

TALLER Y LABORATORIO

EXPERIMENTOS CASEROS

Jugando con plásticos, descubrimos sus secretos

Los plásticos, como suelen conocerse comúnmente los materiales polímeros sintéticos, son macromoléculas fabricadas por el hombre. En el lenguaje coloquial este término suele hacer referencia a materiales sólidos no muy elásticos, sin embargo engloba materiales con forma de presentación muy diversa como: fibras, cauchos, filmes, adhesivos, espumas, pinturas, geles, etc.

La estructura química de las macromoléculas no es muy diferente a la del resto de las moléculas. Los enlaces que las constituyen son del mismo tipo que los que forman el resto de las moléculas orgánicas comunes, es decir, la base de su estructura es fundamentalmente covalente, pudiendo existir, al mismo tiempo, algún tipo de enlace iónico o de puente hidrógeno. Los polímeros se obtienen por reacciones de adición o condensación.

Lo que les es característico, y las distingue de las moléculas sencillas es su elevado tamaño molecular, que les confiere unas propiedades especiales, y las hace útiles como materiales. Es difícil establecer un límite en este sentido, pero como una orientación, puede considerarse que esas propiedades aparecen a partir de pesos moleculares del orden de 10^4 . El límite superior es extraordinariamente elevado, del orden de 10^7 para polímeros sintéticos como el polietileno de ultra alto peso molecular utilizado en implantes médicos.

A pesar de su enorme tamaño, la estructura química de las macromoléculas es relativamente sencilla, porque están formadas por una estructura química simple que se repite muchas veces. La estructura simple que se repite se llama *mono-mero* (una parte) y la macromolécula se llama *poli-mero* (muchas partes iguales). Este polímero se puede considerar como una cadena, cuyos eslabones son los monómeros que se unen de forma consecutiva por sus dos extremos. En caso que la cadena este formada por más de un tipo de monómeros se le llama copolímero.

La naturaleza fabrica también macromoléculas, pero su estructura es más estereoespecífica y con longitudes de cadena

bien determinadas, de tal forma que, a pesar de su elevado peso molecular, suelen ser solubles, biodegradables y cumplir funciones muy determinadas, por ejemplo, moléculas de ácido desoxirribonucleico con pesos moleculares del orden de 10^{10} . Otros ejemplos de macromoléculas biológicas son las proteínas, los polisacáridos como celulosa y almidón, el caucho natural, etc.

EXPERIMENTO 1:

Síntesis de un polímero de condensación: nylon 6, 6

Materiales:

- Vaso de precipitados de 100 ml
- Erlenmeyer de 25 ml con tapón
- Pipeta Pasteur con chupón de goma
- Varilla de vidrio
- 25 ml disolución de hexametildiamina en agua al 6% P/V ($\sim 1,25 \times 10^{-2}$ moles)
- Una lenteja de Hidróxido de sodio (NaOH)
- 5 ml disolución de cloruro de adipóilo en cloruro de metileno al 20% V/V ($\sim 0,8 \times 10^{-2}$ moles)
- Guantes y anteojos de seguridad

Procedimiento:

Se vierten 25 ml de la solución acuosa de hexametildiamina en el vaso de precipitados y se añade una lenteja de hidróxido de sodio, se agita hasta solubilizarla.

La disolución del cloruro de adipóilo debe hacerse en el erlenmeyer con tapón, ya que este producto es irritante de las vías respiratorias y lacrimógeno. Por esta misma razón, es conveniente colocar primero el solvente orgánico (cloruro de metileno) y sobre él adicionar el cloruro de adipóilo. Una vez hecha la disolución, se añade por goteo y lentamente sobre la solución acuosa; en la interfase de ambas soluciones inmiscibles aparece una película opaca que es el nylon, esta película se toca con la varilla de vidrio para que se adhiera a ella y se va enrollando a medida que se va formando.

Se trata de una reacción de condensación interfacial, uno de los monómeros está en un medio acuoso y el otro en un medio orgánico inmiscible con el anterior.

La reacción es la formación de una amida a partir de una diamina y un dicloruro de ácido. Se ha elegido un dicloruro de ácido en lugar de un diácido carboxílico para que la reacción sea más rápida y completa. En la reacción se des-



Sintetizando nylon. Año de la Ciencia
La Sonrisa de Minerva. Ponferrada.

