



CEI

Polímeros

Capítulo 9

Guía didáctica

Autora | Élide Hermida



Ministerio de
Educación
Presidencia de la Nación



encuentro

educar



Autoridades

Presidente de la Nación

Dra. Cristina Fernández de Kirchner

Ministro de Educación

Dr. Alberto E. Sileoni

Secretaria de Educación

Prof. María Inés Abrile de Vollmer

Directora Ejecutiva del Instituto Nacional de Educación Tecnológica

Lic. María Rosa Almandoz

Director Nacional del Centro Nacional de Educación Tecnológica

Lic. Juan Manuel Kirschenbaum

Director Nacional de Educación Técnico Profesional y Ocupacional

Ing. Roberto Díaz

Ministerio de Educación.

Instituto Nacional de Educación Tecnológica.

Saavedra 789. C1229ACE.

Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

República Argentina.

2011

Director de la Colección:

Lic. Juan Manuel Kirschenbaum

Coordinadora general de la Colección:

Claudia Crowe

Diseño didáctico y corrección de estilo:

Lic. María Inés Narvaja

Ing. Alejandra Santos

Coordinación y producción gráfica:

Augusto Bastons

Diseño gráfico:

María Victoria Bardini

Augusto Bastons

Martín Alejandro González

Federico Timerman

Ilustraciones:

Diego Gonzalo Ferreyro

Martín Alejandro González

Federico Timerman

Administración:

Cristina Caratozzolo

Néstor Hergenrether

Colaboración:

Jorgelina Lemmi

Psic. Soc. Cecilia L. Vázquez

Dra. Stella Maris Quiroga

“Colección Encuentro Inet”.

Director de la Colección: Juan Manuel Kirschenbaum.

Coordinadora general de la Colección: Claudia Crowe.

Queda hecho el depósito que previene la ley N° 11.723. © Todos los derechos reservados por el Ministerio de Educación - Instituto Nacional de Educación Tecnológica.

Reproducción autorizada haciendo mención de la fuente.

Industria Argentina

ADVERTENCIA

La habilitación de las direcciones electrónicas y dominios de la web asociados, citados en este libro, debe ser considerada vigente para su acceso, a la fecha de edición de la presente publicación. Los eventuales cambios, en razón de la caducidad, transferencia de dominio, modificaciones y/o alteraciones de contenidos y su uso para otros propósitos, queda fuera de las previsiones de la presente edición -Por lo tanto, las direcciones electrónicas mencionadas en este libro, deben ser descartadas o consideradas, en este contexto-.

Colección Materiales y materias primas

Serie producida por el Canal Encuentro junto con el Instituto Nacional de Educación Tecnológica (INET). A lo largo de catorce capítulos* el ciclo desarrolla el origen, las propiedades, el contexto de descubrimiento y la utilización de diferentes materiales y materias primas, y el impacto que causaron en la vida de la humanidad durante su historia.

Aire, aluminio, hierro, azufre, polímeros, madera, cerámicos son algunos de los protagonistas de esta colección.

DVD 1

Capítulo 1
Los Materiales y la humanidad

Capítulo 3
Madera

Capítulo 2
Aire

DVD 2

Capítulo 4
Azufre

Capítulo 6
Cerámicos

Capítulo 5
Minerales de hierro

Capítulo 7
Aluminio

DVD 3

Capítulo 8
Biomateriales

Capítulo 10
Materiales compuestos

Capítulo 9
Polímeros

DVD 4

Capítulo 11
Silicio

Capítulo 12
Nanomateriales

* La versión impresa de la colección **Materiales y materias primas** está constituida por doce capítulos. La parte 1 y 2 de las series **Los materiales y la humanidad** y **Nanomateriales** fueron unificadas respectivamente.

Índice | Polímeros

Red conceptual

9.1. Química orgánica

9.1.1. Introducción

- ♦ 9.1.2. Características de las moléculas orgánicas
- ♦ 9.1.3. Clasificación de las moléculas orgánicas
 - 9.1.3.1. Hidrocarburos y grupos funcionales
 - 9.1.3.2. Macromoléculas
 - 9.1.3.3. Biomoléculas

9.2. Macromoléculas

- ♦ 9.2.1. ¿Qué son los polímeros?
- ♦ 9.2.2. ¿Cómo se los produce?
- ♦ 9.2.3. Clasificación de los polímeros

9.3 Estructuras de termoplásticos

- ♦ 9.3.1. Peso molecular
- ♦ 9.3.2. Tacticidad
- ♦ 9.3.3. Ramificación
- ♦ 9.3.4. Entrecruzamientos
- ♦ 9.3.5. Aditivos
- ♦ 9.3.6. Solidificación
- ♦ 9.3.7. Polímeros amorfos
- ♦ 9.3.8. Polímeros semicristalinos

9.4. Caracterización de los polímeros

9.5. Propiedades térmicas

- ♦ 9.5.1. Temperatura de degradación
- ♦ 9.5.2. Temperatura de fusión
- ♦ 9.5.3. Temperatura de transición vítrea (T_g)
- ♦ 9.5.4. Procesamiento

9.6. Comportamiento mecánico

9.7. Los plásticos y el ambiente

- ♦ 9.7.1. Los residuos nuestros de cada día... evitémoslos hoy

- 9.7.1.1. ¿Cuáles son los materiales que mayormente aparecen en los residuos domiciliarios?
- 9.7.1.2. ¿Por qué utilizamos plásticos?
- ♦ 9.7.2. ¿Qué son los bioplásticos?
 - 9.7.2.1. Aplicaciones de bioplásticos
- ♦ 9.7.3. Los polihidroxialcanoatos
 - 9.7.3.1. El ciclo de los PHAs
 - 9.7.3.2. Propiedades y aplicaciones de algunos PHAs
- ♦ 9.7.4. ¿Por qué se biodegradan los PHAs?
 - 9.7.4.1. La energía de activación
 - 9.7.4.2 Las enzimas
 - 9.7.4.3. El sitio activo
 - 9.7.4.4. Corte de cadenas a toda velocidad
- ♦ 9.7.5. ¿Degradable o biodegradable?
 - 9.7.5.1. Plásticos oxo-degradables
 - 9.7.5.2. Biodegradación
 - 9.7.5.3. Legislando para el cuidado del ambiente

9.8. Polímeros de uso común

- ♦ 9.8.1. Plásticos
 - 9.8.1.1. Plásticos resistentes y tenaces
 - 9.8.1.2. Plásticos resistentes y frágiles
 - 9.8.1.3. Plásticos blandos y dúctiles
- ♦ 9.8.2 Elastómeros
- ♦ 9.8.3. Adhesivos
 - 9.8.3.1. Naturales
 - 9.8.3.2. Sintéticos
- ♦ 9.8.4. Recubrimientos
- ♦ 9.8.5. Fibras
 - 9.8.5.1. Fibras naturales
 - 9.8.5.2. Fibras celulósicas
 - 9.8.5.3. Fibras no celulósicas
 - 9.8.5.4. Fibras acrílicas
 - 9.8.5.5. Fibras de poliéster
 - 9.8.5.6. Otras fibras sintéticas

9.9. Actividades para desarrollar en el aula

- ♦ 9.9.1. Viscoelasticidad

- 9.9.1.1. Objetivos
- 9.9.1.2. Introducción
- 9.9.1.3. Desarrollo experimental
- 9.9.1.4. Comportamiento del pva
- 9.9.1.5. Referencias
- ♦ 9.9.2. Reciclado de plásticos
 - 9.9.2.1. Objetivos
 - 9.9.2.2. Los plásticos en la producción de residuos sólidos urbanos
 - 9.9.2.3. Actividades propuestas
- ♦ 9.9.3. Bioplásticos
 - 9.9.3.1. Objetivo
 - 9.9.3.2. Los bioplásticos
 - 9.9.3.3. Actividades propuestas
 - 9.9.3.4. Referencias
- ♦ 9.9.4. Diferenciación de polímeros: análisis de vapores de pirólisis

Anexo

Respuestas a las preguntas del anexo

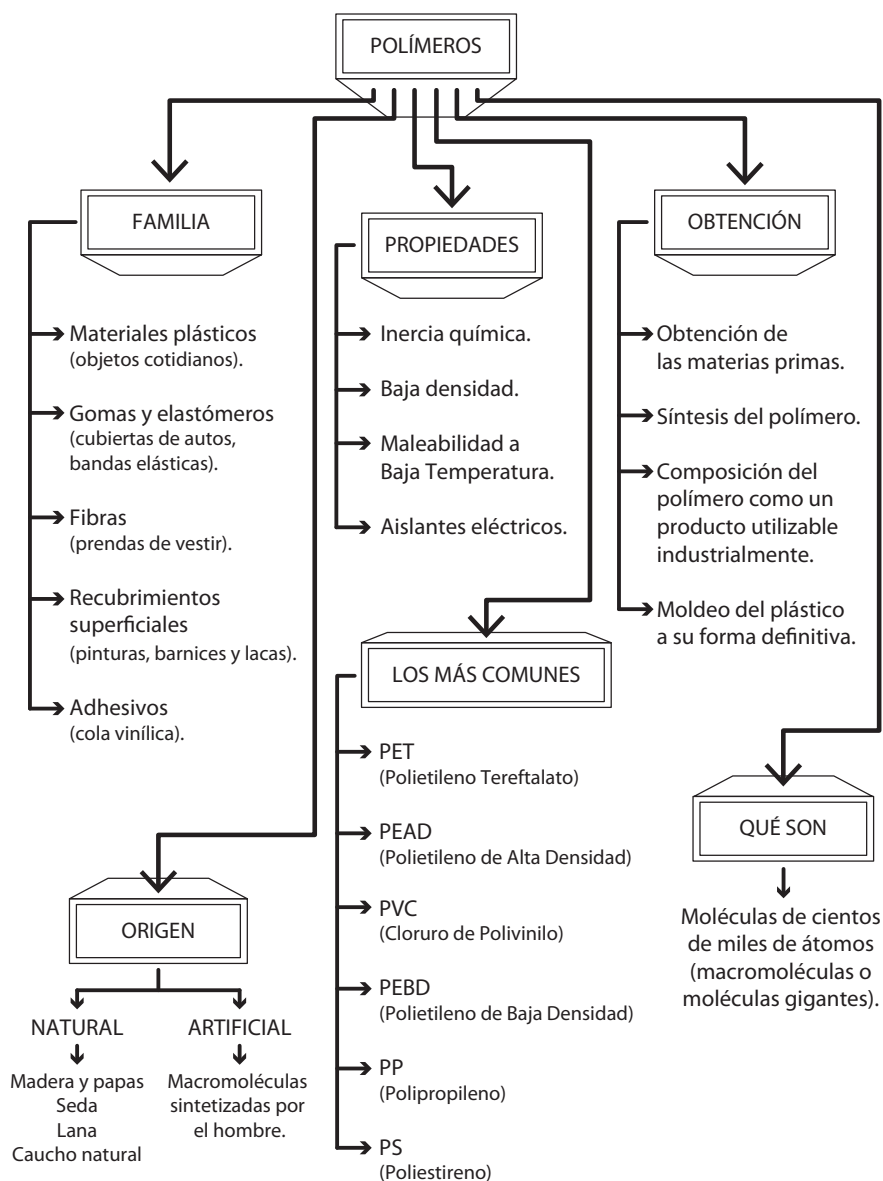
9.10. Gelificación de almidón

- ♦ 9.10.1. ¿Qué es el almidón?
- ♦ 9.10.2. Modificación de la estructura
 - 9.10.2.1. Gelatinización
 - 9.10.2.2. Gelificación
 - 9.10.2.3. Retrogradación
 - 9.10.2.4 Actividad propuesta

Glosario

Bibliografía y webgrafía

Red Conceptual



9.1. Química Orgánica

9.1.1. INTRODUCCIÓN

La **Química Orgánica** es una disciplina específica de la Química que se dedica al estudio científico de la estructura, propiedades, composición, reacciones y preparación (por síntesis o por otros medios) de compuestos químicos que consisten, principalmente, en carbono e hidrógeno, pueden incluir otros elementos como nitrógeno, oxígeno, halógenos así como fósforo, silicio o azufre¹.

Las moléculas con muchos átomos de carbono son muy variadas y debido a sus propiedades específicas se las utiliza en un amplio espectro de aplicaciones. Constituyen partes esenciales o complementarias de muchos productos (pinturas, plásticos, alimentos, explosivos, drogas, petroquímicos) y participan en prácticamente todos los procesos de los seres vivos. En efecto, las diferentes formas y reactividad química de las moléculas orgánicas proporcionan una increíble variedad de funciones, como aquellas de las enzimas que actúan como catalizadores de las reacciones bioquímicas de los sistemas vivos².

La denominación de “orgánica” tuvo su origen en la idea de que los procesos de los seres vivos dependían, sólo, de la presencia de los compuestos orgánicos (ver recuadro **Un poco de historia**). Sin embargo, hoy sabemos que la vida depende además de los compuestos inorgánicos, por ejemplo, muchas enzimas requieren de la presencia de metales de transición como el hierro o el cobre y materiales como las valvas de los moluscos, los dientes o los huesos poseen componentes orgánicos e inorgánicos. La bioquímica se aboca preferentemente a la química de las proteínas y de otras biomoléculas, sus interacciones in vitro y dentro de los sistemas vivos.

Un poco de Historia³

El joven químico alemán, Friedrich Wöhler, sabía en 1828 qué era, exactamente, lo que le interesaba: estudiar los metales y minerales. Estas sustancias pertenecían a un campo, la Química Inorgánica, que se ocupaba de compuestos que supuestamente nada tenían que ver con la vida. Frente a ella estaba la Química Orgánica, que estudiaba aquellas sustancias químicas que se formaban en los tejidos de las plantas y animales vivos.

El maestro de Wöhler, el químico sueco Berzelius, había dividido la química en estos dos compartimentos y afirmado que las sustancias orgánicas no podían formarse a partir de sustancias inorgánicas en el laboratorio. Sólo podían formarse en los tejidos vivos, porque requerían de la presencia de una **fuerza vital**. Más de dos mil años antes de Berzelius, Hipócrates había sugerido que las leyes que regulaban ambos tipos de materia eran las mismas. Pero la idea seguía siendo difícil de aceptar porque los tejidos vivos eran muy complejos y sus funciones no eran fáciles de comprender.

La delicadeza de la fuerza vital

Wöhler trabajaba con sustancias inorgánicas sin imaginarse que estaba a punto de revolucionar el campo de la química orgánica. Todo comenzó con una sustancia inorgánica llamada *cianato amónico*, que al calentarlo se convertía en urea, que era un conocido com-

¹ http://es.wikipedia.org/wiki/Química_orgánica

² <http://www.bbm1.ucm.es/divul/enzima.html>

³ <http://www.portalplanetasedna.com.ar/ideas13.htm>

puesto orgánico. Wöhler estudió sus propiedades, y no queriendo dejar nada en manos del azar, repitió una y otra vez el experimento. El resultado era siempre el mismo: Wöhler había obtenido una sustancia orgánica a partir de otra inorgánica con sólo calentarla.

El revolucionario descubrimiento de Wöhler fue una revelación, sin embargo, no logró acabar con la “fuerza vital”. Podía ser que los químicos fuesen capaces de sintetizar sustancias formadas por los tejidos vivos, pero el tejido vivo formaba esas sustancias en condiciones de suave temperatura y a base de componentes muy delicados, mientras que los químicos tenían que utilizar mucho calor o altas presiones o bien reactivos muy fuertes. *¿Qué ocurría en los tejidos vivos que permitía estas reacciones suaves?*

Por aquellos años ya los químicos sabían cómo provocar, a la temperatura ambiente, reacciones que normalmente requerían gran aporte de calor; el truco consistía en utilizar un catalizador. Por ejemplo, el polvo de platino, hacía que el hidrógeno explotara en llamas al mezclarse con el aire; sin el platino era necesario aportar calor para iniciar la reacción.

Catalizadores de la vida

Parecía claro, por tanto, que los tejidos vivos tenían que contener catalizadores, pero de un tipo distinto de los que conocía hasta entonces el hombre. Los catalizadores de los tejidos vivos eran en extremo eficientes (una porción minúscula propiciaba una gran reacción), muy selectivos (su presencia facilitaba la transformación de ciertas sustancias, pero no de otras muy similares) y a la vez eran muy fáciles de desactivar (el calor, sustancias químicas potentes o pequeñas cantidades de ciertos metales detenían su acción).

Estos catalizadores de la vida se denominaron *fermentos*, y el ejemplo más conocido era el de los contenidos en las diminutas células de la levadura, utilizados para obtener vino del jugo de fruta o para fabricar pan blando y esponjoso a partir de la masa plana. Por lo tanto, hacia mediados del siglo XIX los vitalistas afirmaban que los procesos de la vida podían operarse únicamente como resultado de la acción de fermentos que sólo se daban dentro de las células vivas. Y sostenían que los fermentos organizados eran lo que ellos habían denominado originalmente como “fuerza vital”.

El fin de la fuerza vital

Si los fermentos actuaban sólo en las células vivas, entonces cualquier cosa que matara la célula debería destruir el fermento. Al químico alemán Eduard Buchner se le ocurrió matar las células de levadura triturándolas con arena. Las finas y duras partículas de sílice rompían las diminutas células y las destruían; pero no afectaban a los fermentos contenidos en su interior *¿Quedarían, aun así, destruidos? ¿Morirían junto con las células?*

En 1896 Buchner molió levadura y la filtró. Estudió los jugos al microscopio y se cercioró de que no quedaba ni una sola célula viva; no era más que jugo “muerto”. Luego añadió una solución de azúcar. Inmediatamente empezaron a desprenderse burbujas de anhídrido carbónico y el azúcar se convirtió lentamente en alcohol.

Así pues, a principios del siglo XX la mayoría de los químicos habían llegado a la conclusión de que dentro de las células vivas no había fuerza vital. Todos los procesos que tenían lugar en

los tejidos eran ejecutados por medio de sustancias químicas ordinarias, con las que se podría trabajar en tubos de ensayo si se utilizaban métodos de laboratorio suficientemente finos.

Aislar una enzima

Quedaba aún por determinar exactamente la composición química de las enzimas; el problema era que éstas se hallaban presentes en cantidades tan pequeñas que era casi imposible aislarlas e identificarlas.

El bioquímico norteamericano James B. Sumner en 1926 estudiaba una enzima que se hallaba presente en el jugo de legumbres trituradas. Aisló los cristales formados en el jugo y comprobó que, en solución, producían una reacción enzimática muy activa. Cualquier cosa que destruía la estructura molecular de los cristales, destruía también la reacción enzimática, y además Sumner fue incapaz de separar la acción enzimática, por un lado, y los cristales, por otro. Llegó a la conclusión de que los cristales eran la enzima buscada, la primera que se obtenía de forma claramente visible. Pruebas ulteriores demostraron que los cristales consistían en una proteína, *la ureasa*. Desde entonces se han cristalizado en el laboratorio muchas enzimas, y todas, sin excepción, han resultado ser de naturaleza proteica.

Una sarta de ácidos

Las proteínas tienen una estructura molecular que no encierra ya ningún misterio. Consisten en veinte clases diferentes de unidades menores llamadas *aminoácidos* encadenados entre sí en cada molécula de proteína. A partir de 1950 se logró descomponer moléculas de proteína y determinar exactamente qué aminoácidos ocupaban cada lugar de la cadena. Y, por otro lado, se consiguió también sintetizar artificialmente en el laboratorio moléculas sencillas de proteína.

Así es como más de un siglo y medio de infatigable labor científica vino a dar la razón a Hipócrates y a su doctrina no vitalista. Esta búsqueda de la verdad demostró que los componentes celulares de los tejidos vivos son simplemente sustancias químicas... ni fermentos ni fuerzas vitales.

9.1.2. CARACTERÍSTICAS DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS

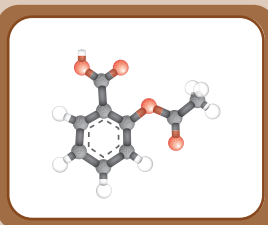
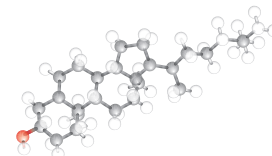
Los compuestos orgánicos presentan, por lo general, enlaces covalentes que permiten la formación de estructuras únicas como anillos o largas cadenas de carbono denominadas **macromoléculas**. Una propiedad distintiva de las moléculas orgánicas es que la valencia no necesariamente se completa con las de los átomos de los otros elementos de la molécula. Cuando esto sucede se habla de la insaturación del carbono, que presenta enlaces carbono-carbono doble o triple. Enlaces dobles alternados con enlaces simples en una cadena de carbonos reciben el nombre de enlaces dobles conjugados. Una estructura aromática es un caso especial en el cual la cadena conjugada forma un anillo cerrado.

La razón por la cual el carbono es excelente para formar estas uniones es que el carbono forma estructuras muy estables aunque, en contraste con los compuestos inorgánicos, las moléculas orgánicas tienen puntos de fusión, ebullición, sublimación o descomposición bajos (por debajo de los 300 °C).

Los compuestos orgánicos tienden a disolverse en solventes orgánicos ya sea puros o mezclas. La solubilidad depende del tipo de solvente y de los grupos funcionales presentes. Al igual que las sales inorgánicas, los compuestos orgánicos pueden formar cristales.

Moléculas Naturales y Sintéticas

Muchas de las moléculas orgánicas son naturales, esto es, se producen dentro de las células de animales o plantas. Un ejemplo es el colesterol ($C_{27}H_{46}O$), que puede contribuir a las enfermedades cardíacas en personas cuya dieta es rica en grasas; se lo muestra en la figura: H (blanco), C (gris), O (rojo).



Otras, en cambio, son sintéticas producidas por químicos partiendo de sustancias simples como metano y agua. Estos compuestos sintéticos pueden reproducir compuestos naturales o también pueden constituir moléculas que no existen en la naturaleza. Muchas de estas moléculas se “diseñan” para que tengan ciertas propiedades. Un ejemplo de una molécula diseñada es el ácido acetil-salicílico, más conocido por su nombre comercial, aspirina, $C_9H_8O_4$.

9.1.3. CLASIFICACIÓN DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS

9.1.3.1. Hidrocarburos y grupos funcionales

La clasificación normalmente comienza con los hidrocarburos: compuestos que contienen sólo carbono e hidrógeno. Otros grupos funcionales que pueden aparecer en estas configuraciones atómicas tienen importantes efectos en las propiedades físico-químicas de los compuestos (por ejemplo, miscibilidad en agua, acidez o alcalinidad, reactividad química, resistencia a la oxidación). Algunos grupos funcionales son también radicales, definidos como configuraciones atómicas polares que durante una reacción química pasan de un compuesto químico a otro. Algunos de los elementos de los grupos funcionales (O, S, N, halógenos) pueden estar solos y entonces el nombre *grupo* no es estrictamente apropiado, pero como su presencia es decisiva para modificar las características del hidrocarburo se le sigue dando esa denominación.

A grandes rasgos podemos establecer dos categorías de hidrocarburos: los compuestos alifáticos de cadena abierta y los compuestos cíclicos de cadena cerrada. Si aparece una combinación de ambos normalmente se los denota con la segunda clasificación.

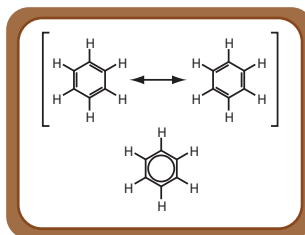
Compuestos alifáticos

Estos hidrocarburos se subdividen en tres grupos según el estado de saturación: *parafinas alcanos* donde todos los enlaces carbono-carbono son simples, *olefinas alquenos* con dobles ligaduras y finalmente, *acetilenos alquinos*.

Desde su conformación especial los compuestos alifáticos pueden ser cadenas lineales o ramificadas; el grado de ramificación también afecta sus características físico-químicas.

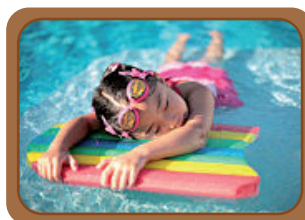
Compuestos aromáticos y alicíclicos

También los compuestos cíclicos pueden ser saturados o insaturados. Debido al ángulo de la unión del carbono, las configuraciones más estables poseen 6 átomos. Los hidrocarburos cíclicos se subdividen en *alícíclicos* y *aromáticos*. La diferencia está en que los últimos poseen enlaces conjugados. El benceno es uno de los compuestos aromáticos más conocidos.



9.1.3.2. Macromoléculas

Esta tabla de flotación está fabricada con *poliestireno*, un polímero, esto es, una red de macromoléculas constituidas por una gran cantidad de enlaces carbono-carbono con la presencia de diferentes grupos funcionales.



El proceso por el cual pequeñas moléculas orgánicas individuales, denominadas *monómeros*, se unen entre sí para formar estas macromoléculas se denomina *polimerización*. Existen dos grupos de polímeros: aquellos producidos artificialmente denominados *sintéticos* o *industriales* y los que produce la naturaleza denominados *biopolímeros*.

Desde la invención del primer polímero artificial, la *bakelita*, la familia de estos materiales creció rápidamente con la invención de muchas otras macromoléculas: *polietileno* (PE), *polipropileno* (PP), *nylon*® (poliamida), *teflón*® (politereftalato de etileno, PTFE), *poliestireno* (PS), *Plexiglás*® o *acrílico* (polimetacrilato de metilo, PMMA), *policloruro de vinilo* (PVC) y *poliisobutileno* o *goma sintética*.

Cambiando las condiciones de polimerización se producen cambios en la longitud o ramificación de las cadenas o en la posición de los grupos funcionales respecto al plano de la cadena principal de carbonos (a este ordenamiento se lo llama *tacticidad*).

9.1.3.3. Biomoléculas

Muchas biomoléculas son complejas estructuras multifuncionales importantes para los organismos vivos. Se las clasifica en cuatro grupos: *proteínas*, *hidratos de carbono*, *lípidos* y *ácidos nucleicos*. Las proteínas, el ácido desoxiribonucleico (ADN), el ácido ribonucleico (ARN), polisacáridos como los almidones en los animales y las celulosas en las plantas y el látex son biopolímeros. Otras biomoléculas importantes son los *aminoácidos* (monómeros de las proteínas) y los *hidratos de carbono*.

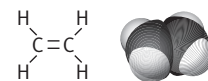
9.2. Macromoléculas

9.2.1. ¿QUÉ SON LOS POLÍMEROS?

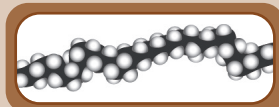
Los **polímeros** son moléculas de gran tamaño, constituidas por “eslabones” orgánicos denominados *monómeros*, unidos mediante enlaces covalentes. Los eslabones están formados, fundamentalmente, por átomos de carbono y pueden poseer grupos laterales o radicales con uno o más átomos. Estas moléculas orgánicas son las que constituyen los materiales plásticos que conocemos y también los tejidos de los seres vivos (piel, músculos, tela de araña, seda, etc.).

¿Cuánto miden?

Una *macromolécula* está constituida por cientos de miles de monómeros. La polimerización se produce en un reactor que contienen los monómeros y demás reactivos o catalizadores necesarios para producir largas cadenas.

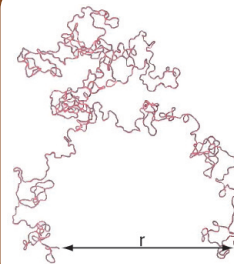


Por ejemplo, una molécula de polietileno (PE) está formada por monómeros de etileno como los esquematizados en la figura. Cada monómero está formado por 2 átomos de C y 4 de H; el peso molecular de este eslabón es 28 g/mol.



La figura ilustra una macromolécula de PE con el modelo de esferas, donde las esferas negras y blancas corresponden a los átomos de carbono e hidrógeno, respectivamente.

Usualmente la cadena se dobla sobre sí misma al azar como se ve en la imagen. A través de la Mecánica estadística se puede demostrar que la distancia entre los extremos de la cadena es $r = \sqrt{nl^2}$, donde n es la cantidad de monómeros y l la longitud de cada uno.



Si consideramos una cadena de PE de peso molecular 300.000 g/mol, ¿Qué cantidad de eslabones constituyen la cadena? ¿Cuál es el peso de una cadena? ¿Cuál es la longitud de la cadena extendida y cuál la separación entre extremos libres si está ovillada? Considere que la longitud del enlace C-C es 0,154 nm.

9.2.2. ¿CÓMO SE LOS PRODUCE?

Los polímeros sintéticos se producen mediante un proceso denominado **polimerización**. En este proceso se produce la reacción de miles de monómeros que pasan a formar parte de una larga cadena macromolecular⁴. Existen dos tipos de polimerización: *de adición o crecimiento de cadena* y *de condensación o crecimiento por pasos*.

⁴ Más información sobre polimerización en Macrogallería Nivel 4 <http://www.pslc.ws/spanish/floor4.htm>.

La polimerización por crecimiento de cadena se caracteriza porque los intermediarios del proceso (radicales libres, iones o complejos metálicos) son transitorios y no pueden aislarse.

La polimerización por pasos se produce por reacciones entre moléculas que tienen grupos funcionales. A los compuestos intermediarios de peso molecular bajo se les llama *oligómeros*, y se pueden aislar. Se le puede describir como una reacción química sencilla que se efectúa repetidamente.

El grado de polimerización de la cadena es equivalente al número de sub-unidades o monómeros empleados para formar dicha cadena. Por ejemplo, para el polietileno el grado de polimerización puede variar de 3.500 a 25.000.

Para producir polímeros a escala industrial las materias primas básicas empleadas son gas natural, carbón, y petróleo. El proceso químico de la polimerización es complejo y diverso; el ingeniero químico es quien se destaca en el control de este proceso. Algunos de los métodos de polimerización más importantes son los siguientes:

- **Polimerización en bloque o fase condensada:** El monómero y un iniciador se combinan en un recipiente (reactor) y se calientan o enfrían según se requiera. Se debe controlar estrictamente la temperatura. Este proceso es de amplia utilización en polimerización por condensación cuando un monómero se ha cargado en el reactor y el otro se va adicionando de a poco. El proceso puede emplearse globalmente para muchas condensaciones de polímeros por su baja temperatura de reacción. Ej. PMMA.

- **Polimerización en solución:** El monómero se disuelve en un solvente no reactivo que contiene un catalizador. El calor desprendido por la reacción es absorbido por el solvente y entonces la velocidad de reacción se reduce. Es difícil eliminar todo el solvente. Ej. PP.

- **Polimerización en suspensión:** El monómero y el catalizador se suspenden en forma de gotitas en una fase continua como el agua. El calor producido por la reacción es absorbido por el agua; se requiere agitación continua. Después del proceso el producto polimerizado se separa y deshidrata. Este método se emplea de modo generalizado para producir varios polímeros vinílicos.. Ej. PVC, PS, poliacrilonitrilo.

- **Polimerización por emulsión:** Es un proceso similar al de suspensión puesto que se lleva a cabo en agua. En este caso el monómero es absorbido dentro de unas micelas creadas por un agente emulsificante, como el jabón, y dentro se produce la polimerización. Ej. Pinturas.

Datos Sobre Síntesis

El primer plástico se origina como resultado de un concurso realizado en 1860, cuando el fabricante estadounidense de bolas de billar Phelan and Collander ofreció una recompensa de 10.000 dólares a quien consiguiera un sustituto aceptable del marfil natural, destinado a la fabricación de bolas de billar. Uno de los competidores fue el John Wesley Hyatt, quien presentó el celuloide que si bien no ganó el premio tuvo un notable éxito comercial a pesar de ser inflamable y de su deterioro al exponerlo a la luz.

El celuloide se fabricaba disolviendo celulosa, un hidrato de carbono obtenido de las plantas,

en una solución de alcanfor y etanol. Con él se empezaron a fabricar distintos objetos como mangos de cuchillo, amazonas de lentes y película cinematográfica. Sin éste, no hubiera podido iniciarse la industria cinematográfica a fines del siglo XIX. Puede ser ablandado repetidamente y moldeado de nuevo mediante calor, por lo que recibe el calificativo de termoplástico.

En 1909 el químico norteamericano de origen belga Leo Hendrik Baekeland sintetizó un copolímero de interés comercial, a partir de moléculas de fenol y formaldehído. Este producto podía moldearse a medida que se formaba y resultaba duro al solidificar. No conducía la electricidad, era resistente al agua y los disolventes, y podía mecanizarse fácilmente. Se lo bautizó con el nombre de *baquelita* (o *bakelita*), el primer plástico totalmente sintético de la historia. Con él se produjeron piezas aislantes eléctricas y comenzó el desarrollo de un sinnúmero de productos como el teléfono que se muestra en la figura.



El alto grado de entrecruzamiento de la estructura molecular de la baquelita le confiere la propiedad de ser un plástico termoestable, es decir que una vez que se enfría la baquelita no puede volver a ablandarse. Esto la diferencia de los polímeros termoplásticos, que pueden fundirse y moldearse varias veces ya que sus cadenas no presentan entrecruzamiento.

Los polímeros comercialmente más importantes de la actualidad se sintetizan y producen a gran escala. Las reacciones de polimerización pueden o no requerir la presencia de un catalizador. Un área de gran relevancia en las investigaciones de nuestros días es aquella dedicada a la síntesis de biopolímeros a escala de laboratorio, especialmente para generar proteínas artificiales.

9.2.3. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS

Hay diferentes maneras de clasificar a los polímeros. Podemos subdividir según su origen, o considerando la estructura de las macromoléculas o también según su uso, como veremos a continuación.

* Según su origen

• Naturales:

Son sustancias producidas por organismos vivos que se emplean sin modificación. Ejemplos de estos polímeros son: proteínas como las empleadas por las arañas para tejer su tela⁵, polisacáridos, caucho natural.

• Sintéticos:

Son macromoléculas creados por el hombre y se dividen en dos categorías según su comportamiento al ser calentados: *termoplásticos* y *termorrígidos*. Los primeros al calentarse se ablandan o funden, y son solubles en disolventes adecuados. Están formados por moléculas de cadenas largas, a menudo sin ramificaciones. Los termorrígidos, en cambio, se descomponen al ser calentados y no pueden fundirse ni solubilizarse. Tienen estructuras elaboradas tridimensionales con reticulación.

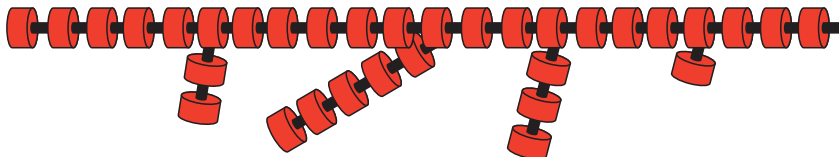
⁵ Las fibras de seda de araña poseen elevada resistencia, deformabilidad y son apropiadas para absorber impactos. Por ello se dedican importantes esfuerzos a intentar producir fibras de proteínas similares a las de la seda de araña mediante ingeniería genética. <http://www.mater.upm.es/polimeros/SedaArana.htm>

* Según la estructura de la cadena

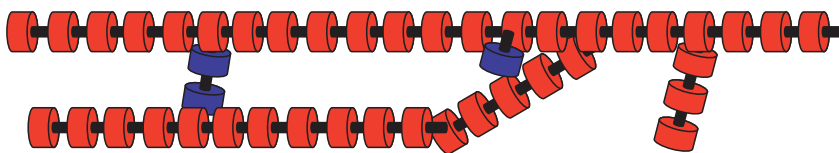
- **Lineal:** Se repite siempre el mismo tipo de unión.



- **Ramificado:** Con cadenas laterales unidas a la principal.

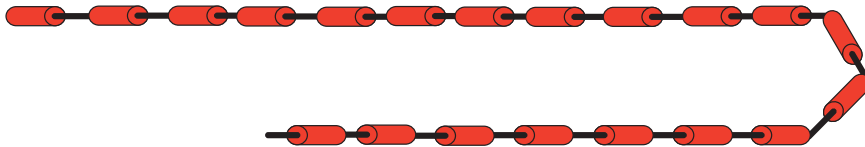


- **Entrecruzado:** Si se forman enlaces entre cadenas vecinas.

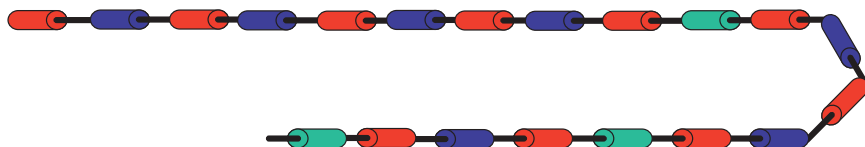


• Homopolímero

Los **homopolímeros** son aquellos polímeros en los que todos los monómeros que los constituyen son iguales. Los **copolímeros** están formados por dos o más monómeros diferentes.



• Copolímero



* Según su respuesta termo-mecánica:

Los materiales poliméricos se pueden clasificar en cinco grupos:

● Termoplásticos

Como su nombre lo indica, se comportan de manera plástica a elevadas temperaturas. Más aún, la naturaleza de sus enlaces no se modifica radicalmente cuando la temperatura se eleva, razón por la cual pueden ser conformados a temperaturas elevadas, enfriados y después recalentados o reconformados sin afectar el comportamiento del polímero. Los polímeros termoplásticos son lineales.

● Termorrígidos

Los polímeros termorrígidos también denominados termoestables son polímeros reticulados durante la reacción de polimerización o mediante la introducción de entrecruzamientos químicos (*cross links*). Este reticulado no permite que estos polímeros sean reprocesados después de que han sido conformados.

● Elastómeros

Los elastómeros también denominados cauchos o hules tienen un comportamiento térmico que puede variar de termoplástico a termorrígido según su estructura sea lineal o reticulada. La clasificación se realiza en base a su comportamiento mecánico: se trata de materiales poliméricos que tienen la capacidad de deformarse mucho más que el 300% en forma elástica, esto es, cuando se remueve la fuerza aplicada para estirarlos recuperan sus dimensiones originales. Esto se debe a que las largas cadenas poliméricas se encuentran enrolladas e idealmente podemos decir que, cuando se aplica un esfuerzo para estirar la muestra, las cadenas lineales se desenredan. Cuando se libera el esfuerzo las cadenas vuelven a enrollarse y el polímero regresa a su forma y tamaño originales. Sin embargo, esta es sólo una idealización del comportamiento de las macromoléculas ya que las cadenas no sólo se desenrollan sino que también deslizan unas sobre otras, de modo que al eliminar el esfuerzo aplicado desaparece la deformación elástica (instantánea y reversible) pero puede quedar una deformación remanente (deformación plástica, debida al deslizamiento).

● Adhesivos

Tienen cierto grado de extensibilidad, alta adhesión pero conservando cierto grado de cohesión. Suelen tener baja cristalinidad.

● Recubrimientos de superficies

Sus características son similares a las de los adhesivos, pero además tienen gran resistencia a la abrasión. Se usan para proteger y decorar.

● Fibras

Pueden tejerse o enlazarse para formar prendas dimensionalmente estables; es necesario que no cedan demasiado. Deben ser resistentes y con tendencia a la cristalización.

9.3 Estructuras De Termoplásticos

La naturaleza química de los monómeros, su masa molecular y otras propiedades físicas, así como la estructura que presentan, determinan diferentes características para cada polímero. Por ejemplo, si un polímero presentara entrecruzamientos, el material sería más difícil de fundir que si no los tuviera.

9.3.1. PESO MOLECULAR

Los termoplásticos están formados por cadenas de polímero de muy diferentes longitudes, cada una de las cuales tiene su propio peso molecular y grado de polimerización. De este modo, se debería hablar de un peso molecular medio cuando nos referimos a la masa molecular de un material termoplástico.

El peso molecular medio puede establecerse promediando según la cantidad de cadenas n_i con un dado peso molecular M_i , o según el peso de esas cadenas, $n_i M_i$. En el primer caso estaremos determinando el peso molecular promedio en número

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

Mientras que si consideramos los pesos de las cadenas dentro de un dado rango de pesos moleculares entonces se trata del peso molecular promedio en peso⁶

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i}$$

Para evidenciar la diferencia entre los promedios en peso y número calculemos cuál es el peso promedio de las moléculas que se emplean para preparar 100 g de almíbar. Considere que se utilizan 50 g de agua (H_2O) y 50 g de azúcar (dextrosa $C_6H_{12}O_6$). ¿Cuánto pesa cada molécula de agua y cuántas moléculas hay en 100 g de almíbar? ¿Cuánto pesa cada molécula de dextrosa y cuántas se emplean para preparar los 100 g de almíbar? ¿Cuál es el peso molecular promedio en número de las moléculas empleadas en el almíbar? ¿Y cuál es el peso molecular promedio en peso?

El peso molecular promedio en número es menor que el promedio en peso; ambos valores sólo son iguales si todas las moléculas tienen el mismo peso molecular (la misma longitud). Por ello la **polidispersión** $p = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ es un buen indicador de la dispersión en la longitud o peso de las cadenas de un material polimérico; típicamente la polidispersión de los polímeros comerciales oscila entre 2 y 5.

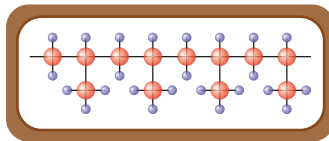
9.3.2. TACTICIDAD

Un polímero con tacticidad o estereo-química regular puede definirse como aquel en que los grupos funcionales se encuentran orientados en forma regular en el espacio.

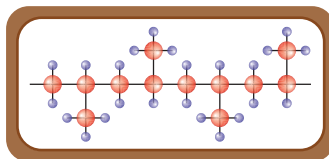
La estructura de la figura muestra un polímero de este tipo con el grupo funcional CH_3 en formación regular. El átomo de carbono en el cual se encuentra el CH_3 es asimétrico, es decir,

⁶ El peso molecular promedio en peso suele indicarse con el subíndice w por la denominación de peso en inglés: weight

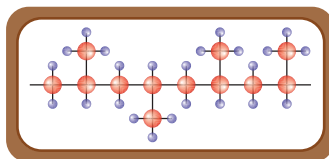
tiene cuatro grupos distintos unidos a él. Hacía tiempo que se sabía que los polímeros podían tener átomos de carbono asimétricos, pero Natta fue el primer investigador que sintetizó un polímero de este tipo en el cual todos los átomos de carbono asimétricos tuviesen la misma orientación. Se dice que este polímero es **isotáctico** porque todos los grupos funcionales se encuentran colocados de manera semejante.



En la figura de la derecha se muestra otro tipo de estereoregularidad en el cual los grupos funcionales se encuentran orientados alternativamente hacia adelante y hacia atrás de la cadena de carbono. Se dice que estos polímeros son **sindiotácticos**. Las bajas temperaturas tienden a favorecer la formación de estructuras sindiotácticas.



Los polímeros irregulares convencionales se denominan **atácticos** y sus grupos funcionales están dispuestos al azar, como se muestra en el siguiente esquema.



Catalizadores Ziegler - Natta

Karl Ziegler, quien pasó la Segunda Guerra Mundial en el Instituto Kaiser Wilhelm de Alemania tratando de encontrar maneras de polimerizar pequeñas moléculas y convertirlas en gasolina, descubrió que el tetracloruro de titanio o tricloruro de titanio, combinado con un aluminio alquílico, cataliza la polimerización del etileno. Ziegler encontró que este catalizador producía polietileno de alto peso molecular lineal y cristalino, sin ramificaciones.

Este material era más fuerte y más denso que el material convencional. Las condiciones necesarias (presión atmosférica y 60 °C de temperatura) eran sorprendentemente suaves. Ziegler ofreció su descubrimiento a Imperial Chemical Industries, en Gran Bretaña, a precio notablemente bajo, pero esta industria efectuaba el proceso a altas presiones, y no se interesó. En 1954, aproximadamente tres años después del descubrimiento de Ziegler, el químico italiano Giulio Natta probó el nuevo sistema de catálisis desarrollado por Ziegler en el propileno.

No requiere mucha intuición científica deducir que si un catalizador trabaja en el etileno también podría trabajar en el propileno. Sin embargo, éste no había sido el caso en la polimerización con radicales libres. Los hidrógenos alílicos del propileno son lábiles y se desplazan con facilidad, de modo que se forman varios sitios con radicales libres en el monómero y en el polímero en crecimiento. Se obtenía un polímero con enlaces cruzados, de bajo peso molecular y escasa utilidad. No obstante, con la catálisis de Ziegler el propileno se polimerizaba con facilidad formando un polímero lineal de alto peso molecular y además el polímero tenía configuración regular. Pocos descubrimientos en química orgánica han producido tanto interés y emoción. Por este espectacular descubrimiento en el año 1963 se le concedió a Karl Ziegler y a Giulio Natta el premio Nobel de la Química.

9.3.3. RAMIFICACIÓN

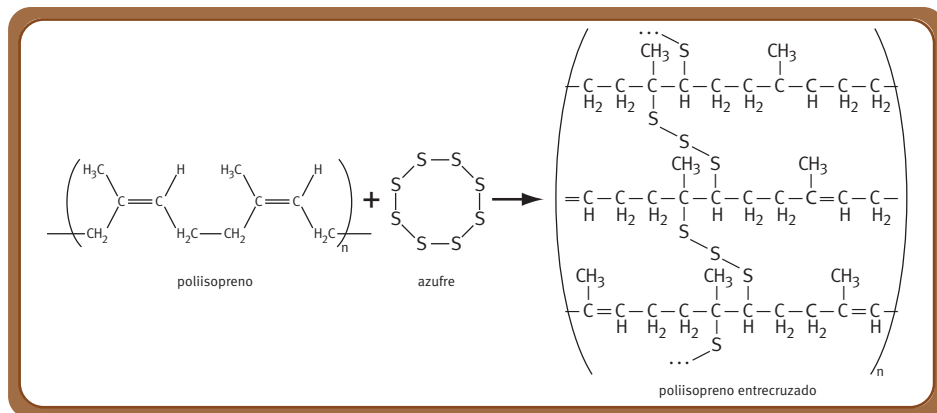
La ramificación de las cadenas poliméricas también afectan las propiedades de los polímeros. Las ramificaciones largas pueden incrementar la resistencia, tenacidad y la T_g debido al aumento en el número de entrecruzamientos por cadena. Las ramificaciones cortas y aleatorias, en cambio, pueden reducir la resistencia de los polímeros debido a la perturbación en la organización estructural. En efecto, las cadenas cortas al igual que los grupos funcionales grandes reducen la posibilidad de cristalización; esta reducción trae aparejado un aumento en la transparencia debido a que en las regiones cristalinas se dispersa la luz.

