

Introducción a la química de los polímeros biodegradables: una experiencia para alumnos de segundo ciclo de la ESO y Bachillerato

Francisco G. Calvo-Flores y Joaquín Isac

Resumen: En el presente artículo se diseña una actividad teórico-práctica dirigida a alumnos de segundo ciclo de la ESO y bachillerato, encaminada a la preparación de materiales poliméricos biodegradables a partir de patatas, cola blanca (acetato de polivinilo), alcohol polivinílico y algodón, con diversas texturas, colores y propiedades mecánicas en función del método de obtención y de la adición de plastificantes y colorantes. Dicha actividad ha sido parte del Campus Científico de Verano desarrollado en la Universidad de Granada.

Palabras clave: Polímeros biodegradables, prácticas de laboratorio, enseñanza no universitaria.

Abstract: In this paper, a theoretical-practical activity is designed to high school students, in order to prepare biodegradable polymeric materials from potatoes, polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol and cotton, with several textures, colours and mechanical properties depending on the synthetic procedure and the addition of plastificants. This activity was developed, partially at University of Granada into a Summer Scientific Campus.

Keywords: Biodegradable Polymers, laboratory experiments, high school teaching.

Introducción

Los materiales poliméricos tienen una presencia en la vida cotidiana cada vez más evidente¹. Sin embargo, su tratamiento en los niveles educativos de enseñanza secundaria obligatoria y bachillerato suele ser superficial, a pesar de la importancia y sus enormes aplicaciones prácticas.

El objetivo de este trabajo es el diseño de cuatro actividades de tipo teórico-práctico para introducir a alumnos participantes en los Campus Científicos de Verano celebrados en la Universidad de Granada en la química de los polímeros. Los participantes en dichos Campus son alumnos que cursan, en el año académico en el que se realiza la convocatoria, cuarto curso de Enseñanza Secundaria Obligatoria o primer curso de Bachillerato de las áreas científica y/o tecnológica.

A lo largo de todas las actividades propuestas se potencia la concienciación de los estudiantes acerca de los problemas

medioambientales generados por las malas prácticas relacionadas con el uso y posterior eliminación de los materiales poliméricos.

Aunque las actividades se han realizado en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Granada, pueden adaptarse con relativa facilidad a un entorno no universitario, con recursos más limitados.

Fundamentos teóricos

Antes de realizar el trabajo de laboratorio se procede a la explicación a los alumnos de algunos conceptos teóricos básicos necesarios para la comprensión y realización del trabajo práctico de acuerdo con los siguientes ítems.

Definición de polímero y sus tipos

A partir de la etimología de la palabra polímero: *polys* ($\mu\lambda\acute{\nu}$) mucho y *meros* ($\mu\acute{\epsilon}\rho\omicron\varsigma$) parte,² se puede introducir al alumno en el concepto de polímero. Según la IUPAC, un polímero es una macromolécula, es decir, una molécula con masa molecular relativamente grande, formada esencialmente por la repetición múltiple de unidades derivadas de otras moléculas de masa molecular más pequeña denominadas monómeros mediante el proceso de polimerización.³ Un ejemplo concreto se puede ver en la Figura 1, que representa la formación del poliestireno a partir del estireno que es el correspondiente monómero.

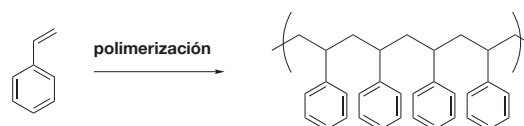


Figura 1. Polimerización del estireno.

Como modelo visual se propone el uso de clips de colores. Este sistema de visualización permite abordar fácilmente, por ejemplo, el concepto de monómero, como componente básico



F. G. Calvo-Flores



J. Isac

Grupo de Modelización Molecular
Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias.
Universidad de Granada
Severo Ochoa s.n. Campus Fuentenueva.
18071 Granada
C-e: fgarcia@ugr.es

Recibido: 12/07/2012. Aceptado: 07/12/2012.

de un polímero, dímero, como la unión entre dos monómeros y polímero (Figura 2).

En una segunda fase se puede definir el concepto de homopolímero entendido éste como la macromolécula formada por un solo tipo de monómero, y copolímero, es decir como el material obtenido a partir de dos o más tipos de monómeros diferentes que se unen entre sí. El uso de clips de colores permite la descripción de homopolímeros y copolímeros alternados, aleatorios o por bloques sin dificultad (Figura 3).

