



Capítulo x.

Una mirada al látex de caucho natural desde la ciencia y la ingeniería de materiales

Mónica Lucía Álvarez-Láinez

Se pensaría que el látex de caucho natural es uno de esos materiales de los cuales ya se conoce todo en relación con su identidad como material; sin embargo, aún persiste una serie de interrogantes que generan nuevas investigaciones alrededor de él. En este capítulo, se identifican cuáles son las características que hacen de este material algo único en su género y se aborda su composición, no solo química, la cual ha sido objeto de estudio desde hace mucho tiempo, sino también morfológica; es decir, se aprovecha el uso de técnicas de caracterización de materiales como la microscopía de fuerza atómica para conocer cómo se ven las partículas de caucho en una suspensión de látex. Además, se hace uso de los resultados de una investigación realizada con el látex procedente del Bajo Cauca antioqueño por la Universidad EAFIT entre 2013 y 2016, para explorar qué hay debajo de la superficie que se observa en la suspensión “lechosa” conocida como látex de caucho natural.

¿Qué es el látex de caucho natural?

El proceso mediante el cual se extrae el látex de caucho natural se conoce como sangrado o rayado, y se realiza cuando el árbol *Hevea brasiliensis* tiene como mínimo una circunferencia de 45 a 50 cm medida a 120 cm de altura desde el suelo, lo que según las condiciones climáticas y edafológicas del sitio de siembra podría alcanzarse entre cinco y siete años luego del establecimiento (Zapata et al., 2016). El rayado se considera el proceso más importante, ya que los cuidados que se den durante su explotación determinan el tiempo de vida útil del árbol y su producción. Por lo tanto, la persona encargada de hacer la apertura del panel de sangría debe estar capacitada para hacerlo, pues el corte que se realiza sobre el árbol

se hace siguiendo las precauciones necesarias; por ejemplo, usando las herramientas adecuadas, o teniendo en cuenta los ángulos y la profundidad en el corte que se deben hacer con la cuchilla para no dañar la corteza del árbol.

Desde el punto de vista bioquímico, el látex que se extrae del árbol *Hevea brasiliensis* es el citoplasma de las células laticíferas del árbol, las cuales están conectadas y forman vasos organizados como si fueran anillos concéntricos en el floema; estas células son las responsables de la síntesis del *cis*-1,4-poliisopreno (Bottier, 2020). Desde el punto de vista fisicoquímico, el látex *cis*-1,4-poliisopreno es un sistema heterogéneo o coloidal constituido como mínimo por un medio dispersante (fase continua) y una fase dispersa (fase discreta).

El poliisopreno, que es la fase dispersa, se encuentra en una proporción entre 30% y 40%, y el 70% y 60% restante es el medio dispersante, que es un suero citoplasmático conformado por agua y, en menor proporción (aproximadamente un 5%), por otros componentes denominados los “no caucho”, como proteínas, lípidos¹, carbohidratos y menos de un 1% por minerales o compuestos inorgánicos (Zapata-Gallego & Álvarez-Láinez, 2019). Estos componentes no caucho, según muchos autores a lo largo de diversas investigaciones, serían los responsables de que el caucho natural presente mejores propiedades mecánicas que su contraparte, el caucho sintético; sin embargo, también son su talón de Aquiles, ya que presentan una alta variabilidad, que está relacionada con factores fisiológicos y ambientales.

Valdría la pena preguntarse cómo se encuentran enlazados los componentes caucho y los no caucho. El caucho natural es un material que fue muy revolucionario a finales del siglo XIX, por lo que podría pensarse que ha sido muy estudiado, pero no es así. En 2019 unos investigadores japoneses todavía se preguntaban cómo era la estructura química de estos compuestos no caucho presentes en un látex fresco de caucho natural (Oouchi et al., 2019) y los responsables de sus singulares propiedades mecánicas.

1 El término lípidos se usa de una manera genérica en el contexto del látex del caucho natural; es decir, pueden ser ácidos grasos asociados a fosfolípidos o ácidos grasos libres (Nawamawat et al., 2011).

Las cadenas de poliisopreno presentan en los extremos unos grupos terminales (y es aquí donde se enlaza el componente caucho con los no cauchos) que han sido denominados terminación α y ω . Estas terminaciones del poliisopreno son las que generan la unión con los fosfolípidos y las proteínas (los no caucho); así, la terminación α es de grupos asociados a los fosfolípidos mediante enlaces de hidrógeno, mientras que la terminación ω hace referencia a los grupos asociados a las proteínas (Nawamawat et al., 2011). Desde esta premisa, y teniendo en cuenta que al ser un material natural presenta un número considerable de componentes que pueden generar señales espectrales, los investigadores japoneses realizaron la ardua labor de analizar mediante resonancia magnética nuclear de alto campo (*high field*, NMR, por sus siglas en inglés) y alta resolución un látex de caucho natural (en este trabajo no se especifica la variedad clonal del látex usado para el análisis). Encontraron cinco diferentes tipos de terminaciones tipo α : las α_1 y α_3 , que son una estructura tipo éster de carboxilato; las α_2 y α_4 , que están asociadas a grupos hidroxilos, y la α_5 , que es la misma identificada en un compuesto de bajo peso molecular proveniente del hongo *Lactarius volemus*. Para la terminación tipo ω , los investigadores hallaron que estos grupos terminales son básicamente unidades de dimetilalilo unidas con dos unidades de *trans*-isopreno enlazadas al *cis*-1,4-poliisopreno (Oouchi et al., 2019). En la figura 59, se presenta la estructura molecular del látex de caucho natural.

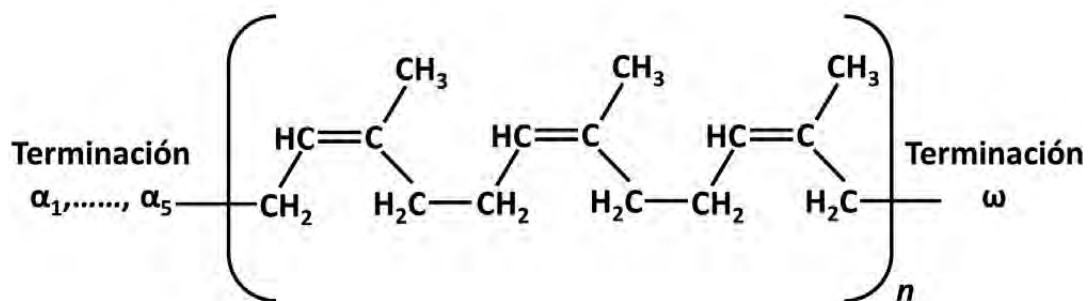


Figura 59.

Estructura molecular del *cis*-1,4-poliisopreno indicando sus grupos terminales tipo α y ω .

Fuente: Elaboración propia, a partir de Morton (1999)

Así, pues, ¿cómo se podría imaginar que se encuentran enlazados los componentes caucho y no caucho? Inicialmente, se ha dicho que los componentes no caucho tipo fosfolípidos y proteínas están en la superficie de las partículas de poliisopreno (Nawamawat et al., 2011; Sansatsadeekul et al., 2011), las cuales generan una carga positiva (a partir de grupos amino de las proteínas adsorbidas) y una carga negativa (ionización del grupo carboxílico adsorbido en las moléculas de fosfolípidos). Estas cargas son las responsables de la estabilidad coloidal que presentan las suspensiones de látex de caucho natural (Sansatsadeekul et al., 2011).

Después de realizar una lectura de diversos libros y artículos científicos, se evidenciaron varias propuestas que intentan plantear cómo es la distribución de los componentes no caucho y caucho. Inicialmente, se proponía que una partícula de látex de caucho natural estaba constituida por un centro de poliisopreno, rodeado por una capa de fosfolípidos, la cual estaba recubierta por una capa de proteínas (Cornish et al., 1999; Nawamawat et al., 2011). Sin embargo, con el uso de NMR y de técnicas para realizar análisis morfológico como microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) se ha comenzado a dilucidar cómo es esta organización. En 2011, investigadores tailandeses y holandeses utilizaron AFM para mapear en la superficie de las partículas de látex los cambios en propiedades mecánicas, los cuales posteriormente fueron contrastados con microscopía de fluorescencia confocal para identificar la distribución de los fosfolípidos y las proteínas en la superficie de la partícula de látex; se encontró con eso que una partícula de caucho natural está rodeada por una capa superficial de aproximadamente 20 nm, donde se encuentran presentes (y ubicados de manera aleatoria) los fosfolípidos y las proteínas (Nawamawat et al., 2011).