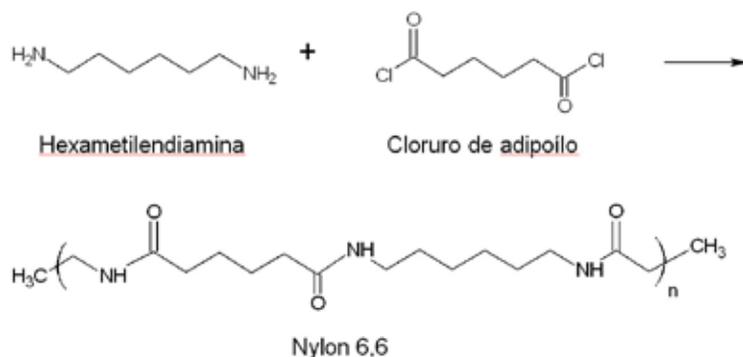
prende ácido clorhídrico, que neutralizaría la diamina monómera, es por esta razón, que se añade hidróxido de sodio a la disolución acuosa de diamina monómera. Como el hidróxido de sodio es una base más fuerte, neutraliza el HCl formado, desplazando el equilibrio a la formación de nylon.

Al nylon sintetizado se lo denomina 6,6 porque el número de átomos de carbono entre

los grupos funcionales, tanto de la amina como del derivado de ácido, es de 6 en los dos casos. (Recordemos este dato de su estructura, que nos servirá para otro experimento).

Con respecto a la reacción, es importante notar que es una reacción común de formación de una amida y que la única condición para que el producto formado sea un polímero es que la funcionalidad de cada una de las sustancias que actúa como monómero sea de dos, de esta forma la reacción continua por ambos extremos formando así una cadena larga de elevado peso molecular.

Este producto es similar a una cadena de aminoácidos, es como la piel, su nombre nylon justamente viene de New York y Londres que fueron las ciudades donde simultáneamente se lanzó la comercialización de este producto en forma de medias de mujer que simulaban la piel.



En algunos casos los polímeros se forman por unión de monómeros que tienen más de dos puntos por los cuales unirse y entonces la estructura resultante no es una cadena sino una red entrecruzada tridimensional.

Ya que lo que distingue a los polímeros son sus propiedades, (consecuencia de su gran tamaño), haremos unos experimentos sencillos para comprobarlo.

EXPERIMENTO 2:

Propiedades Químicas de las macromoléculas: Ejemplo comparativo de solubilidad

Materiales:

- Sal gorda o azúcar
- Hidrogel (se consigue raspando el relleno de un pañal descartable)
- Agua
- Dos frasquitos pequeños

Procedimiento:

Elegir un trocito de sal gorda o de azúcar, de un tamaño o cantidad similar al que se elegirá de hidrogel (como un grano de arroz) y poner cada uno en un frasquito. Agregar en ambos la misma cantidad de agua, agitar y observar. Anotar las diferencias. ¿A qué se deben estas diferencias?

En un proceso de solubilización el solvente rodea a la molécula de soluto. El soluto suele ser un sólido con un cierto orden en sus moléculas, y en general, con algún tipo de asociación, que fija ese orden preestablecido. El solvente, en su intento de rodear completamente a la molécula de soluto, interacciona con aquel tipo de asociación y la sustituye por una interacción con sus moléculas (las moléculas del solvente). El resultado es que las moléculas de soluto, se rodean íntegramente por el solvente, ocupan un volumen mayor, (el que tenían más del solvente que los rodea), pierden ese orden preliminar, y se disgregan en él.

En un polímero el proceso de solubilización es esencialmente igual, pero, dado que la molécula es muy grande, la cadena puede estar ovillada y enredada consigo misma o con otra cadena, muchas partes de ella no están accesibles al solvente y lo primero que puede verse es que el proceso es mucho más lento.



Cadena de polímero

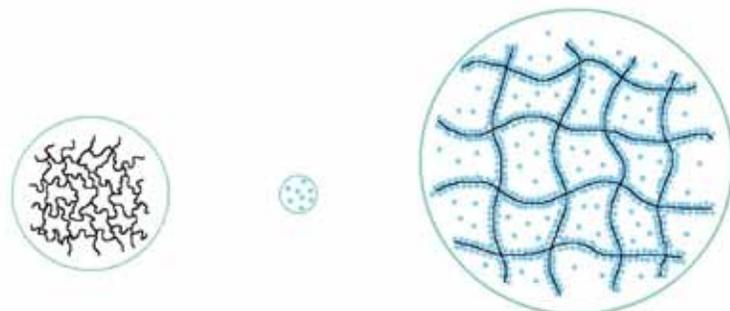
Agua

Solvatación de la cadena de polímero

Si el polímero llega a ser del tipo entrecruzado, formando una red tridimensional, como es el hidrogel que hemos elegido para este experimento, llegaremos a un caso extremo, que prácticamente nos permitirá ver un proceso de solvatación en forma macroscópica.