En este apartado se indica al alumno que los polímeros no son una invención humana, con ejemplos de materiales como el cabello, la lana o el algodón se le mostrará hasta qué punto están extendidos los polímeros en la naturaleza y cómo cuando están formados por los seres vivos reciben, según la IUPAC, el nombre genérico de biopolímeros.³

Por último, dentro de este bloque se define el concepto de entrecruzamiento entre cadenas de polímeros, entendido como

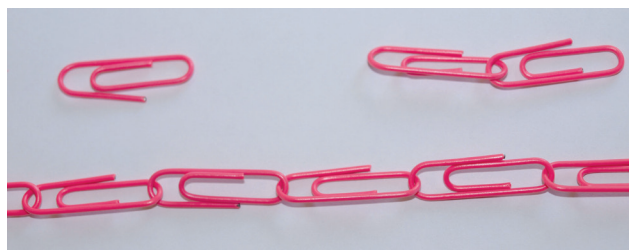


Figura 2. Modelo de monómero, dímero y polímero basado en clips coloreados.

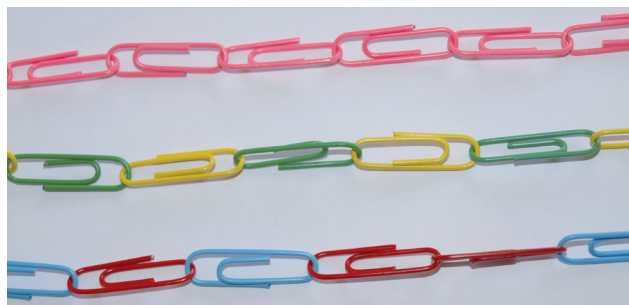


Figura 3. Modelo de homopolímero y copolímero con ordenación alternada y aleatoria.

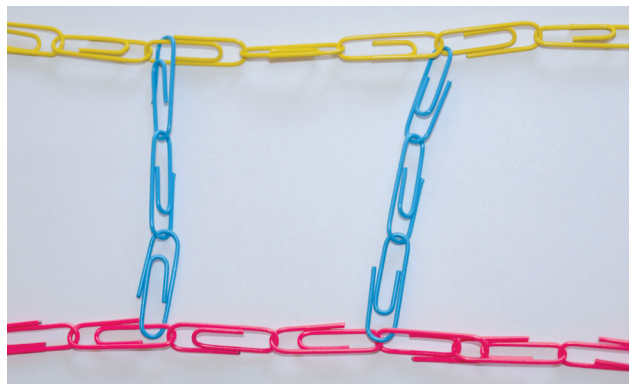


Figura 4. Modelo de polímero entrecruzado.

la unión entre cadenas de polímeros a través de otros átomos o moléculas y cómo puede influir este efecto en las propiedades finales del material. Como modelo para visualizar esta propiedad, se puede usar de nuevo un modelo basado en clips, tal como se puede apreciar en la Figura 4. La formación de cadenas de clips resulta un modelo adecuado para la visualización de las cadenas formadas por uniones de tipo covalente.

Clasificación de los materiales poliméricos

En otro bloque de la explicación previa, se pueden abordar las diferentes clasificaciones posibles para los materiales poliméricos (Tabla 1).⁴ Debido al nivel de conocimientos que presentan los alumnos a los que va dirigida esta actividad, se pueden obviar algunas clasificaciones como las que aluden a la formación y tacticidad, que pueden resultar complejas y que no aportan mucho para los objetivos propuestos.

Tabla 1. Clasificaciones de los materiales poliméricos.

Bases de la clasificación	Tipo
Origen	Natural, sintético, semisintético
Respuesta térmica	Termoestables, termoplásticos
Formación	Adición, condensación
Estructura	Lineales, ramificados, entrecruzados
Aplicaciones	Fibras, plásticos, elásticos
Tacticidad	Isotácticos, sindiotácticos, atácticos

Aplicaciones

En este bloque se puede explicar, basado en la propiedades⁵ de los polímeros, tales como su resistencia, termoplaticidad, dureza, conductividad o aislamiento eléctrico, etc., algunas aplicaciones que explican tales su uso masivo en la vida cotidiana en materiales tan diversos como en el recubrimiento de cables eléctricos, la fabricación de lentes orgánicas en óptica, la fabricación de envases de todo tipo, textiles, tuberías o cuerdas (Figura 5), o la fabricación de prendas y chalecos antibalas con Kevlar[®], un polímero cuya estructura se describe en la Figura 6, y que es cinco veces más resistente que el acero⁶.



