

## Tesis de Posgrado

# Preparación de zeína del residuo de la elaboración de maíz y obtención de plásticos a partir de la misma

Larco, Alberto José

1946

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Larco, Alberto José. (1946). Preparación de zeína del residuo de la elaboración de maíz y obtención de plásticos a partir de la misma. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0439\\_Larco.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0439_Larco.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Larco, Alberto José. "Preparación de zeína del residuo de la elaboración de maíz y obtención de plásticos a partir de la misma". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0439\\_Larco.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0439_Larco.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

Preparación de zeína del residuo de la elaboración de maíz  
y obtención de plásticos a partir de la misma

Tesis presentada por

ALBERTO JOSE LARCO

Para optar al título de Doctor en Química

*Tesis: 430*

Cátedra de Química Industrial

IIº Curso

1946

## PROLOGO

Al someter este trabajo de tesis a la consideración de los señores profesores, debo expresar mi gratitud al Doctor Carlos Gini Lacorte de quien me siento deudor de grandes enseñanzas y que al apadrinarme en esta oportunidad, compromete aún más mi reconocimiento. Hago extensiva también mi gratitud al personal de la Escuela Industrial de la Nación "Otto Krause" y al Señor Pedro Raeca, director de "Inelme. Industrias Electromecánicas" quienes pusieron a mi disposición todos los elementos necesarios para facilitar mi tarea.

Buenos Aires, Julio de 1946

## **ZEINA**

### **I.- ANTECEDENTES Y GENERALIDADES**

### **II.- PROPIEDADES**

**a) constitución**

**b) solubilidad**

### **III.- PREPARACION**

**a) disolventes usados para su extracción**

**b) purificación**

**c) transcripción de los métodos existentes**

**d) conclusiones**

**1) adaptación de los métodos citados**

**2) análisis y rendimientos**

### **IV.- USOS**

**a) plásticos**

**1) objetos moldeados (x)**

**2) cubiertas protectoras**

**3) fibras**

**b) ensayos biológicos**

## **PLASTICOS**

### **I.- INTRODUCCION (breve historia)**

### **II.- MATERIAS PRIMAS**

**a) materias primas fundamentales**

**1) zeína**

**2) formaldehído**

**b) materias primas accesorias**

**1) catalizadores**

**2) plastificantes**

**3) rellenos**

**4) pigmentos, etc.**

### III.- MANUFACTURA DE PLASTICOS ZEINA-FORMALDEHIDO

#### a) procesos generales de fabricación

1) moldeo {compresión  
inyección  
extrusión

2) colada

3) laminación

#### b) reacciones para la cura

#### c) experiencias

1) proporción de formaldehído, zeína y  
materias primas secundarias.

2) tiempo de prensado

3) temperatura de prensado

### IV.- PROPIEDADES

#### a) ensayos físicos

#### b) ensayos químicos

### V.- CONCLUSIONES

### VI.- BIBLIOGRAFIA

---

## ZEINA

**ANTECEDENTES.**-Es la proteína de maíz soluble en alcohol, siendo aislada por primera vez por Gorham en 1821, el cual le dió el nombre de zeína. Siendo una proteína realmente valiosa, ha sido objeto de muchas investigaciones: más tarde los trabajos de Bizio en 1822, Ritthansen en 1869, aclararon algunos detalles referentes a la proporción real existente en el maíz (*Zea mays*) y métodos de obtención, pero sin duda se debe a Osborne y sus colaboradores quienes en el lapso que va de 1891 hasta 1908 aportaron muy apreciables investigaciones sobre dicho tema, pero a pesar de todo son insuficientes como para obtener sin dificultades apreciables, zeína en escala comercial pues se tropieza en casi todos los procesos de elaboración con el inconveniente de la desnaturalización del producto original, aunque dicha desnaturalización es pequeña pero que aún así modifica sus primitivas propiedades lo que dificulta el empleo para un determinado uso.

Durante los últimos años la preparación y el uso de la zeína ha sido investigado por las compañías que elaboran maíz en grandes cantidades utilizando para su extracción el gluten que contiene 50-60 % de proteína de la cual el 70 % puede ser clasificado como zeína. Sin embargo esta no se presenta en el maíz en la misma proporción, dependiendo de la variedad y de otras condiciones.

Shawalter y Carr han estudiado la literatura concerniente a este asunto y han podido encontrar, analizando el maíz que la proteína total contenida en él varía desde 8,06 a 18,43 % (considerando N x 6,25) y que el contenido de zeína puede variar desde 2,21 a 10,44 %. Como las compañías elaboradoras de productos derivados de maíz (aceite, almidón, gluten, etc.) utilizan simultáneamente distintas variedades puede tomarse el valor de 6,4 % como el porcentaje más probable.

**PROPIEDADES.** - Como producto comercial la zeína es un polvo fino de color amarillento conteniendo del 7 al 8 % de materia volátil y no

más del 2 % de sólidos no proteicos. Tiene una proporción de cenizas y de lípidos inferior a 0,5 % cada uno.

Watson, Arrhenius y Williams dicen que la mayor parte de la zeína tiene un peso molecular de 35.000 aproximadamente. Se caracteriza en general por la deficiencia relativa de grupos activos en comparación con la mayoría de las proteínas; sin embargo hay aparentemente doce grupos ácidos libres por molécula aunque dichos grupos sean débiles. Se afirma también que no existen grupos básicos libres; según otro autor el resultado del microanálisis de la zeína indica que el nitrógeno está presente como aminoácidos de los cuales:

alanina	9,75 %
alanina	
leucina	32,3 %
fenilalanina	
metionina	
ácido aspártico	2,22 %
tirosina	2,61 %
ácido glutámico	18,4 %
cistina	0,6 %

Una característica desagradable de la zeína es que tiende a desnaturalizarse cuando está en solución, es decir cambia poco a poco su naturaleza química haciéndose insoluble en los solventes comunes. Dichos cambios se caracterizan por ser autocatalíticos; el material descompuesto e insoluble, cataliza la reacción de tal manera que una solución conteniendo apreciables cantidades de zeína puede gelificarse en poco tiempo. Esta reacción es también acelerada por agitación aún en soluciones muy diluídas.

La concentración del disolvente atenúa en cierto modo esta descomposición, como en el caso del alcohol etílico, que cuando es al 90%

en volúmen o más, sus soluciones son relativamente estables mientras que por debajo de ese límite de concentración la estabilidad decrece rápidamente. Lo contrario sucede cuando se trata de zeína seca la cual es muy estable al calor pues puede ser calentada durante varias horas a 100° C. sin ningún cambio en sus propiedades.

También parece estable a altas temperaturas tales como 200° C aunque la ausencia de cambios químicos a esta temperatura no se ha determinado.

A pesar de no haberse encontrado ningún método satisfactorio para la completa estabilidad de las soluciones de zeína, esta es suficientemente mejorada por la presencia de resinas altamente ácidas, tales como la trementina de modo que aquellas concentraciones de alcoholes bajas, tales como el 85 % cuyo uso sería práctico puede mediante este agregado satisfacer suficientemente los objetivos buscados.

No se debe confundir la separación de material de la solución debido a la desnaturalización con la separación en dos capas cuando se usa como disolvente una mezcla de ellos en proporción no adecuada.

DISOLVENTES.- El tipo general de procedimientos de solución de la zeína es el mismo que para otras sustancias de peso molecular alto tales como el nitrato de celulosa, acetato de celulosa o resinas altamente polimerizadas, es decir que para facilitar el poder de solución se adicionan ciertos disolventes secundarios, que no son por sí mismos activos, agregado que si se hace en exceso causan precipitación.

Los alcoholes alifáticos son los disolventes que tienen el más alto valor por su aplicación práctica. La zeína es insoluble en los alcoholes anhidros excepto el metanol, en el cual la solución es relativamente inestable, pero es soluble en los otros alcoholes que contienen una cierta cantidad de agua.

Los disolventes del tipo alcohol en el cual la zeína es soluble sin agregar agua, son los glicoles, tales como el etilen glicol, el



éter etílico del glicol, el alcohol furfurílico y el tetrahydro derivado del anterior.

La zeína es soluble sin agregar disolventes secundarios en ciertos ácidos orgánicos como el acético o el láctico; algunos fenoles la disuelven sin la presencia de otros disolventes aunque es necesario el agregado de una pequeña cantidad de alcohol o agua para obtener una completa solubilidad. Las aminas alifáticas la disuelven pero rinden una solución muy inestable; las aminas aromáticas requieren sólo una pequeña cantidad de alcohol para dar soluciones satisfactorias; los lactatos de metilo y etilo disuelven por si solos la zeína mientras que otros ésteres de oxiácidos requieren pequeñas cantidades de alcohol o agua igual que las cetonas puras.

Se estudió con detalle la acción de los componentes agregados para facilitar la solución llegándose a las conclusiones siguientes:

a) los hidrocarburos alifáticos no tienen poder disolvente; actúan como diluyentes y son posiblemente por esto inadecuados para su uso práctico excepto en casos especiales.

b) los hidrocarburos aromáticos mejoran el poder disolvente de los alcoholes anhidros. El orden decreciente de eficiencia es: benceno, tolueno y xileno, siendo el último prácticamente ineficaz, sin embargo ninguno de los nombrados bastan para dar una solución satisfactoria para uso práctico sino que es necesaria la adición de un tercer componente que puede ser un plastificante, una resina o simplemente agua.

c) los ésteres de los ácidos grasos alifáticos tales como acetato de etilo o de butilo actúan como diluyentes y no tienen practicamente otra aplicación pero en algunos casos son útiles para mezclar a otros constituyentes o para facilitar el desecamiento de las soluciones de zeína que se usan para revestimiento.

d) los ésteres de oxiácidos tales como lactatos o isobutiratos

son disolventes poderosos. La proporción de 10 al 20 % de estas sustancias son suficientes para dar con alcohol anhidro, una mezcla disolvente satisfactoria.

e) los hidrocarburos clorados son excelentes disolventes secundarios. Agregado al alcohol anhidro en la proporción de 10 a 20 % dan buenas soluciones.

Finalmente compuestos como el dicloroetileno, nitropropane, etilenglicol o dietilenglicol agregados en proporciones superiores al 10% dan muy buenos resultados. Además, muchas mezclas disolventes estudiadas imparten una gran estabilidad a la solución de zeína, caracterizándose éstas por tener en general una viscosidad mayor que las soluciones alcohólicas. Puede agregarse un poco de agua para disminuir la viscosidad y para precipitar sustancias insolubles en ésta pero el último fin se cumple a medias pues la zeína adsorbe agua y si se la agrega en mayor cantidad la solución se enturbia rápidamente por separación de algunas fracciones insolubles en esa nueva proporción de alcohol - agua.

Una medida conveniente del poder solvente de una mezcla disolvente dada, es la temperatura a la cual la solución se separa en dos capas, Las relaciones exactas dependen algunas veces de la clase de zeína usada, pero las conclusiones generales pueden ser aplicadas a cualquiera de las variedades que han sido ensayadas.

Las figuras muestran curvas típicas de esta naturaleza donde se ve la temperatura a la cual tiene lugar la separación en dos capas. Se puede estudiar así a que temperaturas puede trabajarse sin temor a que el disolvente deje de ser eficaz por la separación en dos capas.

