

Azukretik karamelora: Polimero termoegonkorrak?

*Fernando Mijangos, Jose R. Marin,
Borja E. Gonzalez-Kareaga, Inma C. Vilas*

Zientzia eta Teknologia Fakultateko Kimika Fisikaren Saila

Laburpena: Artikulu honetan azukrea karamelo bihurtzen den prozesua aztertu nahi izan dugu kimika fisiko makromolekularraren teorien laguntzarekin. Azukrea funtzio anitzeko monomeroa da eta bere kondentsazioaren bidez lortutako karmeloek, polimero termoegonkorra edo elkargurutzatua izateko aukera asko dute. Hau gure laborategian DSC teknikarekin ikertu dugu.

Summary: In this paper we have studied the process of conversion from sugar to candy with the help of the physical chemistry theories of macromolecules. Sugar is a polyfunctional monomer, so, the candy got from polymerisation via condensation could be a termoset polymer, just a network. In our laboratory we have used a DSC technique to study this one.

SARRERA

Disoluzioak aztertzen ditugunean, esate baterako NaCl-aren ur-disoluzioa, erraz azaldu dezakegu zer gertatzen den. Disolbatzaileak, urak, ioi Na^+ eta Cl^- sare kristalinoan bat bestearen ondoan kokapen guztiz zehatzetan mantentzen dituzten indar coulombiarrak gainditzen ditu eta ioiak solbatatzen ditu, hots, disoluzio bat dugu. Ioiak etengabe mugitzen ari dira, disoluzioa homogeneoa da, disolbatzaileak propietate koligatiboak aurreketzen ditu eta abar. Disoluzio hau berotuz ura poliki poliki lurrinduz joango da eta azkenez berriz Na^+Cl^- kristalak lortuko ditugu.

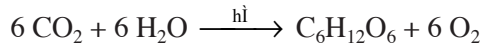
Azukrea uretan disolbatzerakoan disolbatzaileak eta molekulek dituzten zentru polarren arteko elkarrekintzak gertatuko dira eta molekulak solbatatuta egongo dira, baina berotzean azukrea karmelizatzen ari dela antzeman daiteke azukreen fusio-tenperaturara heldu baino lehen (sakaroaren $T_m \approx 186^\circ\text{C}$).

Kimikariok goiko prozesu arrunta aztertzen dugunean eta zer gertatu den eztabaidatzean, ziur aski ez gara guztiok ados jarriko, hots, azalpen bat baino gehiago egon daiteke.

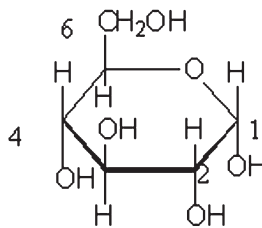
Izatez, karameloia lortzeko modua oso prozedura ezaguna da: goilarakada batzuk azukrea (≈ 100 g) ur gutxitan disolbatzen dira eta sartai batean emeki berotzen da. Bertako disoluzioa lodituz doa, biskositatea handituz doalako. Jarabea oso lodia dagoenean zartagina sutik ateratzen da eta hoztean disoluzioa solidifikatzen ari dela antzemango dugu; agerturiko solidoari karameloia deitzen diogu. Azukrearen molekulak elkarlotu egin dira kondentsazioaren bidez, eta zenbat eta denbora gehiago eduki sutan, hainbat eta elkargurutzamendu gehiagogertatuko dira. Berotzen jarraituz karameloia belzten dela antzemango dugu, termodegradazioak hasten ari direlako.

KARBOHIDRATOAK

Karbohidratoak, beste batzuetan azukreak deituak, munduko elikagaien energia-iturria handiena dira [1]. Karbono, hidrogeno eta oxigenoz osatuak dira eta plaktonak eta landareak fotosintesiaren bidez ekoizten dituzte:



Karbohidratoak $(\text{CH}_2\text{O})_n$ formula orokorrean adierazten dira; $n = 6$ de-
nean glukosa dugu, hots, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Glukosa monomero bat da bere egitura
6 karbono eta 5 hidroxilo talde daudelarik.



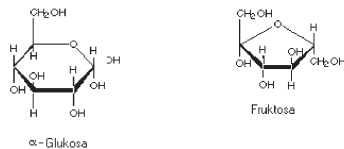
1. irudia: Glukosaren egitura.

Glukosa molekularen egitura linealki irudikatu ahal izan arren, disoluzioan eta polisakaridoetan egitura ziklikoa du. Beraz, hidroxilo taldeak eraztunaren goiko aldean edo beheko aldean egon daitezke. Glukosaren kasuan OH taldeak txandakatuta daude. Baldin estereoegitura aldatuta badago ez da glukosa izango eta galaktosa bezalako beste azukre bat izango dugu.

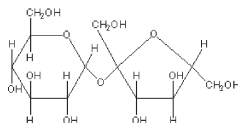
Glukosa molekula bat bestekin lotu ahal dira katea luzeak ekoizteko (polimeroak), polisakaridoak deituak. Lotura hauek bide batzuetan gerta daitezke, arruntan karbonoen 1-4 artekoak direlarik. Glukosa polimerizatzen denean ur molekula askatzen dira, erreakzio hauek entzimek katalizatuta direlarik. Alderantzizko prozesua ere, hau da, hidrolisia, katalizatuta da.

Glukosa $C_6H_{12}O_6$ molekula arrunta eta berezia da eta bere dimeroa sakarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$ da, biak azukre arruntak izanik. Etxeko azukrea gehien bat sakarosa da. Azukrearen egitura kimikoa dela-eta, isomero asko daude: fruktosa, laktosa etab. Areago, glukosaren isomero bat polimerizatzen denean, almidoia eskura daiteke; almidoia jangarria da eta bai gure eguneroko dietan karbohidratoen erretserba nagusia ere. Beste isomero bat polimerizatzen denean aldiz, zelulosa lortzen da, guretzat metabolizaezina den isomero bat alegia.

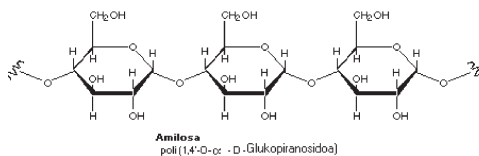
Monosakaridoak



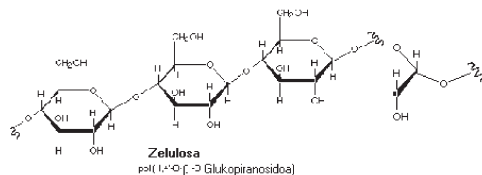
Disakaridoak



α Lotura



β Lotura

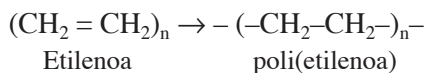


2. irudia: Egitura kimikoak.

Azukre solidoa arretaz berotuko bagenu solidoa urtu egiten dela ikusiko genuke eta, egoera likidoan egonik, molekula bat bestearekin lotzen ari direla antzemango genuke: kondentsazioaren bidezko polimerizazioa dugu horrelakoetan.

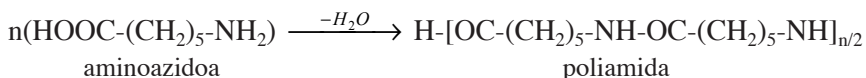
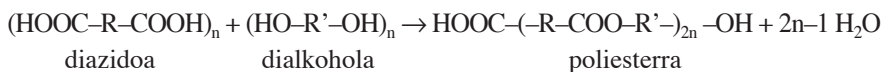
POLIMERIZAZIOA

Polimeroak unitate txikiez osatutako kate luzeak dira, hots, monomeroaren molekula txikiak elkarrekin kobalentez lotzen dira polimerizazio prozesuan [2]. Monomeroek horretarako berezitasun bat eduki behar dute eta hori (gutxienez) difuntzionala izatea da. Monomeroak, polimerizagarria den lotura bikoitza eduki behar du. Hona adibide hau:



Goiko prozesuari adizio erreakzioa edo kate-erreakzioa esaten zaio. Erreakzio honetan ez da azpiprodukturik askatzen.

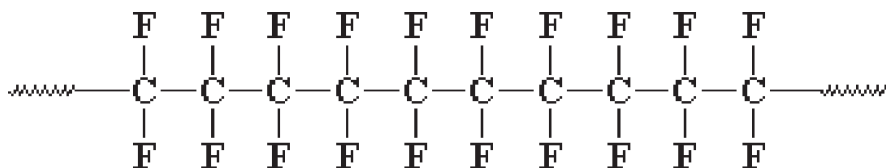
Baldin gutxienez monomeroak bi talde funtzional baditu, kondentsazioaren bidezko polimerizazio-erreakzioa gertatuko da eta molekula txiki bat askatuko da produktu gisa:



Kondentsazio-polimerizazio hauek aurrera egin ahal izateko monomeroak bifuntzionalak izan behar du. Hiru funtzio edo gehiago baditu katearen hazkundera lineala izan gabe, adarkatsua izan daiteke eta honek sareatze bat ekarriko du, hau da, hazkundera hiru dimentsiotan gerta daiteke: ingelesez network esaten zaio honi.

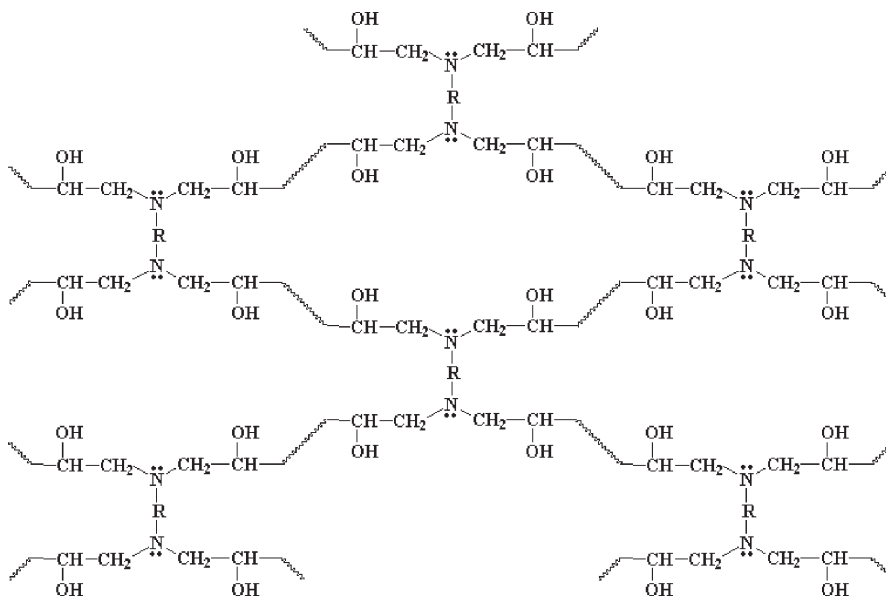
POLIMERO LINEALAK ETA ELKARGURUTZATUAK

Monomeroak bifuntzionalak badira eskuma zein ezkerretik haz daitezke eta kate luze hauek margoztu ditugu beheko irudian [3]. Kate nagusian ordezkatazile batzuk egon daitezke baina kate nagusia lineala da; esate baterako tefloia, edo poli(tetrafluoroetilenoa) dugu:



3. irudia: Kate linealaren adibidea.

Monomero trifuntzionala bada oster, hiru lekutan haz daiteke eta sa-reak ager daitezke, esate baterako poliuretanoaren kasuan:



4. irudia: Elkargurutzatutako kateen adibidea.

Sareatuta dauden polimeroei termoegonkorrak esaten zaie eta linealei termoplastikoak.

Termoplastikoak bi kasu-mugen artean kokatzen dira: batetik gerta daiteke guztiz amorfoak izatea (fusio-tenperaturarik gabeak eta ondorioz kristaltasunik gabeak); bestetik gerta daiteke erabateko kristal-egitura izatea (zuntz batzuetan gertatzen dena). Polimero gehienak erdikristalinoak izan ohi dira [4].



Polimeroak elkargurutzatzen direnean, kate hau honetara aldatzen da

5. irudia: Sareaketa.

KRISTAL EGOERA ETA EGOERA AMORFOA

Azukrea polifuntzionala denez, polimerizatzen den heinean hiru dimentsioko makromolekula erraldoia joango da hazten, hots, polimero termoegonkorra izango dugu. Polimero termoegonkorrek sare tridimentsionala osatzen dute; kate polimerikoak lotura kobalenteen bidez hiru dimentsioko elkargurutzatuta aurkitzen dira eta beraien propietateak bereziak dira polimero termoplastikoekin erkatuz gero. Honela, polimero termoegonkorrek ez dira tenperaturarekin bigunduko, hots, ez dute beira-trantsizioa deritzon hori izango. Halaber, berotuta polimero termoegonkorrek ez dira urtuko, ez dute fusiorik izango, eta degradazioa da tenperaturak polimero hauei eragin diezaiekeen aldaketa bakarra. (Bic bolaluma bat berotzean antzeman daiteke polimero termoplastiko bat zer den, eta etengailu elektrikoa berotzean, polimero termoegonkor bat zer den).