Figura 5. Objetos fabricados con polímeros.

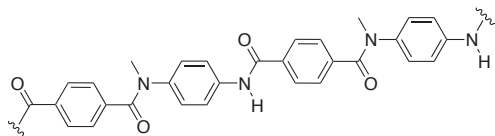


Figura 6. Estructura del Kevlar®.

Una vez llegados a este punto, se hará ver al alumno que los polímeros que se comercializan son en realidad las denominadas *formulaciones*, en donde a un polímero base se le añaden una serie de aditivos para modificar sus propiedades; como por ejemplo los retardantes de llama, colorantes o plastificantes, entre otros. Estos últimos se definirán como moléculas de pequeño tamaño tales como agua, urea, glicerol, ftalatos, etc. y, que se intercalan en las cadenas de los polímeros, modificando sus propiedades mecánicas, y por tanto, su capacidad para la fabricación de objetos, por ejemplo, con mayor o menor rigidez.

Como modelo, se puede describir el caso del almidón ya que es el que van a usar los alumnos en el trabajo de laboratorio y cómo se ve afectada su flexibilidad por la presencia o ausencia de plastificantes (Figura 7).

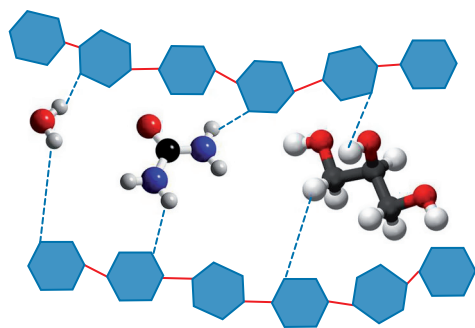


Figura 7. Modelo de plastificantes entre cadenas de almidón.

Polímeros y medio ambiente

En este último bloque se procede a plantear la problemática medioambiental del uso de polímeros en la vida cotidiana, tanto en el proceso de fabricación, como una vez que se supera la vida útil del objeto. Por un lado, la mayor parte de los polímeros disponibles en el mercado, se obtienen a partir de materias primas agotables, lo cual supone a medio plazo una dificultad, en cuanto a su disponibilidad futura, y por otro lado, la difícil degradación en el medio ambiente de la mayoría de los polímeros que se obtienen hoy en día a partir del petróleo. Por citar un caso de problema ambiental, podemos mencionar el de las anillas de plástico que sirven para empaquetar las latas de bebidas y que supone un serio perjuicio para los animales acuáticos.

Finalmente se fija la atención del alumno en tres vías para la mejora de los posibles efectos no deseados sobre el medio ambiente de los materiales poliméricos haciendo especial mención sobre el tercer punto.

1. Reciclado de materiales fabricados con polímeros evitando su vertido al medio ambiente mediante transformación en otros objetos.

2. Uso de materias primas renovables en la fabricación de los polímeros frente a las materias primas agotables.
3. Fabricación de polímeros biodegradables.

Polímeros biodegradables

Para introducir el concepto de biodegradabilidad,⁷ se puede diseñar un modelo sencillo que queda reflejado en la Figura 8, basado en cómo los microorganismos actúan, preferentemente, cuando encuentran en la materia orgánica, en general, y en los polímeros en particular, lugares más propicios para la degradación, como los átomos de nitrógeno y oxígeno,⁸ que en el caso de los polímeros deben estar preferentemente intercalados en las cadenas de la macromolécula, para que el ataque de los microorganismos en el proceso de biodegradación se vea favorecido.

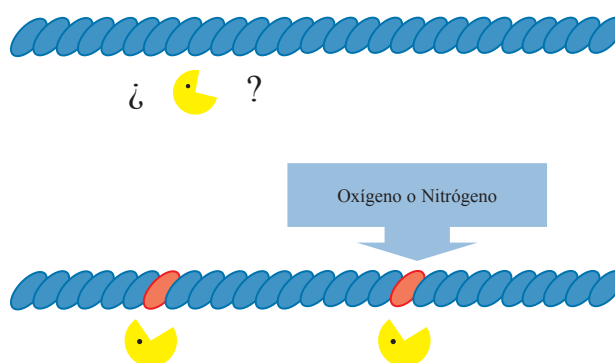


Figura 8. Modelo de polímeros biodegradables y no biodegradables.

