG.dpuf>

KMCA (2016) 3D Printing Architectural Models Halves the Time and Cost of Stick Construction - See more at: recuperado de: <http://www.stratasys.com/resources/case-studies/architecture/kmca#sthash.R2gbWjqY.dpuf>

Metalizado de Acrilonitrilo- Butadieno - Estireno con Cr/CrN mediante la técnica de Magnetron-Sputtering

Isabel Cristina Arango Gutiérrez¹

¹ Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación GIDEMP, Calle 52 No. 2 Bis -15 Cali, Valle - Colombia. e-mail: iarango@sena.edu.co

El uso de los recubrimientos surgió con el propósito de proteger y mejorar las propiedades superficiales de un objeto; desarrollándose así diferentes procesos de manufactura como la galvanoplastia, inmersión en caliente, electrolisis, entre otros, que son usados en metalizado de plásticos y metales; métodos que en general son económicos, pero cuyo coste ambiental es alto debido a la materia prima que usan para este proceso y los residuos que generan los cuales son altamente contaminantes de las fuentes hídricas, y en algunos casos perjudiciales para la salud humana. Los métodos tradicionales de metalizado en plásticos generan un gran impacto ambiental, ya que los procesos utilizados para llevar a cabo el metalizado requiere una serie de etapas para obtener finalmente la deposición química, dos de estas es el mordentado (mejora de anclaje mecánico con H_2SO_4 , H_2CrO_4) y la deposición catalítica (solución acuosa de Sn, Cu, Cr ó Pb) las cuales arrojan productos tóxicos, que involucra el cromo hexavalente (Cr VI), el cual se ha demostrado como una sustancia generadora de varios tipos de cáncer e inducir mutaciones. Nuestra investigación propone dar una solución a este problema mediante recubrimientos por PVD (deposición física en fase vapor) específicamente con la técnica de magnetron sputtering asistida con radiofrecuencia, técnica que ha sido muy llamativa y estudiada últimamente. Haciendo uso de sustratos de material polimérico como el Acrilonitrilo-Butieno-Estireno (ABS), al cual se le realizó una caracterización térmica mediante calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría, resaltando así su estabilidad térmica y además, que de todos los plásticos metalizables, el ABS es el que acapara probablemente alrededor del 90% de la producción mundial, gracias a sus propiedades de adherencia al metal que lo recubre, que en este caso será el Cr/CrN por sus propiedades anticorrosivas, mecánicas y sobre todo por su acabado metálico.

Polímeros y Materiales Compuestos Biodegradables con Aplicaciones Biomédicas, Nuevas Tendencias

El uso de polímeros y materiales compuestos biodegradables en aplicaciones biomédicas representa un área de gran interés tanto científico como tecnológico. Estos materiales son utilizados desde hace algunas décadas y actualmente existen una gran cantidad de interrogantes, oportunidades de mejora de los productos, posibilidad de ampliar el rango de usos, desarrollar métodos y equipamiento de fabricación, etc.

Ezequiel Pérez¹

Algunas aplicaciones de estos materiales vinculadas a la salud, son la ingeniería de tejidos, los implantes para usos temporarios, la reconstrucción ósea, liberación controlada de drogas, etc. Por otro lado, la obtención de estos productos se vincula con una constante innovación en los métodos de fabricación y procesamiento (impresión 3D, mini-extrusoras, etc.).

¹ Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI-Plásticos), Av. Gral. Paz 5445 e/ Constituyentes y Albarelos, (B1650KNA), San Martín, Buenos Aires, Argentina. e-mail: eperez@inti.gob.ar

Estos avances e innovaciones que generalmente se originan en países con industrias altamente desarrollados permite plantearnos el interrogante sobre cuáles de estas tecnologías son necesarias y factibles de alcanzar en forma local.

Transforming Phytochemical waste from Colombian sugarcane mills into polymers

Lina M. Delgado¹
Guillermo L. Montoya²
Giovanni Rojas^{1*}

¹ Departamento de Ciencias Químicas –
Universidad Icesi, Cali, grojas@icesi.edu.co

² Departamento de Ciencias Farmacéuticas-
Universidad Icesi, Cali

Abstract

Aconitic acid is a trifunctionalized phytochemical present in our local sugar mills in the range from 3 to 6 g/mL. Such molecule shows a high potential for the development of new plastic materials. Herein it is presented how to add value to aconitic acid by copolymerization with alcohols, which are commercially available or even byproducts from other local industries. It was employed different routes for the synthesis of polymeric materials from aconitic acid, yielding a variety of materials with tunable physical and chemical properties. Additionally, we will present a set of more environmental friendly materials obtained from “green chemistry techniques” that avoid the use of organic solvents and employ clean-power-sources.