El polietileno constituye un buen ejemplo de los cambios físicos debidos a la ramificación de cadenas. El polietileno de alta densidad (PEAD, o su sigla en inglés HDPE) con un bajo grado de ramificaciones es bastante resistente mientras que el de baja densidad (PEBD, o su sigla en inglés LDPE) con gran cantidad de ramificaciones es bastante flexible.

9.3.4. ENTRECRUZAMIENTOS

Se puede impedir la deformación plástica de los elastómeros y a la vez mantener una gran deformación elástica si se introducen enlaces químicos entre las cadenas, a los que denominaremos entrecruzamientos⁷. Por ejemplo, en la vulcanización el entrecruzamiento químico se realiza con azufre, pero existen otras tecnologías como los sistemas basados en peróxidos. Se suelen usar combinadamente con agentes aceleradores y retardadores.

El azufre es un material con singulares propiedades. En determinadas circunstancias, formará cadenas de sus propios átomos; el proceso de vulcanización hace uso de este fenómeno. A lo largo de la molécula del caucho, hay un número de sitios que son atractivos para los átomos de azufre, son los llamados *sitios de cura* caracterizados por el doble enlace de carbono. En cada sitio de cura, un átomo de azufre se puede unir a sí mismo, y a partir de allí la cadena de átomos de azufre puede crecer hasta que alcance el sitio de cura de otra molécula. Estos puentes de azufre son usualmente de 2 a 10 átomos de largo, en contraste con los polímeros más comunes en los que la "columna vertebral" de carbonos puede ser varios miles de veces de larga.



Los entrecruzamientos tienden a incrementar la temperatura de transición vítrea, la resistencia a la tracción y la tenacidad de los elastómeros. Por ejemplo, las gomas empleadas en los neu-

⁷ Por su denominación en inglés: *cross-links*

máticos tienen un alto grado de vulcanización a fin de reducir la pérdida de aire, aumentar su tenacidad y duración. La goma de borrar, en cambio, no presenta entrecruzamientos para permitir que se desprendan pedacitos con la fricción realizada al borrar, sin romper el papel.

La vulcanización

La mayoría de los libros de texto dicen que Charles Goodyear fue el primero en usar azufre para vulcanizar el caucho. Dependiendo del lector, la historia de Goodyear es de pura suerte o de una cuidadosa investigación.

Goodyear clamó que le correspondía el descubrimiento de la vulcanización basada en azufre en 1839, pero no patentó su invento hasta el 5 de julio de 1843, y no escribió la historia de su descubrimiento hasta 1853 en su libro autobiográfico, **Gum-Elastica**. Mientras tanto, **Thomas Hancock** (1786-1865), un científico e ingeniero, patentó el proceso en el Reino Unido el 21 de noviembre de 1843, ocho semanas antes que Goodyear ejerciera su propia patente en el Reino Unido. La Goodyear Tire And Rubber Company adoptó el nombre de Goodyear por sus actividades en la industria del caucho, pero no tenía ninguna otra relación con Charles Goodyear y su familia.

Aquí está el relato de Goodyear sobre su invención, tomada de Gum-Elastica. Aunque el libro es una autobiografía, Goodyear eligió escribirlo en tercera persona, así que 'el inventor' y 'él' se refieren en el texto al autor. Así nos cuenta... El inventor hizo muchos experimentos para verificar los efectos del calor en el mismo compuesto que se había descompuesto en las bolsas de correo y otros artículos. Él se sorprendió al encontrar que el espécimen, siendo descuidadamente puesto en contacto con una estufa caliente, se achicharraba como el cuero.

Goodyear intentó llamar la atención de su hermano y otros trabajadores en la planta, familiarizados con el comportamiento del caucho disuelto; Goodyear afirma que intentó decirles que el caucho se derretiría cuando se calentaba excesivamente, pero ellos lo siguieron ignorando.

Goodyear infirió directamente que si el proceso de achicharramiento podía ser detenido en el punto correcto, podría hacer que el caucho se librara de sus adhesivos nativos, lo que implicaría una mejora sustancial sobre la goma nativa. Se convenció más de la validez de su intuición al descubrir que el caucho de la India no podía derretirse en azufre hirviendo ya que siempre se achicharraba. Aumentó su entusiasmo por lograr el resultado deseado, cuando sobre el borde de una porción achicharrada de goma aparecía una línea que no estaba achicharrada, sino perfectamente curada. Así lo describe... Cuando se cercioraba de que había encontrado el objeto de su búsqueda y mucho más, y que la nueva sustancia era resistente al frío y al solvente de la goma nativa, él se sintió ampliamente recompensado por el pasado y bastante indiferente a las pruebas del futuro⁸.

9.3.5. ADITIVOS

La mayoría de los polímeros contiene aditivos que, como veremos a continuación, se clasifican según las características especiales que le imparten al material.

⁸ Obtenido de "<http://es.wikipedia.org/wiki/Vulcanización>"

Pigmentos

Se los emplea para colorear plásticos y pinturas. El pigmento debe resistir las temperaturas y presiones durante el procesamiento del polímero, debe ser compatible con éste y debe ser estable.

Estabilizantes

Impiden el deterioro del polímero provocado por el medio ambiente. Los antioxidantes se añaden al polietileno y al poliestireno. Los estabilizantes al calor, se requieren para el procesamiento del policloruro de vinilo. Los estabilizantes evitan también el deterioro ocasionado por la radiación ultravioleta.

Agentes antiestáticos

La mayoría de los polímeros, al ser malos conductores de la electricidad, generan electricidad estática. Los agentes antiestáticos atraen mayor humedad del aire hacia la superficie del polímero, mejorando la conductividad superficial del polímero y reduciendo así la posibilidad de una chispa o descarga eléctrica.

Retardantes de la combustión o llama

La mayoría de los polímeros, por ser materiales orgánicos, es inflamable. Los aditivos que contienen cloruros, bromuros, fósforos o sales metálicas reducen la posibilidad de que ocurra o se extienda la combustión.

Lubricantes

Aquellos como la cera o el estearato de calcio reducen la viscosidad del plástico fundido y mejoran las características de conformabilidad o procesabilidad.

Plastificantes

Son moléculas de bajo peso molecular que, reduciendo la temperatura de transición vítrea, mejoran las propiedades y características de conformabilidad del polímero. Los plastificantes son particularmente importantes para el policloruro de vinilo, que tiene una T_g superior a la temperatura ambiente.

Refuerzos

Algunos rellenos como el negro de humo que se adiciona al caucho mejoran la resistencia a la carga y al desgaste en los neumáticos. Algunos rellenos como las fibras cortas o las hojuelas de materiales inorgánicos mejoran las propiedades mecánicas.

Agentes espumantes

Algunos polímeros incluyendo el uretano y el poliestireno pueden ser expandidos en forma de espuma con huecos celulares. El polímero se produce primero como pequeñas gotas sólidas que contienen el agente expansor. Cuando las gotas se calientan, el polímero se ablanda,

el agente se descompone y forma un gas dentro de la gota y expande sus paredes. Cuando las gotas pre-expandidas se introducen en un molde caliente, se juntan, se pegan entre sí para producir una cierta forma. Las espumas expandidas son excelentes materiales aislantes con una densidad excepcionalmente baja.

9.3.6. SOLIDIFICACIÓN

Cuando un termoplástico solidifica desde el estado líquido puede formar un sólido cristalino o uno amorfo (no cristalino). Será más fácil una u otra posibilidad dependiendo de la estructura molecular de las cadenas. En efecto, si dos segmentos de cadenas —ya sean de la misma cadena plegada sobre sí misma o de cadenas distintas— **se acercan lo suficiente** entonces cabe la posibilidad de que actúen fuerzas secundarias o de Van der Waals. Estas fuerzas provienen de dipolos transitorios: como resultado de los movimientos de electrones, en cierto instante una porción de la molécula se vuelve ligeramente negativa, mientras que en otra región aparece una carga positiva equivalente. Así se forman dipolos no-permanentes. Estos dipolos producen atracciones electrostáticas muy débiles en las moléculas de tamaño normal, pero en los polímeros, formados por miles de estas pequeñas moléculas, las fuerzas de atracción se multiplican y llegan a ser enormes.

Si estas fuerzas son **lo suficientemente importantes** como para superar a la agitación térmica que intenta desordenar la estructura entonces esos dos segmentos permanecerán unidos dando lugar a la formación de una estructura ordenada o cristalina. Si esto se repite en diferentes zonas de la muestra polimérica entonces tendremos un material semi-cristalino, donde remanecen algunas zonas desordenadas o amorfas.

El **grado de cristalinidad** de los termoplásticos lineales varía entre un 5 y un 95% de su volumen total. La cristalización completa no se consigue ni siquiera en materiales altamente cristalizables debido a los anudamientos y entrecruzamientos moleculares. El grado de cristalinidad afecta sus propiedades físicas (mecánicas, térmicas, de degradación).

Hemos destacado dos condiciones para que sea posible la cristalización de un polímero: los segmentos deben acercarse lo suficiente y las interacciones secundarias deben ser suficientemente fuertes. La primera condición no se satisface si el termoplástico no es lineal o si la cadena lineal presenta grupos funcionales muy grandes. Por otra parte, dado que las interacciones de van der Waals son débiles, sólo se formará un cristal estable si entre los dos segmentos hay muchas de estas interacciones. Pensemos en una molécula de PVC como la que se muestra en la figura. El movimiento de las nubes electrónicas produce una región electronegativa alrededor del átomo de Cl y una electropositiva en torno al átomo de H, razón por la cual el par Cl-H se verá atraído. Pero como se trata de una interacción débil (del orden de 2 kcal/mol) se requieren muchas uniones para obtener un PVC cristalino.

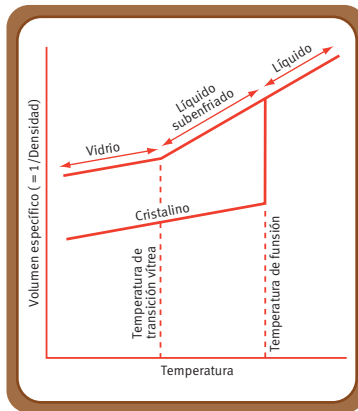
¿Qué tacticidad garantizaría una mayor cantidad de uniones secundarias por cadena?

Así vemos que los polímeros isotácticos son aquellos con mayor tendencia a cristalizar, seguidos por los sindiotácticos mientras que los termoplásticos lineales atácticos son completamente amorfos.

9.3.7. POLÍMEROS AMORFOS

Comencemos considerando la solidificación y el enfriamiento lento de un polímero amorfo. En el estado líquido, el material puede fluir dentro de un molde ya que si bien las cadenas que lo constituyen están enredadas pueden deslizarse unas sobre otras; podríamos imaginarlas como una gran maraña de hilos con gran movilidad.

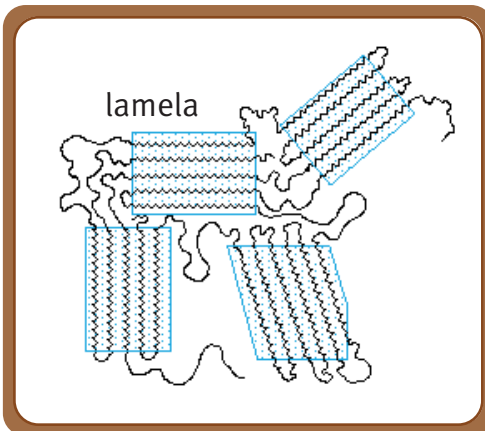
A medida que la temperatura desciende se produce una paulatina disminución del volumen específico de la muestra. El líquido con gran fluidez cambia a un estado de líquido subenfriado, que no fluye pero que no llega a ser un sólido⁹ y que se comporta similar a un elastómero. Si sigue descendiendo la temperatura se produce un cambio en la pendiente de la curva de volumen específico en función de la temperatura, tal como se muestra en la figura. La temperatura a la que tiene lugar el cambio de pendiente se la llama temperatura de transición vítrea¹⁰ T_g ya que por debajo de esta temperatura el polímero se vuelve duro y frágil y se comporta de modo parecido a un vidrio, ya que la movilidad de las cadenas es muy restringida.



9.3.8. POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

Cuando el material semicristalino se enfría desde su estado líquido, se produce un repentino descenso de su volumen específico, como se indica arriba en la figura. Esta disminución se origina en un mayor empaquetamiento de las cadenas poliméricas, que se ordenan bajo la acción de fuerzas secundarias. A medida que el enfriamiento continúa también se reduce la movilidad de las cadenas que no integran los cristales, es decir, se manifiesta la transición vítrea en la región amorfa. El cambio de pendiente en la curva del volumen específico debida a esta transición será apreciable si la fracción amorfa de la muestra es significativa.

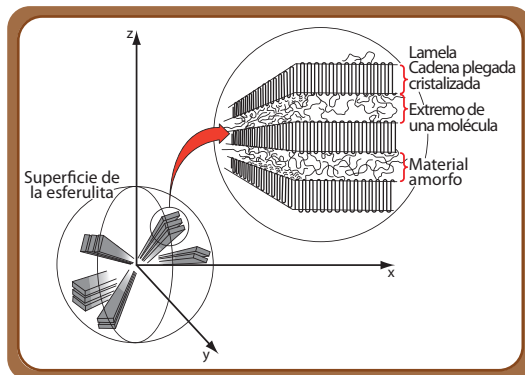
La morfología de las cadenas de un polímero semicristalino puede esquematizarse como se ilustra en la figura. Algunos segmentos de cadena plegados sobre sí mismos o de cadenas que se aproximan lo suficiente como para dar lugar a la acción de fuerzas de van der Waals forman pequeñas regiones ordenadas. Si miramos más de cerca estas regiones (con microscopía electrónica de transmisión, por ejemplo) veremos que la longitud de los pliegues es de aproximadamente 10 nm. Cada una de las capas sencillas en que se organiza la estructura de las cadenas plegadas se denomina laminilla o **lamela**. Cuando solidifica el material las lamelas suelen crecer alrededor de un núcleo tomando una forma esferoidal denominada **esferulita**. La esferaulita consiste en un agregado de lamelas, dispuestas en forma radial como se muestra en el siguiente esquema.



⁹ Se define un sólido como un material con estructura ordenada, cristalina.

¹⁰ La temperatura de transición vítrea se denota T_g , por su nombre en inglés *glass transition temperature*.

Se destaca que las lamelas están separadas por material amorfo. Los extremos de las moléculas que actúan como lazos conectores entre lamelas adyacentes, pasan a través de esta región amorfa. A medida que termina la cristalización de la estructura esferulítica, los extremos de las esferulitas adyacentes impactan sobre unos sobre otros, aplanando sus bordes y distorsionando su configuración esférica, fenómeno conocido como teselación¹¹.



9.4. Caracterización de los Polímeros

La caracterización de un polímero requiere especificar varios parámetros ya que una muestra polimérica presenta una distribución estadística de cadenas de variada longitud. Además, si la morfología de las cadenas permite la formación de estructuras cristalinas entonces habrá que determinar su forma y tamaño, así como la fracción amorfa que remane en la muestra.

Entre las diferentes técnicas de laboratorio empleadas se destacan: difracción de rayos X de gran ángulo (WAXS)¹² y debajo ángulo (SAXS)¹³ que permiten caracterizar la estructura cristalina. La cromatografía por permeación de geles (GPC) o cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)¹⁴ se emplean para conocer la distribución de pesos moleculares. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)¹⁵, Raman¹⁶ y resonancia magnética nuclear¹⁷ se emplean para conocer la composición de las macromoléculas.

9.5. Propiedades Térmicas

9.5.1. TEMPERATURA DE DEGRADACIÓN

A muy alta temperatura los enlaces covalentes entre los átomos de la macromolécula pueden destruirse —el polímero se quema o carboniza—. La temperatura a partir de la cual se manifiesta este deterioro, conocida como temperatura de degradación T_d limita la utilidad del polímero y representa la temperatura superior a la cual el polímero puede ser conformado en forma útil.

9.5.2. TEMPERATURA DE FUSIÓN

Es la temperatura por debajo de la cual las cadenas se organizan para formar regiones cristalinas. Los puntos de fusión de algunos polímeros se indican en la Tabla.

9.5.3. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA (T_g)

Es un parámetro de particular interés en la manufactura de polímeros sintéticos. Se la define como la temperatura a la cual se produce la transición de comportamiento elastomérico (o tipo goma) a

¹¹ <http://es.wikipedia.org/wiki/Teselación>

¹² Más información en http://es.wikipedia.org/wiki/Cristalografía_de_rayos_X

¹³ [http://en.wikipedia.org/wiki/Small_angle_X-ray_scattering_\(SAXS\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Small_angle_X-ray_scattering_(SAXS))

¹⁴ http://es.wikipedia.org/wiki/Cromatografía_líquida_de_alta_resolución

¹⁵ http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_infrarroja

¹⁶ http://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy

¹⁷ http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_resonancia_magnética_nuclear

comportamiento vítreo. Esta transición presenta cierta correlación con la transición dúctil- frágil que se manifiesta en los metales. Esta temperatura puede modificarse mediante cambios en el grado de ramificación o entrecruzamiento o mediante el agregado de plastificantes.

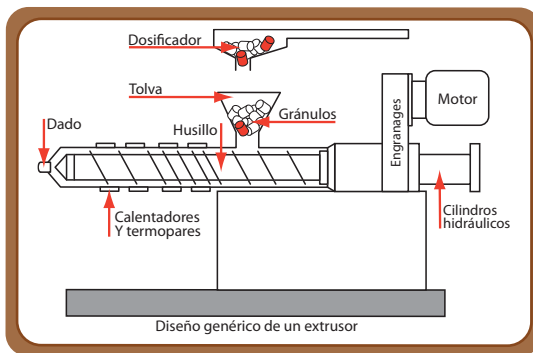
9.5.4. PROCESAMIENTO

Las técnicas para conformar polímeros en formas útiles dependen en gran medida de la naturaleza del polímero, en particular, si es termoplástico o termoestable. Se emplea una gran diversidad de técnicas para conformar polímeros termoplásticos. El polímero se calienta a una temperatura cercana o superior a la de fusión, de modo que adquiera una baja viscosidad. Entonces el polímero se funde o inyecta dentro de un molde, o se lo fuerza a pasar a través de una boquilla para producir la forma requerida.

Se emplean pocas técnicas de conformado para los polímeros termoestables debido a que una vez producida la polimerización ya se ha establecido una estructura reticular que no se puede conformar más. Después de la vulcanización los elastómeros tampoco pueden ser conformados adicionalmente.

• Extrusión

Un mecanismo de tornillo fuerza el termoplástico caliente a través de un dado abierto (o boquilla) para producir formas sólidas, películas, laminas, tubos y aún bolsas plásticas. La extrusión puede ser empleada también para recubrir alambres y cables.



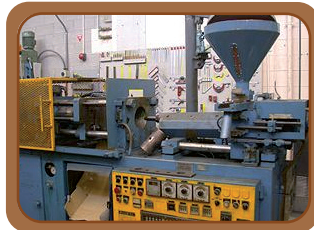
• Moldeo por soplado

Un globo caliente de polímero, llamado preforma, se introduce en un molde y es expandido contra las paredes del molde mediante un gas a presión. Este proceso se utiliza para producir botellas plásticas, recipientes y otras formas huecas.



• Moldeo por inyección

Los termoplásticos se calientan por encima de la temperatura de fusión y entonces mediante un émbolo o tornillo sinfín se los fuerza a llenar un molde cerrado. Este proceso es similar al moldeo en coquilla para los metales.



• Conformado al vacío

Las láminas termoplásticas calentadas a temperaturas mayores que la T_g se colocan sobre un

molde o patrón conectado a un sistema de vacío. Las pequeñas rendijas en el molde o patrón, permiten que el vacío tire de la lámina caliente de plástico sobre el patrón. Este proceso se emplea para la fabricación de recipientes delgados y poco profundos como los envases para yogurt y otros productos lácteos, las hueveras, las piezas de plástico para embalar y exponer frutas, etc. Los materiales empleados son el poliestireno, el PVC y los plásticos acrílicos.

● Calandrado

En una calandra se vierte el plástico fundido entre un grupo de rodillos con una pequeña abertura; al girar los rodillos generan una delgada película de polímero. Se aplica por ejemplo a las películas de PVC que se utilizan para envolver alimentos.

● Hilado

Los filamentos y fibras se pueden producir a través de este proceso de extrusión. El polímero termoplástico es forzado a pasar a través de una boquilla o dado que contiene muchos agujeritos pequeños. El dado, llamado hilador, puede girar y producir una fibra o cordón.

● Moldeo por compresión

El moldeo por compresión es un sistema de fabricación parecido a la forja pero con plástico. Consiste en introducir entre dos moldes complementarios y calientes una pieza de polvo comprimido, que tomará la forma del molde al presionar las dos partes del mismo. El calor del molde iniciará la reacción química llamada degradación. El moldeo por compresión se emplea con plásticos termoestables. Mediante esta técnica se fabrica material eléctrico, tapas de inodoros, mangos de cepillos, tapones de botellas, etc.

● Moldeo por transferencia

Se emplea un doble intercambiador para los polímeros termorrígidos. El polímero se calienta bajo presión en un intercambiador; después de fundido, el polímero se inyecta en el molde adyacente. Este proceso combina elementos del modelo por compresión y del moldeo por inyección.

● Colado

Muchos polímeros pueden ser colados en moldes donde solidifican. Los moldes pueden ser placas de vidrio cuando se desea producir láminas gruesas de termoplástico o bandas móviles de acero inoxidable para la colada continua de láminas más delgadas.

9.6. Comportamiento Mecánico

Ensayo de tracción

El ensayo mecánico más empleado para caracterizar la respuesta mecánica de un material es el de tracción. Este ensayo consiste en disponer una muestra de sección transversal constante (cilíndrica o prismática, maciza o hueca) en una máquina de ensayos como la que se ilustra en la figura. Esta máquina es la encargada de estirar o comprimir la muestra

a una velocidad constante, por ejemplo, 1 mm/min. Para realizar esta tarea la máquina deberá incrementar la fuerza F que aplica sobre la muestra.

Supongamos que queremos deformar hasta rotura una muestra. La fuerza aplicada para romper la muestra es proporcional a su área A (si la muestra es más delgada entonces se la puede romper aplicando menos fuerza). Entonces, para independizarnos de la geometría de la muestra se considera la tensión $\sigma = \frac{F}{A}$. Asimismo, se considera la deformación, $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$ esto

es, el cociente entre la elongación (o compresión) de la muestra Δl y su longitud inicial l_0 .

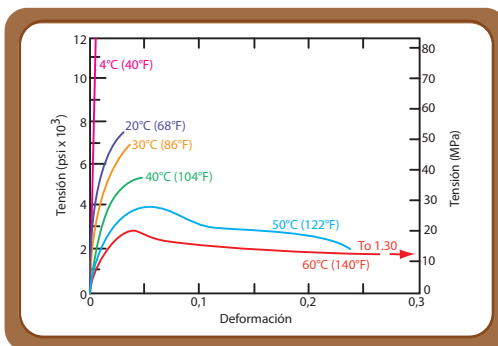
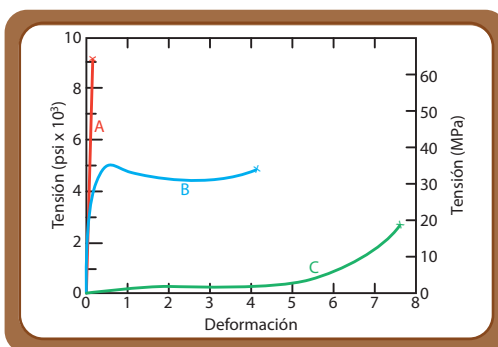
La Figura 9 presenta una curva típica de tracción de PMMA.

Entre las propiedades mecánicas que pueden medirse mediante un ensayo de tracción se destacan: la elongación a la rotura y la tensión de rotura. Si la tensión de rotura es alta diremos que el material es resistente y si es baja lo llamaremos débil. Por su parte, si la elongación a rotura es pequeña diremos que el material es frágil mientras que si se deforma mucho antes de romperse hablaremos de un material dúctil.

A partir de la respuesta mecánica a temperatura ambiente podemos clasificar a los plásticos como *frágiles* (A), *dúctiles* (B) o *tenaces*, que son aquellos que a la vez son resistentes y dúctiles. Los *elastómeros* (C), por su parte se caracterizan por una deformación de rotura que supera el 300% (elongan más de 3 veces su tamaño).

Es importante destacar, sin embargo, que la respuesta mecánica es fuertemente dependiente de la temperatura. En efecto, en la figura se observa muestra cómo una misma muestra de acrílico (PMMA) exhibe un comportamiento frágil si se la deforma a baja temperatura mientras que resulta extremadamente dúctil si se la elonga a temperaturas próximas a la de transición vítrea.

Al incrementar la longitud de las cadenas disminuye la movilidad de las cadenas, aumenta la resistencia, la tenacidad y la temperatura de transición vítrea (T_g). Esto se debe al aumento de las interacciones, ya sean atracciones de Van der Waals o entrecruzamientos. Estas interacciones tienden a restringir los movimientos de las cadenas individuales con lo cual se restringe la deformación o se produce bajo mayores tensiones a temperaturas más elevadas.



9.7. Los plásticos y el ambiente

9.7.1. LOS RESIDUOS NUESTROS DE CADA DÍA... EVITÉMOSLOS HOY

Encabezar un “ranking” puede constituir un galardón para quien lo logra o puede reflejar una condición que preferiríamos no ostentar. Este último caso es el que le cabe a la ciudad de Buenos Aires, al ser la cuarta metrópoli del mundo con mayor producción de residuos sólidos urbanos (RSU) por habitante, después de México, Los Ángeles y New York, con 3.000 toneladas diarias. Cabe señalar que en esta cifra se excluyen los residuos industriales, comerciales, sanitarios y de construcción o demolición, considerando sólo los residuos domiciliarios. Por otra parte si ampliamos el análisis al área metropolitana de Buenos Aires, se trata de 14.110 km² donde se asienta un tercio de la población argentina, se producen 50% de los residuos domiciliarios y 60% de los residuos industriales. En esta pequeña región del país se concentra una producción mensual de 350.000 toneladas de residuos sólidos que se disponen en rellenos sanitarios. En efecto, en 1978 la ciudad de Buenos Aires adopta el sistema de relleno sanitario como técnica para la disposición final de los residuos sólidos en el terreno, entendiendo que este método no ocasionaría perjuicio para el ambiente ni molestias o peligros para la salud, el bienestar y seguridad pública. La legislación estableció que el contralor de dichos rellenos debía estar a cargo de la Coordinación Ecológica Área Metropolitana Sociedad del Estado (CEAMSE).

Como ejemplo el centro de disposición final Norte III, inaugurado en 1994 con una superficie de 62 ha. En José León Suárez a las que luego se sumaron otras 64 ha en Campo de Mayo, recibe aproximadamente 330.000 ton de residuos por mes. Nos preguntamos entonces, ¿cuál será su vida útil y qué haremos con los residuos cuando ese relleno sanitario se haya colmado? Este problema es acuciante en todos los países que no se preocupan por producir menos residuos y reciclar. Por ejemplo, en Estados Unidos en 1988 se crearon 8.000 rellenos sanitarios y diez años después sólo seguían habilitados 2.314, es decir, prácticamente tres de cada cuatro rellenos sanitarios habían colmado su capacidad. Una alternativa sería crear más centros de disposición final. ¿Dónde? ¿Quisiéramos que se acumularan los residuos cerca de nuestro barrio? Seguramente el lector responderá inmediatamente que no, es lo que se conoce como efecto NIMBY por el nombre en inglés *Not in my back yard*, que significa *No en mi patio trasero*. Entonces esta parece no ser una alternativa muy prometedora. ¿Qué podemos hacer con nuestros residuos? Hemos adelantado en parte la respuesta al diferenciar aquellos países que tienen mayores problemas con el manejo de sus residuos de otros en los que existe una acertada política: las 5 R: *Reemplazar, Reducir, Reutilizar, Reciclar y Recuperar* los materiales de los residuos que se generan¹⁸.



Reemplazar productos descartables por aquellos que admiten múltiples usos, priorizar los productos que tengan menor volumen de empaque o se expendan en envases retornables, *reutilizar* o reasignar nuevas aplicaciones a productos en desuso son tareas que deberían convertirse en una sana costumbre.

¹⁸ <http://www.estrucplan.com.ar/Articulos/verarticulo.asp?IDArticulo=1364>

Reducir la producción de residuos requiere la aplicación de políticas educativas y medidas socio-económicas que ayuden a la concientización de cuánto podemos hacer cada uno de nosotros para reducir el volumen de los residuos que producimos.

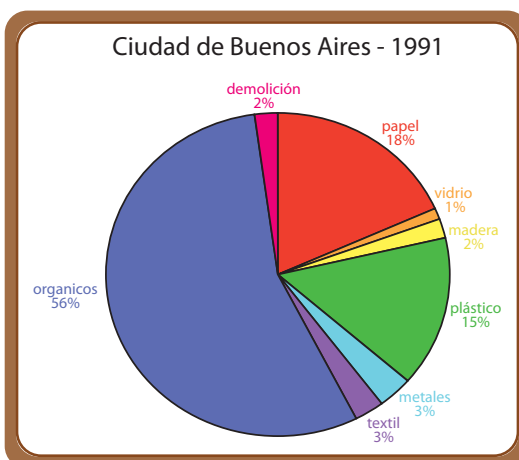
El *reciclado*, por su parte, no es sólo un medio para reducir el volumen de los residuos que se disponen en los rellenos sanitarios sino que debe verse fundamentalmente como una forma de ahorrar recursos naturales y energía. En efecto, al reciclar vidrio se ahorra al más de 25% de la energía necesaria para producirlo, al utilizar aluminio reciclado se ahorran 5 t de bauxita (mineral del cual se extrae el aluminio metálico) y un 95% de la energía empleada a partir de la producción del mineral primario¹⁹.



9.7.1.1. ¿Cuáles son los materiales que mayormente aparecen en los residuos domiciliarios?

Para proponer medidas que contribuyan a resolver el complejo tema de los residuos de Buenos Aires veamos, en primer término, cómo es la composición de residuos de la ciudad de Buenos Aires.

Más del 50% en peso de los residuos son orgánicos y deberían ser procesados como compostaje que serviría como abono natural y para la producción de lombrices que ayudan a airear la tierra, ambos aspectos fundamentales para un país con fuerte sector agrícola como la Argentina. En segundo lugar en la producción de residuos se encuentra el papel y el cartón cuyo reciclado no sólo contribuiría a reducir los residuos sino, como hemos visto, a cuidar nuestros recursos naturales y reducir el consumo energético.



En tercer lugar, 15% del peso de los residuos domiciliarios corresponde a los materiales plásticos. Este porcentaje es aún superior al 12,5% que es el porcentaje de residuos plásticos mundial según lo establecido en 2002 por el programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente. Ya que el resto de los materiales ronda el 10% de los residuos domiciliarios, sería una contribución importante que pudiésemos avanzar en la reducción de los residuos plásticos. Cabe destacar que aún más importante es el porcentaje de residuos plásticos en ciudades como Rosario²⁰.

9.7.1.2. ¿Por qué utilizamos plásticos?

Entre las bondades de los plásticos destacamos que se trata de materiales livianos, con variadas propiedades mecánicas, no son frágiles, pueden obtenerse con muy buena calidad óptica (transparentes) y se los puede moldear en piezas complejas con buena terminación

¹⁹ http://www.tierra.org/spip/IMG/pdf/AdT_reciclaje-Aluminio-2.pdf

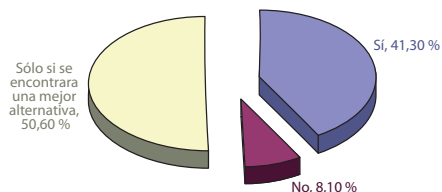
²⁰ http://www.taller.org.ar/Eco_educacion/CarillaResiduosEscuelas.pdf

mediante procesos industriales que no requieren temperaturas muy altas (en general del orden de 200 °C). Como contrapartida estos materiales son derivados de los hidrocarburos, que son recursos naturales no renovables, y además no son biodegradables, esto es, los productos no son asimilados por la naturaleza sino que permanecen en el agua o los suelos generando la denominada contaminación blanca.



Las buenas propiedades de los plásticos condicionan la posibilidad de reemplazarlos por otros materiales. Por ejemplo, las bolsas que cotidianamente empleamos para acarrear los productos que compramos en los supermercados. Por mes se producen 600 millones de bolsas sólo para este fin. Así lo muestra una encuesta que consigna que más del 50% de los encuestados aprobaría la prohibición de la entrega de bolsas plásticas en los supermercados si se las pudiera reemplazar por una mejor alternativa.

Para cuidar la ecología ¿Debería prohibirse la entrega de bolsas plásticas en los supermercados?



Una mejor alternativa consistiría en tener un material con las propiedades mecánicas y de manufactura del plástico pero que fuese biodegradable; estas características son satisfechas por los bioplásticos.

9.7.2. ¿QUÉ SON LOS BIOPLÁSTICOS?

Un bioplástico es un plástico de origen natural producido por un organismo vivo, sintetizado a partir de fuentes de energía renovables y con carácter biodegradable. La ISO (International Standard Organization) define la biodegradación como la degradación en pequeñas moléculas que formen parte del ciclo de la vida (O , CO_2 , H_2O) por acción de microorganismos (bacterias, hongos y algas).

9.7.2.1. Aplicaciones de bioplásticos

Los principales esfuerzos empresariales en el ámbito de los bioplásticos provienen de Europa, Japón y Estados Unidos, aunque en los últimos años han empezado a surgir empresas muy activas en Australia, Brasil, China, India, Canadá, Corea y Taiwán. En el sector de **envases y embalajes**, el mayor ámbito de aplicación de los bioplásticos, se ha experimentado un fuerte crecimiento, y así por ejemplo algunas grandes cadenas comerciales de Francia, Gran Bretaña, Italia y Países Bajos han empezado a utilizar estos productos para **alimentos frescos como fruta y verdura y para productos higiénicos**. La compañía norteamericana *NatureWorks*, perteneciente a la multinacional *Dow Chemicals*, es el mayor productor mundial de plásticos biodegradables, como el ácido poliláctico (PLA) extraído de la dextrosa del maíz, un azúcar vegetal sencillo, y que es utilizado en capas de **sellado térmico, etiquetas y bolsas de transporte**, como alternativa para películas tradicionales como el celofán o para la producción de envases rígidos

como botellas. Asimismo, otras empresas del sector químico también ofrecen gran variedad de productos basados en estos plásticos ecológicos. La compañía italiana *Novamont* fabrica el bioplástico *Mater-Bi*, a partir de almidones de maíz, trigo y patata, que está siendo utilizado en **espumas, productos de higiene, juguetes ecológicos** como los de la empresa *Happy Mais* e incluso en llantas de neumático de la empresa *Goodyear*. *BASF* ofrece desde hace varios años *Ecoflex*, un producto basado en almidón de maíz, patata y PLA. *Nestlé* anunciaba el año pasado el uso en Gran Bretaña de una bandeja para el empaquetado de sus chocolates "Dairy Box" fabricada con *Plantic*, una resina creada a partir de almidón y producida por una compañía australiana. En Francia, varias empresas azucareras, universidades e institutos de investigación están trabajando en el desarrollo de plásticos biodegradables a partir del **azúcar y los cereales**, con el objetivo de abaratar los costes que supone la fabricación de estos materiales.

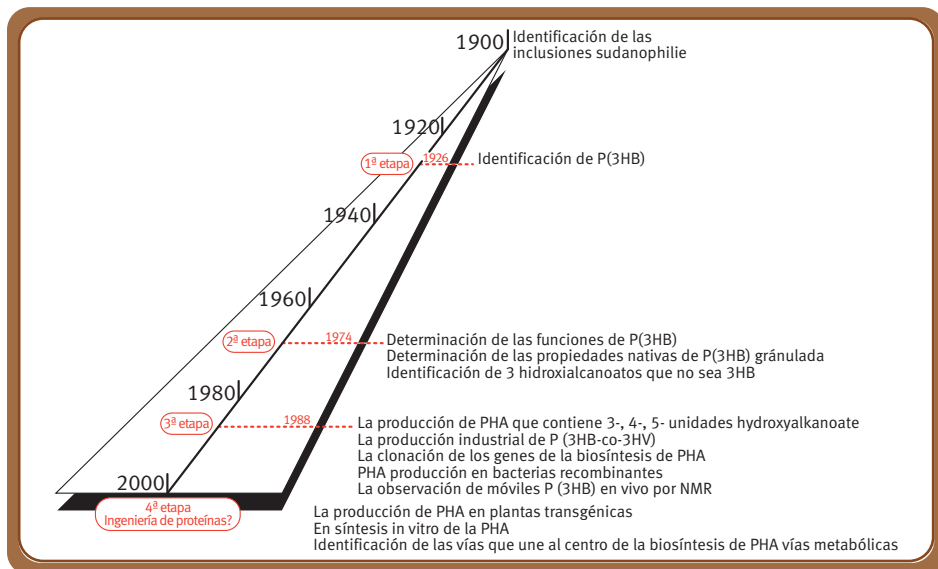
Fuera del sector del embalaje, cada vez son mayores las aplicaciones que se están dando a estos bioplásticos. Algunas **multinacionales de telefonía móvil y electrónica** están anunciando diversos desarrollos. *Mitsubishi* y *Sony* lanzaron en Japón una carcasa para Walkman hecha con plásticos biodegradables. *Motorola* ha creado una cubierta para sus teléfonos móviles que puede ser reciclada mediante la técnica del compostaje. Diversas empresas como *Pioneer*, *Sanyo* o *Sony* han desarrollado discos de almacenamiento y *Fujitsu*, *Hewlett-Packard* o *NEC* carcasas de ordenadores a partir de diversos materiales bioplásticos. *Sharp* ha anunciado que mezclará plásticos biodegradables con plásticos comunes de equipos desechados para la fabricación de nuevos productos. En definitiva, la investigación en plásticos biodegradables está dando paso a numerosas aplicaciones en todos los campos en los que se utilizan materias plásticas no biodegradables. Un sector que podría calificarse de revolucionario es el de la denominada ingeniería de tejidos, una disciplina de reciente creación cuyo objetivo es la fabricación de tejidos humanos a partir de materiales biodegradables, de manera que se puedan obtener tejidos de recambio. Algunas aplicaciones como placas o tornillos biodegradables ya están siendo empleados en la actualidad en cirugía de huesos.

9.7.3. LOS POLIHIDROXIALCANOATOS

Entre los bioplásticos se hallan los polihidroxialcanoatos (PHAs) cuya aparición se remonta a 1926, cuando científicos del *Instituto Pasteur* de Francia observaron la producción de un poliéster a partir de la bacteria *Bacillus megaterium*; la figura ilustra una síntesis de los avances a lo largo del último siglo²¹.

El auge de la producción de productos derivados del petróleo relegó al olvido a estos materiales, y no fue hasta 1973, en plena crisis petrolera, cuando se volvió a recuperar la idea de sustitutos plásticos que no dependieran del "oro negro" y que fueran más ecológicos. La aparición de yacimientos petroleros en el Golfo Pérsico volvió a desalentar las investigaciones en estos materiales hasta que las regulaciones ambientales de preservación ambiental y desarrollo a partir de recursos renovables devolvió al estudio de los bioplásticos una importancia que se augura creciente en virtud de los avances en ingeniería genética, los cuales contribuirán a entender cómo la naturaleza es capaz de producir materiales termoplásticos con un mínimo consumo de energía.

²¹ K. Sudesh, H. Abe, Y. Doi, Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters, Prog. Polym. Sci. 25 (2000) 1503-1555

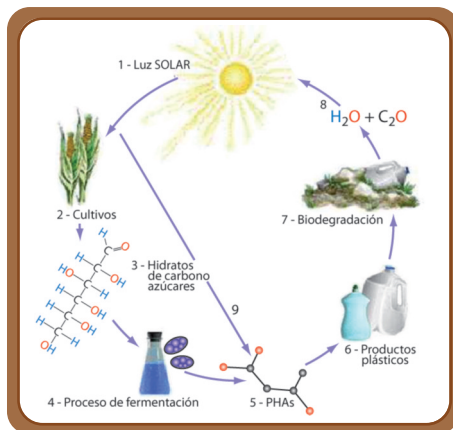


9.7.3.1. El ciclo de los PHAs

Los polihidroxiálcanoatos (PHAs) son poliésteres producidos por microorganismos mediante fermentación aeróbica a partir de fuentes naturales renovables: glucosa, sacarosa, o bien desechos de la industria alimenticia como mosto de uva u olivo, melaza de caña de azúcar, etc.. Si durante su crecimiento la bacteria detecta falta o reducción de algún nutriente (N, P, Mg, K, O, S) entonces acumula PHAs en forma de gránulos en el citoplasma, lo que representa para el microorganismo una reserva de carbono y poder reductor. Aún cuando hay más de 250 microorganismos diferentes capaces de sintetizar PHAs, sólo algunos de ellos garantizan una alta productividad. En consecuencia, la elección de las bacterias, el control de su ciclo de estrés nutricional y la eficiencia de los procesos de fermentación y recuperación son esenciales para aumentar la productividad y así reducir el costo de estos polímeros.

El ciclo de los PHAs en la naturaleza, ilustrado en la figura, destaca cualidades como la conservación de los recursos naturales, el desarrollo sustentable, la protección climática y el adecuado manejo de los residuos²².

La luz solar es la fuente de energía que permite el crecimiento de las plantas que producen hidratos de carbono (almidón, glucosa, etc.). Estas moléculas son la base de la nutrición de las bacterias que, ante un estrés nutricional durante el proceso de fermentación, acumulan PHA. El bioplástico, extraído de la biomasa mediante disolución en solventes orgánicos, puede ser termoformado para llegar al producto final.



²¹ K. Sudesh, H. Abe, Y. Doi, Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters, Prog. Polym. Sci. 25 (2000) 1503-1555.

²² Káb H., Kunststoffe, plast. Europe, 92 (9) (2002) 14-18.

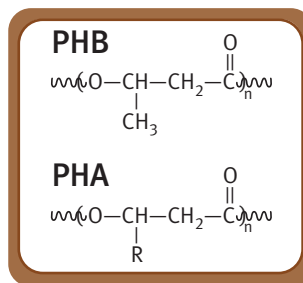
Una vez que termina su vida útil, el producto se deposita en centros de compostaje o en agua donde entrará en contacto con microorganismos que poseen las enzimas para su degradación en sustancias simples como H_2O y CO_2 (o CH_4 en medio anaeróbico). Para que se produzca la biodegradación el medio debe cumplir ciertas condiciones para el crecimiento de los microorganismos (presencia de agua y nutrientes minerales, temperatura entre 20 y 60 °C, pH entre 5 y 8). El avance de los estudios genéticos permitió expresar los genes que biosintetizan PHAs en microorganismos que no tenían esta capacidad (bacterias recombinantes) y en plantas transgénicas. De este modo podría contarse con plantas que emplearían sus propios hidratos de carbono para producir PHA (paso 9 del ciclo de los PHAs). Cabe destacar que, para el avance de este paso, será una norma de bioética considerar sólo aquellas plantas que no sean aptas como alimento ya que no se debería priorizar el desarrollo de productos industriales a expensas de reducir fuentes alimenticias para la población o los animales.

9.7.3.2. Propiedades y aplicaciones de algunos PHAs

Uno de los PHAs más estudiados es el poli-3-hidroxibutirato (PHB), polímero biodegradable²³, biocompatible²⁴ (apto para uso médico) de moderada resistencia mecánica y regular cristalinidad. El PHB puede procesarse de igual forma que un termoplástico petroquímico; sus propiedades son muy similares a las del polipropileno²⁵. Los gránulos de PHB generados por *Bacillus megaterium* como inclusiones lipídicas fueron descubiertos por Lemoigne en 1925 en el *Instituto Pasteur*²⁶.

Hasta hoy los PHAs obtenidos por síntesis microbiológica son poliésteres lineales isotácticos cuya cadena principal presenta centros quirales con un radical R, como se representa en la figura.

Para el PHB $R=CH_3$, en cambio, si $R=C_2H_5$ se trata del polihidroxi-valerato (PHV), si el radical presenta seis u ocho átomos de C se formará el polihidroxihexanoato (PHH) o polihidroxi octanoato (PHO), respectivamente. Se han determinado más de 120 variedades de copolímeros de estos poliésteres biodegradables.



El PHB presenta desventajas inherentes a su alta cristalinidad (> 70%), entre ellas su fragilidad y el muy acotado rango de trabajo ya que su temperatura de fusión (aprox. 179 °C) es cercana a la de degradación (200 °C). Para expandir el intervalo de temperaturas de trabajo, mejorar el procesamiento, la tenacidad al impacto, la flexibilidad y reducir las propiedades de barrera es mejor emplear el copolímero poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV)^{27,28}. Cada cadena de este PHA presenta monómeros de HV en cantidades que van de 0 a 30 %/mol. Esta copolimerización es sintetizada por cepas aisladas que se nutren de sustratos simples y se someten a condiciones especiales de crecimiento. Esto es importante ya que se evita recurrir a precursores tóxicos y costosos para producir el copolímero.

La primera aplicación comercial del copolímero PHBV fue emplearlo en las botellas para el shampoo Sanara (Wella AG) moldeadas por inyección en 1990²⁹. Entonces el costo del PHBV era de 16 US\$/kg, es decir, no fue un emprendimiento rentable pero sirvió para que la empresa demostrara su preo-

²³ Brandl H., Bachofen R., Mayer J., Wintermantel E., Degradation and applications of PHAs, *Can. J. Microb.*, 41 (1995) 143-153.

²⁴ Hangii U. J., Requirements of bacterial polyesters as future substitute for conventional plastics for consumer goods, *FEMS Microb. Rev.*, 16 (1995) 213-220.

²⁵ Byrom D., Polymer synthesis by microorganisms: technology and economics. *Trends biotechnol.* 5, 246-250, 1987.

²⁶ Lemoigne M., *Ann. Inst. Pasteur* 39 (1925) 144.

²⁷ Lee, G. Kim, D. Choi, B. Yeon y Y. Park, Improvement of hydroxyvalerate fraction in PHBV by a mutant strain of *Alcaligenes eutrophus*. *J. Ferm. Bioeng.* 81 (1996) 25-258.

²⁸ M. Avella, E. Martuscelli y M. Raimo, Review: Properties of blends and composites based on PHB and PHBV copolymers. *J. Mater. Sci.*, 35 (2000) 523-545.

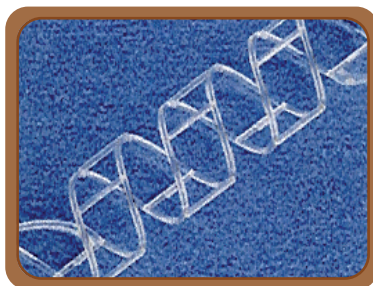
²⁹ Degradable Materials, Perspectives, Issues and Opportunities, Eds.: Barenberg S. A., Brash J. L., Narayan R., Redpath A. E., CRC Press, Boca Ratón (1990).

cupación por la situación ambiental y, a la vez, como claro ejemplo de la viabilidad del uso de estos bioplásticos con el equipamiento usual empleado para termoplásticos petroquímicos.

En estos últimos años no se observó un incremento sustancial en el desarrollo de aplicaciones masivas de estos termoplásticos biodegradables. Esto se debe a que el costo continúa siendo alto ya que sólo se los produce en pequeña escala y aún no se ha alcanzado la escala de producción industrial³⁰. Por ejemplo, en el sur de Brasil, la Planta Piloto de la Cooperativa azucarera Copersucar, produce polihidroxialcanoatos (PHA) a razón de 50 a 60 toneladas anuales y ha comenzado la construcción de una planta industrial que producirá 10.000 t/año³¹.

Las aplicaciones de los poliésteres biodegradables desarrolladas hasta hoy han dado lugar a varias patentes y a productos de importancia comercial tanto en área médica como industrial. Dentro de las primeras podemos mencionar: sustratos para crecimiento de tejidos (tissue engineering scaffolds), placas y clavos para soporte óseo, soporte bioabsorbible para administración controlada de drogas, suturas y extensores vasculares (stents).

Entre las aplicaciones industriales se destacan los envases biodegradables, recubrimiento de semillas para administración controlada de herbicidas, fungicidas, insecticidas y fertilizantes y compuestos biodegradables reforzados con fibras naturales.



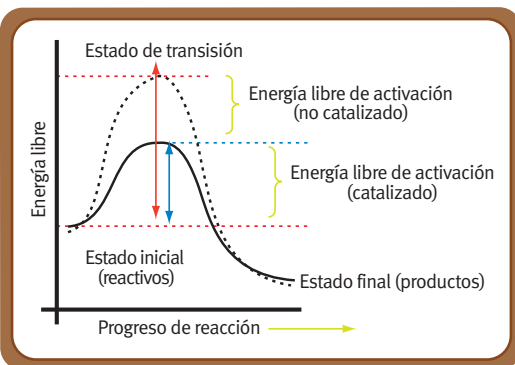
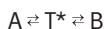
El Mercado actual de los bioplásticos es de 250.000 t y la prospectiva estima un crecimiento anual del 30% de las demandas de estos materiales principalmente en Europa y Estados Unidos, de modo que se emplearán más de 1.000.000 t para el 2010.

9.7.4. ¿POR QUÉ SE BIODEGRADAN LOS PHAS?

9.7.4.1. La energía de activación

Virtualmente, todas las reacciones químicas tienen una barrera energética que separa a los reactivos, reactantes o sustratos de los productos.

Esta barrera se denomina **energía libre de activación** que es la diferencia en energía que existe entre los reactivos y los productos. El lugar donde la energía libre de activación es máxima, se denomina **estado de transición**. En la siguiente figura se ejemplifica la transformación del reactivo A en el producto B a través del estado de transición T*:



³⁰ Biodegradable Polymers and Plastics, Eds.: Vert M., Feijen J., Albertsson A., Scott G., Chiellini E., Royal Soc. Of Chemistry, Cambridge (1992).

³¹ Doi Y., Fukuda K., Biodegradable Plastics and Polymers, Elsevier, Amsterdam (1994).

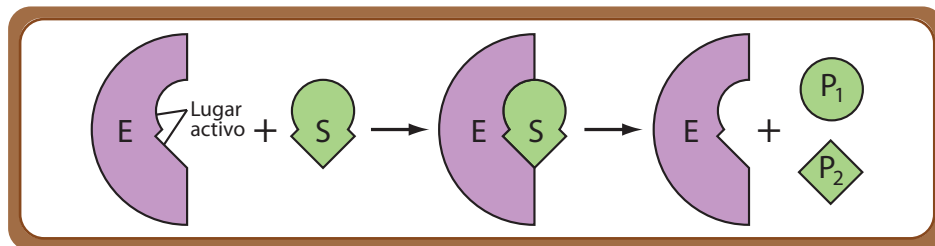
Este máximo de energía representa el estado de transición en el cual se forma el intermediario rico en energía durante la conversión de los reactivos en los productos. Debido a la gran energía de activación que separa a los reactivos de los productos, a menudo la misma reacción es más lenta si no es catalizada, que si la cataliza una enzima³².

9.7.4.2 Las enzimas

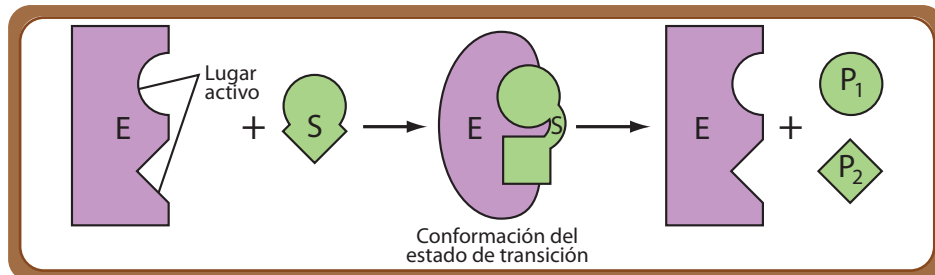
Hemos visto que las moléculas que reaccionarán en un evento químico deben contener suficiente energía para sobrepasar la energía de activación del estado de transición en su camino para transformarse en los productos. En ausencia de la enzima, sólo una pequeña porción de la población de estas moléculas posee la energía suficiente para realizar la transición hacia los productos. La velocidad de la reacción estará determinada por el número de moléculas que se encuentren en ese estado energético particular. En general, al disminuir la energía de activación, la mayoría de las moléculas tienen energía suficiente para pasar sobre el estado de transición y por tanto aumenta la velocidad de la reacción. Es decir que una enzima permite que una reacción se lleve a cabo rápidamente bajo las condiciones que reinan en la célula. La enzima no modifica la energía contenida en los reactivos o producto; de la misma forma, no altera el equilibrio de la reacción.

9.7.4.3. El sitio activo

Las moléculas del sustrato (S) se unen a un sitio particular en la superficie de la enzima (E), denominado **sitio o lugar activo**, donde tiene lugar la catálisis. La estructura tridimensional de este sitio activo, donde solo puede entrar un determinado sustrato (ni siquiera sus isómeros) es lo que determina la especificidad de las enzimas. El acoplamiento es tal que E. Fisher (1894) enunció: "**el sustrato se adapta al centro activo o catalítico de una enzima como una llave a una cerradura**".



El modelo de llave-cerradura fue actualizado cuando se descubrió que las enzimas son flexibles y sus sitios activos pueden cambiar (expandirse) para acomodarse a sus sustratos —modelo de Koshland—. Este cambio de forma causado por la unión al sustrato se denomina **ajuste inducido**³³ y se esquematiza en la figura.



³² <http://laguna.fmedic.unam.mx/~evazquez/0403/funcion%20enzima.html>

³³ <http://fai.unne.edu.ar/biología/metabolismo/enzimas.htm>

9.7.4.4. Corte de cadenas a toda velocidad

Debido a la falta de solubilidad en agua y al tamaño de las moléculas poliméricas, los microorganismos no pueden transportar el material polimérico dentro de las células donde tienen lugar la mayoría de los procesos bioquímicos, sino que deben en primer lugar excretar enzimas extracelulares que depolimericen las cadenas fuera de las células. Como consecuencia de ese proceso el peso molecular de las cadenas se reduce lo suficiente para generar compuestos intermedios solubles en agua, los cuales podrán ser transportados dentro de los microorganismos y utilizados por éstos en sus procesos metabólicos cuyos productos finales sean CO_2 , H_2O o CH_4 (en el caso de procesos anaeróbicos) y la producción de biomasa. También hay procesos abióticos que pueden reducir el peso molecular de las cadenas poliméricas: degradación térmica o por oxidación y corte de cadenas por irradiación (fotodegradación). Para que esto suceda debe haber enlaces hidrolizables a lo largo de la macromolécula o deben actuar catalizadores que aceleren la oxidación. Para promover el corte de las macromoléculas se ha intentado incorporar aditivos fotosensibles que actúen como catalizadores; la reducción del peso molecular de las cadenas ha sido establecida pero aún se trata de determinar si esto contribuye a lograr la biodegradación de las moléculas resultantes³⁴.

9.7.5. ¿DEGRADABLE O BIODEGRADABLE?

9.7.5.1. Plásticos oxo-degradables

Hemos mencionado que la presencia de agentes foto-oxidantes contribuye a la degradación de las macromoléculas por oxidación. A los polímeros sintéticos que poseen estos agentes oxidantes como aditivos se los denomina plásticos oxo-degradables u oxo-biodegradables.

Se trata de los termoplásticos petroquímicos usuales (polietileno de alta densidad, por ejemplo) a los cuales se les agrega entre un 1 y un 4% de aditivos degradables denominados TDPA (por su sigla en inglés: *totally degradable polymer additives*). Entonces cuando las bolsas se disponen en rellenos sanitarios o ante radiación ultravioleta en presencia de oxígeno, se activará la oxidación de los aditivos y el efecto observado será la desintegración de la bolsa. También se los denomina compostables, ya que se degradan cuando se los dispone en compostaje (descomposición de residuos orgánicos).

Coloquialmente diríamos que "dejamos de ver la bolsa". Ésta se ha desintegrado dejando en el ambiente óxidos de los TDPA y muy finas partículas de polímero (¿recuerdas cuánto mide una cadena de polímero extendida y cuál es su tamaño cuando está ovillada?). Este proceso es efectivamente una degradación pero no es biodegradación.

9.7.5.2. Biodegradación

La biodegradación es la transformación de las macromoléculas de plástico, mediante la acción de microorganismos, en pequeñas moléculas que forman parte de los ciclos de la naturaleza: agua y dióxido de carbono (más metano en caso de que la biodegradación tenga lugar en un medio anaeróbico).

La biodegradación se determina midiendo la producción de dióxido de carbono en un ambiente controlado, donde se dispone compostaje con un 10% de plástico a biodegradar. La norma europea EN 13432, que determina cómo debe realizarse este ensayo, consigna además la necesidad de eva-

³⁴ E. Chiellini, A. Corti, S. D'Antone, Polym. Degrad. Stab. 92 (2007) 1378-1383.

luar si quedan residuos en el compostaje que pueda afectar el normal crecimiento de plantas o lombrices de tierra. Los plásticos oxo-degradables no pasan esta norma y por ello no han sido admitidos en Europa donde se busca mejorar la calidad ambiental incrementando la producción de bioplásticos (base almidón, ácido poliláctico o polihidroxialcanoatos).

Los materiales oxo-degradables dejan en el compostaje los óxidos de los aditivos y partículas de termoplástico petroquímico cuya biodegradación lleva muchísimo tiempo. Quienes venden estos materiales afirman que estas partículas son inertes y que no dificultan el crecimiento de plantas o lombrices pero no detallan hasta qué concentración de partículas es válido este resultado. Para Argentina con una fuerte producción agrícola, poder utilizar el humus que se obtenga del compostaje debería ser un beneficio y la presencia de los óxidos de aditivos y partículas de polímero no parecen orientarse en ese sentido. Además los plásticos oxo-degradables exigirían otra etapa de clasificación ya que sólo podrían usarse para productos cuya vida útil fuera inferior a la oxidación de los aditivos del material a reciclar. Finalmente, si se trata de buscar materiales biodegradables, hemos señalado que aún no se ha demostrado que los oxo-degradables gocen de tal propiedad.

9.7.5.3. Legislando para el cuidado del ambiente

En varios distritos de nuestro país se han promulgado leyes para lograr una menor producción de residuos, promover el reciclado y evitar el daño ambiental. Para reducir la cantidad de residuos se considera, por ejemplo, la conversión del residuo orgánico en compostaje, el reciclado de los residuos plásticos o el uso de materiales biodegradables.

Los bioplásticos ahorran energía y promueven beneficios ambientales. Entonces estos materiales se deberían integrar a la política de gestión de residuos, para lo cual debemos en primer lugar especificar qué entendemos por beneficios ambientales: ¿no queremos ver más las bolsitas de supermercado flotando en los ríos? o ¿queremos que las moléculas que constituyen las bolsitas se conviertan en pequeñas moléculas del ciclo de la vida?

La Asociación de la Industria Bioplástica (IBAW) destaca la importancia de distinguir la diferencia entre los términos **"degradable"** y **"biodegradable"**. Para ello promueve un compromiso ambiental mediante el cual se certifique el tipo de degradación de los productos industriales. En ese sentido agregan que los plásticos procedentes del petróleo con aditivos que mejoran su capacidad de degradación no satisfacen las normas de biodegradabilidad establecidas por los cánones europeos, mientras que los bioplásticos sí lo hacen.

En el contexto de los residuos plásticos nos preguntamos: ¿se optará sólo por legislar para reducir la velocidad de llenado de los rellenos sanitarios o se busca legislar para reducir el impacto ambiental de los residuos?

De optarse por la segunda política la legislación debería promover el empleo de plásticos que puedan biodegradarse para reducir el daño ambiental que se produce al desecharlos. Por otra parte la legislación tendría que incluir la obligatoriedad de cumplir con la normativa internacional que asegure que la degradación no deje residuos que puedan perjudicar al ambiente o la salud. Este tema está en plena discusión y, como vemos, la Ciencia de Materiales tiene muchos elementos para aportar a fin de llegar a una apropiada solución del problema. Es decir, vemos cómo nuestro conocimiento sobre los materiales puede contribuir a mejorar la calidad de vida de la sociedad mediante un desarrollo sustentable que destaque la preservación de ambiente.

9.8. Polímeros de uso común

9.8.1. PLÁSTICOS

La palabra plástico tiene varias acepciones. Como sustantivo se refiere a una clase de materiales que pueden ser moldeados. Como adjetivo se lo emplea para caracterizar al comportamiento mecánico de un material que queda deformado una vez removido el esfuerzo mecánico aplicado (deformación permanente).

Los plásticos son materiales técnicamente importantes por su diversidad de propiedades, su bajo costo y ventajas entre las que podemos mencionar: la eliminación de muchos procesos de terminación ya que su procesamiento garantiza buen acabado del producto final, simplificación de montaje, reducción de peso, reducción de ruido y, en algunos casos, eliminación de lubricación. Los plásticos son de amplia utilización en proyectos eléctricos, especialmente por sus excelentes propiedades aislantes. Las aplicaciones eléctrico-electrónicas incluyen conectores, interruptores, relays, bobinas, circuitos integrados y gabinetes.

A continuación presentaremos una clasificación de los plásticos según su comportamiento mecánico.

9.8.1.1. Plásticos resistentes y tenaces

● Polietileno de alta densidad (HPDE)

Es cristalino en más de un 90%; tiene un punto de fusión de 135 °C, lo que le hace resistente al agua en ebullición; debido a su alta densidad es opaco, aunque no es tan fuerte o rígido como un plástico de ingeniería. Es propenso a agrietarse bajo las tensiones del ambiente. Más de la mitad de su uso es para la fabricación de recipientes, tapas y cierres; otro gran volumen se moldea para utensilios domésticos y juguetes; un uso también importante que tiene es para tuberías y conductos. Tiene dos T_g , una a -30 °C y otra a -80 °C.

● Polipropileno (PP)

Es el más nuevo de los plásticos que se fabrican en gran volumen, también es el más ligero y el más cristalino. Su T_g es de -10 °C. Su fuerza tensil, dureza y rigidez son mayores que las de los polietilenos, pero su resistencia al impacto es baja. Tiene una desventaja importante: es susceptible a la degradación por luz, calor y oxígeno, debido a esto, es necesario añadirle un antioxidante y un estabilizador a la luz ultravioleta, lo que encarece su costo. Se utiliza principalmente en la formación de un copolímero junto con el HDPE.

● Resinas de acrilonitrilo - butadieno - estireno (ABS)

Es un copolímero. Estas resinas se pueden utilizar entre -40 °C y 107 °C. Son inflamables, pero se le puede adicionar un retardante de llama. Tienen excelentes propiedades, su procesamiento es razonable, tienen un alto brillo y no se rayan; en la mayoría de los casos sirven para sustituir al metal: refrigeradores, tuberías, teléfonos.. También son fáciles de decorar: pintar, metalizar, cromar..

• Celulósicos

Los plásticos de ésteres orgánicos son los triacetatos, el acetato, el acetato-butirato y el propionato. La celulosa tal cual no es un verdadero termoplástico pero sí lo son sus ésteres; éstos se procesan con facilidad. Los plásticos celulósicos tienen la ventaja, en su nivel de precios, de ser duros y transparentes, de aceptar con facilidad colorantes y pigmentos y producir artículos de alto brillo, aunque son bastante más costosos que los plásticos de base petroquímica.

• Nylon

Se usa principalmente como fibra. Hay varios tipos de nylons, pero todos ellos tienen las propiedades de los plásticos de ingeniería, o sea, resistencia a los disolventes, a los productos químicos y a la abrasión. El nylon se extruye como filamento, película, varilla y tubo, así como en forma de cable y de alambre. También se puede usar en otros mercados: medidores, válvulas de aerosol, bobinas textiles, adhesivo para latas de metal... Es un producto costoso, con lo cual se usa en dispositivos especializados.

• Fluoroplásticos

Hay muchas clases de estos plásticos pero el más importante es el PTFE. Se usa en aplicaciones aeroespaciales y de computadoras, debido a sus propiedades eléctricas y su resistencia a la temperatura; también se usa en la industria alimentaria y en sellos metálicos y empaques. Es estable hasta 260 °C, duro, rígido, no inflamable y con gran resistencia a los ataques químicos.

• Cloruro de polivinilideno (PVDC)

También conocido como Saran, su temperatura de fusión (180 °C) está cercana a su temperatura de descomposición (210 °C), y es insoluble en todos los disolventes comerciales. Puede producirse en forma de fibra y en forma de tubos.

• Plásticos de ingeniería

Estos plásticos son relativamente nuevos. Son costosos y se fabrican a pequeña escala. Hay varios tipos:

- **Poliacetales:** Son los más fuertes y rígidos, resistentes a todo tipo de disolventes y a la abrasión. Se utilizan en maquinaria y para sustituir al zinc y al latón en válvulas y llaves.

- **Policarbonatos:** Con gran resistencia al impacto y con amplios márgenes de temperatura, resistentes a la combustión y transparentes. Tienen usos importantes en equipos deportivos.

- **Poliimidas:** Resisten altas temperaturas y tiene buenas propiedades eléctricas. La desventaja es que no se funden y se deben fabricar por maquinado o taladrado.

9.8.1.2. Plásticos resistentes y frágiles

Son plásticos intermedios, de esta clase, el más importante es:

● Cloruro de polivinilo rígido (PVC)

Es un plástico fuerte, con baja cristalinidad y con frecuencia, opaco, y tiene una T_g de 85 °C, lo que le hace frágil a bajas temperaturas. Es un polímero de bajo costo, con buena resistencia al impacto y a los productos químicos y con gran rigidez. Es resistente al fuego y tiene gran versatilidad. Se usa en tuberías y conductos, muebles y aislantes.

● Poliestireno y sus copolímeros

Es un polímero termoplástico, lineal, atáctico. Es amorfo y transparente. Tiene una T_g de 94 °C y se reblandece sobre los 100 °C, por lo que no puede esterilizarse, aunque funde a 227 °C. A temperatura ambiente es un plástico quebradizo, vítreo. Es inflamable y lo atacan los disolventes. Se puede polimerizar de cualquiera de las cuatro formas, pero casi siempre se usa en fase condensada o en suspensión. Es apto para aparatos domésticos y eléctricos, así como botellas y frascos.

● Polimetacrilato de metilo (PMMA)

Es uno de los termoplásticos más antiguos. Es un polímero lineal con cadenas laterales y amorfo. Su principal atractivo es su claridad óptica y se usa cuando se necesita transparencia al aire libre, como ventanillas de aeronaves, vidriados en edificios. Tiene una buena resistencia al agua y a los productos químicos, pero se raya con facilidad.

● Resinas poliéster insaturadas

Se pueden usar diversas mezclas de monómeros según las características que necesitemos. Los artículos más conocidos son los cascos de fibra de vidrio, aunque ahora se están utilizando en mobiliario y construcción.

● Resinas epóxicas

Forman enlaces cruzados lo que hace que su peso molecular sea elevado. Las propiedades de humectación y de adherencia son excelentes; se utilizan con diferentes cargas. Se utilizan para circuitos eléctricos impresos y en partes estructurales en aeronaves, así como para las cajas de motores de cohetes. Tienen buenas propiedades eléctricas y resisten el choque mecánico, también la humedad, fluidos corrosivos, calor.

9.8.1.3. Plásticos blandos y dúctiles

Esta categoría se aproxima a la de los elastómeros, aunque estos plásticos no están reticulados; la interacción entre cadenas en ambos es débil.

● Polietileno de baja densidad (LDPE)

Es un sólido con un 60% de cristalinidad. Su punto de fusión es de 115 °C. Mecánicamente es débil pero flexible, es resistente y se procesa con facilidad. Su uso es para empaque, bolsas y material de recubrimiento en agricultura y construcción. Es un material translúcido, aislante y muy barato.

● Cloruro de polivinilo plastificado (PVC)

Este PVC se consigue añadiendo un plastificante. Se puede fabricar por varios métodos: en suspensión: se utiliza para alambres, cables eléctricos y mangueras; en fase condensada: polímero claro ideal para botellas; en emulsión: se utiliza para formar latex. Es un plástico resistente al fuego y con gran flexibilidad. Resiste al agua.

9.8.2 ELASTÓMEROS

También se les llama *hules*. Son materiales que pueden ser deformados por aplicación de una tensión. Se estiran con facilidad y, en general, también resisten a la compresión. La deformación es reversible. Los hules son polímeros cristalinos que se pueden reticular, casi siempre por vulcanización. Los hules tienen propiedades intermedias entre los sólidos y los fluidos viscosos, aunque sus propiedades se modifican sustancialmente con la adición de diversas sustancias: cargas, aceleradores, antioxidantes.

● Hule estireno-butadieno (SBR)

Es el más barato, con gran resistencia a la abrasión y a los disolventes. Tiene gran utilidad sobre todo para los neumáticos.

● Hule natural "sintético"

Es el poliisopreno en su forma *cis*. Este hule se puede sacar de la Naturaleza (árbol *Hevea brasiliensis*), pero además se puede sintetizar en el laboratorio. También se usa para neumáticos pero el precio es mayor; su vulcanización tiene más riesgo. El producto sintético no es tan elástico como el natural.

Historia del Caucho Natural

La historia del caucho es antigua. Los mayas y otros aborígenes americanos extrajeron el látex orgánico de los árboles de *hevea brasiliensis* de los bosques americanos, transformaban esa sustancia viscosa en pelotas, y jugaban con ellas un juego con connotaciones sagradas: a veces los perdedores eran ejecutados ritualmente. Esas pelotas no podían durar mucho más que los jugadores perdedores. El caucho natural no curado se vuelve muy oloroso y en pocos días comienza a pudrirse. El proceso de putrefacción tiene, en parte, relación con la ruptura de las proteínas, como sucede con las proteínas de la leche, pero también con la ruptura de las largas moléculas de caucho a medida que se oxidan en el aire o en tierra.



La primera referencia del caucho en Europa aparece en 1770 y corresponde a la venta de cubos de caucho natural como gomas de borrar. También se lo empleó para mangueras en la inhalación de gases medicinales.

Los habitantes de las regiones amazónicas fueron los primeros "químicos" conocidos que extrajeron látex de sus árboles y lo transformaron en prendas de vestir crudas e impermeables. Los europeos consideraron a esta sustancia elástica simplemente como curiosidad divertida, hasta que en 1823 un escocés llamado *Macintosh* disolvió el caucho en nafta y lo utilizó para revestir tela de unas prendas de vestir impermeables que aún llevan su nombre.

A pesar de todo, la mayoría de estas aplicaciones eran en pequeños volúmenes y el material no duraba mucho, era pegajoso, y en ocasiones se pudría liberando mal olor porque no estaba bien curado. La vulcanización fue el tratamiento que revolucionó el desarrollo de aplicaciones de los elastómeros.

● Hule de polibutadieno (BR)

Tiene mayor elasticidad que los anteriores y mayor resistencia a la oxidación. No se puede usar para neumáticos debido a su baja resistencia a los patinazos, sin embargo, unido a ellos les confiere resistencia. Es un hule barato.

● Hule butílico

Es un copolímero. Es el que resiste mejor la oxidación y tiene poca permeabilidad ante los gases. Se utiliza como recubrimiento interno de los neumáticos sin cámara y para aquellas aplicaciones en las que no se desea que haya presencia de oxígeno. Tiene baja elasticidad y absorbe la vibración.

● Hule etileno-propileno (EPT y EPDM)

Son hules costosos y tardan mucho en curarse, sin embargo estos hules tienen grandes propiedades mecánicas, excelente resistencia a la oxidación, el calor y el ataque químico. Su consumo está en crecimiento.

● Hule de neopreno

Tienen una gran resistencia al fuego, a los disolventes, al envejecimiento y al calor. Es costoso y su vulcanización tiene problemas, por lo que su consumo no es muy alto. Se usa para aislantes, mangueras, montajes de máquinas y ropa protectora.

● Hules de nitrilo

Tienen una excelente resistencia a los aceites y a la abrasión, pero su procesamiento es muy difícil. Se usa para sellos contra aceite, tanques de combustible y para pegar piezas de PVC.

● Hules de polisulfuro

Pertenece al grupo de los hules especiales y se usa para revestimientos de tanques, compuestos sellantes y para tomar impresiones dentales. Tiene una buena resistencia a los disolventes y fidelidad al molde.

9.8.3. ADHESIVOS

Se utilizan en pequeñas cantidades y su consumo es menos visible que el de los anteriores. Antes los adhesivos se utilizaban para uso doméstico exclusivamente, ahora se han creado adhesivos tan sofisticados que incluso se usan para sellar una nave espacial.

El uso de adhesivos puede mejorar las propiedades de los materiales o permitir una combinación de diferentes de estas propiedades, como la elaboración de barreras a la humedad, los gases y las bacterias.

La propiedad más importante es la adherencia, que es la formación de enlaces electrovalentes o covalentes entre el adhesivo y el producto. El adhesivo debe tener una elevada fuerza tensil, y debe ser capaz de resistir el impacto, la deformación y la torsión y tener una alta resistencia a la ruptura.

Los adhesivos pueden ser naturales o sintéticos.

9.8.3.1. Naturales

Tienen todavía aplicaciones, aunque cada vez se usan menos. Tienen como base productos naturales.

- **Almidón y adhesivos a base de dextrinas**

La pasta se hace con almidón de trigo. Éste puede degradarse u oxidarse a dextrinas que tienen menor viscosidad. La aplicación más importante de estos adhesivos es en recubrimientos de arcilla para papel, también se utilizan para cartón corrugado, para la construcción de bolsas de papel, fabricación de cajas y apresto para las fibras.

- **Colas a base de proteínas**

Estos materiales provienen de la hidrólisis del colágeno y se dispersan con ayuda del agua. Se usan para el trabajo con madera, etiquetas engomadas, encuadernación de libros y revistas y en el apresto y recubrimiento de fibras textiles. Todas estas colas deben formularse con biocidas para evitar el ataque bacteriano

- **Adhesivos bituminosos**

Se hacen con el residuo asfáltico de la destilación del petróleo, como estos materiales son muy baratos, estos adhesivos están muy usados. Su principal aplicación es para techos en construcciones comerciales e industriales, que actúa como una barrera contra el agua. Otros usos son la aglutinación de fibras de vidrio y la laminación del papel "*kraft*" para empaque.

9.8.3.2. Sintéticos

Son muy utilizados sobre todo en la industria. Hay de tres tipos: termoplásticos, termoes-
tables y elastoméricos.

- **Adhesivos Termoplásticos**

El más importante es el *acetato de polivinilo* que se usan en la encuadernación de libros, ensamblado de madera y para las tapicerías en automóviles

También se puede usar PP y LDPE fundido, que sirve como soporte en alfombras

Dentro de este grupo también está el *alcohol polivinílico*, que se utiliza para el cartón corrugado y las latas. Los japoneses lo hilan en forma de fibra ya que retiene más la humedad que otras fibras sintéticas.

● Adhesivos Termoestables

Los más importantes son las resinas fenólicas. Son baratos y se usan principalmente para la fabricación de madera chapeada, recubrimiento de frenos, partes de maquinaria sujetas a fricción, ya que soporta elevadas temperaturas.

Las resinas epóxicas se usan en la industria de la construcción para unir bloques y como argamasa en edificios. Se venden como composiciones de dos partes que se curan a temperatura ambiente.

Los poliuretanos se usan en la industria textil, para zapatos y prendas de vestir.

Los adhesivos de cianoacrilato son muy populares y se adhieren rápidamente. Se curan en presencia de humedad, aunque sea ambiental.

Las poliimidas son útiles como adhesivos a temperatura elevada, hasta 350 °C. Su uso se centra en aeronaves, sobre todo en transporte supersónico.

Los adhesivos anaeróbicos tienen uso especializados a pequeña escala. Su principal aplicación es para formar un sello permanente entre los componentes con o sin rosca como son tuercas y pernos. Su polimerización se inhibe en presencia de oxígeno.

● Adhesivos Elastoméricos

La mayor aplicación es para adhesivos sensibles a la presión, como la cinta "Scotch", calcomanías, etiquetas, cinta quirúrgica.. También se usa en la construcción de automóviles, para unir telas, alfombras y cojinetes. Este tipo de adhesivos son principalmente copolímeros.

9.8.4. RECUBRIMIENTOS

Se emplean para decorar y proteger papel, tela, cuero y películas plásticas, haciéndolos resistentes al agua o al aceite y confiriendo características de sellado térmico a los materiales de empaque.

Estos recubrimientos se llaman *pinturas* si son a base de aceites, y *recubrimientos* si son a base de polímeros sintéticos.

● Pintura a base de aceite de linaza

Es un producto natural. Sus películas no son muy adherentes, por lo que son útiles si no deben ser resistentes a la corrosión. No se puede aplicar sobre vidrio, metal o películas plásticas, pero sí sobre madera, papel y superficies porosas. Una de sus virtudes más importantes es que se puede aplicar fácilmente con brocha, además se pueden hacer retoque sin que se vea la línea de separación. Con el tiempo adquieren un tono amarillento, y no es apta para pinturas exteriores.

● Recubrimientos a base de disolventes

Una formulación tradicional de un recubrimiento es un pigmento, un polímero o precursor de polímero y aditivos. Los disolventes más usados son: hidrocarburos (la mayoría), cetonas, alcoholes, parafinas. Debe facilitar la formación de las películas y evaporar a una velocidad adecuada para que ésta película sea uniforme. Los pigmentos más utilizados son el dióxido de titanio, que inhibe la corrosión y proporciona refuerzo mecánico, y el polvo de cinc, que tiene propiedades de humectación excepcionales.

● Recubrimientos a base de agua

Actualmente son el 90% de las pinturas. Es un látex de bajo costo cuyas películas tienen alta resistencia a los álcalis. El curado se hace por oxidación. Hay bastantes tipos de pinturas, aunque todas suelen formar películas resistentes y flexibles, con excelente durabilidad, retención del color y resistencia a la luz brillante. Sus problemas es que es difícil obtener brillo, además, los disolventes dan una integridad a las pinturas que no las da el agua, y por último, las pinturas de agua tienen menor adherencia, lo cual no es problema en superficies porosas.

● Resinas alquídicas

Son muy populares debido a su bajo costo, su fácil aplicación y su gran versatilidad. Su secado o curado es muy lento por sí solo, con lo cual se deben incluir aditivos para ayudarle, como alcoholes. Se pueden formar polímeros, lo que ayuda a la velocidad de secado y dureza de la película, pero deteriora la flexibilidad, la resistencia a los disolventes y la durabilidad al exterior. Se usan para recubrimientos de metales, de bobinas y acabado de artículos domésticos.

9.8.5. FIBRAS

Las fibras son estructuras unidimensionales, largas y delgadas. Se doblan con facilidad y su propósito principal es la creación de tejidos.

Los polímeros útiles como fibras son los que tienen un alto grado de cristalinidad y fuerte interacción de cadenas adyacentes, esta orientación incrementa la fuerza tensil.

Las fibras tienen una longitud muy superior a su diámetro, están orientadas a lo largo de un solo eje. Tienen gran cohesión molecular, lo que les hace ser más fuertes que los plásticos. Su T_g y su punto de fusión son muy importantes en las fibras, una T_g demasiado alta dificulta el estiramiento, y por lo tanto, la orientación de la fibra, y si es demasiado baja, la orientación no se mantiene a temperatura ambiente. El punto de fusión debe estar por encima de los 200 °C, ya que el polímero después va a plancharse.

Las fibras pueden dividirse en tres clases: fibras naturales, fibras celulósicas y fibras no celulósicas ambas hechas por el hombre.

9.8.5.1. Fibras naturales

Se dividen en fibras animales: lana, mohair y seda, que son proteínas complejas; fibras vegetales: algodón lino y yute, que son polímeros de celulosa y fibras inorgánicas como el asbesto.

• Lana (WO)

La lana es el pelo de las ovejas. Es un material heterogéneo compuesto principalmente por una proteína llamada queratina. El procesamiento de la lana tiene 20 etapas, con lo cual es un producto caro. Su elasticidad o resistencia se debe a fuerzas intermoleculares. La lana no se deforma permanentemente al aplicarle una presión; es un buen aislante y puede teñirse con facilidad. También tiene sus desventajas, ya que retiene agua, por lo tanto las prendas de lana encogen al lavarse.

• Mohair (WM)

Es pelo de cabra. Es muy resistente al desgaste y bastante flexible, además de poseer un fuerte brillo. Se hila puro o mezclado con lana de carnero. Se usa para abrigos, vestidos, mantas y para alfombras.

• Seda (S)

Es producida por los gusanos de ciertos tipos de mariposas. Es la única materia prima textil que ya está en forma de hilo. Es una de las más costosas. De alto brillo y suave textura. Sus hilos no son uniformes, pero son muy resistentes al desgaste. La proteína de las fibras de seda es la fibroína, que es una b-queratina.

• Algodón (CO)

Es una forma pura de celulosa con alta cristalinidad. Está constituido por el suave pelillo celular que cubre las semillas de las plantas de algodón. Para su procesamiento se requiere menos etapas que para la lana, y es mucho más barato. Dura mucho y se tiñe con facilidad, absorbe con rapidez el agua pero se seca más rápido que la lana. Si está preencogido, es estable a los lavados y se puede planchar a temperaturas muy altas. La principal desventaja es que se arruga con facilidad y es muy inflamable a la llama.

• Lino (CL)

La fibra del lino se extrae de la planta *Linum Usitatissimum*. Ocupa el primer lugar entre las fibras de los tallos, delante del cáñamo (CH) o del yute (CJ). Su obtención exige varias etapas, lo que se hace sentir en su precio. Es fácil de teñir y es muy fresca debido a que absorbe mucha humedad. Sus usos son para ropa de cama, manteles, telas para velas, y en menor medida, para ropa de vestir.

• Yute (CJ)

Se extrae de los tallos del yute, que se cultiva en zonas de inundaciones. Absorbe la humedad y es muy sensible a los ácidos, las lejías no le afectan. Se usa para tejidos para embalajes como sacos y también para cordonería.

9.8.5.2. Fibras celulósicas

Son fibras cuyas materias primas provienen de la naturaleza, pero que han sido tratadas por el hombre. Fueron las primeras fibras sintéticas.

Las más importantes son las siguientes:

- **Rayón (CV)**

Su materia prima es la celulosa de la madera del abeto. Su tratamiento es con lejía de sosa cáustica formándose xantogenato una vez se ha unido al sulfato de carbono, y después una liquefacción para hacer viscosa, y ésta ya puede hilarse. Las ventajas del rayón son su bajo precio, su absorción de humedad, su estabilidad y su facilidad de teñido.

- **Acetato y fibras de acetato (CA)**

Como materias primas se usan residuos de hilados de algodón y celulosa pura. A éstos se les añade anhídrido acético, ácido acético glaciar y ácido sulfúrico. Se amasa todo a una temperatura de unos 20 °C. Para formarse sus fibras lo podemos hacer de dos formas: hilatura por fusión o hilatura con disolventes. El acetato de celulosa es más suave que el rayón pero menos fuerte; tienen poca resistencia a la abrasión y a la tensión, el color no es permanente y tiene gran facilidad para arrugarse.

9.8.5.3. Fibras no celulósicas

Son las llamadas fibras químicas sintéticas. Las ventajas de estas fibras es principalmente que no se depende de cosechas y el volumen de producción puede ser modificado a voluntad. Las propiedades de las fibras químicas pueden ser modificables a voluntad, como la resistencia, brillo..., aunque tienen algunas desventajas como la absorción de agua. Son las que más se utilizan actualmente.

- **Nylon**

Son las más resistentes y duras de todas las fibras. Son estables al calor de modo que pueden hilarse por fusión. Son hidrofóbicas, por lo que se secan con rapidez. Gracias a su alta resistencia a la tensión, elasticidad y resistencia a la abrasión, es ideal para aplicaciones como cables, medias y alfombras. Como desventajas podemos señalar que la luz ultravioleta lo degrada, por lo tanto puede amarillear con el tiempo, además no tiene buena percepción al tacto y produce sensación de frío.

Hay dos tipos de nylon: nylon 6 y nylon 6,6. Los dos pueden hilarse y se diferencian en su punto de fusión: 215 °C y 270 °C respectivamente.

9.8.5.4. Fibras acrílicas

El más importante es el poliacrilonitrilo, que no puede hilarse fundido porque no es estable al calor; esa es la razón de que, aunque hace tiempo que se conocía, no se hiló hasta la década de los cincuenta en la que se encontró un disolvente para él. Estas fibras son resistentes a la adición de colorantes, por lo que se deben incluir en su composición otros monómeros.

Tienen una apariencia y un tacto parecido a la lana, aunque más barata. Son bastante resistentes y estables a la luz, se lavan mejor que la lana y pueden hacerse pliegues permanentes.

Un gran problema es que son inflamables a la llama, aunque no son peligrosas porque los fabricantes les añaden retardantes. Se usan principalmente para suéteres, vestidos y calcería, sobre todo sustituyendo a la lana.

9.8.5.5. Fibras de poliéster

La única importante es el tereftalato de polietileno. Es un polímero estable y puede hilarse por fusión. Las fibras son algo rígidas debido a la reticulación. La mayoría se usa para telas y suele estar mezclada con algodón. También se usa como guata, alfombras, tapetes y fundas de almohada.

Tiene varias desventajas: baja retención de la humedad, producen sensación de frío, además adquieren fácilmente carga estática, con lo que atrae las partículas de suciedad, aceites y grasas. Su gran densidad encarece su coste. Tiene una T_m de 265 °C, con lo cual pueden fijarse con el calor. Son resistentes y estables al lavado.

9.8.5.6. Otras fibras sintéticas

En este grupo se engloban a las fibras que pueden hilarse como tal, pero que tienen menos importancia comercial debido a sus propiedades muy concretas.

● Fibras de polipropileno

Se obtienen por fusión del polipropileno isotáctico, esto es posible debido a su ordenamiento, que hace que se puedan orientar. La forma sindiotáctica no existe en el mercado. Estas fibras son difíciles de teñir y una mala percepción al tacto, sin embargo son baratas, ya que su densidad es baja. Son poco propensas a la electricidad estática, no son inflamables y son poco reactivos químicamente. Como propiedades negativas tienen bajo punto de fusión, baja T_g y es poco estable a la luz. Sus usos son para bajoalfombras, telas y cuerdas para muelles, ya que flotan.

● Fibras de poliuretano

Se conocen con el nombre de *Spandex* y son elastoméricas. Es un copolímero. Estas fibras se usan en lencería y en trajes de baño. Tienen baja resistencia en agua caliente y son vulnerables a los agentes de blanqueo y a la hidrólisis. No son atacadas por el oxígeno ni por el ozono.

● Fibras de policarbonato

Se pueden usar para hilos de hilvanar. Es soluble en disolventes de lavado en seco, por lo tanto no se puede usar para prendas.

● Fibras de poliiimidaz

Han sido investigadas por la empresa *Du Pont*. No funden ni suelen ser solubles en disolventes convencionales, por lo que no se pueden hilar por fusión, se utiliza un disolvente orgánico y después se hila en seco. Tiene una gran flexibilidad y encoge muy poco con el agua en ebullición, además de su comportamiento ignífugo y su termoresistencia. Se usa para la filtración de gases en caliente, prendas protectoras, y el más importante es como sustitución del amianto.

• Fibras de polibenzimidazol (PIB)

Tienen una gran resistencia a las altas temperaturas y a los productos químicos, por lo que se usan para prendas de protección térmica, telas filtrantes y también como alternativa al amianto. Fue una de las primeras fibras en usar la N.A.S.A. , y fue para el cable de seguridad en el primer paseo espacial. Para su estirado se necesita una atmósfera de nitrógeno a 400 °C, evitando la entrada de oxígeno ya que la degrada. No arde al aire y tiene una gran estabilidad, por lo que es de gran utilidad para la aeronáutica, armamento ligero y textiles industriales.

• Fibras de alto módulo

Son las más avanzadas tecnológicamente, sus usos son principalmente para la industria. Los más importantes son : *Nomex, Kevlar, Twaron, Spectra, Tenfor..* Son polímeros muy rígidos y con gran consistencia estructural, por lo que son difíciles de hilar. Al tener altas prestaciones: resistencia a la abrasión, a los productos químicos, gran tenacidad, resistencia a objetos punzantes), su precio es caro. Se usan para la industria aeronáutica, embarcaciones (cascos), cintas transportadoras, sustitución del amianto y el acero, cables ópticos y tendidos submarinos.

9.9. Actividades para desarrollar en el aula

9.9.1. VISCOELASTICIDAD

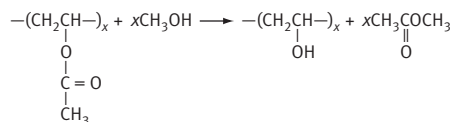
9.9.1.1. Objetivos

Aplicación de los conceptos de entrecruzamiento (cross-linking), gel, red polimérica, puente hidrógeno y temperatura de transición vítrea mediante la síntesis de un material viscoelástico con propiedades de fluencia anómalas a partir de una solución acuosa de alcohol polivinílico (PVA). [1]

9.9.1.2. Introducción

¿Cómo se obtiene el PVA?

El alcohol polivinílico se prepara por alcoholólisis de poliacetato de vinilo (los términos hidrólisis y saponificación también se emplean aunque son menos precisos). Se puede emplear metanol o etanol para producir la alcoholólisis, y preferentemente una base como catalizador. Como resultado de esta reacción el alcohol polivinílico precipita en la solución.



¿Cuáles son sus propiedades físicas?

Cuando no está deformado el PVA es amorfo pero si se lo estira lo suficiente como para que las fuerzas secundarias sean importantes entonces se pueden formar fibras cristalinas. La estructura cristalina del PVA es muy similar a la del polietileno ya que los grupos oxhidrilos son lo suficientemente pequeños como para permitir la formación de una red cristalina a pesar de la estructura atáctica de la cadena polimérica. En este caso la celda es monoclinica con parámetros reticulares $a = 0,781 \text{ nm}$, $b = 0,252 \text{ nm}$ (eje de la cadena), $c = 0,551 \text{ nm}$ y $\gamma = 91^\circ 42'$ [2].

El PVA no se funde sino que se descompone por pérdida de agua alrededor de los 150°C . A esta temperatura se forman dobles ligaduras y al cabo de un tiempo se observa una importante decoración.

El PVA es soluble en agua; se disuelve lentamente en agua fría pero se logra una disolución más rápida y completa a 70°C . A temperaturas mayores la evaporación del agua conduce a la formación de crostas de polímero en la superficie de la solución ya que el calor excesivo interfiere en la homogénea dispersión. La solución acuosa es particularmente inestable, por ejemplo, si hay trazas de ácidos o bases se pueden producir gelificaciones irreversibles [1].

El mayor uso del PVA se observa en la industria textil donde se lo emplea para la formación de mezclas de algodón y poliéster. También sirve como agente aglutinante de emulsiones o suspensiones.

¿Cómo se forma una red tridimensional con cadenas lineales de PVA?

Se parte de una solución acuosa de PVA cuya gelificación se produce por la presencia del anión

borato, B(OH)_4^- , que actúa como eslabón de unión entre las cadenas del polímero. En efecto, la adición de una solución acuosa de borax a la solución acuosa de PVA, seguida de una agitación vigorosa de la mezcla, inmediatamente da lugar al proceso de gelificación del PVA.

Veamos en detalle las reacciones químicas involucradas en este proceso:

El borax, designación común para el borato de sodio, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, es una sal formada por una base fuerte y un ácido débil. En solución acuosa se hidroliza dando lugar a un buffer de ácido bórico/borato en equilibrio con un pH cercano a 9, cuya ecuación es



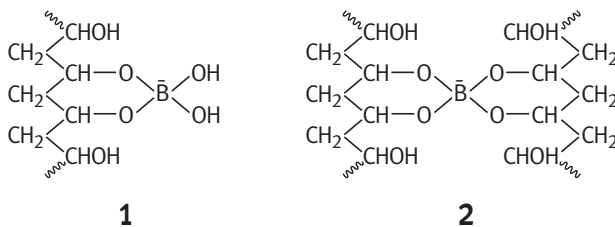
En el experimento de gelificación, donde la concentración de borax es baja ($< 0.025\text{M}$) existen moléculas planas de B(OH)_3 y tetrahédricas de B(OH)_4^- como especies monoméricas.

Luego, cuando se mezclan las soluciones acuosas de PVA y de borax, se produce la siguiente reacción entre segmentos de la cadena polimérica (de estructura 1,2-diol) y el ácido bórico B(OH)_3



El B(OH)_3 también puede unirse al PVA en caso de que los grupos oxhidrilo se ubiquen en forma alternada en la cadena de carbonos (estructura 1,3-diol). Sin embargo, esta reacción no logra producir el gel ya que la reacción se produce a través de la unión del boro a dos grupos alcohol contiguo de la misma cadena lo cual previene la formación de entrecruzamientos (cross-links).

En cambio, la presencia del ión tetrafuncional B(OH)_4^- posibilita el entrecruzamiento con diferentes cadenas de PVA como se indica en el siguiente esquema y, en consecuencia, la formación de una red tridimensional.



Cuando la concentración de entrecruzamientos es alta se obtiene un gel semisólido, de consistencia similar al limo. Una vez preparada, la masa elástica y semirrígida mostrará una serie de inquietantes propiedades: cuando se la estire suavemente fluirá, pero si se lo hace rápi-

damente se quebrará; si se la deposita sobre una superficie plana fluirá hasta formar una película. Estos efectos se observan también en geles producidos a partir de otros polímeros polihidroxídicos [3-5].

9.9.1.3. Desarrollo experimental

Materiales	
Vaso de precipitado de 100 ml	Cuchara de madera
Vaso de precipitado de 1 l	Cuchara de metal
Vaso de precipitado de 500 ml	Toallas de papel
Probeta graduada de 500 ml	Tijeras
Agitador con buzo magnético y calefactor	600 ml de agua destilada
Termocupla con multímetro digital	50 g de PVA
Pie de metal con soporte para vaso de precipitado	borax = tetraborato de sodio

Los elementos a emplear no poseen efectos tóxicos ni se requieren medidas de seguridad especiales para la manipulación de los geles; sólo se sugiere el uso de guantes por las características pegajosas del gel.

Procedimiento

Prepare la solución acuosa diluyendo 50 g de PVA en 500 ml de agua destilada. *¿Por qué usa agua destilada?* Se recomienda verter lentamente el polvo en el agua a fin de facilitar la disolución. *¿Cómo puede mejorarse el proceso de disolución?*

Una vez que se ha logrado una mezcla de mediana viscosidad estudie las propiedades viscoelásticas de esta solución: vertido, agitación centrífuga, sifón, etc..

Agregue borax a 100 ml de agua hasta saturar la solución.

Mezcle las dos soluciones acuosas enérgicamente para promover la formación del gel (se pueden formar burbujas de aire que quedarán atrapadas en el gel). Mientras se realiza esta operación mida la temperatura de la mezcla con una termocupla.

Retire el material sólido y elimine el exceso de líquido. Inicialmente el sólido será pegajoso. Si intenta secarlo con una toalla de papel, por ejemplo, algunas partículas de papel quedarán en el gel y actuarán como reforzante de esta masa.

El PVA envejece, hecho que se manifiesta en cambios de coloración y de sus propiedades mecánicas.

9.9.1.4. Comportamiento del PVA

Prueba 1:

Aplique las solicitaciones indicadas a continuación y consigne los cambios que observe en la muestra. Entre cada una de ellas forme una esfera entre sus manos con los trozos de la masa de PVA para recomponer las ligaduras rotas.

1. Suspenda la masa de PVA entre sus dedos.
2. Disponga la masa de PVA en una superficie plana sin contornos y déjela reposar por unos minutos.
3. Pegue un poco de la masa al vidrio de una ventana.
4. Haga una esfera con la masa entre sus manos y arrójela al suelo.
5. Haga nuevamente una esfera, ubíquela sobre una superficie plana y golpéela con su mano.
6. Rápidamente con un brusco tirón parta la masa en dos porciones.

Prueba 2:

Disponga la masa de PVA en un vaso de precipitado de 500 ml y ubique este vaso a 60 cm de la base mediante un pie de metal y los soportes necesarios. Incline suavemente el vaso de precipitados para que parte de la mezcla caiga a otro vaso de precipitados dispuestos en la base. Suavemente levante el vaso que está sobre la base acercándolo al vaso de donde fluye la mezcla y observe qué sucede.

Prueba 3:

Idem anterior para que comience a fluir la masa fuera del vaso de precipitado. Entonces cerca de la boca del vaso pegue un pedacito de papel oscuro para visualizar cualquier cambio en la dirección del flujo y con un par de tijeras lubricadas con vaselina corte la masa fluyente a unos centímetros de la boca del vaso. Observe qué sucede con el resto del material fluyente.

9.9.1.5. Referencias

1. V. De Zea Bermudez, P. Passos de Almeida y J. Féria Seita, *How to learn and have fun with poly (vinyl alcohol) and white glue*, J. Chem. Educ. 75 (1998) 1410.
2. F. W. Billmeyer, Jr, *Textbook of Polymer Science*, John Wiley & Sons, Singapur (1984).
3. R. P. Oertel, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 544.
4. E. Pezron, A. Ricard, F. Lafuma y R. Audebert, *Macromolecules* 21 (1988) 1.121.
5. T. Sato, Y. Tsujii, T. Fukuda y T. Miyamoto, *Macromolecules* 25 (1992) 3.890.

9.9.2. RECICLADO DE PLÁSTICOS

9.9.2.1. Objetivos

Clasificar residuos de los termoplásticos convencionales mediante el código internacional de reciclado.







9.9.2.2. Los plásticos en la producción de residuos sólidos urbanos

Los productos plásticos constituyen aproximadamente un volumen del 20% de los residuos domiciliarios urbanos. El deterioro ambiental que provocan estos desechos podría atenuarse mediante la reutilización de la materia prima (reciclado). La variada temperatura de procesamiento de los termoplásticos más comunes, consignadas en la Tabla 1, destacan la importancia de las bondades del diseño de los productos a reciclar y su posterior separación. Por ejemplo, hasta hace algunos años las botellas de gaseosa de 2 litros eran de politereftalato de etileno (PET), con una base de polietileno de alta densidad (HDPE), una etiqueta de papel, adhesivo y una tapa de polipropileno moldeado (PP). Estos tres últimos elementos son “contaminantes” del PET a reciclar, por lo que deben separarse antes de reprocesar el PET. Uno de los desafíos para los ingenieros en materiales es crear diseños para que toda la pieza sea de un solo tipo de plástico a fin de facilitar su reciclado. ¿Cómo son las actuales botellas plásticas para gaseosas?



Desde el punto de vista económico se reciclan plásticos cuando el costo de inutilizar terrenos cubiertos por residuos supera al necesario para reprocesarlos. Actualmente, sólo se reprocesa un 5% de polietileno de alta densidad (HDPE), que es un material opaco empleado para caños de agua, macetas, etc.. En cambio, el polietileno de baja densidad (LDPE) suele emplearse como combustible (reciclado por incineración) o para hacer bolsas de residuos. También previo a la incineración hay que separar plásticos como el policloruro de vinilo (PVC), ya que al incinerarlo se liberan contaminantes orgánicos persistentes (dioxinas, furanos) y ácido clorhídrico, perjudiciales para la salud y el ambiente.

Tabla 1: Termoplásticos más comunes y sus aplicaciones en estado virgen y reciclado

Código	Nombre	Temperatura de procesamiento (°C)	Usos comunes del material virgen	Productos reciclados
	Politereftalato de etileno (PET)	250 a 260	Botellas de gaseosas, envases de aderezos.	Botellas, fibras para polars, pelotas de tenis, películas
	Polietileno de alta densidad (HDPE)	130	Envases para jugos, lácteos, juguetes, bolsas.	Bases de botellas, macetas, butacas, cestos, juguetes.
	Policloruro de vinilo (PVC)	75 a 90	Envases para art. de limpieza y alimentos.	Tapetes, magueras, caños, guardabarros.
	Polietileno de baja densidad (LDPE)	110	Bolsas para pan o para freezer	Bolsas de residuos.
	Polipropileno (PP)	160 a 170	Envases p/alimentos, medicamentos	Cubeteras, bandejas para alimentos, partes de baterías.
	Poliestireno (PS)	70 a 115	Cajas de CD, vasos, cubiertos, bandejas para canes.	Accesorios de escritorio, macetas, cestos, bandejas

En consecuencia, el reciclado es una alternativa viable para procesar los desechos plásticos, una vez que éstos han sido separados. Para favorecer esta separación la industria plástica utiliza un código que consiste en un número y un conjunto de letras. El número aparece dentro del símbolo de reciclado (triángulo o círculo constituido por tres flechas curvas) con la abreviatura del tipo de plástico debajo de este símbolo. La Tabla 1 detalla los códigos de los termoplásticos más comunes así como los diferentes usos de los materiales vírgenes y reciclados.

9.9.2.3. Actividades Propuestas

Materiales:

Residuos de termoplásticos de uso convencional. Se sugiere contar con al menos 20 productos por grupo de trabajo.

Procedimiento:

Identificar el material de los productos a partir del código internacional de reciclado.

Datos a registrar:

Histograma de la frecuencia de utilización de los materiales clasificados; comparación con los histogramas de los otros equipos que trabajen en el aula.

Para consignar en el informe:

¿Qué porcentaje de los productos presenta el código de clasificación?
¿Cuáles son los polímeros más utilizados para aplicaciones cotidianas? ¿Por qué?
¿Cuáles liberan sustancias nocivas para el ambiente y la salud si se los incinera? ¿Cómo se los puede reciclar?

NOTA: En una sección Referencias al final del informe deberá figurar la bibliografía consultada en líneas numeradas (#); junto al párrafo asociado a cada referencia incluir la cita bibliográfica [#].

9.9.3. BIOPLÁSTICOS

9.9.3.1. Objetivo

Diferenciar morfologías de un poliéster biodegradable, el polihidroxitirato-co-hidroxiclavalato (PHBV), a partir de micrografías ópticas con luz polarizada.

9.9.3.2. Los bioplásticos

Las ventajas de procesamiento y las excelentes propiedades termomecánicas de los termoplásticos petroquímicos se presentan también en otros materiales que son a la vez biodegradables, por ejemplo, los polihidroxiclavalatos (PHAs). Éstos son poliésteres de origen bacteriano obtenidos mediante fermentación aeróbica en un medio de cultivo rico en hidratos de carbono provienen de fuentes naturales renovables como glucosa o bien desechos industriales como mosto de uva u olivo, melaza de caña de azúcar, etc... Si durante su crecimiento la bacteria detecta falta o reducción de algún nutriente (por ej.: N, P, Mg) entonces acumula PHAs en forma de gránulos en el citoplasma como reserva de energía [1,2].

Los PHAs son atractivos sustitutos de los plásticos petroquímicos porque presentan propiedades estructurales similares a termoplásticos de uso convencional (PP, PE, PS, etc.) y además son completamente biodegradables en tierra, agua de mar, compostaje, etc. [3-6]. El ciclo de los PHAs en

la naturaleza, ilustrado en la figura 1, destaca cualidades como la conservación de los recursos naturales, el desarrollo sostenible, la protección climática y el adecuado manejo de los residuos [7]. En efecto, una vez que termina su vida útil, el producto se deposita en centros de compostaje o en agua donde entrará en contacto con microorganismos que lo convierten en sustancias simples como H_2O y CO_2 (o CH_4 en medio anaeróbico). El avance de los estudios genéticos permitió expresar los genes que biosintetizan PHAs en microorganismos que no tenían esta capacidad (bacterias recombinantes) y en plantas transgénicas. De este modo podría contarse con plantas que emplearían sus propios hidratos de carbono para producir PHA (paso 9 de la figura 1) [8].

Los PHAs son poliésteres lineales isotácticos cuya cadena principal presenta centros quirales³⁵ con un radical R, como se representa en la figura 2. Si todos los radicales son CH_3 se trata de poli-3-hidroxibutirato (PHB), en cambio, si aparecen además algunos $R=C_2H_5$ se trata del copolímero polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato (PHBV). Se han determinado más de 120 variedades de copolímeros, con diferentes propiedades físicas.

Tanto el PHB como el PHBV pueden presentar un alto grado de cristalinidad si una vez fundidos se los enfría lentamente; en cambio, pueden ser totalmente amorfos para altas velocidades de enfriamiento. El grado de cristalinidad y la morfología de las muestras, esto es, la distribución y tamaño de las esferulitas, modifica la respuesta mecánica y la cinética de biodegradación. Luego, la observación de la morfología es una herramienta muy útil para interpretar cambios en el comportamiento termo-mecánico y la biodegradación de estos materiales.

Durante la solidificación las cadenas se “pliegan” para formar estructuras cristalinas denominadas lamelas; la celda unidad es

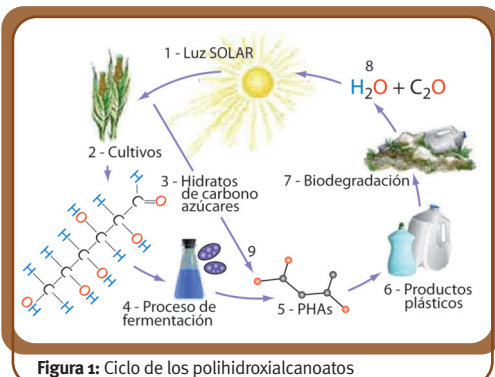


Figura 1: Ciclo de los polihidroxialcanoatos

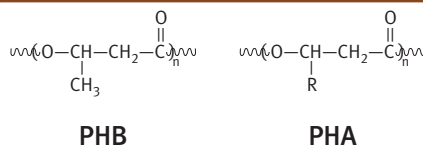


Figura 2: Estructuras químicas de PHB y PHA.

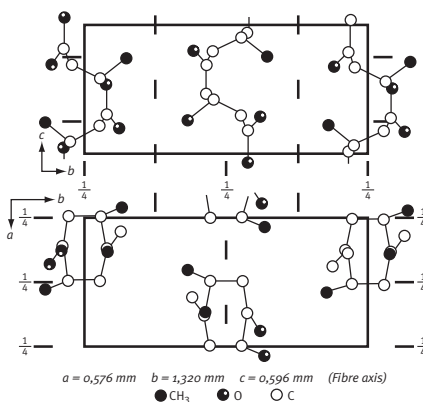


Figura 3: Celda unitaria de PHB.

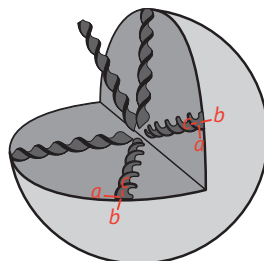


Figura 4: Esferulita con lamelas torsionadas.

³⁵ Las moléculas quirales (con simetría especular) rotan el plano de un haz de luz linealmente polarizado.

anisotrópica, tal como se muestra en la figura 3. Dichas lamelas se torsionan debido a quiralidad de las macromoléculas [9] y se disponen en una estructura circular denominada esferulita, como se esquematiza en la figura 4. La esferulita crece radialmente hasta que se encuentra con otra, o se detiene su crecimiento por un enfriamiento rápido. Tanto la birrefringencia de la estructura cristalina como la quiralidad de morfología de las lamelas (ver figura 5) pueden apreciarse mediante microscopía óptica con luz polarizada.

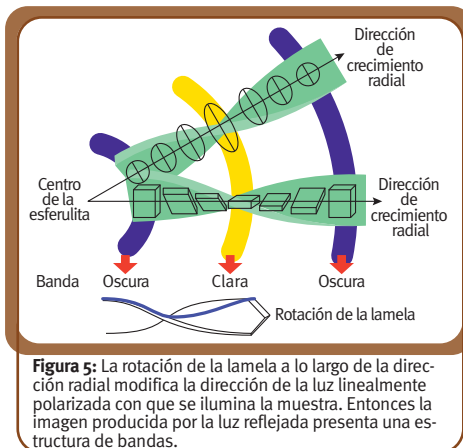


Figura 5: La rotación de la lamela a lo largo de la dirección radial modifica la dirección de la luz linealmente polarizada con que se ilumina la muestra. Entonces la imagen producida por la luz reflejada presenta una estructura de bandas.

9.9.3.3. Actividades Propuestas

Equipo:

Microscopio óptico con luz polarizada. Prensa termostatzada.

Materiales:

- 1 g de PHB o PHBV (se puede adquirir en Biocycle [10] o consultar al autor de esta guía didáctica).
- Portaobjetos de 1mm de espesor.

Procedimiento:

1. Disponer 10 a 20 mg del polímero entre dos portaobjetos y llevar a una prensa calefacionada a 180 °C.
2. Dejar en la prensa durante 10 minutos y luego aplicar una leve presión para lograr una lámina delgada.
3. Enfriar a diferentes velocidades para obtener varias microestructuras: en nitrógeno líquido, en agua, en aire y lentamente dentro de las placas una vez finalizados los ensayos y apagada la prensa.
Se puede repetir la experiencia agregando talco como agente nucleante.
4. Rotular con números cada muestra y pasar las realizadas por el equipo A al equipo B a fin de que se identifiquen los tratamientos térmicos a partir de las morfologías observadas.

Datos a registrar:

1. Observar la microestructura del PHBV.
2. Determinar la presencia de zonas amorfas.
3. Esferulitas y evaluar el comportamiento óptico (birrefringente y rotador de la luz polarizada).

Para consignar en el informe:

1. ¿Qué tipo de iluminación se empleó en cada micrografía del polímero biodegradable?
2. ¿Qué morfologías observa en cada micrografía? ¿Qué tratamiento térmico tuvo cada muestra?
3. ¿Por qué cristalizan estos polímeros?

NOTA: En una sección Referencias al final del informe deberá figurar la bibliografía consultada en líneas numeradas (#); junto al párrafo asociado a cada referencia incluir la cita bibliográfica [#].

9.9.3.4. Referencias

1. Quagliano J., *Producción microbiológica del poliéster biodegradable poli-3-hidroxibutirato (PHB) a partir de Azotobacter chroococcum 6B*. Tesis doctoral, Fac. Agronomía, UBA, 1998.
2. Povo S., *Biosintesi di poliesteri di origine microbica: i poliidrossialcanoati di Rhizobium sp.*. Tesis doctoral, Università degli Studi di Bologna, 1995.
3. Brandl H., R. A. Gross, R. W. Lenz, R. C. Fuller, *Plastics from bacteria and for bacteria: poly (β -hydroxyalkanoates) for potential application as biodegradable polyester*. Appl. Environ. Microbiol., 54 (1990) 1977-82.
4. Byrom D., Polyhydroxyalkanoates, en: D. P. Mobley (ed.), *Plastics from microbe: microbial synthesis of polymers and polymer precursors*. Hanser Munich, 1991, p. 5-33.
5. Doi Y., *Microbial Polyesters*, VCH, New York, 1990.
6. Steinbüchel A., Polyhydroxyalkanoic acids, en: D. Byrom (ed.), *Biomaterials: novel materials from biological sources*. Stockton, New York, 1991.
7. Käß H., *Kunststoffe, plast. Europe*, 92 (9) (2002) 14-18.
8. Nir M.M., Milts J., Ram A., *Plast. Eng.* (1993) 75.
9. Singfield KL, Hobbs JK, Keller A, *J. Crystal Growth* 183, 683-689, 1998.
10. <http://www.biocycle.com.br/site.htm>

9.9.4. DIFERENCIACIÓN DE POLÍMEROS: ANÁLISIS DE VAPORES DE PIRÓLISIS

Según ensayos de papel de tornasol y de pH se pueden diferenciar algunos polímeros. El ensayo se realiza por calentamiento lentamente en un tubo de pirólisis. Después se evalúan los resultados obtenidos en base a la siguiente tabla.

PAPEL TORNASOL		
Rojo	Sin variación	Azul
PAPEL pH		
0,5 - 4,0	5,0 - 5,5	8,0 - 9,5
Polímeros que contiene halógeno Poliésteres vinílicos Ésteres de celulosa Polietilentereftalato Novolacas Elastómeros de poliuretanos Resinas de poliésteres insaturados Polímeros que contienen flúor Fibra vulcanizada Polisulfuros	Poliolefinas Polialcohol vinílico Polivinilacetales Poliviniléteres Polímeros de estireno Polimetacrilatos Polióxido de metileno Policarbonatos Poliuretanos lineales Siliconas Resinas fenólicas Resinas epoxi Poliuretanos entrecruzados	Poliamidas Polímeros ABS Aminorresinas Resinas fenólicas y de cresol

ANEXO

En caso de no disponer de los equipos o materiales requeridos para la experiencia, la guía de trabajos prácticos incluirá las micrografías que se presentan a continuación y el informe podrá elaborarse respondiendo a las preguntas del epígrafe de cada figura.

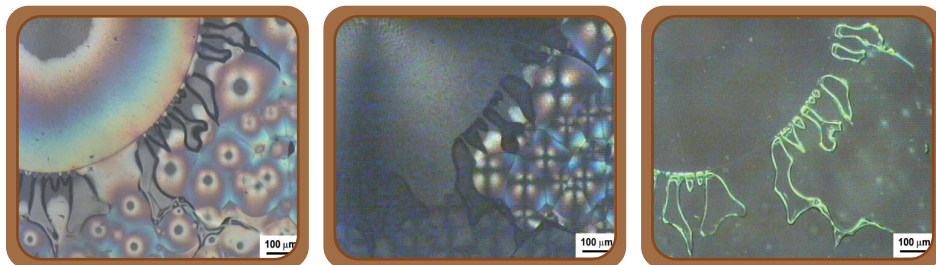


Figura A.1: Estas micrografías corresponden a la morfología de una muestra de PHBV con tres modos de iluminación diferentes:

¿cuáles? ¿Qué estructuras puede individualizar?

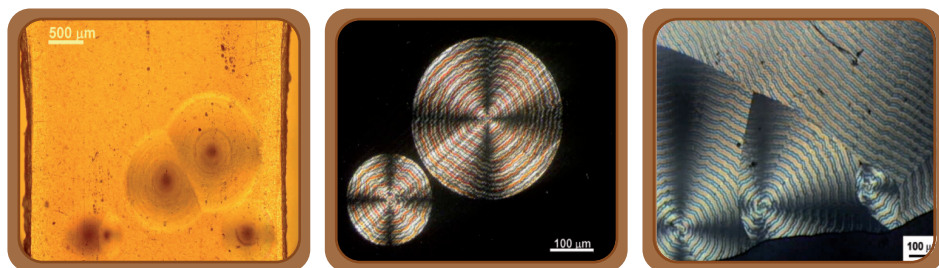


Figura A.2: Micrografía de una muestra de PHBV:

¿Qué microconstituyentes se observan?

