



Facultad de  
Ciencias Químicas  
Universidad de Concepción

DEPARTAMENTO DE POLÍMEROS



# GUÍAS DE TRABAJOS PRÁCTICOS

Dr. Nicolás Gatica Olivares  
Dr. Patricio Morales Flores  
2023

---

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**DEPARTAMENTO DE POLÍMEROS**



# **GUIAS DE TRABAJOS PRÁCTICOS**

---

**TEXTO DE APOYO A LA DOCENCIA**

---

**Autor:**

**NICOLÁS GATICA OLIVARES**  
**PATRICIO MORALES FLORES**

**Año: 2023**

**GUIAS DE TRABAJOS PRÁCTICOS**

**NICOLÁS GATICA OLIVARES**

**Registro de Propiedad Intelectual N° 2023-A-12496 año 2023**

**ISBN: 978-956-9280-51-1**

**Prohibida la reproducción total o parcial de esta obra  
©UNIVERSIDAD DE CONCEPCION**

# GUÍAS DE TRABAJOS PRÁCTICOS

*DEPARTAMENTO DE POLÍMEROS  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN*

2023

1



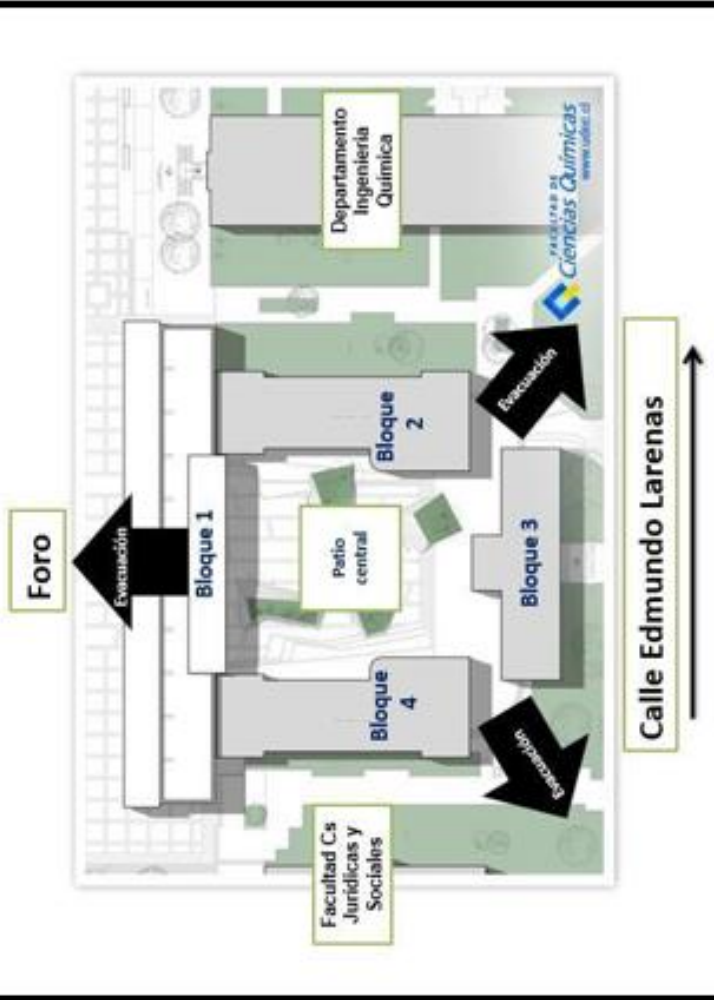
## Índice

Seguridad en tu trabajo	3
Antes de ingresar al laboratorio recuerde que:	4
Síntesis de poliestireno vía radical	5
Policondensación : síntesis de una poliamida	12
Cinética de policondensación de ácido adípico con dietilenglicol	18
Polimerización iónica	25
Preparación de carboximetilcelulosa	36
Determinación del masa molar mediante viscosimetría	42
Cromatografía de exclusión por tamaño	48
Análisis térmico de polímeros	54
Propiedades mecánicas de polímeros	62
Obtención de un bioplástico	68
Extracción de caseína de la leche	73
Células y polímeros en vivo	79



## Seguridad en tu trabajo

### Vías de evacuación Facultad de Ciencias Químicas



Si Ud. se enfrenta a un evento que involucra su seguridad o la del resto, por ejemplo, incendio, usted debe activar la alarma



SI LISTE ESCUCHA LA ALARMA DE EMERGENCIA:

- RECOMENDAMOS ACTUAR DE LA SIGUIENTE MANERA:**
- MANTENGA LA CALMA, EL PÁNICO ES TAMBIÉN CAUSANTE DE VICTIMAS.
  - DEBE QUEDARSE DENTRO DEL EDIFICIO DURANTE LA EMERGENCIA.
  - DETENGA EQUIPOS Y CORTE FUENTES DE ENERGÍA.
  - SIGA LAS INSTRUCCIONES DE LOS LEGERES DE PISO.
  - SIGA LA VÍA DE EVACUACIÓN ESTABLECIDA HACIA LA ZONA DE SEGURIDAD.
  - AYUDE A QUIEN LO NECESITA.



**EN CASO DE INCENDIO:**

- ACTIVE LA ALARMA.
- ACTUE EN FORMA RÁPIDA Y EN SILENCIO.
- USE SIEMPRE EL PASAMANOS AL BAJAR POR LA ESCALERA.
- SI HAY HUMO, DESPLÁZSE AGACHADO, A NIVEL DE PISO Y/O AIRE RESPESABLE.



**EN CASO DE SISMO:**

- MANTENGA LA CALMA.
- ALEJÉSE DE VENTANAS Y PAREDES VERTICALES.
- ORDÉSE FRENTE A MUROS ESTRUCTURALES O PILARES.
- PROTEJASE DE MATERIALES QUE PUEDEAN DESPENSARSE DENTRO DEL EDIFICIO.
- MANTÉNGASE DENTRO DEL EDIFICIO.
- DISPONGASE A SALIR LUEGO DEL SISMO.

### TELÉFONOS DE EMERGENCIA



4133 4132



POLICLÍNICO 4577



ACHS 1404



URGENCIA AMBULANCIA 1404



USO 2203330 / 2207352



GUARDIAS 3000



PDI 4134



# ANTES DE INGRESAR AL LABORATORIO RECUERDE QUE:

 <p>Identifique los riesgos asociados a las actividades que se realizarán en el laboratorio y a la persona. Use el método A+B=?.</p>	 <p>Practicas anteriores deben seguir las mismas medidas de seguridad que el personal involucrado en la práctica. Use el método A+B=?.</p>
 <p>Mantenga apagado los celulares y otros dispositivos móviles.</p>	 <p>Revisa siempre los desechos por el riesgo que conlleva los residuos. Utiliza los residuos adecuados para cada caso.</p>
 <p>¡NO!</p> <p>Apaga el teléfono celular antes de ingresar al laboratorio. Evita la distracción por el uso del teléfono en un laboratorio.</p>	 <p>Evita el contacto de reactivos, sustancias con agua, reactivos y superficies contaminadas. Mantén siempre las pipetas.</p>
 <p>NO CAFÉ</p> <p>No coma ni beba en el laboratorio. No utilice el laboratorio para fines recreativos o de ocio.</p>	 <p>Utilice pipetas para mediciones precisas y nunca frote directamente en el fondo de reacción.</p>
 <p>El calce de la ropa debe ser adecuada, completa, cómoda y adecuada al trabajo.</p>	 <p>Revisa siempre los botes de reactivos. Manténgalos siempre por debajo del nivel de la cabeza y por debajo.</p>

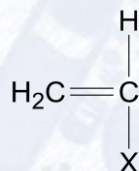
“TODOS CONTRIBUIMOS PARA NUESTRA SEGURIDAD”



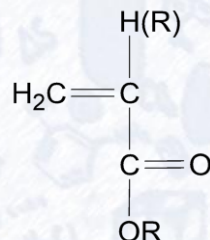
# SÍNTESIS DE POLIESTIRENO VÍA RADICAL

## Introducción

La polimerización radicalaria es un tipo de polimerización en cadena, que corresponde, en general, a la apertura del doble enlace existente en muchos compuestos monoméricos como los derivados vinílicos o acrílicos.



Derivado vinílico



Derivado acrílico

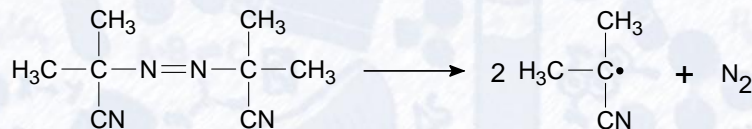
La síntesis de polímeros por vía radical es la más frecuente entre los procesos de polimerización en cadena, lo que se fundamenta en la posibilidad de realizarla a temperaturas bajas (entre temperatura ambiente y 100 °C) y en los menores requerimientos de pureza que son necesarios, tanto en lo referente a monómeros como iniciadores, para que la reacción se desarrolle eficientemente.

La mayoría de los compuestos que contienen un doble enlace pueden ser polimerizados por vía radical. Las únicas condiciones que deben cumplir son la capacidad termodinámica de polimerizar y la posibilidad cinética de hacerlo en parámetros que hagan viable el proceso. La primera condición suele cumplirse en casi todos los casos, al ser la apertura del doble enlace y posterior concatenación de unidades un proceso espontáneo. La condición cinética, sin embargo, es algo más restrictiva y elimina ciertos monómeros de las vías efectivas de polimerización radicalaria.

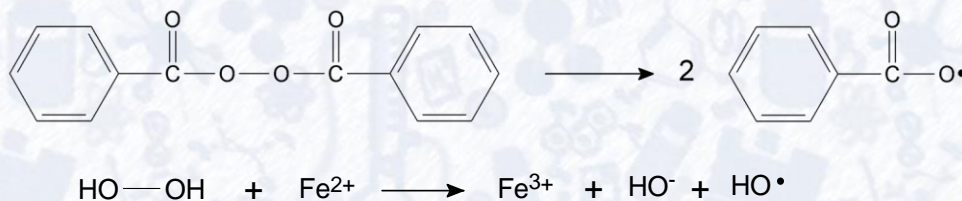
Este tipo de polimerización procede mediante un clásico proceso de reacción en cadena que involucra una serie de etapas. En la primera, la **iniciación**, se necesita la participación de una molécula capaz de generar radicales. Se trata de compuestos que tienen algún enlace fácil de romper homolíticamente por la acción de la luz o el calor. Compuestos típicos para estos fines son los peróxidos, hidroperóxidos, azocompuestos y reductores/oxidante, los cuales se utilizan en concentraciones inferiores al 1 % y en condiciones experimentales tales que el 50 % de esas moléculas se descomponga en un tiempo inferior a las diez horas. Durante ese tiempo se suele conseguir que más del 95 % del monómero desaparezca como tal incorporándose a las cadenas del polímero correspondiente.



Un buen ejemplo de iniciador radicalario corresponde a 2-(2-cianopropan-2-ideazemil)-2-metilpropan-nitrilo, (2,2'-azo-bis-isobutironitrilo, AIBN) que se descompone a la suficiente velocidad en dos radicales a temperaturas próximas a 60 °C, según la siguiente ecuación:



Otros reactivos capaces de generar radicales son el bezilbencencarboperoxato, o más conocido como peróxido de benzoílo que se descompone a temperaturas en torno a los 70 °C, y el par peróxido de hidrógeno-hierro (II) ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), que se descompone por medio de un proceso redox:

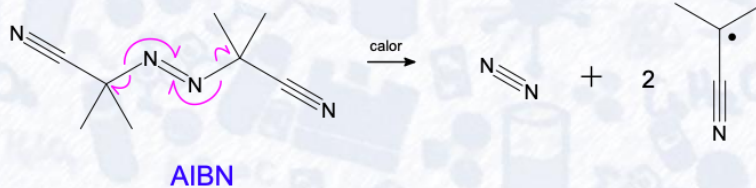


Algunos monómeros pueden autoiniciar su polimerización por la acción de la energía térmica. Uno de los casos más conocidos es el del estireno, que participa en un proceso *Diels-Alder* que genera, en principio, el lábil dihidronaftaleno que, con más estireno presente, genera la formación de dos radicales de tipo bencílico capaces de adicionar monómero y así iniciar la polimerización. Por esta razón, se suele agregar a este tipo de monómeros, compuestos inhibidores que deben ser eliminados antes de cualquier proceso de polimerización.

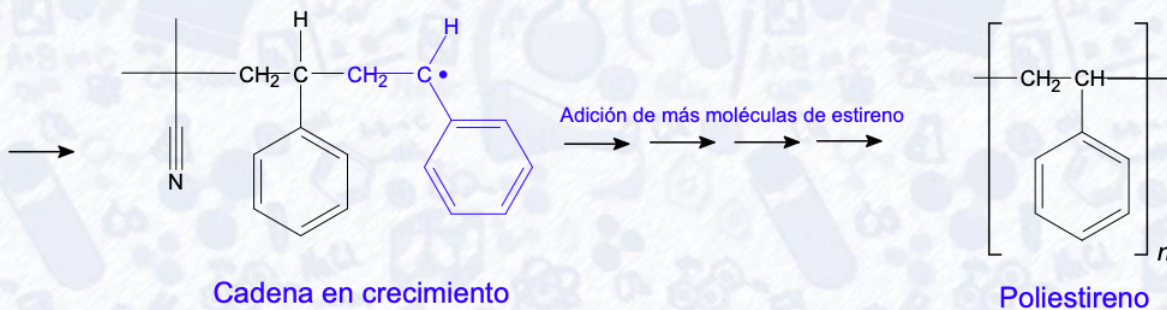
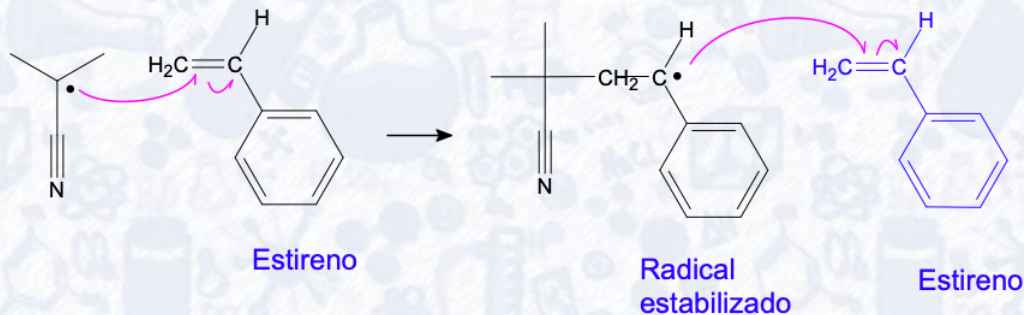
Cualquiera sea el iniciador radicalario utilizado, la presencia de radicales en el medio genera cadenas en crecimiento por la sucesiva adición de más monómero. Esta etapa se conoce como reacción de **propagación**, reacción que supone la verdadera formación del polímero. La mayor parte de los procesos de propagación implica uniones del tipo «cabeza-cola». Los radicales terminan con su actividad en las llamadas reacciones de **terminación**, en las que dos radicales en crecimiento se encuentran dando lugar a una o dos cadenas que no presentan radicales en sus extremos.

Un esquema general de las etapas de **iniciación**, **propagación** y **terminación**, características de la polimerización radicalaria, se presenta en el esquema siguiente:

Etapa de iniciación

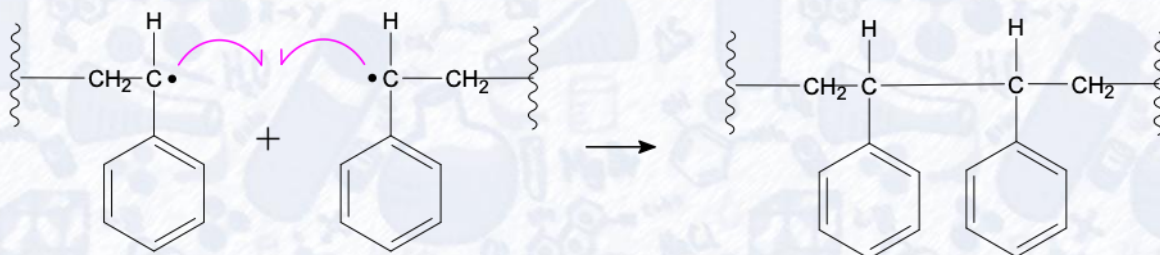


Etapa de propagación



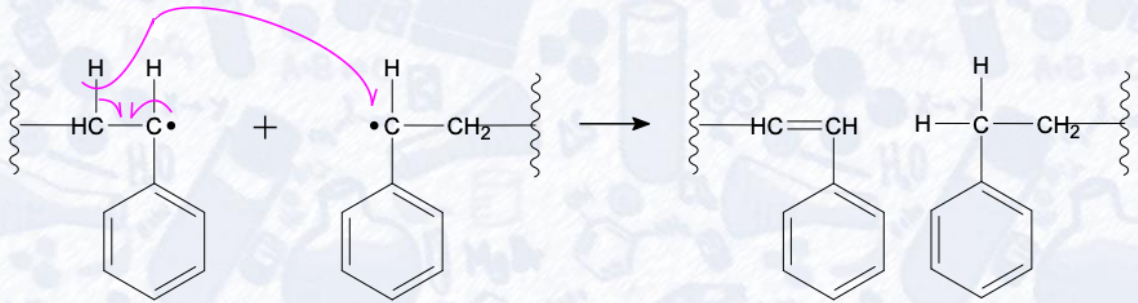
Etapa de término

-Combinación





- Desproporción





## Objetivo

- Preparar poliestireno mediante polimerización radicalaria en solución.
- Analizar el efecto de la concentración de iniciador sobre la masa molar.

## Reactivos

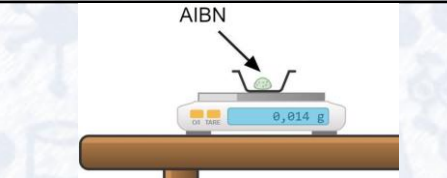
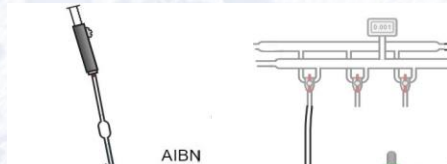
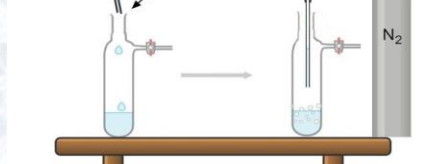


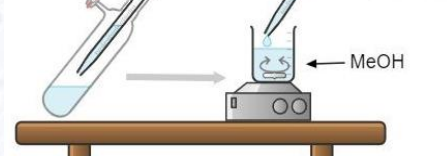

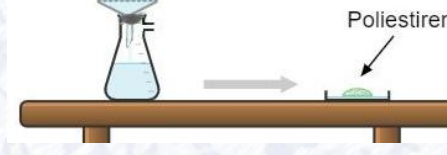
- Estireno seco\* ( $C_8H_8$ , *l*,  $d = 0,91$  g/mL)
- 2-(2-cianopropan-2-ildianil)-2-metilpropan-nitrilo (Azobisisobutironitrilo, AIBN,  $C_8H_{12}N_4$ , *s*)
- Metanol ( $C_2H_6O$ , *l*)
- Nitrógeno ( $N_2$ , *g*)

## Materiales

- Matraces de polimerización (Schlenk) de 50 mL
- Pipeta total de 10 mL
- Propipeta
- Vasos de precipitado de 100 y 250 mL
- Probeta de 100 mL
- Baño termostático
- Embudo Büchner
- Matraz Kitazato de 250 mL
- Pipeta Pasteur
- Papel filtro Whatman N° 1
- Agitador magnético y barra magnética
- Bagueta
- Cápsula Petri
- Globo y tapón horadado

\* El estireno debe haber sido destilado a presión reducida en atmósfera de nitrógeno, teniendo el cuidado de agregar al matraz de destilación una pequeña cantidad del inhibidor *m*-dinitrobenceno (1,3-dinitrobenceno).