Key words: Plastics, aconitic acid, added-value, sugarcane, sugar mills

Introduction

Sugarcane is the major source of jobs and wealth in the southwest of Colombia, producing more than two million tons of high quality sugar per year. (Montoya, G., et al, 2014). Although the business is prospering, investigating new products and materials arisen from the sugar industry is just natural. Our interdisciplinary work led to the discovery of new organic products (phytochemicals) such as aconitic acid along the industrial sugar extraction process, which is comparable with other sugarcane industries around the world, for example South Africa and Australia. (Rhein, P., 2007).

In this work we employed different routes for the synthesis of polymeric materials from aconitic acid, yielding a variety of materials with tunable physical and chemical properties. Traditional wet chemistry, using solvents produced a set of tailor-made linear, branched and cross-linked polymers. Additionally, we present a set of more environmental friendly materials obtained from “green chemistry techniques” that avoid the use of organic solvents and employ clean-power-sources.

Experimental

Polyesters from aconitic acid and ethylene glycol were obtained via microwave polymerization at various reaction

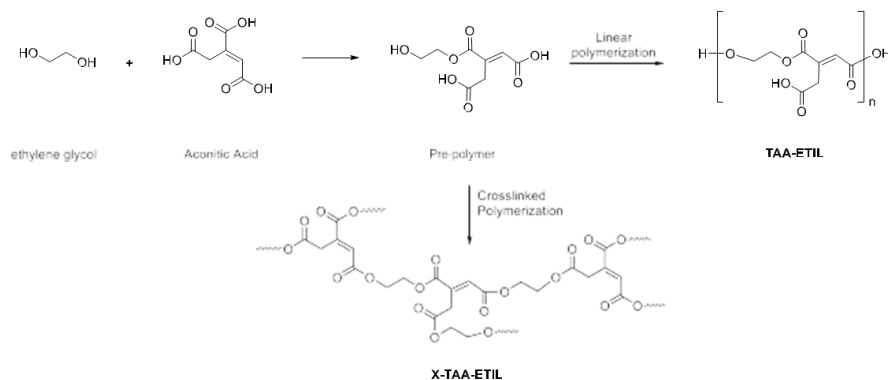


Figure 1. Synthesis of materials from TAA

Analysis of Data

The use of microwave irradiation has a number of advantages over conventional heating methods, usually polymerization is achieved at significantly shorter reaction times, preventing side reactions and homogeneous heating is obtained (Zuluaga, F. et al, 1999).

The obtained materials using microwave irradiation were insoluble or poorly soluble, this being a characteristic of polymers with a medium or high level of cross-linking, such materials show low mobility, limited ability to absorb liquids and therefore will not be swollen or dissolve (Sinnwell, S., & Ritter, H. 2007).

On the other hand, the obtained products by wet chemistry were soluble in various polar solvents, suggesting that they are not crosslinked but linear instead.

Thermal analysis of polymers obtained via microwave irradiation showed the presence of a glass transition, suggesting that all materials are cross-linked and amorphous. Although polymers obtained via wet chemistry are expected to be linear structures also showed glass transition. Regardless the absence of a melting transition, solubility of polymers in organic polar solvents suggested that they are linear structures. We currently are performing more analysis to verify their primary structure.

All materials were analyzed by IR to follow the reaction progress. The following spectra belong to TAA

times 5, 15, 30 and 60 minutes. In comparison, traditional wet chemistry was also used for the controlled polymerization employing a reported methodology.

and ethylene glycol as starting materials, it is clear from the spectra that all products are quite different from their precursors, suggesting that polymerization was successfully achieved.

