

Desde el 23 de mayo al 31 de julio

SEMANA DE LA CIENCIA Y LA TECNOLOGÍA



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

Polímeros en todos los lugares

Dr. Ricardo Faccio
rfaccio@fq.edu.uy
Facultad de Química, UdelaR

U D E L A R

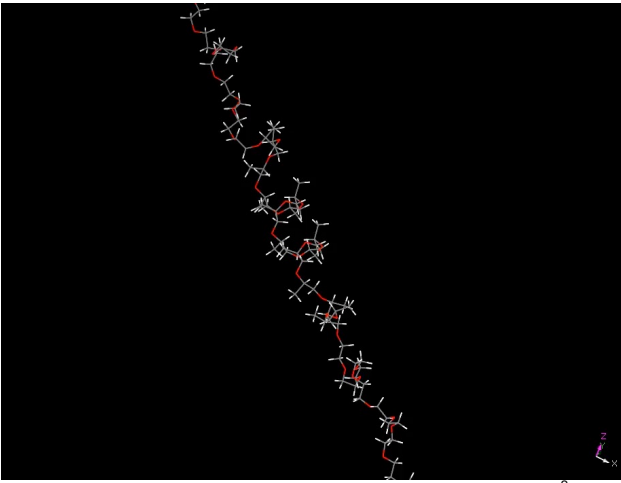


FACULTAD DE
QUÍMICA

1

Punteo

- ▣ ¿Qué son los polímeros?
- ▣ ¿Cómo se preparan?
- ▣ Algunos ejemplos
- ▣ Investigación en FQ y el IPTP
 - ¿Cómo “vemos” los polímeros?
 - ¿Qué investigamos?
 - ▣ Formulaciones Farmacéuticas
 - ▣ Microplásticos
 - ▣ Celdas Solares y Baterías



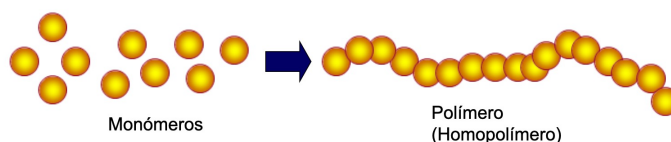
2

Introducción

Introducción

Los polímeros se caracterizan por ser macromoléculas, en las que se distinguen unidades químicas más pequeñas, que se repiten, y que se denominan monómeros. Un polímero es el resultado de la unión de monómeros.

- Griego “Poli” (muchos) “mero” (parte), sinónimo de MACROMOLÉCULA
- Sintetizados por “polimerización” de monómeros (partes sencillas)
- Polímeros (a no ser ALGUNOS polímeros naturales) son polidispersos: mezclas o familias de moléculas con estructura similar y distinto tamaño (peso molecular)



3

3



4

4



5



6

Nitrocelulosa, acetato de celulosa, Poliéster



PVC



Poliéster, acetato de celulosa

policarbonatos



7

7

Pinturas y recubrimientos



Adhesivos



Polímeros emisores de luz

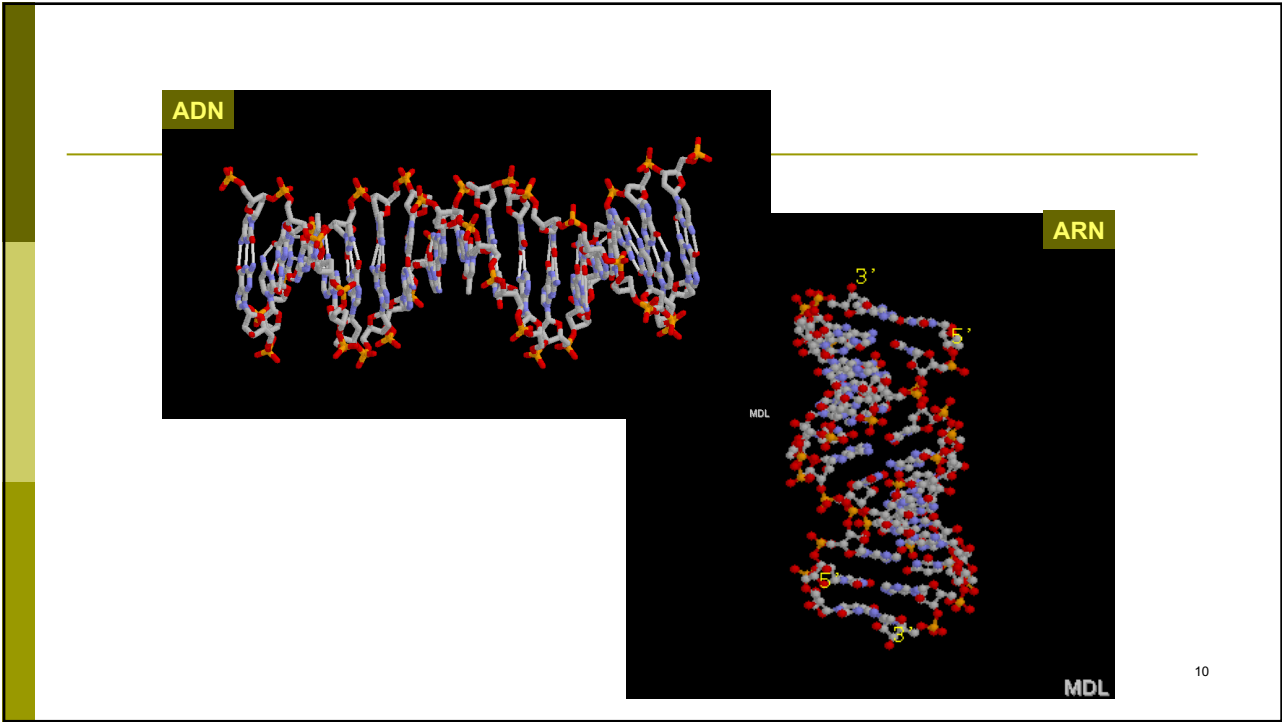
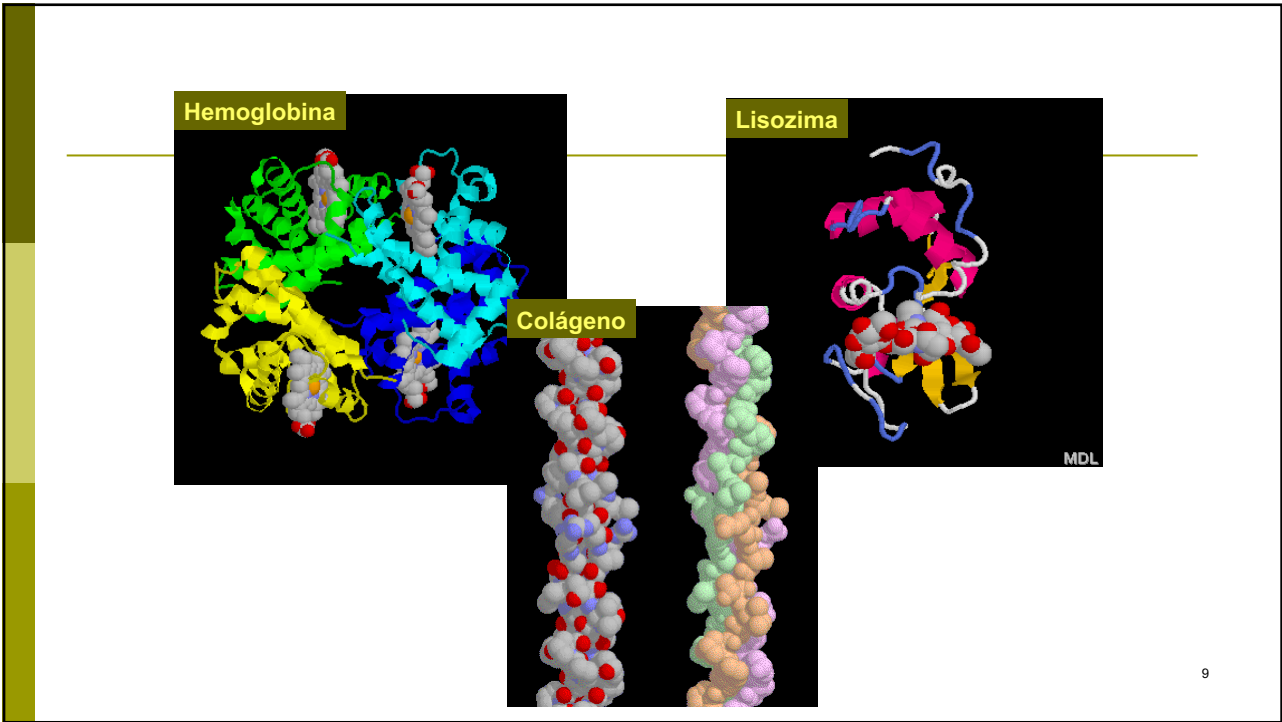