## Procedimiento experimental

<p>1. Pesar masas de AIBN correspondiente a: 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,75 % en mol con respecto al estireno. <i>Nota: traer hecho los cálculos.</i></p>	
<p>2. Luego, agregar 10 mL de estireno con pipeta total a cada tubo Schlenk. Esperar total disolución.</p>	
<p>3. Desgasificar las soluciones por 5 min. Con N<sub>2</sub> (g). Verificar que la llave del tubo Schleck esté cerrada.</p>	
<p>4. Poner las soluciones en el baño termostático a 60°C* por 1 hora, bajo atmosfera inerte de N<sub>2</sub> (g). Usar el globo con tapón horadado, previamente llenado con N<sub>2</sub> (g). Abrir la llave para que pase el gas).</p>	
<p>5. Luego de sacar del baño, agregar el polímero gota a gota con pipeta Pasteur en una vaso de precipitado de 250 mL, con 100 mL de metanol, bajo agitación magnética, para su precipitación.</p>	
<p>6. Pesar el papel filtro Whatman N°1 y filtrar el polímero al vacío mediante sistema Büchner/ Kitazato.</p>	
<p>7. Depositar el papel filtro con el polímero en una capsula Petri y secar en estufa (30°C) por 2 días.</p>	
<p>8. Pesar el papel filtro con el polímero y por diferencia, calcular la masa del polímero.</p>	

\* Se debe mantener el baño termostático a la temperatura de polimerización (60°C para AIBN) previo a la desgasificación de las mezclas de reacción, con una variación máxima de +/-1°C.



9. Comparar visualmente las diferencias o similitudes del polímero obtenido con una muestra de poliestireno sulfonato, obtenido radicalariamente disponible en el laboratorio.

### Preguntas integradoras

¿Cómo afecta la concentración en la masa molar del polímero?  
¿Cómo se podría determinar la masa molar del poliestireno sintetizado? Mencione y explique



### Informe final:

Debe contener:

- Introducción
- Objetivos
- Procedimiento
- Resultados y Discusión
- Conclusiones
- Preguntas integradoras
- Bibliografía o linkografía

### Referencias

Areizaga, J., Cortázar, M., Elorza, J., & Iruin, J. (2002). Polímeros. Madrid: Síntesis.



## POLICONDENSACIÓN: SÍNTESIS DE UNA POLIAMIDA

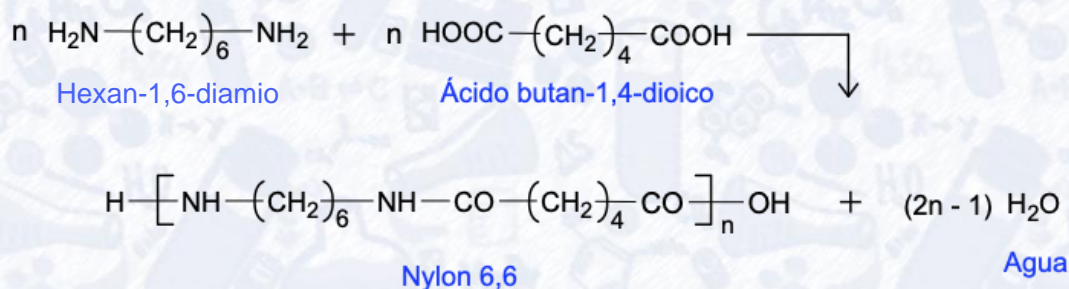
### Introducción

Una parte importante de los materiales sintéticos más utilizados con relevante incidencia en aplicaciones muy concretas como fibras, adhesivos, resinas, elastómeros, etc., son los llamados polímeros de condensación, nombre que surge del tipo de proceso de polimerización que los genera.

Desde el punto de vista del mecanismo de crecimiento del polímero, la polimerización de condensación procede mediante una sucesión de diferentes etapas que implican una serie de reacciones elementales entre centros reactivos que, generalmente, son grupos funcionales en el sentido clásico de la química orgánica. Por esta razón, este tipo de polimerizaciones se conoce también bajo el nombre de polimerización por etapas.

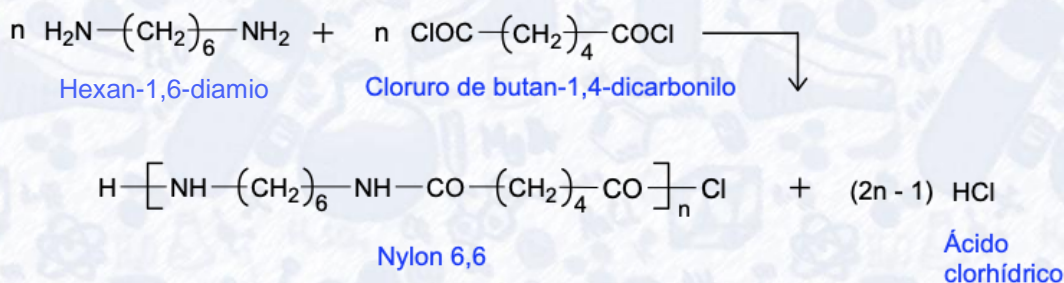
La química de polimerización por etapas es básicamente la misma que la de las reacciones de condensación clásicas como, por ejemplo, las que conducen a la formación de esteres no poliméricos como el acetato de etilo. La obtención de polímeros de alto peso molecular exige el requerimiento adicional de emplear reactivos (monómeros) que tengan en sus moléculas dos o más grupos funcionales, iguales o distintos, con el objeto de que la reacción progrese.

Una de aquellas reacciones entre monómeros binacionales es la que permite la síntesis de poliamidas, como es el caso del Nylon 6,6. El polímero se obtiene mediante una reacción entre ácido butan-1,4-dioico (ácido adípido, un diácido) y hexan-1,6-diamino (hexametilendiamina), como se puede observar en la siguiente ecuación:





Alternativamente, en la reacción anterior se puede reemplazar el diácido por uno de sus derivados con el objeto de aumentar la reactividad. La siguiente ecuación muestra la síntesis de Nylon 6,6 a partir de hexan-1,6-diamina y el cloruro de butan-1,4-dicarbonilo (cloruro de adipoílo):



Solo con algunas excepciones, este tipo de polimerización se caracteriza por la obtención de una molécula pequeña en cada una de las etapas de reacción. En muchos casos esa molécula suele ser agua, aunque también puede obtenerse ácido clorhídrico u otras moléculas. Otro hecho relevante que caracteriza al proceso es la posible reversibilidad de cada una de las etapas. La única manera de obtener altos grados de conversión y altos grados de polimerización es favorecer la reacción en el sentido de la formación del polímero, lo que puede llevarse a cabo eliminando los productos secundarios mencionados (agua, HCl, etc.) mediante métodos físicos (aplicación de vacío, altas temperaturas, etc.) o químicos (neutralización de ácidos con álcalis).

## Objetivo

- Sintetizar Nylon 6,6 a través de polimerización por condensación.

## Reactivos

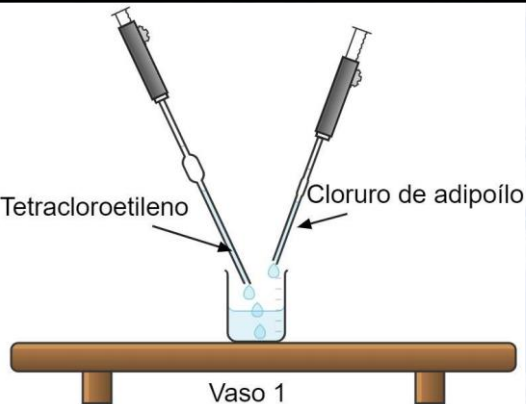
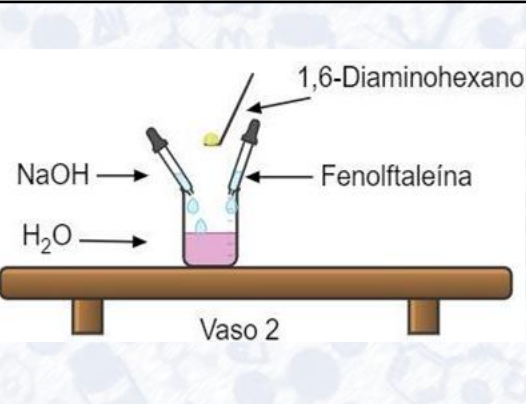
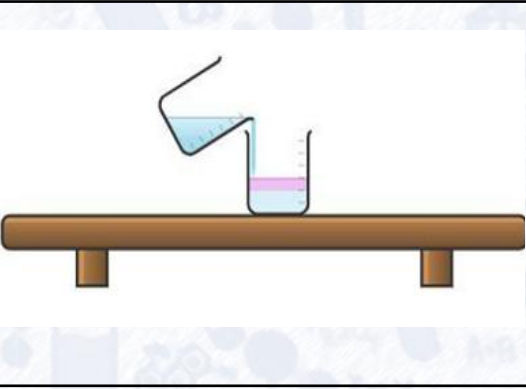
- Cloruro de butan-1,4-dicarbonilo (cloruro de adipóilo,  $C_6H_8Cl_2O_2$ , *l*)
- Tetracloroetileno ( $Cl_2CCl_2$ , *l*)
- Hexan-1,6-diamina ( 1,6-diaminohexano,  $C_6H_{16}N_2$ , *s*)
- Disolución de etanol-agua (etanol/agua 1:1)
- Agua destilada ( $H_2O$ , *l*)
- Disolución de 3,3-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-benzofuran-1(3H)-ona (fenoltaleína,  $C_{20}H_{14}O_4$ , *ac*)
- Disolución de hidróxido de sodio 2 mol/L ( $NaOH$ , *ac*)

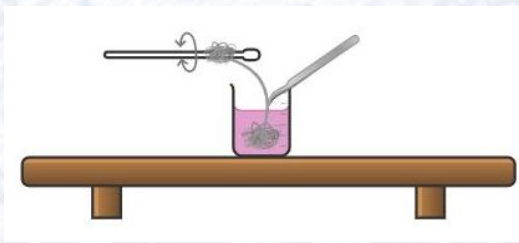
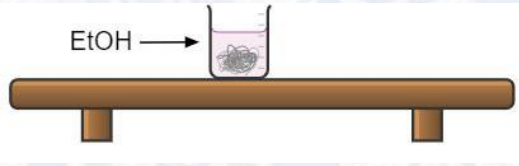
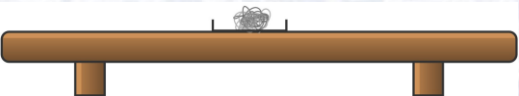
## Materiales

- Vaso de precipitado de 50 mL
- Vaso de precipitado de 250 mL
- Vaso de precipitado de 400 mL
- Pipeta total de 25 mL
- Pipeta parcial de 1 mL
- Propipeta
- Pinza
- Cápsula Petri
- Bagueta
- Toalla de papel absorbente



## Procedimiento experimental

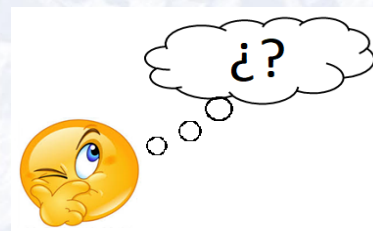
<p>1. En un vaso de precipitado de 250 mL , agregar 25 mL de tetracloroetileno con pipeta total de 25 mL y adicionar 0,75 mL de cloruro de adipóilo con pipeta parcial de 1 mL.</p>	 <p>Tetracloroetileno</p> <p>Cloruro de adipóilo</p> <p>Vaso 1</p>
<p>2. En un segundo vaso de precipitado de 50 m, colocar 25 mL de agua y mezclar cuidadosamente 1,1 g de 1,6-diaminohexano, 2 gotas de hidróxido de sodio 2 mol/L y una gota de fenolftaleína para visualizar mejor la zona de la interfase.</p>	 <p>1,6-Diaminohexano</p> <p>NaOH</p> <p>H<sub>2</sub>O</p> <p>Fenolftaleína</p> <p>Vaso 2</p>
<p>3. Verter completamente esta disolución del vaso 2 de forma cuidadosa en el vaso 1.</p>	

<p>4. Inmediatamente aparece una película blanca en la zona de la interfase. Retirar esta película con las pozas, enrollar en una bagueta y seguir así en forma continua enrollando la fibra de nylon 6,6 alrededor de la bagueta.</p>	
<p>5. Lavar las fibras de poliamidas obtenida con una solución de etanol agua 1:1. Introducir las fibras en la disolución .</p>	
<p>6. Secar con toalla de papel absorbente para sacar el exceso de líquido, (presionando el papel contra el polímero) y secar en una placa Petri por 2 días en estufa a 30°C.</p>	



### Pregunta integradora

Indique tres maneras de afectar el estado de equilibrio en una reacción reversible. Fundamente brevemente.



### Informe final

Debe contener:

- Introducción
- Objetivo
- Procedimiento
- Resultados y Discusión
- Conclusiones
- Pregunta integradora
- Bibliografías o linkografía

### Referencias

J. Areizaga, M. Milagros Cortázar, J. M. Elorza y J. J. Iruin (2002). Editorial Síntesis, Madrid.



# CINÉTICA DE POLICONDENSACIÓN DE ÁCIDO ADÍPICO CON DIETILENGLICOL

## Introducción

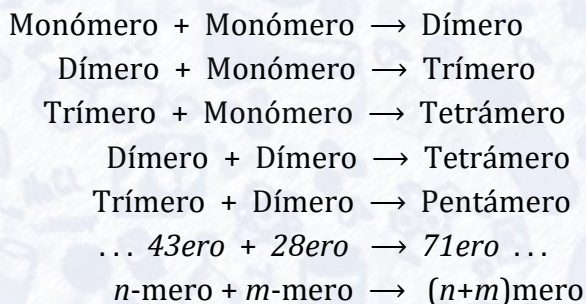
La policondensación es una vía de obtención de termoplásticos tan importantes como las poliamidas y los poliésteres que, además de su uso como termoplásticos convencionales (por ejemplo, el polietilentereftalato, PET), tienen también una amplia aplicación en el ámbito de las fibras. Los aspectos cinéticos de este tipo de polimerización son bastante diferentes de los que se dan en las polimerizaciones en cadena. La característica diferencial de las polimerizaciones de condensación es la estrecha relación existente entre el grado de conversión y masa molar finalmente obtenido.

Desde el punto de vista del mecanismo de crecimiento del polímero, la polimerización de condensación procede mediante una sucesión de diferentes etapas que implican una serie de reacciones elementales entre centros reactivos que, generalmente, son grupos funcionales en el sentido clásico de la química orgánica. Por esta razón, este tipo de polimerizaciones se conoce también bajo el nombre de polimerización por etapas, cuya química es básicamente la misma que la de las reacciones de condensación tradicionales como, por ejemplo, las que conducen a la formación de esteres no poliméricos como acetato de etilo. La obtención de polímeros de alto peso molecular presenta el requerimiento adicional de emplear monómeros que tengan en su molécula dos o más grupos funcionales con el objetivo de que la reacción progrese.

Dos hechos resultan relevantes por las implicaciones que tienen sobre la cinética del proceso. Uno de ellos se refiere a la obtención de una molécula pequeña en cada etapa de la polimerización. Esta molécula suele ser en muchos casos agua, aunque también puede obtenerse ácido clorhídrico u otras moléculas. Un segundo hecho relevante es la posible reversibilidad de cada una de esas etapas. La única manera de obtener altos grados de conversión y altos grados de polimerización es favorecer la reacción directa (la formación del polímero), lo que puede llevarse a cabo eliminando los productos secundarios antes mencionados (agua, ácido clorhídrico, etc.) mediante métodos físicos, como la aplicación de vacío y de altas temperaturas, o químicos, como la neutralización de ácidos con bases.



Cuando los monómeros bifuncionales reaccionan entre ellos, forman un primer producto con un grupo funcional diferente. Por ejemplo, diácidos y dioles forman una primera molécula con un grupo éster en el centro y un grupo ácido y un grupo alcohol en los extremos. Este primer producto de la polimerización puede reaccionar con los monómeros iniciales o con una estructura similar a sí misma. A su vez, estos nuevos productos pueden reaccionar entre sí con los monómeros iniciales o con el primer producto de su reacción mutua. De esta forma, los monómeros iniciales desaparecen rápidamente en una fase temprana de la polimerización, generándose oligómeros de diversa longitud que van creciendo a medida que la reacción transcurre entre las diversas cadenas presentes en el medio o, en otras palabras, a medida que van desapareciendo del medio los grupos funcionales capaces de generar la unidad repetitiva del polímero que se está formando. La polimerización por etapas procede, por tanto, mediante un conjunto enorme de reacciones separadas y consecutivas, con lo que el sistema, en cualquier instante, contiene una mezcla de moléculas de distinto tamaño, situación que se representa, de manera simplificada, en la Figura 1.



*Figura 1. Representación esquemática simplificada del mecanismo de policondensación.*

Cuando se hace reaccionar ácido hexan-1,6-dioico (ácido adípico), con pentan-3-oxo-1,5-diol (dietilén glicol) bajo condiciones controladas, se obtiene el polímero de condensación cuya fórmula estructural se muestra en la Figura 2. En la reacción, se procede a la protonación del diácido mediante la adición de pequeñas cantidades de un ácido externo, como puede ser el ácido sulfúrico o el ácido *p*-toluensulfónico, ácidos que actúan como catalizadores.



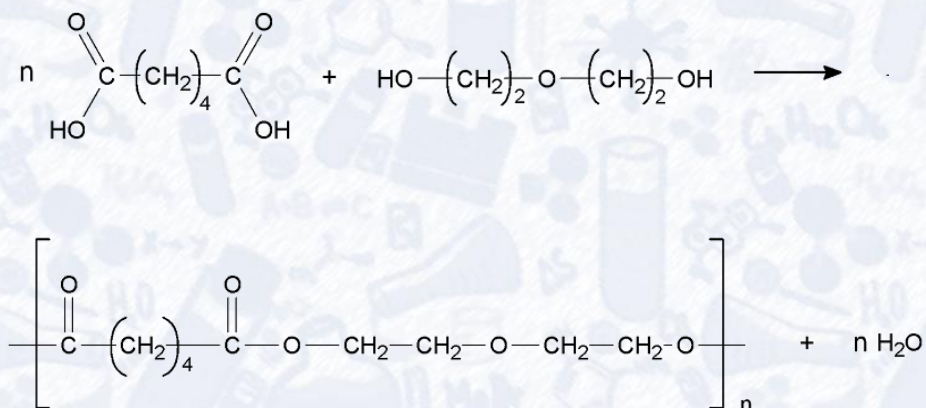


Figura 2. Ecuación química de obtención del polímero obtenido por policondensación de ácido adípico y dietilén glicol.

La velocidad de poliesterificación puede expresarse como velocidad de desaparición de alguno de los grupos funcionales implicados. Es habitual, por ejemplo, seguir la desaparición de los grupos carboxílicos valorando a cada tiempo los grupos carboxílicos que no han reaccionado, lo que se puede hacer mediante el uso de una base como el KOH o el NaOH.