Table 1. Reaction conditions, name of products and Solubility of the obtained polymers

Monomers	Time	Cross-linked	Lineal	Name	Solubility
	5 min	X		X-TAA-ETIL5	Partially soluble ^{*1,2}
	15 min	X		X-TAA-ETIL15	Partially soluble ^{*1,2}
	30 min	X		X-TAA-ETIL30	Insoluble
	60 min	X		X-TAA-ETIL60	Insoluble
	1h		X	TAA-ETIL1H	Soluble ^{*3}
	24h		X	TAA-ETIL24H	Soluble ^{*3}
	48h		X	TAA-ETIL48H	Soluble ^{*3}

*1 Soluble or partially soluble in acetonitrile

*2 Soluble or partially soluble in tetrahydrofuran

*3 Soluble in DMSO, THF and methanol

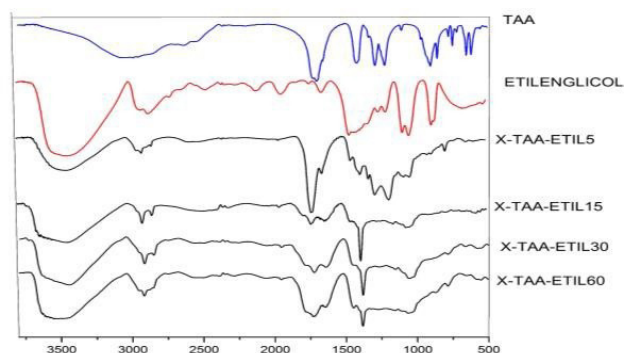


Figure 2. IR spectra from some selected polymers



Conclusions

Synthesis of polyesters from trans-aconitic acid and ethylene glycol was performed using two synthetic routes, the first mediated microwave irradiation and the second best known as wet or traditional chemistry, yielding crosslinking and linear polyesters respectively. From the spectroscopic IR results of the polymers obtained using both routes we found that they all showed similar characteristics, which is consistent because they are formed from the same starting materials. We are currently working on the primary structure characterization of the linear polymer which in essence are linear models of the microwave obtained crosslinked polymers.

References

- Montoya, G., Londono, J., Cortes, P., & Izquierdo, O. (2014). Quantitation of trans-Aconitic Acid in Different Stages of the Sugar-Manufacturing Process. *Journal of agricultural and food chemistry*, 62(33), 8314-8318.
- Rhein, P., *Cane Sugar Engineering*, 2007, Verlag, Berlin, 465.
- Zuluaga, F., Valderruten, N. E., & Wagener, K. B. (1999). The ambient temperature synthesis and characterization of bile acid polymers. *Polymer Bulletin*, 42(1), 41-46.
- Sinnwell, S., & Ritter, H. (2007). Recent advances in microwave-assisted polymer synthesis. *Australian Journal of Chemistry*, 60(10), 729-743.
- Sharma, C. P., & Szycher, M. (1990). Solvent Resistance . En *Blood Compatible Materials and Devices* (págs. 53-55). Estados Unidos : Technomic Publications.

Síntesis de Copolímeros en bloque y su aplicación en la liberación controlada de fármacos

Yeimy J. Rodríguez¹
León Dario Pérez^{1*}

¹ Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia, Carrera 45 N° 26-85, edificio 451 of. 449. Bogotá D.C. Colombia. Tel: 0571-3165000. *e-mail: ldperzp@unal.edu.co

Resumen

Durante los últimos años los materiales poliméricos han jugado un papel protagónico en el desarrollo de las ciencias biomédicas, ello se debe en gran parte a su versatilidad y al hecho que sus propiedades físicas y químicas pueden ser controladas a través de su composición, peso y arquitectura molecular. La copolimerización en bloque, por ejemplo, permite unir en una misma macromolécula dos o más segmentos con características químicas diferentes. En estado sólido, los copolímeros pueden segregarse formando dominios nanométricos ordenados, los cuales actúan sinérgicamente; en el caso de los copolímeros anfífilicos los dominios hidrofóbicos e hidrófilos que se establecen facilitan la difusión de agua y moléculas polares y la confieren al dispositivo formado estabilidad y dimensional en medios fisiológicos, por lo cual estos materiales son promisorios en el campo de ingeniería de tejidos. Por otros, los copolímeros en bloque en solución pueden segregarse debido a interacciones solvofóbicas dando lugar a diferentes agregados nanométricos tales como micelas, nanocápsulas y polimersomas que son de gran interés en aplicaciones tales como la liberación controlada de sustancias bioactivas.