¿Qué tipo de iluminación se empleó?

¿Qué defectos se aprecian en las estructuras que se muestran en la figura?

Figura A.3: Micrografías de PHBV:

¿Qué iluminación se empleó?

¿Qué estructuras se observan?

¿Cómo es su morfología?

¿Por qué?

¿A qué atribuyen la diferencia de tamaños?

¿Qué determina la diferencia entre las dos morfologías?

RESPUESTAS A LAS PREGUNTAS DEL ANEXO

Figura A.1: Campo claro, campo claro con polarizadores cruzados y campo oscuro. Se observan esferulitas de diferentes tamaños y poros (se destacan en la micrografía con campo oscuro) generados durante la formación de las esferulitas.

Figura A.2: Fase amorfa y estructura esferulítica semicristalina. Campo claro. Impurezas en la fase amorfa; bordes de esferulitas rectos y grietas circunferenciales en las esferulitas de mayor tamaño.

Figura A.3: Campo claro con polarizadores cruzados. Esferulitas. Formas esféricas con estructura de bandas debido al crecimiento radial isótropo de las lamelas que van rotando en la dirección radial produciendo las bandas como se explica en la figura 5. La diferencia de tamaños de las esferulitas de cada micrografía se debe al gradiente de temperaturas presente en la muestra durante el enfriamiento. En el caso de las dos esferulitas aisladas se produjo un enfriamiento rápido que dejó zonas amorfas en la muestra. En cambio un enfriamiento lento determinó el crecimiento de las esferulitas hasta que se encontraron con las adyacentes; se destaca la linealidad de los bordes entre esferulitas.

9.10. Gelificación de Almidón

9.10.1. ¿QUÉ ES EL ALMIDÓN?

El **almidón** es un polisacárido de reserva alimenticia predominante en las plantas, y proporciona el 70-80% de las calorías consumidas por los humanos de todo el mundo. Tanto el almidón como los productos de la hidrólisis del almidón constituyen la mayor parte de los carbohidratos digeribles de la dieta habitual.

Los almidones comerciales se obtienen de las semillas de cereales, particularmente de maíz, trigo, varios tipos de arroz, y de algunas raíces y tubérculos, particularmente de papa, batata y mandioca.

Tanto los almidones naturales como los modificados tienen un número enorme de posibles aplicaciones en los alimentos, que incluyen las siguientes: adhesivo, ligante, enturbiantes, formador de películas, estabilizante de espumas, agente anti-envejecimiento de pan, gelificante, glaseante, humectante, estabilizante, texturizante y espesante. Por ejemplo, para espesar una salsa se emplean 50 g de fécula³⁶ de maíz por litro. También se los emplea en la industria farmacéutica porque carecen de sabor dulce, pero se degradan parcialmente (hidrólisis enzimática) en dextrinas que se encuentran en la miel y las frutas; además son insolubles en agua fría pero en agua caliente forman pastas y geles cuyas características varían con el tipo de almidón utilizado.

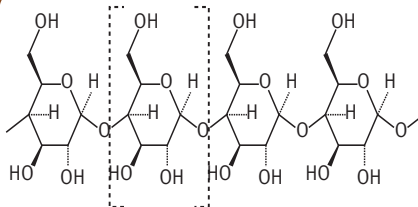
El almidón se diferencia de todos los demás carbohidratos en que, en la naturaleza se presenta como complejas partículas discretas (gránulos). Los gránulos de almidón son relativamente densos, insolubles y se hidratan muy mal en agua fría. Pueden ser dispersados en agua, dando lugar a la formación de suspensiones de baja viscosidad que pueden ser fácilmente mezcladas y bombeadas, incluso a concentraciones mayores del 35%.

Químicamente un almidón es una mezcla de dos polisacáridos muy similares: la amilosa y la amilopectina. Contienen regiones cristalinas (debidas al ordenamiento de las cadenas de amilopectina) y no cristalinas en capas alternadas. Si se observa en un microscopio entre dos polarizadores cruzados un gránulo de almidón, que fue sometido a un tratamiento de hidrólisis ácida y enzimática, se obtiene la cruz de Malta. Esta figura se debe a la disposición radial y ordenada de las moléculas de almidón. El centro de la cruz corresponde con el hilum, el centro de crecimiento del gránulo.

³⁶ Nombre con el que usualmente se denomina al almidón en el área culinaria.

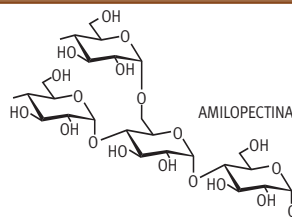
Amilosa y amilopectina

La amilosa es el producto de la condensación de D-glucopiranosas por medio de enlaces glucosídicos $\alpha(1,4)$, que establece largas cadenas lineales con 200-2.500 unidades y pesos moleculares hasta de un millón; es decir, la amilosa es una α -D-(1,4)-glucana cuya unidad repetitiva es la amaltosa.



La mayoría de los **almidones** contienen alrededor del 25% de amilosa. Los dos almidones de maíz comúnmente conocidos como ricos en amilosa que existen comercialmente poseen contenidos aparentes de masa alrededor del 52% y del 70-75%.

La amilopectina se diferencia de la amilosa en que contiene ramificaciones que le dan una forma molecular a la de un árbol; las ramas están unidas al tronco central (semejante a la amilosa) por enlaces α -D-(1,6), localizadas cada 15-25 unidades lineales de glucosa. Su peso molecular es muy alto ya que algunas fracciones llegan a alcanzar hasta 200 millones de daltones. La amilopectina constituye alrededor del 75% de los **almidones** más comunes. Algunos almidones están constituidos exclusivamente por amilopectina y son conocidos como **céreos**. La amilopectina de papa es la única que posee en su molécula grupos éster fosfato, unidos más frecuentemente en una posición O-6, mientras que el tercio restante lo hace en posición O-3.



9.10.2. MODIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA

9.10.2.1. Gelatinización

Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, pero pueden embeber agua de manera reversible; es decir, pueden hincharse ligeramente con el agua y volver luego al tamaño original al secarse. Sin embargo cuando se calientan en agua, los gránulos de almidón sufren el proceso denominado gelatinización, durante el cual se hinchan los gránulos de almidón por absorción del agua, desaparece la estructura cristalina de la amilopectina y se produce la lixiviación³⁷ de la amilosa. Este proceso es una transición orden-desorden irreversible.

Este proceso se manifiesta normalmente dentro de un intervalo más o menos amplio de temperatura, siendo los gránulos más grandes los que primero gelatinizan. El intervalo de temperatura de gelatinización se puede determinar utilizando un microscopio de polarización. Estos estados son: la temperatura de iniciación (primera observación de la pérdida de birrefringencia), la temperatura final de la pérdida de birrefringencia (temperatura a la cual el último gránulo en el campo de observación pierde su birrefringencia).

³⁷ Proceso en el cual se extrae uno o varios solutos de un sólido, mediante la utilización de un disolvente líquido; en este caso se emplea agua para extraer la amilosa del gránulo de almidón.

Al final de este fenómeno se genera una pasta en la que existen cadenas de amilosa de bajo peso molecular altamente hidratadas que rodean a los agregados, también hidratados, de los restos de los gránulos.

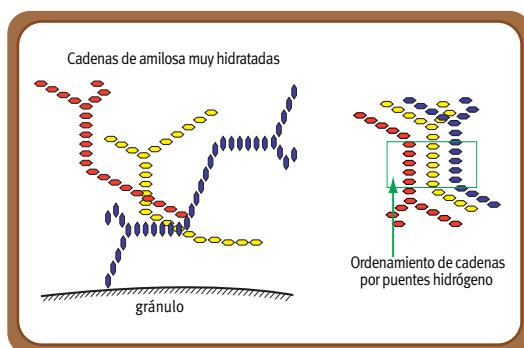
9.10.2.2. Gelificación

Si se sigue calentando la solución acuosa de almidón, llega un punto en el que los gránulos se fragmentan disminuyendo la viscosidad drásticamente. Agitar la mezcla contribuye a la fragmentación de los gránulos. Finalmente se produce la gelificación, esto es, la formación de una red tridimensional de moléculas de amilosa y amilopectina unidas mediante puentes de hidrógeno. En esta red de moléculas ovilladas queda agua atrapada.

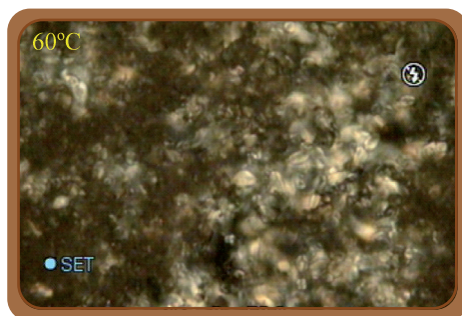
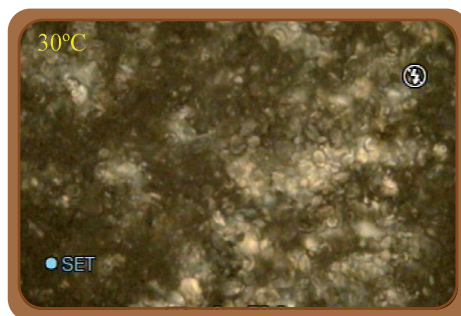
La presencia de solutos en la disolución de almidón disminuye la viscosidad del gel. Por ejemplo, la sacarosa interfiere en las interacciones con el agua ya que tiene afinidad por ésta y la absorbe. También las grasas ejercen una acción plastificante debido a que provocan la ruptura de la amilosa por lo que las zonas de unión que quedan son más reducidas.

9.10.2.3. Retrogradación

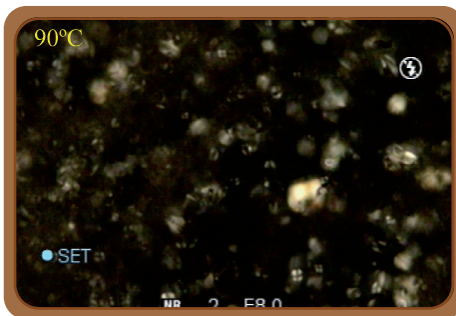
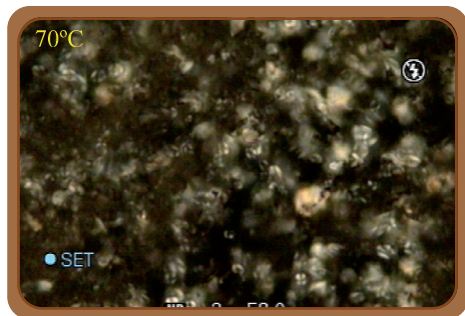
Se trata del proceso mediante el cual el almidón gelificado comienza a exudar agua (sinéresis). A nivel de la microestructura, en reposo el almidón gelificado busca un mínimo de energía libre que se alcanza cuando las cadenas lineales de amilosa se orientan paralelas entre sí. Esta configuración favorece la formación de puentes de hidrógeno entre los múltiples hidroxilos de las cadenas, generando una estructura cristalina de amilosa insoluble en agua, que precipita.



El fenómeno de sinéresis puede observarse en la vida cotidiana en las cremas de pastelería, yogures, salsas y purés³⁸. Para evitar esta inestabilidad en los alimentos se puede utilizar almidón el maíz, que no contiene amilosa.



³⁸ <http://www.landfood.ubc.ca/courses/fnh/301/water/waterq5.htm>



Microscopías ópticas de los cambios en la estructura de una muestra de almidón hidratado, ubicada entre polarizadores cruzados, durante el calentamiento. Primero se produce la rotura de los gránulos y la liberación de moléculas de amilosa altamente hidratadas. Éstas comienzan la formación de un gel, estructura reticular que encierra los restos de los gránulos y las moléculas de amilopectina. El aumento de la región oscura de la muestra indica el crecimiento del gel en detrimento de los gránulos de almidón (la fase amorfa no rota el campo eléctrico³⁹). Micrografías realizadas en colaboración con Jorge Gibson, estudiante de Ingeniería en Materiales del Instituto Sabato (UNSAM-CNEA).

9.10.2.4 Actividad propuesta

Materiales:

- Probeta graduada de 100 ml
- Balanza granataria
- Vaso de precipitado de Pirex (térmico).
- Termómetro hasta 100 °C
- Agua
- Glicerina
- Almidón de maíz, papa, mandioca, trigo, etc. (se puede emplear uno o varios).
- Recipientes de plástico o vidrio pequeños que se emplearán como moldes. Se recomienda que algunos sean alargados y otros de base plana. Rotúlelos y péselos.

Los elementos a emplear no poseen efectos tóxicos ni se requieren medidas de seguridad especiales para la manipulación de los geles. Se recomienda cuidado en la manipulación del agua hirviendo, así como de los recipientes de pirex.

Procedimiento

1. Coloque 20 g de almidón y 100 ml de agua en el vaso de precipitado. Mezcle y observe si se disuelve el almidón. Deje reposar y observe si se producen cambios en la solución.

Nota: Si el trabajo de laboratorio se realiza en equipos, cada grupo puede trabajar con una concentración de almidón diferente (en caso de poder formarse 8 grupos se pueden duplicar las experiencias a cada concentración para verificar si el experimento es repetible); otra posibilidad es trabajar con diferentes tipos de almidón para evaluar cómo cambia la temperatura de gelatinización según el almidón que se emplee.

2. Disponga el vaso de precipitado en un recipiente con agua que pueda llevar a la flama y

³⁹ Los polarizadores cruzados no dejan pasar la luz. Si se ubica entre ellos una muestra cristalina se produce una rotación del campo eléctrico que permite ver los cristales.

caliente la solución de almidón lentamente (baño María). Agite continuamente con una cuchara o espátula y registre la temperatura del agua⁴⁰.

3. Retire el vaso de precipitado periódicamente para observar posibles cambios en la solución.
4. ¿A qué temperatura comienza la gelificación? ¿Qué cambios observa?
5. Continúe calentando hasta que el agua comience la ebullición. Retire el vaso de precipitado del baño y registre los cambios observados en la solución.
6. Vierta el contenido de las soluciones gelificadas en los recipientes (moldes), péselos y déjelos reposar durante 48 hs.
7. Repita el procedimiento (pasos 1 a 7) agregando a la solución 20 ml de glicerina.
8. Desmolde las piezas de almidón gelificado y aquellas de almidón gelificado con glicerina. Péselas y registre si hay variación de peso. Para cada una de las muestras realice las siguientes pruebas:
 - a. ¿Puede comprimir las presionándola entre sus dedos? ¿Cuál resulta más rígida (menos deformable)?
 - b. Si la muestra es alargada, tómela de los extremos y flexiónela (cómo queriendo formar un arco). ¿Son quebradizas o maleables? Compare con lo que sucede al intentar flexionar una tiza (material cerámico amorfo extremadamente frágil).
9. Deje reposar las muestras y obsérvelas una semana después de haberlas fabricado. ¿Tienen el mismo aspecto que cuando se desmoldaron? ¿Cuáles son los cambios más importantes que observa? ¿Por qué se producen?

Datos a registra en el informe:

Resultados experimentales obtenidos (temperatura de gelificación del tipo de almidón empleado, variaciones de peso registradas, propiedades mecánicas observadas), comparación con los que lograron los demás equipos de trabajo del aula. ¿Por qué se produce la gelificación a partir de una dada temperatura? ¿La gelificación es un proceso reversible?

Investigación sobre aplicaciones del uso almidones en la industria argentina.

⁴⁰ Para lograr un calentamiento lento y a la vez reducir el error en la medición de la temperatura del agua emplee abundante cantidad de agua en el baño.

Glosario

- **a-Hélice:** Estructura de la proteína en forma de hélice, en la que los residuos de los aminoácidos están expuestos hacia el exterior.
- **Aminoácido:** Unidad estructural de las proteínas o de los péptidos. Hay 20 distintos.
- **Amorfo:** Sin orden estructural. Los polímeros amorfos suelen ser transparentes.
- **Atáctico:** Polímero cuyos grupos funcionales se distribuyen al azar a ambos lados del plano de la cadena polimérica.
- **Carga:** Aditivos de los polímeros que les dan a éstos consistencia como negro de humo (carbón), talco, carbonato de magnesio.
- **Catalizar:** Ayudar a los reactivos para que se unan y así aumentar la velocidad de reacción, sin formar parte de los productos de dicha reacción.
- **Centro Activo:** lugar de la enzima donde específicamente se produce la transformación catalizada por ésta.
- **Cis:** Forma estructural de un doble enlace en el que los grupos funcionales de igual importancia están enfrentados.
- **Cisteína:** Aminoácido con un grupo -SH que ayuda a formar puentes disulfuro.
- **Colágeno:** Principal constituyente de la piel, el tejido conjuntivo y los huesos.
- **Complejos metálicos:** Agrupación metálica con estructura complicada. Se suelen usar para catalizar reacciones.
- **Copolímero:** Polímero a base de dos monómeros.
- **Cristalinidad:** Grado de ordenamiento periódico de las cadenas en una muestra de polímero.
- **Curación:** Maduración del polímero. Una vez curado es más difícil de ablandar para moldearlo.
- **Enlace peptídico:** Enlace entre grupos amino y carboxilo de dos aminoácidos. Tienen esta forma: ($---CO-NH---$).
- **Enzima:** proteína que actúa como catalizador.
- **Estrusión:** Estiramiento de un polímero para crear una fibra.
- **Grado de insaturación:** compuesto **insaturado** es aquella molécula orgánica que contiene al menos un doble enlace carbono-carbono.
- **Grupo funcional:** Las partes de la molécula que le confiere unas características determinadas.

- **Hidrólisis:** Incorporación de moléculas de agua al polímero.
- **HPDE:** Polietileno de alta densidad.
- **Iones:** Elementos o moléculas cargadas eléctricamente.
- **Isómeros:** Moléculas con la misma fórmula química pero con diferente distribución espacial de los átomos que la constituyen.
- **Isotáctico:** Macromolécula donde los grupos funcionales de todos los eslabones (meros) están situados en el mismo plano de la cadena polimérica
- **LDPE:** Polietileno de baja densidad.
- **Licuefacción:** Calentamiento.
- **Peso molecular:** Los gramos que pesa un mol de una determinada molécula.
- **Plásticos de base petroquímica:** Plásticos cuyos monómeros provienen de la destilación del petróleo.
- **Plastificante:** Sustancia que se añade a un polímero para disminuir su rigidez.
- **PMMA:** Poli-metilmetacrilato de metilo.
- **Polipéptido:** Cadena larga de aminoácidos unidos entre sí por un enlace peptídico.
- **Polisacárido:** Azúcares.
- **PP:** Polipropileno.
- **Proteína:** Unión de péptidos.
- **Puente de Hidrógeno:** Interacción electrostática debido a la cercanía de un hidrógeno y un oxígeno.
- **Puente disulfuro:** Enlace covalente transversal formado entre dos polipéptidos mediante un residuo de cisteína. Tienen la forma ($---S---$).
- **PVC:** Policloruro de vinilo.
- **Radicales libres:** Iniciadores de la polimerización.
- **Retardantes:** Sustancias que se añaden a los polímeros para demorar su encendido ante una llama.
- **Reticulación:** Formación de enlaces cruzados entre las cadenas de polímero que le dan a éste rigidez.

- **Sindiotáctico:** Macromolécula donde los grupos funcionales de todos los eslabones (meros) se alternan a uno y otro lado del plano de la cadena polimérica.
- **Tenacidad:** Energía necesaria para romper un material por unidad de volumen. Se expresa en Joule/m³.
- **T_g:** Temperatura de transición vítrea. Temperatura a la que los polímeros amorfos se vuelven frágiles.
- **Trans:** Forma estructural de un doble enlace en la que los grupos funcionales más importantes no están enfrentados.
- **Vulcanización:** Formación de enlaces azufre- azufre para conseguir la reticulación del polímero y así darle mayor rigidez.
- **Reacción química:** transformación de un sistema químico desde un estado inicial a otro final, cambiando la naturaleza de las sustancias que lo constituyen.

Bibliografía y Webgrafía

- Quagliano J., Producción microbiológica del poliéster biodegradable poli-3-hidroxibutirato (PHB) a partir de *Azotobacter chroococcum* 6B. Tesis doctoral, Fac. Agronomía, UBA, 1998.
- Povolò S., Biosintesi di poliesteri di origine microbica: i poliidrossialcanoati di *Rhizobium* sp.. Tesis doctoral, Università degli Studi di Bologna, 1995.
- Brandl H., R. A. Gross, R. W. Lenz, R. C. Fuller, Plastics from bacteria and for bacteria: poly(-hydroxyalkanoates) for potential application as biodegradable polyester. *Appl. Environ. Microbiol.*, 54 (1990) 1977-82.
- Byrom D., Polyhydroxyalkanoates, en: D. P. Mobley (ed.), *Plastics from microbe: microbial synthesis of polymers and polymer precursors*. Hanser Munich, 1991, p. 5-33.
- Doi Y., *Microbial Polyesters*, VCH, New York, 1990.
- Steinbüchel A., Polyhydroxyalkanoic acids, en: D. Byrom (ed.), *Biomaterials: novel materials from biological sources*. Stockton, New York, 1991.
- Käß H., *Kunststoffe, plast. Europe*, 92 (9) (2002) 14-18.
- Nir M.M., Milts J., Ram A., *Plast. Eng.* (1993) 75.
- Singfield KL, Hobbs JK, Keller A, J. *Crystal Growth* 183, 683-689, 1998.
- Fred W. Billmeyer. *Ciencia de los polímeros*. Ed. Reverté, 1988.
- Guía de materiales plásticos. Propiedades, ensayos y parámetros. Ed. Hanser. 1992.

- J.A.Brydson. Materiales plásticos. Editado por el instituto de plásticos y caucho. Patronato de investigación científica i técnica “Juan de la Cierva”.1975.
- Javier Areizaga/M.Milagros Cortázar/José M.Elorza/Juan J.Iruin. Polímeros. Ed. Sintesis.2002.
- Leoncio Garrido, Luis Ma Ibarra. Ciencia y tecnología de materiales poliméricos. 2004.
- Luis Avedaño. Iniciación a los plásticos.1992.
- M.A Ramos Carpio/ M.R De María Ruiz Ingeniería de los materiales plásticos. Ediciones Díaz de Santos.1998.
- Michaeli/Greif/Kaufmann/Vossebürger. Introducción a la tecnología de los plásticos. Ed. Hanser.1998.
- <http://perceianadigital.com/index.php/electricidad/973-los-materiales-plasticos-propiedades-clasificacion-y-aplicaciones>
- <http://pslc.ws/spanish/>
- http://www.fcyt.umss.edu.bo/docentes/181/publicaciones/maq_iny.pdf
- <http://www.librosvivos.net/smtc/homeTC.asp?TemaClave=1079>
- <http://www.textoscientificos.com/polimeros/>
- <http://www.cep-inform.es/>
- <http://www.biocycle.com.br/site.htm>