## Objetivos

1. Analizar el cambio de la concentración de los grupos carboxílicos en función del tiempo.

2. Probar la validez de la ecuación  $P_n = \frac{C_0}{C_t} = \frac{1}{1-p}$

## Reactivos

- Ácido hexan-1,6-dioico (Ácido adípico,  $C_6H_{10}O_4$ , s)
- Pentan-3-oxo-1,5-diol (Dietilenglicol,  $C_4H_{10}O_3$ , l)
- Ácido toluen-4-sulfónico (Ácido *p*-toluensulfónico,  $C_7H_8O_3S \times H_2O$ , s)
- Pentan-2-ona (Acetona,  $CH_3COOCH_3$ , l)
- Disolución de fenoltaleína ( $C_{20}H_{14}O_4$ , ac)
- Disolución de hidróxido de sodio ( $NaOH$  0,01 mol L<sup>-1</sup>)
- Perclorato de magnesio monohidratado ( $Mg(ClO_4)_2 \times H_2O$ , s)
- Cloruro de calcio anhidro ( $CaCl_2$ , s)
- Tolueno seco, ( $C_7H_8$ , l)

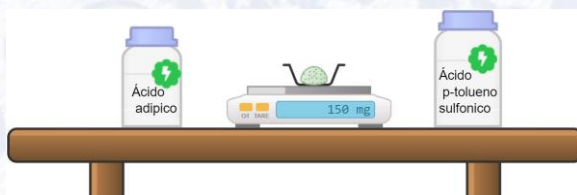
## Materiales

- Equipo Soxhlet (matraz de 2 cuellos, sifón, refrigerante)
- Pipeta total de 2 mL
- Vaso de precipitado de 100 mL
- Probeta de 50 mL
- Probeta de 150 mL
- 2 Matraces Erlenmeyer de 100 mL
- Bureta de 50 mL
- Embudo de vástago corto
- Manto calefactor
- Cartucho de papel filtro o papel filtro
- Piedras de ebullición
- Papel de aluminio

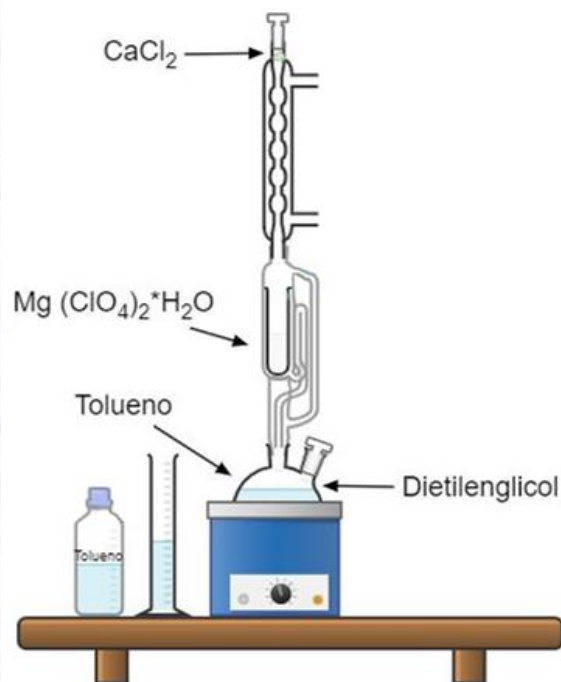


## Procedimiento experimental

1. Pesar exactamente 150 mg de ácido *p*-toluensulfónico; 0,05 mol del ácido adípico y luego verter en un matraz redondo de dos cuellos. Agregar también 0,05 mol de dietilenglicol y 75 mL de tolueno. Agregar 75 mL de tolueno en el reservorio superior (cámara extractora).



2. Después de agregar las piedras de ebullición al matraz, montar el equipo que se muestra y hacer circular el agua del refrigerante, poner un cartucho de papel filtro lleno de perclorato de magnesio monohidratado en la parte superior del equipo, de tal manera que el agua que se produzca en la reacción sea atrapada por el agente secante.

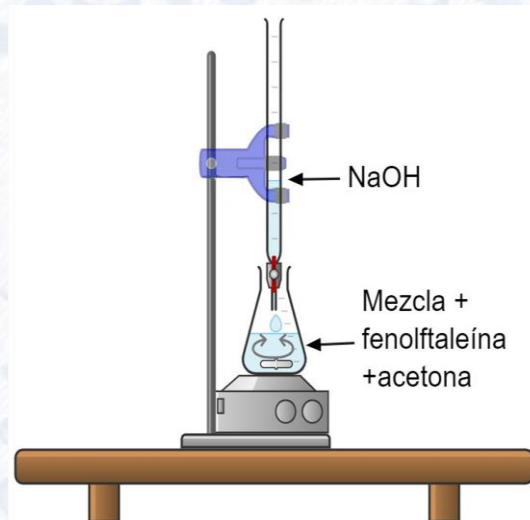


3. Encender el manto calefactor (numeración 2). Al comienzo de la reacción se produce bastante espuma, por lo que a veces es necesario cubrir la parte superior del equipo con papel de aluminio para facilitar la subida de los vapores al recipiente que contiene el perclorato de magnesio monohidratado. Una vez lleno este recipiente (Soxhet), se produce el primer sifonaje. Anotar el tiempo al que ocurre este suceso, pues corresponderá al tiempo cero.

4. Esperar a que se produzca el segundo sifonaje para tomar la primera alícuota de 2 mL que se titula.

5. Verter la alícuota de 2 mL en un matraz Erlenmeyer de 100 mL, agregar aproximadamente 10 mL de acetona, 2 gotas de fenolftaleína y titular (contra un fondo blanco), con una disolución de NaOH 0,01mol L<sup>-1</sup> .

6. Titular 8 a 10 alícuotas. Recordar anotar el tiempo cada vez que se toma una alícuota.





## Pregunta integradora

¿Por qué la cinética química se preocupa del mecanismo de una reacción química? ¿No bastaría con determinar la velocidad?



## Informe final:

Debe contener:

- Introducción
- Objetivos
- Procedimiento
- Resultados y Discusión
- Conclusiones
- Pregunta integradora
- Bibliografía o linkografía

## Referencias

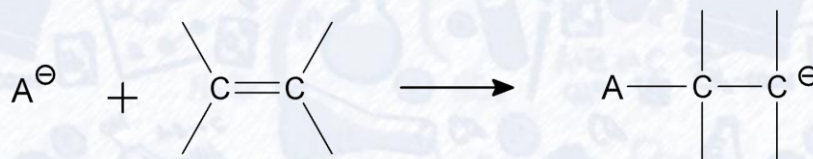
Areizaga, J., Cortázar, M., Elorza, J., & Iruin, J. (2002). Polímeros. Madrid: Síntesis.

## POLIMERIZACIÓN IÓNICA

### Introducción

La polimerización en cadena es generalmente el resultado de la apertura del doble enlace existente en muchos compuestos monoméricos como los derivados vinílicos o acrílicos. La ruptura, además de la propia estructura del monómero, es dependiente de las condiciones de la reacción y, sobre todo, de la acción de un iniciador que activa la densidad electrónica del monómero de tal forma que rompe el doble enlace, ya sea en una ruptura homolítica o en una heterolítica. En el primer caso se generan radicales. En el segundo caso, dependiendo del carácter electrofílico o nucleofílico del iniciador, se genera una especie catiónica o aniónica que condiciona el posterior desarrollo de la cadena en crecimiento.

Las polimerizaciones aniónicas se basan en una ruptura heterolítica de los dobles enlaces de los monómeros olefínicos por la acción de un iniciador. Así, en una típica *polimerización aniónica*, un anión fuertemente básico  $A^-$  puede atacar a una olefina:



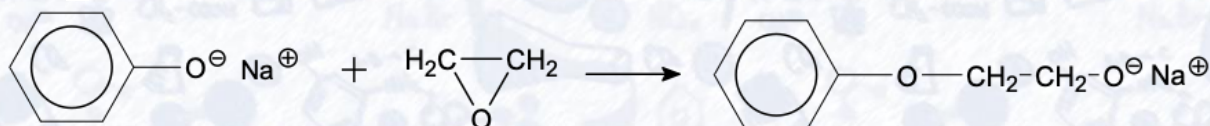
El producto de esta adición es otro anión que puede adicionar nuevas moléculas de monómero en un clásico proceso de propagación. No todas las olefinas, sin embargo, son susceptibles de una polimerización aniónica. Para hacer posible la reacción representada en el esquema anterior, el monómero debe tener una estructura en la que la densidad electrónica del doble enlace se mueva con facilidad, o que dicho enlace esté ya parcialmente polarizado. Monómeros como el estireno y sus derivados, las piridinas o los dienos están entre los monómeros que cumplen la primera condición. Otros, como los acrilatos, metacrilatos o acrilonitrilo tienen sustituyentes próximos al doble enlace que provocan la adecuada polarización.

Sin embargo, la obtención de polímeros en polimerizaciones iónicas (tanto aniónicas como catiónicas) requiere que las especies iónicas presentes en el medio tengan una adecuada estabilidad o, en otros términos, un adecuado tiempo de vida media que le permita continuar el proceso de propagación.



Se podría pensar en la utilización de solventes de alta polaridad como medios adecuados a este tipo de polimerización. Ello permitiría una apropiada solvatación del anión o del catión que incrementaría su estabilidad. Sin embargo, son varias las razones por las que esa estrategia no es la adecuada. Solventes como el agua o los alcoholes reaccionan con muchos iniciadores utilizables en estas polimerizaciones, inutilizándolos. Otros, como las cetonas, forman complejos tan estables con los iniciadores que inhiben el propio proceso de iniciación. La solución son medios moderadamente polares como el dicloroetileno que consiguen separar al ion que constituye el extremo en crecimiento, ligeramente solvatado, de un contraión siempre presente. Ion y contraión están lo suficientemente cerca como para asegurar una cierta estabilidad de la especie propagante y lo suficientemente lejos como para asegurar el acercamiento e inserción de una nueva molécula de monómero.

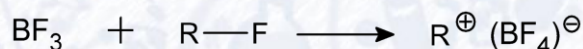
Las olefinas no son los únicos monómeros susceptibles de polimerizar aniónicamente, ya que muchos heterociclos saturados pueden ser polimerizados de esta forma mediante un mecanismo que implica una *apertura de anillo*. Tal es el caso del óxido de etileno, que puede polimerizar mediante una iniciación debida, por ejemplo, al fenolato sódico:



Por su parte, la *polimerización catiónica* es, en términos generales, bastante parecida a la polimerización aniónica. Un catión iniciador se une a una olefina, a un ciclo o a otro monómero, compensando la carga con un contraión colocado en sus proximidades. El catión resultante adiciona más monómero hasta que la reacción se termina. Sin embargo, el mecanismo de terminación en la catiónica tiene lugar mediante una reacción entre el contraión y la cadena en crecimiento que, de esta forma, termina su vida activa. El proceso regenera el iniciador que puede iniciar una nueva cadena. Por lo tanto, el conjunto de secuencias es similar a la denominada transferencia de cadena en la polimerización radicalaria. Tal proceso de terminación es el factor dominante de una polimerización catiónica. Debe ser cuidadosamente controlado para impedir que agua u otras impurezas generen procesos de terminación no deseados. Las reacciones, además, solo transcurren bien a temperaturas bajas (del orden de  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ ).



El iniciador catiónico más habitual es un protón que, aunque no puede existir libremente en un medio condensado, puede estar unido a compuestos con pares de electrones libres. Si la unión es débil, el complejo es un ácido y cuanto menos fuerte es la unión, más fuerte es el ácido. Los más fuertes son complejos de compuestos (coiniciadores) que contienen hidrógenos ácidos (agua, alcoholes, ácido clorhídrico) con ácidos de Lewis con iniciadores. Un complejo habitual es el que forma un ácido de Lewis como el tricloruro de aluminio con alcohol. Otro grupo de ácidos de Lewis lo constituyen haluros de elementos situados en lugares más avanzados de la Tabla Periódica tales como  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{ZnCl}_2$ . Algunas polimerizaciones catiónicas pueden iniciarse también con ácidos protónicos como el sulfúrico, el clorhídrico y el perclórico. El protón, sin embargo, no es el único catión capaz de iniciar polimerizaciones de este tipo. También pueden hacerlo cationes alquilo y acilo. Estos cationes se generan a partir de percloratos y tetrafluoroboratos de alquilo y acilo. Un ejemplo habitual suele ser el caso de los tetrafluoroboratos generados a partir de trifluoruro de boro y fluoruros de alquilo o acilo:



R = grupo alquilo o acilo

Como en el resto de las polimerizaciones en cadena, la primera reacción (iniciación) es la adición de un catión iniciador a la olefina monomérica. El catión resultante, acompañado de su contraión, desempeña el papel de especie atacante a nuevas moléculas de monómero y la cadena se propaga. Las especies en propagación, al igual que ocurre en la polimerización radicalaria pero no en la aniónica, son proclives a procesos de terminación y de transferencia de cadena. La verdadera terminación tiene lugar cuando el catión se combina bien con una impureza o bien con su propio contraión.

Especial mención merece la polimerización catiónica de éteres cíclicos, que tiene lugar mediante la formación de un ion oxónico cíclico, que sirve como especie activa. El caso más simple corresponde a la síntesis de polióxido de etileno. Otra polimerización de este tipo, de interés industrial, es la del trioxano (el trímero cíclico del formaldehído) para dar lugar a politrioxano (POM, polióxido de metilo). La reacción puede iniciarse casi con cualquier ácido de Lewis, dando lugar a un polímero altamente cristalino y de alta masa molar.



## Objetivos

### Objetivo general

- Realizar la síntesis de polímeros por vía iónica

### Objetivos específicos

1. Sintetizar poliestireno por vía aniónica
2. Sintetizar poli(1,3,5-trioxano) [POM, polióxido de metilo] por vía catiónica

## I. POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA: SÍNTESIS DE POLIESTIRENO

### Materiales e instrumentos

- Mechero Bunsen
- Matraz de polimerización de tres cuellos de 500 mL
- Embudo de goteo de 50 mL con matraz pequeño en su cuello
- Embudo de goteo de 200 mL con matraz pequeño en su cuello
- Matraz de 100 mL con llave lateral
- 2 Tapas perforables con sello de silicona
- 3 Tapas de vidrio
- Burbujeador
- Tubo bifurcado
- 2 Jeringas de 10 mL, jeringa de 50 mL y agujas largas o pipetas volumétricas de 50 mL
- 2 Agitadores magnéticos y 2 barras magnéticas de vidrio
- Embudo Büchner con matraz Kitasato de 1000 mL y papel filtro
- Baño para mezcla refrigerante
- 2 Adaptadores para manguera de  $N_2(g)$  con esmerilado hembra
- Entrada para  $N_2$  gaseoso
- Matraz redondo de 250 mL con llave lateral

### Reactivos

- Sodio (Na, *s*)
- Naftaleno ( $C_{10}H_8$ , *s*)
- Tetrahidrofurano (THF) absoluto ( $C_4H_8O$ , *l*)
- Estireno destilado y secado bajo nitrógeno en trampa de secado ( $C_8H_8$ , *l*)
- Metan-1-ol (metanol,  $CH_3OH$ , *l*)
- Benceno ( $C_6H_6$ , *l*)
- Etan-1-ol (etanol,  $C_2H_5OH$ , *l*)
- Nitrógeno líquido ( $N_2$ , *l*)
- Nitrógeno gaseoso ( $N_2$ , *g*)
- Tamiz molecular de 3 Å y de 4 Å
- Parafina líquida
- Grasa de silicona



## Procedimiento experimental

### Precaución:

**TODO EL TRABAJO PRÁCTICO DEBE REALIZARSE EN TOTAL AUSENCIA DE HUMEDAD**

#### a) Secado y purgado del equipo de polimerización

Armar un equipo de trabajo formado por un matraz de tres cuellos de 500 mL, provisto de un tubo bifurcado cerrado con dos tapas y de una entrada para el  $N_2$  gaseoso seco. El matraz debe poseer en su interior un magneto revestido de vidrio para permitir una agitación permanente (Figura 1-a).

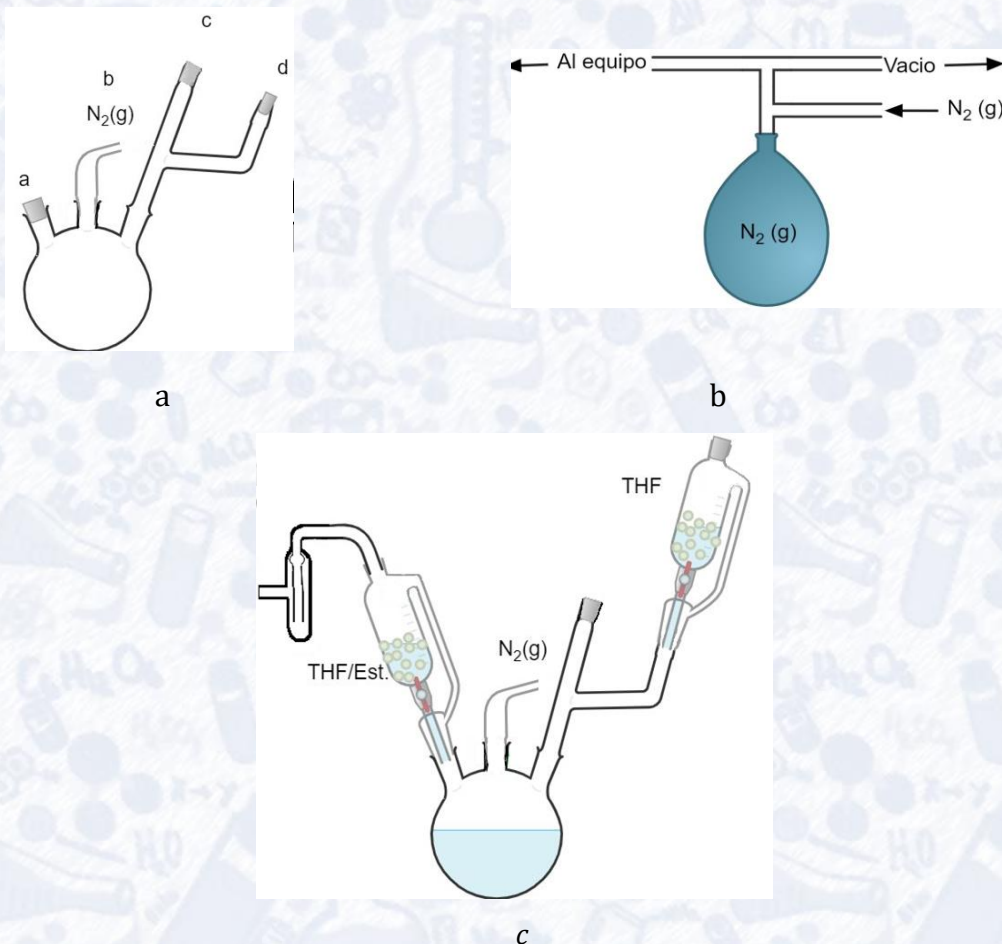


Figura 1. Sistema de polimerización aniónica.

Secar el equipo por calentamiento durante 5 a 8 minutos, con la llama no oxidante del mechero, dejando escapar vapor de agua por la salida “a”. Hacer entrar  $N_2(g)$  seco al sistema durante 15 minutos con el objeto de desplazar el oxígeno del aire del interior del matraz (purgar) [ver Nota 1]. Colocar después en el cuello “a” un burbujeador con silicona líquida o parafina líquida para regular el flujo de  $N_2(g)$ , que se deberá mantener constante. Cambiar la tapa del cuello “c” por una tapa provista de un sello de silicona perforable.

Flamear cada embudo de goteo bajo flujo de  $N_2(g)$  colocando un adaptador para  $N_2(g)$  en su base. Terminado el flameo, cerrar el embudo con una tapa y un matraz redondo pequeño en su extremo inferior.

A partir de este punto se debe trabajar siempre en ambiente de  $N_2(g)$  seco.

#### b) Armado del equipo de polimerización

Cargar enseguida los embudos de goteo preparados según la Nota 2. Colocar 92 mL de THF absoluto (ver Nota 2) en el embudo de 200 mL en atmósfera de  $N_2(g)$  y un volumen de tamiz molecular de 4 Å activado (ver Nota 3) equivalente a 40 mL. Intercalar luego el embudo en el cuello “a” del matraz y coronar con el burbujeador (Fig. 1c).