Introducción

Los copolímeros en bloque son sistemas macromoleculares que presentan segmentos poliméricos de distinta composición química enlazados covalentemente. En estado sólido, este tipo de materiales puede presentarse en dos estados diferentes, desordenado en donde se presenta miscibilidad de los segmentos y otro ordenado que se caracteriza por la formación de dominios nanométricos a partir de cada uno de los componentes (Lynd, N. A. et al., 2008). Para la mayoría de las aplicaciones el estado segregado es el más conveniente puesto que la presencia dominios con características químicas diferentes les confiere propiedades deseables en diversas aplicaciones. En campos tales como la ingeniería de tejidos y el diseño



de formas farmacéuticas, materiales obtenidos a partir del autoensamble de copolímeros en bloque anfífilos, permite que los dominios formados por los bloques hidrófilos almacenen y transporten sustancias polares y agua, en tanto los dominios generados por el bloque hidrófobo almacenen sustancias no-polares y le confieran estabilidad dimensional al dispositivo (He, C., et al., 2008; Nishiyama, N., & Kataoka, K. 2006; Van Domeselaar, G. H. et al., 2003; Wang, H. et al., 1998; Yao, Jia, et al., 2011).

Comportamiento de los polímeros anfífilos en soluciones acuosas

El comportamiento en solución de los copolímeros en bloque está limitado por la afinidad que cada uno de los bloques presenta con el solvente. Pese a que la solubilidad de una cadena de polímero o un segmento de ella se ve favorecida desde el punto de vista entrópico, los valores de peso molecular relativamente altos que usualmente se encuentran en los polímeros hacen que esta propiedad dependa fundamentalmente de la afinidad solvente – polímero (Blanks, R. F. 1977; PATTERSON, D. D. 1969).

En el caso de los polímeros en bloque anfífilos (CBA) los cuales se componen de segmentos con diferente hidrofiliidad, al disolverse en agua, se organizan de tal forma que se minimice la energía de interacción, los segmentos hidrófilos quedan expuestos al agua y los hidrófobos se agregan, lo cual genera una estructura tipo “corteza - corazón”. Se ha reportado que el autoensamble de este tipo de materiales en medio acuoso puede generar básicamente cuatro tipos de estructura diferente micelas, nanopartículas, nanocápsula y polimersomas (Letchford, K., & Burt, H. 2007).

Aunque los CBA presentan estructura análoga a los surfactantes o tensoactivos, dada su naturaleza polimérica, sus propiedades químicas y físicas dependen de parámetros tales como el grado de polimerización y la relación molar hidrófilo/hidrófobo y por ende gobierna su auto-ensamble en medio acuoso. La formación de agregados micelares, se favorece en CBA de relativamente bajo peso molecular y cuando el segmento hidrófilo es el de mayor longitud.

Los agregados micelares presentan tamaños en el rango entre 10 – 100 nm, lo cual es muy conveniente para su aplicación como nanotransportadores presentando además las siguientes características (Li, W. et al., 2012; Gong, J. et al., 2012):

- Se pueden emplear para liberar agentes terapéuticos con diferentes características químicas, tales como sustancias hidrófobas, complejos metálicos y sustancias iónicas como péptidos y nucleótidos.
- No requieren ser modificadas para captar la sustancia que se desea liberar.
- Su preparación es simple, puesto que la formación de micelas es un proceso espontáneo, en donde la fuerza que conduce al ensamble de los copolímeros es la diferencia de solubilidad entre los dos segmentos que lo componen.
- A través de la estructura del polímero se pueden controlar la velocidad de liberación de la sustancia bioactiva.

De manera análoga a los surfactantes de bajo peso molecular, las dispersiones de micelas poliméricas (MP) se presentan como un equilibrio entre las moléculas del CBA formando agregados y moléculas en solución. La concentración crítica micelar (CMC) caracteriza desde el punto de vista termodinámico la favorabilidad de la formación de micelas a partir de CBA en solución. Aunque en términos generales, la formación de MP se favorece desde el punto de vista termodinámico, al presentar valores de energía libre de Gibbs (ΔG) negativos, los cuales pueden estimarse de acuerdo con la ecuación (1).

$$\Delta G = -RT \ln(CMC) \quad (1)$$

El valor de la CMC está relacionado con su estabilidad frente a la dilución, por tanto, valores bajos garantizan una mayor estabilidad y por ende que su estructura se mantenga hasta alcanzar su objetivo en el organismo. Como alternativa para incrementar el valor de CMC se recurre a modificaciones de las MP tales como emplear agentes de entrecruzamiento que promuevan la formación de enlaces covalentes entre los segmentos hidrófilos que forman la corteza micelar. Sin embargo, este tipo de modificaciones afecta la captación de las nanopartículas y en general dificulta la liberación del medicamento especialmente a bajas concentraciones (Kim, Y. et al., 2012; Lu, J., Owen, S. C., & Shoichet, M. S. 2011).