Resinas de intercambio iónico



8

8



Polímeros en roles no tradicionales (altísimo valor agregado)

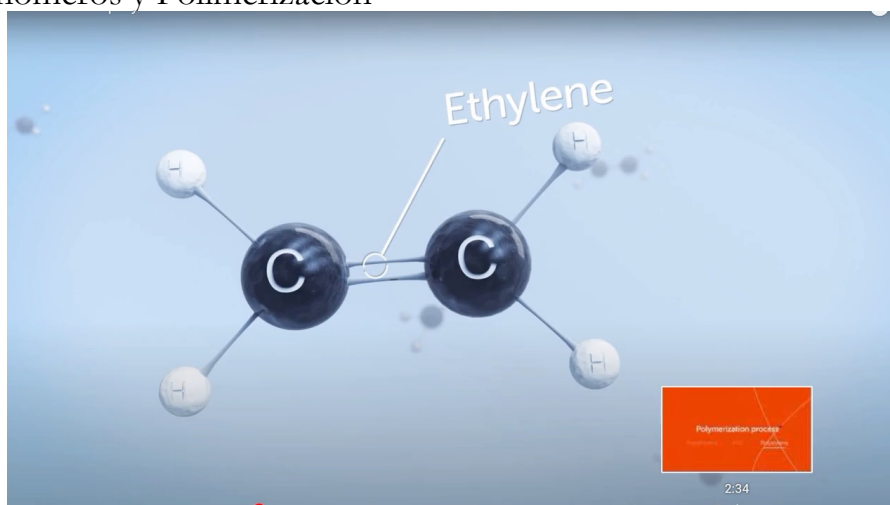
- ❑ Polímeros reactivos
- ❑ Resinas de intercambio iónico
- ❑ Soportes para reactivos y catalizadores
- ❑ Polímeros filtrantes
- ❑ Membranas y filtros
- ❑ Membranas reactivas
- ❑ Nano- y micro-materiales
- ❑ Cristales coloidales, nanoesferas
- ❑ Litografía y fotolitografía
- ❑ Materiales de uso biomédico
- ❑ Prótesis y Tejidos artificiales
- ❑ Materiales en productos farmacéuticos
- ❑ Nanomedicinas
- ❑ Polímeros conductores y fotoactivos
- ❑ Polímeros conductores de electrones, protones y iones
- ❑ Celdas de combustible
- ❑ Materiales electrónicos
- ❑ Metales orgánicos
- ❑ Polímeros emisores de luz (sistemas de display)

11

11

¿Cómo se forman? Polimerización

- ❑ Monómeros y Polimerización



12

12

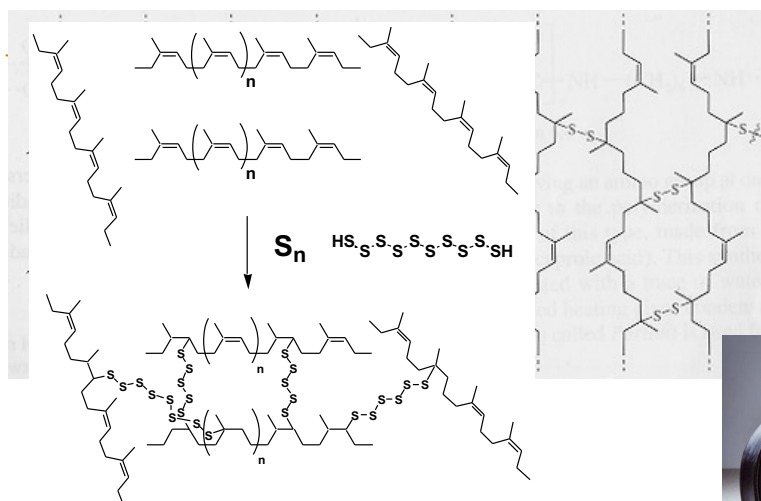
¿Cómo se hacen las bolsas de PE?