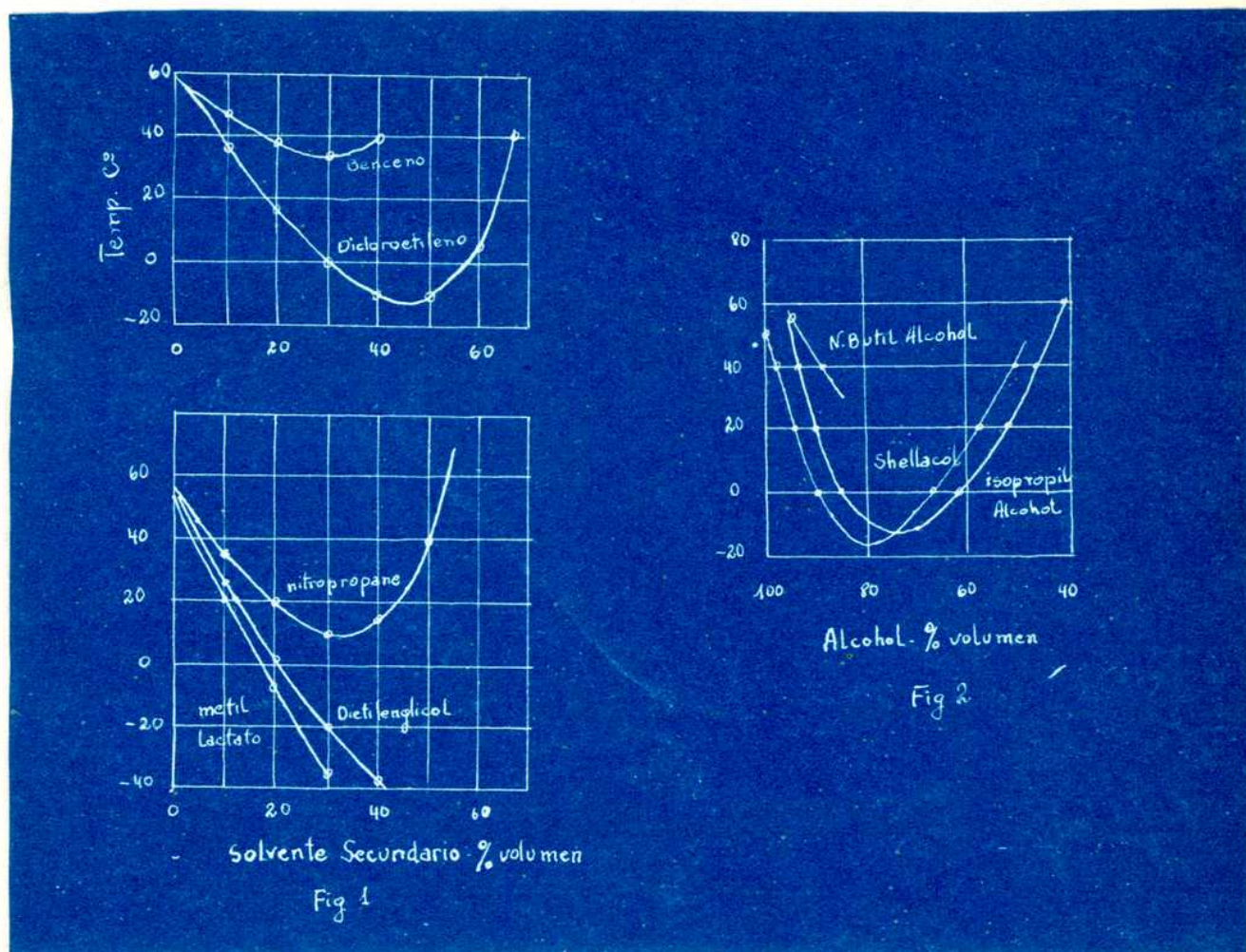
Las mezclas usadas para determinar estas curvas contienen un gramo de zeína y cinco centímetros cúbicos de mezcla disolvente. (Fig.1)

También puede conseguirse una solubilización adecuada con sustancias alcalinas. Se requiere un pH por lo menos de 11,5. Dichas solu-

ciones pueden tener una concentración de 20 % de zeína y pueden encontrar aplicación como materiales de revestimiento o impregnación.

Las soluciones con hidróxido de sodio están sujetas a un rápido deterioro debido a la reacción de la zeína con el álcali con la formación de sustancias insolubles, consistentes principalmente en sales de sodio. Las soluciones con hidróxido de potasio son algo más estables.

La zeína dispersa fácilmente en soluciones acuosas de una gran variedad de jabones. Estas dispersiones tienen muchas de las características de las soluciones y pueden ser diluidas sin precipitación de la



zeína. Tales soluciones o emulsiones son útiles como materiales de revestimientos y son económicas en su uso a causa de la eliminación de disolvente volátiles.

PREPARACION. - De lo que se deduce del estudio correspondiente a los disolventes de zeína es que sólo los alcoholes alifáticos más débiles tienen las cualidades requeridas pues son útiles, de bajo costo y fácil de recuperar. El metanol no es recomendable pues su poder disolvente no es elevado y además tiene tendencia a producir la desnaturalización de la zeína.

De todos los disolventes discutidos en el capítulo anterior son pues aprovechables únicamente los alcoholes etílicos e isopropílicos; los demás, sea por su menor poder de disolución o por su difícil recuperación deben desecharse por lo menos comercialmente.

Las características fundamentales de la extracción se observan en la figura 3

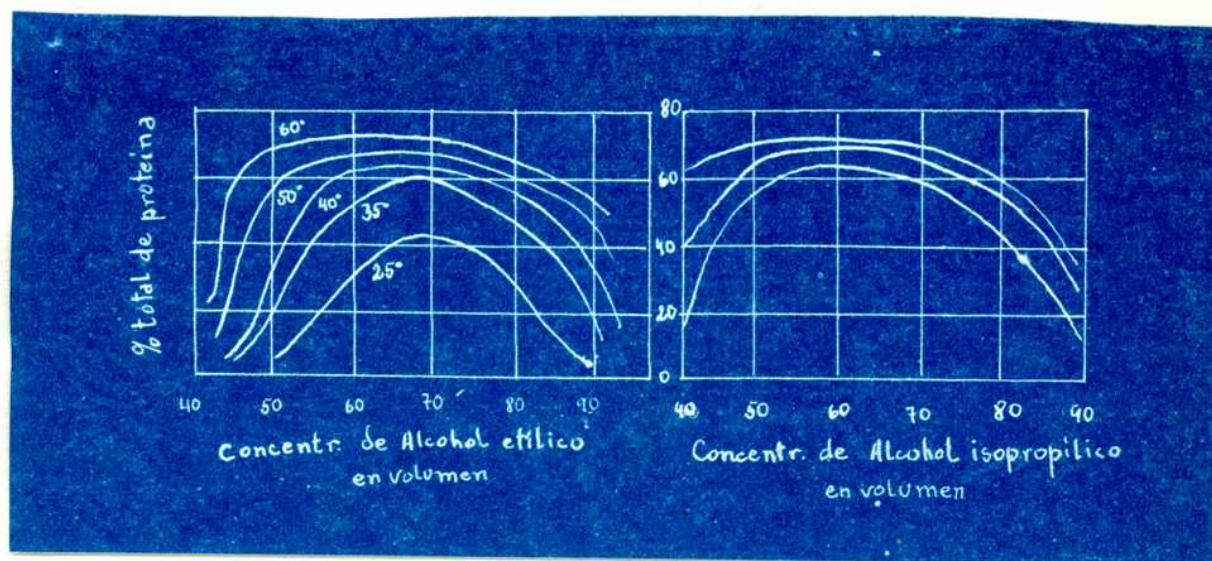


Fig. 3

Estas curvas muestran el rendimiento obtenido por la extracción con varias concentraciones de alcohol etílico e isopropílico a diferentes temperaturas. La harina de gluten usada contiene 51 % de proteína considerando la sustancia seca. En la concentración de alcohol se incluye la cantidad de agua que tiene la misma.

Examinando con detalle los gráficos que anteceden se llegan a conclusiones como las que siguen:

- 1º) Los alcoholes etílicos e isopropílicos dan curvas de forma semejante.
- 2º) Hay una parte de alto rendimiento con un pequeño máximo correspondiente a la concentración de alcohol de 65 %, a cuyos lados el rendimiento decrece rápidamente.
- 3º) Poco se gana aumentando la temperatura a 65º C. Esto se debe a la desnaturalización que sufre la zeína con las altas temperaturas.

La zeína al estado bruto posee dos o más individualidades químicas con distintas solubilidades. La principal fracción se disuelve rápidamente en los alcoholes que contienen sólo pequeñas cantidades de agua; la otra fracción, insoluble en alcoholes fuertes, se disuelve en los alcoholes más débiles. Los detalles cuantitativos de estas relaciones no han sido investigados completamente.

Es preferible comenzar la extracción con alcoholes de alta concentración, para obtener la zeína que se disuelve en estos dejando para más tarde la fracción que es soluble en alcoholes débiles.

La extracción con el 85 % de alcohol isopropílico en volúmen o el 92 % de alcohol etílico a 60º C. rinde una zeína con la característica de una satisfactoria solubilidad. Da un rendimiento de alrededor del 50% de la proteína de la harina de gluten, y aunque este rendimiento puede aumentarse, no conviene pues habría que cambiar concentraciones y disolventes. La harina de gluten ya tratada es vendida según su contenido de nitrógeno restante en ella, factor este que aconseja no tratar de extraer la mayor cantidad posible, pues como queda demostrado las primeras fracciones son más fácilmente obtenibles y de mejor calidad.

PREPARACION COMERCIAL.- El proceso de extracción de zeína que se utiliza en el comercio es el siguiente: el gluten conteniendo 30-50 % es molida finamente, tamizada y tratada en un extractor continuo con alcohol isopropílico al 85 % a una temperatura de 55º C. durante 1,5 a 2,5

horas. El residuo de la harina tratada es xalentada para recuperar el solvente y luego se aprovecha como alimentación de ganado.

El extracto obtenido es un líquido un tanto viscoso, de color amarillo oscuro, conteniendo una proporción elevada de proteína y una parte de materias grasas, pigmentos, etc. dicho extracto es enfriado a 15°C. para precipitar ciertas sustancias indeseables y luego es filtrado por medio de un filtro Oliver. Las condiciones de enfriamiento y filtración son importantes para la producción de una zeína soluble y estable.