El valor de la CMC es un parámetro que depende de la composición y peso molecular del CBA y también de características del medio tales como fuerza iónica, pH y temperatura. En general, cuando la longitud del segmento hidrófobo incrementa, la solubilidad del CBA en agua disminuye, lo cual conlleva a valores menores de CMC. Aunque cuando incrementa la longitud del segmento hidrófilo el CBA se hace más afín por el medio acuoso, ello

no implica un incremento significativo en su solubilidad ya que la componente entrópica disminuye cuando incrementa el peso molecular del polímero y por ende se observa un menor impacto sobre la CMC (Diaz, I. L., & Perez, L. D. 2015).

A diferencia de los sistemas anfífilos de bajo peso molecular, las MP son también estabilizadas cinéticamente y por tanto aun a concentraciones inferiores a la CMC, el proceso de disolución puede tardar algunos minutos, horas e incluso días dependiendo de la estructura del CBA y el grado de enmarañamiento que puedan presentar los segmentos que los componen (Gohy, J. F. 2005).

Cuando el peso molecular del copolímero es alto y el segmento hidrófobo es de mayor longitud, las cadenas del polímero son insolubles en agua y se forman “micelas congeladas” o nanopartículas, estas se diferencian de las micelas en que no presentan intercambio de unímeros (moléculas de CBA) entre el medio acuoso y los agregados (Nicolai, T., et al., 2010). En ambos casos, micelas y nanopartículas su capacidad de solubilizar sustancias hidrófobas depende de las características químicas de ambos el CBA y el soluto. En términos generales, la afinidad soluto – micela o nanopartícula puede describirse en términos del parámetro de interacción de Flory – Huggins, como se muestra en la ecuación 2 (Lavasaniar, A., et al., 2002):

$$\chi_{sp} = \frac{(\delta_s - \delta_p)^2 V_s}{RT} \quad (2)$$

Donde δ_s y δ_p son los parámetros de solubilidad de Scatchard–Hildebrand del soluto y del segmento polimérico que forma el corazón de la micela, respectivamente, V_s es el volumen molar del soluto, R la constante universal de los gases y T la temperatura. La solubilidad se favorece cuando las fuerzas cohesivas que forman el corazón micelar y las del soluto son de la misma magnitud y se desea disolver solutos pequeños. La incorporación del soluto en este tipo de nanoestructuras puede también llevarse a cabo a través de la formación de enlaces covalentes lábiles (Gref, R., et al., 2012; Soppimath, K. S., et al., 2001).

Síntesis de copolímeros en bloque

La síntesis de copolímeros en bloque es uno de los tópicos de mayor vigencia en el campo de los polímeros, dado que por sus características fisicoquímicas presentan gran aplicabilidad en diferentes campos. Entre las

estrategias que pueden ser empleadas para la síntesis de copolímeros en bloque, las polimerizaciones radicalarias vivientes son las más promisorias, puesto que presentan un mayor potencial de ser escalables.

Dependiendo del mecanismo que conlleve a generar estabilidad de los radicales propagantes, este tipo de polimerización puede clasificarse como polimerizaciones mediadas por nitróxido (NMP), radicalarias por transferencia de átomos (ATRP) y transferencia de cadena reversible por adición – fragmentación (RAFT).

ATRP presenta múltiples ventajas con respecto a RAFT y NMP, entre ellas la posibilidad de escalarse, los iniciadores y catalizadores empleados son de bajo costo y fácil consecución, en la obtención de copolímeros en bloque se ha encontrado que permite altos rendimientos. En este tipo de polimerización, la generación de radicales libres envuelve un haluro orgánico que sufre un proceso de óxido reducción catalizado por un metal de transición, normalmente se emplean haluros de cobre (I). El mecanismo general a través del cual transcurre la polimerización por ATRP se muestra en la Figura 1. Un catalizador eficiente en ATRP se compone de un metal de transición que es capaz de expandir su esfera de coordinación e incrementar su número de oxidación, un ligando complejante y un contraión que forma enlace iónico con el centro metálico.