Depositar en el embudo de goteo (seco y purgado según Nota 1), bajo atmósfera de  $N_2(g)$ , un volumen equivalente a 20 mL de tamices moleculares de 3 Å y 4 Å en proporción 1:1, además de 15 mL de estireno seco (ver Nota 4) y 15 mL de THF absoluto. Inmediatamente después, instalar el embudo en la posición “d” del equipo y tapar. Así, el equipo de vidrio queda listo para realizar la polimerización, como se muestra en la Figura 1-c. Colocar este equipo en un baño de polimerización a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , obtenido al mezclar etanol líquido con cantidad suficiente de  $N_2$  líquido hasta formar una solución viscosa. El baño de polimerización debe encontrarse sobre un agitador magnético.

Nota: Un procedimiento alternativo para purgar el matraz de polimerización es aplicarle vacío y llenarlo con  $N_2(g)$  alternadamente, varias veces, utilizando una red de alto vacío o el sistema mostrado en la Figura 1-b, lo que permite dejar el equipo libre de  $O_2(g)$ .



### c) Polimerización

Vaciar, desde el embudo de goteo, 92 mL de THF absoluto y, bajo fuerte agitación, enfriar a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A esta temperatura inyectar el iniciador naftiluro de sodio con una jeringa de 10 mL, a través del sello perforable, como se indica a continuación. Inicialmente, agregar el iniciador gota a gota. Una vez que el color verde permanece en la mezcla de reacción, inyectar 5 mL más de naftiluro de sodio. El gasto de iniciador entre la titulación de impurezas y el exceso no debe exceder de 15 mL.

Enseguida, hacer gotear, lentamente, sobre el matraz de reacción bajo fuerte agitación y flujo continuo de nitrógeno, 20 mL de la mezcla estireno/THF preparada anteriormente en el embudo de decantación. La solución adquiere un color púrpura intenso. Después de 5 minutos de haber agregado la mezcla, extraer 50 mL de la mezcla con polímero con una jeringa (o pipeta) y precipitar en 750 mL de metanol (Fracción 1).

Finalmente, agregar los restantes 10 mL de la mezcla de estireno y THF. La coloración rojo sangre debe permanecer y después de otros 5 minutos, sacar nuevamente 50 mL de la mezcla con polímero con una pipeta y precipitar en 750 mL de metanol (Fracción 2).

Filtrar cada uno de los precipitados en un embudo Büchner. Lavar varias veces con metanol y luego secar al vacío a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 2 a 3 horas. Determinar el rendimiento para ambas fracciones.

#### NOTA 1:

En la estufa de secado de materiales secar los embudos de goteo con igualador de presiones, las jeringas y sus respectivas agujas. Antes de usar este material, debe ser purgado con  $\text{N}_2(g)$  seco y las llaves esmeriladas de los embudos deben ser lubricadas con grasa de silicona. Para secar el  $\text{N}_2(g)$ , utilizar un tren de secado formado por columnas rellenas con KOH, Sicapent, Sílica Gel y  $\text{CuO}$  activado por una cinta calefactora.

#### NOTA 2:

Hacer refluir el THF por tres días con cintas de Sodio lo más delgadas posible en el equipo de *secado de solventes*. Agregar al matraz de secado algunos cristales (una punta de espátula) de benzofenona para realizar la "prueba con la benzofenona". El THF en ausencia total de humedad debe dar coloración azul.



Si el sodio está oxidado, se debe abastecer con material fresco el matraz de secado, dos o más veces, con cintas o virutas de Sodio durante el tiempo de secado.

Usar el manto calefactor en la posición 3 con el objeto de que la ebullición del THF sea lo suficientemente fuerte para dar positiva la reacción con la benzofenona.

**NOTA 3:**

Antes de su uso, activar los tamices moleculares por secado al vacío y a una temperatura de 250-300 °C.

**NOTA 4:**

El estireno destilado bajo atmósfera de  $N_2(g)$  seco en trampa de secado ( $CaCl_2$  o  $Na_2SO_4$ ), se puede dejar por un día en tamices moleculares de 4 Å.

## II. POLIMERIZACIÓN CATIONICA: SÍNTESIS DE POLI(1,3,5-TRIOXANO)

### Reactivos

- 1,3,5-trioxano ( $C_3H_6O_3$ , s)
- Nitrobencono ( $C_6H_5NO_2$ , l)
- Etiltearato de trifluoruro de boro ( $C_4H_{10}BF_3O_9$ , l)
- Anhidrido acético ( $C_4H_6O_3$ , l)
- Etan-1-ol (etanol,  $C_2H_6O$ , l)
- Propan-2-ona (acetona,  $C_3H_6O$ , l)
- *N,N,N*-trietilamina (trietilamina) o *N,N,N*-tributilamina (tributilamina)
- Nitrógeno ( $N_2$ , g)

### Materiales y equipos

- Mechero Bunsen
- Matraz de tres cuellos de 250 mL
- Baño de etilenglicol o aceite
- Burbujeador
- Embudo Büchner con matraz Kitasato y papel filtro
- Manto calefactor para matraz de 250 mL
- Embudo de goteo de 50 mL



## Procedimiento experimental

1. Armar el equipo de polimerización en base al balón de reacción de tres cuellos mostrado en la Figura 2.

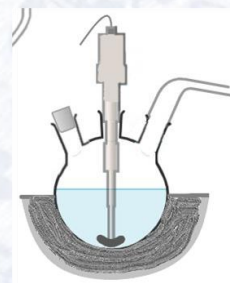


Figura 2. Balón de polimerización catiónica.

2. Disponer aparte de un embudo de goteo seco (con igualador de presión y con una marca para un volumen de 50 mL, Fig. 3) conteniendo 50 mL de nitrobenzeno seco al que se le ha burbujeado  $N_2(g)$ . El embudo debe estar coronado con un burbujeador para regular el flujo de  $N_2(g)$ .

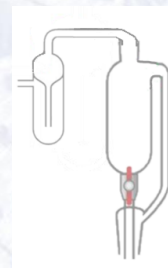


Figura 3. Embudo de goteo.

3. Conectar el equipo a una línea de vacío cuyo funcionamiento permita el ingreso de  $N_2$  gaseoso. Flamear el equipo con un mechero, hacer vacío y dejar entrar  $N_2$  gaseoso lentamente al sistema. Sacar la tapa del equipo e instalar el embudo de goteo con el nitrobenzeno. Pesar 12,8 g de trioxano y depositarlos en el matraz de reacción bajo atmósfera de  $N_2(g)$ . Agregar los 50 mL de nitrobenzeno contenido en el embudo.

4. Agitar la mezcla y colocarla en un baño de etilenglicol a 40 °C. Agregar posteriormente unas tres gotas de etileterato de trifluoruro de boro como iniciador y dejar reaccionar a 40 °C por dos horas. Después, sacar el matraz del baño y agregar 75 mL de acetona. Filtrar el polímero obtenido y lavarlo con acetona. Enseguida calentar el polímero a reflujo en etanol con 1 % de tributilamina o trietilamina por 1 hora. Dejar enfriar y agregar 5 mL de anhídrido acético con el objeto de disminuir la reactividad de los grupos terminales del polímero y evitar su degradación. Filtrar el polímero y lavarlo con 50 mL de etanol.

5. Secar el polímero en estufa al vacío y luego determinar la cantidad obtenida.

## Preguntas integradoras

a) Polimerización aniónica: síntesis de poliestireno sindiotáctico.

¿Qué se entiende por reacción de adición? Indique un ejemplo que no involucre sustancias macromoleculares.

b) Polimerización catiónica: síntesis de poli(1,3,5-trioxano)

¿Qué se entiende por ácido de Lewis? Fundamente brevemente.

¿Esperaría Ud. alguna diferencia entre poliestireno sintetizado vía aniónica y poliestireno vía radical?

Para la polimerización aniónica: mediante viscosimetría se determina el peso molecular de ambas fracciones. A través de GPC se hace un estudio de la distribución de la masa molecular .



## Informe final:

Debe contener:

- Introducción
- Objetivos
- Procedimiento
- Resultados y Discusión
- Conclusiones
- Preguntas integradoras
- Bibliografía o linkografía

## Referencias

Areizaga, J., Cortázar, M., Elorza, J., & Iruin, J. (2002). Polímeros. Madrid: Síntesis.



# PREPARACIÓN DE CARBOXIMETILCELULOSA

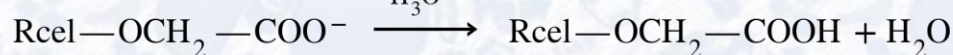
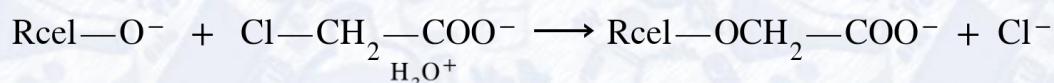
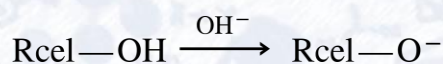
## Introducción

Considerando su origen, como criterio de clasificación, existen tres tipos de polímeros:

- Polímeros naturales o biopolímeros: aquellos que se encuentran en la naturaleza, provenientes directamente del reino vegetal o animal. Tal el caso de proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos y cauchos naturales,
- Polímeros artificiales: conocidos también como semisintéticos: aquello que se obtienen por modificación química de polímeros naturales, como nitrocelulosa, caucho vulcanizado y carboximetilcelulosa.
- Polímeros sintéticos: aquellos que se obtienen por medio de procesos de polimerización controlados por el ser humano a partir de monómeros específicos como, por ejemplo, polietileno, poliestireno, PVC, *nylons* y poliésteres.

Una de las áreas, as desarrolladas de la química macromolecular en las ultimas décadas es el uso de los polímeros como reactivos para su modificación, de modo que resulten útiles para nuevas aplicaciones. Así, se han preparado polímeros que actúan, por ejemplo, resinas intercambiadoras de iones, agentes quelantes, catalizadores y portadores de grupos o moléculas con actividad fisiológica. La vulcanización del caucho, que lo convierte en un elastómero o la síntesis de poli(alcohol vinílico) por hidrólisis de poli(acetato de vinilo) son dos buenos ejemplo de este tipo de transformaciones. Cuando el material de partida es un polímero natural, el producto obtenido es, como se dijo, un polímero artificial, como la carboximetilcelulosa.

Quando se utiliza celulosa (Rcel-OH)\* como biopolímero de partida, que se trata con una base para promover la ionización de los grupos hidroxilos, se favorece las reacciones de sustitución del polímero con agentes eterificantes, como es el caso del ácido monocloacético. El medio alcalino provisto por la base utilizada permite la obtención del producto en su forma iónica y la forma neutra final de carboximetilcelulosa puede ser obtenida por acidificación del medio. Esta secuencia de procesos se puede representar por la siguiente serie de ecuaciones químicas:



\*(Rcel-OH)=abreviación de celulosa destacando grupo hidroxilo



En la Figura 1, se muestra la fórmula estructural de la carboximetilcelulosa como polímero obtenido de la caboximetilación parcial de la celulosa.

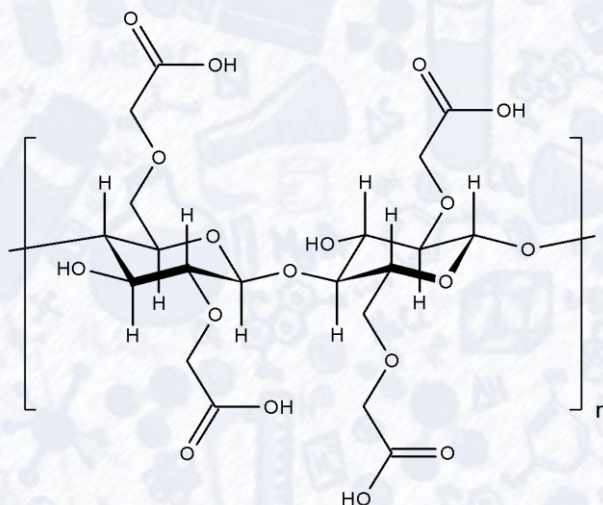


Figura 1. Fórmula estructural de carboximetilcelulosa

Entre los éteres de celulosa, la carboximetilcelulosa es uno de los que presenta mayor cantidad de aplicaciones industriales. La alta viscosidad que produce en soluciones, aun a bajas concentraciones, y su excelente comportamiento como coloide protector, han extendido su uso en diferentes sectores productivos, tales como alimentos (como espesante y estabilizante), medicina (como geles y soluciones lubricantes y protectoras), industria farmacéutica y cosmética (para el recubrimiento de tabletas y como espesante y estabilizador de cremas y ungüentos), construcción (como agente estabilizante en preparaciones de cemento y otros materiales), industria papelera (para el recubrimiento de papeles y cartones), pinturas y adhesivos (como agente espesante y dispersante de aditivos) y agricultura (como dispersante de pesticidas).



## Objetivo

- Preparar carboximetilcelulosa a partir de celulosa microcristalina.

## Reactivos

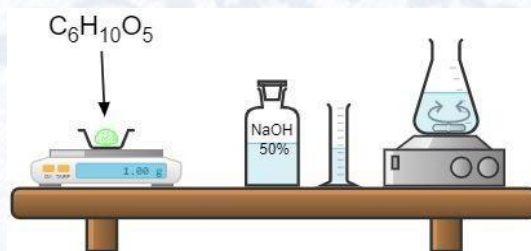
- Celulosa microcristalina  $[-(C_6H_{10}O_5)_n]$  (s)
- Ácido etan-2-cloroico (ácido cloroacético,  $C_2H_3O_2Cl$ , s)
- Disolución de Hidróxido de Sodio (NaOH, *ac*) 50 % m/m
- Disoluciones de ácido etan-1-oico (ácido acético) al 99% y al 12% v/v, ( $CH_3COOH$ , *l*)
- Etan-1-ol (etanol) técnico, ( $CH_3CH_2OH$ , *l*)

## Materiales

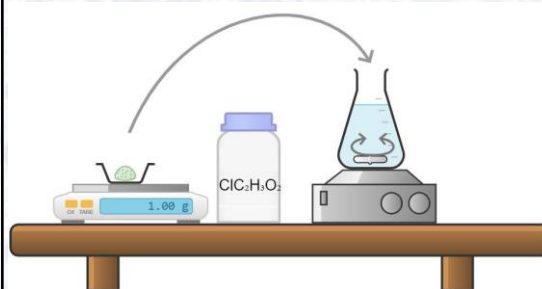
- Matraz Erlenmeyer de 100 mL
- Vaso de precipitado de 400 mL
- Agitador magnético
- Barra magnética
- Frita de vidrio de porosidad 1
- Matraz Kitazato de 1000 mL
- Bomba de vacío
- Cristalizador
- Probeta 100 mL
- Papel pH
- Bagaeta
- Soporte Universal, nuez, pinza
- Balanza analítica
- Espátula
- Pesafiltro
- Estufa

## Procedimiento experimental

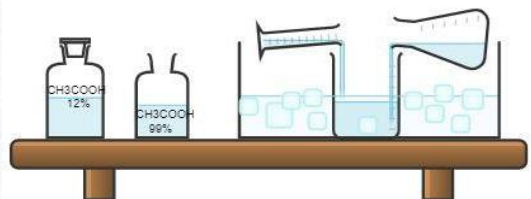
1. En el matraz Erlenmeyer de 100 mL, agregar 1 g de celulosa sobre 60 mL de disolución de hidróxido de sodio al 50 % m/m. La mezcla se mantiene en agitación (la disolución se pone turbia) hasta la disolución completa por 1 hora.



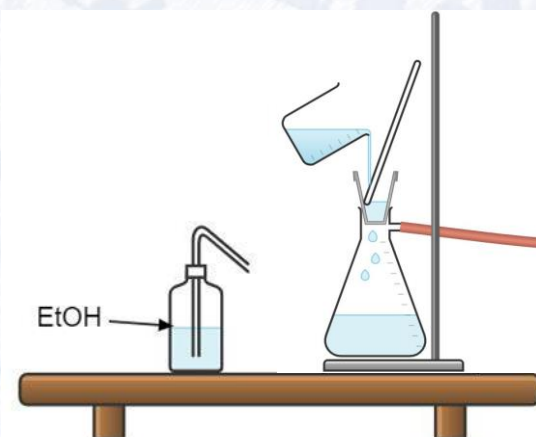
2. Agregar, cuidadosamente, 1 g de ácido cloroacético. Agitar la mezcla por 1 hora.



3. Verter esta mezcla en vaso de precipitado de 400 mL que se encuentra en un baño de agua-hielo y estabilizar mediante la adición de 100 mL ácido acético diluido 12% v/v\*. Agregar 50 mL ácido acético 99% v/v para llegar a pH=5.



4. Pesar el filtro con frita y armar el sistema de vacío. Verter la mezcla de reacción con el precipitado formado y filtrar al vacío, lavar el precipitado con etanol y secar en estufa a 30°C por 2 días.



5. Medir la masa de rendimiento.



6. Caracterizar mediante espectroscopia infrarroja y comparar con IR de celulosa.

### ADVERTENCIA

**USAR LENTES Y GUANTES PROTECTORES DEBIDO A QUE EL ÁCIDO ES CORROSIVO.**

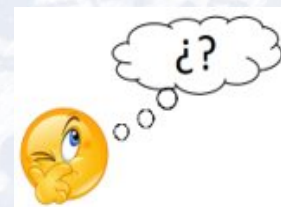
\*SE PUEDE FORMAR UNA SOLUCIÓN MUY VISCOSA. POR ELLO AL AGREGAR EL ÁCIDO ACÉTICO, DEBE SER LENTO HASTA LOGRAR LA PRECIPITACIÓN .

### Preguntas integradoras

Mencione cinco ejemplos de polímeros artificiales diferentes a carboximetilcelulosa. Indique una aplicación en cada caso.

¿Cómo determinaría el éxito de la reacción?

¿Es posible cuantificar el grado de sustitución?, ¿Cómo lo haría?



## Informe final

Debe contener:

- Introducción
- Objetivos
- Procedimiento
- Resultados y Discusión
- Conclusiones
- Preguntas integradoras
- Bibliografía o linkografía

## Referencias

1. Gamboni, J., Sánchez, J., Slavutsky, A., Bertuzzi, M.(2013). Optimización del proceso de carboximetilación de celulosa proveniente de bagazo de caña de azúcar. En Asociación Argentina de Ingenieros Químicos (Institución organizadora), VII Congreso Argentino de Ingeniería Química CAIQ 2013. Congreso llevado a cabo en Santa Fe, Argentina.
2. Juárez, J., Ramírez Rivera, E., Ramírez Figueroa E., Ramón L., & Rodríguez J. (2011) Aplicación y comparación de pretratamientos totalmente libres de cloro en residuos de piña (*Ananas comosus*) y zapote mamey (*Pouteria sapota*) para la obtención de carboximetilcelulosa. *Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos* 2 pp.108-126 .



## DETERMINACIÓN DE LA MASA MOLAR MEDIANTE VISCOSIMETRÍA

### Introducción

Debido a su elevado tamaño molecular, la solubilización de un polímero en un determinado solvente provoca un aumento significativo de la viscosidad, incluso en muy bajas concentraciones. La viscosidad es una magnitud que mide los fenómenos friccionales existentes entre las moléculas de un líquido o, en otras palabras, una medida de la resistencia que las moléculas de un líquido oponen a ser desplazadas unas sobre otras cuando una determinada fuerza provoca una deformación en el líquido.

Las viscosidades de las disoluciones diluidas de polímeros a cierta temperatura se pueden medir adecuadamente mediante viscosímetros capilares en condiciones termostatazadas, como el viscosímetro de dilución de Ostwald, mostrado en la Figura 1. La medida consiste en determinar el tiempo necesario para que cierta cantidad de líquido o disolución pase por un delgado capilar bajo la presión de su propio peso. En ese capilar, las moléculas cercanas a la pared viajan a velocidad inferior a las que van por el centro. Esa diferencia de velocidad crea fricción entre ellas, lo que hace que el tránsito por el capilar sea más o menos dificultoso dependiendo de la viscosidad del fluido. Si la disolución contiene moléculas de gran tamaño, como es el caso de las disoluciones de polímeros, esas moléculas experimentan interferencias significativas al flujo e incrementan en gran medida la viscosidad.



*Figura 1. Viscosímetro de dilución de Ostwald*

A partir de los tiempos de caída ( $t$ ), la viscosidad medida ( $\eta$ ) en un cierto viscosímetro puede escribirse como:

$$\eta = A \rho t - B \rho l t^2 \quad (1)$$

donde  $\rho$  es la densidad del disolvente (o de la disolución) y A y B son constantes relacionadas con la propia estructura del viscosímetro y que se deben calibrar previamente con ayuda de un líquido de viscosidad bien conocida. Si el capilar es suficientemente delgado para una determinada viscosidad, el tiempo puede ser lo suficientemente largo como para que el segundo sumando de la ecuación 1 pueda despreciarse y la viscosidad pueda calcularse como:

$$\eta = A \rho t \quad (2)$$

Se tiene, entonces, para dos mediciones diferentes, 1 y 2, para el mismo par polímero-solvente, lo siguiente:

$$\eta_1 = A \rho_1 t_1 \quad \text{y} \quad \eta_2 = A \rho_2 t_2$$

Por lo tanto:

$$\eta_1/\eta_2 = (\rho_1 t_1)/(\rho_2 t_2) \quad (3)$$

De la ecuación 3 se desprende que, al conocer una viscosidad, se puede determinar la otra. En particular, si se trabaja con soluciones diluidas,  $\rho_1 = \rho_2$ . Entonces:

$$\eta_1/\eta_2 = (t_1)/(t_2) \quad (4)$$

Si la medición 1 corresponde a una disolución y la 2 a un disolvente puro, la ec. 4 se convierte en:

$$\eta/\eta_0 = t/t_0 \quad (5)$$

donde  $\eta/\eta_0$  es la *viscosidad relativa* ( $\eta_{rel}$ ) de la disolución con respecto al disolvente.



Además de  $\eta_{rel}$ , se definen:

Viscosidad específica ( $\eta_{sp}$ ):

$$\eta_{sp} = (t - t_0)/t_0 = \eta_{rel} - 1 \quad (6)$$

Viscosidad reducida ( $\eta_{red}$ ):

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/C \quad (7)$$

donde  $C$  es la concentración de la solución.

A partir de los parámetros de viscosidad definidos por las ecs. 5, 6 y 7, Huggins y Kraemer propusieron las siguientes expresiones empíricas para la determinación de la *viscosidad intrínseca* ( $[\eta]$ ):

Huggins: 
$$\eta_{red} = [\eta] + k_H[\eta]^2C \quad (8)$$

Kraemer: 
$$(\ln \eta_{rel})/C = [\eta] - k_K[\eta]^2C \quad (9)$$

representando  $\eta_{red}$  y  $(\ln \eta_{rel})/C$  en el eje de las ordenadas según Huggins y Kraemer, respectivamente, frente a  $C$  en el eje de las abscisas.  $k_H$  y  $k_K$  son las constantes de Huggins y Kraemer, respectivamente. En ambos casos se obtiene  $[\eta]$  por extrapolación a dilución infinita.

La dependencia de la viscosidad intrínseca del peso molecular ( $M$ ) del polímero disuelto, se puede expresar según la ecuación empírica propuesta por Mark y Houwink:

$$[\eta] = KM^a \quad (10)$$

donde  $K$  y  $a$  son constantes que dependen del solvente, de la temperatura y del tipo de macromolécula.

## Objetivo General

Analizar una muestra polimérica por viscosimetría

## Objetivos específicos

1. Aprender a utilizar un viscosímetro de Ostwald.
2. Determinar la masa molar del poliestireno.

## Reactivos

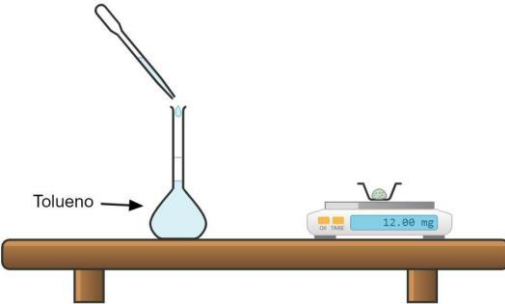
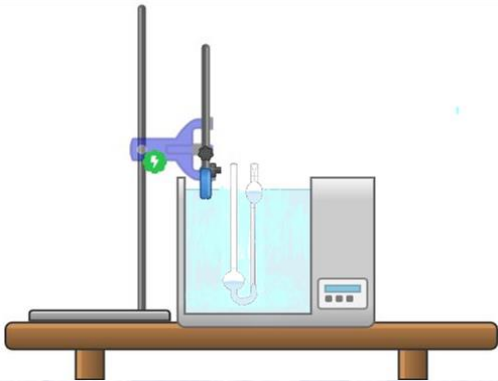

- Poliestireno [  $-(C_6H_6)_n-$  (s)]
- Tolueno ( $C_7H_8$ , l)
- Propan-2-ona (acetona,  $C_3H_6O$ , l)

## Materiales

- Viscosímetro de Ostwald
- Pipeta parcial de 5 mL
- Propipeta
- Matraces aforados de 5 mL
- Pipeta Pasteur
- Baño termostático a 20°C
- Cronómetro
- Embudo con fritas
- Espátula
- Balanza analítica
- Secador de pelo
- Trampa de vacío



## Procedimiento experimental

<p>1. Pesar 4 cantidades de polímero (poliestireno) de alrededor de 8,12,16 y 20 mg. Colocar en un matraz aforado de 5 mL, agregar aproximadamente 4 mL de solvente (tolueno) y agitar para homogenizar la disolución. Llevar a aforo usando la pipeta Pasteur. Colocar la solución en el viscosímetro (Fig.1) limpio y seco, por medio de un embudo con frita. Sumergir el viscosímetro para termostatar las soluciones. La primera medición del tiempo de escurriemiento (<math>t_0</math>), debe hacerse con el solvente puro, en este caso, tolueno.</p>	
<p>2. Determinar el tiempo de escurrimiento (o fluido) de la solución polimérica de la siguiente manera: succionar la solución pasando el nivel máximo del viscosímetro y medir el tiempo desde que el líquido pasa por el aforo A hasta que pasa por el aforo B (ver Fig. 1). Efectuar 4 mediciones para cada concentración, las que no deben diferenciarse en más de 0,2 segundos, obteniéndose un valor promedio de tiempo de fluido para ellas.</p>	
<p>3. Eliminar el disolvente del viscosímetro en residuos inflamables. Lavar con tolueno primeramente y luego eliminar. A continuación lavar con acetona. Sacar haciendo vacío y usando el secador de pelo. Una vez seco, se puede usar nuevamente. Proceder de igual manera con las soluciones restantes.</p>	

## Preguntas integradoras

¿Qué es la reometría?

¿Se puede determinar la viscosidad de una muestra polimérica por reometría? ¿Cómo?



## Informe final:

Debe contener:

- Introducción
- Objetivos
- Procedimiento
- Resultados y Discusión
- Conclusiones
- Preguntas integradoras
- Bibliografía o linkografía

## Referencia

Areizaga, J., Cortázar, M., Elorza, J., & Iruin, J. (2002). Polímeros. Madrid: Síntesis.



# CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN POR TAMAÑO

## Introducción

De entre los varios tipos básicos de cromatografía que existen, la fase móvil puede ser un líquido. A menudo, estos tipos se clasifican de acuerdo con el mecanismo de separación o el tipo de fase estacionaria. Entre estos tipos están: 1) cromatografía de reparto, 2) cromatografía de adsorción o cromatografía líquido-sólido, 3) cromatografía de intercambio de iones o cromatografía iónica, 4) cromatografía de exclusión por tamaño, 5) cromatografía por afinidad y 6) cromatografía quirral.

La cromatografía de exclusión por tamaño (SEC; *Size Exclusion Chromatography*), conocida también como cromatografía de gel o de permeación en gel (GPC), es una técnica muy valiosa que se aplica en particular a especies de elevada masa molar. Los rellenos para la SEC son pequeñas partículas de sílice o de polímeros que contienen una red de poros uniforme en los que pueden difundir las moléculas del soluto y del solvente. Las moléculas quedan atrapadas en los poros y son eliminadas del flujo de la fase móvil. El tiempo de residencia medio en los poros depende del tamaño efectivo de las moléculas del analito en el solvente. Las que son más grandes que el tamaño medio de los poros del relleno, son excluidas y, por consiguiente, no son retenidas; tales especies son las primeras en ser eluidas. Las moléculas cuyos diámetros son significativamente menores que los poros, pueden penetrar a través de ellos y así pasan mucho tiempo retenidas; éstas son las últimas en ser eluidas. Entre estos dos extremos están las moléculas de tamaño intermedio cuya penetración media en los poros depende de su diámetro. Dentro de este grupo tiene lugar la separación, que está directamente relacionada con las dimensiones de la molécula y, en cierto modo, con la forma molecular.

Las separaciones por exclusión por tamaño difieren de otros procedimientos cromatográficos en que no hay una interacción química o física entre los analitos y la fase estacionaria. De hecho, se procura evitar este tipo de interacciones dado que originan una baja efectividad de la columna. Además, a diferencia de otros tipos de cromatografía, hay un límite superior para el tiempo de retención, ya que ningún analito es retenido más que aquél que atraviesa por completo la fase estacionaria.



En cromatografía de exclusión por tamaño hay dos tipos de relleno: partículas poliméricas y de sílice; en ambos casos los diámetros oscilan entre 5 y 10  $\mu\text{m}$ . Las partículas de sílice tienen la ventaja de poseer gran rigidez, lo que facilita el relleno y permite la aplicación de presiones más elevadas, mayor estabilidad, lo cual favorece el uso de una gran variedad de solventes, incluyendo el agua, un equilibrio más rápido al cambiar el solvente y una buena estabilidad a elevadas temperaturas. Los inconvenientes de las partículas de sílice son su tendencia a retener solutos por adsorción y su capacidad para catalizar la degradación de las moléculas de soluto. En lo referente a rellenos poliméricos, la SEC, en sus inicios, se llevó a cabo utilizando mayoritariamente polímeros entrecruzados de estireno y divinilbenceno. El tamaño del poro de estos polímeros se controla por el grado de entrecruzamiento entre las cadenas macromoleculares y, por tanto, por la cantidad relativa de divinilbenceno presente durante su manufactura. Los geles de estireno-divinilbenceno son hidrófobos y, de este modo, sólo pueden utilizarse con fases móviles no acuosas. No obstante, existen geles hidrofílicos, que permiten usar solventes acuosos para la separación de moléculas grandes y solubles en agua como los polisacáridos. Por lo general, estos geles hidrofílicos son estirenos sulfonados o poliacrilamidas, o polisacáridos como el dextrano y la agarosa.

Una de las aplicaciones de la cromatografía de exclusión por tamaño es la separación de las moléculas de elevada masa molar de productos naturales de las especies de baja masa molar y de las sales. Por ejemplo, un gel con un límite de exclusión de varios miles puede separar proteínas de aminoácidos y de péptidos de baja masa molar. Otra importante aplicación es en la determinación rápida de las masas molares, o en la distribución de masas molares en los grandes polímeros o en los productos naturales. La clave de tales determinaciones es una calibración exacta de la masa molar. Dicha calibración se puede conseguir mediante patrones de masa molar conocida o por medio del método de calibración universal.

Entre las ventajas más importantes de los procedimientos de exclusión por tamaño están: 1) tiempos de separación cortos y muy bien definidos, 2) bandas estrechas, las cuales ocasionan buena sensibilidad, 3) no hay pérdida de muestra porque los solutos no interactúan con la fase estacionaria y 4) no se desactiva la columna por la interacción del soluto con el relleno. Las desventajas son: 1) sólo una cantidad limitada de bandas se pueden acomodar porque la escala de tiempo del cromatograma es corta y 2) inaplicabilidad con muestras de dimensiones similares, como los isómeros. En general, se requiere una diferencia de 10 % en las masas molares para conseguir una resolución razonable.



## Objetivos

### Objetivos generales

1. Realizar un análisis por cromatografía de exclusión por tamaño de diferentes muestras poliméricas.
2. Observar el efecto del tamaño macromolecular(masa molar) sobre la elución de las muestras

### Objetivos específicos

1. Analizar un poliestireno sintetizado por polimerización vía radicales libres.
2. Analizar un poliestireno sintetizado por polimerización aniónica
3. Analizar la dispersidad de los polímeros.

## Reactivos

- Poliestireno radicalario
- Poliestireno aniónico

## Materiales e instrumentos

- Cromatógrafo líquido Perkin Elmer Serie 200 (Fig. 1), cuyas principales partes son: sistema desgasificador, bomba isocrática, horno, detector de índice de refracción e interfase
- Oxolano (Tetrahidrofurano, THF) grado HPLC para fase móvil
- Columna PLGEL de 30 cm y de 7,5 mm de diámetro interior como fase estacionaria
- Estándares de poliestireno entre 300 y 2 150 000 g/mol para calibración
- Jeringa de HPLC punta roma
- Filtros jeringa de teflón de poro de 0,45 mm y 2,5 cm de diámetro



*Figura 1. Cromatógrafo líquido Perkin Elmer Serie 200*



## Procedimiento experimental

1. Desgasificar el solvente dejándolo por 15 minutos en ultrasonido.
2. Preparar las soluciones muestra, pesando 50 mg de polímero y aforando hasta 5 mL de solución (el solvente debe ser el mismo que el de la fase móvil). Agitar hasta disolver completamente.
3. Filtrar las soluciones con los filtros de teflón (el filtrado obtenido será la muestra que se inyectará cuando el cromatógrafo esté preparado).
4. Realizar una purga de la bomba con el objetivo de eliminar burbujas de aire que puedan quedar atrapadas entre el buzo que succiona el solvente y el sistema de bombeo que lo impulsa al inyector. Para esto, girar la perilla donde está el succionador de la bomba en sentido antihorario.
5. Succionar alrededor de 50 mL de solvente para asegurar la eliminación de toda burbuja de aire. Posteriormente, detener la bomba, girar la perilla en sentido horario y establecer la temperatura de trabajo en el *software*.
6. Aumentar gradualmente el flujo de solvente alrededor de 0,1 mL cada 1 o 2 minutos hasta llegar al flujo de trabajo de 0,6 mL/min (esta estabilización demora entre tres y cuatro horas).
7. Una vez logrado el flujo de trabajo, verificar que la temperatura se haya estabilizado. De ser así, proceder a la inyección. Para esto, cebar dos veces el *loop* de 20 mL con 100 mL de muestra, para lo cual el inyector debe estar en posición de llenado. Realizar una tercera inyección de 100 mL de forma análoga, en posición de llenado, sin sacar la jeringa y girando el *loop* a posición de lectura. Esperar unos segundos y regresar el *loop* a la posición de llenado. Solo entonces retirar la jeringa del inyector (esto corresponde al inicio del análisis cromatográfico).
8. El cromatograma obtenido será utilizado por el software interno del cromatógrafo, que ocupa una curva de calibración obtenida bajo las mismas condiciones de análisis de las muestras y que permite determinar el masa molar promedio en peso ( $\bar{M}_w$ ) el masa molar promedio en número ( $\bar{M}_n$ ) y la polodispersidad ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) de los polímeros analizados.

### Preguntas integradoras

1. ¿Qué otros tipos de procedimientos cromatográficos existen? Indique brevemente el fundamento básico de dos de ellos.
2. En el campo del análisis cromatográfico existen distintos tipos de técnicas. ¿Por qué se privilegia el uso de SEC en muestras poliméricas?



### Informe final:

Debe contener:

- Introducción
- Objetivos (si corresponde)
- Procedimiento
- Resultados y Discusión
- Conclusiones
- Preguntas integradoras
- Bibliografía o linkografía

### Referencia

1. Skoog, D., Holler, F., & Crouch, S. (2008). Principios de análisis instrumental. México D. F.: Cengage Learning Editores.



## ANÁLISIS TÉRMICO DE POLÍMEROS

### Introducción

Las técnicas de análisis térmico son aquellas en las cuales una propiedad física de una sustancia o sus productos de reacción se mide en función de la temperatura. Por lo general, la sustancia se somete a un programa de temperatura controlada durante el análisis. Los métodos térmicos difieren en las propiedades que se miden y en los programas de temperatura aplicados e incluyen, entre otros, el Análisis Termogravimétrico (TGA), la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), el Análisis Térmico Diferencial (DTA), el Análisis Termomecánico (TMA), el Análisis Dinamomecánico (DMA) y la Termodiffractometría (TDX). Estos métodos se utilizan ampliamente tanto en control de calidad como en investigación sobre polímeros, preparaciones farmacéuticas, arcillas, minerales, metales y aleaciones.

En el Análisis Termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta su temperatura (por lo general, en forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función de la temperatura o del tiempo, se denomina curva o perfil de descomposición térmica (Fig. 1).

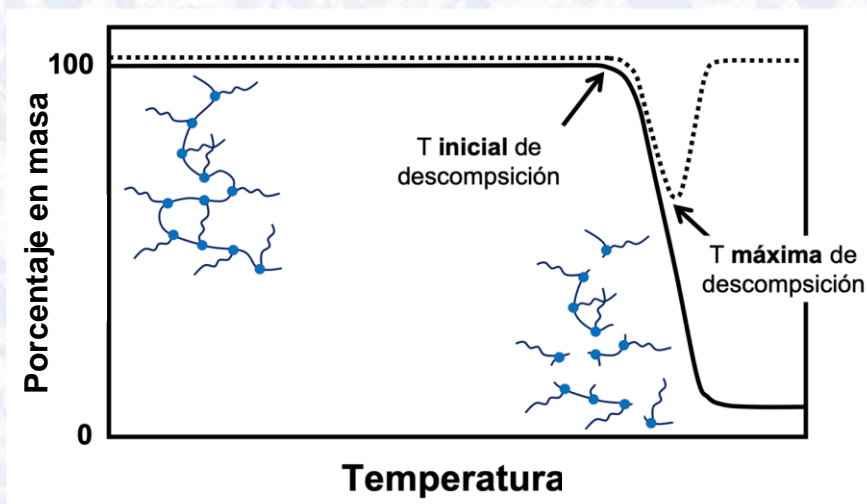


Figura 1. Curva de descomposición térmica. La línea continua muestra el comportamiento del porcentaje en masa de un polímero a medida que aumenta la temperatura. La línea discontinua es la primera derivada de la curva anterior. Se pueden apreciar la temperatura inicial de descomposición y la temperatura máxima de descomposición.



Los instrumentos comerciales modernos utilizados en termogravimetría constan fundamentalmente de 1) una microbalanza sensible, también llamada termobalanza, 2) un horno, 3) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte o, algunas veces, reactiva y 4) un sistema informático para el control del instrumento y la adquisición y el proceso de los datos (Fig. 2). Además, existe la opción común de añadir un sistema para sustituir el gas de purga en aquellos casos en los que este gas se tiene que cambiar durante el experimento. Usualmente, los analizadores termogravimétricos funcionan acoplados a instrumentos que permitan la identificación de los gases liberados, por ejemplo, a un espectrofotómetro infrarrojo y espectrómetro de masa, entre otros.