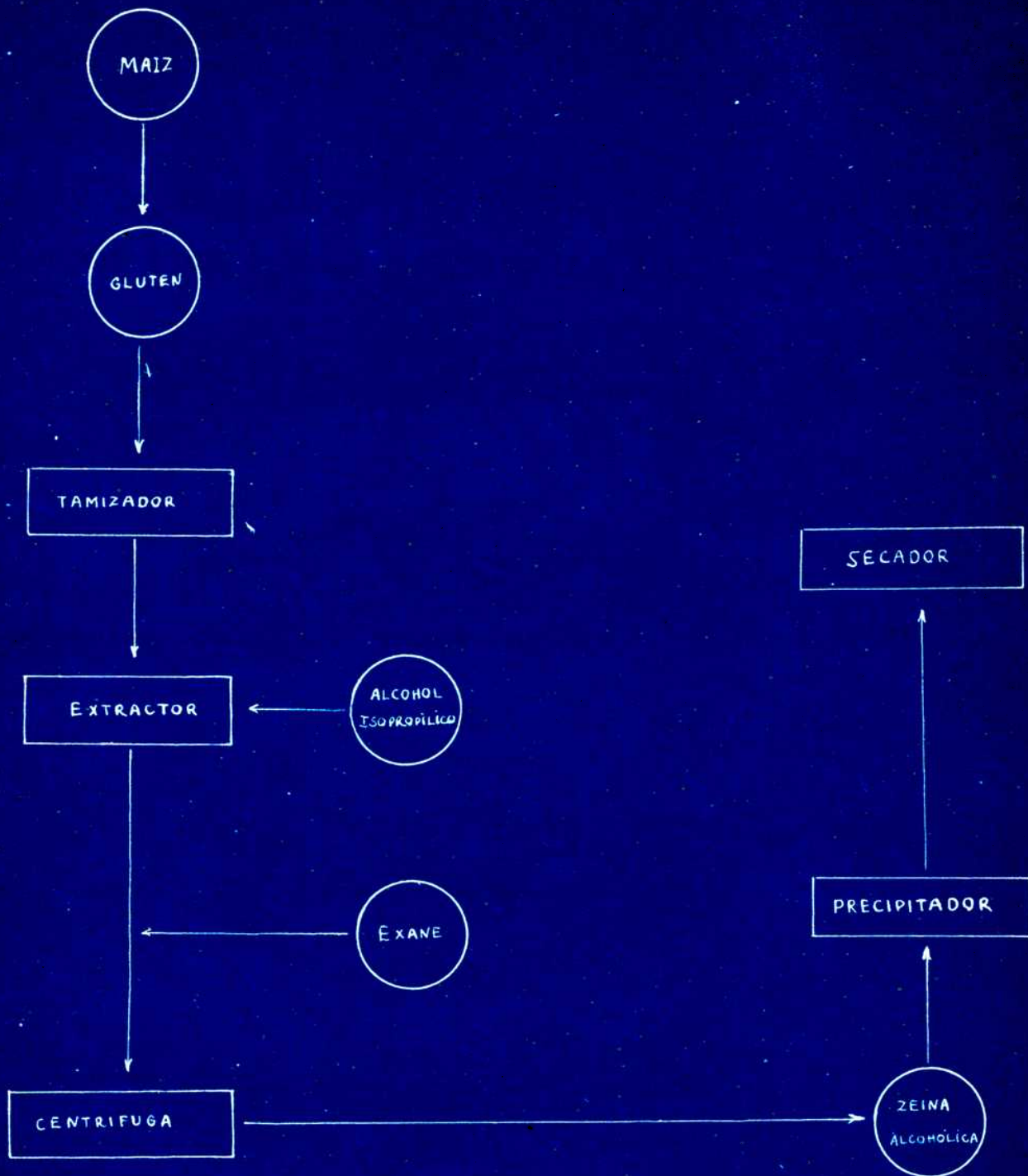
El extracto claro es mezclado con 80-120 % de su volumen de exano; la mezcla se separa en dos capas: la superior conteniendo casi todo el exano, la mayor parte del alcohol isopropílico, el 97 % del total de lípidos y la casi totalidad de pigmentos xantófilos. La capa inferior contiene la solución de zeína y sólo pequeñísimas cantidades de las demás impurezas, siendo separadas estas capas por centrifugación y el exano que queda en la solución es extraído por destilación al vacío.

La última etapa del proceso consiste en la precipitación la cual se efectúa haciendo caer la solución de zeína en forma de lluvia muy fina sobre una corriente de agua fría; precipita así en forma de fibras que sobrenadan en la superficie del agua; luego es filtrada y lavada continuamente y por último secada y molida.

Las principales dificultades del proceso, es el de tratar de prevenir la desnaturalización, que se evita con un control cuidadoso de la temperatura. Las dificultades de la desecación se deben a que no puede usarse aire caliente pues pasando una cierta temperatura, la zeína se canvierte en una masa gomosa y plástica.

Por último debe procurarse que el proceso sea tan rápido como para no tener que almacenar el producto en sus estados intermedios.

# ESQUEMA DE LA PREPARACIÓN COMERCIAL DE ZEINA



METODO DE MASON Y PALMER PARA LA EXTRACCION DE ZEINA.- La preparación de zeína del maíz fué descrita por Abderhalden en 1910, quien encontró lo imposible que resultaba extraer todo el color cuando se utilizaba maíz amarillo como materia prima.

Con una modificación a este método fué posible preparar zeína blanca aprovechable para cualquier uso, especialmente para experimentos biológicos. Alrededor de un kilogramo de harina de gluten se introducen en pequeños sacos de paño sumergidos en alcohol etílico de concentración 85-90% durante unos pocos días a la temperatura ambiente. Luego de efectuada esta operación el alcohol es evaporado hasta un cuarto de su volumen y la extracción y concentración se repite tres veces.

El producto evaporado es entonces precipitado vertiendo en él diez veces su volumen de una solución al 1 % de cloruro de sodio. El líquido sobrenadante es prensado utilizando un trozo de liencillo con el objeto de extraer la mayor cantidad de agua. El producto resultante de esta operación (compacto y gomoso) es roto en pedazos y disuelto con agitación en alcohol caliente al 95 %. Esta solución es filtrada con succión y el filtrado mezclado con un volumen igual de dicloroetileno en un embudo de decantación con el objeto de separar grasas y pigmentos. Es necesario agregar gradualmente agua hasta que la separación pueda ser hecha. La extracción con dicloroetileno se repetirá dos veces siendo agregado alcohol absoluto en cantidad necesaria para romper la emulsión. La zeína separada es nuevamente precipitada, redisuelta y filtrada para sacar el exceso de agua agregada durante la extracción con dicloroetileno. Esta última precipitación es hecha vertiendo la solución alcohólica de zeína lentamente y con agitación constante en éter absoluto formando un floculado blanco. El precipitado se filtra rápidamente con succión y lavado primero con éter y luego con dicloruro de etileno. Esta etapa del proceso debería llevarse a cabo tan rápidamente como fuera posible pues en este estado el producto es muy higroscópico. Después que la zeína ha sido lavada con di-



cloroetileno puede secarse con una corriente de aire a 50-60° C. obteniéndose así un polvo blanco.

La precipitación también puede hacerse con acetona en lugar de éter pero habría que usar una cantidad apreciablemente mayor que en el caso anterior.

/ METODO DE NOLAN Y VICKERY PARA PREPARACION DE ZEINA.- Cinco kilos de gluten de maíz, seco y finamente molido (preferentemente de maíz blanco) se colocan y agitan en 20 litros de alcohol al 80 % en caliente (50-60°C.) manteniéndose esta mezcla durante 30 minutos. Después se agregan trozos de papel de filtro y se sigue revolviendo hasta que se forma una masa, lo suficientemente dura y seca como para formar una pasta moldeable que pueda ser envuelta en un liencillo y luego prensada. La sustancia obtenida del prensado es viscosa y de coloración oscura; esta se filtra a través de un grueso algodón de pulpa de papel puesto en un embudo Buchner, siendo la filtración lenta pero se obtiene un filtrado perfectamente claro.

Una conveniente cantidad de líquido se trata con el mismo volumen de éter y la proteína precipitada es cuidadosamente agitada con éste, el cual luego se vierte fuera del recipiente. Este paso del método extrae la mayor cantidad de grasa y es menos dificultoso que la extracción con dicloroetileno de Mason y Palmer.

La proteína precipitada es disuelta en una pequeña cantidad de alcohol al 80 % en caliente y debe formar una solución perfectamente clara, aunque muy viscosa; esta se traslada a un embudo de decantación con el agregado de una pequeña cantidad de alcohol para disminuir su viscosidad y luego se vierte la solución poco a poco sobre una corriente de agua fría en la forma más conveniente posible. La zeína es parcialmente precipitada al ponerse en contacto con el líquido y el proceso es completado por la agitación que se experimenta cuando la corriente de agua va a parar a una vasija. Una gran parte de la proteína sale fuera de dicha

vasija pero puede recogerse adaptando convenientemente un trozo de liencillo que haga las veces de filtro.

Al final de la operación toda la proteína reunida en el paño es lavada cuidadosamente con agua y finalmente se hace permanecer en agua toda una noche. Esta es filtrada en un embudo Buchner, luego se extiende en forma de una capa delgada y se deja secar a temperatura ambiente bajo techo. Después de secado perfectamente al aire se muele hasta transformarlo en polvo.

Este producto contiene aproximadamente 16,2 % de nitrógeno libre de cenizas y puede ser usado con éxito.

PREPARACION DE ZEINA POR EL METODO DE PRECIPITACION.- (Evans, Foster y Bradford Croston). Este método se basa en la extracción con alcohol isopropílico y posterior purificación con exano según las experiencias de Swallen para la preparación comercial de zeína.

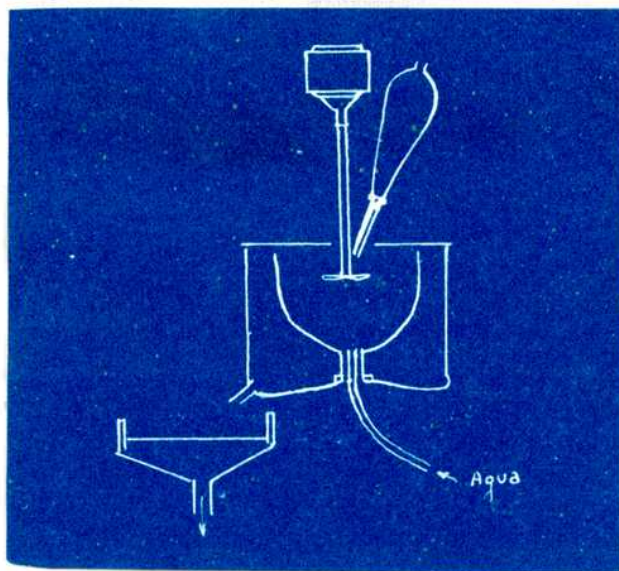
Mil gramos de gluten previamente molidos se extraen con 3000 ml de alcohol isopropílico (en peso) durante 30 minutos a 50-60°C. mientras se agita constantemente. La suspensión se filtra rápidamente a través de varias capas de liencillo, sin intención de obtener un filtrado claro. Los sólidos se lavan con 500 ml de alcohol isopropílico al 80 %. Se hace una segunda extracción con 1500 ml de alcohol seguida por filtración y lavado con otros 500 ml de alcohol. Los extractos combinados se almacenan durante la noche a 4-10°C. para que sedimenten las partículas finas y también para precipitar la masa que aparece al enfriar. Se quita el líquido sobrenadante y el resto se separa por filtración a través de un papel de filtro, tipo rápido o por centrifugación.

Para concentrar el extracto alcohólico de zeína, se agita vigorosamente la solución clara en un embudo de decantación con más o menos 120% su volumen de éter de petróleo; después de un reposo la zeína separa en una capa de fase pesada que puede sacarse del fondo del embudo. Esta separación cumple una concentración rápida de la zeína y al mismo tiempo una

eliminación de grasas y pigmentos.

Si la solución concentrada de zeína que forma la fase pesada no es perfectamente clara, se agrega alcohol isopropílico absoluto hasta obtener una dispersión clara. Esta adición es usualmente 10-15 % del volumen total y sirve para diluir la dispersión hasta una concentración de 20 % de zeína. Esta concentración fué hallada como la aproximadamente óptima para la precipitación por el método usado en este laboratorio. Si se desea un producto más purificado debe repetirse la separación de la fase éter de petróleo.

La figura muestra el aparato usado para precipitar la zeína de la



solución. Se hace circular agua fría hacia arriba a través del fondo del embudo y se la deja salir por el borde. El rotor es un disco de bronce de tres pulgadas y fuertemente sujeto al final de un eje de bronce de más o menos una pulgada y media debajo del borde y gira alrededor de 2500-3000 revoluciones por minuto.

Cualquiera de los aparatos de agitación a motor de laboratorio puede usarse. La modificación del tamaño y velocidad de rotación del disco puede hacerse según las aplicaciones a que se destinará.