13

13

Polímeros Elásticos: El Caucho natural



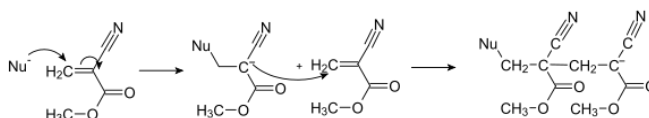
•Vulcanización del caucho



14

Polimerización en la vida diaria: “La Gotita”

■ Ciano-Acrilato:



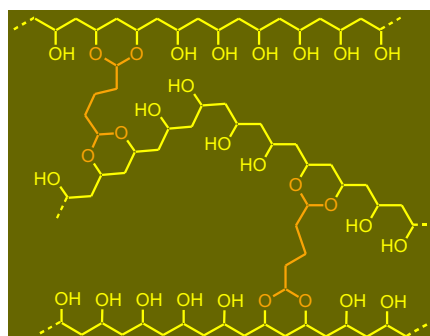
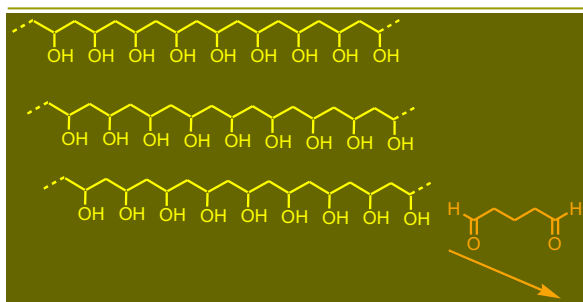
■ Polimerización, catalizada por la presencia de agua (humedad)



15

15

Hidrogeles de PVA

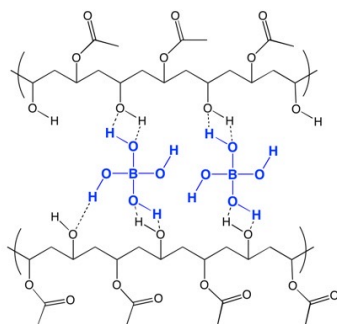


16

16

Slime: PVAc reticulado con Borax

Borax = Cross-Linker
(joins polymer chains together)



17

17

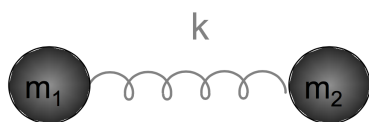
Caracterización de Polímeros

¿Cómo vemos los polímeros?

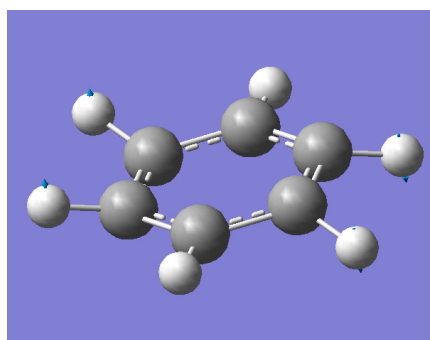
18

18

1. Modos Vibracionales



$$V = \frac{1}{2} k x^2$$



$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}; \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Bond	Bond Energy [kcal (kJ)]	Stretching Frequency (cm ⁻¹)
<i>Frequency dependence on bond energies</i>		
C—C	83 (350)	1200
C=C	146 (611)	1660
C≡C	200 (840)	2200
↓ stronger bond ↑ $\bar{\nu}$ increases		
Bond	Bond Energy [kcal (kJ)]	Stretching Frequency (cm ⁻¹)
<i>Frequency dependence on atomic masses</i>		
C—H	100 (420)	3000
C—D	100 (420)	2100
C—C	83 (350)	1200
↑ heavier atoms ↓ $\bar{\nu}$ decreases		

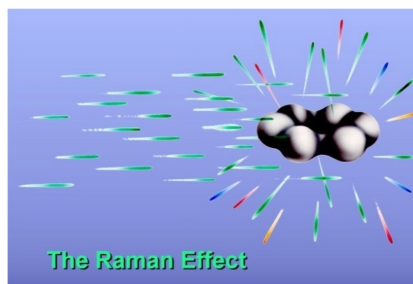
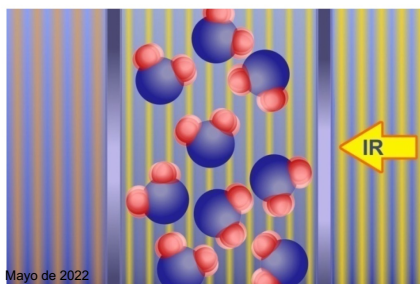
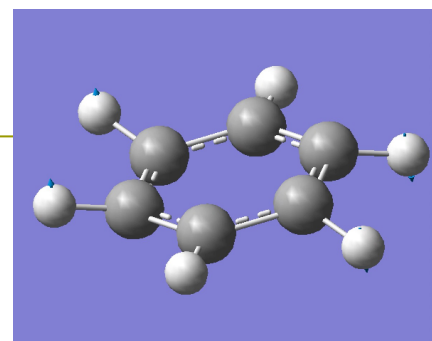
Mayo de 2022

19

19

2. Reglas de Selección

- IR: Absorción de fotón por dipolo (μ) del modo normal de vibración.
- Raman: Dispersión inelástica mediada por momento dipolar inducido (polarizabilidad α) generado por la OEM.



Mayo de 2022

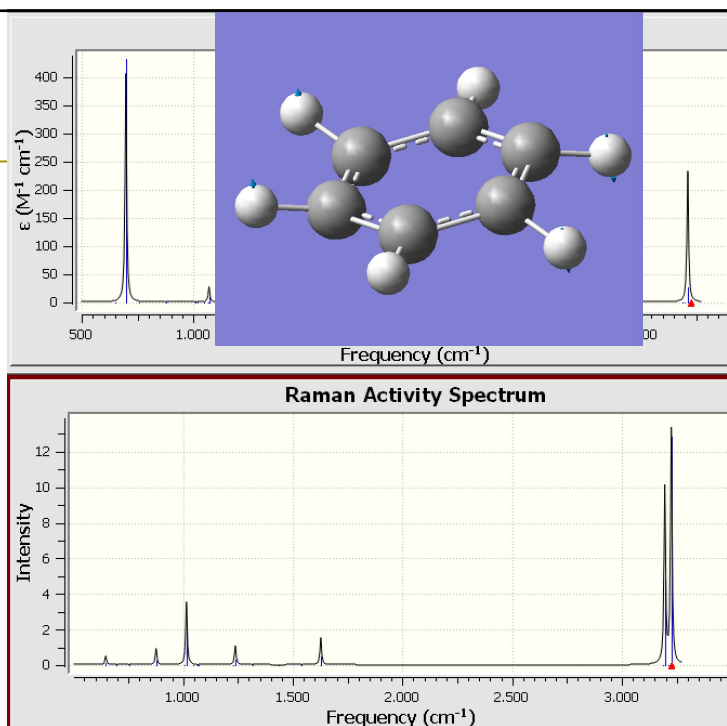
20

20

Espectros

▣ Tablas y simulación

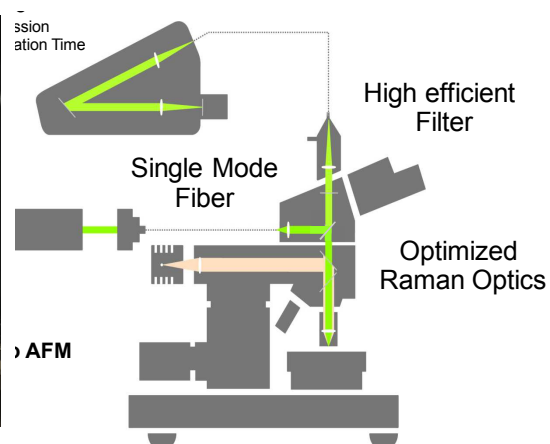
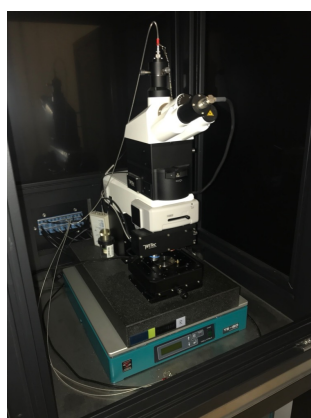
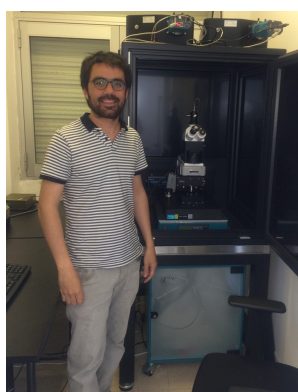
$\nu(\text{CC})$ aliphatic, aliphatic chain vibrations	600 - 1300 cm^{-1}	medium	Medium
$\nu(\text{C}=\text{S})$	1000 - 1250 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{CC})$ aromatic ring chain vibrations	*1580, 1600 cm^{-1}	strong	medium
	*1450, 1500 cm^{-1}	medium	medium
	*1000 cm^{-1}	strong/medium	weak
$\delta(\text{CH}_3)$	1380 cm^{-1}	medium	strong
$\delta(\text{CH}_2)$			
$\delta(\text{CH}_3)$ asym	1400 - 1470 cm^{-1}	medium	medium
$\delta(\text{CH}_2)$			
$\delta(\text{CH}_3)$ asym	1340 - 1380 cm^{-1}	strong	medium
$\nu(\text{C}=\text{NO}_2)$	1530 - 1590 cm^{-1}	medium	strong
$\nu(\text{N}=\text{N})$ aromatic	1410 - 1440 cm^{-1}	medium	-
$\nu(\text{N}=\text{N})$ aliphatic	1550 - 1580 cm^{-1}	medium	-
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	~1640 cm^{-1}	weak broad	strong
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1610 - 1680 cm^{-1}	strong	medium
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1500 - 1900 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1680 - 1820 cm^{-1}	medium	strong
$\nu(\text{C}=\text{Si})$	2100 - 2250 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{C}=\text{N})$	2220 - 2255 cm^{-1}	medium	strong
$\nu(\text{S}=\text{H})$	2550 - 2600 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{C}=\text{H})$	2800 - 3000 cm^{-1}	strong	strong
$\nu(\text{C}=\text{H})$	3000 - 3100 cm^{-1}	strong	medium
$\nu(\text{C}=\text{H})$	3300 cm^{-1}	weak	strong
$\nu(\text{N}=\text{H})$	3300 - 3500 cm^{-1}	medium	medium
$\nu(\text{O}=\text{H})$	3100 - 3650 cm^{-1}	weak	strong



21

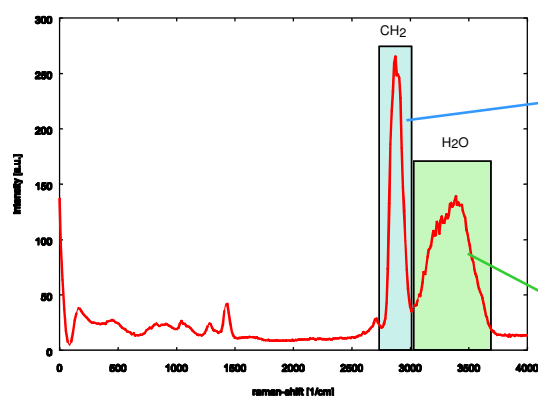
2. Espectroscopía Vibracional

▣ Raman: Microscopio Raman Confocal



22

Imagen Raman: dispersión agua-aceite

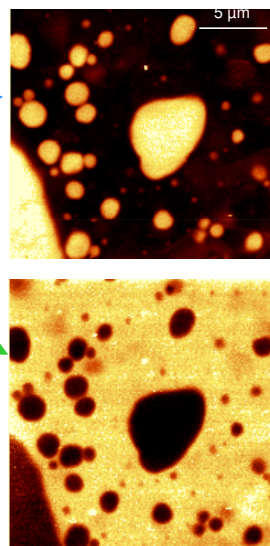


Body lotion, imaging parameters:

2 mW excitation @ 532nm, 100x oil, NA=1,25

20 x 20 μm , 180 x 180 pixels (= 32400 spectra)

50ms/spectrum



Mayo de 2022

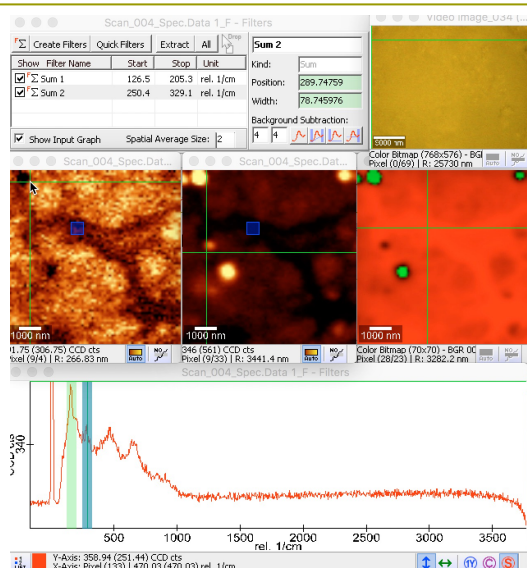
23

23

Microscopio Raman Confocal

Ejemplo de Funcionamiento:

- Muestra de NT calentados a $T=200^\circ\text{C}$.
- Presencia de Nanopartículas de Anatasa en muestra de NT.



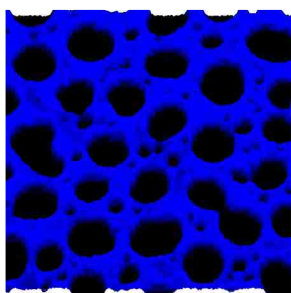
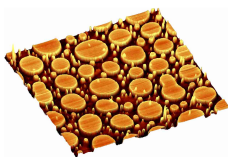
Mayo de 2022

24

24

Ejemplo: Blend PMMA+SBR

Fig. 5: Overview AFM image of a PMMA-SBR blend.



Mayo de 2022

Fig. 9: Color coded Raman image of SBR resulting from the integral intensity of each spectrum.

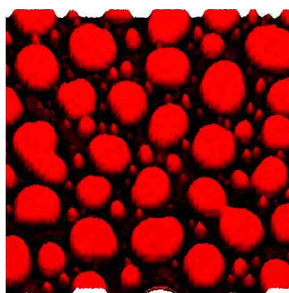


Fig. 10: Color coded Raman image of PMMA resulting from the integral intensity of each spectrum.

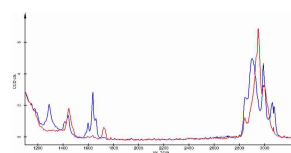
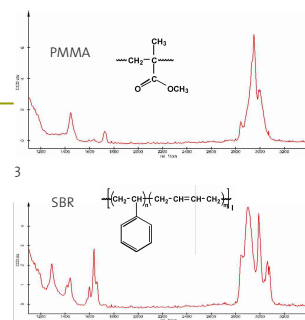
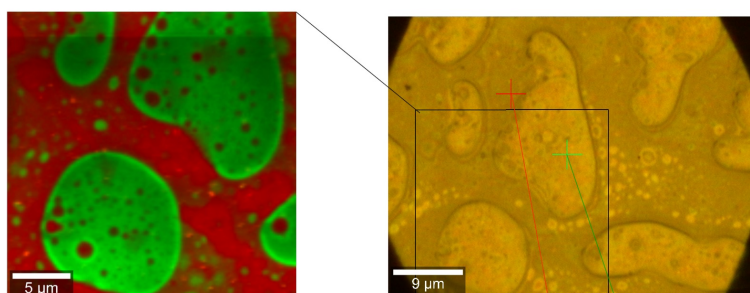


Fig. 11: Corresponding spectra: SBR (blue) and PMMA (red).

25

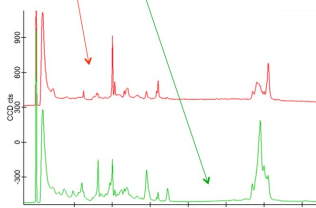
25

Ejemplo: Blend PMMA+PS



Mezcla de Poliestireno (PS) con polimetilmetacrilato (PMMA). Se identifican dos zonas (roja y verde), se obtiene un espectro raman en ambos lugares. El espectro indica que la zona marcada en verde es PMMA y la roja PS

Observando las diferencias en el mapping correspondiente al recuadro negro, donde se obtiene la imagen combinada de ambos componentes.



Mayo de 2022

26

26

Líneas de Investigación

27

27

Líneas de Investigación

- ▣ Formulaciones Farmacéuticas
- ▣ Microplásticos en muestras ambientales
- ▣ Preparación de compósitos nanopoliméricos
 - Celdas Solares
 - Baterías de ion-Litio
- ▣ Simulación Computacional de Polímeros
 - Polímeros conductores
 - Dinámica molecular

28

28

Ejemplo 1: Nanocristales

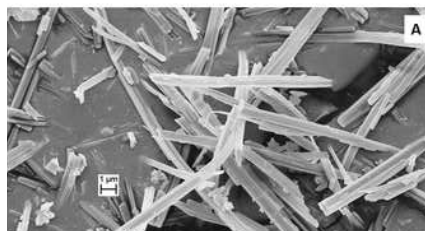
Formulación de PA + Poloxamer (polímero)

- PA: FBZ
- Excipiente: Poloxamer
- Preparación of nanocristales
 - Mezcla húmeda
 - Secado por spray

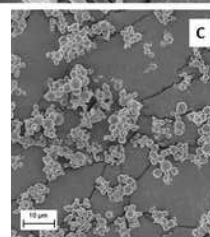
Comparación:

- Dispersión sólido (SD)
- Nanocristales (NC)

FBZ

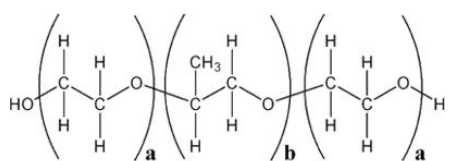


FBZ NC



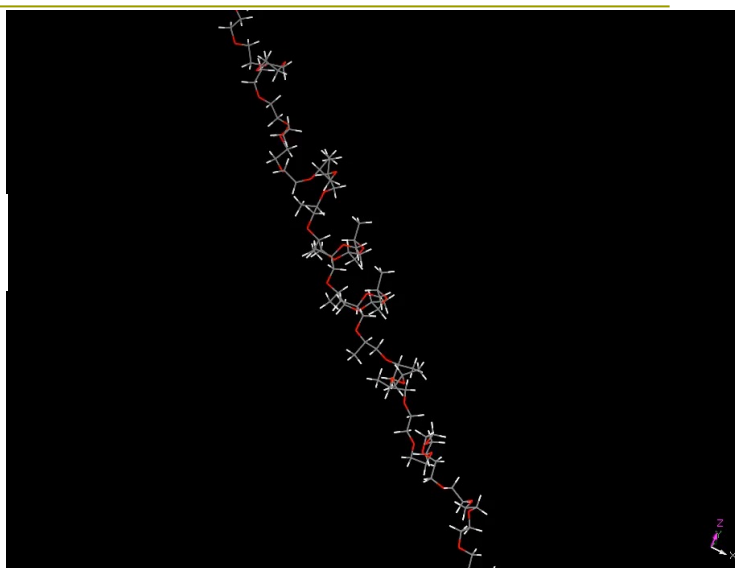
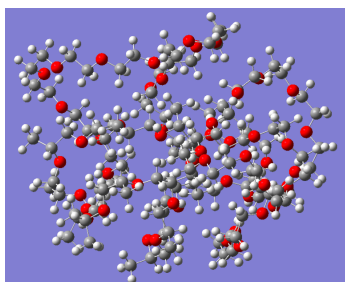
29

Ejemplo 1: Poloxamer



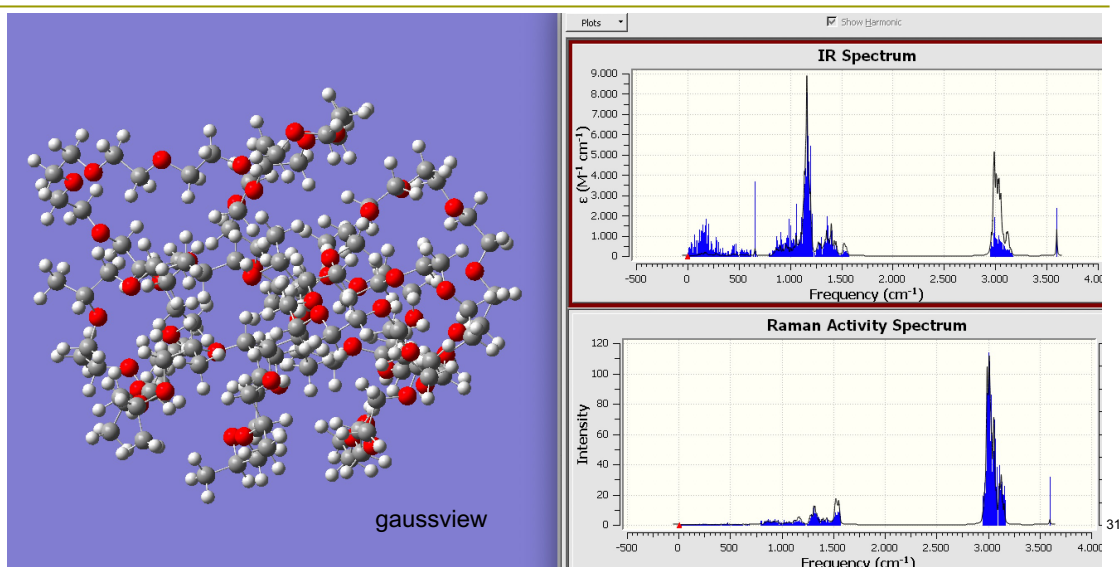
Hidrofílico hidrofóbico hidrofílico

Poloxamer a=18 y b=15



30

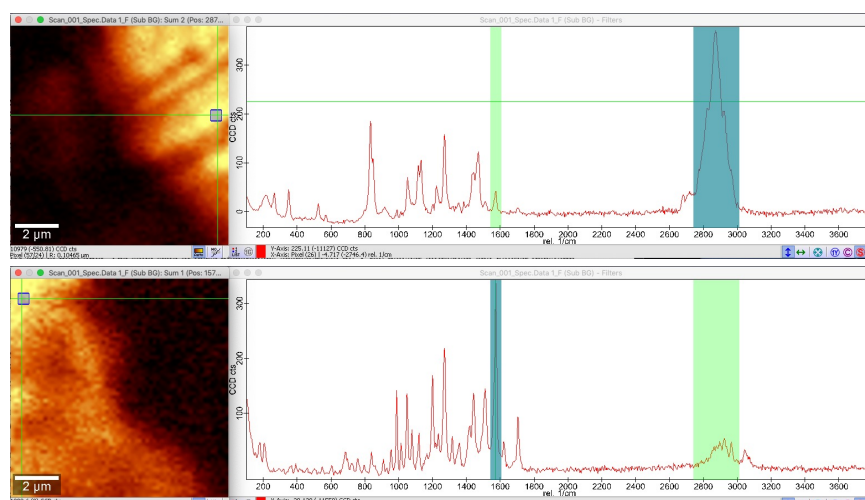
Ejemplo 1: Formulaciones Farmacéuticas



31

Ejemplo 1: Formulaciones Farmacéuticas

■ Val-Feb Mezcla Física con P188



Mayo de 2022

32

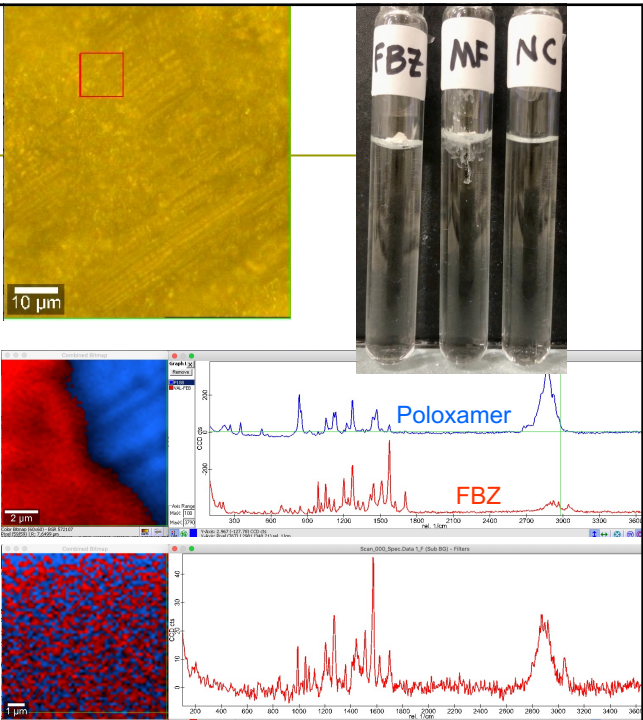
32

Raman de MF y NC

- MF:
 - Regiones bien definidas de PA y del excipiente.
- Nanocristales:
 - Muy buena distribución.
 - No es posible diferenciar zonas o regiones de cada uno.

Nanocrystals of Novel Valerolactam-Fenbendazole Hybrid with Improved *in vitro* Dissolution Performance

Maria Elisa Melian,¹ Alejandro Paredes,² Beatriz Munguía,¹ Maximiliano Colobbio,³ Juan Carlos Ramos,³ Ramiro Teixeira,¹ Eduardo Manta,^{3,4} Santiago Palma,² Ricardo Faccio,⁵ and Laura Domínguez^{1,6}



33

Ejemplo 2: Identificación de Microplasticos

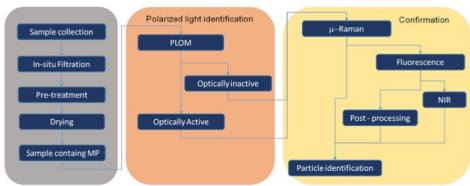


Fig. 1 General workflow of analysis for polarized light microscopy identification and further chemical confirmation

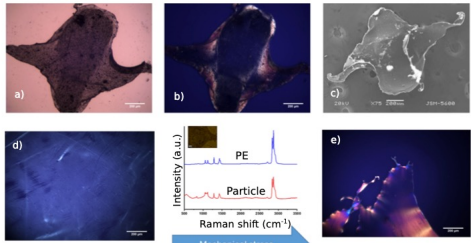


Fig. 2 Birefringence of MP of PE film (a) without and (b) with polarized light under PLOM and corresponding (c) SEM photograph. Film bag before (d) and after (e) stretching showing the effect of mechanical stress to the exhibited birefringence

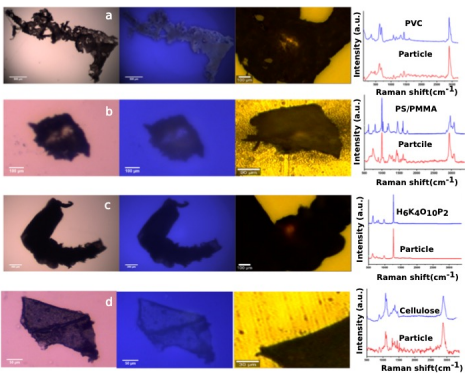


Fig. 4 Selected examples of non-optically active particles (OAPs) confirmed as microplastics. (a) particle without and with polarized light, and its confirmation as PMMA by Raman spectra (c) particle without and with polarized light, and its confirmation as non-optically active particles (OAPs) by Raman spectra (d) particle without and with polarized light, and its confirmation as cellulose by Raman spectra (e)

RESEARCH ARTICLE
Identification of microplastics in wastewater samples by means of polarized light optical microscopy

Ignacio Sierra¹ · Mauricio Rodríguez Chialanza² · Ricardo Faccio³ · Daniel Carrizo⁴ · Laura Fomaro¹ · Andrés Pérez-Parada¹

34

34

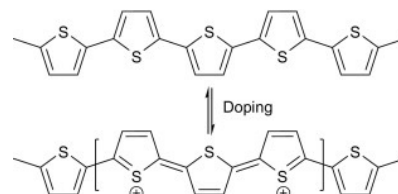
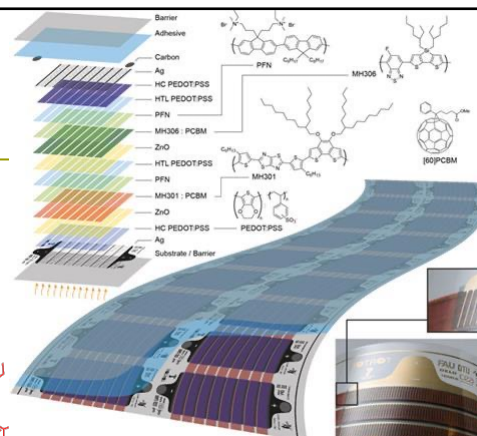
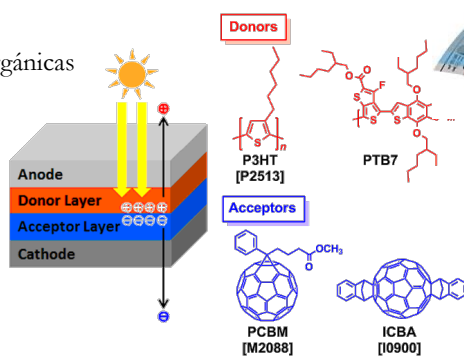
Ejemplo 3:

Polímeros conductores (CP)

- Propiedades Electricas
- Propiedades Opticas
- Aplicaciones:
 - Celdas solares orgánicas
 - Recubrimientos
 - Sensores

Politiofeno

- Conductor
- Requiere dopaje



35

Ejemplo 3:

Modelo de polímero P3HT

Role del dopante:

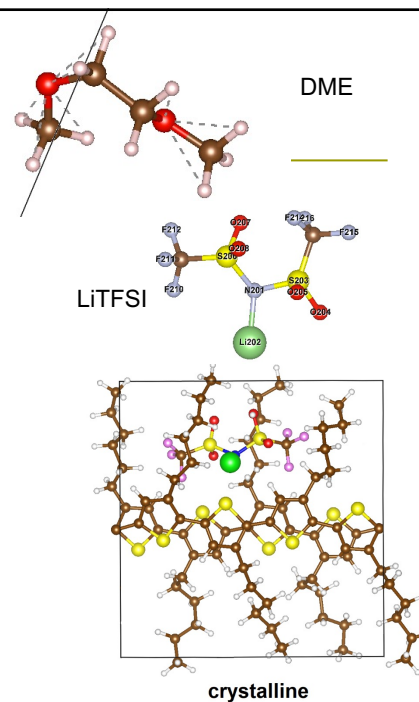
- Lithium bis(trifluoro-methanesulfonyl)imide (LiTFSI)
 - Transporte electrónico y iónico mixto

Incorporación de aditivos:

- dimethoxyethane (DME)
- Mejora del transporte del Li⁺

Obtención de propiedades físicas

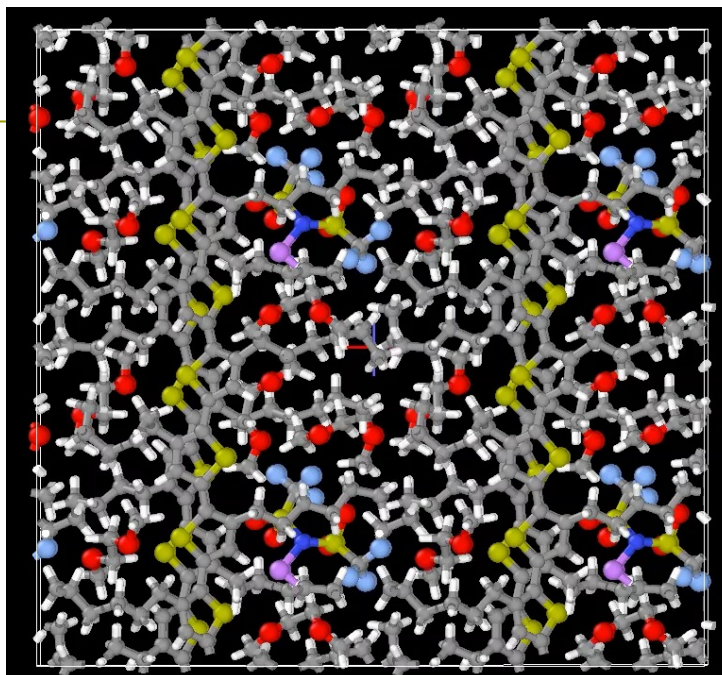
- Difusión(MSD)
- Conductividades
- Movilidad



36

Results 2:

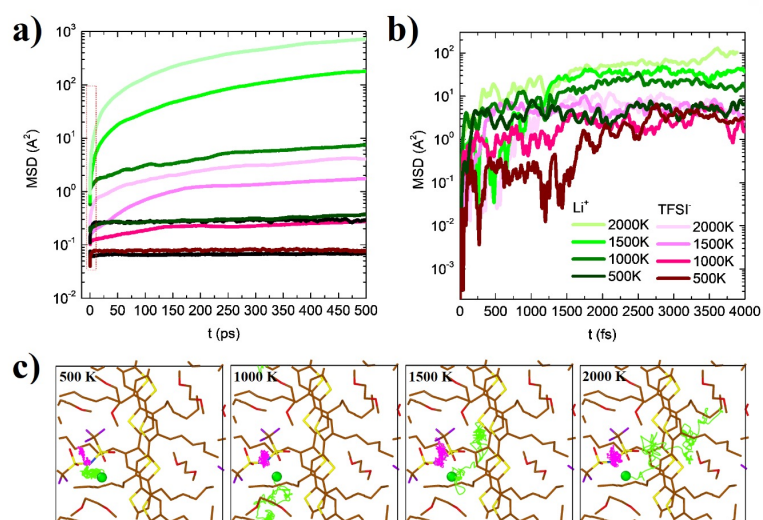
T=1500 K
t= 4 ps



37

37

Ejemplo 3: Desplazamiento cuadrático medio (MSD)

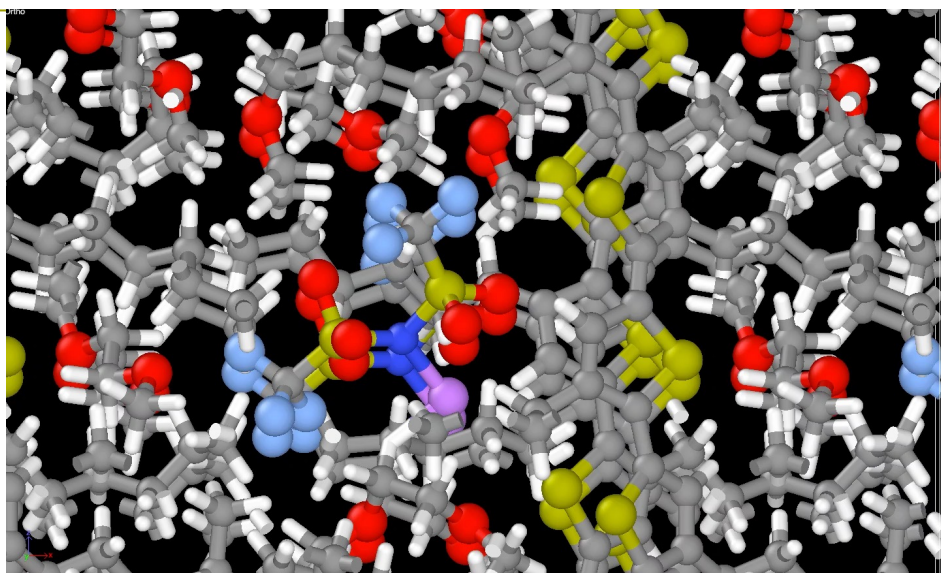


38

38

D. Mombrú, M. Romero, et al., The Journal of Physical Chemistry C, 124 (2020) 7061-7070.

Ejemplo 3: Difusión del Litio



39

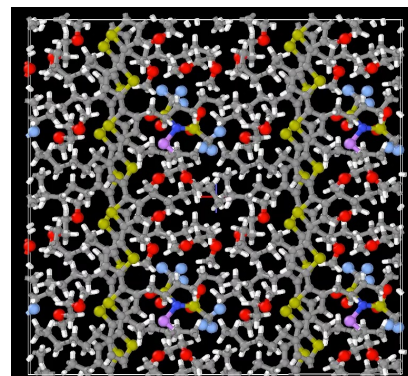
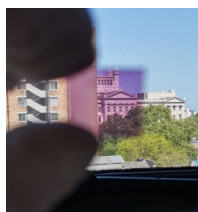
39

Ejemplo 3: Conclusiones

1. Lo importante de modelar situaciones reales
2. Dinámica molecular como herramienta para entender mecanismos varios.
3. Obtención de buenas propiedades de transporte

D. Mombrú, M. Romero, et al., The Journal of Physical Chemistry C, 124 (2020) 7061-7070.

D. Mombrú, M. Romero, et al., macromolecules (2021)



40

Agradecimientos

■ Centro-NanoMat:

- Dr. Álvaro W. Mombrú
- Dra. Helena Pardo
- Dr. Mariano Romero
- Dra. Luciana Fernández-Werner
- **Dra. Dominique Mombrú**
- Lic. Benjamín Montenegro
- Lic. Fernando Pignanelli
- Lic. Martín Esteves
- Lic. Lucía Amy

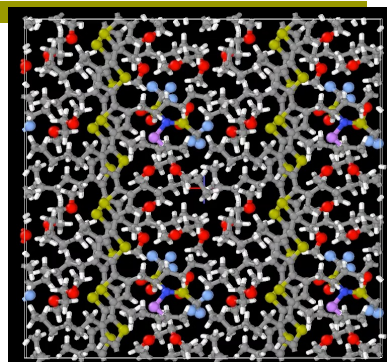


41

¿Preguntas?



rfaccio@fq.edu.uy



42

42