Trabajo de laboratorio

Primera actividad: obtención de polímeros a partir de patatas

El almidón es un polímero de origen natural presente en los cereales o las patatas, formado por unidades de glucosa. Es un componente fundamental de la alimentación humana, pero a su vez puede usarse como base para la elaboración de polímeros semisintéticos, de múltiples aplicaciones, por adición de moléculas como urea o glicerol que se intercalan en las cadenas de amilosa y/o amilopectina modificando las propiedades mecánicas del polímero natural (ver Figura 7). Basándose en estas propiedades se procederá a la preparación de polímeros.⁹

Procedimiento

El almidón de la patata se extrae rallando 100 g de patatas mediante un rallador de cocina. La patata rallada se coloca en un mortero al que se le añaden 100 mL de agua y con ayuda del pistilo se machaca la ralladura hasta formar una pasta lo más homogénea posible (Figura 9). La mezcla se filtra con un colador sobre un vaso de precipitado. La operación se realiza dos veces sobre cada muestra de patata para aumentar la eficiencia en la obtención del almidón. La mezcla se deja reposar hasta que se forma en el vaso de precipitado un depósito con una pasta. Se decanta para eliminar la mayor parte del

líquido sobrenadante evitando que se remueva y finalmente, con la ayuda de una pipeta Pasteur, se elimina el agua que no se pudo quitar por decantación y sobre este material se realiza la siguiente operación. Se lleva a cabo dos veces para disponer de dos muestras de almidón.

a. Obtención de un polímero quebradizo

Reactivos

- Patatas.
- Glicerol, 2 mL.
- Disolución de ácido clorhídrico 0,1M, 3 mL.
- Disolución de hidróxido de sodio 0,1M, 3 mL.
- Colorante alimentario.

A una muestra de almidón obtenido según el procedimiento indicado, se le añaden 20 mL de agua y 3 mL de ácido clorhídrico 0,1 M. La mezcla se calienta suavemente procurando que no llegue a ebullición durante 15 minutos.



Figura 9. Procesado de las patatas.



Figura 10. Polímeros obtenidos a partir de patatas.

Se añade gota a gota una disolución de NaOH 0,1 M hasta neutralidad, comprobando el resultado con un trozo de papel indicador. Se obtiene un líquido viscoso al que se le añade dos gotas de colorante alimentario. Se mezcla con ayuda de una varilla de vidrio hasta formar una pasta homogénea. Se extiende sobre un vidrio de reloj hasta formar una película y se introduce en una estufa a 80 °C durante 1,5 horas aproximadamente, o bien se deja secar al aire hasta el día siguiente.

b. Obtención de un polímero flexible.

Se sigue un procedimiento análogo al caso anterior adicionando 2 mL de glicerol como agente plastificante. Una vez obtenidos se comparan ambos materiales (Figura 10).

Segunda actividad: fabricación de una canica saltarina

La cola blanca o cola alemana es un polímero que fue preparado por primera vez por el químico alemán Fritz Klatte (1880-1934) en 1912.¹⁰ Se obtiene mediante la polimerización espontánea del acetato de vinilo, el cual se prepara a partir de etileno, haciendo reaccionar éste con oxígeno y ácido acético en presencia de un catalizador de paladio.¹¹ (Figura 11).

Reactivos

- Cola blanca.
- Bórax.
- Harina de maíz comercial.

Procedimiento

En un vaso de precipitado de 50 mL se mezclan dos cucharadas de agua caliente y media cucharada de polvo de bórax agitando suavemente con una varilla de vidrio. En un segundo vaso de precipitado se vierte una cucharada de cola blanca (acetato de polivinilo), y se le añade media cucharada de solución de bórax sin remover. Se adiciona a esta mezcla de cola y bórax, una cucharada de almidón de maíz. Se espera 10 o 15 segundos y se agita hasta que se endurezca. Con ayuda de una cucharilla se retira la mezcla del vaso de precipitado y se tomará entre las manos (será pegajosa y no tendrá una forma definida). Se amasa la mezcla hasta formar una pelota, que cuanto más se amase menos pegajosa será. Una vez formada la bola ya se podrá botar y jugar con

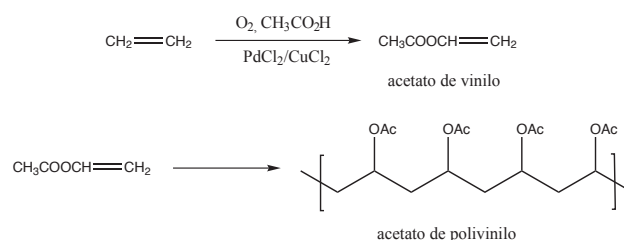


Figura 11. Reacciones de síntesis del acetato de polivinilo.