Para precipitar la zeína se deja caer una fina corriente del concentrado de zeína sobre la superficie del disco rotatorio; a medida que

la solución alcanza el disco, es arrojado rápidamente de la circunferencia del rotor al agua fría donde la zeína es inmediatamente coagulada en forma de pequeñísimas fibras que son fácilmente filtrables por liepicillo; luego se lava esta en el paño, se sumerge en agua helada durante una noche para quitar cualquier disolvente residual. Después de lavar se quita el agua por filtración rápida, cuidando que la zeína esté siempre fría, de modo de no alcanzar nunca la temperatura a la cual se hace plástica. Se seca a baja temperatura (4-10°C.). Si se requiere un producto muy seco deberá someterse a un secado final en un horno de vacío a temperaturas que no excedan de 65° C. Cuando se pulveriza finalmente la zeína obtenida dispersará rápidamente en cualquiera de los disolventes de la misma.

La técnica seguida para la obtención de zeína fué la siguiente: Se toman 250 gr. de gluten finamente molido y se tratan con aproximadamente 1 litro de alcohol etílico al 92-96%. Se calienta a baño maría cuidando que la temperatura del alcohol no pase de 55-60°C., durante 1,5 o 2 horas agitando frecuentemente. Se deja enfriar y se filtra primero con un lienzo para separar la torta y luego en un embudo Buchner con ayuda de vacío. Si la filtración es lenta se cambia el papel ya que solo interesa el filtrado.

Teniendo ya la solución, se mezcla con igual cantidad de éter sulfúrico e inmediatamente se notará un gran floculado blanco el que luego de agitarlo un rato se deja reposar y se retirará por decantación hacia otro vaso. La precipitación todavía no es completa y para conseguir dicho objeto, una vez separado el precipitado se agitará violentamente la mezcla alcohol-éter, la que luego de dejar reposar se retirará el resto de zeína en la misma forma que la primera fracción, quedando en el líquido la mayor parte de grasas y pigmentos.

Luego de escurrir bien el éter que todavía pudiera quedar en la zeína obtenida se redisuelve en la más pequeña cantidad posible de alcohol al 96 % calentando hasta 60°C. y agitando. Se tendrá así una solución concentrada de zeína de color oscuro por la alta concentración. Si se desea un producto más puro puede repetirse el tratamiento con éter y posterior disolución en alcohol caliente.

La precipitación final se efectúa vertiendo en un gran volumen de agua corriente fría (por lo menos 10 veces el volumen de la solución alcohólica) tomando el agua instantáneamente un aspecto lechoso y por agitación vigorosa con una varilla aparece un coágulo que luego de dejado varias horas en agua se separa por decantación. En el líquido madre queda una pequeña cantidad de precipitado cuya filtración es muy dificultosa por lo que puede desecharse. A la torta obtenida que es ligeramente amarillenta se lava en un vaso y luego se traslada a un embudo Buchner

para sacarle la mayor cantidad posible de agua. Luego se muele y se coloca sobre un cristizador o cápsula grande donde se le hace incidir una corriente de aire frío teniendo la precaución de remoler la masa en un mortero y revolver durante el secado para que éste sea uniforme.

ANALISIS DE LA MATERIA PRIMA Y DEL PRODUCTO ELABORADO.- Para la obtención de zeína, aplicando el método anteriormente descrito, se partió de un producto que "Refinerías de Maíz S.R.L." expende bajo la marca "Bufalo" que es una mezcla de Gluten y cuyo contenido en nitrógeno proteico fué determinado por el método oficial A.O.A.C. que indica la siguiente técnica:

Se coloca 1 gramo de substancia en un balón Kjeldhal de 550 cc. y se agregan 15-18 gr. de sulfato de potasio, 1gr. de sulfato de cobre y 25cc. de ácido sulfúrico concentrado. Se calienta suavemente hasta que cese el desprendimiento de espuma; luego se mantiene la ebullición de la masa hasta que no se observen partículas sólidas y el líquido esté incoloro o débilmente azul. Se enfría completamente y se agregan 200cc. de agua y algunos trozos de piedra pómez. Se conecta el balón con el refrigerante y previa adición de una solución concentrada de hidróxido de sodio hasta obtener reacción fuertemente alcalina, se destila, recibiendo el líquido condensado en 25cc. de ácido sulfúrico décimo normal. Se titula utilizando como indicador naranja de metilo. Multiplicando el contenido de nitrógeno por el factor correspondiente (6,25 en este caso) se obtienen la proporción de proteínas.

El contenido de materias grasas se determina de la siguiente manera: pésanse 5 gr. del producto previamente desecado en estufa a 105°C. La extracción se verifica mezclándola con una cantidad igual de arena sílicea y empleando como disolvente éter sulfúrico anhidro. El peso de grasa hallado se refiere luego al producto tal cual.

El contenido de humedad fué determinado sobre 5gr. de substancia a 105°C. hasta constancia de peso.

Todas las determinaciones fueron hechas por triplicado y arroja-  
ron como promedio de las tres determinaciones los siguientes resultados:

Húmedad	9,8 %
Proteína (referido al producto tal cual)	30,6 "
Proteína (referido al producto seco)	33,9 "

En lo referente al análisis del producto elaborado o sea zeína,  
los datos son:

Humedad	22,4 %
Proteína (referido al producto tal cual)	76,2 "
Proteína (referido al producto seco)	98,2 "
Grasas	1,2 "
Cenizas	no contiene
Color	amarillento

---

## USOS

Los primeros estudios que se realizaron sobre esta proteína tenían por fin usos biológicos con el objeto de establecer su valor nutritivo pero bien pronto la investigación se orientó hacia su aplicación industrial cuyo campo se extiende día a día.

En efecto se pudo ver en la zeína una sustancia utilizable para plásticos del tipo de la caseína, sobre la cual tiene la ventaja que el formaldehído usado para la cura puede ser incorporado directamente al plástico antes que éste tome forma; así la larga cura que se requiere para aquella proteína de reacción más rápida está eliminada.

Los plásticos de zeína se hacen mezclando el material bruto con alrededor de 20 % de su peso en agua y 5 % de formaldehído, con cualquier pigmento, plastificante u otros materiales. La mezcla es amasada y luego puede dársele la forma conveniente ya sea en hojas prensadas u objetos tales como botones, peines y en general diversos objetos de adorno. En este último caso la forma debe dársele con material parcialmente curado y completando luego por calentamiento en un período más bien largo.

Los plásticos de zeína tienen muchas cualidades como ser su dureza y la gran resistencia que ofrece a la absorción de agua. La zeína sobresale por su resistencia a la penetración por los aceites o grasas y por eso tiene gran uso en la construcción de envolturas para alimentos.

En general las soluciones de zeína pueden utilizarse como adhesivos aunque su uso limitase por su costo a aquellos casos en que sus propiedades específicas justifiquen su utilización.

Puede también impermeabilizarse tela o papel impregnando con solución de zeína conteniendo formaldehído y un ácido orgánico y luego sometiendo a una elevada temperatura bajo presión, aunque todavía dichos procesos no rindan lo deseado debido al costo.

También se han desarrollado métodos para confeccionar fibras de zeína pero en general su posterior perfeccionamiento aparecerá cuando se



perfeccionen las actuales formas para el curado de la zeína.

En general la zeína puede usarse con ventaja en muchos casos, sobre los plásticos de caseína y aún de otra naturaleza.

---

## CONCLUSIONES

Los métodos de obtención descriptos anteriormente han sido ensayados con la amplitud necesaria, habiendo llegado en base a observaciones recogidas durante el transcurso de las experiencias, a modificar los anteriores procedimientos en forma tal que si bien el método usado no difiere fundamentalmente de los citados, muestra en cambio ventajas por la supresión de algunas etapas y la sustitución de otras. Así por ejemplo, se llegó a la conclusión que es inconveniente el uso del dicloroetileno como agente de purificación pues su separación en dos capas, al mezclarlo con la solución alcohólica de zeína, resulta sumamente dificultosa y en muchos casos imposible. También la extracción con alcohol etílico a temperatura ambiente durante varios días indicada en el método de Nolan y Vickery es satisfactoriamente substituída por una extracción a 55-60°C. durante 1,5-2 horas.

En lo referente al uso de distintos alcoholes, etílico e isopropílico, aunque éste último posee una capacidad disolvente ligeramente mayor ofrece la desventaja de su más difícil adquisición.

Entre los agentes de purificación, anotados ya los inconvenientes del dicloroetileno, el éter sulfúrico es preferido en lugar del éter de petróleo, exano, etc. Pues además de llenar la misma finalidad, actúa al mismo tiempo como agente de precipitación siendo también ventajoso su uso por su fácil recuperación debido a que su punto de ebullición es muy inferior al correspondiente del éter de petróleo, exano, etc. Tiene en cambio, el peligro de su inflamabilidad.

Siendo éstas, las principales dificultades halladas en los métodos transcriptos de la lectura de los mismos y observando la técnica utilizada, se verá cuales son las etapas suprimidas y cuales son las modificaciones introducidas que rinden una zeína cuyo uso es adecuado para la manufactura de materiales plásticos.

## PLASTICOS

INTRODUCCION.- El primer material plástico fué el celuloide, a base de nitrato de celulosa, que fué descubierto buscando un sustituto del marfil, nitrando la celulosa y usando alcanfor como plastificante. La primera patente fué del año 1869 y fué usado para confeccionar diversos objetos. Luego se desarrolló el plástico de caseína en 1890 debido a A. Spitteler y W. Kirsche en Alemania. La Compañía Galalith comercializó el producto cuyos usos fueron semejantes al celuloide. Sin duda el primer plástico comercial cuyo desarrollo creció en mayores proporciones fué el fenol formaldehído; cuando apareció este plástico, en realidad fué la primer resina sintética y se lo empleo como aislador para luego abarcar todos los campos. Se atribuye al Dr. Baekeland, un químico belga el descubrimiento cuya patente fué del año 1909.

Hoy ya en la era de los plásticos aparecen entre los más importantes el acetato de celulosa, fenol-formaldehído, urea-formaldehído, vinilo, acrílo, estireno, etc. Estos plásticos tienen una larga serie de materias primas, todas de carácter orgánico y moldeables bajo calor y presión. También el caucho es un verdadero plástico.

La industria de estos materiales ha logrado sorprendente desarrollo en los últimos años y debido a sus propiedades y características están ubicados dentro de los materiales más difundidos, de modo que las industrias se han enriquecido con estos nuevos materiales y la vida social ha sido cambiada por la introducción en vasto alcance de artículos de gran utilidad y bajo precio además de su considerable belleza.

Si bien es cierto, que la gran difusión de los plásticos lo hacen productos valiosos, ellos también tienen su límite; cuando la dureza, resistencia o peso del acero es esencial no pueden emplearse plásticos. Sin embargo se emplean para reemplazar al aluminio y magnesio. Tampoco sirven cuando se requiere un conductor eléctrico o un conductor del calor. No... pueden hacerse con ellos piezas de gran tamaño, lo mismo que formas deter

minadas; en oposición a los materiales corrientes a los que solo se les puede dar forma por medio de trabajo mecánico, las masas plásticas pueden recibirlo por prensado y colado, lo que es tanto más ventajoso cuanto más complicada es la forma del objeto a obtener o cuando se trata de productos de gran consumo y de fabricación en serie.

Los plásticos constan de dos componentes principales: el aglutinante que le dá solidez y elasticidad y los materiales de relleno y otros que producen la dureza necesaria cuyos detalles se verán en el capítulo siguiente.