El complejo Mt^nX/L es responsable por la ruptura homolítica del enlace C-X en el haluro de alquilo, lo cual genera un cambio en el estado de oxidación de la especie metálica. El radical libre generado puede propagarse con monómeros vinílicos, terminar por los mecanismos convencionales de reacciones radicalarias tales como combinación o desproporción, o puede desactivarse reversiblemente para formar una cadena polimérica terminada en un enlace C-X que posteriormente puede activarse y reaccionar con otras moléculas de monómero. La reacción presenta un carácter viviente cuando la constante cinética del proceso de activación (k_a) es menor que el correspondiente valor del proceso de desactivación (k_d).

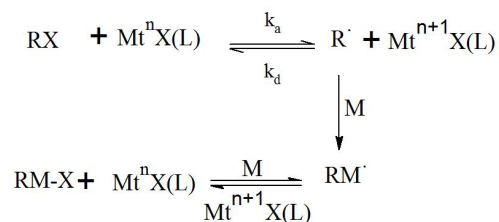


Figura 1. Esquema general de la polimerización radicalaria por transferencia de átomo.



Este tipo de polimerización ha sido llevado a cabo de manera exitosa empleando metales tales como Ti, Mo, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Co, Ni, Pd y Cu. Se ha encontrado que los complejos que contienen Cu son los más eficientes en la polimerización de un rango amplio de monómeros en diversos medios, sumado a su menor costo y fácil adquisición (Akeroyd, N., & Klumperman, B. 2011; Ayres, N. 2011; Matyjaszewski, K., & Xia, J. 2001).

El contra-ión es por lo general un haluro o aniones con características similares, aunque los primeros son los más usuales. Los ligandos empleados son compuestos nitrogenados tipo amina e imina, pueden ser bidentados como la biperidina; tridentados como la dietilentriamina o tetradentados como tris[2-aminoetil]amina Tang y Matyjaszewski estudiaron el efecto que tiene la estructura de los ligandos sobre la constante cinética del proceso de activación, de acuerdo con sus resultados los catalizadores que contienen un ligando con grupos amino son más activos que cuando contienen un grupo imina. De igual manera la reactividad del catalizador está limitada por factores estéricos de los ligandos, por ejemplo los ligandos con mayores restricciones a cambios conformacionales presentan mayores constantes de activación, al igual que los ligandos tetradentados (Tang, W., & Matyjaszewski, K. 2006).

Pese a que las constantes de activación son un indicativo de la reactividad del catalizador y que de este parámetro depende la velocidad de reacción, es importante considerar que el carácter viviente de este tipo de polimerizaciones está determinado por la relación entre la constante de activación y la constante del proceso de desactivación, como se mencionó antes; si un proceso tiene una constante de activación más alta que la de desactivación es posible que en un intervalo de tiempo la concentración de radicales alcance un valor crítico y se favorezcan su terminación.

Los iniciadores empleados en ATRP son haluros de alquilo, su efectividad está estrechamente ligada con su estructura. Los haluros de alquilo terciarios son más reactivos que los secundarios y los primarios, lo cual es atribuible a que en este tipo de estructura el radical formado es más fácilmente estabilizado. Se ha demostrado adicionalmente, que la presencia de grupos atrayentes de electrones como fenilo, carbonilo o nitrilo le confieren mayor reactividad al iniciador. El halógeno saliente también cumple un papel importante, en general se considera que la reactividad de los iniciadores cumple el siguiente orden dependiendo del tipo de haluro que contenga $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$

(Braunecker, W. A., & Matyjaszewski, K. 2007).

Dado que la ATRP es una técnica que permite controlar la estructura y obtener bajas polidispersidades, es ampliamente utilizada en la obtención de copolímeros en bloque y otras arquitecturas exóticas tales como copolímeros tipo estrella y cepillo entre otras (Matyjaszewski, K. 2003). En la literatura existen numerosos reportes de investigaciones en las cuales se ha aplicado esta técnica para el control estructural y la arquitectura de sistemas macromoleculares, así como la síntesis de polímeros funcionales a través del control de los grupos terminales de las macromoléculas (Coessens, V. et al., 2001).