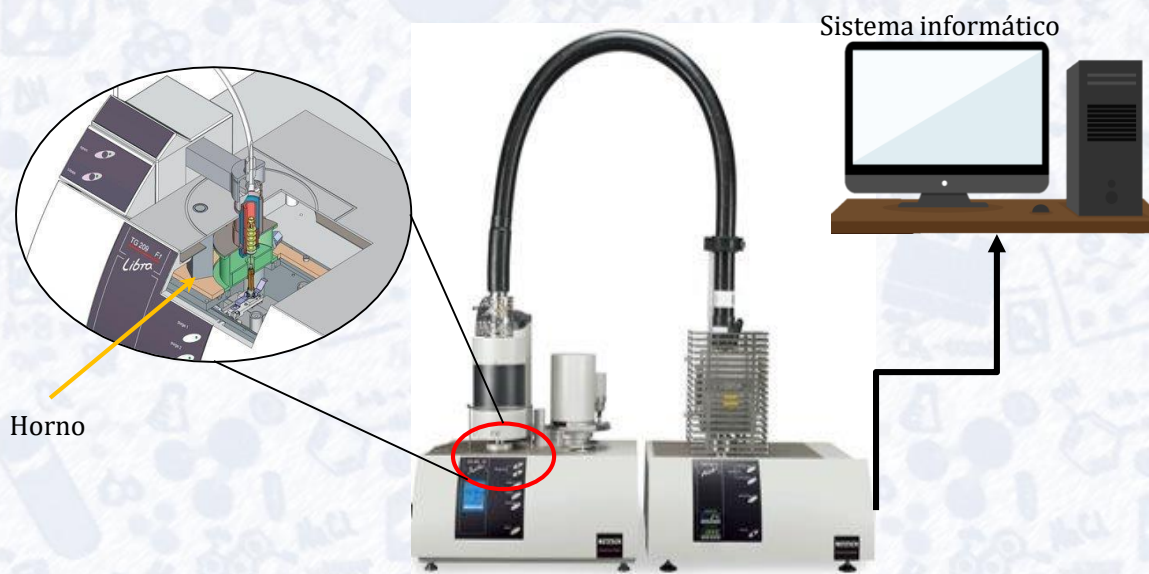


Figura 2. Analizador termogravimétrico acoplado a un espectrómetro de masas.

Puesto que el análisis termogravimétrico registra las variaciones de masa con la temperatura, la información que proporciona es cuantitativa, pero limitada a las reacciones de descomposición y de oxidación, y a procesos como vaporización, sublimación y desorción. Entre las aplicaciones más importantes del análisis termogravimétrico están el análisis de descomposición y los perfiles de descomposición de sistemas con múltiples componentes. En los estudios sobre polímeros, las curvas termogravimétricas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversos materiales macromoleculares. Además, los patrones de descomposición son característicos de cada tipo de polímeros y, en algunos casos, pueden utilizarse con fines de identificación.



Adicionalmente, los resultados obtenidos por TGA suelen representarse como curvas DTGA de descomposición térmica, que corresponden a la primera derivada de la curva de descomposición convencional con respecto al tiempo o a la temperatura, esto es, la velocidad de pérdida o de ganancia de masa (Fig. 1, línea discontinua). Este tipo de curvas proporciona información que normalmente no es detectable en una curva de descomposición ordinaria; permite conocer con exactitud las temperaturas iniciales y finales de los diferentes procesos, identificar procesos solapados y determinar la temperatura de máxima velocidad del proceso en estudio.

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), por su parte, es uno de los métodos más utilizados para medir propiedades térmicas en polímeros, que presenta como ventajas la rapidez en la medida y la pequeña cantidad de muestra necesaria (del orden de unos pocos miligramos).

En el método DSC, una pequeña cantidad de muestra problema es encerrada en una cápsula, normalmente de aluminio, y colocada en un pequeño crisol metálico. En otro crisol metálico se coloca otra cápsula (que se toma como referencia) del mismo material empleado para encerrar la muestra problema. Esta cápsula, habitualmente está vacía o llena de un material inerte, que no sufre ninguna transición térmica en el intervalo de temperaturas de interés para realizar el análisis. Los crisoles de la muestra y la referencia son calentados individualmente y la temperatura de ambos es también registrada de manera individual (Fig. 3).

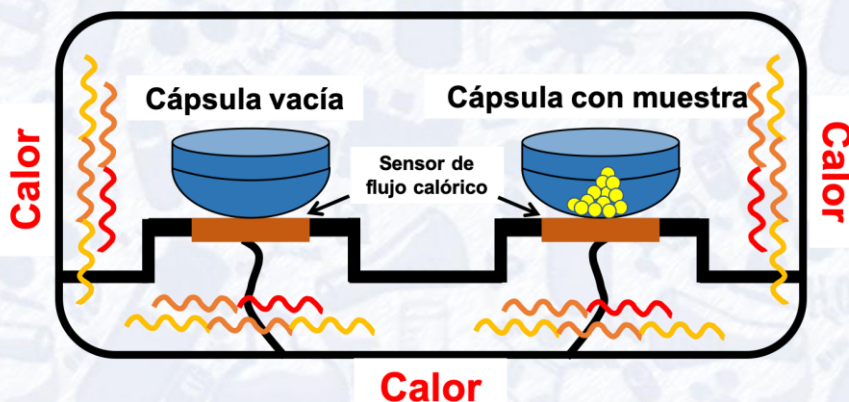


Figura 3. Representación de un horno de DSC. El calor es uniforme para ambas placas. Cada una tiene debajo un sensor de flujo calórico, con lo cual se puede comparar el calor que absorbe la muestra versus el que absorbe la cápsula vacía.



La muestra problema y la referencia son mantenidas a la misma temperatura, mediante un ajuste de la potencia calorífica, mientras ambas son calentadas o enfriadas a una velocidad constante. En cada momento se registra una señal proporcional a la diferencia entre la potencia calorífica suministrada a la muestra y a la referencia. A partir de esta señal y de la velocidad de calentamiento, puede calcularse la capacidad calórica de la muestra,  $C_p$ , después de los correspondientes calibrados del instrumento.

Como representación gráfica del flujo de calor suministrado frente a la temperatura, se obtiene un termograma DSC (Fig. 4).

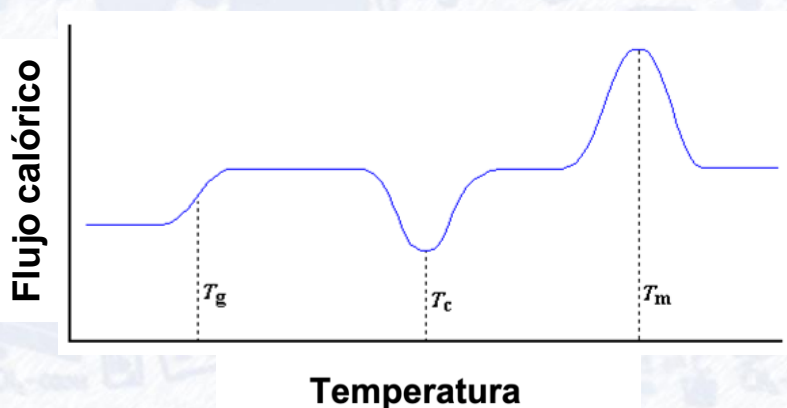


Figura 4. Esquema de termograma DSC para un polímero cristalino. Se aprecian la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) y la temperatura de fusión ( $T_m$ ).

En un termograma tipo de un polímero cristalino, se observa que cuando se alcanza la región de temperaturas correspondiente a la transición vítrea, se requiere un incremento en el flujo de calor de la muestra para compensar el cambio brusco en la capacidad calórica sufrido por la muestra y mantener así muestra y referencia a la misma temperatura. El cambio de nivel en el termograma es proporcional a la diferencia en la capacidad calórica ( $\Delta C_p$ ) de la muestra antes y después de la transición vítrea. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) puede tomarse como la temperatura en la cual tiene lugar la mitad del cambio de la capacidad calórica. Tras pasar la transición vítrea, el polímero adquiere movilidad y cristaliza desprendiendo calor. Por tanto, en esta región de temperaturas, el flujo de calor que se envía a la muestra debe ser menor que el flujo de calor que se envía a la referencia, a fin de mantener ambas a la misma temperatura.



La diferencia entre los dos flujos de calor a lo largo del tiempo que dura el evento térmico produce un *peak*, cuya área es proporcional a la entalpía de cristalización (Fig. 4, valle en la curva). A temperaturas más altas ocurre la fusión, que es un proceso endotérmico. Por tanto, el flujo de calor hacia la muestra es más alto que hacía la referencia y se obtiene un *peak* en sentido opuesto al anterior (Fig. 4, cúspide en la curva). El área bajo dicha señal es proporcional a la entalpía de fusión.

La DSC tiene muchas aplicaciones para determinar las características de los materiales. Entre las aplicaciones cuantitativas se encuentran la determinación de los calores de fusión y del grado de cristalización de materiales cristalinos. Las temperaturas de transición vítrea y los puntos de fusión permiten la clasificación cualitativa de materiales. Asimismo, los puntos de fusión son muy útiles para establecer la pureza de varias preparaciones. Así, la calorimetría diferencial se utiliza frecuentemente en el control de calidad de diferentes materiales.

## Objetivos

- Determinar propiedades térmicas de polímeros.
- Analizar el efecto de la naturaleza cristalina o amorfa de la muestra sobre su comportamiento térmico.

## Equipos y materiales

- Analizador termogravimétrico Netzsch, Iris TGA 209 (Fig 5a)
- Calorímetro diferencial de barrido Netzsch, Phoenix DSC 201 (Fig. 5b).
- Cápsulas de aluminio para polímeros orgánicos (Fig. 6).
- Prensa manual de baja presión (Fig. 7).
- Espátula
- Balanza semianalítica



Figura 5. a) Calorímetro diferencial de barrido, b) Analizador termogravimétrico.



Figura 6. Cápsula de aluminio para muestras poliméricas.



Figura 7. Prensa manual de baja presión.

## Polímeros

- Polietileno de alta densidad (HDPE)
- Polietileno de baja densidad (LDPE)
- Poliestireno de alto impacto (HIPS)



## Procedimiento experimental

### I. Análisis termogravimétrico:

1. Pesar dentro de la cápsula de aluminio entre 5 y 10 mg de polímero y registrar la masa obtenida en el software.
2. Colocar la cápsula abierta que contiene la muestra lo más centrada posible en la termobalanza.
3. Cerrar el horno presionando el botón *up* al mismo tiempo que el botón de seguridad del equipo.
4. Someter la muestra a un programa controlado de temperatura, desde 30 °C hasta 550 °C, a una velocidad de 20 grados por minuto, en atmósfera de nitrógeno.
5. Verificar los datos de velocidad de calentamiento y de la rampa de temperatura.
6. Dar inicio al análisis por medio del software de control.

### II. Calorimetría diferencial de barrido:

1. Pesar alrededor de 5 mg de polímero dentro de una cápsula de aluminio con tapa y registrar la masa obtenida en el software.
2. Con la prensa, sellar la cápsula que contiene la muestra.
3. Colocar, en el horno del calorímetro, la cápsula sellada dentro de la celda que corresponde a la muestra.
4. Someter la muestra a un programa controlado de temperatura, desde 30 °C hasta 250 °C, a una velocidad de 20 grados por minuto en atmósfera de nitrógeno. El programa de temperatura incluye tres rampas: calentamiento-enfriamiento-calentamiento.
5. Verificar en el software los parámetros de las rampas de calentamiento-enfriamiento-calentamiento y la masa del polímero.
6. Cerrar el horno con las dos tapas.
7. Dar inicio al análisis por medio del software de control.

## Pregunta integradora

Suponga que usted es un investigador(a) que ha sintetizado un nuevo polímero, ¿Qué otros análisis, además del análisis calorimétrico, realizaría para hacer una caracterización completa del nuevo material?



## Informe final

Debe contener:

- Introducción
- Objetivos
- Procedimiento
- Resultados y Discusión
  - Determinar por TGA la temperatura inicial de descomposición del polímero, su masa residual y la temperatura de descomposición máxima.
  - Determinar por DSC las temperaturas de fusión y de cristalización, los calores de fusión y de cristalización y la temperatura de transición vítrea según corresponda.
- Pregunta integradora
- Conclusiones
- Bibliografía o linkografía

## Referencias

1. Areizaga, J., Cortázar, M., Elorza, J., & Iruin, J. (2002). Polímeros. Madrid: Síntesis.
2. Skoog, D., Holler, F., & Crouch, S. (2008). Principios de análisis instrumental. México D. F.: Cengage Learning Editores.



# PROPIEDADES MECÁNICAS DE POLÍMEROS

## Introducción

En el campo de la caracterización de polímeros se dispone de diversos tipos de métodos de uso frecuente que incluyen el análisis químico, la determinación de masas molares y el estudio del comportamiento térmico y mecánico, que pueden proporcionar valiosa información sobre un determinado material que vaya a ser transformado en una planta de procesado en cualquiera de los objetos útiles que los polímeros pueden proporcionar con un amplio espectro de aplicaciones.

En una primera etapa es importante conocer el comportamiento térmico de los materiales para determinar, por ejemplo, la temperatura de procesado y la de posterior uso. Posteriormente, resulta de mucho interés práctico el conocimiento de las propiedades mecánicas que permiten evaluar la aplicación más adecuada para cada material polimérico disponible. En la fabricación de materias primas poliméricas se llevan a cabo diferentes tipos de ensayos mecánicos para describir sus productos en las correspondientes fichas técnicas, que establecen y aseguran la calidad y la homogeneidad de su producción. En el proceso de conversión de esta materia prima en objetos útiles, se llevan a cabo ensayos normalizados para medir factores que afectan a su manipulación y procesabilidad, lo que permite seleccionar el material más adecuado para el producto final deseado.

Las propiedades mecánicas de los polímeros, por tanto, son fundamentales al momento de definir sus posteriores usos. Propiedades como la rigidez, dureza, fragilidad, tenacidad, fluencia, etc., le proporcionan a los polímeros su amplia variedad de aplicaciones prácticas y tecnológicas. Estas propiedades dependen, entre otros factores, de la naturaleza del polímero, su estructura química, condiciones de procesado, temperatura, tipo de esfuerzo que se le aplica y del tiempo y velocidad de este esfuerzo.

En la descripción sistemática de diferentes tipos de ensayos mecánicos se utiliza la terminología de las normas ASTM (*American Society for Testing and Materials*), que constituyen un sistema universalmente aceptado para el ensayo de materiales. En estos ensayos interesa, en general, evaluar la respuesta de un determinado material ante una acción o esfuerzo que se realiza sobre él. En el ensayo que analiza la resistencia a la compresión de un material, por ejemplo, se trata de evaluar la resistencia que presenta el mismo a romperse o aplastarse ante la acción de una fuerza que lo comprime. Se mide normalmente en términos de la fuerza aplicada por unidad de área transversal de la pieza en estudio.



Otro ejemplo lo constituye el ensayo de resistencia tensil, en el que se estira una probeta\* (Fig. 1) entre sus dos extremos con velocidad de deformación constante hasta que se rompe. Para ello se requiere una fuerza variable a lo largo del experimento.

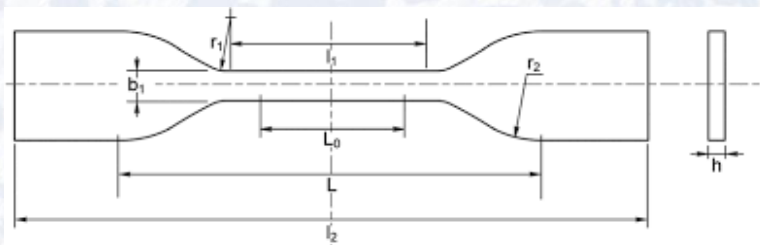


Figura 1. Probeta tipo hueso

Los ensayos mecánicos en polímeros se clasifican principalmente en las pruebas de corto y largo plazo, en donde el tiempo se toma como variable o no. Dentro de los ensayos de corto tiempo más comunes está el ensayo de tensión mencionado anteriormente, que es uno de los más utilizados y es el que se abordará en este práctico.

\*Probeta: muestra de cualquier sustancia o material para probar su elasticidad, resistencia, etc.

## Objetivos

### Objetivo general

- Realizar el ensayo de tensión en una muestra del polímero polietileno de baja densidad (LDPE).

### Objetivos específicos

1. Preparar probetas de LDPE según la norma ASTM D638.
2. Realizar el ensayo de tensión en las probetas de LDPE de acuerdo a la norma ASTM D638.
3. Obtener los valores de módulo de Young, módulo secante, resistencia a la cedencia 0,2%, resistencia a la tensión y tenacidad para el LDPE a partir de los resultados obtenidos.



## Polímero y solventes orgánicos

- Polietileno de baja densidad (LDPE)
- Propan-2-ona (acetona,  $C_3H_6O$ , *l*)
- Propan-1,2,3-triol (glicerina,  $C_3H_8O_3$ , *l*)

## Equipos

- Moldes de acero inoxidable para probetas
- Prensa caliente
- Pie de metro
- Mezcladora en caliente tipo Brabender
- Máquina de ensayo universal Zwick Roell Z 0.5 (Fig. 2)

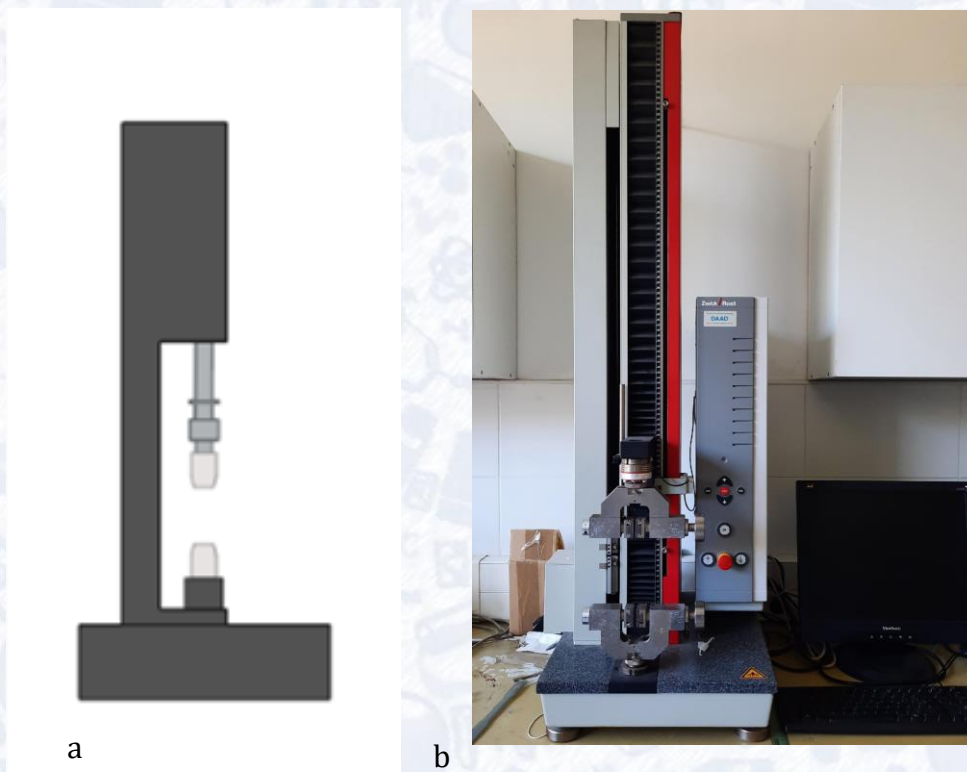


Figura 2. Máquina universal: a) esquema y b) fotografía

## Procedimiento experimental

### a) Moldeado de probetas

Las probetas a preparar son con «forma de hueso» (*bone-shape*, Fig. 1) con las dimensiones dadas por la norma ASTM D638. Para esto, depositar aproximadamente 50 g de LDPE en el molde de acero, el cual se debe colocar entre dos placas de acero inoxidable.

Colocar estas placas en la prensa caliente a 150 °C y ejercer una presión suficiente como para fijar las placas de manera que no quede espacio entre ellas.

Dejar en la prensa por aproximadamente 10 min hasta fundir el polímero y luego sacar de la prensa para dejar enfriar por 10 min.

Retirar las probetas del molde y proceder a medir sus dimensiones (ancho y espesor en el centro) con un pie de metro.

### b) Ensayo de tensión

Fijar ambos extremos de la probeta en las tenazas del equipo, determinando así la altura inicial, que corresponde a  $l_0$ . Proceder con el ensayo, según la norma ASTM D638, hasta la ruptura de la probeta (Figura 3).

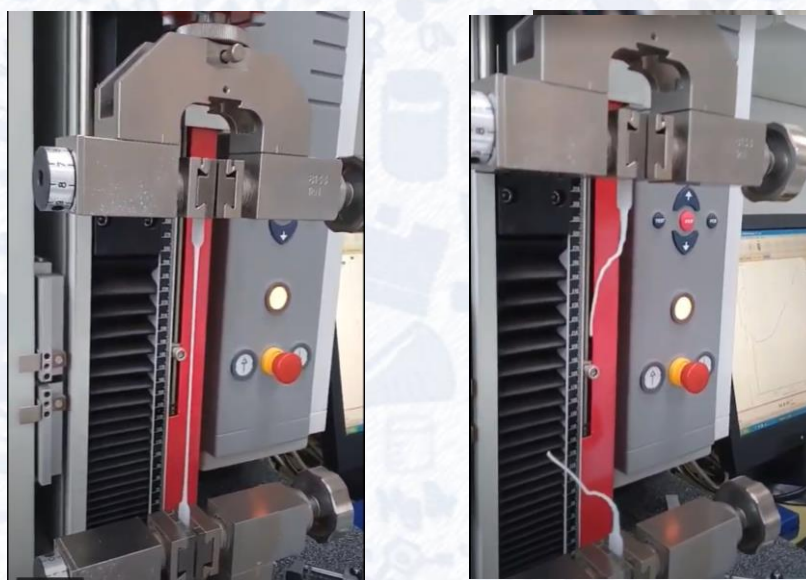


Figura N°3. Proceso de estiramiento de LDPE.



### c) Análisis de datos

Finalizado el ensayo, recoger los datos y proceder a la obtención de los parámetros mecánicos, que se mencionan más abajo (1-5). Los datos que se obtienen de la medida son la fuerza aplicada (lbf - libra fuerza) vs. porcentaje de alargamiento (%). Los parámetros a obtener se derivan de la gráfica esfuerzo ( $\sigma$ ) vs. deformación ( $\epsilon$ ). El esfuerzo se puede obtener con los datos de fuerza aplicada (lbf) y el área de la probeta (ancho y espesor en pulgadas) con lo que se obtiene el esfuerzo en psi (*pound per square inch*).

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{\text{libra fuerza}}{\text{ancho} \times \text{espesor}} = \frac{\text{lbf}}{\text{pulg}^2}$$

1. Módulo de Young ( $E$ ): El módulo de elasticidad (o de Young) entrega la información de la rigidez del polímero. Se expresa generalmente en MPa y está dado por la pendiente en la región lineal elástica visible de la gráfica esfuerzo (MPa) vs. deformación (pulg/pulg).

2. Módulo secante ( $E_{\text{sec}}$ ): El módulo de elasticidad secante es útil cuando no hay región lineal elástica visible (polímeros elastómeros) y por tanto el módulo de Young no se puede calcular. La  $E_{\text{sec}}$  (MPa) se calcula con la pendiente de la recta que va desde el origen del gráfico hasta la intersección de la curva a deformación 2%.

3. Resistencia a la cedencia 0,2%: En gráfica esfuerzo vs. deformación se toma el valor de deformación 0,2 % y se traza una paralela desde el origen del gráfico hasta cortar la curva. El valor de  $\sigma$  en el eje Y da la resistencia a la cedencia 0,2%. Se mide en MPa.

4. Resistencia a la tensión (*tensile strenght*): Se refiere a la máxima fuerza aplicada y que se observa como el punto de mayor esfuerzo en el gráfico esfuerzo vs. deformación. Se mide en MPa.

5. Tenacidad o trabajo de fractura ( $U_t$ ): Es la energía total que se requiera para fracturar la probeta. Se mide en  $\text{J m}^{-3}$  y se obtiene de la integración del área bajo la curva del gráfico esfuerzo vs. deformación desde el origen hasta el punto de fractura, de acuerdo a:

$$U_t = \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_f} \sigma d\epsilon$$

## Pregunta integradora

¿Qué otros sistemas de normas que regulen el testeo y ensayo de materiales, diferentes de las normas ASTM, existen? Explique uno de ellos.



## Informe final:

Debe contener:

- Introducción
- Objetivos
- Procedimiento
- Resultados y Discusión
- Conclusiones
- Pregunta integradora
- Bibliografía o linkografía

## Referencias

1. Areizaga, J., Cortázar, M., Elorza, J., & Iruin, J. (2002). Polímeros. Madrid: Síntesis.
2. Shah, V. (1983). Handbook of plastic testing technology. New York: J. Wiley & Sons.
3. Daniels, C. A. (1989). Polymers: Structure and properties. Lancaster: Technomic Publishing CO.
4. Beltrán, M., & Marcilla, A. (2012). Tecnología de polímeros: Procesado y propiedades. Publicaciones Universidad de Alcántara.
5. Askeland, D., Fulay, P., & Wright, W. (2012). Ciencia e ingeniería de materiales. Australia: Cengage Learning.



# OBTENCIÓN DE UN BIOPLÁSTICO

## Introducción

Permanentemente el ser humano se ha preocupado de buscar nuevos materiales que satisfagan sus múltiples necesidades. Algunos de éstos son los materiales poliméricos que se desarrollaron aceleradamente desde las primeras décadas del siglo XX. En este contexto, los primeros estudios, tanto a nivel fundamental como aplicado, se centraron especialmente en la síntesis de homopolímeros. Posteriormente, surgió un considerable interés por el estudio de copolímeros en sus diferentes formas, como método químico para mejorar las propiedades de estos materiales. Finalmente, los estudios se enfocaron en las mezclas de polímeros, con el fin de obtener mejoras tecnológicas y nuevas aplicaciones. Un porcentaje significativo de estos tipos de materiales se produce a partir de reservas fósiles y prácticamente todos permanecen en el medio ambiente por periodos de tiempo muy extensos debido a sus bajos niveles de compatibilidad con el entorno natural.

Como alternativa ante tal situación, han surgido los plásticos biodegradables que entre sus ventajas presenta su degradabilidad en compuestos tales como: agua, dióxido de carbono y humus. Los bioplásticos son compuestos de alto peso molecular elaborados a partir de fuentes naturales, tales como cultivos de poliésteres microbianos, de almidón y de celulosa, entre otros [1].

El almidón ha sido una de las principales materias primas utilizadas, debido a su alta disponibilidad, bajo costo, carácter renovable, biodegradabilidad y competitividad económica en relación al petróleo. Es un polisacárido complejo, que se almacena en forma de gránulos, con diferentes tamaños, composición química y características físicas, que varían según la fuente de la cual proviene. Es una estructura semicristalina compleja y altamente organizada, compuesta por polímeros de glucosa: amilosa y amilopectina, encontrándose la síntesis del componente amilosa dentro de la matriz de amilopectina. Experiencias previas han demostrado que es posible obtener películas plásticas biodegradables flexibles, a partir del almidón de yuca y pectina, olote de maíz, papa y plátano[1].



Una ruta alternativa a la modificación química de polímeros de origen natural para la obtención de bioplásticos es el tratamiento con plastificantes, que corresponden a sustancias de masa molar baja cuyas moléculas se disponen entre las cadenas macromoleculares y las separa. Las cadenas pueden deslizarse entre sí con mayor facilidad, aumentando su capacidad de movimiento a temperaturas más bajas que en ausencia de plastificante. Se disminuye así la temperatura de transición vítrea del polímero, obteniéndose un material más flexible y más fácil de manipular. De este modo, los polímeros se pueden utilizar a temperatura ambiente en aplicaciones que requieren algún grado de flexibilidad y ductilidad. Estas aplicaciones incluyen láminas delgadas o películas, tubos, impermeables y cortinas [2]. Plastificantes de uso frecuente son, por ejemplo, glicerol, ftalato de dioctilo, nitrobenzono y sulfuro de carbono.

### Objetivo

- Preparar un bioplástico a partir de almidón y glicerol

### Reactivos


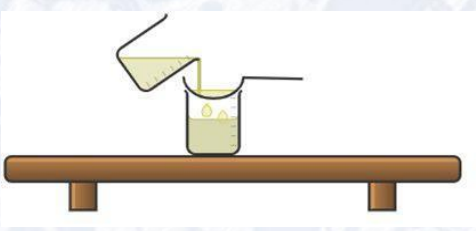
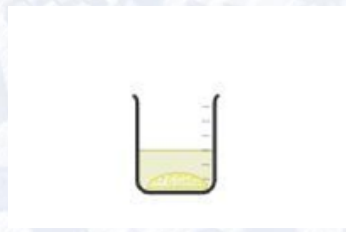
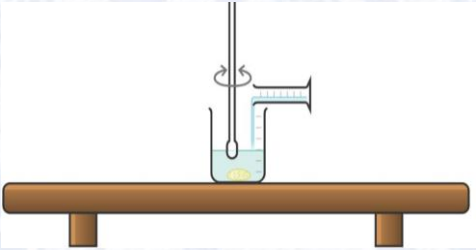
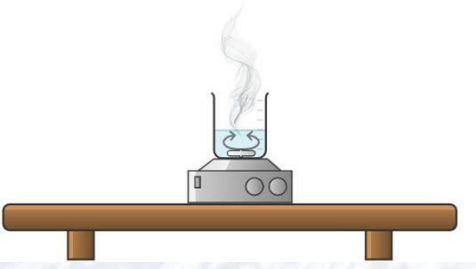
- Hidrogenocarbonato (IV) de sodio (Bicarbonato de sodio,  $\text{NaHCO}_3$ , s)
- 2 Papas grandes
- Propan-1,2,3-triol (glicerol,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ , s)
- Ácido etan-1-oico (ácido acético al 6 % v/v,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , ac)
- Agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O}$ , l)

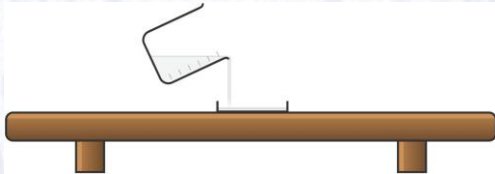
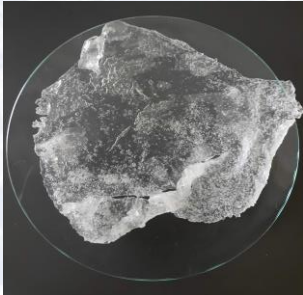
### Materiales

- Vasos de precipitado de 1 L
- Cuchillo
- Probeta de 250 mL
- Probeta de 100 mL
- Tamiz (Colador para alimentos)
- Tela de Osnaburgo
- Una espátula grande
- Licuadora
- Balanza
- Termómetro
- Placa calefactora
- Barra magnética
- Placa Petri grande



### Procedimiento experimental

<p>1. Pelar las papas y lavar con agua para extraer la suciedad. Cortar las papas en trozos equitativos de manera de poder facilitar el rallado o licuado. Licuar</p>	
<p>2. Filtrar en colador la pulpa obtenida hasta consistencia de puré (así se elimina la mayor cantidad de agua posible). Dejar reposar el macerado hasta que se observen dos fases (5-10 min).</p>	
<p>3. Eliminar el sobrenadante y preservar el decantado (pasta viscosa blanca)</p>	
<p>4. Adicionar 140 mL de agua, 30 mL de ácido acético al 6% , 30 mL de glicerol y 5 g de bicarbonato de sodio (para neutralizar el ácido sobrante). Agitar para homogenizar la mezcla. Poner el vaso en la placa calefactora e introducir una barra magnética.</p>	
<p>5. Esperar a ver aumento en la viscosidad.</p>	

<p>6. Esparcir el producto en una placa Petri tratando de abarcar toda su superficie. Dejar en enfriar.</p>	
<p>7. Una vez que este frío, despegar el bioplástico de la placa Petri.</p>	

### Pregunta integradora

Suponga que usted es el asesor (a) técnico de una empresa productora de plásticos. ¿Qué tipos de análisis físico-químicos propondría usted para caracterizar una película de biopolímero como la obtenida en este trabajo práctico? Fundamente brevemente.





## Informe final:

Debe contener:

- Introducción
- Objetivos
- Procedimiento
- Resultados y Discusión
- Conclusiones
- Pregunta integradora
- Bibliografía o linkografía

## Referencias

1. Avellán, A., Díaz, D., Mendoza, A., Zambrano, M., Zamora, Y., & Riera, M. (2020). Obtención de bioplástico a partir de almidón de maíz (*Zea mays* L.). *Revista Colón Ciencias, Tecnología y Negocios*, 7, pp 1-11.
2. Guzmán, S. (2013). Obtención de plástico biodegradable a partir de la nixtamalización del maíz (Tesis de Licenciatura/Ingeniería Química). México: Universidad Nacional Autónoma de México.

## EXTRACCIÓN DE CASEÍNA DE LA LECHE

### Introducción

Junto con los polisacáridos y los ácidos nucleicos, las proteínas constituyen un importante tipo de macromoléculas: los polímeros de origen natural o biopolímeros.

Las proteínas son las macromoléculas más versátiles de los seres vivos y desempeñan funciones cruciales en prácticamente todos los procesos biológicos. Funcionan como catalizadores, transportan y almacenan otras moléculas como el oxígeno, proporcionan apoyo mecánico y protección inmunológica, generan movimiento, transmiten impulsos nerviosos y controlan el crecimiento y la diferenciación [1].

Las proteínas corresponden a copolímeros de condensación biosintetizados a partir de aminoácidos naturales. Su estructura se puede describir en cuatro niveles (Fig. 1). La estructura primera corresponde a la secuencia de aminoácidos. La estructura secundaria se refiere a la conformación adoptada por regiones locales de la cadena polipeptídica. Finalmente, la estructura cuaternaria se refiere a la asociación específica de cadenas polipeptídicas de las estructuras terciarias para formar complejos de múltiples subunidades [1].

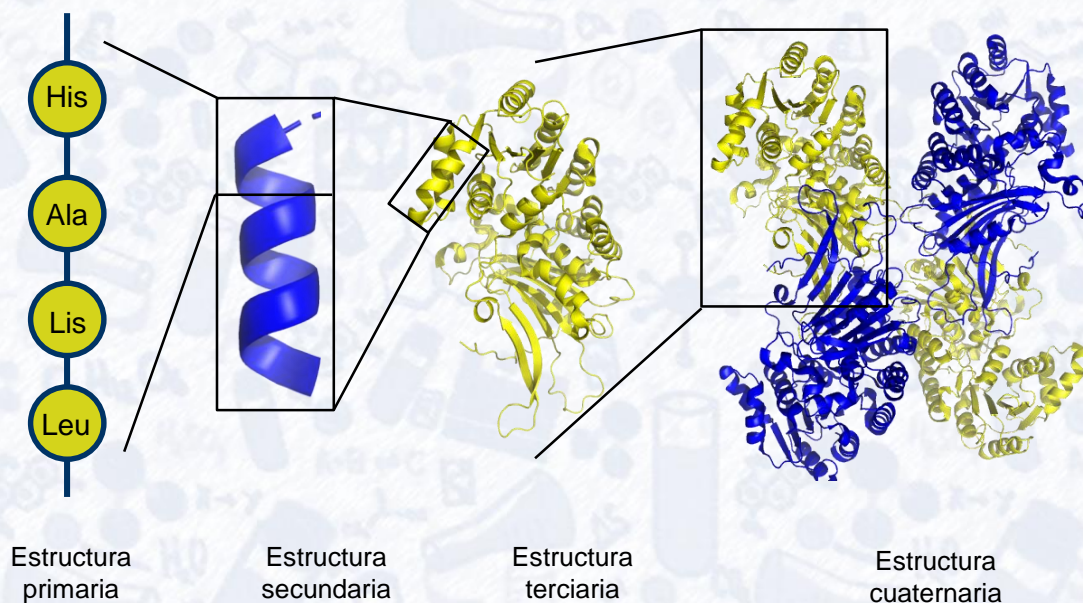


Figura 1. Estructuras primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria de una proteína.



El proceso por el cual se desarma la estructura de una proteína se conoce como desnaturalización (Fig. 2), que puede ser inducido por la energía térmica proveniente del calor, los pH extremos que alteren las cargas en las cadenas laterales de los aminoácidos y la exposición a desnaturalizantes como la urea o el clorhidrato de guanidina, todo lo cual elimina las interacciones no covalentes estabilizadoras de la estructura [2].

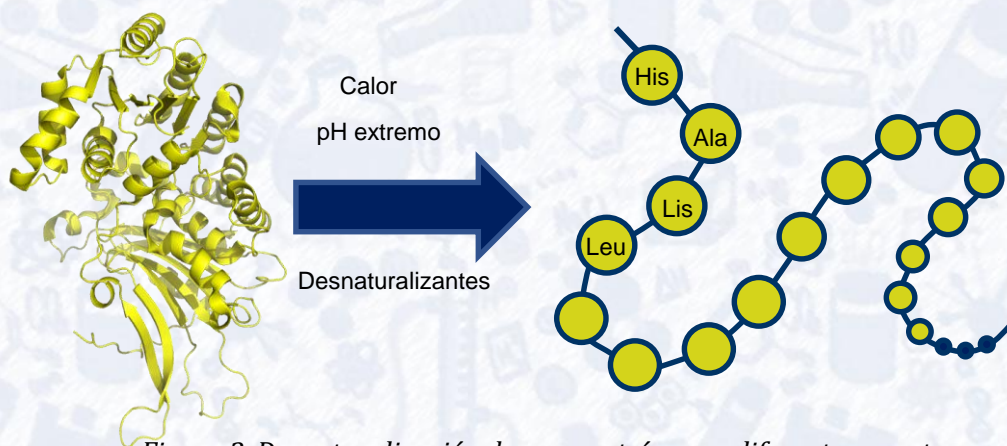


Figura 2. Desnaturalización de una proteína por diferentes agentes.

Una proteína de particular importancia es la *caseína* (Fig. 3), principal proteína de la leche, que contiene los aminoácidos esenciales. La leche es una suspensión coloidal heterogénea que contiene, además de caseína, partículas de grasa, lactosa, trazas de calcio, fósforo y compuestos de potasio, lactoalbúminas y algunas vitaminas.

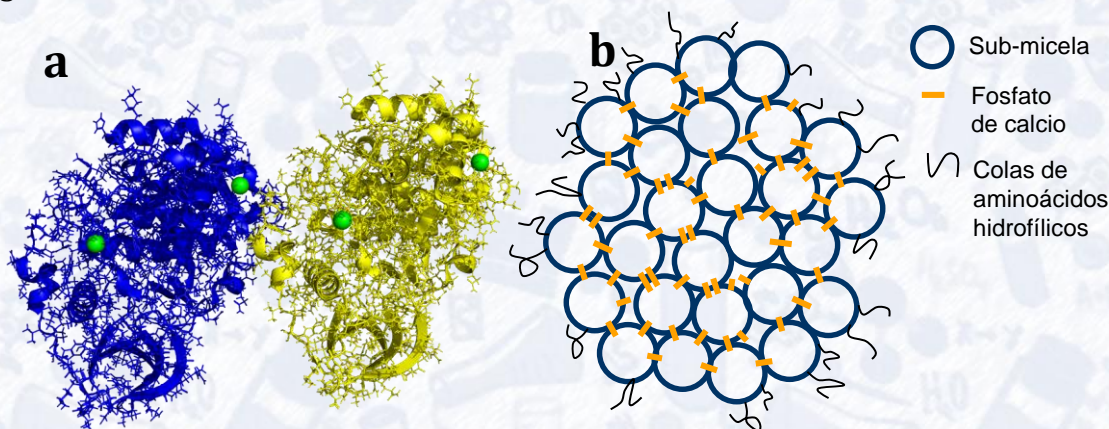


Figura 3. Caseína: a) Estructura y unión de dos  $\alpha$ -caseínas. Las esferas en verde corresponden a átomos de  $\text{Ca}^{2+}$ , b) la  $\alpha$ -caseína, así como los otros tipos de caseína, pueden unirse formando sub-micelas, las que a su vez forman una micela gracias a la unión de los fosfatos de calcio entre ellas.



La grasa de la leche se presenta en partículas de varios tamaños visibles en microscopios ópticos. Están cubiertas por una superficie de proteínas que actúan como coloide protector. La caseína es de dimensiones coloidales y se coagula cuando la lactosa se convierte en ácido láctico por calor o bacterias, mientras que la lactosa y otros compuestos quedan en solución. El material restante es agua. Así, la leche es una solución compleja que presenta todos los grados de dispersión molecular al microscopio. Por su aporte nutricional, es uno de los alimentos de mayor importancia en muchos países del mundo [3].

La caseína, como toda proteína, está hecha de cientos de unidades de aminoácidos, cada una de las cuales presenta una carga negativa o positiva dependiendo del pH de la leche. A un cierto valor de pH, todas las cargas positivas y todas las cargas negativas de la proteína estarán balanceadas, de manera que la carga neta será cero. Se conoce a este valor de pH como el punto isoeléctrico y corresponde al pH al cual la proteína es generalmente menos soluble. Para la caseína, el punto isoeléctrico es alrededor de 4,6 y corresponde al valor de pH en el cual la caseína precipita. En la leche, que presenta un pH en torno a 6,6, las micelas de caseína tienen una carga neta negativa y son bastante estables. Al adicionar ácido a la leche, las cargas negativas sobre la superficie externa de las micelas son neutralizadas, produciéndose la precipitación de la proteína neutra [4].



## Objetivo

- Extraer la caseína de la leche.

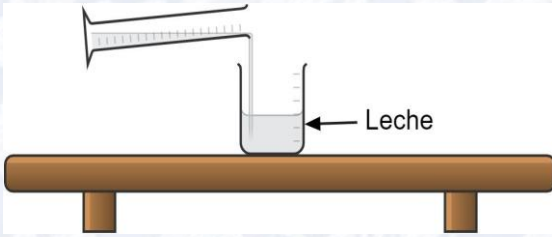
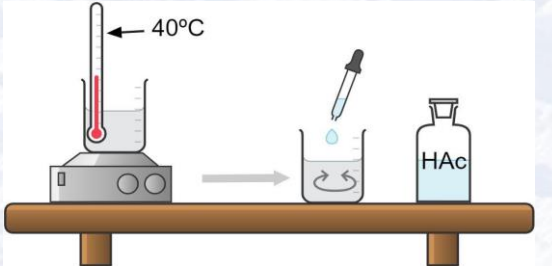
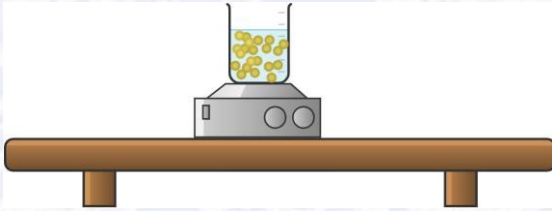

## Reactivos

- Leche descremada
- Ácido etan-1-oico (Ácido acético glacial,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , l)
- Agua destilada ( $\text{H}_2\text{O}$ , l)

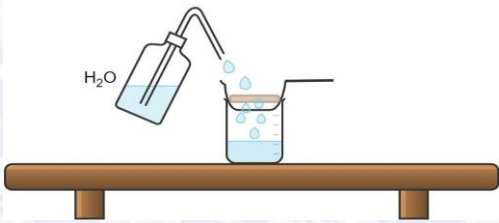

## Materiales

- Vasos de precipitado de 600 y 800 mL
- Probeta de 250 mL
- Propipeta
- Tela de Osnaburgo
- Bagueta
- Tamiz (colador)
- Placa calefactora
- Termómetro
- Pipeta Pasteur

## Procedimiento experimental

<p>1. En un vaso de precipitado de 600 mL, agregar 200 mL de leche descremada.</p>	
<p>2. Calentar suavemente hasta 40°C. una vez alcanzada la temperatura, apagar la placa calefactora y agregar lentamente 40 gotas de ácido acético concentrado con una pipeta Pasteur, bajo campana. Mover suavemente el vaso.</p>	
<p>3. Volver el vaso a la placa calefactora apagada y mover el vaso lentamente. Cuando se produzca la precipitación de la caseína (el ácido coagula a la caseína), retirar el vaso de la placa y dejarla reposar por 10 min. En el mesón a temperatura ambiente.</p>	
<p>4. Pesar un trozo de tela de Osnaburgo Armar un sistema de filtración simple con un vaso de precipitado de 800ml, un colador de malla y la tela de Osnaburgo. Verte la leche coagulada en el colador, separando el solido del filtrado.</p>	



<p>5. Lavar con agua destilada el precipitado blanco que queda sobre la tela. Presionarlo con la bagueta para eliminar el agua. Ubicar la tela de Osnaburgo entre varias capas de papel toalla para ayudar el secado de la proteína.</p>	
<p>6. Dejar secar al aire durante 1 a 2 días y posteriormente pesar la tela con la caseína. Suponga que la densidad de la leche es 1,03 g/mL. Usando este valor, calcular el porcentaje en peso de caseína en la leche.</p>	

### Pregunta integradora

Imagine que usted se desempeña como encargado/a de laboratorio de una empresa de alimentos. ¿Qué otros análisis se podrían realizar a una muestra de leche, como la de este trabajo práctico, para realizar un análisis completo de este alimento?



## Informe final:

Debe contener:

- Introducción
- Objetivos
- Procedimiento
- Resultados y Discusión

Adicionalmente en este practico:

Discuta la estructura de la caseína y su organización en micelas.

- Conclusiones
- Pregunta integradora
- Bibliografía o linkografía

## Referencias

1. Stryer, L., Berg, & Tymoczko, J. (2013). Bioquímica. Barcelona: Reverté.
2. Lodish, H., Berk, A., Kaiser, C., Krieger, M., Bretscher, A., Ploegh, H., Amon, A., & Scott, M. (2019). Biología Celular y Molecular. Buenos Aires: Médica Panamericana.
3. Celis, M., & Juárez, D. (2009). Microbiología de la leche. En R. Rodríguez y M. Echevarría, Seminario de Procesos Fundamentales Físico-Químicos y Microbiológicos. Seminario llevado a cabo en Bahía Blanca, Argentina.
4. Jain, A, Jain, R., & Jain, S. (2020). Basic Techniques in Biochemistry, Microbiology and Molecular Biology. New york: Humana.



# CÉLULAS Y POLÍMEROS EN VIVO

## Introducción

En las células, la membrana citoplasmática delimita el citoplasma o protoplasma donde se encuentran los orgánulos celulares, que son estructuras rodeadas de membranas que realizan funciones especiales tales como la fotosíntesis y la respiración.

Al contrario que las células procariotas, el citoplasma de las eucariotas posee una extensa red de microtúbulos y estructuras proteicas que constituyen el citoesqueleto de la célula. Este citoesqueleto da la forma a la célula, además de permitir que a través de él se muevan los orgánulos en el citoplasma.

### Algunos orgánulos celulares:

**Núcleo.** El núcleo de las eucariotas se caracteriza por su membrana nuclear; es una doble membrana que se asemeja a dos membranas citoplasmáticas juntas, que contiene muchos poros grandes a través de los cuales pasan sustancias como proteínas y ácido ribonucleico (ARN). Normalmente, posee forma esférica u oval. El núcleo contiene la información hereditaria de la célula en la forma de ácido desoxirribonucleico (ADN). Cuando la célula no se está dividiendo, el ADN está combinado con proteínas como las histonas, dándole una apariencia fibrilar. Esta combinación de ADN y proteínas se llama cromatina. Durante la división celular la cromatina se condensa en cromosomas. Dentro del núcleo se encuentra el nucléolo, el cual se ve más oscuro al microscopio electrónico. Alrededor del 5 al 10% del nucléolo es ARN, siendo el resto proteína. Esta estructura es el lugar de síntesis del ARN ribosomal y de los componentes esenciales del ribosoma. Los componentes proteicos de los ribosomas sintetizados en el citoplasma entran en el núcleo a través de los poros nucleares para combinarse con el ARN ribosomal recién sintetizado. Tanto las proteínas como el ARN forman las dos subunidades de los ribosomas que salen del núcleo a través de los poros y se convierten en funcionales en el citoplasma. Los ribosomas de eucariotas son mayores que los de procariotas (80 S\* y 70 S, respectivamente). Esto es debido a que las subunidades de eucariotas son 60 S y 40 S (en procariotas son 50 S y 30 S).

\*S: coeficiente de sedimentación



*Retículo endoplásmico.* El retículo endoplásmico es una red membranosa de sacos y túbulos que a menudo están conectados a la membrana nuclear y citoplásmica. Existen dos formas de retículo endoplásmico: el rugoso y el liso. El rugoso posee ribosomas y el liso no. Las proteínas sintetizadas en el rugoso son liberadas en el citoplasma o pasan a través de su membrana dentro de los canales por donde son distribuidas a distintas partes de la célula. El retículo endoplásmico liso está implicado en la síntesis de glucógeno, lípidos y esteroides. Los canales del retículo endoplásmico liso también sirven para la distribución de las sustancias sintetizadas en él.

*Aparato de Golgi.* Está compuesto de sacos membranosos que tienen vesículas esféricas en sus extremos. Fue descrito por primera vez por Camilo Golgi en 1898. Es el centro de empaquetamiento de las células eucariotas, responsable del transporte seguro de los compuestos sintetizados al exterior de la célula. El aparato de Golgi está conectado a la membrana citoplasmática donde se fusiona y así puede excretar el contenido fuera de la célula, proceso que se llama exocitosis. Otra función es la de empaquetar ciertas enzimas sintetizadas en el retículo endoplásmico rugoso en unos orgánulos llamados lisosomas. Estas enzimas catalizan reacciones hidrolíticas incluyendo proteasas, nucleasas, glicosidasas, sulfatasas, lipasas y fosfatasas. El contenido de los lisosomas no se excreta, sino que permanece en el citoplasma y participa en la digestión citoplásmica de los materiales ingeridos o absorbidos por la célula. El que las enzimas hidrolíticas permanezcan dentro del lisosoma protege a la célula de la acción lítica de estas enzimas. Además, el aparato de Golgi contiene glicosiltransferasas que unen moléculas de hidratos de carbono a proteínas para formar glicoproteínas.

*Mitocondrias.* Son orgánulos citoplásmicos donde se generan las moléculas de adenosín trifosfato (ATP) durante la respiración aeróbica. La membrana interna está muy invaginada y es donde tiene lugar la conversión de energía. Las mitocondrias contienen sus propios ribosomas, que son 70 S y su propio ADN, el cual es una única molécula circular que contiene la información genética necesaria para la síntesis de un limitado número de proteínas, proceso que tiene lugar en los propios mitorribosomas. Finalmente, las mitocondrias se dividen para formar nuevas mitocondrias de forma parecida a como lo hacen las procariontes e independiente del núcleo celular; sin embargo, no se pueden dividir si se sacan del citoplasma.



*Plastidios.* Las células vegetales poseen diversos organelos llamados plastidios, los que no están presentes en las células animales. Pueden clasificarse en:

- a) Leucoplastos o plastidios incoloros: presentes en células embrionarias y germinales, también en regiones de la planta que reciben luz. Estructuralmente, son vacuolas limitadas por dos membranas. Su función es el almacenamiento de sustancias de reserva como almidón en amiloplastos, aceites en oleoplastos y proteínas en proteinoplastos o aleuoplastos.
- b) Cromoplastos o plastidios coloreados: son vacuolas limitadas por dos membranas que contienen diferentes pigmentos:
  - Sin actividad fotosintética: cromoplastos con diferentes pigmentos como licopeno que da color a las flores, frutos y otras partes del vegetal.
  - Fotosintéticamente activos:
    - Feoplastos: con pigmento clorofila y carotenoides pardos.
    - Rodoplastos: con pigmento clorofila, ficoeritrina roja y ficocianina azul.
    - Cloroplastos: lugar donde ocurren las reacciones fotosintéticas, donde se utiliza la luz como fuente de energía para convertir el  $\text{CO}_2$  en azúcar y los átomos de oxígeno del agua en moléculas de  $\text{O}_2$  gaseoso. El cloroplasto es una estructura rodeada por una doble membrana cuyo interior se denomina estroma. La membrana interna se pliega en el estroma formando sacos en forma de discos llamados tilacoides, los cuales contienen la clorofila y los carotenos que intervienen en la fotosíntesis. Cada conjunto de tilacoides se llama grana. Algunos tilacoides se unen a otros de otra grana formando una red. Los cloroplastos poseen las mismas características que las mitocondrias. La similitud de las mitocondrias y los cloroplastos con los microorganismos procariontes dio base a la teoría endosimbiótica del origen de estos orgánulos.

## Objetivos

1. Observar orgánulos celulares y polímeros en la naturaleza.
2. Identificar orgánulos celulares.
3. Comparar las estructuras observadas en el microscopio.



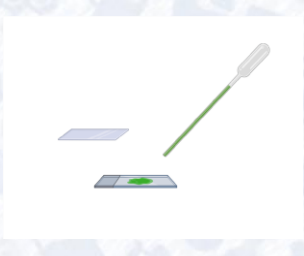
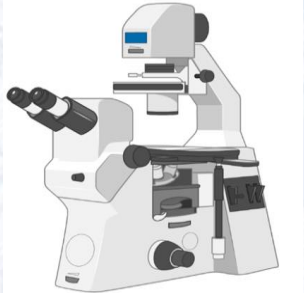

## Materiales y Reactivos

- Microscopio Zeiss AXIO Vert.A1
- Portaobjetos
- Cubreobjetos
- Tórulas
- Pipeta Pasteur
- Verde Jano
- Suero fisiológico
- Lugol
- Hojas de *Elodea chilensis*
- Papa
- Tomate
- Bisturí

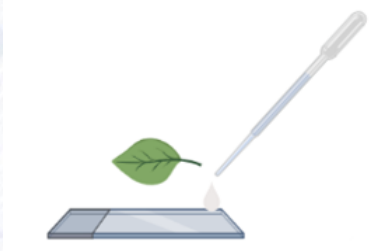

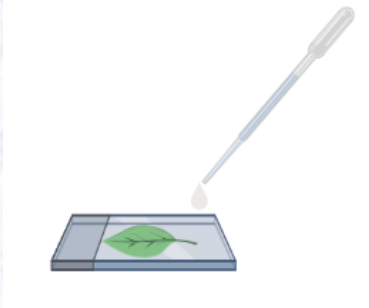


## Procedimiento experimental

### Membrana plasmática y núcleo

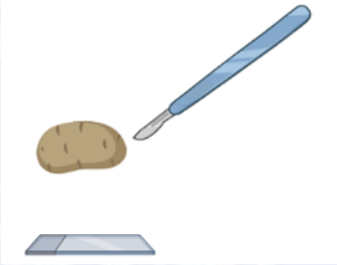
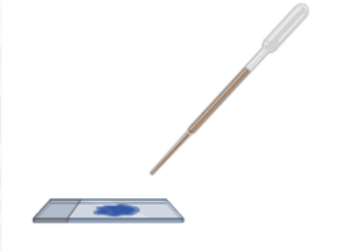
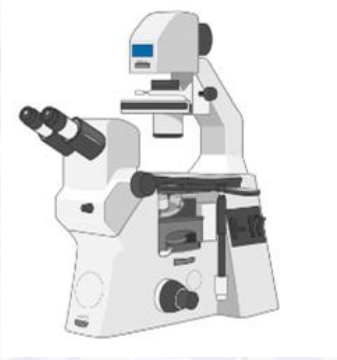
<p>1. Preparar un frotis de raspado de mucosa bucal y depositarlo sobre un portaobjeto.</p>	
<p>2. Agregar con una pipeta Pasteur una gota de suero fisiológico a esta muestra.</p>	
<p>3. Agregar una gota de <i>verde Jano</i> al 0,9 % v/v y dejar actuar por 10 min. Cubrir la preparación con un cubreobjeto.</p>	
<p>4. Observar al microscopio con aumento de 100x.</p>	
<p>5. Dibujar, rotular y describir lo que observa según tamaño, forma y ubicación dentro de la célula.</p>	

## Cloroplastos

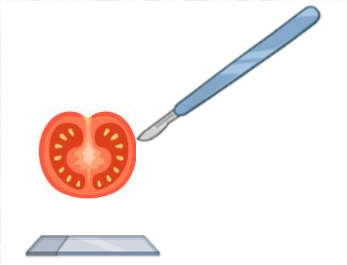
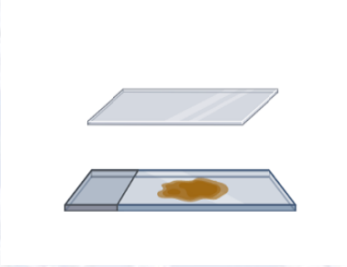

<p>1. Preparación 1: Tomar una hoja de <i>Elodea chilensis</i>, colocarla sobre una portaobjetos limpio, agregar una gata de agua y cubrir la preparación.</p>	
<p>2. Observar al microscopio con aumento mayor, ubicar el citoplasma y fijar atención en los pequeños cuerpos esféricos de color verde, estáticos o en movimiento: estos son los cloroplastos.</p>	
<p>3. Preparación 2: Tomar otra hoja de <i>Elodea chilensis</i>, colocar sobre un portaobjetos limpio, agregar una gota de la solución al 4 % v/v de NaCl y cubrir la preparación con un cubreobjeto.</p>	
<p>4. Dibujar, rotular y describir lo que se observa según lo que observa según forma, tamaño y cantidad.</p>	



## Amiloplastos

<p>1. Con un bisturí, cortar una lámina muy fina de la papa y colocarla en un portaobjetos limpio.</p>	
<p>2. Agregar una gota de lugol, cubrir la preparación con un cubreobjetos y observar al microscopio.</p>	
<p>3. Al observar con aumento mayor, fijar atención en los gránulos morados que corresponden a amiloplastos, cuyo interior se encuentra ocupado por el almidón, el que se tiñe específicamente con lugol.</p>	
<p>4. Dibujar, rotular y describir según cantidad, tamaño y distribución.</p>	

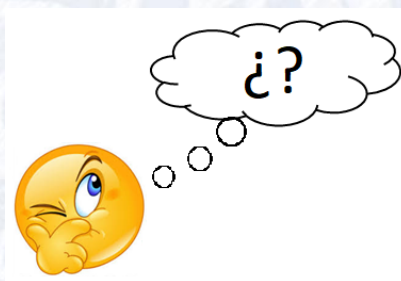
## Cromoplastos

<p>1. Con un bisturí cortar un trozo muy fino de tomate y colocarlo en un portaobjetos limpio. Cubrir con un cubreobjeto.</p>	
<p>2. Al observar con aumento mayor, fijar atención en los gránulos rojos que corresponde a cromoplastos, cuyo interior se encuentra ocupado por licopeno.</p>	
<p>3. Dibujar, rotular y describir según cantidad, tamaño y distribución.</p>	



## Pregunta integradora

Explique brevemente tres conceptos de la Química o de la Bioquímica que le hayan resultado útiles para comprender la teoría involucrada en este trabajo práctico.



## Informe final:

Debe contener:

- Introducción
- Objetivos
- Procedimiento
- Resultados y Discusión
- Conclusiones
- Pregunta integradora
- Bibliografía o linkografía

## Referencias

1. De Robertis, E. (2001). Biología Celular y Molecular. Buenos Aires: El Ateneo.
2. Alberts, B. (2005). Introducción a la Biología Celular. Buenos Aires: Médica veterinaria.