Figura 12. Canica saltarina.

ella (Figura 12). Se pueden alterar las proporciones de los materiales usados para conseguir distintas texturas así como adicionar unas gotas de colorante alimentario para obtener pelotas de distintos colores.¹² Para una mejor conservación, se puede guardar en una bolsa de auto-cierre.

Tercera actividad: Obtención de *slime*

Slime significa en inglés baba. Este nombre se aplica a un polímero no tóxico y biodegradable que se prepara a partir de alcohol polivinílico (PVA), bórax y al que se le puede añadir un colorante o fluoresceína. El PVA es un polímero que a su vez se prepara a partir del acetato de polivinilo, por tratamiento de éste con hidróxido sódico en metanol (Figura 13). No es un proceso de polimerización, sino de la transformación de un polímero en otro.

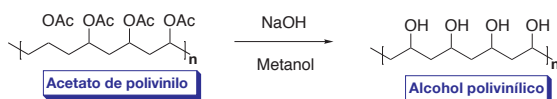


Figura 13. Reacción de síntesis del alcohol polivinílico (PVA).

El PVA presenta múltiples aplicaciones como por ejemplo, preparación de lágrimas artificiales y disoluciones para conservar lentillas, lubricantes, como barrera para agentes químicos en guantes de laboratorio, bolsas de detergente que se disuelven, emulsionante, estabilizar muestras biológicas para su análisis, preparar otros polímeros, etc. Existen en el mercado diferentes tipos de PVA con diversos rangos de masa molecular. Dependiendo del alcohol polivinílico que se use, se obtendrá un material más o menos denso, que según sus características se utiliza para la fabricación de juguetes, fluido para reparar pinchazos o en efectos especiales en el mundo del espectáculo para hacer sangre viscosa, máscaras para caracterizar a zombis y cadáveres, simular heridas, etc.

El bórax es el tetraborato de sodio decahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) que al disolverse en agua se hidroliza dando ácido bórico e iones hidroxilo (OH^-), dando un pH próximo a 9.¹³ Posteriormente, el ácido bórico reacciona con el agua para formar el anión borato. Cuando se mezclan una disolución acuosa de bórax y PVA, el ion borato se intercala

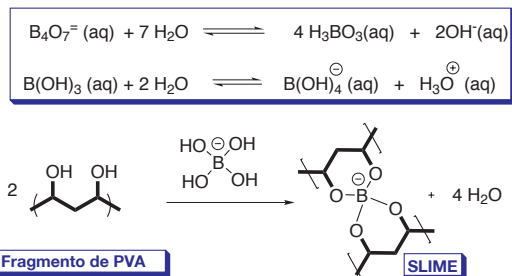


Figura 14. Estructura del *Slime*.



Figura 15. Alumna manipulando una muestra de *Slime*.

entre las cadenas del polímero (Figura 14), formando enlaces covalentes,¹⁴ lo cual lleva a una modificación de sus propiedades para dar un material viscoso (Figura 15). No obstante, hay otras fuentes que postulan la formación de puentes de hidrógeno entre los iones borato y los hidroxilos de las cadenas de alcohol polivinílico.¹³ La viscosidad del material obtenido dependerá de la masa molecular del PVA empleado en la experiencia y de la proporción de bórax usada ya que ésta determinará el grado de entrecruzamiento de las cadenas. Para este caso concreto se usó un PVA de masa molecular en torno a 130,000 u.m.a. (Mowiol® 18-88 de Sigma-Aldrich®).

Reactivos

- Bórax, 1 g.
- Alcohol polivinílico, 4 g.
- Fluoresceína.
- Colorante alimentario.