Las cadenas se van rodeando de solvente y, como consecuencia de ello, el espacio que ocupan es mayor, se van distendiendo e hinchando, pero, como la macromolécula está entrecruzada tridimensionalmente (eso significa que tiene puntos de unión entre cadenas), el solvente no puede separar unas cadenas de otras completamente. El resultado es como una esponja, se hincha, en parte por la interacción de las cadenas del polímero con el solvente, y en parte porque en ese proceso se agrandan los micro y macroporos formados por el entrecruzamiento de las cadenas y también se llenan de solvente.

Como hemos dicho, este sistema que hemos elegido es un caso extremo, que permite la visualización, pero una macromolécula lineal, es decir, en forma de cadena simple, puede ser igualmente difícil de solubilizar. Por ejemplo, el polietileno (el material de la mayoría de las bolsas del supermercado) es prácticamente insoluble en todos los solventes. En cambio, el poliestireno ("Tergopol" material de los vasos desechables de café)

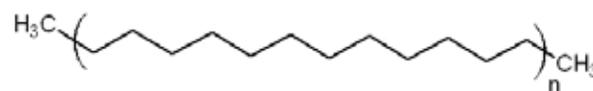


Gel entrecruzado seco

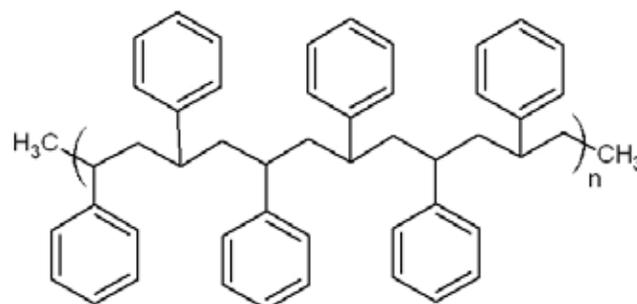
Agua

Gel entrecruzado hinchado,
máxima solvatación

se disuelve instantáneamente en solventes como la acetona. La estructura de estos dos polímeros es:



Polietileno



Poliestireno

¿Podría tratar de explicar estos hechos, de acuerdo a las razones expuestas más arriba para los procesos de solubilidad?

EXPERIMENTO 3:

Propiedades Mecánicas: Algo sobre la relación estructura–propiedades del nylon 6,6

Consiga dos trozos de hilo del mismo grosor, uno de algodón y otro de nylon 6,6 (el que se utiliza para las cañas de pescar). Ambos hilos son cadenas de polímeros, el de algodón es natural y el de nylon sintético. Ejercer una tracción sobre ellos con sus propias manos, ¿puede romper ambos con la simple fuerza de la mano?

Puede también colgar de ellos pesos, como por ejemplo botellas plásticas llenas de agua. Vaya colgando varias hasta ver cuánto peso es capaz de aguantar cada uno de los hilos antes de romperse.

La resistencia mecánica del nylon se debe a que las cadenas de polímero se unen y se torsionan entre sí reforzándose, (como lo haríamos para fabricar una cuerda –un cabo– de las que se utilizan para amarrar un barco al puerto), pero además, el hecho de que tenga, a intervalos iguales de seis carbonos, un grupo funcional carbonilo, que facilita la formación de uniones puente hidrogeno con los grupos N-H de otra cadena contigua.

Estas uniones puente hidrogeno, anclan (fijan) las cadenas a intervalos regulares en su posición y evitan que estas se deslicen una sobre otra al ejercer una fuerza de tracción sobre él. Esta es la razón de su altísima resistencia a la tracción.

Descubramos si un material tiene algún tratamiento para aumentar su resistencia

Este mismo principio de asociación entre cadenas contiguas se utiliza en los filmes de polietileno para aumentar su resistencia mecánica. Los filmes, una vez fabricados, son estirados en frío, lo cual puede hacerse de forma mono direccional (en un solo eje) o bidireccional (en dos ejes perpendiculares entre sí). Este proceso obliga a las cadenas a tomar cierto orden paralelo, lo que se traduce en materiales más resistentes mecánicamente y, adicionalmente, cambian algunas otras propiedades como permeabilidad a los gases, transparencia, etc.