Polimero termoplastikoak disolbatzaile egokietan disolba daitezke baina polimero termoegonkorrek ordea, disolbaezinak dira, disolbatzailearen molekulek ezin baitute polimeroaren sare tridimentsionala apurtu [5]. Polimero termoegonkorrek paira dezaketen gauza bakarra da disolbatzaile egokietan hanpatu egingo direla, besterik ez. (Gogoratu umeen painalak).

Carothers-ek, 1938an (Nobel sariduna), polikondentsazio hauen datu zinetikoak aztertu zituen eta ekuazio baten bidez lotu zituen polimeroen pisu molekularra, ($DP_n =$ polimerizazio-gradua degree of polymerization) eta erreakzioaren bilakaera, p .

$$DP_n = \frac{1}{1-p}$$

Baldin monomeroak bi funtzionalak izan baino hirufuntzionalak edo polifuntzionalak badira, f funtzionaltasun maila delarik, goiko ekuazioan zuzenketaren bat sartu behar da eta ondokoa lortuko dugu:

$$DP_n = \frac{1}{1 - \frac{1}{2} f \cdot p}$$

Beraz, baldin monomeroaren funtzionaltasuna $f = 3$, hirufuntzionala bada, eta monomeroaren konbertsio-gradua edo erreakzioaren bilakaera $p = 2/3 = \%66$ bada, balio hauek goiko ekuazioan ordezkatu ondoren, polimeroaren pisu molekularra infinitua dela lortuko genuke, $DP_n \approx \infty$; honi, makromolekula erraldoi honi network edo sarea esaten zaio.

Hirufuntzionaltasunaren kasuan monomero molekula guztiak polimero bihurtu ez arren, konbertsio-gradua $\%66$ denean, gutxi gorabehera, sarea lortu dugu. Hemendik aurrera konbertsioak aurrera egin arren makromolekula erraldoi horren sareaketa areagotzea baizik ezin dugu lortu.

Egia da era berean azukretik karamelorako aldaketan denetarik ikusiko dugula. Hasieran xarabe bat izango dugu: azukre-molekulak oraindik polimerizatzen egongo dira eta oraindik gurutzaketa maila ez da oso handia izango. Prozesua aurrera eramanda, elkargurutzaketa hauek areagotuz joango dira eta gero eta gurutzatuagoa izango dugu polimero-sare.

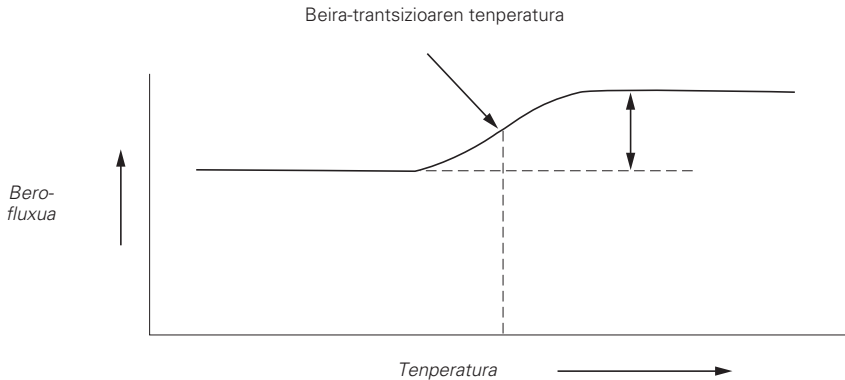
Antzeko gauza gertatzen zaio karmeloari: gurutzaketa maila ez bada oso hedatua, ia polimero lineal gisa bezala jokatuko du eta uretan birdisolagarria izan daiteke, baina karmelo gogorra eskuratzen badugu, hau ia disolbaezina izango da. Areago, karmelo solidoa berotzen denean ez dugu antzemango biguntzen ari ote den, hots, ez dute T_g izango; ez da era berean likido bihurtzen denik, hots, ez dute T_m izango. Karmelo asko berotzen dugunean bere kolorea gardena horia izatetik iluna izatera aldatzen ari dela ikusiko dugu, hots, karbonizatzen ari dela antzemango dugu. Beraz tenperaturak sortzen duen aldaketa polimero egonkor horren degradazioa izango litzateke.

DSC. EKORKETAKO KALORIMETRIA DIFERENTZIALA

Karmeloaren jokamoldea polimero bezala aztertzeke, lan hau burutu izan da DSC batean. DSC teknika hau oso erabilia da polimeroen jokabide termikoa aztertzeke [6], oso teknika zehatza, nahiko automatizatua delako eta emaitzak erraz lor daitezkeelako behin eta berriz.

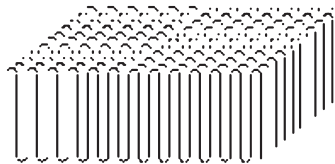
Teknika honekin polimeroen trantsizio termikoak ikus daitezke; esan dugunez, beira bezalako polimero batzuk guztiz amorfoak dira, eta hauek berotzerakoan tenperatura jakin batean biguntzen direla antzeman daiteke;

honi beira-trantsizioa deitzen zaio, eta bera da material amorfoen ezaugarria. Polimero amorfoen artean polipropileno ataktikoa, poli(binil kloruro) ataktikoa aipa ditzakegu besteak beste. Berotzean daukaten jokamoldea, 6. irudian ikus daiteke.



6. irudia: Beira-trantsizioari dagokion tenperatura.

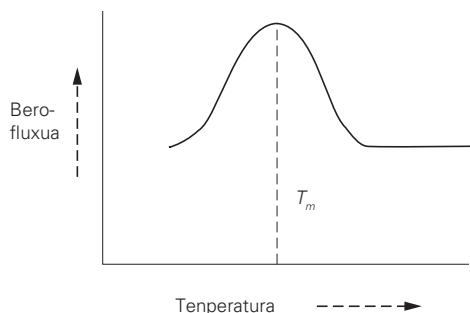
Ostera, beste polimeroetan kateak guztiz ordenatuak egon daitezke kristal egitura batean. Egitura kristalino hau 7. irudian ikus daiteke.



Makromolekulen tolesduraren gainean, kateak metatu daitezke. Egiturari lamela esaten zaio

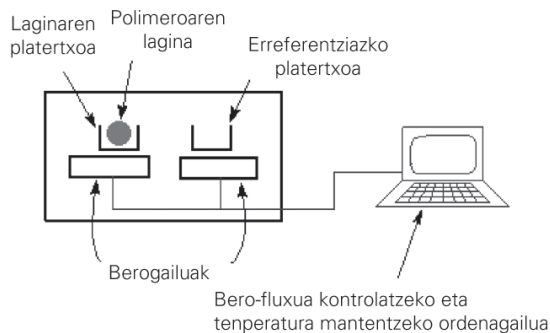
7. irudia: Kristal egoera polimeroetan.

Kristal egoera hauen ezaugarri termiko adierazgarriena, fusio-tenperaturarena izan daiteke, hots, kristal hauek berotzerakoan funditu egiten dira eta geroago likido bihurtzen. Esan dugu egon badaudela kateen arteko ordenamendu oso ona aurkezten dituzten polimero batzuk, hala nola zuntzetan erabiltzen direnak (zeta, poliakrilikoak, poliesterrak..) eta beraien jokamoldeaberotzerakoan ondokoa izango da:



8. irudia: Fusioaren tenperatura.

Karamelo bat DSC batean berotzen dugunean bere jokabide termikoa aztertuko dugu. Teknika eta prozedura honen ezaugarri garrantzitsuenak aipatuko ditugu orain, berezitasun eta kalkulu asko alboratuz. Teknika honen eskema 9. irudian ikus daiteke [7]:



9. irudia: Ekorketakako kalorimetria diferentziala, DSC baten eskema.

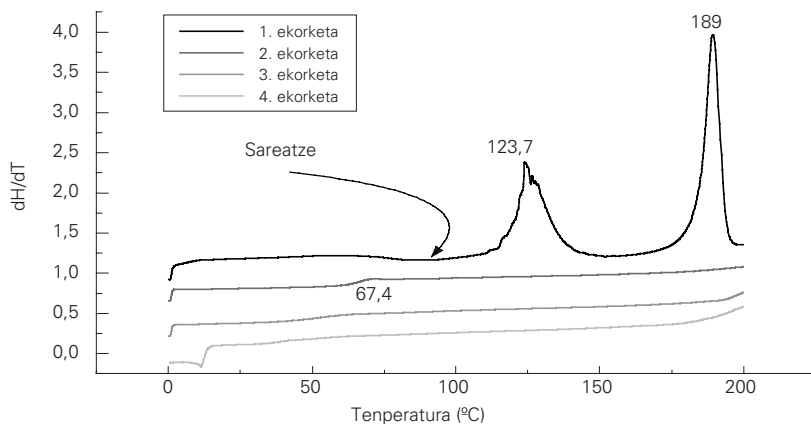
Ikus daitekeenez, bi berogailuetan platerbana daude, batean karameloaren lagina jartzen da, 10 miligramo gutxi gorabehera, eta bestea hutsik uzten da erreferentzia gisa. Geroago, agindua ematen diogu prozesagailuari bi platerak abiadura berberarekin (normalean minutuko 10 °C berotzeko, eta hori erregistratu egiten da; platerak guztiz berdinak dira baina batean bakarrik dago polimeroa. Plater horri bero gehiago eman beharko zaio, polimerorik ez duen berogailua bezain azkar berotu ahal izateko. Polimeroaren lagina duen berogailuak, hutsean dagoenarekin aldentuta, lan gehiago egin behar izango du eta hori da hain zuzen ere erregistratzen dena. Abzisetan tenperatura erregistratzen da eta y ardatzean bi berogailuen arteko bero-diferentzia tenperatura bakoitzean.

Ohiko saio batean polimeroaren lagina zero gradu zentigradutik tenperatura garaietaraino, 200 °C, berotzen da, eta jokabidea erregistratzen da hemen ere. Horren ostean, polimeroaren lagina berriz hoztu egiten da beste ekorketa berri batzuk egiteko eta egonkortasun termikoak ikusteko.

Esan dugunez, polimero gehienek ez dira ez guztiz amorfoak ez eta guztiz kristalinoak, zati batzuk ordenatuak eta beste zati batzuk amorfoak baitituzte: erdikristalinoak eta erdiamorfoak dira; hauei DSC bat egitean agerian jarriko dira trantsizio termiko desberdin batzuk eta kimikariei dagokigu horien esanahi kualitatibo eta kuantitatiboak azaltzea.

KARAMELOAREN DSC-a

Gure laborategian karamelo lortu genuen ohiko prozedurari jarraituz: beroketa geldoa eta tenperatura altuegiak ez lortzeko noizean behian sutatik urrunduta. Karamelo gardena eta ondo solidifikatua lortu genuenean lagin bat atera, pisatu, eta DSCan sartu genuen. Erabilitako aparatua DSC822^e Mettler etxekoa izan da [8]. Lortutako termograma 10. irudian ikus daiteke.



10. irudia: Karameloari egindako DSC-aren emaitzak

Erraz antzeman daitekeenez, karameloak aurkezten duen jokabidea berezia da, lehenengo ekorketa eta hurrengo hirurak desberdinak baitira. Hainbat iruzkin egin behar ditugu honen inguruan.

Bigarren, hirugarren eta laugarren termogramak, espero genituen bezalakoak dira, hots, polimero termoeonkor baten termogramak dira. Esan denez, polimero termoeonkorrek kate polimerikoak elkargurutzatuak dituzte eta, beraz, ez dute aurkeztuko ez T_g -rik ez eta T_m -rik. Polimero hauek

berotzen ditugunean ez dira malgutuko eta ez dira fundituko, eta degradazioa da beroak eragin ahal dien aldaketa bakarra, karmeloari gertatzen zaiona alegia: asko berotuz gero «karbonizatu» egiten da. Horregatik ez dira tontorrik ikusten hiru termograma hauetan.

Baina esan denez, lehenengo termograma ez da besteak bezelakoa, besteak beste 124 °C eta 189 °C-an tontorrak agertzen direlako. Eta aurreko ataletan aipatu dugun teoriarekin badirudi karmeloak trantsizio termiko bi aurkezten dituela. Hau egia balitz, hurrengo ekorketak egiten ditugunean tontor hauek ere antzeman beharko genituzke. Beraz, zeri egotzi bi tontor horiek? Nola azaldu hau?

Lehendabiziz esan behar dugu azalpen guztiz fidegarriak emateko orduan laborategiko saio gehiago egin behar genituzkeela, baina gure ustez gertatu dena ondokoa izan da: Karmelo solidoa eskuratu dugunean, karmelo honetan oraindik bazegoen polimerizatu gabeko azukrea. Horregatik, DSC aparatuan karmeloa tenperatura garaietaraino berotzerakoan 189 °C-ko tontorra ikus daiteke, gure ustez azukrea funditu egiten den tenperaturaren hain zuzen. Azukre hau likido bihurtzen den unetik aurrera mugikortasun txiki bat izango luke eta ondoko kate polimerikoekin erreakzionatuko luke gero eta katea elkargurutzatuagoak lortzeko. Carothers-en ekuazioak esaten digu monomero hirufuntzionalekin polimero sare bat lortzen denean, monomeroaren konbertsio-gradua ez dela %100 izango, %66 izanda ere nahiko delarik; monomeroa (azukrea gure kasuan) erreakzionatu gabe geratuko da.

Beraz, gure ustez, gure karmeloan azukre molekula batzuk zeuden polimerizatu gabe eta horregatik ikusten dugu azukrearen fusio-tenperaturari dagokion tontorra. Likidotu ostean erreakzionatu egiten du eta hurrengo ekorketetan ez dugu azukrerik antzematzen, dena karmelo-sare egonkorra bihurtuta baitago.

Lehenengo ekorketan ikusten den 124 °C-ko tontor hori, lehen ordenako trantsizio bati dagokio, eta gure ustez karmeloaren sareak bere barnean harrapatutako urari dagokio. Ur hau ez dago egoera arruntan; horrela balitz uraren irakite tenperaturaraino iristean, 100 °C-ra, ura lurrindu beharko litzateke eta kapsulatik ihes egin beharko luke. Gure ustez, eta berriro diogu azalpen kualitatibo hauek laborategi-saio gehiagorekin egiaztatu beharko liratekeela, sare termoeonkor batek bere barnean dituen zirrikituetan ura harrapatuta geratu da eta ihes egiteko ondoko kate polimerikoak bigundu behar dira. Behin ura zirrikitu hauetatik aterata, hurrengo ekorketetan ez da antzematzen.

ONDORIOAK

Laborategiko saio arrunt eta sinple honek buruhauste bat baino gehiago eman dizkigula aitortu behar dugu. Gure ustez karmeloak polimero termoeonkorren ezaugarriak ditu, beroak eragin diezaiokeen aldaketa bakarra

degradazioa delarik. Dena dela, polimero termoeonkorrak disolbaezinak badira disolbatzaileetan, zergatik disolbatzen da karameloa gure ahoetan? Disolbatu beharrean, agian entzimek katalizaturiko hidrolisia gertatzen ote da? Eta hau esaten dugunean uretan karameloari disolbatzea asko kostatzen zaiolako esan nahi dugu, etxean egindako karameloa urez garbitzea asko kostatzen baita.

ESKERRAK EMATEN

Lan hau Udako Euskal Unibertsitateak 2004. urtean Iruñean antolaturiko ekitaldian aurkeztu zen, *Sukalde eta elikagaien kimika* deituriko atalean. Egileok, eskerrak eman nahi genizkieke Kimika Fisikoko Saileko Kimika Makromolekularraren Laborategian zuzendari den Luis Manuel Leon-i eta bertako gaineko ikertzaileei, gurekin batera karameloaren inguruan izandako eztabaidagatik, eta noski laborategiko teknikak erabiltzeko orduan emandako erraztasunagatik.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://fai.unne.edu.ar/biologia/macromoleculas/azucar.htm>
www.ehu.es/biomoleculas/
- [2] AREIZAGA J., CORTAZAR M. M., ELORZA J. M., IRUIN J. J. 2002. *Polímeros*. Ed. Síntesis.
- [3] CHALLA G. 1993. *Polymer Chemistry. An Introduction*. Ellis Horwood series in polymer Science. Great Britain
- [4] SEYMOUR R.B., CARRAHER C. E. 1998. *Introducción a la Química de los Polímeros*. Ed. Reverté. Barcelona
- [5] Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros. 2004. *Ciencia y Tecnología de los Materiales Poliméricos. Vol I, II*. Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid
- [6] KATIME I., CESTEROS L.C. 2002. *Química Física Macromolecular. II. Disoluciones y estado sólido*. Servicio Ed. UPV/EHU.
- [7] www.prsc.usm.edu A cyberwonderland of polymer fundation
- [8] LAZA J. M., VILAS J.L., MIJANGOS F., RODRÍGUEZ M., LEÓN L.M. 2002. Analysis of the Crosslinking of Epoxi-Phenolic Mixtures by thermal Scanning Rheometry. *J. of Applied Polym. Sci.* 83, 57-65