Por último diremos que la producción de plásticos en el mundo alcanza un desarrollo sorprendente según lo atestiguan las cifras de dicha industria en los Estados Unidos. Así por ejemplo tomando solamente las resinas sintéticas derivadas del alquitrán, de 25 millones de libras en el año 1930 pasó a 116,4 millones en 1936 para alcanzar a 347 millones en 1941. Este aumento es semejante en las distintas categorías de plásticos siendo de preveer para todos un aumento mayor todavía en el período de post-guerra.

## MATERIAS PRIMAS PARA PLÁSTICOS DE ZEINA

Las materias primas usadas son la base principal para la clasificación de los materiales plásticos, siendo éstas las principales:

- a) Celulosa: nitrato y acetato; además ésteres mixtos y etil celulosa.
- b) Proteínas: caseína, soja y ZEINA
- c) Hidrocarburos: caucho
- d) Resinas sintéticas: fenol-formaldehído, urea-formaldehído, resinas vinilo, acrílico, estireno, etc.

Según la materia prima utilizada los plásticos tienen distinto comportamiento al calor, distinguiéndose los "termoplásticos", que son aquellos que se ablandan, moldean y da forma por presión con o sin calentamiento; la forma "endurecida" puede ablandarse o fundirse por el calor pudiendo remodelarse. El otro tipo de plástico resultante suele denominarse "termoendurecido", que son los que en su condición original pueden ser moldeados por calor y presión pero que una vez terminada su forma no pueden reablandarse y por consiguiente no pueden remodelarse.

**MATERIAS PRIMAS FUNDAMENTALES.**- Ubicado ya el plástico de zeína en la clasificación de dichos materiales que figura más arriba, se considerarán ahora las materias primas fundamentales que entran en su formación que son dos: zeína y formaldehído.

En lo referente a la primera, ya se ha hecho un amplio estudio en la primera parte de este trabajo recordando ahora que dicho producto consiste en la fracción de la proteína de maíz que se extrae con alcohol etílico (al 92-96%) o alcohol isopropílico (al 80-85%). Se purifica luego con éter sulfúrico o éter de petróleo, precipitándose finalmente en una corriente de agua fría y luego secada y pulverizada. Esquemática así su preparación, corresponde tratar su análisis que también figura en un capítulo anterior, recordando ahora que los datos que interesan para tal fin son los siguientes:

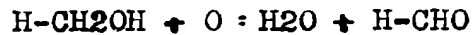
Determinación de humedad

## Determinación de cenizas

" " proteína

" " materia grasa.

El formaldehído (H-CHO) es el agente por medio del cual se polimerizan las moléculas de proteínas y es considerado el otro producto fundamental de este plástico. Se le obtiene industrialmente haciendo pasar vapores de alcohol metílico mezclado con aire a través de telas de cobre calentadas al rojo precedidas de unos cilindros de amianto platinado que sirven para iniciar y favorecer la reacción. La ecuación del proceso es la siguiente:



El formaldehído es una gas liquidable a  $-21^{\circ}\text{C}$ ., de densidad 1,6 respecto al aire; tiene un olor muy picante que excita al lagrimeo siendo soluble en agua, alcohol y éter. Puede concentrarse su solución mediante el sulfato de cobre o acetato de sodio anhidro, pero solamente hasta un cierto límite (52%) pues de lo contrario se polimeriza formándose un trimero llamado paraldehído, paraformol o trioximetileno.

**ANÁLISIS DEL FORMALDEHIDO.**- Se agregan 3cc. de la solución a tratar a 50cc. de solución de agua oxigenada y 50cc. de hidróxido de sodio N/1 y se calienta en baño maría hasta cese de la efervescencia. El exceso de álcali se trata con ácido sulfúrico N/1 usando fenolftaleína como indicador. Efectuar un ensayo en blanco, repitiendo lo anteriormente indicado sin la presencia de solución de formaldehído. Cálculo: La diferencia representa los centímetros cúbicos de hidróxido de sodio requerido para neutralizar el ácido fórmico producido por la oxidación del formaldehído por el agua oxigenada. Cada centímetro cúbico de hidróxido de sodio N/1 equivale a 0,300 gr. de formaldehído.

Otro método semejante al anterior para determinar el contenido de formaldehído que contiene el producto comercial es el siguiente: se colocan 4cc. de aldehído en un matraz de 500cc. se añaden 50cc. de so-

lución de amoníaco normal, se tapa el matraz y se agita durante un rato dejando luego la mezcla en reposo durante una hora. Después se agregan 300cc. de agua y se destila la mitad del líquido, recogién dose en un matraz que contenga 50cc. de ácido sulfúrico normal. Se practica luego un ensayo acidimétrico del líquido recogido y el ácido que queda libre representa el mismo número de centímetros cúbicos de amoníaco que han reaccionado con el aldehído fórmico para dar origen a la hexameten tetramina. Como cada seis moléculas de aldehído corresponden a cuatro de amoníaco se deduce la cantidad de amoníaco combinado, la cantidad de aldehído contenido en el líquido de ensayo.

Se efectuaron tres determinaciones empleando el primer método, con la solución de formalina a emplear.

	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N/1 gastado		
	<u>1º det.</u>	<u>2º det.</u>	<u>3º det.</u>
Ensayo en blanco	49,2	49,7	49,8
Ensayo con la solución	45,4	46,0	46,1
Diferencia	3,8	3,7	3,7

Efectuando los cálculos correspondientes se obtienen las siguientes concentraciones de formol.

1º det.	38 %	
2º det.	37 "	37,3 %
3º det.	37 "	

**MATERIAS PRIMAS ACCESORIAS.**- Se denominan así a aquellas materiales cuyo agregado es necesario para mejorar una o varias de las cualidades del plástico. Dichos productos son los siguientes:

**Aglutinantes.**- En nuestro caso este papel está llenado por la seina y tiene por objeto cementar el resto de los ingredientes en una composición moldeable. En los demás casos el aglutinante puede constituir uno o más resinoides sintéticos.

**Rellenos.**- Se agregan para dar al aglutinante las propiedades de-

seadas que este no posee. El relleno más general es el aserrín. El amianto da resistencia al calor y química; la resistencia al impacto se obtiene mediante textiles fibrosos; el yeso, arcilla china y pizarra le dan dureza. Otros rellenos pulverizados son mica, caucho, piedra pómez, cal, baritina, talco, esmeril, pulpa de papel, bagazo, kiesselgur, etc.

La nómina de estos materiales es de lo más variada siendo prácticamente ilimitada aunque en algunos plásticos como en los de zeína, los mejores resultados se obtienen con material celulósico finamente dividido

**Plastificantes.**- Se emplean para mejorar la plasticidad de los materiales y para modificar otras características físicas. Algunos materiales como el acetato de celulosa y aún la zeína pueden moldearse sin el uso de plastificantes pero se requieren temperaturas más altas y presiones también mayores. Los plastificantes de uso común son alcanfor, aceite de ricino, tartrato de dibutilo, fosfato de tricresilo, ftalato de dimetilo, fosfato de trifenilo, etc. En este caso también como en el caso de los rellenos, algunos plastificantes son específicos para ciertos plásticos; así el tartrato de dibutilo, salicilato de amilo, lactato de bencilo y en general ésteres de poliácidos se adaptan solamente para el uso con zeína. En nuestro caso se ha usado exclusivamente tartrato de dibutilo cuyas especificaciones para la industria son:

Acidez	no mayor de 0,05% como ác. tartár.
Peso específico	1,087 a 1,093 a 20°C.
Pureza	no menor de 98%

**Catalizadores.**- Ellos aceleran las combinaciones del aglutinante con los demás ingredientes, dependiendo en gran parte de éstos, la calidad del producto.

**Pigmentos.**- Se usan en forma de partículas finamente divididas cuando se trata de minerales debiendo ser resistente al calor. En el caso de tratarse de colorantes orgánicos éstos en general se aplican en solución y sus exigencias con respecto a la resistencia a la luz y al calor



son muy grandes, usandose generalmente colorantes a la alizarina y antraquinoma debido a la firmeza de sus colores.

**Lubricantes.**- Se emplean con los compuestos moldeables para evitar que se peguen al molde y reducir la fricción interna. Los lubricantes comunmente usados son estearatos, ácido esteárico y jabones metálicos.

Para plásticos de zeína-formaldehído se presta favorablemente el ácido esteárico que se elabora a partir de sebos de alto contenido en estearina por saponificación. Como propiedades importantes se pueden consignar las siguientes:

Peso específico	0,847 gr./cc.
Punto de fusión	69°3 C.
Punto de ebullición	291° C.

Es soluble en alcohol, éter, cloroformo, sulfuro de carbono y tetracloruro de carbono.

**Disolventes.**- Son necesarios para disolver el material de modo que pueda fluir y para poder impregnar papel, maderas, paños, y poder confeccionar así, prensando el conjunto, planchas de material plástico de resistencia elevada. Se usan también otros agregados secundarios pero que no se tratarán aquí por no ser necesario su uso en la fabricación de objetos moldeados a base de zeína.

## MANUFACTURA DE PLASTICOS ZEINA-FORMALDEHIDO

PROCESOS GENERALES DE FABRICACION.- Como los métodos mediante los cuales se confeccionan objetos de material plástico son semejantes para todos, daremos a continuación una breve idea de los mismos.

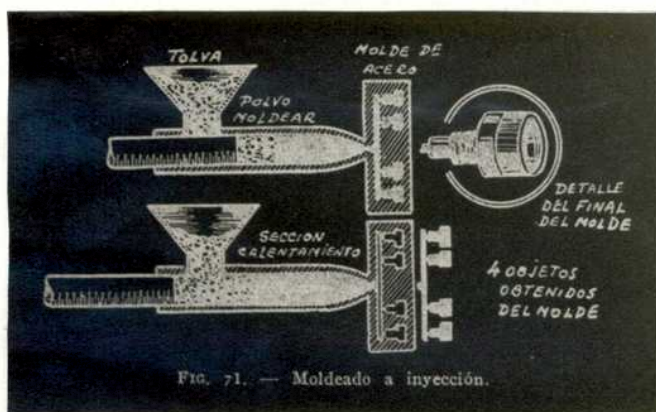
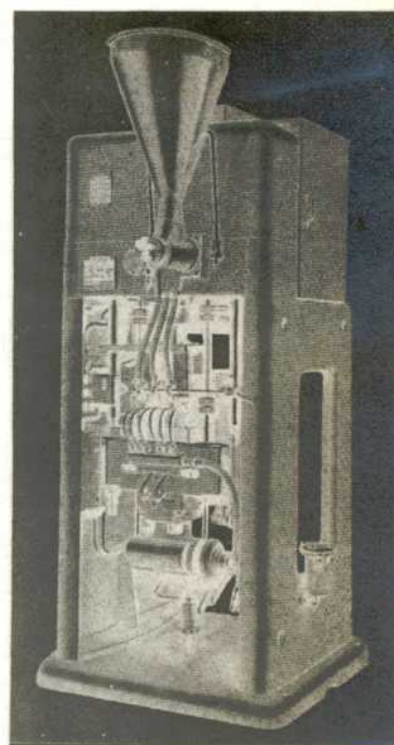
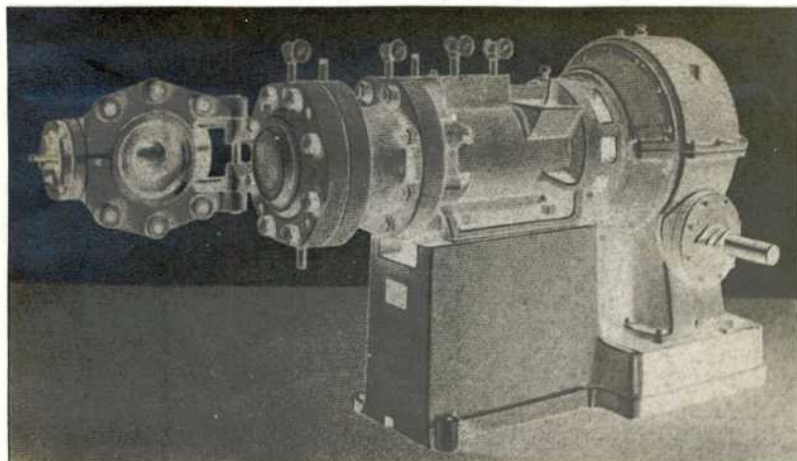
Se emplean tres procesos para cambiar un resinoide líquido a una substancia sólida; moldeo, colada y laminación. En cada uno de estos se requiere calor y temperatura de curado. En las operaciones de moldeo y laminación la presión debe ejercerse por algún tipo de prensa y con excepción hecha de unos pocos bordes toscos, la superficie que se obtienen en los plásticos por prensado están terminados y listos para el uso, en cambio los que se obtienen por colada requieren un acabado de la superficie después que ha tenido lugar la cura.

Para moldear materiales termoplásticos, se debe mantener la presión después de haberse conseguido la temperatura requerida para dar la forma total en el moldeo; si a esta temperatura la plasticidad causa deformación después de separado del molde, debe enfriarse el objeto mientras todavía está bajo presión.

Para moldear materiales termoendurecidos, la temperatura debe ser suficientemente alta para asegurar una adecuada plasticidad, pero sin alcanzar un grado de polimerización que pueda endurecer el artículo excesivamente antes de que la conformación del molde sea completa, es decir debe haber suficiente tiempo de endurecimiento.

Esquematizando brevemente los tres procesos, moldeo, colada y laminación, cabe decir respecto al primero que se efectúa por calor y presión en moldes. La presión hace fluir el material y llena los espacios del molde; al mismo tiempo tiene lugar un cambio químico resultando la conversión de la resina en un producto infusible, el cual cuando se saca del

ción de estos tres procedimientos escapa a los límites de este trabajo por lo que solo aparecen aquí algunas figuras sobre los mismos.



Con referencia al segundo proceso de transformación de un resinoide líquido a una sustancia sólida, colada, diremos que es muy semejante a la fundición de metales, es decir, que se lleva a cabo previa preparación del molde, vertiendo la sustancia líquida en él y se deja endurecer el compuesto en los hornos de cura donde la temperatura raramente excede de 85°C. Aquí tiene lugar la reacción final resultando un producto insoluble e infundible. Por último los plásticos laminados se hacen por ca-

pas superpuestas de hojas fibrosas o porosas cubiertas o impregnadas con una solución del material que se transforman en una masa sólida por aplicación de calor y presión en grandes prensas hidráulicas. Para preparar los plásticos laminados se requiere una variedad de materiales llamados base, siendo los más importantes papel, tejidos y maderas; éstos se saturan con el barniz previamente preparado, se agrupan en pilas en un número tal como para conseguir el espesor deseado luego de prensado.

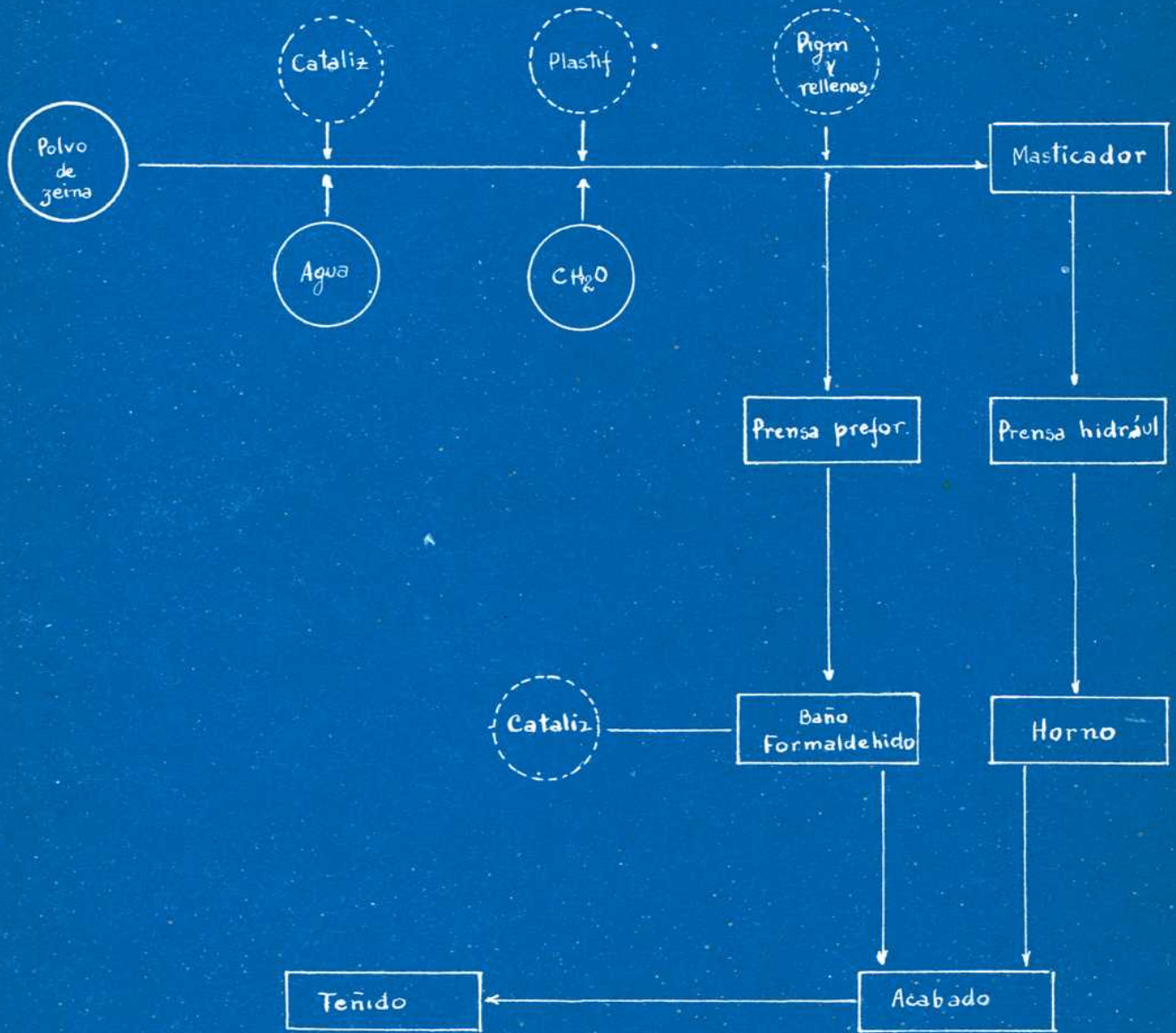
De esta forma no solo pueden hacerse hojas sino también tubos y varillas cuya aplicación más común es en bobinas, poles, cojinetes, interruptores, etc.

REACCIONES PARA LA CURA.- Entiéndese bajo este título el conjunto de productos o reacciones químicas necesarios para la obtención del plástico zeína-formaldehído.

Dicho tema tiene como antecedente en el país los trabajos efectuados en el Instituto de Investigaciones de la Facultad de Química Industrial y Agrícola de Santa Fé aunque los estudios efectuados para la obtención de plásticos derivados de maíz se orientan más bien no al uso de zeína como materia prima fundamental, sino el producto resultante de una hidrólisis del grano de maíz desprovisto del germen y cascarilla. La hidrólisis efectuada con diastasas o con ácidos minerales diluidos, deja un residuo fácil de filtrar ajustando convenientemente el pH, que contiene alrededor de un 85-90 % de materia nitrogenada. Fáltase saber sin embargo si en este residuo sólido se encuentra zeína o sus productos de hidrólisis; de cualquier manera es casi seguro que la zeína ha sufrido por lo menos un proceso de desnaturalización, término que emplea la bibliografía para indicar una serie de transformaciones no bien conocidas, que alteran sus propiedades físicas y químicas.

# ESQUEMA DE LA MANUFACTURA DEL PLASTICO

## ZEINA-FORMALDEHIDO



y finamente molido, produce bajo la acción combinada de la presión y temperatura, masas plásticas translúcidas de agradable aspecto, de relativa dureza, un poco quebradiza, de fractura concoidea, pero que presentan escasa resistencia al agua, que provoca al cabo de 24 horas el hinchamiento progresivo que determina la disgregación final del material. Dentro de estas características medias es posible obtener grandes variaciones de acuerdo con las condiciones en que ha sido preparado el material. En este sentido no hemos observado grandes variantes derivadas de la forma de realizar la hidrólisis, por lo cual hemos efectuado casi exclusivamente la hidrólisis ácida que requiere un tiempo reducido. La marcha de la hidrólisis se controla con solución yodurada y se detiene cuando la coloración observada es roja, es decir hasta la transformación del almidón en dextrinas solubles.

A fin de mejorar el comportamiento de estos materiales frente al agua, hemos ensayado diversos tratamientos. La formalización del material antes o después de plastificado no ha conducido a ningún mejoramiento. Continúa dicho trabajo detallando otros tratamientos ensayados como ser un proceso similar al curtido con soluciones de tanino que no han dado resultado. Incorporando a la masa un 7% de urea se consiguió un material de buenas cualidades. En lo referente al color, usando maíz blanco se obtienen productos claros que pueden colorearse; si se usa maíz amarillo no se obtienen los mismos resultados.

Las muestras de material plástico que se han obtenido, se les dió la forma de discos de dos cm. de diámetro y 2 a 5mm. de espesor. Para obtenerlo se prensa el polvo preparado en un cilindro hueco de hierro de paredes gruesas, cuyo fondo lo constituye una pieza también de hierro que puede retirarse fácilmente. La presión sobre el polvo se ejerce a través de un émbolo de hierro macizo. La temperatura adecuada se obtiene con un mechero circular que abraza el cilindro exterior y se controla mediante un termómetro colocado en un orificio practicado en la pared del molde.

Se ha utilizado en dichos ensayos una prensa hidráulica, modelo de laboratorio del tipo Carver con manómetro. Los diversos resultados obtenidos establecen que las condiciones óptimas son las siguientes: Presión: 230-250 Kgr./cm<sup>2</sup>. Temperatura: 120-140°C. Tiempo: 3-5 minutos.

Con respecto a las reacciones para la cura o endurecimiento de la zeína propiamente dicha, la bibliografía respectiva existente consigna las siguientes: la zeína reacciona lentamente con formaldehído rindiendo un producto de mayor dureza, fuerza mecánica y resistencia al agua. La reacción, sin embargo, si no es catalizada es lenta comparada con la misma reacción en el caso de otras proteínas, tales como la caseína. Es también inhibida por los alcoholes. La lentitud de la reacción hace posible agregar el agente curativo directamente a los plásticos y usar formaldehído en la solución de zeína que se utilizará con propósitos de revestimientos o impregnación.

La reacción con formaldehído es catalizada por ácidos, tales como acético o láctico que son efectivos, pero los inorgánicos fuertes, como el clorhídrico son superiores en los casos en que está permitido su uso. Las pequeñas cantidades de amoníaco o aminas primarias actúan como promotores de la reacción pero son efectivos solo en presencia de un exceso de ácido. La zeína puede ser curada por formamida pero en este caso se requiere por lo menos un 30% en peso basado sobre el total de zeína si el prensado se hace con calor y necesita un 40% si la masa no será sometida al calor. Este último procedimiento de cura tiene el inconveniente de que los cuerpos resultantes tienden a volverse quebradizos.