El material que ha tenido este proceso, aunque muy similar a simple vista, puede reconocerse por la fuerza que hay que ejercer sobre un trozo, al intentar deformarlo. En el caso de materiales estirados monodireccionalmente, la fuerza que hay que ejercer para deformarlo en esa dirección, es muy superior que en la dirección perpendicular a ella, el material se pone opalescente y pueden percibirse pequeñas líneas blanquecinas en la dirección del estiramiento. Si el material ha sido fabricado con estiramiento bidireccional es extremadamente difícil deformarlo en cualquiera de las dos direcciones perpendiculares entre sí.

Elija varias bolsas de plástico de la compra, de aproximadamente el mismo grosor, si son transparentes mejor. Las bolsas suelen tener un símbolo de reciclado con un número, que es

el que identifica cada tipo de polímero. Elija los que tengan el número 4, que es polietileno de baja densidad (LDPE), o el número 2, que es polietileno de alta densidad (HDPE), pero no mezcle los dos tipos. Recorte muestras de ellos en forma de rectángulo de ~8 x 4 cm y trate de estirarlos lentamente, pero con una tensión media y constante. Hágalo en dos direcciones perpendiculares. Anote las diferencias que encuentra entre las diferentes muestras. Aunque todas las muestras son de polietileno, notara diferencia entre ellas, habrá alguna que se estire formando casi hilos, se trata de un material totalmente amorfo y con grandes dosis de plastificante, habrá otras que tendrá que hacer más fuerza para deformarlos, formaran una especie de estrías en un sentido y no en el otro; por el contrario, en el sentido opuesto al que forma estrías, será muy plástico; se trata de un material con tratamiento de orientación monodireccional. Por último, puede encontrar algún material que presenta dificultad para deformarlo en los dos sentidos, este material puede ser un poco mas opalescente y un poco más sonoro a la fricción, esa es otra consecuencia, sumada a la resistencia mecánica, del orden inducido en sus cadenas.

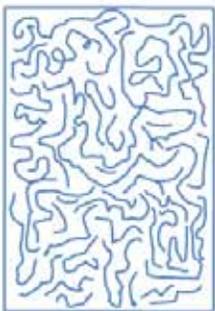
De dónde vienen y adónde van

Los plásticos se fabrican principalmente a partir del petróleo, pero solo consumen un 4% de la producción total, mientras que un 86% se quema para producir energía. La mayoría de los plásticos se emplean en envases y embalajes, siendo el más utilizado el polietileno.

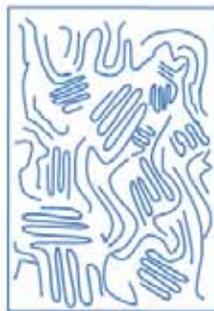
Los plásticos cuentan con muy mala fama en cuanto a impacto ambiental se refiere. En realidad, son víctimas de su propio éxito. Gracias a que son resistentes, ligeros y baratos, se han convertido en una panacea para el envasado y emba-

laje, pero esta ligereza y resistencia hace que el viento los desplace con facilidad, una vez utilizados y mal desechados. Como además son químicamente inertes y no se degradan, perduran en la naturaleza.

Si bien se mira es una contaminación de carácter visual, envases abandonados en las calles, bolsas tiradas en el campo o en las playas, son la huellas que los ciudadanos descuidados vamos dejando en



Polímero amorfo



Polímero cristalino



Polímero cristalino orientado

nuestro entorno, son señales muy visibles y que algunas veces propician accidentes en animales.

Pero si juntáramos todo ese material, lo compactáramos y pesáramos, nos daríamos cuenta que no constituyen más que un 7% del peso de la basura doméstica y ocupa un 20% del volumen de los vertederos.

Como no se degradan, ni se solubilizan en agua, no entran en el sistema metabólico de ningún ser vivo, y en este sentido no se los puede considerar tóxicos.

¿Qué se puede hacer con ellos? Hay varias opciones, las más importantes y viables son:

El reciclado mecánico

El reciclado mecánico es un proceso similar al que sufre el papel o el vidrio, consiste en limpiar y triturar el material para fabricar con ellos nuevos productos. Pero los plásticos tienen algunas dificultades añadidas. Para este proceso es necesario que los polímeros sean fundibles y no todos lo son. Existe una primera y amplia división entre ellos, los termoplásticos, que son materiales que se ablandan con el calor, y los termoestables, que pueden resistir la temperatura y terminan descomponiéndose antes que fundirse.