Procedimiento

Se disuelve 1 g de bórax en 25 ml de agua. Simultáneamente se prepara otra disolución de 4 g de alcohol polivinílico en 100 mL de agua. Para conseguir una total disolución de éste es conveniente calentar suavemente la mezcla a una temperatura que no supere los 50 °C. En este punto se añaden unas gotas de colorante alimentario o bien fluoresceína a la disolución de alcohol y se mezclan ambas disoluciones. Rápidamente se forma el *slime* que se puede guardar en una bolsa de plástico

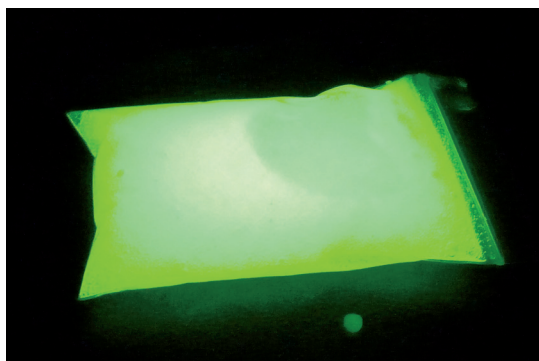
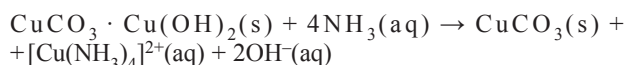


Figura 16. Slime fluorescente.

con auto cierre para evitar que se seque. Cuando se adicione fluoresceína, se puede comprobar la fluorescencia del material iluminando con una lámpara UV de una muestra (Figura 16).

Cuarta actividad: preparación de rayón

El rayón es una fibra que se obtiene a partir de la celulosa. Las fibras obtenidas se pueden teñir, hilar y tejer por lo que son muy usadas en la industria textil para la fabricación de toda clase de prendas, en decoración para la confección de colchas, mantas, tapicerías..., y en otras ramas de la industria (material quirúrgico, productos no tejidos, armazón de neumáticos...) y otros. Están descritos varios procedimientos para la preparación de rayón.¹⁷ En esta actividad se emplea el método denominado de cupramonio que usa sales de cobre e iones amonio y algodón o papel de filtro como fuente de celulosa.¹⁸ La reacción es:



En este caso el cobre se asocia a los grupos -OH de las cadenas de celulosa (Figura 17).^{15,16} El tratamiento con ácido sulfúrico 1 M del material obtenido, conduce a la formación de rayón.

Reactivos

- $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, 10 g.
- Algodón, 2 g.
- Disolución de amoníaco concentrado, 100 mL.
- Disolución de ácido sulfúrico, 1 M, 500 mL.

Procedimiento

Se colocan 10 g de $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ en un vaso de precipitado de 250 mL y se añaden 100 mL de amoníaco concentrado. La mezcla se agita magnéticamente durante dos minutos en una vitrina de gases. Se deja reposar y se decanta la disolución de color azul profundo obtenida, que contiene tetramincobre (II) vertiéndola en un segundo vaso de precipitados de 250 mL. A esta disolución se le añaden 2 g de algodón en porciones pequeñas lo más deshilachado posible, lentamente y con una buena agitación, hasta que la solución tiene la consistencia de un gel.

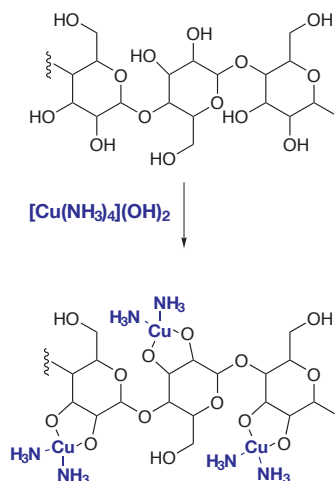


Figura 17. Celulosa modificada.

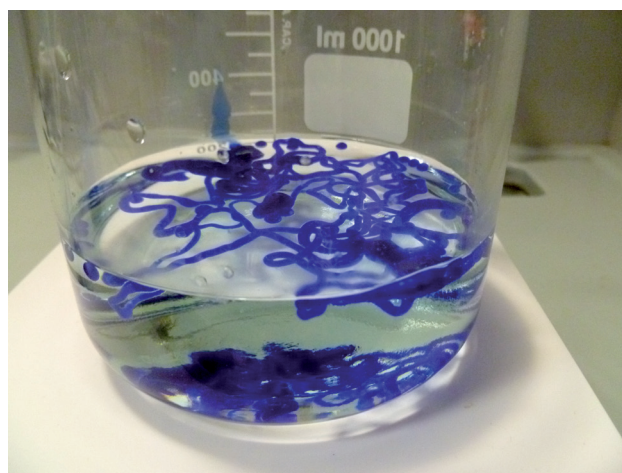


Figura 18. Fibras de rayón en un baño de ácido sulfúrico 1M.

Hay que agitar hasta que no queden grumos, evitando la formación de burbujas de aire en el líquido. La disolución completa del algodón puede tardar hasta una hora. Con ayuda de una espátula o de una cucharilla, se toma una cantidad de esta disolución con aspecto de gel, que se llama *viscosa*, y se llena una jeringa de plástico evitando introducir cualquier resto de grumos. Posteriormente, se inyecta el contenido de la jeringa sobre unos 500 mL de ácido sulfúrico 1 M en un vaso de precipitados de 1000 mL en una cubeta de plástico. Se obtienen unas fibras cuyo grosor dependerá de la jeringa usada que están impregnadas del complejo de cobre (Figura 18). Al cabo de unos minutos se observa la decoloración de las fibras que se pueden secar sobre un papel de filtro.

Conclusiones

En los laboratorios del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada se han realizado las actividades descritas como parte del Campus Científico de Verano CEI BioTic de esta Universidad, en su segunda edición. El objetivo fue de iniciar a alumnos de 4º de ESO y 1º de Bachillerato en la química de

los polímeros mediante la realización de cuatro actividades de tipo práctico precedidas de una introducción teórica. En todos los casos, los participantes en el Campus han mostrado una actitud muy positiva y un gran interés tanto por el trabajo de laboratorio como por las explicaciones recibidas. Debido al tipo de reactivos utilizados, y los procedimientos usados, dichas actividades pueden adaptarse a otro tipo de laboratorios con recursos más limitados.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología, al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte y a la Obra Social “la Caixa” la financiación recibida, así como a la Dra. Doña Ana García López (Departamento de Ingeniería Química de la UGR) su labor como coordinadora del proyecto Campus Científico de Verano CEI BioTic de la Universidad de Granada.

Bibliografía

1. R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*, 3ª Ed, CRC Press, **2011**.
2. Etimología y origen de algunos términos científicos. Universidad de Valencia <http://www.uv.es/~jaguiar/historias/etimol.html>, visitada el 22/02/2013.
3. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology. The Gold Book edición online.* <http://goldbook.iupac.org/>, visitada el 22/02/2013.
4. P. Ghosh, *Polymer Science and Technology: Plastics, Rubbers, Blends and Composites*, 2ª Ed., pg 5, McGraw-Hill, **2001**.
5. D. M. Teegarden, *Polymer Chemistry: Introduction to an Indispensable Science*, National Science Teachers Association, Capítulo 8, **2004**.
6. <http://bit.ly/IrEetx>, visitada el 22/02/2013.
7. G. E. Luckachan, C. K. S. Pillai, *J. Polym. Environ.* **2011**, *19*, 637–676.
8. B. Puyuelo, S. Ponsá, T. Gea, A. Sánchez, *Chemosphere* **2011**, *85*, 653–659.
9. <http://bit.ly/UpydSz>, visitada el 22/02/2013.
10. Patente alemana GP 281687, **1912**.
11. *McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms*, 6ª Ed., **2002**.
12. <http://bit.ly/139DpdG>, visitada el 22/02/2013.
13. E. Z. Casassa, A. M. Sarquis, C. H. Van Dyke, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 57–60.
14. L. V. Angelova, P. Terech, I. Natali, L. Dei, E. Carretti, R. G. Weiss, *Langmuir* **2011**, *27*, 11671–11682.
15. <http://bit.ly/VahqSz>, visitada el 22/02/2013.
16. G. B. Kauffman, M. Karbassi, *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 878.
17. M. A. Knopp, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 401.
18. L. J. Pickard, M. E. Harris, *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1512–1513.

International School on Biological Crystallization

The 'Laboratorio de Estudios Cristalográficos' is pleased to announce the
4th International School on Biological Crystallization (ISBC2013)
Granada, May 26th to 31st, 2013

The aim of the School is to introduce all participants into the fundamental knowledge about the behaviour of crystallizing solutions and their applications to the field of **biomacromolecules crystallization**, including **large crystals for neutron diffraction and tiny crystals for XFEL**.

One day will be fully devoted to case studies on the crystallization of **membrane proteins, viruses and large macromolecular complexes**.

ISBC2013 is intended for postgraduate/postdoctoral students and research scientists from industrial and academic backgrounds

This School is part of the Master in Crystallography and Crystallization
 UIMP/CSIC Official Program