En cuanto al estudio de plastificantes para la zeína todavía no ha sido hallado el mas conveniente; se prefieren sin embargo los ácidos grasos de alto peso molecular; los ésteres tales como el tartrato de dibutilo son aplicables. Los derivados glicólicos de un alto punto de ebullición tales como el glicol dietileno o carbitol o los ésteres glicólicos de pe-

so molecular alto como el glicol ftalato, pueden utilizarse cuando no se exige resistencia al agua.

El agregado de pigmentos presenta menos dificultades por cuanto es numerosa la clase de los mismos que se adaptan para tales fines.

**EXPERIENCIAS.-** Fueron llevadas a cabo con el objeto de concretar lo dicho en el capítulo anterior y establecer así lo indicado en la parte correspondiente del plan de este trabajo, es decir:

- 1) Proporciones de materias primas fundamentales y accesorias.
- 2) Tiempo de prensado
- 3) Temperatura.

Para tal fin se han dispuesto estas series de experiencias:

- a) ensayo de moldeo con zeína como único constituyente.
- b) Ensayos de moldeo con distintas cantidades de formaldehído.
- c) Ensayos de moldeo con distintas cantidades y distintos rellenos.
- d) Ensayo de moldeo con distintas temperaturas y tiempos.
- e) Ensayos de cura de zeína con paraformaldehído.
- f) Determinar con todas las muestras obtenidas las propiedades correspondientes.



## PROPIEDADES

Las propiedades de los materiales plásticos se determinan mediante ensayos físicos y químicos. Según la aplicación que se le dará a cada material, será el ensayo que se le efectuará ya que en determinadas ocasiones interesan solamente las propiedades eléctricas, térmicas, mecánicas, etc. En general todos estos ensayos están debidamente "standarizados" por la A.S.T.M. aunque muchas fábricas poseen sus métodos propios que se apartan de los establecidos.

En este caso particular de plásticos a base de zeína interesan por el uso a que se destinarán, las propiedades mecánicas, habiéndose determinado sin embargo otras complementarias para decidir sobre la bondad de producto.

El conjunto de determinaciones efectuadas puede clasificarse de la siguiente forma:

### I) Propiedades específicas

- a) Aspecto exterior
- b) Peso específico

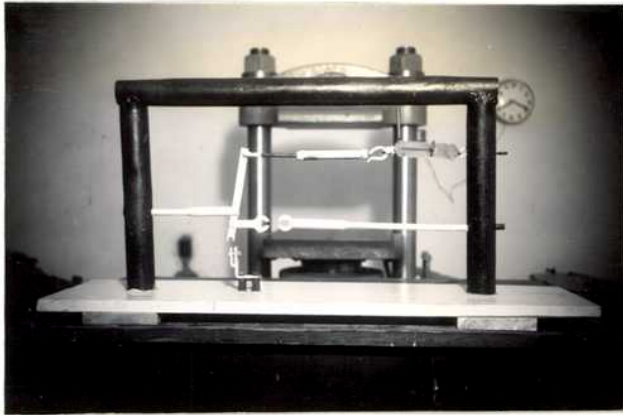
### II) Propiedades mecánicas

- a) Resistencia a la tracción
- b) Resistencia a la flexión
- c) Resistencia al impacto
- d) Comportamiento al trabajo con lima, etc.

### III) Resistencia a los agentes químicos.

En lo que se refiere a las propiedades denominadas específicas se procederá por comparación respecto a una muestra tomada como tipo aunque este dato es susceptible de variación pues depende del observador. El peso específico se determina por el método del pignómetro; siendo nula la absorción de agua por el material por lo menos durante el tiempo que dura dicha operación los resultados son exactos, no así en aquellas muestras en que la resistencia al agua es escasa.

Dentro de las propiedades mecánicas la más importante es la resistencia a la tracción que se define como la fuerza requerida en  $\text{kg./cm}^2$  para romper la pieza en ensayo. El aparato utilizado para dicha determi-



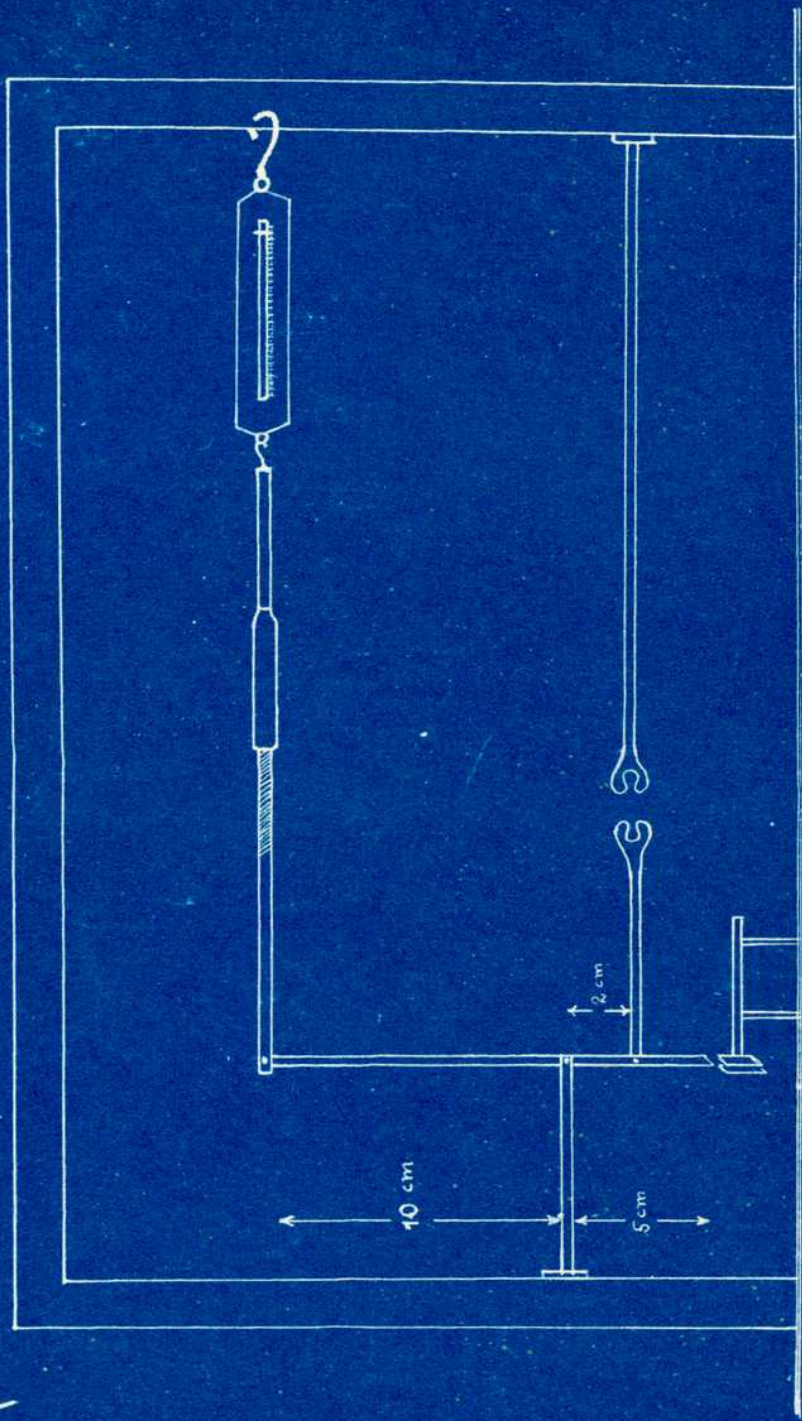
nación puede verse en la fotografía y dibujo adjunto. Colocado el material prensado (según se indica en otra parte de este trabajo) en (a) se hará girar el tornillo (b) observando constantemente la fuerza que indica

el dinamómetro hasta que se produzca la ruptura. Los kilogramos leídos en ese momento multiplicados por el factor constante igual a 20 indican directamente la resistencia a la tracción en  $\text{Kg./cm}^2$ . Dicho factor proviene de que el resultado que se lee en el dinamómetro habrá que multiplicarlo por 5 debido a que la relación de los brazos de palanca del aparato es 10:2. Además habrá que multiplicar por 4 porque la sección de la pastilla a ensayar es  $0,250 \text{ cm}^2$ .

Otro ensayo consiste en tomar un trozo proveniente de la experiencia anterior, colocarlo en la parte (c) del aparato y al girar el tornillo actúa sobre la muestra en ambos extremos un sistema de dos fuerzas paralelas, de igual intensidad y sentido contrario que constituyen una cupla o par de fuerzas. Observando la fuerza que indica el dinamómetro como en el caso anterior se tiene lo que hemos llamado resistencia a la flexión. El factor es ahora igual a 2 pues la relación de los brazos de palanca es 10:5. Cabe hacer notar que este es sólo un dato comparativo ya que vale únicamente para muestras de igual longitud y sección a la usada. ( $l=3,2 \text{ cm.}$  y  $s=0,250 \text{ cm}^2$ )

La resistencia al impacto consiste en el comportamiento del material cuando se deja caer sobre él y de distintas alturas un trozo de acero de dimensiones y forma determinada. En el dispositivo usado aquí para

APARATO PARA DETERMINAR LA RESISTENCIA A LA TRACCION



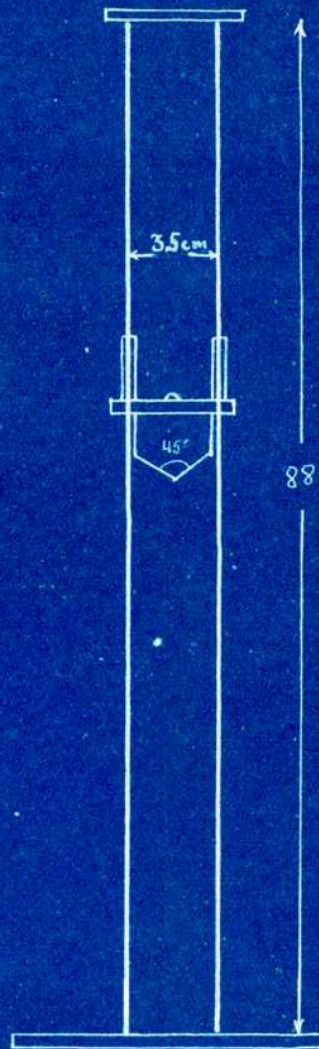
para tal fin, dicho trozo afecta una forma cónica el cual cae entre dos rieles de alambre de bronce desde alturas que pueden variarse entre 0 y 88 cm. El peso del cono es de 270 gr. y fué construido con acero al cromo-niquel.



Los resultados están dados por la altura desde la cual el material a ensayar resiste a la caída del cono o bien por la profundidad del orificio que éste produce en la muestra en los casos en que la altura máxima de caída del aparato es insuficiente para romperla. También esta determinación deberá efectuarse siempre con trozos del mismo espesor y aproximadamente del mismo tamaño habiéndose usado en las pruebas efectuadas, los extremos de la pastilla de forma circular.

En lo que se refiere al comportamiento al trabajo con la lima, al torno, etc., se indican como dato complementario de los anteriores, la bondad del material cuando se lo somete a esos ensayos.

Los ensayos frente a los agentes químicos comunes consisten en someter las muestras durante un tiempo determinado a la acción de agua, ácidos, álcalis, etc., cuyos nombres y concentraciones figuran en el cuadro correspondiente. Se observará si hay ablandamiento o si hay ataque en la superficie, habiéndose realizado solamente en aquellas muestras cuyas propiedades mecánicas resultaron satisfactorias.



Peso del cono :  
270 gr.

88 cm

## PREPARACION DE LAS MUESTRAS

La etapa del prensado es fundamental en la manufactura de plásticos ya que según los valores que pueden darse a los factores que intervienen en dicha operación, serán distintas las calidades del producto final. El primer paso consiste en la preparación del polvo de moldeo que puede obtenerse directamente mezclando y moliendo adecuadamente los ingredientes cuando éstos son sólidos, como el caso de la zeína al incorporarle formaldehído en su forma trimerizada. Otras veces, en que se usa una solución alcohólica de zeína (cuya riqueza se determinó previamente) será necesario agregarle los demás componentes, líquidos o sólidos, como la formalina, plastificantes, rellenos, pigmentos, etc., asegurando en esta forma una perfecta homogeneización. Luego habrá que someter esta mezcla a un proceso de eliminación de sus partes volátiles (alcohol, agua) a una temperatura baja, resultando así un residuo sólido que una vez molido se presta para ser moldeado. Las experiencias se han realizado de acuerdo a los nombrados procedimientos.

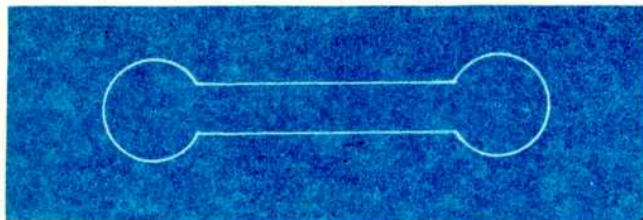


La prensa utilizada es del sistema a tornillo; la temperatura necesaria se obtiene por un sistema de calefacción eléctrica que abraza el molde negativo y se controla mediante un termómetro colocado en un orificio practicado en la pared

del mencionado molde. La masa de hierro relativamente grande asegura una distribución uniforme de la temperatura.

La matriz afecta la forma de un ocho, cuya unión es alargada. Las dimensiones de la misma son las siguientes: longitud: 6,5 cm.; diámetro de los extremos circulares: 0,8 cm.; espesor: 0,4 cm.; y ancho de la unión es 0,6 cm.; la sección es de  $0,250 \text{ cm}^2$ .

La operación de prensado se lleva a cabo de la siguiente forma: se coloca aproximadamente 3,5 gr. del polvo de moldeo preparado en la matriz y se prensa en frío obteniéndose así la "preforma" que se lleva a un horno calentado electricamente, a una temperatura de unos 60°C. duran-



te varias horas con el objeto de eliminar la mayor cantidad posible de sustancias volátiles que podrían perjudicar la operación posterior. Luego ésta preforma se in-

troduce nuevamente en el molde y sometiéndola a la presión, temperatura y tiempo convenido se tiene ya preparada la muestra para efectuar los ensayos correspondientes. Es común después de esto volver la pastilla al horno de baja temperatura para completar la operación.

En las distintas series de experiencias realizadas se indican respectivamente cuales fueron los factores que se han modificado, de acuerdo con los que se indica en el plan que figura en la página 39.

Al indicar la composición de las distintas muestras no figura la proporción de plastificante (tartrato de dibutilo) y lubricante (ácido esteárico) cuya cantidad se mantuvo constante en todos los ensayos.

## SERIE I

Muestra Nº	Zeína %	CH2O %	Aserrín %	Temperatura °C.	Tiempo m
1	100	-	-	120	3
2	100	-	-	120	5
3	100	-	-	150	3
4	100	-	-	150	5
5	100	-	-	180	1
6	100	-	-	180	3
7	100	-	-	180	5

## Resultados de la Serie I

Muestra Nº	Resistencia a la tensión Kg/cm <sup>2</sup>	Resistencia a la flexión Kg	Resistencia al impacto cm	Comp.al trab. con lima, etc.
1	(1)			
2	120	40	11	Bueno
3	120	40	12	Bueno
4	145	55	15	Bueno
5	80	35	9	Regular
6	110	50	12	Bueno
7	135	55	12	Bueno

(1) Cuando no figuran los resultados se debe a que por la deficiencia de la muestra obtenida estos no pudieron determinarse.



## SERIE II

Muestra Nº	Zeina %	CH2O %	Aserrín %	Temperatura °C.	Tiempo m
1	98	2	-	120	1
2	98	2	-	120	3
3	98	2	-	120	5
4	98	2	-	150	1
5	98	2	-	150	3
6	98	2	-	150	5
7	98	2	-	180	1
8	98	2	-	180	3
9	98	2	-	180	5

## Resultado de la Serie II

Muestra Nº	Resistencia a la tensión Kg/cm <sup>2</sup>	Resistencia a la flexión kg	Resistencia al impacto cm	Comp. al trab. con lima, etc.
1	150	45	21	Regular
2	170	50	23	Regular
3	200	52	23	Regular
4	200	48	20	Regular
5	215	54	24	Bueno
6	220	60	25	Bueno
7	180	50	24	Bueno
8	220	66	31	Muy Bueno
9	230	68	31	Muy Bueno

SERIE III

Muestra Nº	Zeina %	CH2O %	Aserrín %	Temperatura °C.	Tiempo m
1	95	5	-	120	1
2	95	5	-	120	3
3	95	5	-	120	5
4	95	5	-	150	1
5	95	5	-	150	3
6	95	5	-	150	5
7	95	5	-	180	1
8	95	5	-	180	3
9	95	5	-	180	5

Resultados de la Serie III

Muestra Nº	Resistencia a la tensión Kg/cm <sup>2</sup>	Resistencia a la flexión Kg	Resistencia al impacto cm	Comp. al trat con lima, etc.
1	190	50	15	Regular
2	220	55	22	Bueno
3	250	55	22	Bueno
4	200	50	19	Bueno
5	250	60	30	Bueno
6	250	70	34	Bueno
7	260	70	27	Bueno
8	270	75	38	Muy Bueno
9	290	85	38	Muy Bueno

# PONTA SERIE IV

Muestra Nº	Zeina %	CH2O %	Aserrín %	Temperatura °C.
1	48	2	50	120
2	48	2	50	150
3	48	2	50	180
4	48	2	50	180
5	45	5	50	120
6	45	5	50	150
7	45	5	50	150
8	45	5	50	180
9	45	5	50	180

## Resultados de la Serie IV

Muestra Nº	Resistencia a la tensión Kg/cm <sup>2</sup>	Resistencia a la flexión KG	Resistencia al impacto cm
1	(x)		
2	(x)		
3	25	-	-
4	30	-	-
5	48	-	-
6	50	6	-
7	50	6	-
8	48	10	-
9	50	10	-

(x) Se empasta la matriz.

## SERIE V

Muestra Nº	Zeína %	CH2O %	Aserrín %	Temperatura °C.	Tiempo m
1	78	2	20	120	5
2	78	2	20	150	5
3	78	2	20	180	3
4	78	2	20	180	5
5	75	5	20	120	5
6	75	5	20	150	3
7	75	5	20	150	5
8	75	5	20	180	3
9	75	5	20	180	5

## Resultados de la Serie V

Muestra Nº	Resistencia a la tensión Kg/cm <sup>2</sup>	Resistencia a la flexión Kg	Resistencia al impacto cm	Comp.al trab. con lima etc
1	80	15	8	Regular
2	90	17	8	Regular
3	95	16	10	Regular
4	95	16	10	Regular
5	110	18	12	Regular
6	115	20	15	Bueno
7	135	25	16	Bueno
8	160	35	20	Bueno
9	160	36	20	Bueno

Realizados ya los ensayos necesarios para decidir la proporción óptima de CH<sub>2</sub>O y rellenos como también el tiempo y temperatura de prensado, se hará a continuación algunas pruebas complementarias usando paraformañdehído, (CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> en un caso y algodón como relleno en otros para decidir la conveniencia o no de su uso.

SERIE VI

Muestra Nº	Zeina %	(CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> %	Aserrín %	Temperatura °C.	Tiempo m
1	95	5	-	180	5
2	75	5	20	180	5
3	85	5	10	180	5
		CH <sub>2</sub> O %	Algodón %		
4	75	5	20	150	5
5	75	5	20	180	5
6	85	5	10	180	5

Resultados de la Serie VI

Muestra Nº	Resistencia a la tensión Kg/cm <sup>2</sup>	Resistencia a la flexión Kg	Resistencia impacto cm	Comp.al trab con lima etc.
1	280	86	35	Muy Bueno
2	150	34	19	Buena
3	220	68	30	Buena
4	180	50	49	Buena
5	180	54	51	Buena
6	230	76	66	Buena

RESISTENCIA FRENTE A LOS AGENTES QUIMICOS.- Dichos ensayos se han efectuado en la forma ya indicada, únicamente con aquellas muestras cuyas propiedades mecánicas resultaron satisfactorias, figurando los resultados en el siguiente cuadro:

Muestras	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 10%	ClH 10%	HONa 10%	Ac.Acét. 10%	Alcohol etílico	Agua Abs. %
I-7	N	N	A	A	A	-
II-9	N	N	A	A	A	9,5
III-9	N	N	A	A	A	8
V-8	N	N	A	A	A	14
VI-3	N	N	A	A	A	10,3
VI-6	N	N	A	A	A	10,8

A- Significa que la muestra es atacada.

N- Significa que la muestra no es atacada.

# ZEINA

CONCLUSIONES

Del examen de los resultados indicados al final de cada serie de experiencias puede afirmarse lo siguiente:

Cantidad de formaldehído	5 %
Tiempo de prensado	5 minutos.
Temperatura	150-180°C.

Referente al relleno, se ensayó aserrín de lapacho y algodón, pero la incorporación de dicho material en cantidades del 10 al 20 % perjudican notablemente el producto ya que disminuyen a la mitad el valor numérico de sus propiedades mecánicas, rindiéndolo inservible en proporciones mayores.

Los objetos confeccionados sin relleno son translúcidos, duros, resistentes a la humedad, de gran resistencia a la tensión y al impacto y de buen comportamiento cuando se los somete al trabajo con lima etc.

Se comprobó también que el algodón en pequeña cantidad como relleno aumenta la resistencia al impacto con respecto al aserrín, dato que indica la bibliografía respectiva.

Resulta también indiferente el uso de solución de formaldehído ( formalina) o de su trímico, el paraldehído o trioximetileno, sólido, prefiriéndose uno u otro por razones de conveniencia.

Las buenas cualidades de dicho material plástico tiene una desventaja apreciable que es el costo elevado de la preparación en escala comercial de la zeína por el manejo necesario de grandes cantidades de disolventes y su respectiva recuperación.

## BIBLIOGRAFIA

- Swallen L.C.- Ind.Eng.Chem. 33, 398-9 (1941)
- Mason D. and Palmer L.- I. Biol. Chem. 107, 131-2 (1934)
- Nolam L. and Vickery H.- Pr. Soc. Exp. Biol. Med. 35, 449-51.
- Evans C. and Foster R.- Ind,Eng.Chem. 37, 175-7 (1945)
- Evans C. and Manley T.- Ind.Eng.Chem. 33, 1416-7 (1941)
- Ellis C.- The Chemistry of the Synthetic Resins. (1945)
- Simons H. and Ellis C.- Handbook of Plastics. (1945)
- Morrel R.- Industrial Plastics.
- Simonds H. R.- Synthetic Resin and Allied.
- Rowell H.W.- The Technology of Plastics. (1936)
- Plastes.- Plastics in Industry. (1941)
- Gini Lacorte C.- Industrias Orgánicas. (1945)
- Plastics Catalog.- Plastig Catalog Corporation. (1942)