Es casi imposible distinguir a simple vista polietileno PE, poliestireno PS, poliestirentereftalato PET, polipropileno PP, cloruro de polivinilo PVC, etc. Cada uno de estos polímeros posee una estructura diferente y, tal como ocurre en una mezcla de agua y aceite que terminan separándose, los polímeros, si están mezclados y se los funde para fabricar un nuevo objeto, pueden no ser compatibles y tenderán a segregarse en fases; como consecuencia, el material final no tiene buenas propiedades. Por eso, es necesario separarlos por tipos.

Para facilitar esta separación se ideó un método sencillo de identificación asignando un número para cada familia de polímeros. Este número se encuentra impreso en el medio del símbolo de reciclado y lo deberían tener todos los artículos fabricados con plásticos. En algunos casos llevan, en lugar del número, las siglas que los representan (más arriba escritas).

La valoración energética

¿Qué diferencia hay entre hacer arder una vela y hacer arder polietileno? Ambos son sustancias constituidas por cade-

nas hidrocarbonadas. La vela es una cera sólida de aproximadamente 20 átomos de carbono, el polietileno una cadena de cientos de miles de átomos de carbono. También son cadenas hidrocarbonadas el gas que utilizamos en la calefacción, cuyas cadenas son solo entre uno y cuatro átomos de carbono, y la gasolina que usamos en el transporte, que tiene mayoría de cadenas de ocho átomos de carbono. Las más cortas son gases, las intermedias son líquidas, y las más grandes son sólidas, pero todas son combustibles y producen energía.

El plástico, en especial el polietileno, es un excelente combustible y posee un poder calorífico de 46 MJ/kg, similar al del gas natural (48 MJ/kg) y al del fuel oil (44 MJ/kg). En este sentido, tirar plástico a un vertedero es desperdiciar una fuente de energía. Esta incineración sólo debe hacerse en plantas especiales, que tienen la posibilidad de recuperar la energía producida y poseen filtros específicos en sus chimeneas, para retener algunos elementos que contiene el material plástico, como consecuencia de su proceso de fabricación. No todos los plásticos deben ser incinerados, el PVC, por ejemplo, produce cantidades apreciables de HCl que, liberados a la atmósfera, contribuye a la formación de las lluvias ácidas.

EXPERIMENTO 4:

Comprobemos qué ocurre cuando se queman

Materiales:

- Trozos de diferentes materiales plásticos, por ejemplo:
 - ✓ Recipientes para calentar al microondas (suelen ser de PP) Nº identificación 5
 - ✓ Tapas de botellas de agua, o bolsa de la compra (suelen ser de PE) Nº identificación 2
 - ✓ Tubería de riego, o de desagüe, o canalón de PVC Nº identificación 3
- Un mechero, campin gas o similar
- Pinzas,
- Papel de aluminio
- Papel indicador de pH (humedecido en agua)

Procedimiento:

Tomar con la pinza, uno a uno, un trozo de cada material y acercarlo a la llama hasta que se encienda y observar:

- la forma en que arde, ¿se derrite o se carboniza?;

- el color de la llama;
- generación de humos y su color.

Retirarlo del fuego y ver si sigue ardiendo o se apaga. Finalmente, con el material ardiendo, acercar sobre el humo un trozo de papel indicador de pH humedecido en agua y comprobar el pH. Anotar los resultados para cada material e interpretar.

El polietileno PE es el plástico cuya combustión más se parece a la cera de una vela, el calor de la propia llama lo ablanda, lo hace gotear; una vez encendido, si se le retira la llama sigue ardiendo, su humo es bastante limpio y presenta un pH neutro, mientras que el PVC se carboniza al arder, la llama en contacto con PVC se torna color verdosa, ¿por qué? (porque el cloro le da esa coloración a la llama) Si se retira de la fuente de ignición el material deja de arder, su humo es sucio y el pH es muy ácido (se forma ácido clorhídrico).

Su contenido en cloro y la generación de HCl, no son todas desventajas. Cualquier material que se quiera hacer resistente a la llama, lleva agregado productos que contienen halógenos o fósforo que atrapan los radicales que se producen en la ignición y que son los responsables de la propagación de esta reacción. El PVC en ese sentido tiene una ventaja, es auto extingible.

Como podemos ver, a través de estos experimentos sencillos, jugando con los plásticos, hemos podido comprender la relación “tamaño-estructura-propiedades” de estos materiales, que es la razón que los ha hecho tan útiles en la actualidad, marcando casi una nueva era.



Quemando polímeros. Año de la Ciencia. La Sonrisa de Minerva.

Ya que ahora están presentes en todas partes, hemos terminado conociendo algo de cómo debemos descartarlos.

Alejandra Pastoriza Martínez

Dpto. de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas