

INIFTA



CONICET

U N L P



2014 MAB5

V Encuentro Argentino de Materia Blanda

15-17 de Septiembre
La Plata, Argentina



SUPERTEC

2014 MAB5
V Encuentro Argentino de Materia Blanda

Comité Organizador

Marcelo Ceolín (INIFTA)
Omar Azzaroni (INIFTA)
Waldemar Marmisollé (INIFTA)
Diego Pallarola (INIFTA)
Alberto Albesa (INIFTA)
Gabriel Longo (INIFTA)

Comité Científico

Omar Azzaroni (INIFTA)
Marcelo Ceolín (INIFTA)
Cristina Hoppe (INTEMA)
Daniel Vega (IFISUR)
Galor Soler-Illia (CNEA)
Mariano Correa (UN Río Cuarto)
Claudio Pastorino (CNEA)
Rafael Oliveira (CIQUIBIC)

Programa del V Encuentro Argentino de Materia Blanda, 15-17 de Septiembre de 2014. INIFTA (UNLP-CONICET), La Plata			
	Lunes 15	Martes 16	Miércoles 17
9:00	Acreditación	G5: Mariano Correa (UNRC). "Desarrollo de sistemas autoensamblados inteligentes y sus aplicaciones como nano-reactores y en química verde"	F5: Agustín Picco (INIFTA) "Macromoléculas anfífilas derivadas de la polietilimina hiperramificada"
9:15			G7: Omar Azzaroni (INIFTA) Nanoporos de estado sólido modificados con ensamblados macromoleculares
9:30			
9:45	Apertura	F4: Marcelo Ceolín (INIFTA). "Laboratorio SAXS en INIFTA en el marco del programa NANOPYMES"	
10:00	F1: Diego Acevedo (UNRC) "Métodos de fabricación de materiales poliméricos y metálicos aplicados"	Café	Café
10:15	Café	PLENARIA 3: Carlos Colosqui (Stony Brook University, USA) "Partículas coloidales en interfaces; dinámica inducida por nano-estructura físico-química"	F6 Emilia Silletta (FAMAF) "Pore size, surfactant interactions and evaporation kinetics in swollen porous polymer networks determined by NMR relaxation"
10:30	G1: Miriam Strumia (UNC) "Desde macrogeles a nanogeles: síntesis, propiedades y aplicaciones"		F7 Paula Angelomé (CNEA) "Nanopartículas metálicas con formas inusuales"
10:45			G8: Galo Soler Illia (CNEA) "Herramientas de química suave y materia blanda para producir nanosistemas de arquitectura compleja"
11:00	F2: Paula Gago (UTN) "Simulaciones y experimentos con materia granular"	Mesa redonda: "Nanotecnología y Materia blanda: Actualidad y Perspectivas desde la Academia y la Industria" Moderador: Dr. Omar Azzaroni. Participantes: Dr. Roberto Salvarezza (CONICET), Dr. Gustavo Bianchi (Y-TEC), Dr. Carlos Forti (LANXESS), Ing. Daniel Lupi (FAN)	F8 Andrés de Virgiliis (INIFTA) "Simulaciones moleculares de la estructura y dinámica de diversas arquitecturas macromoleculares"
11:15	G2: Hernán Rittaco (UNS) "Interfaces fluidas: rol de sus propiedades fisicoquímicas en la estabilización de sistemas dispersos y su uso como plataforma para la producción de materiales nanoestructurados."		Conclusiones, entrega de premios. Cierre oficial
11:30			
11:45	Almuerzo	Almuerzo	
12:00			
12:15			
12:30			
12:45			
13:00			
13:15			
13:30			
13:45			
14:00			
14:15			
14:30			
14:45	PLENARIA 1: Igal Szleifer (Northwestern University, USA) "What is the pH of a soft material? Hydrogels as model systems"	G6 Cristina Hoppe (INTEMA) "Materiales funcionales avanzados basados en la organización controlada de nanopartículas inorgánicas y polímeros"	
15:00	F3 Rafael Oliveira. (UNC). "Membranas biológicas: dominios laterales y acoplamiento entre capas"	PLENARIA 4: Sergio Moya (CIC biomaGUNE, España). "From soft matter nanotechnology to nanomedicine and nanosafety."	
15:15			Posters + camaradería
15:30			
15:45	G3 Daniel Vega (IFISUR) "Geometría como fuente de defectos y defectos como fuente de geometría en sistemas auto-organizativos"	PLENARIA 5: Marcus Müller (Uni-Göttingen, Alemania) "Directed self assembly of block-copolymer materials"	
16:00			
16:15	Café		
16:30	PLENARIA 2: Gonzalo Prat-Gay (Fundación Instituto Leloir) Argentina. "Auto-ensamblado controlado de proteínas"		
16:45			
17:00			
17:15	G4 Claudio Pastorino (CNEA) "Teoría y simulación de interfaces, confinamiento y flujo en sistemas de materia blanda"		
17:30			
17:45			
18:00			
18:15			
18:30			
18:45			
19:00			

Patrocinan este evento:



Índice de Trabajos Presentados

Conferencias Invitadas (págs. 9-13)

Trabajo	Autores
Partículas Coloidales En Interfaces; Dinámica Inducida Por Nano-Estructura Físico-Química	Carlos E. Colosqui
From Soft Matter Nanotechnology To Nanomedicine And Nanosafety	Sergio Moya
Directed Self-Assembly Of Block Copolymer Materials	Marcus Müller
Auto-Ensamblado Controlado De Proteínas	Gonzalo de Prat Gay
What Is The pH Of A Soft Material? Hydrogels As Model Systems	Igal Szleifer

Conferencias (págs. 14-28)

Trabajo	Autores
Nanopartículas Metálicas Con Formas Inusuales	Paula C. Angelomé
Nanoporos De Estado Sólido Modificados Con Macromoleculares: Oportunidades Para El Desarrollo De Arquitecturas Funcionales Biomiméticas	Omar Azzaroni
Desarrollo De Sistemas Autoensamblados "Inteligentes" Y Sus Aplicaciones Como Nanoreactores Y En Química Verde	N. Mariano Correa
Simulaciones Moleculares De La Estructura Y Dinámica De Diversas Arquitecturas Macromoleculares	Andres De Virgiliis
Simulaciones Y Experimentos Con Materia Granular	Gago P. A; Madrid M. A; Pugnaroni L. A; Slobinsky D; Fernández M.E; Baldini M; Cordero J; Peralta J.P; Rosenthal G; Marruedo E.D; De Prada A;
Materiales Funcionales Avanzados Basados En La Organización Controlada De Nanopartículas Inorgánicas Y Polímeros	Cristina E. Hoppe, F. Altuna, A.B. Leonardi, J. Puig, I.A. Zucchi, Valeria Pettarin, J. Antonacci, G.F. Arenas, R.J.J. Williams
Teoría Y Simulación De Interfaces, Confinamiento Y Flujo En Sistemas De Materia Blanda	Claudio Pastorino
Macromoléculas Anfífilas Derivadas De La Polietilenimina Hiperramificada.	Agustín S. Picco, Agustín Lorenzo, Omar Azzaroni, Marcelo R. Ceolin

Trabajo	Autores
Membranas Biológicas: Dominios Laterales Y Acoplamiento Entre Capas	Julio Martín Pusterla y Rafael Gustavo Oliveira
Interfaces Fluidas: Rol De Sus Propiedades Físicoquímicas En La Estabilización De Sistemas Dispersos Y Su Uso Como Plataforma Para La Producción De Materiales Nanoestructurados.	Hernán A. Ritacco, Marcos Fernández-Leyes , Eugenio Fernandez Miconi y Claudia Dominguez
Pore Size, Surface Interactions And Evaporation Kinetics In Swollen Porous Polymer Networks Determined By NMR Relaxation	Emilia V. Silletta, Manuel I. Velasco, César G. Gómez, Miriam C. Strumia, Gustavo A. Monti. Rodolfo H. Acosta
Herramientas De Química Suave Y Materia Blanda Para Producir Nanosistemas De Arquitectura Compleja	Galo J. A. A. Soler-Illia, M. Cecilia Fuertes, Paula C. Angelomé, Alejandro Wolosiuk, Martín G. Bellino, Andrés Zelcer, Omar Azzaroni
Desde Macrogeles A Nanogeles: Síntesis, Propiedades Y Aplicaciones	Miriam C. Strumia
Geometría Como Fuente De Defectos Y Defectos Como Fuente De Geometría En Sistemas Auto-Organizativos	Daniel A. Vega, Lepoldo R. Gómez, Aldo D. Pezzutti, Nicolás A. García, Anabella Abatte
Metodos De Fabricacion De Materiales Poliméricos Y Metálicos Aplicados.	E. Yslas, R. Bellingeri, P. Cavallo, R. Coneo Rodriguez, M. Brolgia, C. Barbero, L. Mulko, C. Rivarola, D. Acevedo

Posters (desde página 29)

Trabajo	Autores
1. Simulación Computacional De Nanoreactores Blandos	Federico M. Agazzi, N. Mariano Correa y Javier Rodriguez
2. Redes Poliméricas Autorreparables Mediante Activación Remota	Facundo I. Altuna, Gustavo F. Arenas, Julián Antonacci, Valeria Pettarin, Cristina E. Hoppe y Roberto J. J. Williams
3. Polimerización Térmica De Monómeros Metacrilato Por Calentamiento Plasmónico Fotoinducido.	Silvana V. Asmussen, Gustavo F. Arenas y Claudia I. Vallo
4. Control De La Morfología De Nanopartículas De Magnetita Estabilizadas Con Dodecil Sulfato De Sodio.	Pamela Azcona, Verónica Lassalle
5. Estudio De La Dinámica De Cadenas Libres Atrapadas En Redes Modelo De PDMS	Florencia Campise, Rodolfo Acosta, Marcelo Villar, Enrique Vallés, Daniel Vega, Gustavo Monti
6. Polianilina: Mecanismo De Sensado.	Pablo Cavallo, Diego Acevedo, Cecilia Fuertes, Gallo Soler Illia, Cesar Barbero
7. Efecto Del Solvente En La Generación De Sistemas Autoensamblados	M.Lorena Cortez, Marcelo Ceolín, Omar Azzaroni, Fernando Battaglini

Trabajo	Autores
8. Estudios Reológicos De La Interfaz Agua-Aire En Presencia De Surfactante Gemini 12-2-12.	Victor E. Cuenca, R. Darío Falcone, J. J. Silber , N. Mariano Correa y Hernán Ritacco
9. Drenaje, Coarsening Y Colapso En Espumas Líquidas Formuladas Con Tensoactivos Gemini.	Claudia Domínguez y Hernán Ritacco, Ezequiel Cuenca, Mariano Correa Y Darío Falcone
10. Influencia De La Reología Superficial Y La Estructura Micelar En La Estabilidad De Espumas Líquidas Formuladas Con Tensoactivos Gemini.	Claudia Domínguez y Hernán Ritacco, Ezequiel Cuenca, Mariano Correa Y Darío Falcone
11. Líquidos Iónicos Próticos Como Aditivos: Análisis De Su Comportamiento Sobre El Equilibrio Ceto-Enol	Nicolás Donnet; Simonetto, Matías; Ma. Virginia Bravo; Adam, Claudia
12. Microreología Por Dispersión De Luz En Sistemas Coloidales	Marcos Fernández-Leyes y Hernán Ritacco
13. Microcápsulas De Polielectrolitos Sobre Interfaces Curvas Sólidas Y Fluidas. Estudios Estructurales Mediante Técnicas De Dispersión De Radiación Y Microscopía Electronica	Eugenio Fernández Miconi, Marcos Fernández Leyes, Hernán Ritacco, Marta Ruano, J-E Fernández Rubio, Ramón G. Rubio y Francisco Ortega
14. Efecto De La Geometría De Nanocanales De Estado Sólido Sobre El Estado De Carga De Un Poliácido Diprótico	Facundo Matías Gilles, Mario Tagliacuzzi, Omar Azzaroni e Igal Szleifer
15. Síntesis Y Caracterización De Bloques De Construcción Macromoleculares Para La Construcción De Films Responsivos Mediante Ensamblado Electroestático Capa-Por-Capa	Juan M. Giussi, Eliana M. Maza y Omar Azzaroni
16. Síntesis De Polielectrolitos Basados En Polianilina Y Su Ensamblado En Películas Electroactivas	Alejandra Glorio, Jimena Tuninetti, Waldemar Marmisollé, Sergio Moya, Omar Azzaroni
17. Sistemas Supramoleculares Como Alternativa Para La Degradación De Un Plaguicida	Esteban Gomez, Juana. J. Silber, N. Mariano Correa, R. Darío Falcone y Fernando Moyano
18. Evolución Morfológica De Nanopartículas De Oro Sintetizadas En Micelas Inversas Catiónicas De Tolueno/BHDC	Jorge A. Gutierrez, M. Alejandra Luna, Juana J. Silber, N. Mariano Correa, Marcelo Ceolín y R. Darío Falcone
19. La Estructura Supramolecular De La Proteína Gliadina Es Modulada Por El pH: Hacia El Entendimiento De Los Disparadores Moleculares De Patologías Relacionadas Con La Gliadina.	Herrera MG, Veuthey T, Verde A, Dodero VI
20. Ferrogeles De PVA Y Nanopartículas De Magnetita-Goma Árábica: Aplicaciones En Remediación Ambiental	Fernanda Horst, Jimena González, Vera Alvarez y Verónica Lassalle
21. Hidrogeles En Base A Copolímeros De Alginato Y N-Isopropilacrilamida Como Sistemas De Liberación De Fármacos	M. M. Soledad Lencina, Noemí A. Andreucetti y Marcelo A. Villar

Trabajo	Autores
22. Procesamiento En Fundido De Almidón De Maíz En Presencia De Diferentes Plastificantes	M. M. Soledad Lencina, Olivia V. López, Mario D. Ninago, María A. García, Andrés E. Ciolino y Marcelo A. Villar.
23. Determinación Fluorométrica De La Concentración De Agregación Crítica De Ensamblados De Polietilenimina Hiperramificada	Agustín Lorenzo, Agustín Picco
24. Límites De La Teoría De Flujos Granulares: Ruptura De La Regla De Beverloo vs. Colapso Inelástico	Marcos Andrés Madrid, José Ramón Darías y Luis Ariel Pugnali
25. Análisis De Las Interacciones Interiónicas En Líquidos Iónicos Funcionalizados. Efecto Del Solvente Molecular Sobre Los Valores De pKa	Erika Liset Mehring; Nicolás Donnet; Ma. Virginia Bravo; Adam, Claudia
26. Fotopolimerización En Sistema Tiol-Divinil Éter Por Espectroscopias Raman Y FTIR	María De La Paz Miguel y Claudia I. Vallo
27. Optimización De Producción De Bioetanol Utilizando Levaduras Inmovilizadas	L. Mulko, C. Barbero, C. Rivarola y D. Acevedo
28. Control De La Adhesión Celular Mediante Películas De Polielectrolitos Naturales Tratadas Térmicamente	Nicolás Eduardo Muzzio, Miguel Ángel Pasquale, Omar Azzaroni y Sergio Enrique Moya
29. Síntesis De Nanopartículas De Oro En Micelas Inversas Mixtas De N-Heptano/AOT:TOPO	Emmanuel Odella, Juana J. Silber, N. Mariano Correa, R. Darío Falcone, Jorge A Gutierrez
30. Estrategias De Microencapsulación De Resinas Epoxi Por Medio De Reacciones De Polimerización In Situ En Emulsión	Romina Ollier, Marcela Penoff y Vera Alvarez
31. Generación De Nanopartículas De Quitosano Mediante El Empleo De Micelas Inversas	María Soledad Orellano, Carina Porporatto, Jorge D. Anunziata, Juana J. Silber, N. Mariano Correa y R. Darío Falcone
32. Simulación De Partículas Coloidales Confinadas En Cavidades Nanoscópicas	Iván Paganini, Claudio Pastorino, Ignacio Urrutia
33. Efecto Del Protocolo De Llenado Sobre La Presión En La Base De Un Silo Durante La Descarga	Juan Pablo Peralta, Luis A. Pugnali, María Alejandra Aguirre, Jean-Christophe Geminard
34. Conductividad Iónica De Nanocanales De Estado Sólido En Sustratos Poliméricos Contruidos Con El Método De 'Tracketch'. Aproximación Experimental Y Teórica	Gonzalo Perez Mitta, Alberto Albesa y Omar Azzaroni
35. Síntesis De Bloques Bicoloidales De Glicoenzima Dirigidos Por Interacciones De Reconocimiento Molecular	E. Piccinini, D. Pallarola, O. Azzaroni y F. Battaglini

Trabajo	Autores
36. Propiedades Mecánicas De Membranas De Mielina Purificada	Julio Pusterla, Emmanuel Schneck, Leide Cavalcanti, Bruno Demé, Motomu Tanaka y Rafael Oliveira
37. Superficies Basadas En Hidrogeles De PNIPAM, Como Soporte Para El Crecimiento De Fibroblastos	Rivero R., Alustiza F., Acevedo D., Forcato D., Rodríguez N., Miras, M., Barbero C., Bosch P., Rivarola C.
38. Efecto De La Presencia De Nanorodillos De Hidroxiapatita (HA) En La Evolución Hidrodinámica Y Organización De Soluciones Acuosas De Gelatina	Sartuqui, Javier; Gravina, Noel; D'Elía, Noelia y Messina, Paula
39. Evaluación Del Uso De Plastificantes Para La Mejora Del Procesamiento Y Propiedades Del Polihidroxibutirato.	Irene Seoane, Matías Fernandez Fasce, Liliana Manfredi y Viviana Cyras
40. Configuraciones De Arcos En Sistemas Granulares	D. Slobinsky y L.A. Pugnaroni
41. Co-Precipitación De Antioxidantes De Yerba Mate Y Un Polímero Biodegradable Mediante Un Proceso Antisolvente Supercrítico	M. V. Sosa, S. Gatti, I. Paoloni y F. Mattea
42. Simulaciones De Líquidos Simples Entre Canales Blandos	Kevin Speyer y Claudio Pastorino
43. Estudio Morfológico Y Cinético Del Crecimiento De Films Delgados De Polímeros Microporosos De Coordinación (MCPs) Sobre Diferentes Sustratos	Jimena Tuninetti, Matías Rafti y Omar Azzaroni
44. Efecto De Superficies Estructuradas Sobre Sistemas Biológicos	E. Yslas, R. Bellingeri, A. Vivas, F. Alustiza, P. Bosch, C. Barbero, D. Acevedo
45. Síntesis, Caracterización Y Estudios In Vitro De Micropartículas Híbridas Para Su Posterior Aplicación En Terapia Fototérmica	E. I. Yslas, P. Vázquez, Y. Amar Marini, P. Cavallo, A. Riveros, M. Kogan, A. Neira-Carrillo, D. Acevedo

Partículas coloidales en interfaces; dinámica inducida por nano-estructura físico-química

Carlos E. Colosqui, Mechanical Engineering Department, Stony Brook University

La adsorción de nano- y micro-partículas coloidales en interfaces líquido-fluido es un fenómeno fundamental en numerosos procesos naturales e industriales. Modelos termodinámicos convencionales, para partículas idealizadas (por ej., partículas esféricas), predicen una rápida relajación exponencial al estado de equilibrio termodinámico donde el ángulo de contacto es definido por la ley de Young; la energía libre se encuentra en un mínimo global en dicho estado. Sin embargo, partículas coloidales en aplicaciones industriales y procesos naturales suelen tener una compleja estructura físico-química en sus superficies, lo que produce múltiples mínimos locales en la energía libre del sistema. Dichos mínimos de energía libre tienen importantes consecuencias en la dinámica de las partículas coloidales. Por ejemplo, la relajación hacia el estado de equilibrio se puede volver extremadamente lenta con regímenes logarítmicos o exponenciales [Colosqui, Morris, & Koplik, *Phys. Rev. Lett.* (2013)]. Así mismo, al modificar la nano-estructura superficial se puede controlar la orientación y posición de una partícula en interfaces o membranas [Razavi, Kretschmar, Koplik, & Colosqui; *J. Chem. Phys.* (2014)]. En esta charla presentaremos recientes desarrollos teóricos, simulaciones moleculares, y estudios experimentales que apuntan hacia el posible diseño de la nano-estructura superficial con el fin de inducir y controlar la dinámica de nano/micro-partículas y otros sistemas coloidales.

From Soft Matter Nanotechnology to Nanomedicine and Nanosafety.

Sergio Moya

CIC biomaGUNE, Paseo Miramón 182 C, 20009 San Sebastian, Spain

Starting from the self assembly of different elements of soft matter: polymers, biopolymers, lipid, amphiphilic molecules, alone or in combination with other materials we develop colloidal sensors, drug delivery systems and scaffolds for tissue engineering.

The Layer by Layer (LBL) technique is used to design in a hierarchical way complex colloidal particles for drug delivery and sensing.

Multiplexed bead-based arrays as sensing devices are fabricated on the basis of virus capsids and virosomes assembled on top of LbL engineered particle. Colloidal particles are coated first with polyelectrolytes and on top of the polyelectrolytes lipid layers are assembled. The viruslike particles fuse on the supported lipids layers through the natural mechanism of virus fusion on cells. Virus particles are engineered to carry specific sensing functions and will retain their specific recognition properties provided by the virus capsids and transfer this specificity to the colloidal carrier. The engineered particle will be suitable for the detection of several analytes ranging from comparatively small molecules, of the size of dioxins to larger biomolecules such as small proteins, using flow cytometry or scanning microscopy.

LBL engineered poly(lactide co glycolic) nanoparticles (PLGA NPs) are designed for drug delivery, cell labelling and manipulation. Chitosane and alginate combined with polyethilen glycol and folic acid to reduce unspecific interactions and increase NP uptake in cancer cell lines. The use of lipid layers with variable composition of zwitterionic and charged lipids for the modification of PLGA NPs allows us to control NP intracellular and direct them towards the endoplasmatic reticulum. The intracellular delivery of doxorubicin encapsulated in PLGA NPs in cancer cells is studied via flow cytometry, fluorescence lifetime imaging microscopy, confocal Raman microscopy and cell viability studies. A strategy of encapsulation of the antiTNF- α antibody on top of PLGA NPs is developed on the basis of the complexation of antiTNF- α with alginate and subsequent LBL assembly with poly(L-lysine).

PLGA NPs incorporating quantum dots, superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) are fabricated via the W/O/W double emulsion method. Magnetophoresis experiments showed that neutrophils with internalized hybrid PLGA NPs can be effectively laterally displaced towards the magnetic field.

A study of the biological fate of PLGA NPs *in vitro* and *in vivo* will be presented. Uptake and intracellular fate of engineered PLGA NPs will be studied by Confocal Raman Microscopy, Confocal Laser Scanning Microscopy, Flowcytometry, etc. The application of Flowcytometry and Raman Microscopy for study intracellular degradation will be shown. Biodistribution organ accumulation and fate of radiolabelled PLGA NPs will be studied means of Positron Emission Tomography. NPs dose per organ will be evaluated from activity curves.

Finally, the combination of biopolymer assembly on top of hard scaffolds with a controlled surface topography and chemistry is presented. Bioactivity and osseointegration of scaffolds for orthopaedic and dental implants are increased by tuning nanoscale features of the surfaces and controlling ion doping and release from the scaffold surfaces.

Directed self-assembly of block copolymer materials

Marcus Müller^(a)

(a) Institute for Theoretical Physics, Georg-August University, 37073 Göttingen, Germany

Copolymers are flexible macromolecules that are comprised of two (or more) blocks. The incompatibility between the constituents of different blocks gives rise to microphase separation on the length scale of 5 -70 nm. Much effort has been devoted to utilizing these soft materials as templates for nanostructures, e.g., for integrated circuits and memory devices, and fabricating defect-free structures or structures that differ from the thermodynamically stable morphologies in the bulk.

Computational modeling can contribute to optimizing material parameters such film thickness, interaction between copolymer blocks and substrate, geometry of confinement, and it provides fundamental insights into the physical mechanisms of directing the self-assembly, addressing both the equilibrium structure and thermodynamics and the kinetics of self-assembly. I will discuss highly coarse-grained models that allow us to access the long time and large length scales associated with self-assembly [1,2], review computational methods [2,3] to determine the free energy of self-assembled structures [4,5] and to investigate the kinetic pathways of structure formation [6]. Opportunities for directing the kinetics of self-assembly by temporal changes of thermodynamic conditions will be discussed.

[1] *Studying amphiphilic self-assembly with soft coarse-grained models*, M. Müller, J. Stat. Phys. **145** (2011), 967

[2] *Computational approaches for the dynamics of structure formation in self-assembling polymeric materials*, M. Müller and J.J. de Pablo, Annual Rev. Mater. Res. **43** (2013), 1-34

[3] *Speeding up intrinsically slow collective processes in particle simulations by concurrent coupling to a continuum description*, M. Müller and K.Ch. Daoulas, Phys. Rev. Lett. **107** (2011), 227801

[4] *Geometry-controlled interface localization-delocalization transition in block copolymers*, M. Müller, Phys. Rev. Lett. **109** (2012), 087801

[5] *Free energy of defects in ordered assemblies of block copolymer domains*, U. Nagpal, M Müller, P.F. Nealey, and J.J. de Pablo, ACS Macro Letters **1** (2012), 418

[6] *Directing the self-assembly of block copolymers into a metastable complex network phase via a deep and rapid quench*, M. Müller and D.W. Sun, Phys. Rev. Lett. **111** (2013), 267801

Auto-ensamblado controlado de proteínas

Gonzalo de Prat Gay

Fundación Instituto Leloir

Las cadenas polipeptídicas de las proteínas poseen la capacidad de adoptar estructuras tridimensionales de diferentes topologías hacia un mínimo energético, determinadas por su secuencia de aminoácidos, para ejercer sus funciones biológicas. Ciertas proteínas forman espontáneamente oligómeros o estructuras supramoleculares a partir del ordenamiento de subunidades, como requerimiento para su función. Por otro lado, existen proteínas cuyo autoensamblado ordenado puede ser inducido por modificaciones químicas o físicas, bajo condiciones controladas. Tanto los autoensamblados naturales como aquellos inducidos han sido adaptados para su uso en la industria farmacéutica, nanotecnología y ciencia de materiales. A su vez, ambos constituyen la base para el diseño de nuevos sistemas protéicos de autoensamblados, con características que van más allá de sus funciones naturales, con posibilidad de hacerlos a medida en condiciones químicas blandas. Nuestro laboratorio viene trabajando en procesos de plegamiento y oligomerización de diversas proteínas virales, y se presentarán diversos ejemplos de autoensamblados. Un modelo natural proveniente de una cápside viral, y varios otros inducidos por procesos como remoción de metales, temperatura y modificaciones de polaridad de solvente. Cada sistema forma estructuras discretas, presenta la capacidad de funcionalidad química, y constituye una variedad de plataformas para diversas aplicaciones en nanotecnología.

What is the pH of a soft material? Hydrogel as Model Systems

Igal Szleifer
Department of Biomedical Engineering
Department of Chemistry
Department of Chemical and Biological Engineering
Department of Medicine
Northwestern University
2145 Sheridan Rd.
Evanston, IL 60208

The development of synthetic materials for biorelated applications requires exquisite control of the physical and chemical environment within the materials. In biological systems, mucus represents a family of hydrogels that are responsive to the environment, in particular the pH. In this talk we will discuss pH within synthetic and biological hydrogels. We will start by properly defining the pH in the thermodynamic sense and in terms of the common use of the term. Then, we answer the question what is the pH within a hydrogel and how it relates to the conditions in which it is synthesized and stored. The physical and chemical properties of pH-responsive gels are found to depend on the coupling between acid-base equilibrium, molecular organization and physical interactions. For example, the network's degree of protonation is not only determined by chemical composition of the bath solution but also by the ability of the polymeric structure to modify the local environment. This coupling results in swelling (or shrinking) that depends on the bath pH and salt concentration. We will discuss examples of different types of hydrogels. For example in bulk systems we predict that the gel pH can be several units smaller than the bath pH depending on the salt concentration. In thin films we will discuss the gradients of protonation state and pH that results from the inhomogeneous distribution of species within the film and how this effect has implications on the effective interactions between proteins (and nanoparticles) and the film. The role of pH and ionic strength on protein adsorption and its implications to chromatography will be discussed. The theoretical predictions can be used as guidelines for the design of responsive gels in a variety of applications ranging from drug delivery systems to tissue engineering scaffolds and they provide for fundamental understanding on the non-trivial behavior of these gels. Moreover, our predictions demonstrate that the chemical state within soft materials may be dramatically different from that of the solutions in contact with them. We find that in systems where molecular organization, chemical equilibrium and physical interactions are coupled the behavior of the system is very different from the sum of the parts that form it.

Nanopartículas metálicas con formas inusuales

Paula C. Angelomé

Gerencia Química, CAC-CNEA, Av. General Paz 1499, (B1650KNA) San Martín, Buenos Aires, Argentina.

En los últimos años ha crecido el interés en estudiar, sintonizar y modificar las propiedades plasmónicas de nanopartículas (NPs) metálicas, con especial énfasis en NPs basadas en Au y Ag, que presentan plasmones superficiales localizados en el visible – NIR. Este interés ha sido guiado por las posibles aplicaciones de estas NPs en diversos campos: detección ultrasensible, fotocatalisis, tratamiento de enfermedades, etc.

Dado que la forma y el tamaño de las NPs definen la posición y la forma de la banda plasmónica, los métodos de síntesis química resultan una alternativa sencilla para modificar las propiedades ópticas de las NPs.

En este trabajo se presentan dos alternativas para obtener NPs metálicas con formas inusuales que, a su vez, presentan propiedades plasmónicas interesantes.

En primer lugar, se mostrará la síntesis de partículas de Au altamente anisotrópicas y monocristalinas, obtenidas en solución utilizando cloruro de cetiltrimetilamonio para inducir su formación en un paso y sin utilizar semillas (1). La posición de la banda plasmónica de las partículas pudo modularse entre los 600 y 1400 nm, modificando la temperatura de la reacción y/o las concentraciones de los reactivos. Este cambio en las propiedades ópticas está directamente relacionado con cambios en la morfología de las partículas, que se estudió mediante técnicas de microscopía electrónica tradicional y avanzada (tomografía, HAADF-STEM). Posteriormente, las NPs se recubrieron con cantidades variables de Ag, SiO₂ o Ag/SiO₂, para dar lugar a partículas núcleo-corteza con nuevas propiedades ópticas y químicas.

En segundo lugar, se presentarán resultados sobre la síntesis de NPs metálicas recubiertas con films delgados de óxidos mesoporosos y su posterior crecimiento a través de los poros (2). En este caso, las partículas obtenidas poseen una forma final que depende de la forma y tamaño de la partícula inicial, del material mesoporoso que las recubre y de las condiciones de reacción. Estos materiales combinan las propiedades plasmónicas de las NPs con la capacidad de filtrado de los materiales mesoporosos, por lo que pueden utilizarse como sensores selectivos (3, 4).

Referencias

- (1) P. C. Angelomé *et al.*, *Chemistry of Materials*, **2012**, *24*, 1393.
- (2) P. C. Angelomé *et al.*, *Nanoscale*, **2012**, *4*, 931.
- (3) P. C. Angelomé y L. M. Liz-Marzán, *Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, *114*, 18379.
- (4) V. López-Puente *et al.*, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2013**, *4*, 2715–2720

Nanoporos de Estado Sólido Modificados con Macromoleculares: Oportunidades para el Desarrollo de Arquitecturas Funcionales Biomiméticas

Omar Azzaroni

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, CONICET, CC 16, Suc. 4, (1900) La Plata, Argentina.

El diseño racional de plataformas que permitan el transporte selectivo de especies iónicas ha recibido una considerable atención durante los últimos años. Este interés se ha originado debido a la amplia variedad de aplicaciones tecnológicas basadas en fenómenos de transporte que ocurren en entornos confinados, e.g.: ultrafiltración. La generación de interfaces que discriminen el transporte de especies catiónicas y aniónicas es un mecanismo intrínseco de la naturaleza que es comúnmente utilizado para generar permeabilidades diferenciales. Claros ejemplos de esto son los canales iónicos presentes en las membranas biológicas. Sin embargo, en el caso de materiales sintéticos, manipular la química y la topología en la nanoescala no es una tarea trivial, y como tal representa un continuo desafío en la siempre dinámica área de ciencia de materiales.

En esta presentación discutiremos diferentes rutas para manipular y controlar el transporte de diferentes especies químicas a través del ensamblado de estructuras macromoleculares “activas” ó “inteligentes” en geometrías nanoconfinadas. Dentro del marco de discusión propuesto se describirá el uso de membranas microporosas de silicio y nanoporos de estado como estructuras sobre las cuales se pueden crear canales nanoscópicos con propiedades de transporte “hechas a medida”.

Desarrollo de sistemas autoensamblados "inteligentes" y sus aplicaciones como nanoreactores y en química verde

N. Mariano Correa

Departamento de Química. UNRC. Agencia postal # 3. (X5804ALH) Río Cuarto, Córdoba).
Email: mcorrea@exa.unrc.edu.ar

Las soluciones designadas como ***soluciones organizadas o autoensambladas*** son un campo importante y promisorio en el progreso de varias ramas de la ciencia moderna y la tecnología: industria de los colorantes, detergentes y cosméticos, extracción líquido-líquido, electrosíntesis orgánica, catálisis, polimerización, almacenamiento de energía fotoquímica, formulación y encapsulado de medicamentos, biodegradación, hidrólisis enzimática, sustitutos de la sangre, simulación de membranas biológicas y química analítica. Dentro de este tipo de soluciones se pueden encontrar a las micelas inversas y las vesículas o liposomas. Las micelas inversas son agregados que se obtienen cuando se disuelve una molécula de surfactante en un solvente orgánico de baja polaridad. Su estructura es tal que la cola hidrocarbonada del surfactante se extiende hacia la solución orgánica no polar mientras que, el grupo cabeza polar del mismo, constituye el corazón polar del agregado. En el interior de este sistema se puede solubilizar cantidades apreciables de agua u otros solventes polares. La investigación en este tipo de sistemas es atractiva ya que, son sistemas importantes para la industria y producen una organización molecular similar a los huecos acuosos de los bioagregados (biomembranas, mitocondrias, etc.). Por lo tanto estos sistemas son de gran actualidad dentro de la *nanobiotecnología* y ofrecen un medio peculiar de reacción, un tipo de *nanoreactor* que muestra en muchos casos importantes efectos catalíticos.

Estos ***sistemas autoensamblados*** presentan una interfaz que ofrecen un medio peculiar y único para que ocurran diferentes procesos. Es por este motivo, que es de fundamental importancia conocer las propiedades fisicoquímicas que otorgan a dicha interfaz sus diferentes funcionalidades. Desde hace ya varios años nuestro grupo de trabajo se encuentra abocado al desarrollo de métodos que optimicen la detección de interacciones moleculares entre diferentes moléculas pruebas y los distintos medios donde se encuentren. De esta manera pretendemos comprender los factores que determinan la solubilización o ubicación en diferentes sitios en los distintos medios, determinando así cuan "***inteligente***" es cada medio organizado para reconocer un soluto.

Es importante destacar que para aplicar estos sistemas dentro de los conceptos de la química sustentable se requiere explorar el uso de solventes externos no agresivos al ambiente como CO₂ supercrítico, líquidos iónicos (LIs) o solventes orgánicos no polares no tóxicos. Cada cambio realizado genera un sistema organizado nuevo cuyas propiedades: tales como tamaño, micropolaridad, viscosidad, solubilización de reactivos, son muy diferentes a las ya conocidas y tienen fundamental importancia en la interacción entre los agregados.

Simulaciones moleculares de la estructura y dinámica de diversas arquitecturas macromoleculares

Andres De Virgiliis (a)

(a) Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, CONICET, CC 16, Suc. 4, (1900) La Plata, Argentina.

Presentaremos algunos estudios recientes por simulaciones moleculares de modelos genéricos aplicados a sistemas poliméricos en diferentes situaciones.

En un caso se trata de un modelo computacional sencillo para polirotaxanos, formado por un polímero lineal al cual se le enhebran anillos compuestos por seis átomos, los cuales pueden deslizarse a lo largo de la cadena. Para el caso de solvente *atérmico* se observa una transición similar a la *transición del punto theta* en cadenas simples, dado que los anillos comienzan también a adquirir una estructura ordenada, lo que hace que la cadena no se transforme en un glóbulo sino que presente partes *cuasi-cristalinas* (con anillos) junto con partes *libres* (sin anillos).

Otro sistema estudiado ha sido el de una cadena lineal en un tubo cilíndrico con paredes corrugadas. En este caso la dinámica bajo confinamiento presenta propiedades de escala interesantes, debido a la rugosidad a escala atómica de la superficie. Nos enfocamos en el comportamiento de la difusión axial con la longitud de la molécula.

Por último presentamos el caso de películas delgadas de polímeros lineales soportados sobre sustratos lisos y rugosos. Se analiza el efecto de ambas interfaces sobre la dinámica de los monómeros, en función del potencial atractivo ejercido por el sustrato y de su rugosidad geométrica.

Simulaciones y experimentos con materia granular

Gago P. A; Madrid M. A; Pugnaroni L. A; Slobinsky D; Fernández M.E; (a,b)
Baldini M; Cordero J; Peralta J.P; Rosenthal G; Marruedo E.D; de Prada A; (a)

(a) Grupo de Materiales Granulares, Dpto. Ing. Mecánica (UTN-FRLP)
(b) CONICET

Un material o medio granular se define como un conjunto numeroso de partículas macroscópicas (granos) que interactúan entre sí de forma disipativa. Dada la complejidad de las interacciones entre granos estos sistemas muestran fenómenos muy diversos, propios de la física de materia blanda y sistemas complejos.



En esta presentación se discutirán algunos de los problemas que se estudian en el Grupo de Materiales Granulares (GMG) de la Universidad Tecnológica Nacional (UTN), ya sea mediante experimentos o simulación numérica.

Entre los fenómenos que presentaremos se encuentran:

- Descarga de silos, estudiando las presiones desarrolladas sobre el silo por el material durante la descarga, dependencia de los caudales de descarga con las características del material y el colapso inelástico, probabilidad de atascamiento en constricciones (relacionado con materia activa y evacuación peatonal).
- Estados estacionarios de empaquetamientos granulares, implementando diferentes métodos de generación mediante la aplicación de pulsos mecánicos, orientado a la caracterización de variables macroscópicas y la contrastación de la mecánica estadística granular propuesta por Edwards.
- Atenuación de vibraciones con materia granular.

Materiales Funcionales Avanzados Basados en la Organización Controlada de Nanopartículas Inorgánicas y Polímeros

Cristina E. Hoppe,^(a) F. Altuna,^(a) A. B. Leonardi,^(a) J. Puig,^(a) I.A. Zucchi,^(a) Valeria Pettarin,^(a) J. Antonacci,^(b) G. F. Arenas,^(b) R. J. J. Williams^(b)

(a) División Polímeros Nanoestructurados, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, INTEMA (UNMdP-CONICET), J. B. Justo 4302, B7608FDQ, Mar del Plata, Argentina.

(b) Laboratorio Laser, Depto. de Física, Facultad de Ingeniería, UNMdP, J. B. Justo 4302, B7608FDQ, Mar del Plata, Argentina.

La utilización de nuevas estrategias para la dispersión, ensamblado y organización de nanopartículas (NPs) inorgánicas y polímeros resulta fundamental en la generación de materiales avanzados con nuevas funcionalidades. Actualmente se sabe que este tipo de sistemas presenta un comportamiento que va más allá de lo que podría esperarse de la suma de las propiedades de cada uno de sus componentes. Esto se debe a la importancia que tienen la morfología de su estructura, a escala nano- y microscópica, y el rol que juega la interacción y sinergia entre NPs y matriz polimérica. Este tipo de sinergia es la base de ciertas funcionalidades especiales, como la actuación remota y la autorreparabilidad inducida por estímulos externos (campo eléctrico, magnético, luz, etc.). En esta presentación se describirán algunos ejemplos en los que la dispersión y organización de NPs inorgánicas (óxidos y metales nobles) en una matriz polimérica tienen como objetivo lograr la actuación remota de materiales con propiedades de memoria de forma y/o autorreparabilidad. Se discutirán los fenómenos físicos responsables de esta activación (hipertermia y fototermia) y las diferentes estrategias utilizadas para la dispersión de las NPs en la matriz. Se comentarán posibles aplicaciones de los materiales obtenidos.

Teoría y simulación de interfaces, confinamiento y flujo en sistemas de materia blanda

Claudio Pastorino (a)

(a) Departamento de Física de la Materia Condensada, Centro Atómico Constituyentes CNEA/CONICET. Av. Gral. Paz 1499, 1650 San Martín.

Se darán algunos detalles de las diferentes líneas de investigación que estamos desarrollando en el grupo, con teoría y simulación computacional con modelos de grano grueso. Con énfasis en la comprensión de interfaces de sistemas de materia blanda en equilibrio y bajo la acción de flujos. Se estudian sistemas poliméricos, coloidales y membranas lipídicas. Por un lado, estudiamos cepillos poliméricos entendidos como prototipos de sustratos blandos y en escalas afines al campo de la Microfluídica. Se analizarán las propiedades de estos en función del líquido en flujo (simple o polimérico) y de las características del cepillo. Se agregó últimamente, el estudio de polímeros semi-flexibles, pensándolos como modelos de superficies super-hidrofóbicas. Comenzamos a estudiar también moléculas anulares enhebradas en polímeros bajo tensión. El sistema sirve para el estudio básico de fuerzas inducidas por fluctuación, entre los anillos y para entender propiedades de materiales del tipo *slide-ring*.

En sistemas coloidales estudiamos los efectos del confinamiento de unos pocos coloides en cavidades nanoscópicas. Esto tiene relevancia en para nano-rattles, nano-partículas huecas o *yolk-shell*. Estos sistemas son relevantes en aplicaciones de administración controlada de medicamentos, entre otros. Se utiliza el modelo de esferas rígidas, con el cuál se obtuvieron resultados analíticos y simulaciones a temperatura constante, con termostatos de paredes térmicas. Se obtuvieron la energía libre y las distintas morfologías estáticas o dinámicas de estos sistemas con partículas confinadas en un número de dos a seis, para un amplio rango de densidades número.

Macromoléculas Anfílicas derivadas de la Polietilenimina Hiperramificada.

Agustín S. Picco, Agustín Lorenzo, Omar Azzaroni, Marcelo R. Ceolin

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, CONICET, CC 16, Suc. 4, (1900) La Plata, Argentina. apicco@inifta.unlp.edu.ar

La búsqueda de bloques de construcción inteligentes con propiedades definidas es una de los temas centrales dentro de la investigación en materia blanda.¹ Entre otros, diversos bloques anfílicos poseen la capacidad de adoptar diversas conformaciones estructurales simplemente mediante el manejo de sus variables termodinámicas.

Diversas estructuras dendriméricas con estructuras núcleo-coraza (core-shell) han demostrado ser bloques de construcción atractivos en diseño de materiales supramoleculares fácilmente manipulables y con propiedades micelares.² Trabajos pioneros de los grupos de Percec y Meijer,³ han sentado los pilares para el diseño de una miríada de ensamblados superestructurados a partir de dendrones y dendrímeros específicamente diseñados. A pesar de los prometedores resultados obtenidos con dendrímeros, la síntesis de estos insume grandes cantidades de tiempo y es económicamente desfavorable, lo que limita su uso a escalas de laboratorio. En este contexto, la utilización de poliméricos hiperramificados anfílicos (estructuras dendriméricas no perfectas, de menor coste) ha emergido como alternativa en la formación de micelas unimoleculares⁴ y ensamblados supramoleculares con estructuras bien definidas.⁵

En este trabajo se discutirán las características estructurales de macromoléculas anfílicas derivadas de la polietilenimina hiperramificada y distintos ácidos carboxílicos de cadena larga (HPEI-C_n) en distintos estados de agregación (polvo, suspensión, interfase aire-agua), así como también la interacción de las mismas con diferentes entidades (nanopartículas, moléculas prueba e iones metálicos), dentro de un enfoque multi-técnica.

¹ (a) Stupp, S. I.; LeBonheur, V.; Walker, K.; Li, L. S.; Huggins, K. E.; Keser, M.; Amstutz, A.; *Science* **1997**, *276*, 384.; (b) Lehn, J. M.; *Science* **2002**, *295*, 2400. ; (c) Dai, S.; Ravi, P.; Tam, K. C.; *Soft Matter* **2009**, *5*, 2513.

² (a) Tomalia, D. A.; *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 294.; (b) Grayson, S. M.; Frechet, J. M. J.; *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819.

³ (a) Rosen, B. M.; Wilson, C. J.; Wilson, D. A.; Peterca, M.; Imam, M. R.; Percec, V.; *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6275.; (b) Schenning, A. P. H. J.; Elissen-Roman, C.; Weener, J. W.; Baars, M. W. P. L.; van der Gaast, S. J.; Meijer, E. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8199.

⁴ (a) Jones, M. C.; Leroux, J. C.; *Soft Matter* **2010**, *6*, 5850; (b) Satoh, T.; *Soft Matter* **2009**, *5*, 1972.

⁵ a) Ornatska, M.; Peleshanko, S.; Genson, K. L.; Rybak, B.; Bergman, K. N.; Tsukruk, V. V.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9675; b) Ornatska, M.; Bergman, K. N.; Rybak, B.; Peleshanko, S.; Tsukruk, V. V.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5246.

Membranas biológicas: dominios laterales y acoplamiento entre capas

Julio Martín Pusterla (a) y Rafael Gustavo Oliveira (a)

(a) Departamento de Química Biológica-CIQUIBIC (CONICET), Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Haya de la Torre y Medina Allende, Ciudad Universitaria X5000HUA, Córdoba, Argentina.

Las membranas biológicas son estructuras con un grosor en el orden de unos pocos nanómetros. Los modelos para su estudio incluyen monocapas, bicapas y multicapas moleculares. En monocapas de Langmuir en interfase aire/agua podemos visualizar por microscopia de fluorescencia y de ángulo de Brewster la presencia de coexistencia de fases con dominios segregados lateralmente y de naturaleza fluida. En los distintos dominios estudiamos localmente el grosor (obtenidos por medidas de reflectividad y de índice de refracción) y su composición, determinando la tensión de línea y la repulsión dipolar entre dominios, (entre otras variables macroscópicas) en función del empaquetamiento molecular. Según la teoría en uso, la competencia entre tensión de línea y repulsión dipolar debería permitir estimar el radio de equilibrio. En este trabajo mostramos que dicho modelo solo funciona en las cercanías del punto de mezcla; por fuera de ese rango las predicciones dan valores excesivamente grandes que no corresponden a los valores observados (10^{-4} m).

En multicapas y de acuerdo a las condiciones podemos estudiar el acoplamiento entre sucesivas capas utilizando técnicas de dispersión y difracción de rayos-x y de neutrones. Esto nos permite medir grosores en el orden de los nanómetros (relacionables a los obtenidos en monocapas), longitudes de correlación, perfiles de densidad electrónica y propiedades mecánicas de las membranas, como compresibilidad y rigidez flexional.

Los parámetros obtenidos, tanto en monocapas como en multicapas nos permiten definir y caracterizar los estados de fases presentes en ambos sistemas experimentales. Esto nos permite establecer comparaciones entre monocapas y multicapas en diferentes condiciones ambientales. Nuestro objetivo final es el de construir un diagrama de fases para la membrana biológica utilizando información complementaria obtenida de los diferentes sistemas experimentales.

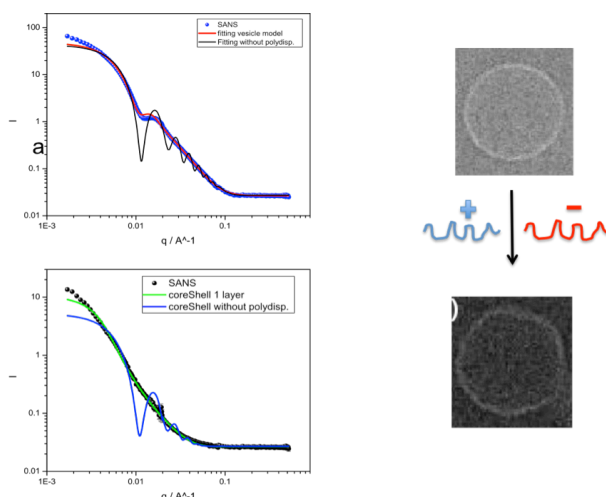
Interfaces Fluidas: Rol de sus Propiedades Fisicoquímicas en la estabilización de sistemas dispersos y su uso como plataforma para la producción de Materiales Nanoestructurados.

Hernán A. Ritacco (a), Marcos Fernández-Leyes (a), Eugenio Fernandez Miconi (a) y Claudia Dominguez (b).

(a) Instituto de Física del Sur (IFISUR), Universidad Nacional del Sur, CONICET, Av. Alem 1253 (8000) Bahía Blanca, Argentina.

(b) Depto. de Física, Universidad Nacional del Sur, CONICET, Av. Alem 1253 (8000) Bahía Blanca, Argentina.

Nuestro grupo, el **Laboratorio de Materia Condensada Blanda**, es de muy reciente formación; se creó en el año 2011 con la radicación, en Bahía Blanca, de un Investigador Argentino en el extranjero. La línea central de investigación del grupo es la *Física de Sistemas Dispersos y Nanomateriales*, en particular el desarrollo de nuevos materiales aprovechando la tendencia natural de los sistemas coloidales (incluyendo nano y micro partículas, polímeros y polielectrolitos) a adsorber y auto-organizarse en estructuras bidimensionales sobre las interfaces fluidas de burbujas, vesículas y gotas. Esto implica no solo el estudio de los materiales producidos, sino también de las interfaces fluidas sobre las cuales los construimos; como ser burbujas y espumas líquidas, micelas, liposomas, etc. El enfoque es desde la física fundamental, no solo buscamos



nuevos materiales útiles, sino que intentamos comprender la física subyacente al comportamiento de los sistemas empleados. En esta charla contaremos brevemente la historia del grupo y mostraremos algunos resultados referidos a nuestras líneas de investigación, en particular referidos a la **física de burbujas y espumas líquidas** y también a la producción de **microcápsulas** sobre interfaces de liposomas. Hablaremos de las técnicas, algunas desarrolladas en nuestro laboratorio, que usamos para caracterizar nuestros sistemas, haciendo énfasis en dos de ellas: Microreología y Birrefringencia Eléctrica.

Figura. 1: a) Resultados de Dispersión de Neutrones a Bajos Ángulos sobre nano-cápsulas construidas usando la técnica LbL sobre liposomas. b) Imágenes de Cryo-Tem de la vesícula y de la cápsula.

PORE SIZE, SURFACE INTERACTIONS AND EVAPORATION KINETICS IN SWOLLEN POROUS POLYMER NETWORKS DETERMINED BY NMR RELAXATION.

Emilia V. Silletta¹, Manuel I. Velasco¹, César G. Gómez², Miriam C. Strumia², Gustavo A. Monti¹, Rodolfo H. Acosta¹

1 FaMAF-Universidad Nacional de Córdoba and IFEG-CONICET, 50000 Córdoba, Argentina.

2 Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, (IMBIV-CONICET) Universidad Nacional de Córdoba, Haya de la Torre y Medina Allende, Edificio de Ciencias II - Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina

Polymer porous matrices are widely used in several areas such as catalysis, enzyme immobilization, HPLC, adsorbents or drug controlled release. These polymers have pores in its structure both in the dry and swollen state. Although it is well known that the structures and properties greatly differ between these two states, only few analytical methods provide information about the swollen state, even though most of the applications involve the matrices in this situation and in nearly every case its performance is a sensitive function of the distribution of internal pore size. Nuclear Magnetic Resonance is a suitable tool for the study of the molecular dynamics of different liquids spatially confined in macro, meso and nanopores through changes in relaxation times.

In this work, we describe the study of the pore structure of the macroporous polymer of ethylene glycol dimethacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate [poly(EGDMA-co- HEMA)] in the dry and in the swollen state by measuring relaxation times of liquids contained in the polymer network [1, 2]. This information allows the characterization of the matrices in terms of pore distribution, water uptake, and swelling. The behaviour of polar liquids during evaporation and deswelling dynamics is monitored and described. An internal migration of water from the swollen polymer mesh into expanding pores takes place. With this procedure, it is possible to obtain information about the microscopic morphology behaviour of the matrix during evaporation and deswelling. Additionally, the pore diameter can be determined by measuring diffusion which is encoded through magnetic field distortions that arise due to heterogeneities in the magnetic field, which are produced by changes in magnetic susceptibilities in going from the pore wall to the pore void (DDIF - Decay due to Diffusion in Internal Field) [3]. Comparison of the relaxation times present in different pore sizes provides information on surface interaction [4], in particular the influence of hydrogen bond between water and hydroxyl groups as a function of the amount of crosslinker is determined.

References

1. Gomez, C.G., G. Pastrana, D. Serrano, E. Zuzek, M.A. Villar, and M.C. Strumia, *Macroporous poly(EGDMA-co-HEMA) networks: Morphological characterization from their behaviour in the swelling process*. *Polymer*, 2012. **53**(14): p. 2949-2955.
2. Silletta, E.V., M.I. Velasco, C.G. Gomez, R.H. Acosta, M.C. Strumia, and G.A. Monti, *Evaporation kinetics in swollen porous polymeric networks*. *Langmuir*, 2014. **30**(14): p. 4129-36.
3. Song, Y.Q., S. Ryu, and P.N. Sen, *Determining multiple length scales in rocks*. *Nature*, 2000. **406**(6792): p. 178-181.
4. Mitchell, J., L.M. Broche, T.C. Chandrasekera, D.J. Lurie, and L.F. Gladden, *Exploring Surface Interactions in Catalysts Using Low-Field Nuclear Magnetic Resonance*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. **117**(34): p. 17699-17706.

Herramientas de química suave y materia blanda para producir nanosistemas de arquitectura compleja

Galo J. A. A. Soler-Illia,^a M. Cecilia Fuertes,^a Paula C. Angelomé,^a Alejandro Wolosiuk,^a Martín G. Bellino,^a Andrés Zelcer,^a Omar Azzaroni^b

(a) Gerencia Química, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), (b) INIFTA, UNLP

Los materiales mesoporosos (MM) han concitado gran atención en los últimos años, debido a su elevada área superficial, tamaño de poro controlado (2-50 nm) y superficies modulables. Hoy en día se puede obtener una amplia paleta de óxidos, metales, fosfatos, carbón y polímeros mesoporosos con propiedades ajustables de acuerdo al tamaño de poro y su funcionalidad superficial. Este tipo de materiales tiene aplicaciones potenciales en diversos campos: tamizado y sorción de moléculas, catálisis heterogénea, electrodos, materiales ópticos, etc. Pero además de esto, los MM proveen la posibilidad de generar complejas arquitecturas espaciales, en los que diferentes funciones orgánicas, inorgánicas o bioactivas pueden coexistir y ocupar diferentes regiones del espacio, o dominios funcionales.

En nuestro laboratorio hemos desarrollado una serie de técnicas para construir de manera controlada estas arquitecturas multiescala, basadas en el control de diferentes bloques de construcción (nanoespecies obtenidas por sol-gel, tensioactivos, polímeros), y en procesos fisicoquímicos que tienen lugar en las superficies o en el interior del poro (efecto estérico, hidrofiliidad-fobicidad, carga superficial, grado de polimerización, separación de fases, reactividad local)...

En este trabajo, presentaremos una revisión de las técnicas para obtener xerogeles, nanopartículas o films delgados con porosidad multiescala, utilizando diferentes moldes o procesos de separación controlada de fases, y cómo utilizar de manera controlada reacciones superficiales para agregar grupos funcionales moleculares, poliméricos, bioactivos o nanoestructurados, para obtener materiales con aplicaciones en catálisis, sensado o filtración selectiva.

Referencias:

- G. J. A. A. Soler-Illia et al. Chem. Rev., 2002, 102, 4093-4138
- G. J. A. A. Soler-Illia, P. Innocenzi, Chem. Eur. J., 2006, 12, 4478-4494
- G. J. A. A. Soler-Illia, O. Azzaroni, Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 1107-1150.
- G. J. A. A. Soler-Illia et al., J. Sol-Gel Sci. Technol., 2011, 57, 299-312
- G. J. A. A. Soler-Illia et al., Nanoscale, 2012, 4, 2549 - 2566.

Desde Macrogeles a Nanogeles: síntesis, propiedades y aplicaciones

Miriam C. Strumia

Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal (IMBIV-CONICET), Ciudad Universitaria. Córdoba. Z.C.: X5000HUA. Argentina. Teléfono: +54351-5353867 int. 53342

Desde hace varios años, nuestro grupo de investigación está trabajando en la síntesis, caracterización y potenciales aplicaciones de materiales poliméricos. Una clase especial de esos materiales han sido los hidrogeles. En este caso en particular, hemos focalizado nuestro objetivo de estudio al conocimiento y manejo de su relación estructura/propiedad.

Para cumplir con dicho objetivo, se han investigado diferentes variables, como estructura química de los monómeros usados; densidad de entrecruzamiento; elección de la metodología de polimerización para la formación del retículo polimérico y forma final del producto (discos, partículas, barras, etc.). Esto nos permitió obtener productos aptos para su uso como transportadores de drogas en liberación controlada, actuadores químicos, dosímetros, entre otros.(1-4)

En estos últimos años, con el surgimiento de la nanociencia, hemos introducido metodologías de trabajo para la obtención de nanogeles y específicamente, de nanogeles “inteligentes” que puedan dar una respuesta determinada frente a la acción de un estímulo externo, como un cambio de pH, temperatura o un campo magnético. A su vez, también comenzamos con el uso de monómeros de tamaño nanométrico, como son los dendrímeros y dendrones, que además de aportar una estructura química hiperramificada e hiperfuncionalizada, puedan introducir “efecto dendrítico” en los geles sintetizados.(5-7)

Referencias bibliográficas

- 1-Cuggino, J.C.; Strumia, M.C., Alvarez Igarzabal C.I., *React. and Funct. Polym.*, 71 (4) (2011) 440
- 2-Cuggino, J.C.; Charles, G; Gatti, G.; Strumia, M.C. y Alvarez Igarzabal C.I., *J Biomed Mater Res Part A* (2013), 101, 12, 3372
- 3-Romero M., Arrua D., Alvaarez C., Hilder E. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 188, (2013), 176-184
- 4-Valladares G. Tesis Doctoral. Univ. Nac. de Córdoba. (2014)
- 5-Cuggino, J.C.; Alvarez Igarzabal C.I.; Strumia, M.C., Welker, P.; Licha, K.; Steinhilber, D.; Mutihac, R.C. y Calderón, M. *Soft Matter*, 7 (2011) 11259;
- 6-Aldana A, Toselli R., Strumia M., Martinelli M. *Journal Materials Chemistry*, 22, (2012) 22670- 22677.
- 7-Paez J., Martinelli M., Brunetti V., Strumia M. *Polymers*, 4 (1), (2012), 355-395. Review

Geometría como fuente de defectos y defectos como fuente de geometría en sistemas auto-organizativos

Daniel A. Vega, Lepoldo R. Gómez, Aldo D. Pezzutti, Nicolás A. García,
Anabella Abatte

Instituto de Física del Sur, Universidad Nacional del Sur, CONICET, Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, Argentina.

Una gran diversidad de sistemas físicos y biológicos están constituidos por unidades empaquetadas en arreglos donde la geometría juega un rol relevante. Por ejemplo, sistemas curvos con orden cristalino o líquido cristalino pueden encontrarse en virus, radiolarias, diatomeas, ojos de insectos, nanotubos, grafeno o arreglos coloidales, entre otros.

En general, debido al efecto de la curvatura, el orden cristalino se frustra y los defectos de empaquetamiento aparecen de manera natural, formando parte del estado de mínima energía del sistema [1-5]. En arreglos texturados forzados a residir sobre sustratos curvos los defectos son generados por el campo de curvatura con el objeto de apantallar la frustración generada por la geometría. Por otro lado, en sistemas tales como grafeno, membranas texturadas o cápsides virales, los defectos pueden generar perturbaciones geométricas con el objeto de apantallar los campos de tensión-deformación generados por los mismos.

En esta charla se discutirán los aspectos generales del acoplamiento entre orden y curvatura en sistemas cristalinos y líquido cristalinos y se presentaran resultados experimentales obtenidos mediante copolímeros bloque auto-ensamblantes y resultados teóricos de campo medio.

Referencias

- 1- W. T. M. Irvine et al., "Frustrated Nematic Order in Spherical Geometries ", *Nature*, 468, 947, 2010.
- 2- D. A. Vega et al., "Coupling between mean curvature and textures in block copolymer thin films deposited on curved substrates" *Soft Matter*, 9, 9385, 2013.
- 3- N. A. García et al., "Crystallization dynamics on curved surfaces" *Phys. Rev. E*, 88, 012306, 2013.
- 4- L. R. Gómez and D. A. Vega, "Amorphous precursors of crystallization during spinodal decomposition", *Phys. Rev. E*, 83, 021501, 2011.
- 5- F. C. Keber et al., "Topology and dynamics of active nematic vesicles" *Science*, 345, 1135 2014.

METODOS DE FABRICACION DE MATERIALES POLIMÉRICOS Y METÁLICOS APLICADOS.

E. Yslas (a), R. Bellingeri (b), P. Cavallo (c,d), R. Coneo Rodriguez (c), M. Broglia, C. Barbero (c), L. Mulko (c), C. Rivarola (c) D. Acevedo (c,d),

- (a) Depto. de Biología Molecular, Facultad CEF-Q y N. Universidad Nacional de Río Cuarto.
(b) Departamento de Anatomía – Facultad de Agronomía y Veterinaria. UNRC.
(c) Departamento de Química, Facultad CEF-Q y N. Universidad Nacional de Río Cuarto.
(d) Departamento de Tec. Química, Facultad Ing. Universidad Nacional de Río Cuarto.

En el área de materiales las características de la superficie permiten el empleo de estos en diferentes aplicaciones tecnológicas. En este sentido, modificar las propiedades de éstas permite ampliar el rango de aplicaciones.[1] En este trabajo se plantean dos métodos de modificación de superficies aplicando laser pulsado. Se presenta el estudio y la metodología para realizar transferencia (DLT), tanto de polímeros como de metales, utilizando pulsos laser sobre distintos sustratos, conductores y no conductores.[2] El método de transferencia propuesto muestra que es una técnica sencilla que permite transferir oro, platino, polianilina y polianilina modificadas e inclusive producir multicapas de polímeros. Las superficies modificadas fueron caracterizadas mediante espectroscopias y microscopias. Las propiedades electroquímicas y de catálisis de los metales se mantuvieron después de la transferencia. También se presenta la técnica de ablación laser por interferencia directa (DLIP), la cual aplicada a distintas superficies poliméricas permite la estructuración de estas superficies. Se muestra que la técnica de estructuración genera superficies aptas para permitir un crecimiento celular o bacteriano ordenado.

Por otro lado se muestra la síntesis y aplicación de matrices de hidrogeles para ser utilizados como soporte biocatalítico para la producción de bioetanol. Es por esto que se muestra el comportamiento de levaduras inmovilizadas en matrices poliméricas, logrando su reutilización, mayor estabilización y minimizando el riesgo por contaminación microbiano. Al mismo tiempo se intenta que los niveles de rentabilidad del proceso de producción de bioetanol se vean incrementados, respecto al proceso convencional.

Referencias:

- [1] M. Molina, C. Rivarola, M. Broglia, D. Acevedo, C. Barbero, *Soft Matter*, 8, 307-310, 2012.
[2] P. Cavallo, R. Coneo Rodriguez, M. Broglia, D.F. Acevedo, C. Barbero. *Electrochimica Acta* 116, 194– 202, 2014.
[3] M. Kandyła, C. Pandis, S. Chatzandroulis, P. Pissis, I. Zergioti. *Appl Phys A*, 110, 623-628, 2013.

Simulación Computacional de Nanoreactores Blandos

Federico M. Agazzi (a), N. Mariano Correa (a) y Javier Rodriguez (b,c)

(a) Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto, Agencia Postal 3, C.P. X5804BYA Río Cuarto, Argentina.

(b) Departamento de Física de la Materia Condensada, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avenida Libertador 8250, 1429 Buenos Aires, Argentina

(c) ECyT, UNSAM, Martín de Irigoyen 3100, 1650 San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina

En los últimos años se ha acrecentado el interés por el diseño de sistemas que funcionen como nanoreactores para la síntesis de nanopartículas. Un sistema modelo lo constituyen las Micelas Inversas (MIs), que ofrecen diferentes entornos: el corazón polar, la interfaz de surfactantes y la fase no-polar externa. Las propiedades de dichos entornos en MIs catiónicas han sido escasamente investigadas desde un punto de vista molecular. Así, en este trabajo se llevaron a cabo simulaciones computacionales con Dinámica Molecular (DM), para investigar diversas propiedades de MIs conformadas por el surfactante catiónico cloruro de bencil-n-hexadecildimetilamonio (BHDC).

Los objetivos de este trabajo fueron: (i) determinar propiedades estructurales y dinámicas de MIs de agua/BHDC en benceno, a dos relaciones molares $W_0 = \text{Agua/BHDC}$ ($W_0=5$ y $W_0=10$), y (ii) determinar perfiles de energía libre para la coalescencia entre MIs con dos composiciones diferentes de la fase externa ($X_{\text{Hp}}=0,00$ y $X_{\text{Hp}}=0,30$).

Las MIs en benceno presentaron una forma elipsoidal, con excentricidades de 0,9. A pesar de la simetría no-esférica, se demostró que es posible establecer una relación lineal entre W_0 y diámetros hidrodinámicos determinados con dispersión dinámica de luz (DLS).[1,2] El análisis de diferentes correlaciones espaciales reveló tres dominios: el corazón acuoso, la interfaz de surfactante y la fase externa. Los valores de los tiempos característicos para la dinámica rotacional y de los puentes hidrógenos del agua encapsulada, resultaron un orden de magnitud más grandes que para el agua macroscópica. Se determinaron los perfiles de energía libre para el proceso de coalescencia entre MIs de tamaño similar en benceno puro ($X_{\text{Hp}}=0,00$) y en una mezcla n-heptano:benceno ($X_{\text{Hp}}=0,30$). Los resultados obtenidos mostraron que las atracciones intermicelares, y con ello la asociación entre MIs, se favorecen en presencia de n-heptano.[3] Estos estudios están de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos previamente por dispersión dinámica de luz (DLS).[1] La estructura más voluminosa y flexible de n-heptano facilita la expulsión de moléculas de la interfaz micelar, generando una reducción en la barrera de energía que controla el proceso de asociación.[2]

Como conclusión general, se caracterizaron desde un punto de vista molecular MIs de agua/BHDC en benceno. Además, se demostró que las interacciones intermicelares pueden ser reguladas a través de la composición de la fase externa. Los efectos observados se pueden explicar teniendo en cuenta la geometría de las moléculas de los solventes orgánicos.

[1] FM Agazzi, RD Falcone, JJ Silber y NM Correa, Phys. Chem. B 115 (12076) 2011.

[2] FM Agazzi, NM Correa y J Rodriguez, Langmuir 30 (9643) 2014.

Redes poliméricas autorreparables mediante activación remota

Facundo I. Altuna (a), Gustavo F. Arenas (b), Julián Antonacci (b), Valeria Pettarin (a), Cristina E. Hoppe (a) y Roberto J. J. Williams (a)

(a) Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de los Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata-CONICET, Mar del Plata, Argentina.

(b) Laboratorio Láser, Departamento de Física, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, Argentina.

El desarrollo y estudio de polímeros termorrígidos autorreparables es un área relativamente nueva dentro de la ciencia de materiales, a partir de la cual se busca prolongar la vida útil de estos materiales.¹ Un excelente método para lograr redes autorreparables es el aprovechamiento de enlaces covalentes dinámicos, capaces de reaccionar mediante un estímulo externo (calor, luz, esfuerzo mecánico, pH, etc).²

Un tipo de enlaces covalentes dinámicos lo constituyen los β -hidroxiésteres, que se pueden obtener mediante la reacción de un grupo epoxi con un ácido carboxílico. Éstos tienen la capacidad de generar reacomodamientos en la red, a nivel molecular, mediante reacciones de transesterificación activadas térmicamente. Utilizando este concepto, se demostró que las redes obtenidas a partir de aceite de soja epoxidado (ESO) y ácido cítrico (CA) pueden autorrepararse mediante un tratamiento térmico.³

En el presente trabajo se muestran los resultados preliminares obtenidos mediante la incorporación de nanopartículas (NPs) de Au a la red, con el objetivo de posibilitar la activación remota de la autorreparación mediante el efecto fototérmico. Éste efecto se observa en NPs de metales nobles, que generan calor a partir de la absorción de energía de una fuente lumínica a la frecuencia de resonancia de plasma característica de las NPs.⁴ Según los resultados obtenidos hasta el momento, agregando cantidades pequeñas de NPs (aproximadamente 0,03% en masa respecto del total), al iluminar con láser de $\lambda=532$ nm la temperatura aumenta desde 23°C hasta 80°C en aproximadamente 3 min, alcanzando un máximo de 86°C en 6 min. Si bien esta temperatura no es suficiente para obtener una autorreparación satisfactoria en tiempos razonables, se espera que esto se pueda lograr mediante el aumento de la cantidad de NPs y/o la adición de un catalizador que acelere las reacciones de transesterificación.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento por parte de CONICET, ANPCyT y UNMdP. F.Altuna agradece el apoyo económico de la Fundación Bunge y Born.

Referencias

1. S. Billiet, X. K. D. Hillewaere, R. F. A. Teixeira, and F. E. Du Prez, *Macromol. Rapid Commun.*, 2013, **34**, 290–309.
2. R. J. Wojtecki, M. A. Meador, and S. J. Rowan, *Nat. Mater.*, 2011, **10**, 14–27.
3. F. I. Altuna, V. Pettarin, and R. J. J. Williams, *Green Chem.*, 2013, **15**, 3360.
4. D. Hühn, A. Govorov, P. R. Gil, and W. J. Parak, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 294–303.

Polimerización térmica de monómeros metacrilato por calentamiento plasmónico fotoinducido.

Silvana V. Asmussen (a), Gustavo F. Arenas (b) y Claudia I. Vallo (a)

(a) Instituto de Investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)- Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Juan B. Justo 4302, Mar del Plata (7600), Argentina

(b) Laboratorio Laser, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Juan B. Justo 4302, (7600) Mar del Plata, Argentina

La incorporación de nanopartículas (NPs) inorgánicas en polímeros es un método eficiente para mejorar la performance de los mismos. Una de las características interesantes de las NPs de metales nobles es que pueden liberar calor eficientemente bajo irradiación con luz [1-3]. En este trabajo se investigó el efecto del calentamiento plasmónico de las NPs Ag embebidas en resinas metacrilato de fotocurado.

Las NPs Ag se sintetizaron in-situ en monómeros metacrilato mediante un método de síntesis de una etapa. Las resinas obtenidas con distintas concentraciones de NPs Ag distribuidas homogéneamente resultaron estables en el tiempo. En muestras de BisEMA con 300 ppm de Ag NPs de una geometría de 1 mm de espesor y 1cm de diámetro irradiadas con una LED de alta potencia centrada en 420 nm por 250 s, la temperatura que se alcanzó es de 100 °C. Esto resulta en un marcado incremento en el grado de polimerización de las resinas. El principio de calentamiento plasmónico de las NPs Ag se utilizó para realizar la polimerización fotoinducida de monómeros metacrilato en ausencia de fotoiniciadores que absorben luz. El monómero BisEMA con 300 ppm de NPs Ag y 1 % P/P de peróxido de benzoílo (BPO) fue irradiado con una LED centrada en 420 nm. El calor liberado por las NPs Ag bajo irradiación con luz de longitud de onda correspondiente a la resonancia del plasmón de las NPs Ag resulta en la descomposición térmica del BPO, lo cual inicia la polimerización de monómeros metacrilato en la ausencia de fotoiniciadores que absorben luz. La conversión de grupos metacrilato luego de 10 minutos de irradiación en ausencia de calentamiento externo fue de 0,83. Cabe señalar que la polimerización a temperatura ambiente de BisEMA conteniendo BPO bajo la misma condición de irradiación antes mencionada en ausencia de NPs Ag no ocurre. De estos resultados se puede concluir que el uso de las NPs Ag, como fuente controladora del calor bajo irradiación con luz, permite la polimerización fotoinducida de grupos metacrilato en ausencia de fotoiniciador y de calentamiento externo, lo que resulta en una estrategia atractiva para aumentar el grado de polimerización de los monómeros metacrilatos.

[1] A. Govorov, W. Zhang, T. Skeini, H. Richardson, J.,Lee, N. Kotov, Nano. Res. Lett. 2006, 1,84.

[2] A. Govorov, H. Richardson, Nanotoday 2010, 2, 30.

[3] G. Baffou, R. Quidant, C. Girard, Appl. Phys. Lett. 2009, 94, 153109.

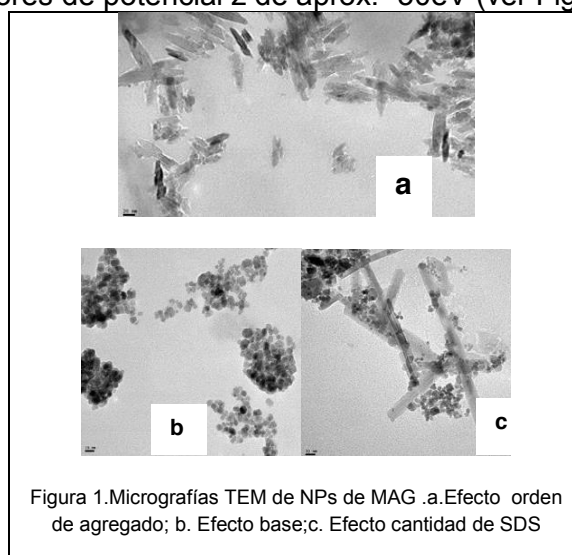
Control de la morfología de nanopartículas de magnetita estabilizadas con dodecil sulfato de sodio.

Pamela Azcona , Verónica Lassalle

Instituto de Química del Sur (INQUISUR), Universidad Nacional del Sur, CONICET, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, Argentina.

La síntesis de nanopartículas (NPs) con propiedades magnéticas constituye un área de investigación en continua expansión debido a su amplia gama de aplicaciones en campos de alto impacto como la salud o remediación ambiental. Entre los compuestos inorgánicos aptos para preparar este tipo de nanosistemas, la magnetita (Fe_3O_4 , MAG) aparece como la opción más atractiva. La eficiencia de las NPs de MAG en las aplicaciones mencionadas depende fuertemente de su tamaño, forma y de su capacidad para dispersarse sobre todo en medio acuoso. Los métodos descriptos en la literatura para la síntesis de MAG son variados y de diferente naturaleza [1].

El objetivo de este trabajo es explorar distintas vías para obtener NPs de MAG con forma y tamaño controlados, estables en medios acuosos; aptas para aplicaciones biomédicas. Se evaluaron dos métodos: a) co-precipitación y b) reducción-precipitación. Se estudió la influencia de la variación de distintos parámetros tales como ausencia y presencia de surfactante, usando dodecilsulfato de Na (SDS), orden de agregado de reactivos y tipo de base. Las NPs obtenidas se caracterizaron mediante XRD, TGA, FTIR, TEM/SEM, medidas de diámetro hidrodinámico (Dh), potencial Z, y magnetismo. Se encontró que la presencia del SDS resulta crucial para obtener partículas relativamente uniformes en tamaño y con menor tendencia a la agregación. Comparando los 2 métodos, el de co-precipitación con todas sus variantes resulta más adecuado para obtener NPs con las propiedades deseadas. A partir de co-precipitación usando NaOH, se observa que al incrementar la concentración de SDS es posible obtener desde nanopartículas esféricas hasta nanobastones que forman dispersiones estables en agua y exhiben valores de potencial z de aprox. -30eV (ver Fig.1).



Referencia: [1]. Preparation of iron oxide nanoparticles stabilized with biomolecules: Experimental and mechanistic issues" P. Nicolas, M. Saleta, H. Troiani, R. Zysler, V. Lassalle *, M. L. Ferreira, Acta Biomaterialia, Vol.9 (1)(2013), 4754–4762.

Estudio de la dinámica de cadenas libres atrapadas en redes modelo de PDMS

Florencia Campise (a), Rodolfo Acosta (a), Marcelo Villar (b), Enrique Vallés (b), Daniel Vega (c), Gustavo Monti (a)

- (a) FAMAFA-Universidad Nacional de Córdoba & IFEG-CONICET, Córdoba, Argentina;
- (b) Universidad Nacional del Sur & PLAPIQUI-CONICET, Bahía Blanca, Argentina;
- (c) Departamento de Física-Universidad Nacional del Sur & IFISUR-CONICET, Bahía Blanca, Argentina

Durante los últimos años el uso de polímeros, tales como polidimetilsiloxano (PDMS), policarbonato y polimetilacrilato, en tecnología ha tenido un importante impacto en el mejoramiento de lab-on-a-chip [1] y Micro-Electro-Mechanical systems [2], LEDs [3], piel electrónica [4], biosensores [5], biogás [6], entre otros. Estos materiales poliméricos volvieron más versátiles a estos sistemas y permitieron reducir el tiempo y costos de fabricación de estos productos. Por lo tanto, es de gran interés entender la relación entre la estructura molecular y la respuesta microscópica y la respuesta viscoelástica del material, ya que esto contribuiría al desarrollo de materiales poliméricos con propiedades específicas. En este trabajo, se investigó la relajación de redes modelo de PDMS con cantidades controladas de cadenas libres atrapadas de diferentes longitudes mediante experimentos de RMN de relajación transversal de protones en función de la temperatura. El comportamiento de los datos de RMN de protones presenta una fuerte correlación con el modelo para el módulo de relajación propuesto por Milner y McLeish [7], asumiendo el principio de superposición tiempo- temperatura. Por otro lado, se pudo verificar la presencia de cadenas libres atrapadas en redes en las que se produjo extracción de cadenas sueltas, y la dependencia de la eficiencia de la extracción con el peso molecular y la concentración del polímero a extraer [8].

Bibliografía

- [1] *PDMS lab-on-a-chip fabrication using 3D printed templates*. Lab Chip, 2014, Advance Article DOI: 10.1039/C3LC50956G.
- [2] *Microfabrication meets microbiology*. Nature Rev. Microbiol. 5,209–18. (2007)
- [3] *Three-dimensional nanonetworks for giant stretchability in dielectrics and conductors*. Nature Communications 3, No. 916 (2012)
- [4] *Stretchable and self-healing polymers and devices for electronic skin*. Progress in Polymer Science, Vol. 38 1961– 1977, (2013)
- [5] *Comparative advantages of mechanical biosensors*. Nat. Nanotechnol., Vol 6, 203-215 (2011)
- [6] *Establishing the suitability of symmetric ultrathin wall polydimethylsiloxane hollow-fibre membrane contactors for enhanced CO₂ separation during biogas upgrading*. Journal of Membrane Science, 452, 37–45, (2014)
- [7] S.T.Milner, T.C.B.McLeish, *Reptation and Countour-Length Fluctuations in melts of linear polymers*. PRL, 1998, 81(3), p.725.
- [8] de Gennes, P.G.. *Macromolecules* 1986, 19, 1245.

Polianilina: Mecanismo de sensado.

Pablo Cavallo (a), Diego Acevedo (a), Cecilia Fuertes (b), Gallo Soler Illia (c) y Cesar Barbero (d)

(a) Departamento de Tecnología Química, Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nacional 36 Km 601, X5804ZAB, Río Cuarto, Córdoba (Argentina).

(b) Instituto Sábató, Universidad Nacional de San Martín - CNEA, Buenos Aires (Argentina).

(c) Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, C1428EHA, Buenos Aires (Argentina).

(d) Departamento de Tecnología Química, Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nacional 36 Km 601, X5804ZAB, Río Cuarto, Córdoba (Argentina).

En la literatura, un gran número de autores han propuesto utilizar a los polímeros conductores como sensores químicos,¹ debido a sus interesantes propiedades ópticas y electrónicas, alta estabilidad ambiental, fácil de sintetizar y su bajo costo.² Entre los polímeros conductores la polianilina (PANI) es uno de los más estudiados. Sin embargo, no ha sido propuesto un mecanismo de sensado que permita explicar, cuáles son los efectos que ocurren dentro del material polimérico y que están involucrados en el cambio de la resistencia del mismo, cuando este se utiliza como un quimioresistor para la detección de humedad o diferentes solventes orgánicos como metanol, etanol, acetona, etc. Bhoraskar et. al.,³ King Tong Lau et. al.⁴ y otros autores han propuesto que el cambio en la resistencia del polímero, se explica a través del mecanismo de transferencia de protón.

En este trabajo se propone un mecanismo de sensado, en el cual, la respuesta está compuesto por la suma de tres resistencias: 1) la resistencia intrínsecas de las cadenas poliméricas (R_{cad}). 2) la resistencia asociada a la hinchazón (swelling) del polímero (R_{hop}) y 3) (R_{med}) es la resistencia del medio que separa las cadenas. La ecuación 1 define la resistencia total como

$$R_T = R_{cad} + R_{hop} + R_{med} \quad \text{ecu 1}$$

R_{cad} se ve afectada principalmente por la transferencia de electrones entre la molécula adsorbida y las cadenas de polímero. R_{hop} depende principalmente del proceso de hinchamiento que tiende a separar las cadenas poliméricas dificultando el salto de los electrones desde una cadena a otra y R_{med} tiene una dependencia directa con la constante dieléctrica del medio que rodea a las cadenas.

Para estudiar la influencia de cada una de estas sobre la respuesta total del sensor, se utilizaron diferentes técnicas tales como microscopia UV-visible, elipsometría, microscopia de fuerza atómica. Mediante estas herramientas se determinó que, el cambio en la resistencia global del polímero se debe a un cambio en la constante dieléctrica del medio que rodea las cadenas poliméricas y no a una transferencia parcial de protones. Esto permite comprender la desviación de los datos obtenidos cuando se utilizan estos tipos de sensores en aplicaciones reales. En otras palabras, se puede observar la influencia que tienen las variables ambientales como por ejemplo la humedad sobre la respuesta del sensor.

1. (a) S. J. Toal, W. C. Trogler, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (28), 2871-2883; (b) J.-S. Do, S.-H. Wang, *Sens. Actuators B-Chem.* **2013**, *185* (0), 39-46; (c) E. Frontera, P. C. Cavallo, R. Olejnik, D. F. Acevedo, P. Slobodian, C. A. Barbero, P. Saha, Tuning the molecular sensitivity of conductive polymer resistive sensors by chemical functionalization. In *Key Eng. Mater.*, 2014; Vol. 605, pp 597-600.
2. P. C. Cavallo, D. J. Muñoz, M. C. Miras, C. Barbero, D. F. Acevedo, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (4), 39409.
3. S. Jain, S. Chakane, A. B. Samui, V. N. Krishnamurthy, S. V. Bhoraskar, *Sens. Actuators B-Chem.* **2003**, *96* (1-2), 124-129.
4. F.-W. Zeng, X.-X. Liu, D. Diamond, K. T. Lau, *Sens. Actuators B-Chem.* **2010**, *143* (2), 530-534.

EFFECTO DEL SOLVENTE EN LA GENERACIÓN DE SISTEMAS AUTOENSAMBLADOS

M.Lorena Cortez^(1,2), Marcelo Ceolín⁽²⁾, Omar Azzaroni⁽²⁾, Fernando Battaglini⁽¹⁾

⁽¹⁾ INQUIMAE, DQIAQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA – Ciudad Universitaria - (1428) Buenos Aires, Argentina

⁽²⁾ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata - CONICET – (1900) Buenos Aires, Argentina
e-mail: lcortez@qi.fcen.uba.ar

Introducción

Los complejos polielectrolito-surfactante son sistemas capaces de conformar estructuras autoensambladas sobre una superficie a partir de su aplicación desde una solución, dándole a estos sistemas un gran potencial para la construcción de dispositivos moleculares. Una característica poco estudiada en estos sistemas es el efecto del solvente en la estructura final del sistema autoensamblado generado. En este trabajo se presentan resultados sobre las diferencias morfológicas y respuesta electroquímica de un material formado a partir de la combinación de polialilamina derivatizada con un complejo de osmio (OsPA) y dodecil sulfato (DS).

Objetivos

Establecer mediante GISAXS (dispersión de rayos X en configuración rasante) las características morfológicas de películas formadas a partir de soluciones de OsPA+DS en DMF y en agua. Estudiar la capacidad de dichos films de incorporar una enzima redox como Glucosa Oxidasa (GOx) y su efecto en el proceso catalítico de oxidación de glucosa por vía electroquímica.

Resultados

Sobre obleas de silicio y obleas de silicio recubiertas con oro se aplicaron, mediante *spin-coating*, soluciones en DMF y agua del material compuesto OsPA+DS. Las películas obtenidas se caracterizaron mediante GISAXS observándose que la estructura del film generado a partir de un medio acuoso presenta un marcado orden lamelar; dicho orden se pierde con el aumento de la humedad relativa ambiente, y no se recupera al retornar a condiciones de sequedad. Este comportamiento no se observa cuando la película se genera a partir de un solvente orgánico.

En ambos casos se observa que la adsorción de GOx se produce de manera tal que la relación entre la corriente catalítica en condiciones de saturación y la corriente pico en ausencia de glucosa ($j_{cat\ 150mM/ip}$) son similares, mientras que a bajas concentraciones de glucosa el crecimiento de la corriente es abrupto en el caso del sistema proveniente de agua. Estos resultados se relacionan con los resultados obtenidos mediante GISAXS, teniendo en cuenta el orden y las características hidrofóbicas que presenta este sistema cuando es generado a partir de un solvente orgánico.

Conclusiones

Los resultados presentados en este trabajo muestran el importante impacto en la estructura de sistemas autoensamblados del solvente utilizado como medio para la construcción de los mismos.

Estudios reológicos de la interfaz agua-aire en presencia de surfactante Gemini 12-2-12.

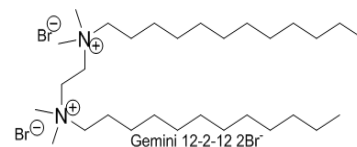
Victor E. Cuenca (a), R. Darío Falcone (a), J. J. Silber (a), N. Mariano Correa (a) y Hernán Ritacco (b)

(a) Departamento de Química, Facultad de Cs Exactas, Fisicoquímicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nac. 36 - Km. 601. Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

(b) Instituto de Física del Sur (IFISUR) - Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

Introducción: La reología de la interfaz agua-aire en presencia de surfactantes es un área importante en la formación de espumas, procesos industriales y bioremediación. Los surfactantes Gemini son moléculas que presentan dos zonas anfífilas unidas a nivel de cabeza polar por un espaciador. Estos surfactantes pueden formar varias estructuras micelares: esféricas, alargadas, "worm-like", "thread-like" y "branch-like". El comportamiento viscoelástico de la interfaz agua-aire del Gemini 12-2-12 y los procesos de relajación interfacial es un área inexplorada y su investigación permitiría explicar la inusual estabilidad de las espumas de esta familia de surfactantes.

Objetivos: Estudiar el sistema Agua/Gemini12-2-12 relacionando las estructuras micelares en el seno de la solución con las propiedades reológicas de la interfaz solución/aire, así como la influencia de estas en la estabilidad de espumas líquidas formuladas con este surfactante.



Resultados: Se caracterizó a través de Dispersión Estática de Luz las estructuras micelares en el seno de la solución, determinándose las regiones de concentración donde predominan las micelas esféricas ($c > CMC$) y aquellas donde se produce la transición a micelas tipo "worm" ($c > CMC_{worm}$). Utilizando una balanza de Langmuir se estudió la dinámica interfacial por dos técnicas: (1) *compresión súbita y relajación*, que permite medir los tiempos de relajación de la dinámica del surfactante en la interfaz y el acoplamiento con el volumen y (2) *reología mediante oscilación de barreras a baja frecuencia*, que permite obtener los módulos elástico y viscoso de la interfaz (reología 2D). Ambas técnicas han revelado la existencia de varios modos acoplados de relajación (asociados a la cinética de intercambio del surfactante entre volumen e interfaz y también a modos de relajación 2D sobre la interfaz). Hemos encontrado una correlación entre la formación de agregados "worm-like" en volumen y la reología interfacial. En presencia de estos agregados, tanto los tiempos de relajación como los módulos viscoso y elástico se incrementan notoriamente siendo esta la causa de la gran estabilidad de las espumas obtenidas. Un aspecto interesante de los resultados obtenidos es que, para cierta región de concentraciones y frecuencias, el módulo viscoso se vuelve negativo (una viscosidad negativa es físicamente imposible). Este resultado se explica al considerar los tiempos de adsorción/desorción del tensoactivo comparados con la frecuencia de la oscilación de las barreras.

Conclusión: Se caracterizó la interfaz agua-aire en presencia de Gemini 12-2-12 revelando la presencia de múltiples procesos de relajación interfacial, así como también el módulo elástico interfacial al variar la concentración de surfactante. Se ofrece una explicación satisfactoria al fenómeno de "viscosidad interfacial negativa" en estos sistemas.

Drenaje, Coarsening y Colapso en Espumas Líquidas formuladas con Tensoactivos Gemini.

Claudia Domínguez (a) y Hernán Ritacco (a).

Ezequiel Cuenca (b), Mariano Correa (b) y Darío Falcone (b).

(a) Instituto de Física del Sur (IFISUR) - Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

(b) Grupo de sistemas organizados (GSO), Departamento de Química, Facultad de Cs Exactas, Físicoquímicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nac. 36 - Km. 601. Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

Resumen.

Las espumas líquidas son sistemas fuera del equilibrio termodinámico estabilizados cinéticamente mediante sustancias superficialmente activas. Estos surfactantes se adsorben en la interfaz gas-líquido estabilizando las espumas por inhibición del **coarsening**, el **drenaje** y el **colapso**; los tres procesos responsables de la dinámica en una espuma líquida. En este trabajo estudiamos la estabilidad de espumas acuosas formuladas con un tensoactivo Gemini 12-2-12. Buscamos correlacionar la estabilidad de estas espumas con las propiedades de reología superficial (elasticidad y viscosidad superficiales), que juegan un rol central en la estabilidad de los films líquidos entre burbujas. En este trabajo

presentamos resultados experimentales sobre la dinámica de Coarsening mediante técnicas de dispersión múltiple de luz, y de la dinámica de colapso mediante captación y análisis del sonido emitido por las burbujas al colapsar. Los resultados obtenidos acerca de la estabilidad de estas espumas se interpretan en relación a las propiedades interfaciales (tensión interfacial, visco-elasticidad superficial) impartidas a la interfaz por el tensoactivo, así como a la presencia o ausencia de agregados micelares de distinta geometría en el volumen de la disolución a partir de la cual se obtienen las espumas.

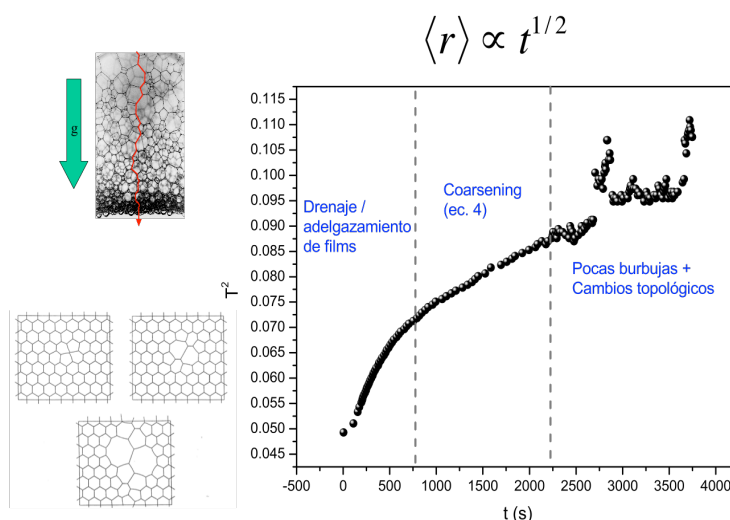


Figura. 1: Estudio de drenaje y Coarsening. Intensidad de luz transmitida a través de una espuma en función del tiempo.

presentamos resultados experimentales sobre la dinámica de Coarsening mediante técnicas de dispersión múltiple de luz, y de la dinámica de colapso mediante captación y análisis del sonido emitido por las burbujas al colapsar. Los resultados obtenidos acerca de la estabilidad de estas espumas se interpretan en relación a las propiedades interfaciales (tensión interfacial, visco-elasticidad superficial) impartidas a la interfaz por el tensoactivo, así como a la presencia o ausencia de agregados micelares de distinta geometría en el volumen de la disolución a partir de la cual se obtienen las espumas.

Influencia de la Reología Superficial y la estructura micelar en la Estabilidad de Espumas Líquidas formuladas con Tensoactivos Gemini.

Claudia Domínguez y Hernán Ritacco.

Ezequiel Cuenca, Mariano Correa y Darío Falcone.

Resumen.

Las espumas líquidas son sistemas fuera del equilibrio termodinámico estabilizados cinéticamente mediante sustancias superficialmente activas. Estos tensoactivos (o surfactantes, del inglés) se adsorben en la interfaz gas-líquido estabilizando las espumas por inhibición del ***coarsening***, el ***drenaje*** y el ***colapso***; los tres procesos responsables de la dinámica en una espuma líquida. En este trabajo estudiamos la estabilidad de espumas acuosas estabilizadas con un tensoactivo Gemini 12-2-12. Buscamos correlacionar la estabilidad de estas espumas con las propiedades de reología superficial (elasticidad y viscosidad superficiales), que juegan un rol central en la estabilidad de los films líquidos entre burbujas. Para ello estudiamos la viscoelasticidad interfacial mediante la técnica de oscilación de barreras en Balanza de Langmuir en función de la concentración de tensoactivo.

Por otro lado, la formación de distintas estructuras de agregados micelares en volumen tienen un impacto tanto en la dinámica de drenaje como en las propiedades interfaciales. Estudiamos la formación de distintas estructuras micelares en volumen en función de la concentración y la influencia de estas estructuras en las dinámicas de ***coarsening*** y ***colapso***. Para ello hemos utilizado técnicas de dispersión de luz difusa, dispersión de luz dinámica y análisis de sonido.

Respecto a las propiedades interfaciales, encontramos una clara correlación entre las propiedades de viscoelasticidad superficial y la estabilidad de las espumas obtenidas. Por otro lado, la presencia de micelas "tipo gusano" a cierta concentración de tensoactivo, produce espumas "super-estables" capaces de permanecer durante días. Atribuimos este comportamiento a una serie de efectos acoplados, por un lado a un incremento de la viscosidad superficial que estabiliza los films frente a fluctuaciones térmicas y por otro a una disminución de la velocidad de drenaje de líquido y a un aumento de la viscosidad de volumen, todo lo cual contribuye a la estabilidad global del sistema disperso.

LÍQUIDOS IÓNICOS PRÓTICOS COMO ADITIVOS: ANÁLISIS DE SU COMPORTAMIENTO SOBRE EL EQUILIBRIO CETO-ENOL

Nicolás Donnet; Simonetto, Matías; Ma. Virginia Bravo; Adam, Claudia (a)

(a) Laboratorio Físicoquímica Orgánica – Área Química Orgánica, Departamento de Química, Facultad de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Litoral. Santiago del Estero 2654 (3000) Santa Fe, Argentina. ndonnet@fiq.unl.edu.ar; cadam@fiq.unl.edu.ar (CONICET)

Los “Líquidos Iónicos” (LIs) son definidos como sales orgánicas compuestas sólo por iones: cationes orgánicos y aniones tanto inorgánicos como orgánicos. Pueden presentar diferentes propiedades físicas y químicas dependiendo de la combinación catión-anión que conforman dicho solvente. Además, se ha comprobado que ciertas propiedades específicas que ellos poseen pueden ser moduladas cuando son usados como aditivos a solventes moleculares.¹ Debido a esto son considerados “**Solventes de Diseño**”.

El objetivo de este trabajo es analizar las interacciones intermoleculares e interiónicas específicas que se establecen en LIs prótico de base alquilamónica a partir del análisis de la estabilización de las especies en equilibrio.

En esta dirección se analizó la influencia del LI sobre el equilibrio ceto-enólico que plantea la 2-Acetilciclohexanona en solventes moleculares con diferentes habilidades donoras yceptoras de enlace hidrógeno (HBD-HBA): metanol (MeOH); dimetilsulfóxido (DMSO). Se “diseño” la estructura del LI con el objeto de centrar la atención en un único factor de cambio, en este caso fue el tipo de cadena alquílica sobre el nitrógeno amónico del LI. El Acetato de Dietilamonio (DEAAc) y Acetato de Pirrolidonio (PyrAc) fueron los seleccionados. El equilibrio se monitoreo analizando el decrecimiento de la banda correspondiente a la forma enol (291nm) en función del tiempo. El aumento de la banda correspondiente a la formación de la especie enolato (331nm) tuvo que ser considerada en algunos casos.

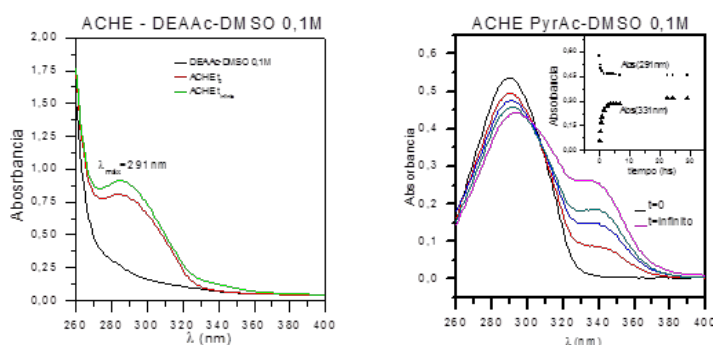


Figura N°1: Espectros de Absorción de ACHE en DEAAc-DMSO 0,1M y PyrAc-DMSO 0,1M

En la figura 1 puede observarse un comportamiento diferente para ambos LIs. Para DEAAc no se observa un cambio importante de absorbancia lo que estaría indicando que éste LI estabilizaría la forma enol mientras que con el PyrAc

se observa la formación de la especie enolato a 331nm. Estos resultados ponen en evidencia que el comportamiento variado observado en estos LIs es consecuencia no solo de la estructura del LI sino también del tipo de link catión-anion que se establece. Consecuentemente, cuando se utiliza un LI como modulador de las propiedades del medio, numerosas variables deben ser tenidas en cuenta.

1-a) Claudia Adam, M. Virginia Bravo, Pedro M. E. Mancini. Tetrahedron Letters 55 (2014) 148–150. b) Claudia G. Adam, M. Virginia Bravo, Pedro M. E. Mancini, Graciela G. Fortunato. J. Phys Org. Chem. (2014) poc.3346

Microrreología por dispersión de luz en sistemas coloidales

Marcos Fernández-Leyes (a) y Hernán Ritacco (a)

(a) Instituto de Física del Sur (IFISUR) y Departamento de Física, CONICET - Universidad Nacional del Sur, Alem 1253 (8000) Bahía Blanca, Argentina

Las propiedades reológicas de fluidos tanto en sistemas 3D (volumen) como en 2D (interfaces) juegan un rol crucial en muchos sistemas y aplicaciones. En las industrias de alimentos, de pinturas, de cosmética, química y hasta en la recuperación asistida de petróleo, se usan fluidos complejos y tecnologías que dependen fuertemente de la comprensión del flujo de dichos fluidos. Por ejemplo, en la estabilización o desestabilización de sistemas dispersos como espumas, emulsiones y microemulsiones donde la viscoelasticidad interfacial es un parámetro central para entender las propiedades de estos sistemas. Incluso en los sistemas biológicos, la reología interfacial juega un rol crucial en fenómenos como la estabilidad de membranas y los procesos de adhesión.

Las técnicas de seguimiento de partículas (particle tracking) han demostrado ser un método poderoso para la medición de las propiedades reológicas de fluidos tanto en volumen como en interfaces gas-líquido o líquido-líquido. En general las técnicas de particle tracking involucran la introducción de micro-partículas sonda, que se mueven de forma activa (por ejemplo usando partículas magnéticas y campos magnéticos aplicados) o de forma pasiva: movimiento browniano (agitación térmica). En este último caso, el seguimiento (tracking) de la partícula mediante técnicas de dispersión de luz (1) o recientemente de microscopía óptica (2), permite medir el desplazamiento cuadrático medio de la micropartícula, movimiento dependiente de las propiedades reológicas del fluido. A partir del desplazamiento cuadrático medio obtenido experimentalmente, y aplicando la ecuación de Stokes-Einstein Generalizada, es posible obtener los módulos elástico y viscoso del fluido.

En este trabajo se ha adaptado un equipo de dispersión de luz dinámica para realizar microrreología en volumen utilizando micropartículas sonda de latex de poliestireno de 600 nm. Usando este equipo hemos medido la viscoelasticidad en sistemas coloidales formados por tensoactivos en función de la concentración, demostrando la sensibilidad de las técnicas de microrreología frente a las técnicas convencionales.

Además presentamos el desarrollo de un reómetro de particle tracking usando una cámara CCD rápida acoplada a un microscopio óptico y técnicas computacionales de seguimiento de partículas. Se presentan resultados experimentales en un sistema modelo utilizando el dispositivo desarrollado.

- (1) T. G. Mason, D. A. Weitz "Optical Measurements of Frequency-Dependent Linear Viscoelastic Moduli of Complex Fluids" *Physical Review Letters* (1995) 74:1250
- (2) Malloy, A., Carr, B "Nanoparticle tracking analysis - The halo™ system" *Particle and Particle Systems Characterization* (2006) 23(2):197

Microcápsulas de Polielectrolitos sobre interfaces curvas sólidas y fluidas. Estudios estructurales mediante técnicas de dispersión de radiación y microscopía electronica.

Eugenio Fernández Miconi (a), Marcos Fernández Leyes (a) y Hernán Ritacco (a).

Marta Ruano (b), J-E Fernández Rubio (b), Ramón G. Rubio (b) y Francisco Ortega (b).

(a) Instituto de Física del Sur (IFISUR), Universidad Nacional del Sur, CONICET, Av. Alem 1253, (8000), Bahía Blanca, Argentina.

(b) Departamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid. av. Complutense s/n Campus Universitario. Madrid. España.

Hemos construido microcápsulas de polielectrolitos utilizando la técnica "Layer-by-Layer", que consiste en la deposición alternada de polielectrolitos de carga opuesta sobre distintos sustratos. Hemos usado como sustratos micropartículas de Latex de poliestireno de 600 y 1000 nm de diámetro, partículas de dióxido de silicio de 1000 nm y también vesículas de fosfolípidos con un diámetro promedio de 100 nm. Para estudiar el proceso de adsorción de cada capa y la estructura formada hemos realizado medidas de dispersión de luz dinámica (DLS) y estática (SLS), lo cual nos ha permitido evaluar indirectamente la formación de las multicapas y estimar el espesor promedio de cada una de ellas. Obtuvimos para los sistemas sustrato-PAH/PSS un espesor de 22 nm tanto sobre sustratos sólidos como sobre vesículas.

Por otro lado, en un intento de medir directamente el espesor y la estructura de cada capa hemos realizado experimentos de dispersión de Neutrones a bajos ángulos (SANS), variando las condiciones de contraste utilizando capas de PSS deuterado. Estos experimentos fueron realizados en el Institute Laue Langevin (ILL) en Grenoble, Francia. Hemos encontrado una discrepancia en los valores de espesores obtenidos por SANS respecto a los valores obtenidos por DLS. Obtuvimos por SANS un espesor de alrededor de 11 nm, correspondiente a la mitad del obtenido por DLS. Atribuimos esto al hecho de que DLS mide el radio hidrodinámico, que está fuertemente influenciado por la posible existencia de rugosidades o "colas colgantes" de polielectrolito. Para verificar la formación de multicapas sobre las vesículas, hemos realizado medidas de Cryo-Tem.

PAH: Poly(allylamine hydrochloride).

PSS: Poly(styrene sulfonate).

Efecto de la geometría de nanocanales de estado sólido sobre el estado de carga de un poliacido diprótico

Facundo Matías Gilles (a), Mario Tagliazucchi (b), Omar Azzaroni (a) e Igal Szleifer (b)

(a) Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, CONICET, CC 16, Suc. 4, (1900) La Plata, Argentina.

(b) Department of Biomedical Engineering and Chemistry of Life Processes Institute, Northwestern University, Evanston, Illinois 60208, Estados Unidos

Basados en la Teoría Molecular se propone una nueva metodología para modelar la conductividad, la estructura y la composición de nanocanales de forma arbitraria modificados con polielectrolitos. En particular, se estudia el acoplamiento entre el equilibrio ácido-base y la geometría (cilíndrica, cónica o tipo trompeta) de un nanocanal modificado con poly(2-(methacryloyloxy)ethyl-phosphate) (PMEP), un poliacido diprótico.

Como en geometrías planares el ancho de la capa polimérica confinada en el nanocanal depende de forma no-monotónica de la concentración de sal. Las constantes aparentes de equilibrio químico (pK_a s) y el ancho de las transiciones entre los estados de carga: 0, -1 y -2, muestran una dependencia con el diámetro y la forma del nanocanal y la concentración de sal de la solución. Estos resultados pueden ser descriptos con un modelo más sencillo que derivamos de la Teoría Molecular.

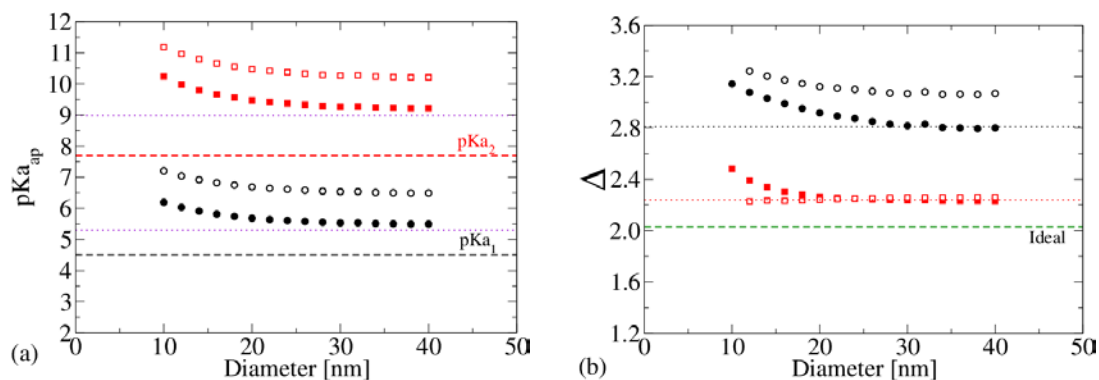


Figure 1: (a) Comparación entre constantes de equilibrio aparentes pK_a^{app} como función del diámetro del nanocanal. pK_{a1} está definido como el valor de pH donde $\langle f_0 \rangle = \langle f_{-1} \rangle$. pK_{a2} está definido como el valor de pH donde $\langle f_{-1} \rangle = \langle f_{-2} \rangle$. (b) Ancho de las transiciones (Δ) como función del diámetro del nanocanal cilíndrico. El ancho está definido como la diferencia entre los valores de pH donde el grado de disociación ($\langle f_{-1} \rangle$ or $\langle f_{-2} \rangle$) alcanza los valores 1/11 y 10/11. En ambos gráficos, el símbolo lleno corresponde a $C_{salt} = 0.1M$ y el símbolo vacío a $C_{salt} = 0.01M$. Parámetros del sistema: $\sigma = 0.2$ chains/nm², grado de polimerización $N=28$, $pK_{a1} = 4.5$, $pK_{a2} = 7.7$.

Síntesis y caracterización de bloques de construcción macromoleculares para la construcción de films responsivos mediante ensamblado electrostático capa-por-cap

Juan M. Giussi, Eliana M. Maza y Omar Azzaroni

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, CONICET, CC 16, Suc. 4, (1900) La Plata, Argentina.

Las macromoléculas capaces de responder a cambios y/o estímulos externos (pH, temperatura, solvente, etc.) son conocidas como “responsivas”. Entre otras aplicaciones, éstas pueden ser empleadas como bloques de construcción en ensamblados capa-por-cap, confiriéndole sus características responsivas a la superficie modificada. Esta estrategia da lugar a la generación de “superficies blandas inteligentes” con potenciales aplicaciones en diferentes áreas tecnológicas. Tanto es así, que en los últimos años las “macromoléculas inteligentes” se han convertido en uno de los materiales con mayor relevancia en el diseño de interfaces funcionales.

Una de las líneas de investigación del Laboratorio de Materia Blanda pretende dar lugar a la sinergia entre la síntesis macromolecular y la nanotecnología para desarrollar rutas de obtención de arquitecturas interfaciales macromoleculares “inteligentes” con tamaños ajustables, para ser empleadas como bloques de construcción en ensamblados capa por capa, entre otras aplicaciones.

Se han sintetizado arquitecturas con diferentes morfologías, entre ellas, microgeles de N-isopropilacrilamida (NIPAm) y ácido metacrílico (MAA), sensibles a la temperatura y al pH, y polielectrolitos hiperramificados empleando monómeros cargados, confiriendo a la estructura hiperramificada una alta densidad de grupos funcionales. Estas arquitecturas se caracterizaron mediante diferentes técnicas de resonancia magnética nuclear y por dispersión de luz dinámica, entre otras. Por otra parte, mediante la técnica de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) se siguió el crecimiento capa por capa de los ensamblados de poli (NIPAm-co-MAA) utilizando poli(alilamina) (PAH) o con poli(cloruro de dialildimetilamonio) (PDADMAC) como policontraiones. Conjuntamente se estudió electroquímicamente el efecto de la temperatura sobre estas superficies empleando $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ como cupla redox. El cambio en la temperatura mostró variaciones en la respuesta voltamperométrica, confirmando la construcción de superficies inteligentes a partir de las macromoléculas responsivas.

Síntesis de Polielectrolitos basados en Polianilina y su ensamblado en Películas Electroactivas

Alejandra Glorio, Jimena Tuninetti, Waldemar Marmisollé, Sergio Moya, Omar Azzaroni

INIFTA- Fac. Cs. Exactas- 64 y diag. 113 -CCT La Plata- UNLP-
aleglorio.16@gmail.com

Los polímeros conductores tienen como característica común un sistema extendido de dobles enlaces conjugados y presentan elevada conductividad cuando se encuentran dopados (con exceso de cargas positivas o negativas). Entre ellos, uno de los más ampliamente estudiados es la polianilina (Pani) que, además de su elevada conductividad en medio ácido, una característica interesante desde el punto de vista de sus aplicaciones es el electrocromismo. Uno de los campos más activos de aplicaciones de Pani está vinculado al desarrollo de sensores de diverso tipo, como sensores de vapores, biosensores¹ o sensores de pH (potenciométricos,² conductimétricos,³ amperométricos u ópticos).

Sin embargo, trabajar con Pani presenta el inconveniente de que en medio neutro su conductividad disminuye y se vuelve inestable al ciclado electroquímico.

Una de las alternativas (no estudiadas por nosotros) para resolver este problema ha sido obtener polímeros conductores dopando a los films de Pani con polielectrolitos aniónicos (como PSS o PAA) mediante polimerización en presencia de macromoléculas (moldes/templates) que organizan el crecimiento de las cadenas del polímero, siendo tanto el monómero como el molde solubles en el medio de reacción (Template Polymerization).⁴ Así, no sólo se estabiliza al polímero en suspensión sino que también permite ensamblarlo en arreglos que resultan conductores en medio neutro.⁵

En este trabajo se sintetizaron Pani y los complejos Pani/PSS y Pani/PDDA en medio ácido mediante oxidación química. Estos polímeros se utilizaron como bloques de construcción en arreglos capa por capa sobre superficies de Au y vidrio. La formación de los ensamblados LbL se siguió mediante QCM en los sustratos de Au, mientras que para los sustratos de vidrio se utilizaron directamente medidas de absorbancia en el UV-visible.

Finalmente, se estudió la respuesta electroquímica de los electrodos modificados por voltamperometría cíclica en medio ácido. Se estudió la corriente y carga voltamperométrica, observándose un claro aumento de dichos parámetros con el aumento del número de bicapas en los arreglos.

Referencias

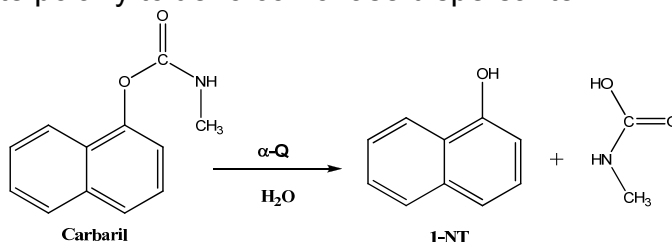
- (1) Nemzer, L. R.; Epstein, A. J. *Sens Actuators B* 2010, 150, 376–383.
- (2) Ge, C.; Orosz, K. S.; Armstrong, N. R.; Saavedra, S. S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, 2677–2685.
- (3) Gill, E. I.; Arshak, A.; Arshak, K.; Korostynska, O. *IEEE Sens. J.* 2009, 9, 555–562.
- (4) Challa, G.; Tan, Y. Y. *Pure Appl Chem* 1981, 53, 627–641.
- (5) Jeon, J.-W.; Ma, Y.; Mike, J. F.; Shao, L.; Balbuena, P. B.; Lutkenhaus, J. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 9654–9662.

Sistemas supramoleculares como alternativa para la degradación de un plaguicida

Esteban Gomez, Juana. J. Silber, N. Mariano Correa, R. Darío Falcone y Fernando Moyano

Departamento de Química. Universidad Nacional de Río Cuarto. Facultad de Ciencias Exactas Físico-Química y Naturales, CP X5804BYA. Email: fmoyano@exa.unrc.edu.ar

Las *micelas inversas* son un tipo de sistema supramolecular autoensamblado que se obtiene disolviendo moléculas de surfactantes en un solvente orgánico no polar. Su estructura es tal que los grupos cabezas polares del surfactante constituyen el corazón polar del agregado mientras que las colas hidrocarbonadas se extienden hacia la solución orgánica no polar. El agua es acomodada en el centro polar del agregado donde se forma una gota o "laguna acuosa" de forma esférica rodeada por el surfactante. Dentro de los surfactantes capaces de formar micelas inversas, sin la presencia de cosurfactantes, se destacan el aniónico dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT) y el catiónico cloruro de bencil-hexadecil-dimetil amonio, (BHDC). La cantidad de agua disuelta en una micela inversa se la define con el parámetro $W = [H_2O]/[Surfactante]$. Estos sistemas presentan una serie de ventajas potenciales como nuevos medios para realizar reacciones orgánicas y para solubilizar diferentes enzimas y solutos. Por tal motivo estudiar su empleo como medios de reacción para la degradación de algunos sustratos reviste de gran importancia para poder potenciar sus aplicaciones como nanoreactores. En el presente trabajo se muestran los resultados de la reacción de hidrólisis del plaguicida metilcarbamato de 1-naftilo (Carbaril), catalizada por la enzima α -Quimotripsina (α -Q) en micelas inversas de BHDC y de AOT conteniendo agua como solvente polar y tolueno como fase dispersante.



La reacción de degradación fue monitoreada mediante espectroscopia de absorción UV-visible siguiendo la aparición a $\lambda = 330$ nm del producto 1-naftol (1-NT). Se observó que la reacción en los diferentes sistemas (medio homogéneo y micelar) obedece al mecanismo clásico de Michaelis–Menten. Con los datos obtenidos al variar la [carbaril], se determinó la constante de velocidad catalítica (k_{cat}), la constante de Michaelis - Menten (K_M) y la *eficiencia catalítica* de la enzima (k_{cat}/K_M). Los resultados muestran que la reacción es más eficiente en micelas inversas de BHDC que en medio homogéneo y que la misma es inhibida en micelas inversas de AOT. Estos estudios preliminares demuestran que, debido a las propiedades únicas del agua interfacial, las micelas inversas de BHDC pueden ser utilizadas eficientemente para la degradación de Carbaril generando así un método alternativo de degradación del mencionado plaguicida.

Evolución morfológica de nanopartículas de oro sintetizadas en micelas inversas catiónicas de Tolueno/BHDC

Jorge A. Gutierrez (a), M. Alejandra Luna (a), Juana J. Silber (a), N. Mariano Correa (a), Marcelo Ceolín (b) y R. Darío Falcone (a)

(a) Departamento de Química, Facultad de Cs. Exactas Físicoquímicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, (CP X5804ZAB) Río Cuarto, Argentina.

(b) Laboratorio de Materia Blanda, Instituto de investigaciones físicoquímicas teóricas y aplicadas (INIFTA). Diagonal 113 y 64 – (1900) La Plata, Argentina. Contacto: jgutierrez@exa.unrc.edu.ar

Uno de los objetivos en las últimas décadas en el marco de la nanociencia y nanotecnología ha sido la elaboración de nanomateriales coloidales con determinadas propiedades físicoquímicas. Uno de éstos son las nanopartículas (NPs) de diferentes morfologías, lo cual es clave para la formación de determinados arreglos supramoleculares. Con el fin de lograr NPs con estas características, se han desarrollado nuevas metodologías, dentro de éstas, el uso de micelas inversas (MIs) es una de las que ha despertado más interés por su versatilidad. Las MIs son sistemas supramoleculares autoensamblados que se obtienen cuando se disuelven moléculas de surfactante en un solvente orgánico de baja polaridad. La estructura de estos sistemas es tal que los grupos cabezas polares del surfactante constituyen el corazón polar del agregado, mientras que las colas hidrocarbonadas se extienden hacia la fase orgánica externa. Estos agregados son en general esféricos, monodispersos y capaces de disolver agua y otros compuestos polares en su interior, incluyendo los precursores empleados en la síntesis de NPs. En este sentido es de gran interés estudiar esta metodología de síntesis bajo determinadas condiciones, ya que de esto dependen las NPs obtenidas y sus posibles aplicaciones. En este trabajo se estudió el efecto de variar la metodología de síntesis en la preparación de nanopartículas de oro (AuNPs) utilizando micelas inversas de tolueno/BHDC como nanoreactor. Los resultados obtenidos a determinadas concentraciones de precursores sugieren que inicialmente al mezclar los sistemas micelares con HAuCl_4 y H_4N_2 se forman semillas que no presentan resonancia de plasmon superficial (SPR) apreciable, sin embargo al adicionar un tercer sistema (MIs solo con agente reductor), se genera al instante un SPR intenso y gaussiano que cambia de forma e intensidad con el paso del tiempo hasta llegar a dos bandas bien definidas. Al evaluar por microscopia TEM los diferentes estadios, se encontró como inicialmente se generaron AuNPs esféricas (diámetro ≈ 23 nm), luego de múltiple morfología (triángulos, esferas, rodillos, dodecaedros y anillos) con tamaños de 26 nm en promedio y finalmente crecieron formando esferas de 45 nm y anillos de 30 nm. Este efecto de crecimiento anisotrópicos probablemente es debido a la inserción del contraión Cl^- del BHDC sobre las capas iniciales de las semillas, lo que condiciona un arreglo determinado de los siguientes planos cristalinos. De esta manera se puede ver como al variar la metodología se puede influenciar en la morfología y propiedades de las AuNPs para una determinada aplicación.

La estructura supramolecular de la proteína gliadina es modulada por el pH: hacia el entendimiento de los disparadores moleculares de patologías relacionadas con la gliadina.

Herrera MG, Veuthey T, Verde A, Doderó VI

INQUISUR- UNS-CONICET, Bahía Blanca (AR).

La gliadina ha sido descrita como la fracción proteica más tóxica del gluten, relacionada con diferentes enfermedades como la enfermedad celíaca, la dermatitis herpetiformis, ataxia, alergia y sensibilidad al gluten entre otras [1, 2]. Se ha hipotetizado que la gliadina puede alcanzar el lumen intestinal induciendo un aumento en la permeabilidad intestinal, que parece ser un evento crítico y temprano en la patogénesis de estas enfermedades [3]. Aunque se conoce la capacidad de gliadina para formar agregados de alto peso molecular [4], aun no se ha realizado una caracterización completa de dichos agregados. Considerando la relevancia del pH en el proceso de digestión, decidimos realizar una evaluación supramolecular de gliadina a diferentes pHs mediante un enfoque físico-químico. El objetivo será esclarecer la auto-organización molecular de gliadina, dependiendo del estímulo ambiental. En el presente trabajo se presenta la evaluación de los agregados de gliadina por una combinación de UV/Vis, steady state fluorescence, dynamic light scattering (DLS) y microscopía óptica y electrónica.

Agradecimientos: Supported by UNS, CONICET, DAAD, and ME-SPU (17-16-296) grants.

Referencias:

- 1- Rubio-Tapia, A.; Murray, J. A. *Curr opin gastroenterol.* **2010**, 116.
- 2- Sapone A, Bai J.C, Ciacci C, et al. *BMC Med.* **2012**, 10, 13.
- 3- Hadjivassiliou, M.; Williamson, C. A.; Woodroffe, N. *Trends in immunol.* **2004**, 25, 578.
- 4- Kasarda D.D, Bernardin J.E, Thomas R.S. *Science.* **1967**, 203.

Ferrogel de PVA y nanopartículas de magnetita-goma Arábica: Aplicaciones en remediación ambiental

Fernanda Horst (a), Jimena González (b), Vera Alvarez (b) y Verónica Lassalle (a)

(a) Instituto de Química del Sur (INQUISUR), Universidad Nacional del Sur, CONICET, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, Argentina.

(b) Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, Solís 7575 (7000) Mar del Plata, Argentina.

El constante crecimiento industrial a nivel mundial ha llevado al aumento desmesurado de la descarga de aguas residuales que contienen diversos tipos de contaminantes, entre ellos metales pesados. Su presencia representa un problema medioambiental de alto impacto debido a su elevada toxicidad, aún en pequeñas concentraciones, y a que no son biodegradables, con lo cual su bioacumulación en el tiempo puede causar daños de gran importancia. El avance tecnológico lleva a desarrollar nuevas metodologías para la remoción de contaminantes que conjugan bajo costo y alta eficiencia. En este sentido el empleo de materiales magnéticos basados en biopolímeros surge como una alternativa efectiva y práctica.

El objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar biomateriales basados en nanopartículas de magnetita (NPs) recubiertas con goma Arábica y gel de polivinilalcohol (PVA). Se evalúa su desempeño como adsorbente para la remoción de metales pesados, usando como metal modelo el Cd^{2+} . Se sintetizaron dos ferrogel por el método de enfriamiento-calentamiento [1]. Se exploró el estado de agregación de las NPs en la formación del ferrogel, sólido (FP) y en solución (FS). Los ensayos térmicos demostraron que los ferrogel tienen mayor grado de cristalinidad y aumento de la temperatura de fusión respecto del hidrogel. Esto se puede atribuir a interacciones entre las NPs y el PVA a través de sus grupos funcionales. Por otro lado, FP y FS demostraron elevada capacidad de hinchamiento alcanzando valores en el equilibrio hasta un 15% mayor, respecto del hidrogel puro. La capacidad de adsorción estos materiales es altamente promisorio, alcanzando una eficiencia de remoción de iones Cd superior al 80% (Ver Tabla1) a lo que se debe agregar el potencial de reuso y de aplicación a otros contaminantes.

Time (h)	FP		FS	
	mg Cd^{2+} ads/ g sol	% Cd^{2+} removido	mg Cd^{2+} ads/ g sol	% Cd^{2+} removido
4	40,6	82,5	37,3	81,2
8	41,7	84,7	38,1	83,1
24	42,0	85,4	38,9	84,7

Tabla1. Eficiencia de adsorción de Cd^{2+} en función del tiempo.

[1] J.S. Gonzalez, P. Nicolás, M.L. Ferreira, M. Avena, V. Lassalle, V. Alvarez, Polymer International, 63 (2014) 258-265.

Hidrogeles en base a copolímeros de alginato y N-isopropilacrilamida como sistemas de liberación de fármacos

M. M. Soledad Lencina (a), Noemí A: Andreucetti (b) y Marcelo A. Villar (a).

(a) Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), CONICET, Camino La Carrindanga Km 7, (8000) Bahía Blanca, Argentina.

(b) Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, Argentina. Argentina.

Los hidrogeles estímulo-sensibles poseen un enorme potencial principalmente en el área de la medicina y la industria farmacéutica. Dentro del cuerpo humano se detectan importantes cambios de pH y temperatura. Por esta razón, hidrogeles pH-sensibles o termo-sensibles pueden ser utilizados como sistemas de liberación de principios activos en sitios específicos (Qiu & Park, 2001). La posibilidad de obtener hidrogeles a partir de copolímeros de alginato y poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm), se presenta como una propuesta promisoriosa para generar biomateriales termosensibles. El alginato contribuye a la matriz aportando biodegradabilidad, biocompatibilidad y no-toxicidad, mientras que el PNIPAAm aporta la termo-sensibilidad. Éste último, presenta una transición en solución hidrófila-hidrófoba (LCST) cercana a los 33°C (Schild, 1992). En este trabajo se presentan los resultados preliminares de ensayos de liberación de atenolol de hidrogeles obtenidos por entrecruzamiento con iones calcio de copolímeros de alginato y PNIPAAm.

Los copolímeros fueron sintetizados utilizando radiación gamma de ^{60}Co . Se prepararon soluciones acuosas de alginato/NIPAAm (20/80 % molar) que fueron irradiadas con distintas dosis de radiación. Las composiciones de los copolímeros obtenidos se estimaron utilizando distintas técnicas de caracterización (TGA, RMN y análisis elemental). Los resultados arrojaron contenidos de 40, 60 y 80 % molar NIPAAm para las dosis de 0,3; 0,5 y 1 kGy respectivamente. Los hidrogeles cargado de atenolol se formaron preparando soluciones acuosas de los copolímeros obtenidos (8 % p/p) y goteando las mismas sobre una solución de iones calcio (CaCl_2 2 % m/v), adicionando previamente a ambas soluciones 5 mg de atenolol por mL. Las perlas formadas de ésta manera se dejaron por 24 h en la solución de calcio. Los ensayos de liberación se realizaron colocando las perlas en una membrana permeable dentro de una solución acuosa de NaCl al 0,9 %m/v (medio receptor) a 37 °C y con agitación. Se tomaron pequeñas alícuotas a los 5, 15, 30, 45 y 60 minutos de comenzado el ensayo de liberación y a la 2da, 3er y 4ta hora. El contenido de atenolol en las alícuotas extraídas se determinó en un espectrofotómetro UV-V a $\lambda = 274$ nm. Los perfiles de liberación obtenidos para todos los hidrogeles estudiados presentaron un comportamiento similar. A los 5 minutos de ensayo se alcanzó un 50 % de liberación y el atenolol liberado aumentó progresivamente durante la primera hora de ensayo obteniéndose luego una meseta en la cantidad de fármaco liberada. El material con mayor contenido de PNIPAAm presentó un perfil de liberación mas gradual. El alginato de calcio alcanzó su máximo porcentaje de liberación en los primeros 5 minutos de ensayo. En conclusión, la incorporación del PNIPAAm a la red de alginato aportó un comportamiento gradual en la liberación del atenolol.

Referencias

- Qiu, Y. and Park, K. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **53**, 321–339 (2001).
Schild, H. G. *Prog. Polym. Sci.* **17**, 163–249 (1992).

Procesamiento en fundido de almidón de maíz en presencia de diferentes plastificantes

M. M. Soledad Lencina (a), Olivia V. López (a,b), Mario D. Ninago (a), María A. García (b), Andrés E. Ciolino (a) y Marcelo A. Villar (a).

(a) Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), Universidad Nacional del Sur, CONICET, Camino La Carrindanga Km 7, (8000) Bahía Blanca, Argentina.

(b) Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), Universidad Nacional de La Plata, CONICET, 47 y 115, (1900) La Plata, Argentina.

Entre los polímeros naturales, el almidón es uno de los más estudiados debido a su bajo costo, amplia disponibilidad y biodegradabilidad. Debido a que su temperatura de transición vítrea se encuentra por encima de su temperatura de descomposición, es necesaria la presencia de plastificantes que permitan la disrupción de su estructura cristalina para poder obtener un almidón termoplastificado (TPS) (Souza & Andrade, 2001). Existen numerosos estudios donde se evalúa el procesamiento de este polímero adicionando agua, glicerol y mezclas de ambos plastificantes. Sin embargo, la elevada temperatura y esfuerzos de corte producidos durante el mezclado, generan burbujas de vapor que dificultan la extrusión del material. Una alternativa viable consiste en emplear diferentes plastificantes, o reducir el contenido de agua durante el procesamiento del almidón (Córdoba et al. 2008). En este trabajo se estudió el uso de glicerol, mezclas glicerol/agua y glicerol/alginato como plastificantes, para evaluar los efectos que producen durante el procesado en fundido de almidón de maíz. Se prepararon mezclas al 35 % (p/p) de glicerol y concentraciones crecientes de agua y alginato (5, 10 y 15 % p/p). Todas las formulaciones se calcularon en base seca de almidón. Las mezclas se procesaron en fundido en una mezcladora e inyectora Atlas Laboratory Mixing Molder a 140 °C durante 30 min. Se prepararon películas por termo-compresión en una prensa hidráulica a 140 °C, a fin de poder evaluar sus propiedades finales. El proceso de degradación térmica fue seguido en una balanza termogravimétrica de la serie TA Instrument Discovery. Los materiales termoplásticos obtenidos fueron capaces de ser inyectados, obteniéndose probetas homogéneas y translúcidas. Posteriormente, a partir de las mismas se obtuvieron películas flexibles por termo-compresión. Los materiales que contenían alginato presentaron una visible coloración ámbar. La curva TGA correspondiente al TPS, evidenció la ocurrencia de dos notorias etapas de pérdida de masa. La primera, atribuida a la degradación de la amilosa y la amilopectina, a 316 °C y la segunda a 496 °C correspondiente a las reacciones entre los residuos carbonosos y el oxígeno (Liu et al. 2013). La presencia de alginato provocó un desplazamiento a menores temperaturas de ambas degradaciones. Adicionalmente, la señal asociada a la segunda descomposición sufrió un ensanchamiento debido a la contribución del alginato. En cambio, el agregado de agua a las formulaciones condujo a un leve desplazamiento a mayores valores de ambas temperaturas de degradación. En conclusión, el empleo de agua, glicerol y alginato permitieron la termoplastificación del almidón de maíz, sin modificar significativamente el comportamiento térmico del TPS.

Referencias.

- Córdoba A., Cuéllar N., González M., Medina J. *Carbohydrate Polymers*, **73**, 409-416 (2008).
- Liu X., Wang Y., Yu L., Tong Z., Chen L., Liu H., Li X. *Starch/Stärke*, **65**, 48-60 (2013).
- Roberta C. R., Souza Cristina T. Andrade, *Journal of Applied Polymer Science*, **81**, 412-420 (2001).

Determinación Fluorométrica de la Concentración de Agregación Crítica de Ensamblados de Polietilenimina Hiperramificada

Agustín Lorenzo, Agustín Picco

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, CONICET, CC 16, Suc. 4, (1900) La Plata, Argentina.

El autoensamblado iónico (ISA, Ionic self assembly) ha demostrado ser una versátil herramienta para la formación de complejos supramoleculares, con variados comportamientos y funcionalidades. Dentro de los ISA, las estructuras derivadas de polielectrolitos, se han convertido en un área de gran desarrollo dentro de la materia blanda.¹ Complejos de este estilo, pueden ser generados a partir de la interacción entre ácidos carboxílicos y la polietilenimina hiperramificada (HPEI).² En este caso, la reacción ácido base entre los grupos carboxílicos del ácido y las aminas del polímero, da origen a la interacción iónica entre los carboxilatos y amonios resultantes, que es muy estable en solventes de baja constante dieléctrica (como cloroformo, tolueno o THF), generándose, por tanto, complejos supramoleculares con un núcleo hidrófilo de HPEI y una coraza constituida por las cadenas alifáticas de los ácidos interactuantes. Los complejos se forman a una concentración, denominada concentración de agregación crítica (CAC), que está por debajo de la concentración micelar crítica de los surfactantes.³

En este trabajo presentamos un método para determinar la CAC de complejos de polietilenimina hiperramificada con ácido grasos de distinto largo de cadena. El método consiste en estudiar la evolución de los espectros de fluorescencia a concentración fija de un colorante en función de la concentración de los ensamblados. Los colorantes utilizados fueron amarillo y rojo de acridina. Para poder contrastar el método, la CAC fue también medida por dispersión de luz dinámica (DLS) obteniéndose valores similares.

Además, utilizando las propiedades espectroscópicas de ambos colorantes, se han realizados ensayos que involucran la transferencia de energía de resonancia de Förster (FRET) permitiéndonos obtener otros datos de interés de los sistemas, como la capacidad de carga de los núcleos poliméricos.

Referencias

¹ Faul, C. F. J.; Antonietti, M.; *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 673–683.

² Chen, Y.; Shen, Z.; Frey, H.; Pérez-Prieto, J.; Stiriba, S.-E.; *Chem. Commun.* **2005**, 755–7.

³ Cheng, Y., Zhao, L., & Li, T.; *Soft Matter.* **2014**, *10*(16), 2714–27.

Límites de la teoría de flujos granulares: Ruptura de la regla de Beverloo vs. colapso inelástico

Marcos Andrés Madrid(a), José Ramón Darías(b) y Luis Ariel Pugnali(a)

(a) Dpto. Ingeniería Mecánica, Facultad Regional La Plata, Universidad Tecnológica Nacional. CONICET - La Plata, Argentina

(b) Laboratorio de Óptica y Fluidos, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

Los protocolos para la manipulación y almacenaje de granulares están generalmente basados en leyes empíricas. En algunos casos estas leyes son válidas en rangos limitados de condiciones. Un ejemplo de ello es la regla de Beverloo para el caudal de materiales granulares a través de un orificio, la cual ha sido analizada desde dos aspectos diferentes. El más estudiado en la literatura es el relacionado a la independencia entre el flujo de partículas y la altura de la columna de material granular acumulado. Pero otro aspecto, que si bien ha recibido menos atención es aún más interesante, es que el flujo que establece la regla de Beverloo no presenta dependencia con las propiedades del material de los granos (coeficientes de fricción, módulo de Young, coeficiente de Poisson, coeficiente de restitución, etc).

En este trabajo, mostramos que esta universalidad aparente respecto a las propiedades del material desaparece en el caso en que se entrega trabajo al sistema a una tasa alta. Esto está relacionado con la reducción en la cantidad de partículas en el silo durante la descarga.

Mostramos evidencias de que esta universalidad es válida únicamente en el caso en que el sistema se encuentre en el régimen de "colapso inelástico".

Análisis de las interacciones interiónicas en líquidos iónicos funcionalizados. Efecto del solvente molecular sobre los valores de pKa.

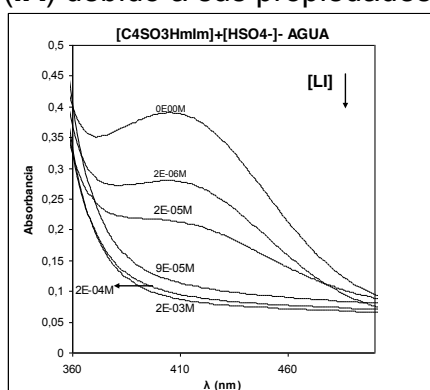
Erika Liset Mehring; Nicolás Donnet; Ma. Virginia Bravo; Adam, Claudia (a)

(a) Laboratorio Físicoquímica Orgánica – Área Química Orgánica, Departamento de Química, Facultad de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Litoral. Santiago del Estero 2654 (3000) Santa Fe, Argentina. erika.02@live.com; cadam@fiq.unl.edu.ar (CONICET)

Los Líquidos iónicos (LIs) pueden definirse como **'nuevos materiales iónicos'**. El diseño de estos materiales demanda el conocimiento acabado de sus propiedades fisicoquímicas. El entendimiento del tipo de interacción que presentan frente a un quimiosensor y/o sobre el equilibrio químico permite analizar su comportamiento sobre un sistema reactivo. En la literatura nuevas familias y generaciones de LIs son presentadas cada año con el objeto de que estos LIs realicen una tarea específica dentro de un determinado proceso fisicoquímico.

El objetivo de este trabajo es analizar las variables fisicoquímicas que permiten modular una propiedad específica en LIs funcionalizados adecuadamente aportando al diseño de nuevos materiales con 'acidez resaltada'.

Para el logro de este objetivo se analizaron LIs del tipo 1-(4-ácido sulfonilo)butil-3-metilimidazolio como catión. Para analizar el efecto del cambio de contraíon sobre los valores de las constantes de disociación de estos LIs se seleccionaron dos contraíones diferentes. En este caso se tuvo en cuenta la diferencia en sus constantes de acidez, hidrogeno sulfato y el nitrato ($[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmlm}]^+[\text{HSO}_4^-]/[\text{NO}_3^-]$). Se determinó los valores de pKa de estos LIs en diferentes solventes moleculares. En primera instancia se seleccionó agua y dimetilsulfóxido como solventes moleculares. Uno representativo de solventes moleculares polares próticos y otro de polares apróticos. Los valores de pKa se determinaron utilizando el método del indicador por espectroscopia UV-Vis siguiendo una metodología ya desarrollada por nosotros.¹ El quimiosensor seleccionado fue 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-N-piridinio)-fenolato (**IA**) debido a sus propiedades solvatocrómicas.



La Figura 1 presenta la respuesta del quimiosensor cuando el LI es adicionado a una solución acuosa.

Una marcada influencia del cambio de contraíon fue observada. Los resultados indican un valor de pKa de **3,07** cuando el contraíon es $[\text{HSO}_4^-]$ mientras que para el contraíon $[\text{NO}_3^-]$ su valor fue de **5,60**.

El cambio del solvente molecular generó efectos contrapuestos en la acidez.

Finalmente, se comprobó que es posible diseñar LIs más ácidos con una adecuada selección del contraíon y del solvente molecular. Además para la selección de estos **'nuevos materiales'** se debe tener en cuenta la estructura química del LI y el microentorno en el cual dicho material debe manifestar dicha propiedad resaltada.

1-Claudia Adam, M. Virginia Bravo, Pedro M. E. Mancini. Tetrahedron Letters 55 (2014) 148–150

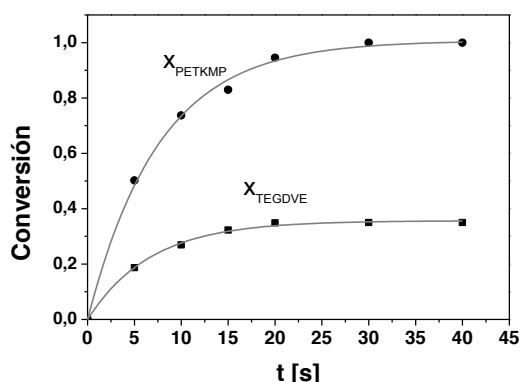
Fotopolimerización en sistema tiol-divinil éter por espectroscopias Raman y FTIR

María de la Paz Miguel y Claudia I. Vallo

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), UNMdP, CONICET. Av. Juan B. Justo 4302 (B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina.

En general los sistemas tiol-ene resultan atractivos debido a su elevada velocidad de fotopolimerización que suele no inhibirse por oxígeno. Además son ópticamente transparentes, no se requieren solventes para su procesamiento y poseen buenas propiedades mecánicas [1]. Las reacciones tiol-ene se utilizan en tecnologías de recubrimiento, materiales dentales, procesos fotolitográficos y encierran un gran potencial de aplicaciones en nanotecnología, biomateriales, funcionalización de superficies, entre otras áreas [2,3].

Una aplicación que nos interesa es como método de obtención de una red polimérica entrecruzada. La búsqueda de un sistema reactivo conformado por monómeros tiol y ene, que eventualmente se podrían encapsular y que sea capaz de entrecruzar por rotura de las cápsulas está orientada al diseño de un sistema de autorreparación en matrices poliméricas susceptibles a microfisuras. Como parte de este proyecto, en una primera etapa se investiga la fotopolimerización de un sistema reactivo tiol-ene en presencia de un fotoiniciador, a través de espectroscopia FTIR y Raman [4]. El par seleccionado es el monómero pentaeritritol tetraquis 3-mercapto propionato (PETKMP) que presenta cuatro grupos funcionales tiol y el monómero trietilenglicol divinil éter (TEGDVE) que tiene dos enlaces dobles terminales. La fotopolimerización radicalaria se produce por la activación del fotoiniciador 2,2-dimetoxi 2-fenilacetofenona (DMPA) al irradiarse la mezcla con LED UV a 365 nm. Mediante espectroscopia Raman se ha cuantificado la conversión en la mezcla PETKMP-TEGDVE equimolar siguiendo la desaparición de los grupos funcionales SH y C=C. La información obtenida por dicha técnica evidenciaría la existencia de homopolimerización del TEGDVE a diferencia de los resultados obtenidos por FTIR, anteriormente reportados [1].



Referencias

- 1 - N. B. Cramer, S. K. Reddy, A. K. O'Brien, C. N. Bowman. *Macromolecules* 36 (2003) 7964-7969
- 2 - C. E. Hoyle, C. N. Bowman. *Angewandte Chemie* 49 (2010) 1540-1573
- 3 - R.A. Ortiz, A. E. García Valdéz, M. G. Martínez Aguilar, M. L. Berlanga Duarte. *Carbohydrate Polymers* 78 (2009) 282-286
- 4 - S. V. Asmussen, W. Schroeder, I. E. dell'Erba, C. I. Vallo. *Polymers Testing* 32 (2013) 1283-1289

Optimización de producción de bioetanol utilizando levaduras inmovilizadas

L.Mulko(a), C.Barbero(a), C.Rivarola(a) y D. Acevedo(a)

(a) Programa de Química de Meso/Nanomateriales. Departamento de Química, Fac. Cs. Ex., Fco-qcas y Nat. Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nacional N° 36 Km 601, Río Cuarto, Córdoba.

El bioetanol se produce a partir de fuentes lignocelulósicas involucrando etapas de licuefacción y sacarificación del almidón, con la posterior fermentación de azúcares más simples por parte de levaduras. En el proceso tradicional, biocatalizadores (tanto las enzimas como las levaduras) son adicionadas a la mezcla de reacción, permanecen suspendidas libremente en el medio líquido y al ser solubles en agua, no es posible reutilizarlas.

Es por esto que se plantea inmovilizar levaduras en matrices poliméricas, logrando su reutilización, mayor estabilización y minimizando el riesgo por contaminación microbiana; y consecuentemente logrando que los niveles de rentabilidad del proceso de producción de bioetanol se vean incrementados, respecto al proceso convencional. Como soporte biocatalítico, en este trabajo, se propone implementar hidrogeles basados en Acrilamida.

El método utilizado para inmovilización celular fue el de inmovilización por atrapamiento (IPA), mediante el cual las levaduras son incorporadas en la mezcla de reacción previa polimerización radicalaria.

Para la caracterización de los hidrogeles se realizaron medidas de hinchamiento (% Swelling) comparativas para hidrogeles puros y con levaduras atrapadas. La vitalidad de las levaduras se determinó utilizando tinción con azul de metileno sobre disco de gel y recuento de las mismas mediante microscopía óptica. Además, se simuló procesos de fermentación tipo batch con levaduras suspendidas (libres) e inmovilizadas, estas últimas fueron reutilizadas en hasta cinco ciclos consecutivos de reacción. Además se monitoreó, durante la fermentación la concentración de azúcar y la velocidad de consumo de la misma.

El proceso fermentativo es más lento cuando estos biocatalizadores están inmovilizados, sin embargo la capacidad máxima de fermentación es la misma para levaduras libres o encapsuladas, conservando la ventaja de su reutilización. Esto posibilitaría la producción continua de biocombustible.

Los resultados obtenidos indican que matrices poliméricas basadas en hidrogeles son capaces de encapsular levaduras eficientemente, garantizando la vitalidad y funcionalidad de las mismas.

Control de la adhesión celular mediante películas de polielectrolitos naturales tratadas térmicamente

Nicolás Eduardo Muzzio (a), Miguel Ángel Pasquale (a), Omar Azzaroni (a) y Sergio Enrique Moya (b)

(a) Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, CONICET, CC 16, Suc. 4, (1900) La Plata, Argentina.

(b) CIC biomaGUNE, Paseo Miramón 182 C, San Sebastián 20009, España

Las superficies modificadas por multicapas de polielectrolitos (MPE) naturales obtenidas por la técnica de capa por capa proporcionan una alta versatilidad para manejar las interacciones célula/substrato y modificar las propiedades celulares. En este trabajo se estudia la adhesión celular en varios sistemas de polielectrolitos naturales y bajo distintos tratamientos luego del ensamblado.

Se utilizaron los siguientes polielectrolitos: alginato sódico (Alg), dextran sulfato sódico (Dex), ácido hialurónico (HA), poli-L-lisina (PLL) y quitosan (Chi). Las películas de, (PLL/Alg)₇PLL, (PLL/Dex)₇PLL y (Chi/HA)₇Chi se ensamblaron por el método de capa por capa. Algunas películas fueron usadas inmediatamente después de su ensamblado (control) y otras fueron dejadas 1-3 días a 4°C, 24°C y 37°C, condiciones 1 (heladera), 2 (mesada) y 3 (estufa de cultivos), respectivamente. Se utilizó la línea celular A549 (adenocarcinoma alveolar humano), sembrando 5000 células/cm² sobre vidrio y las distintas películas. Se incubaron en estufa y se fotografiaron los cultivos al primero, segundo y tercer día pos siembra. La proliferación celular se estudió mediante el ensayo colorimétrico de reducción de metil tetrazolio (MTT). Se realizó la inmunofluorescencia de la vinculina, y la tinción del citoesqueleto y el núcleo en forma convencional. La adhesión celular se evaluó mediante el área, la morfología celular y las características de los contactos focales.

Las películas utilizadas no presentaron toxicidad, sin embargo la adhesión celular es dependiente de la combinación de polielectrolitos y su tratamiento posterior. Las películas de (PLL/Alg)₇PLL dejadas en las condiciones 1 y 2 no presentaron cambios respecto al control, en tanto que las dejadas en la condición 3 muestran un incremento de área promedio de las células de 407 μm² a 686 μm² y la aparición de contactos focales bien desarrollados, un comportamiento similar al del vidrio. Para el (PLL/Dex)₇PLL se observa el mismo comportamiento, con un incremento en el área de adhesión de 440 μm² a 800 μm². Las películas de (Chi/HA)₇Chi control mostraron áreas celulares promedio de 928 μm², levemente superiores a las del vidrio (789 μm²), en tanto que aquellas dejadas en la condición 3 tuvieron una disminución del área promedio a 623 μm².

Los tratamientos ensayados cambian las propiedades de adhesión celular debido a posibles cambios en las propiedades intrínsecas de las MPEs, rugosidad, grado de hidratación, rigidez y espesor. Los resultados sugieren la posibilidad de desarrollar un método simple para modular la adhesión sin modificar la biocompatibilidad como alternativa a métodos como el entrecruzamiento o el agregado de nanopartículas.

Síntesis de nanopartículas de oro en micelas inversas mixtas de *n*-heptano/AOT:TOPO

Emmanuel Odella, Juana J. Silber, N. Mariano Correa, R. Darío Falcone, Jorge A. Gutierrez

Departamento de Química, Facultad de Cs. Exactas Físicoquímicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, (CP X5804ZAB) Río Cuarto, Argentina. E-mail: jgutierrez@exa.unrc.edu.ar

Los nanomateriales coloidales forman parte de una de las ciencias más revolucionarias de las últimas décadas. Su importancia radica en las múltiples aplicaciones que se pueden realizar en diferentes áreas del conocimiento. En este sentido, uno de los grandes objetivos de la nanociencia y nanotecnología es el estudio de nuevas metodologías que permitan desarrollar estos nanomateriales, siendo el uso de micelas inversas (MIs) una excelente y versátil vía para su formación. Las MIs son agregados que se obtienen cuando se disuelven moléculas de surfactante en un solvente orgánico de baja polaridad. La estructura de dichos agregados es tal que los grupos cabezas polares del surfactante constituyen el corazón polar del mismo, mientras que las colas hidrocarbonadas se extienden hacia la fase orgánica externa; son en general esféricos, monodispersos, capaces de disolver agua y otros compuestos polares en su interior.

En los últimos años, se ha demostrado que la incorporación de un segundo surfactante permite modular no solo los mecanismos dominantes en la etapa de nucleación sino las características finales del nanomaterial sintetizado en el interior de las MIs. Así, el presente trabajo pretende evaluar el carácter de "nanoreactor" que posee el sistema mixto formado por la mezcla de los surfactantes aniónico 1,4-bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) y no iónico óxido de *n*-trioctil fosfina (TOPO), ambos disueltos en *n*-heptano. Específicamente, se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de oro (AuNPs) en MIs mixtas de *n*-heptano/AOT:TOPO, evaluando el efecto del TOPO sobre su tamaño, concentración, morfología y polidispersidad.

Los resultados muestran que la adición del surfactante no iónico aumenta la flexibilidad en la curvatura del canal que se forma entre micelas, favoreciendo el intercambio de precursores y el número de núcleos metálicos. Así, al agregar TOPO a las MIs de AOT se logra aumentar considerablemente la concentración de AuNPs esféricas, monodispersas y de menor tamaño (5 nm) en comparación a las sintetizadas en *n*-heptano/AOT (8 nm).

Finalmente, la evidencia experimental pone de manifiesto por primera vez que es posible sintetizar AuNPs en MIs mixtas de *n*-heptano/AOT:TOPO, con la peculiaridad de que la mezcla de surfactantes mejora apreciablemente la producción y disminuye el tamaño del producto final, en comparación a lo que puede obtenerse con el nanoreactor que solo involucra al surfactante aniónico.

Estrategias de microencapsulación de resinas epoxi por medio de reacciones de polimerización in situ en emulsión

Romina Ollier (a), Marcela Penoff (a) y Vera Alvarez (a)

(a) Materiales Compuestos de Matriz Polimérica (CoMP), INTEMA (UNMdP – CONICET), Solís 7575 (7600) Mar del Plata, Argentina.

Los materiales auto-reparables poseen la habilidad de enmendarse en respuesta a un daño, en el momento y lugar en que éste se produzca. En base a los sistemas biológicos en los que el daño desencadena una respuesta de curación autónoma, restaurando la integridad y funcionalidad del material, se han propuesto diferentes estrategias para desarrollar materiales con capacidad de repararse de manera autónoma, sin la necesidad de una detección previa o intervención manual externa, para aumentar la vida útil de la pieza. Una de las técnicas consiste en la incorporación de microcápsulas que alberguen especies reactivas y prevengan que la reacción ocurra antes que el daño. El monómero reactivo se libera por la ruptura del contenedor durante la propagación de una fisura y el flujo conlleva al contacto con el catalizador o endurecedor, disperso en la matriz, y ocurre la polimerización sellando la fisura [1].

Una de las condiciones clave para la eficacia del sistema reparador es el diseño de las microcápsulas, las cuales deben poseer una resistencia suficiente como para permanecer intactas durante el procesamiento del polímero, pero deben romperse cuando el material se daña para liberar el agente reparador y así sellar la fisura con éxito [2].

Las resinas epoxi pueden reaccionar con una gran variedad de especies químicas. Estas resinas se usan en una gran diversidad de aplicaciones como recubrimientos superficiales, adhesivos y laminados para materiales compuestos debido a sus excelentes propiedades mecánicas y adhesión a muchos sustratos. La microencapsulación de resinas epoxi como agente reparador ha atraído un gran interés debido su gran versatilidad, al bajo costo en comparación a otros sistemas reparadores y su elevada estabilidad térmica. En este trabajo se evaluaron distintas estrategias de microencapsulación de una resina diglicidil éter de bisfenol F, con y sin agregado de un diluyente reactivo, por medio de la técnica de polimerización in situ de poli(urea-formaldehído) (PUF) en emulsión [3]. Se estudió el efecto de distintas variables experimentales: obtención de la emulsión, modo y velocidad de agitación, tiempo de reacción, cantidad de monómero incorporado y método de secado de las cápsulas. Se analizó la morfología y distribución de tamaños de las cápsulas obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, su estructura química mediante espectroscopía infrarroja y calorimetría diferencial de barrido, y su estabilidad térmica mediante análisis termogravimétrico.

[1] White SR, Sottos N, Geubelle P, Moore J, Kessler MR, Sriram S, Brown E, Viswanathan S. *Nature*, 2001; 409(6822):794-7.

[2] Blaiszik B, Caruso M, McIlroy D, Moore J, White S, Sottos N. *Polymer*, 2009; 50(4):990-7.

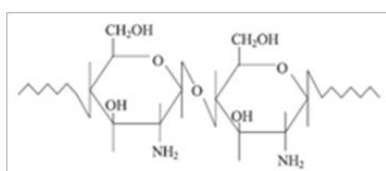
[3] Brown E, Kessler M, Sottos N, White S. *Journal of Microencapsulation*, 2003; 20(6):719-30.

Generación de nanopartículas de quitosano mediante el empleo de micelas inversas

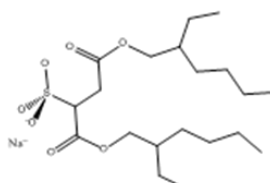
María Soledad Orellano (a,b), Carina Porporatto (b), Jorge D. Anunziata (b), Juana J. Silber (a), N. Mariano Correa (a) y R. Darío Falcone (a)

(a) Departamento de Química, Facultad de Cs. Exactas Físicoquímicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto, Argentina. E-mail: morellano@exa.unrc.edu.ar
 (b) Centro de Investigaciones y Transferencia (Conicet), Universidad Nacional de Villa María, Villa María, Argentina.

Quitosano (Q) es un polisacárido lineal de acetil-glucosamina parcialmente deacetilado que presenta una gran variedad de propiedades fisicoquímicas y biológicas que dieron lugar a numerosas aplicaciones en los campos farmacéuticos, medicinales y veterinarios. Particularmente, el desarrollo de nanopartículas de quitosano (NPs-Q) es interesante debido a que estas mantienen las propiedades del polímero de Q, presentando además algunas ventajas, entre ellas su capacidad de solubilizarse en agua. Un método poco aplicado a la síntesis de NPs-Q es el que emplea micelas inversas. Las micelas inversas son sistemas supramoleculares autoensamblados que se obtienen al disolver moléculas de surfactante en un solvente de baja polaridad. Uno de los surfactantes más empleado en la formación de micelas inversas es el dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT). La capacidad de estos sistemas organizados de disolver agua en su interior y la versatilidad de los mismos permite emplearlos como nanoreactores.



Quitosano



AOT

En este trabajo se sintetizaron NPs-Q en el interior acuoso de micelas inversas de n-heptano/AOT/agua a contenido de agua constante ($W =$

$[agua]/[AOT] = 20$) variando las concentraciones de Q (0,1–0,25% p/v) y de glutaraldehído como agente entrecruzador (0,01–0,025% v/v). La caracterización de las mismas fue mediante dispersión dinámica de luz (DLS) y se compararon los resultados obtenidos realizando la síntesis paralelamente en medio acuoso. Los resultados obtenidos mostraron que mediante la utilización de micelas inversas de AOT fue posible sintetizar NPs-Q de tamaño controlado (diámetros entre 114–180 nm, dependiendo de la concentración de reactivos) y bajas polidispersidades ($IPD < 0.2$). Por otro lado, la síntesis en ausencia de micelas inversas (medio acuoso) produjo partículas de gran tamaño (diámetros > 500 nm) y elevada polidispersidad ($IPD = 1$). Estos resultados sugieren que estas nanopartículas necesitan de un sistema micelar para formarse de manera controlada, ya que en ausencia de él, el entrecruzamiento de las cadenas de Q se produce desorganizadamente dando lugar a partículas de gran tamaño. De este modo, mediante esta metodología es posible obtener NPs-Q de tamaño y monodispersidad adecuada para futuras aplicaciones, por ejemplo como agente antimicrobiano para el tratamiento de infecciones intramamarias en bovinos.

Simulación de partículas coloidales confinadas en cavidades nanoscópicas

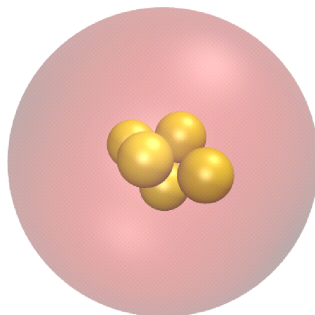
Iván Paganini (a), Claudio Pastorino (b), Ignacio Urrutia (c)

(a)(b)(c) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET); Departamento de Física, Comisión Nacional de Energía Atómica (CAC-CNEA).

En este trabajo se estudió un sistema de pocas partículas coloidales en confinamiento esférico, realizando simulaciones dinámicas moleculares por eventos. Este tipo de partículas sobresalen por su amplio abanico de aplicaciones científicas e industriales. El potencial escogido para modelizar la interacción entre partículas es el pozo de potencial cuadrado de corto alcance. Este potencial se usa como modelo base para potenciales que incluyan una atracción y una repulsión y que admitan transiciones de fases y regiones de coexistencia. Por otro lado, los líquidos inhomogéneos que presentan interfaces, están relacionados con muchos procesos físicos: lubricación, formación de burbujas, mojado (*wetting*) de sólidos y el ascenso capilar de líquidos. Este trabajo se centra en inhomogeneidades causadas por la presencia de una pared que forma una cavidad confinante.

Se trabaja en el ensemble canónico y se toman en cuenta características particulares que tiene la teoría aplicada a sistemas inhomogéneos y lejanos del límite termodinámico. Para las simulaciones, aprovechando las dimensiones reducidas del sistema, se utilizó un termostato de pared térmica que es un modelo realista de cómo intercambia calor un sistema con el medio confinante.

Se midieron una serie de magnitudes en forma de perfiles, como por ejemplo: una adaptación de la función de distribución radial a un sistema inhomogéneo $\bar{g}(r)$, el perfil de densidad de un cuerpo, el perfil de presión y el histograma del centro de masa. También, se calcularon valores medios de magnitudes macro: presión en la pared, energía por partícula, radio de giro cuadrado. Las simulaciones se realizaron fijando N y variando el valor de T y la densidad promedio del sistema $\rho = N/V$. Se buscó constituir un diagrama de fases, entendiendo fase no en un sentido macroscópico, sino para indicar una región de comportamiento común.



Se muestra una configuración para cinco coloides SW confinados en una cavidad esférica obtenida de la simulación de dinámica por eventos.

Efecto del protocolo de llenado sobre la presión en la base de un silo durante la descarga.

Juan Pablo Peralta¹, Luis A. Pugnaroni¹, Maria Alejandra Aguirre², Jean-Christophe Geminard³.

¹Facultad de Ingeniería, Universidad Tecnológica Nacional, Departamento de Ing. Mecánica. Calle 60 y 124 s/n La Plata, Buenos Aires, Argentina.

²Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos (UNLP, CONICET La Plata), Calle 59 Nro. 789, 1900, La Plata, Argentina.

³Universite de Lyon, Laboratoire de Physique, Ecole Normale Supérieure de Lyon, CNRS, 46 All'ee d'Italie, F-69364 Lyon cedex 07, France.

Medimos la presión ejercida por los granos en la superficie inferior plana de un silo durante su descarga. Dos protocolos diferentes de llenado se utilizan: llenado chorro(i) y llenado lluvia (ii). Mostramos que el perfil de presión resultante es sensible al protocolo de llenado durante toda la descarga. Además, realizamos experimentos en los que la mitad inferior del silo se llena utilizando un protocolo y la mitad superior usando el otro. Ellos demuestran que, a pesar de todos los reordenamientos sufridos por la mitad superior del material durante la descarga de la mitad inferior, el perfil de presión presenta un cambio repentino cuando la mitad superior de la columna granular entra en contacto con la base. Estos resultados son valiosos para operaciones de los silos industriales.

Conductividad iónica de Nanocanales de estado sólido en sustratos poliméricos contruidos con el método de 'Track-etch'. Aproximación experimental y teórica

Gonzalo Perez Mitta (a), Alberto Albesa (a) y Omar Azzaroni (a)

(a) Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, CONICET, CC 16, Suc. 4, (1900) La Plata, Argentina.

El avance observado en los últimos años en la construcción de poros y canales en la escala nanométrica sumado a sus potenciales aplicaciones han contribuido fuertemente a generar un gran interés de la comunidad científica en la nanofluidica^{1,2}. En este trabajo estudiamos la construcción de nanocanales en polímeros de distintas geometrías y lo efectos que estas tienen en la conductividad iónica de los canales. El método de construcción utilizado es el método de track-etch que implica la irradiación de una membrana polimérica con iones acelerados obteniéndose de esta manera canales cuyo diámetro y geometría es modificada posteriormente con etching químico. Esta técnica permite la obtención de nanocanales con variadas geometrías tanto simétricas como asimétricas. Las geometrías que obtuvimos en este trabajo fueron, cilíndricas (simétricas), cónicas y con forma de 'bala' o 'Bullet-like' (asimétricas). El efecto más notable observado en los nanocanales asimétricos es la presencia de rectificación en las corrientes iónicas, es decir, un comportamiento no óhmico, tipo diodo^{3,4}. Observamos que este efecto se ve incrementado en los nanocanales bullet-like que tienen una relación de aspecto más pronunciada. Este efecto de rectificación depende de la carga superficial del polímero³ a tal punto que la inversión de esta puede invertir también el sentido de la rectificación iónica. Esto fue observado modificando la superficie de los nanocanales con polímeros que poseen una carga opuesta a la superficie. Para calcular los cambios en la carga superficial del nanocanal, los datos experimentales fueron ajustados utilizando un modelo teórico basado en las ecuaciones de Poisson y Nernst-Planck⁵

Referencias:

- 1) Xu Hou, Wei Guo and Lei Jiang., Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 2385–2401
- 2) Armagan Koce, LaraTauf, Philippe Dejaridin., Biosensors and Bioelectronics., 2012, 38, 1–10
- 3) Zuzanna Siwy, Elizabeth Heins, C. Chad Harrell, Punit Kohli, and Charles R. Martin., J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 10850-10851
- 4) D Chang Wei, Stephen W. Feldberg and Allen J. Bard., Anal. Chem. 1997, 69, 4627-4633
- 5) J. Cervera, B. Schiedt and P. Ramirez., Europhys. Lett., 71, 35–41

Síntesis de bloques biocoloidales de Glicoenzima dirigidos por interacciones de reconocimiento molecular.

Nuevo enfoque para la construcción de interfases bioresponsivas.

E. Piccinini^a, D. Pallarola^a, O. Azzaroni^a y F. Battaglini^b

^a Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, CONICET, CC 16, Suc. 4, Diagonal 113 y 64 La Plata (1900), Argentina.

^b Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE) Pabellón 2, Piso 3, Ciudad Universitaria, Buenos Aires, Argentina.

este.piccinini@gmail.com

En los últimos años hemos visto un creciente interés en la integración de arquitecturas biomoleculares sobre plataformas electrónicas con el fin de desarrollar dispositivos bioresponsivos.¹ Dentro de la gran variedad de bloques biomoleculares las enzimas son especialmente importantes debido a sus excelentes propiedades funcionales: actividad, selectividad y especificidad.

La construcción de dispositivos bioresponsivos requiere de la preparación de films proteicos a través de la inmovilización de proteínas biológicamente activas sobre sustratos, como el oro. El funcionamiento del biosensor es fuertemente dependiente de las características interfaciales de la arquitectura, siendo crucial la técnica asociada a la construcción del biodispositivo.² Además de retener su actividad biológica, el procedimiento de inmovilización debe garantizar el acceso de los analitos y otras moléculas involucradas en el proceso de bioreconocimiento al sitio activo de la enzima. Para alcanzar este objetivo fueron desarrolladas distintas estrategias de inmovilización: la mayor parte de ellas incluye adsorción, retención en diferentes matrices, enlazar por cross-linking con reactivos biofuncionales, electropolimerización, entre otros ejemplos.² Es bien conocido que muchas de estas metodologías pueden inducir cambios conformacionales en la enzima que podrían disminuir significativamente la actividad enzimática.

Dentro de este marco de trabajo en nuestro grupo hemos explorado el uso de técnicas de ensamblado biosupramolecular dirigido por reconocimiento molecular como una ruta alternativa para la construcción de superficies responsivas, biointerfaces funcionales y biosensores electroquímicos.^{3,4,5} Esta metodología presenta un robusto y versátil recurso de inmovilización siendo innecesario la modificación química del entorno proteico, evitando así la disminución de la actividad catalítica.

En este contexto, este trabajo describe un nuevo concepto para la construcción de interfases bioresponsivas a partir de bloques coloidales de la glicoenzima Glucosa Oxidasa (GOx) y Conavalina A (Con A). En primera instancia se prepararon coloides de Con A-GOx de distintos tamaños y composiciones cambiando parámetros sencillos como la concentración de proteína total y la proporción entre las entidades confortantes del coloide. Luego, por Resonancia de Plasmones Superficiales (SPR) se cuantificó el ensamblado de los biocoloides sobre una superficie de oro funcionalizada con residuos de manosa y se pudo ensamblar capa-por-capla el coloide con Con A. La interesante capacidad del coloide de interactuar tanto con residuos de manosa como con

Con A revela que la superficie del coloide mantiene inherente las características de ambas proteínas. Finalmente se estudió la estabilidad del coloide en presencia de distintas concentraciones de manosa (sustrato que compete con la interacción de reconocimiento molecular entre Con A y GOx) y se observó un efecto cooperativo de la unión ligando-receptor dando lugar a un ensamblado muy estable.

Referencias:

¹ *Bioelectronics: From Theory to Applications*, ed I. Willner and E. Katz, Wiley-VCH, Weinheim 2005, ch. 1, pp 1-13.

² *Bioelectronics: From Theory to Applications*, ed I. Willner and E. Katz, Wiley-VCH, Weinheim 2005, ch. 3, pp 35-97.

³ *Supramolecular assembly of glucose oxidase on concavaline A modified gold electrodes*. D. Pallarola, N. Queralto, F. Battaglini and O. Azzaroni. . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 8071-8083.

⁴ *Facile Glycoenzyme "Wiring" to Electrode Supports via Redox-Active "Biosupramolecular Glue"*. D. Pallarola, N. Queralto, W. Knoll, O. Azzaroni, F. Battaglini. *Chemistry – A European Journal*, 16 (2010) 13970 – 13975.

⁵ *Redox-Active Concanavalin A: Synthesis, Characterization and Recognition-Driven Assembly of Interfacial Architectures for Bioelectronic Applications*. D. Pallarola, N. Queralto, W. Knoll, M. Ceolín, O. Azzaroni, F. Battaglini *Langmuir*, 26 (2010) 13684–13696.

Propiedades mecánicas de membranas de mielina purificada

Julio Pusterla (a), Emmanuel Schneck (b, c), Leide Cavalcanti (d), Bruno Demé (b), Motomu Tanaka (c) y Rafael Oliveira (a)

(a) CIQUIBIC (CONICET) - Dpto Química Biológica, Fac. Cs. Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Haya de la Torre y Medina Allende, Ciudad Universitaria, (X5000HUA), Córdoba, Argentina.

(b) Institut Laue-Langevin, Grenoble, France.

(c) Physical Chemistry of Biosystems, Institute of Physical Chemistry, University of Heidelberg, Heidelberg, Germany.

(d) Brazilian Synchrotron Light Laboratory, Campinas, Brazil, Caixa Postal 6192 CEP 13083-970, Campinas – SP, Brazil.

La mielina es la membrana que rodea los axones de las neuronas y permite la conducción nerviosa saltatoria. Está estructurada en forma de un espiral en multicapas, y la adhesión entre sus capas juega un rol importante en la estabilidad de la misma. Esto crea interacciones factibles de ser analizadas por difracción, aún luego de aislar la membrana¹. La mielina muestra además un comportamiento superficial heterogéneo que depende de las condiciones del medio externo, tales como la temperatura y la fuerza iónica.

Para la fracción lipídica de mielina, se observa mediante SAXS la existencia de una fase única en el rango de temperaturas de 4 a 46 ° C, independientemente de las condiciones iónicas. A partir de difractogramas de neutrones realizados sobre multicapas planas se determinó que el espaciamiento lamelar es de 5,7-5,8 nm, pero se ve incrementado a 6,2-6,3 nm cuando la muestra es analizada en contacto con una solución de sales (100 mM NaCl y 20 mM Ca²⁺). Las bicapas poseen cierta asimetría que podría derivar de la partición diferencial de los lípidos.

La membrana de mielina total muestra separación de fases inducida por el frío o por iones divalentes (Ca²⁺). Una de las fases presenta el espaciamiento propio de la membrana natural y la otra fase es más compacta, si la separación es inducida por Ca²⁺, o más expandida, si es inducida por frío. La fase nativa, rica en proteínas, muestra una relación de dispersión especular/no especular más alta que la fase lipídica.

Los resultados obtenidos por SAXS y difracción de neutrones coinciden a pesar del diferente tratamiento que reciben las membranas en ambos casos. El análisis de la dispersión especular y no especular de neutrones provee además datos sobre las fluctuaciones de las membranas y sus diferentes dominios o fases, los que a su vez definen las propiedades mecánicas de los apilamientos de membranas².

[1] Oliveira, R.G. et al., Biophys J, 99, 1500-1509 (2010).

[2] Schneck, E. et al., PRE, 80, 041929 (2009).

SUPERFICIES BASADAS EN HIDROGELES DE PNIPAM, COMO SOPORTE PARA EL CRECIMIENTO DE FIBROBLASTOS

Rivero R.(a), Alustiza F. (a, b), Acevedo D.(a), Forcato D.(a), Rodríguez N. (b), Miras, M.(a), Barbero C.(a), Bosch P. (b), Rivarola C.(a)

(a) Dpto. Química and (b) Dpto. Biología Molecular, Fac. de Cs. Exactas Físico-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, Córdoba Argentina.

Los hidrogeles son polímeros entrecruzados capaces de absorber grandes cantidades de agua por lo que son utilizados en el campo de la biomedicina como lentes de contacto, implantes de cornea, transporte y liberación de drogas, sustitutos de piel y órganos artificiales, entre otras. En el presente trabajo se estudia la adhesión y proliferación de fibroblastos fetales bovinos (FFB) sobre la superficie de hidrogeles termosensibles sintetizados por polimerización radicalaria, basados en poli(acrilamida), poli-(N-isopropilacrilamida) (PNIPAm) y la copolimerización con AMPS (ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) o HMA (N-[Tris(hidroximetil)metil]acrilamida). Los estudios de adhesión y biocompatibilidad fueron realizados con cultivos primarios de FFB previamente transfectados y seleccionados para expresar la proteína verde fluorescente y permitir su visualización por microscopía óptica. Los geles fueron hidratados en medio de cultivo celular completo (DMEM) y se esterilizaron bajo radiación UV. Los FFB fueron sembrados sobre las superficies de los hidrogeles sintetizados. La interacción de los FFB con la superficie fue evaluada por microscopio de fluorescencia invertido y microscopía de fuerza atómica (MFA), a distintos tiempos de cultivo. La viabilidad celular fue determinada mediante MTT y comparada con un grupo control en ausencia de hidrogel. Se determinaron las características fisicoquímicas de los hidrogeles en DMEM y agua: porcentaje de hinchamiento y temperaturas de transición de fase (T_{PT}) (por calorimetría diferencial de barrido). Ambas propiedades varían con el medio de solvatación. La adhesión celular depende del estado colapsado o hinchado de los geles y los grupos funcionales presentes. En ciertas condiciones se observa la formación de esferoides celulares que persisten durante más de 10 días. No se evidenciaron alteraciones morfológicas en el desarrollo de los FFB y la viabilidad celular no se vio afectada al contacto con las distintas superficies. Estos resultados preliminares sugieren la posible aplicación de estos materiales en el desarrollo de nuevos soportes celulares en bioingeniería de tejidos. La formación de esferoides permitiría estudiar el comportamiento de fenotipos celulares en condiciones reales de 3D simulando tejidos in-vivo.

“Efecto de la presencia de nanorodillos de hidroxiapatita (HA) en la evolución hidrodinámica y organización de soluciones acuosas de Gelatina”

Sartuqui, Javier; Gravina, Noel; D’Elía, Noelia & Messina, Paula

Departamento de Química – INQUISUR (UNS-CONICET) – Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina

El cuerpo humano está formado, entre muchas otras cosas, por proteínas. De ellas, la más abundante es el colágeno que, por ende, es biocompatible. Además de esta importante característica, se puede mencionar su bajo costo, versatilidad y biodegradabilidad. Por estas razones es que la investigación y el uso de biomateriales en ingeniería de tejidos han crecido mucho en los últimos tiempos (1,2). En este caso, nos interesamos en la combinación de colágeno e hidroxiapatita (HA), natural a la hora de hablar de un implante óseo en vertebrados, donde el colágeno es el responsable de la organización jerárquica del tejido (3). El diseño de nuevas rutas y vías reproducibles es necesario debido a los cambios conformacionales que sufren las proteínas en los distintos procesos y protocolos. Estas nuevas síntesis se basan en el autoensamblado de moléculas, logrando la deposición, nucleación y crecimiento de los cristales de HA en la red fibrilar de colágeno en un material adecuado para ingeniería de tejidos.

En nuestro trabajo, desarrollamos materiales nanofibrosos de colágeno e hidroxiapatita mediante auto-ensamblado. Se busca controlar funcionalidad, densidad y composición. La gelatina se adquirió comercialmente, optimizando condiciones de reacción como temperatura y pH, buscando alcanzar el control de la gelificación del polímero (4). Se conformaron soluciones con diferentes concentraciones, buscando determinar la adecuada para la realización de los andamios. A esas diferentes soluciones fueron agregadas cantidades distintas de calcio (en forma de CaCl_2) y los nanorodillos de HA (5) en las mismas concentraciones que el calcio. Con las composiciones mencionadas se hicieron evaluaciones de densidad y viscosidad con el fin de su caracterización. Se pudo determinar que a medida que aumenta la cantidad incorporada de nanorodillos de HA en las soluciones de gelatina existe un efecto estructurador de la misma. Este efecto se aprecia notablemente a partir del agregado de 30-50 mg de HA y se debe a la interacción de los grupos $-\text{COOH}$ y $-\text{NH}_2$ con los cristales de HA. Dicha interacción favorece la intra-asociación de las cadenas de proteína sobre las interacciones intermoleculares entre distintas cadenas de proteína o proteína-solvente. El efecto organizador de la presencia de nano-partículas de HA es tal que supera la agitación térmica provocada por el aumento de temperatura en un intervalo de 25 a 37°C.

Referencias

- [1] W.J. Landis, F. H. silver, J. W. Freeman. (2006) *J.Mater. Chem.* 16, 1495- 1503.
- [2] Lee, S. J., Lim, G. J., Lee, J.-W., Atala, A., & Yoo, J. J. (2006). *Biomaterials*, 27, 3466-3472.
- [3] H.S. Gupta, J. Seto, W. Wagermaier, P. Zaslansky, P. Boesecke, P. Fratzl, (2006) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 103, 17741.
- [4] A. Ficai, E. Andronescu, G. Voicu, C. Ghitulica, B. S. Vasile, D. Ficai, V. Trandafir, (2010). *Chemical Engineering Journal* 160 (2) 794-800.
- [5] N.L. D’Elía, A.N. Gravina, J.M. Ruso, J.A. Laiuppa, G.E. Santillán, P.V. Messina. (2013) *Biochimica et Biophysica Acta*, 1830, 5014-5026.

Evaluación del uso de plastificantes para la mejora del procesamiento y propiedades del Polihidroxitirato.

Irene Seoane, Matías Fernandez Fasce, Liliana Manfredi y Viviana Cyras

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, J. B. Justo 4302, (7600) Mar del Plata, Argentina.

El polihidroxitirato (PHB) es un polímero termoplástico, biodegradable, que surge como una alternativa para reemplazar polímeros sintéticos. Una de sus principales ventajas es que presenta muy buenas propiedades de barrera a los gases, lo cual puede ser importante en su uso como películas protectoras de alimentos [1]. Es frágil por su alta cristalinidad, y tiene una temperatura de fusión muy cercana a la de degradación, lo que hace necesario el uso de plastificantes para su procesamiento. El objetivo del trabajo es el desarrollo de compuestos totalmente biodegradables de PHB plastificado con *Tributirato de glicerilo* (TB) o *poli(adipato de dietilenglicol)* (PDEA), con el fin de modificar las propiedades del polímero y hacerlo apto para su procesamiento. Se utilizaron dos tipos de plastificantes con diferente peso molecular para comparar su comportamiento.

Se obtuvieron películas con 10, 20 y 30% en peso de plastificante TB o PDEA. Mediante espectros de FTIR, se observó que ninguno de los plastificantes modifica la estructura cristalina del PHB. Según ensayos de DSC, se observó que el agregado de TB afecta la cristalinidad, aumentando el calor y disminuyendo la temperatura de fusión (T_m). En cambio el agregado de PDEA, no produce cambios en la cristalinidad del PHB. Se observó que las temperaturas de transición vítrea y de cristalización disminuyeron por el agregado de los plastificantes. Mediante ensayos mecánicos, se observó un efecto plastificante más marcado con el agregado de TB, con el que se obtiene un aumento en la elongación de hasta un 300% (Figura 1).

Por lo tanto, de acuerdo con los ensayos realizados se encontró que el TB es el plastificante que modifica más favorablemente las propiedades del PHB, ampliando la ventana de procesamiento y elongación a la rotura.

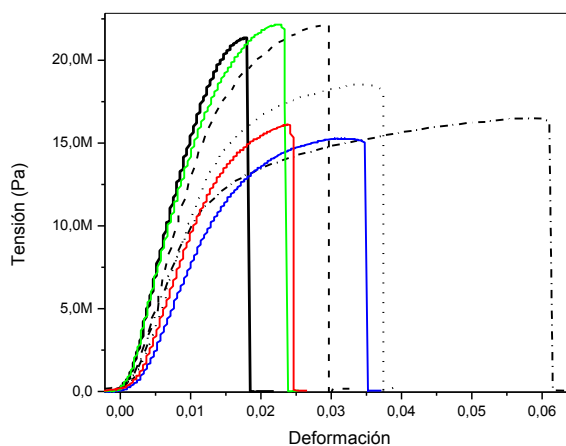


Figura 1. Curvas de tracción de: (—) PHB, (---) PHB con 10% TB, (---) PHB con 20% TB, (---) PHB con 30% TB, (—) PHB con 10% PDEA, (—) PHB con 20% PDEA, (—) PHB con 30% PDEA.

REFERENCIAS: [1] Bordes P, Pollet E, Avérous L, Progr Polym Sci. 34, 125–155, 2009.

Configuraciones de arcos en sistemas granulares

D. Slobinsky (a,b) y L.A. Pugnaroni (a,b)

(a) Grupo de Materiales Granulares, Dpto. Ing. Mecánica (UTN-FRLP).

(b) CONICET, CC 16, Suc. 4, (1900) La Plata, Argentina.

Proponemos un tratamiento alternativo al problema de contar configuraciones microscópicas de un sistema granular estático sometido a la fuerza de gravedad en el cual se utilizan los arcos formados por las partículas como entes principales. Esta estrategia simplifica fuertemente el problema de filtrar aquellas configuraciones que no son mecánicamente estables en el cómputo de todos los microestados del sistema. La estadística que surge al considerar arcos es tratable mediante técnicas Monte Carlo y Wang-Landau, lo cual representa una alternativa para el tratamiento de una gran cantidad de sistemas granulares. Basado en estos conceptos, desarrollamos las ideas presentadas para un modelo bi-dimensional de arcos rígidos no interactuantes, de los cuales obtenemos la densidad de estados exacta. Para validar el modelo comparamos la distribución de arcos y las fluctuaciones de volumen con los resultados obtenidos mediante simulaciones realistas de un sistema granular sometido a "tapping". Además, reproducimos exactamente los resultados obtenidos en el límite de arcos pequeños (hasta 2 partículas) para el modelo límite de una columna casi-unidimensional de discos sin fricción.

Co-precipitación de antioxidantes de yerba mate y un polímero biodegradable mediante un proceso antisolvente supercrítico

M. V. Sosa (a)*, S. Gatti (a), I. Paoloni (a) y F. Mattea (b)

(a) Dpto. de Tecnología Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nac. 36 - Km. 601, C.P: X5804BYA, Río Cuarto, Córdoba, Argentina. *E-mail: mvsosa@ing.unrc.edu.ar

(b) Dpto. de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba - CONICET, Medina Allende y Haya de la Torre, Ciudad Universitaria, C.P: 5000, Córdoba, Argentina.

La Yerba Mate, infusión de las hojas secas de la especie *Ilex paraguariensis*, posee numerosos fitoquímicos activos. Entre ellos, ácido clorogénico, cafeína, teobromina, ácido cafeico, 3,4 ácido dicafeoilquínico, 3,5 ácido dicafeoilquínico, 4,5 ácido dicafeoilquínico, quercetina, kaempferol, y rutina, son los principales compuestos químicos que dan cuenta de la capacidad antioxidante de los extractos de yerba mate. Las altas concentraciones de estos componentes hacen interesante su extracción y purificación para uso en la industria nutracéutica. La formulación de productos ricos en antioxidantes naturales en forma de partículas es de gran interés ya que permite su aplicación en diferentes procesos industriales y farmacéuticos y facilita el manejo de estas sustancias. Además, se puede prolongar la vida media de los antioxidantes encapsulándolos con un polímero biodegradable para que la liberación sea gradual. Dentro de los diferentes métodos para la producción de partículas, aquellos que utilizan dióxido de carbono en estado supercrítico (scCO₂) presentan ventajas frente a los métodos tradicionales, como un mayor control sobre la distribución de tamaño de las partículas, degradación despreciable y menor contaminación del producto final. Entre los procesos que utilizan scCO₂, el proceso antisolvente supercrítico (SAS) ha sido utilizado para la formulación de antioxidantes, con éxito para otras fuentes naturales [1]. En este proceso los solutos de interés están disueltos en un solvente orgánico y luego la solución se mezcla de forma continua con scCO₂ logrando el efecto antisolvente. Mediante una adecuada selección de las condiciones de proceso: presión, temperatura, caudales y concentraciones, la mezcla se sobresatura instantáneamente, dando lugar a la formación de nano o micro partículas.

El objetivo del presente trabajo es obtener, mediante un proceso de precipitación supercrítico, partículas micrométricas ricas en antioxidantes naturales de yerba mate encapsuladas con un polímero biodegradable, para su liberación controlada. Para ello se adaptó una planta de extracción multipropósito a las necesidades típicas de un proceso de precipitación con fluidos supercríticos. Los extractos de yerba mate se obtienen por extracción asistida con microondas usando como solvente etanol absoluto. Como polímero biodegradable se usa polivinilpirrolidona (PVP-40 y PVP-360). La precipitación se lleva a cabo a presiones entre 10 – 15 MPa y 35° C. Los antioxidantes se cuantifican por el método de Folin-Ciocalteu y se caracteriza a los precipitados por microscopía electrónica y calorimetría diferencial de barrido.

1. Visentin, A., et al., Precipitation and encapsulation of rosemary antioxidants by supercritical antisolvent process. *Journal of Food Engineering*, 2012. 109(1): p. 9-15.

Simulaciones de líquidos simples entre canales blandos

Kevin Speyer (a) y Claudio Pastorino (a)

(a) Departamento de Materia Condensada, Centro Atómico Constituyentes CNEA-CONICET, Gral Paz 1499, (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina.

El confinamiento de líquidos en la escala de los pico-litros, ha adquirido gran interés recientemente en el emergente campo de la micro-fluídica. En éste, se busca investigar a nivel básico y aplicado el flujo de líquidos en pequeños canales, que permitan generar dispositivos capaces de ejecutar complejas operaciones bioquímicas. Aplicaciones tan diversas como la tecnología de impresión de chorro a tinta, dispositivos Lab-on-Chip o superficies funcionalizadas, son algunos de los ejemplos de desarrollo de interés actual.

En este trabajo se presenta el estudio por simulaciones de dinámica molecular, de un sistema compuesto por líquido simple, confinado en un canal blando (ver Fig. 1). El medio confinante está compuesto por cadenas poliméricas semiflexibles, de baja compatibilidad química con el líquido, con un extremo fijo a la a pared del canal. El sistema se propone como modelo de superficie superhidrofóbica y se estudian sus propiedades en equilibrio y en flujo. Se caracterizaron las propiedades del cepillo polimérico y su interfase con el líquido en equilibrio termodinámico. Se estudió el comportamiento del sistema variando la rigidez de los polímeros y la cantidad de cadenas fijadas por unidad de área (densidad de fijado). Luego, se movieron las paredes del canal a velocidad constante, induciendo un flujo lineal en el seno de la muestra. Se estudió como se modifican las propiedades del sistema en este estado estacionario y la violación de la condición de no deslizamiento del líquido sobre el medio confinante.

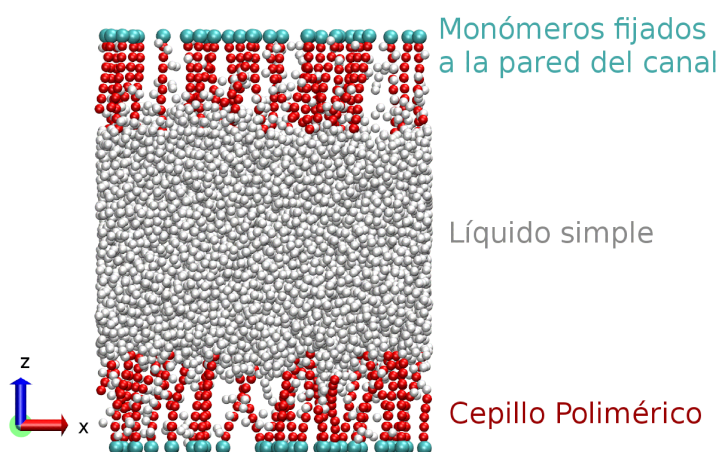


Fig. 1: Se observa el sistema estudiado mediante simulaciones numéricas. En rojo se aprecian las cadenas poliméricas, unidas a las paredes del canal por su monómero terminal (en azul). Las esferas grises componen el líquido simple que fluye a través del micro-canal.

Estudio morfológico y cinético del crecimiento de films delgados de Polímeros Microporosos de Coordinación (MCPs) sobre diferentes sustratos

Jimena Tuninetti, Matías Rafti y Omar Azzaroni (a)

(a) Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, CONICET, CC 16, Suc. 4, (1900) La Plata, Argentina.

Los Polímeros Microporosos de Coordinación (Microporous Coordination Polymers - MCPs), también conocidos como Metal Organic Frameworks o MOFs son una clase relativamente nueva de material híbrido cristalino constituido por nodos metálicos (o clusters conteniendo metales) y linkers orgánicos [1,2].

Las principales características de estos materiales son su porosidad inusualmente alta y su gran área superficial. Estas características sumadas a la gran variedad de metales y linkers que pueden combinarse, hacen de los MCPs una nueva clase de materiales atractivos para su uso en aplicaciones relacionadas con energías limpias, almacenamiento de gases o adsorción selectiva en fases líquida y gaseosa [3-5].

El crecimiento de films delgados de MCPs sobre sustratos conductores resulta de interés por sus posibles aplicaciones, como por ejemplo la fabricación de sensores con un alto grado de control morfológico y funcionalización superficial. Sin embargo, las distintas estrategias de síntesis (“one pot”, nucleación y crecimiento, crecimiento capa por capa y sembrado seguido de crecimiento secundario) presentan todavía un grado considerable de incerteza en cuanto al efecto producido por los diferentes sustratos iniciales, los cuales pueden generar la aparición de fases totalmente diferentes en las mismas condiciones de reacción.

En el presente trabajo realizamos la síntesis de films de MCP constituidos por núcleos metálicos de Zn^{2+} coordinados con el linker orgánico 2-metil-imidazol ($Zn(mIm)_2$, ZIF-8) mediante la estrategia de nucleación y crecimiento a temperatura ambiente sobre sustratos de ITO, Au y Au modificado con MAEs (monocapas autoensambladas). Analizamos las características estructurales del film mediante XRD y SEM, y exploramos la existencia de porosidad intra e interparticular por medio de sondas redox.

[1] Bernard F. Hoskins, Richard Robson. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111 (15), pp 5962–5964.

[2] O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, and T. L. Groy. *Acc. Chem. Res.* 1998, 31, pp474-484.

[3] Special Issue: 2012 Metal-Organic Frameworks. Ed. Hong-Cai Zhou, Jeffrey R. Long and Omar M. Yaghi. *Chem. Rev.* 2012, 112, 673.

[4] a) G. Férey. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, pp191-214. b) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, and F. Millange, *Acc. Chem. Res.* 2005, 38, 217-225.

[5] Katie A. Cychosz, Rashid Ahmad, and Adam J. Matzger. *Chem. Sci.*, 2010, 1, 293–302.

EFFECTO DE SUPERFICIES ESTRUCTURADAS SOBRE SISTEMAS BIOLÓGICOS

E. Yslas (a), R. Bellingeri (b), A. Vivas (b), F. Alustiza (a), P. Bosch (a), C. Barbero (c), D. Acevedo D (c,d),

(a) Depto. de Biología Molecular, Facultad CEF-Q y N. Universidad Nacional de Río Cuarto.

(b) Departamento de Anatomía – Facultad de Agronomía y Veterinaria. UNRC.

(c) Departamento de Química, Facultad CEF-Q y N. Universidad Nacional de Río Cuarto.

(d) Departamento de Tec. Química, Facultad Ing. Universidad Nacional de Río Cuarto.

En los últimos años la superficie microestructurada ha ido ganando cada vez más protagonismo en medicina, biología celular, y otros campos biológicos. En particular, se ha demostrado que los patrones sobre sustratos sólidos pueden ser utilizados no sólo para controlar la adhesión y crecimiento celular, sino también para regular las funciones celulares. Actualmente existe poca información sobre los efectos de la modificación topográfica en la adhesión celular y formación de biofilms bacterianos. La estructuración física de superficies puede proveer una forma más persistente de inhibir la interacción entre las bacterias y la superficie. El objetivo del presente trabajo es generar superficies modificadas físicamente por estructuración directa por interferencia laser (DLIP) y analizar el efecto de la superficie en el crecimiento bacteriano y de Fibroblastos. Para generar superficies micro-nano-estructuradas se utilizó el método DLIP que permite la fabricación de estructuras repetitivas en una dos y tres dimensiones mediante la irradiación directa de la muestra con un haz de luz coherente en superficies de poliimida. Se evaluó el efecto de esta superficie en el crecimiento bacteriano. Para ello se empleó una cepa de *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 productora de biofilms. Se estudia la curva de crecimiento, a partir de la correlación de la densidad óptica y el recuento en placa. La superficie estructurada mostró un valor de unidad de biomasa significativamente menor ($p \leq 0,05$) que la original. Las microscopias mostraron que es posible controlar el ordenamiento bacteriano. Por otro lado se evaluó el crecimiento de los Fibroblastos Bovinos (FFB) sobre dichas superficies. Se observó la respuesta de orientación de los filopodios de las células a partir de 4 h de incubación. Las mismas mostraron una morfología alargada y orientadas a las líneas de estructura 1, 2 y 5 μm de periodo, siendo las células adheridas a las superficies con periodos de 2 μm las que presentaron mayor orientación. Contrariamente, las células adheridas a superficies no estructuradas (control) presentaron orientación aleatoria y diferente morfología.

Conclusión: El método DLIP permite producir sustratos microestructurados de forma fácil, rápida y económica, los cuales son capaces de proveer un soporte apropiado para la adhesión y crecimiento celular ordenado, como así también para la orientación de bacterias disminuyendo la producción de biofilms. Estas características pueden ser aprovechadas para aplicaciones biológicas y médicas incluyendo ingeniería de tejidos, implantes y además para la producción de superficies que desencadenen menor crecimiento bacteriano.

Síntesis, Caracterización y estudios *in vitro* de Micropartículas híbridas para su posterior aplicación en Terapia Fototérmica.

E. I. Yslas (a), P. Vázquez (b), Y. Amar Marini (b), P. Cavallo(c), A. Riveros (d), M. Kogan (d), A. Neira-Carrillo (b), D. Acevedo (c).

(a) Depto. de Biología Molecular, Facultad CEF-Q y N. Universidad Nacional de Río Cuarto.

(b) Depto. de Ciencias Biológicas Animales, Fac. Cs. Veterinarias y Pecuarias, Universidad de Chile.

(c) Depto. de Química y Tec. Química, Universidad Nacional de Río Cuarto.

(d) Laboratorio de Nanobiotecnología, Facultad de Cs. Químicas y Farmaceuticas, Universidad de Chile.

Existen diversos tipos de partículas poliméricas empleadas en la administración de medicamentos. En función de su tamaño, se pueden clasificar en micro y nanopartículas. El CaCO_3 presenta una gran superficie específica y la capacidad para adsorber varias drogas convirtiéndolo en un candidato ideal para ser usado como un transportador “carrier” de drogas. Según lo reportado en literatura la mayoría de los estudios realizados en este ámbito se limitan a la administración de sistemas de fármacos micronizados. Híbridos de micro-partículas y nanoesferas de CaCO_3 fueron efectivamente cargados y presentaron una alta eficiencia de encapsulación para el suministro de fármacos solubles en agua tales como la doxorubicina [1,2]. En este trabajo y teniendo en cuenta la propiedad antes descrita que presenta el CaCO_3 se muestra la capacidad de transportar nanofibras de polianilina modificadas con cisteína (NFPani-Cys) con la finalidad de su empleo en terapia fototérmica [3,4]. Dicha terapia se basa en la incorporación de un material, que absorbe la luz en el rango del infrarrojo cercano y la elimina en forma de calor. El aumento de temperatura causa numerosas interacciones biológicas a nivel celular, como la desnaturalización de las proteínas y ácidos nucleicos, necrosis celular, ruptura de membranas, etc. [5].

El objetivo de este trabajo consiste en desarrollar y caracterizar una nueva generación de micro-partículas (MP) híbridas compuestas por NFPani-Cys, y CaCO_3 cristalino, para su posterior aplicación en terapia fototérmica. Se evalúa la citotoxicidad de las NFPani-Cys y de las MP en cultivos celulares mediante la prueba de MTS. La morfología de las NFPani y de las MP no varían con el pH, pero sí su tamaño. Las NFPani-Cys (pH 2 = $560 \pm 26 \text{ nm}$ y pH 9 = $431 \pm 6,8 \text{ nm}$) presentan mayor tamaño que las NFPani (pH 2 = $480,1 \pm 8,8 \text{ nm}$ y pH 9 = $382,7 \pm 3,3 \text{ nm}$). Además se puede concluir que en ambas muestras a pH 2 se forman partículas más grandes debido posiblemente a la protonación del polímero. El análisis mediante SEM de partículas de CaCO_3 evidencia tamaños entre 500 nm a 5 μm , con una superficie lisa, bordes definidos y forma esférica a ovalada. Por otro lado, las MPs híbridas presentan tamaños entre 500 nm y 2 μm , con la misma morfología. Las estimaciones de tamaños realizadas por dispersión de luz dinámica (DLS) arrojaron valores de $1770,9 \pm 81,3 \text{ nm}$ y $780 \pm 46,4 \text{ nm}$ para partículas de CaCO_3 y MPs, respectivamente. Esta diferencia de tamaño se atribuye a la interacción electrostática atractiva entre CaCO_3 y los grupos aminos de la PANI, lo cual genera una disminución del diámetro. El análisis mediante potencial Z para NFPani y NFPani-Cys muestran los siguientes resultados $-23,72 \pm 1,37$ y $-21,99 \pm 1,68$, respectivamente, indicando

la predominancia de grupos químicos cargados negativamente en la superficie de ambos tipos de NFs. Por su parte, los valores de potencial Z para partículas de CaCO_3 y MP fueron de $-31,39 \pm 1,24$ y $-34,94 \pm 1,78$ mV, respectivamente. El análisis espectroscópico por FTIR para MPs, muestra la aparición de bandas de absorción características de los distintos componentes empleados para obtener el material híbrido (CaCO_3 y PANI-Cys). Datos que concuerdan con los resultados de los espectros Raman. En cuanto a los estudios in vitro de las NF Pani-Cys se observaron cambios en la supervivencia celular dependiente de la concentración. Por otra parte las MPs híbridas no se producen cambios en cuanto a la viabilidad. A partir de estos resultados podemos concluir que se ha logrado la generación de nanomateriales híbridos jerárquicos compuestos por MPs CaCO_3 -PANI-Cys y NFs conductoras con potencial uso biomédico. Las MPs híbridas y las NF Pani-Cys a determinadas concentraciones no son tóxicas en condiciones de oscuridad.

-
- 1 Q. Zhao, et al. Hollow chitosan-alginate multilayer microcapsules as drug delivery vehicle: doxorubicin loading and in vitro and in vivo studies. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2007, 3(1), 63-74.
 - 2 C. Peng, et al. Sustained delivery of doxorubicin by porous CaCO_3 and chitosan/alginate multilayers-coated CaCO_3 microparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2010,353 (2–3), 132–139.
 - 3 J. Zhou, et al. NIR photothermal therapy using polyaniline nanoparticles. *Biomaterials* 2013, 34, (37), 9584-9592.
 - 4L. E. Ibarra et al. Near-infrared mediated tumor destruction by photothermal effect of PANI-Np in vivo. *Laser Physics* 2013, 23 (6),1-7.
 - 5 D.P. O'Neal et al. Photo-thermal tumor ablation in mice using near infrared-absorbing nanoparticles, *Cancer Letter* 2004, 209, 171–176.