Una de las aplicaciones que ha encontrado ATRP es la obtención de materiales poliméricos híbridos en los cuales una de las fases puede ser una nanoestructuras inorgánica tal como nanotubos o superficies con diferentes características (Wang, H. et al., 1998). ATRP ha permitido obtener estructuras muy diversas, imposibles de lograr empleando las técnicas de polimerización convencionales, la unión covalente de segmentos con diferentes características químicas permite la obtención de materiales funcionales que pueden ser aplicados al diseño de una amplia variedad de dispositivos incluyendo membranas, superficies y nanopartículas funcionales. Pese a que ATRP es una técnica robusta para la síntesis de diversos materiales poliméricos, dada la sensibilidad de especies de Cu(I) frente al oxígeno, se requieren procesos de desgasificación exhaustivos, los cuales incrementan el costo de los materiales poliméricos, adicionalmente si estos procesos no se llevan a cabo apropiadamente pueden afectar la reproducibilidad de las síntesis. Con la implementación de la técnica de regeneración del activador por transferencia de electrones mejor conocida como ARGET-ATRP, se pueden emplear sales de Cu(II) y un agente reductor tal como el ácido ascórbico que permiten la regeneración de las especies activas de Cu. Cuando se emplea ARGET-ATRP, la desgasificación es menos exhaustiva e incluso puede obviarse y manteniendo las características de la técnica ATRP clásica (Pintauer, T., & Matyjaszewski, K. 2008).

Aplicaciones de los copolímeros en bloque

Una de las aplicaciones más importantes de los nanocontenedores micelares es la liberación de fármacos ya que actúan como reserva liberándolo lentamente (Sáez, V. et al., 2004). La liberación se produce predominantemente

por difusión y por degradación del copolímero, o bien por la combinación de los dos mecanismos (Gómez-Gaete, C. 2013). Los factores fisicoquímicos que intervienen en la

liberación de principios activos están descritos en la tabla 1 (Rösler, A. et al., 2012).

Tabla 1. Factores fisicoquímicos que intervienen en la liberación de principios activos

Factor	Descripción
Área superficial/porosidad	Aumenta o disminuye la modulación de la liberación del fármaco.
Contenido del fármaco	Incide en la dosis que se trate de alcanzar y la velocidad de dosificación del medicamento.
Tiempos de degradación	El tiempo de degradación requerido está presidido por la ruta de administración y la frecuencia de las dosis.
Tamaño de partícula	Está directamente relacionado con la velocidad de liberación, por el aumento o disminución del área superficial.

CONCLUSIONES

Los copolímeros en bloque combinan en una misma molécula polimérica segmentos con características químicas diferentes, por lo cual generalmente son inmiscibles y generan estados segregados. Este hecho es aprovechado en la fabricación de dispositivos biomédicos tales como micelas poliméricas empleadas en la liberación controlada de fármacos. Los copolímeros en bloque pueden prepararse dependiendo de la estructura del polímero, por métodos tales como ATRP o RAFT en el caso de monómeros vinílicos.

REFERENCIAS

- Akeroyd, N., & Klumperman, B. (2011). The combination of living radical polymerization and click chemistry for the synthesis of advanced macromolecular architectures. *European Polymer Journal*, 47(6), 1207-1231.
- Ayres, N. (2011). Atom transfer radical polymerization: a robust and versatile route for polymer synthesis. *Polymer Reviews*, 51(2), 138-162.
- Blanks, R. F. (1977). Thermodynamics of polymer solutions. (8)13-33.
- Braunecker, W. A., & Matyjaszewski, K. (2007). Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science*, 32(1), 93-146.
- Coessens, V., Pintauer, T., & Matyjaszewski, K. (2001). Functional polymers by atom transfer radical polymerization. *Progress in Polymer Science*, 26(3), 337-377.
- Lynd, N. A., Meuler, A. J., & Hillmyer, M. A. (2008). Polydispersity and block copolymer self-assembly. *Progress in Polymer Science*, 33(9), 875-893.
- Diaz, I. L., & Perez, L. D. (2015). Synthesis and micellization properties of triblock copolymers PDMAEMA-b-PCL-b-PDMAEMA and their applications in the fabrication of amphotericin B-loaded nanocontainers. *Colloid and Polymer Science*, 293(3), 913-923.
- He, C., Kim, S. W., & Lee, D. S. (2008). In situ gelling stimuli-sensitive block copolymer hydrogels for drug delivery. *Journal of controlled release*, 127(3), 189-207.
- Gohy, J. F. (2005). Block copolymer micelles. In *Block copolymers II* (pp. 65-136). Springer Berlin Heidelberg..
- Gómez-Gaete, C. (2013). NANOPARTÍCULAS POLIMÉRICAS: TECNOLOGÍA Y APLICACIONES FARMACÉUTICAS.
- Gong, J., Chen, M., Zheng, Y., Wang, S., & Wang, Y. (2012). Polymeric micelles drug delivery system in oncology. *Journal of Controlled Release*, 159(3), 312-323.
- Nishiyama, N., & Kataoka, K. (2006). Nanostructured devices based on block copolymer assemblies for drug delivery: designing structures for enhanced drug function. In *Polymer Therapeutics II* (pp. 67-101). Springer Berlin Heidelberg.



- Gref, R., Domb, A., Quellec, P., Blunk, T., Müller, R. H., Verbavatz, J. M., & Langer, R. (2012). The controlled intravenous delivery of drugs using PEG-coated sterically stabilized nanospheres. *Advanced drug delivery reviews*, 64, 316-326.
- Kim, Y., Pourgholami, M. H., Morris, D. L., & Stenzel, M. H. (2012). Effect of cross-linking on the performance of micelles as drug delivery carriers: a cell uptake study. *Biomacromolecules*, 13(3), 814-825.
- Lavasanifar, A., Samuel, J., & Kwon, G. S. (2002). Poly (ethylene oxide)-block-poly (L-amino acid) micelles for drug delivery. *Advanced drug delivery reviews*, 54(2), 169-190.
- Letchford, K., & Burt, H. (2007). A review of the formation and classification of amphiphilic block copolymer nanoparticulate structures: micelles, nanospheres, nanocapsules and polymersomes. *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics*, 65(3), 259-269.
- Li, W., Feng, S. S., & Guo, Y. (2012). Block copolymer micelles for nanomedicine. *Nanomedicine*, 7(2), 169-172.
- Lu, J., Owen, S. C., & Shoichet, M. S. (2011). Stability of self-assembled polymeric micelles in serum. *Macromolecules*, 44(15), 6002-6008.
- Matyjaszewski, K., & Xia, J. (2001). Atom transfer radical polymerization. *Chemical reviews*, 101(9), 2921-2990.
- Matyjaszewski, K. (2003). The synthesis of functional star copolymers as an illustration of the importance of controlling polymer structures in the design of new materials. *Polymer international*, 52(10), 1559-1565.
- Nicolai, T., Colombani, O., & Chassenieux, C. (2010). Dynamic polymeric micelles versus frozen nanoparticles formed by block copolymers. *Soft Matter*, 6(14), 3111-3118.
- PATTERSO. DD. (1969). Introduction to thermodynamics of polymer solubility. *Journal of Paint Technology*, 41(536), 489.
- Pintauer, T., & Matyjaszewski, K. (2008). Atom transfer radical addition and polymerization reactions catalyzed by ppm amounts of copper complexes. *Chemical Society Reviews*, 37(6), 1087-1097.
- Rösler, A., Vandermeulen, G. W., & Klok, H. A. (2012). Advanced drug delivery devices via self-assembly of amphiphilic block copolymers. *Advanced drug delivery reviews*, 64, 270-279.
- Sáez, V., Hernández, E., Angulo, L. S., & Katime, I. (2004). Liberación controlada de fármacos. Micropartículas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 5(2), 87-101.
- Soppimath, K. S., Aminabhavi, T. M., Kulkarni, A. R., & Rudzinski, W. E. (2001). Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices. *Journal of controlled release*, 70(1), 1-20.
- Tang, W., & Matyjaszewski, K. (2006). Effect of ligand structure on activation rate constants in ATRP. *Macromolecules*, 39(15), 4953-4959.
- Van Domeselaar, G. H., Kwon, G. S., Andrew, L. C., & Wishart, D. S. (2003). Application of solid phase peptide synthesis to engineering PEO-peptide block copolymers for drug delivery. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 30(4), 323-334.
- Wang, H., Dong, J. H., QIU*, A. Y., & Gu, Z. W. (1998). Studies on properties and drug delivery systems of PTMC-b-PEG-b-PTMC block copolymers. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 35(5), 811-820.
- Yao, J., Ruan, Y., Zhai, T., Guan, J., Tang, G., Li, H., & Dai, S. (2011). ABC block copolymer as "smart" pH-responsive carrier for intracellular delivery of hydrophobic drugs. *Polymer*, 52(15), 3396-3404.