Otros investigadores usan técnicas como dispersión de neutrones de ángulo bajo, dispersión de rayos X de ángulo bajo, microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) y microscopía de fluorescencia confocal (Wu et al., 2017) para explicar cómo se organizan los no caucho en una matriz de poliisopreno y de qué manera estos contribuyen a las propiedades mecánicas. Vale la pena mencionar que este es un trabajo interesante y con un profundo componente experimental. Uno de los resultados más relevantes sugiere que al ser los fosfolípidos y las proteínas inmiscibles en la matriz de poliisopreno

forman unos agregados, los cuales permiten que las proteínas interactúen con las terminaciones ω y los fosfolípidos con las terminaciones α , lo que genera una red interconectada que, según los autores, es la responsable de las propiedades mecánicas tan singulares en el caucho natural. Además, se ha observado que dichos agregados o dominios que generan esta red interconectada de fosfolípidos- ω -proteínas- α se encuentran de manera aleatoria y forman una capa externa que actúa como un “surfactante”, con lo cual estabilizan las partículas de poliisopreno en el látex (Wu et al., 2017; Kumarn et al., 2018). En la figura 60, se presenta la propuesta más reciente de cómo están organizados los compuestos no caucho y caucho en el látex de caucho natural.

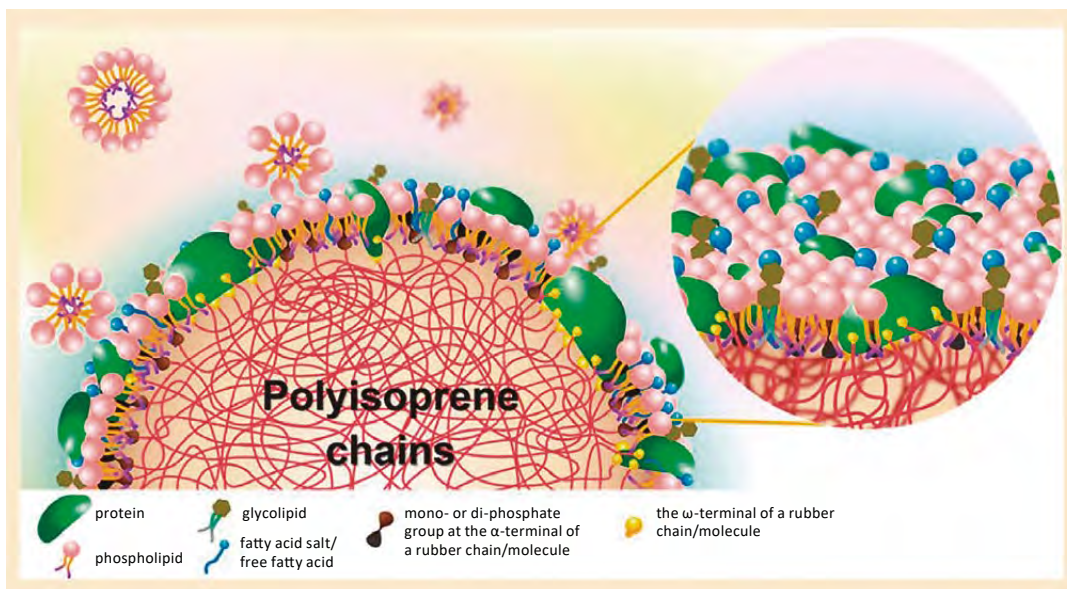


Figura 60.

Propuesta de una partícula de látex de caucho natural y su manera de distribuirse los fosfolípidos (terminaciones rosadas), las proteínas (verdes) y los grupos terminales α (terminaciones cafés) y ω (terminaciones amarillas). *

Fuente: Kumarn et al. (2018)

* Imagen utilizada con el permiso de Kumarn, S., Churinthorn, N., Nimpaiboon, A., Sriring, M., Ho, C. C., Takahara, A., & Sakdapipanich, J. (2018). Investigating the Mechanistic and Structural Role of Lipid Hydrolysis in the Stabilization of Ammonia-Preserved Hevea Rubber Latex. *Langmuir*, 34(43), 12730 -12738.

El látex de caucho natural como materia prima

Se han encontrado 2.500 plantas que contienen caucho, pero es el árbol de *Hevea brasiliensis* el que presenta una mayor importancia comercial (Van Beilen & Poirier, 2007) y la única fuente para la producción de caucho natural. Las características que exhibe el caucho natural, por ejemplo, su resiliencia, elasticidad, resistencia al impacto y a la abrasión, han sido muy difíciles de replicar en los cauchos sintéticos (Van Beilen & Poirier, 2007).

En la actualidad, el 90% de la producción de caucho natural del mundo se da en Asia, siendo Tailandia e Indonesia los principales productores, con el 35% y 30%, respectivamente. Solo existe un país del continente americano que se encuentra dentro de los diez principales países exportadores de caucho natural y es Guatemala (Trade Map, 2020). La cultura del cultivo y la transformación del caucho se han venido fortaleciendo en Colombia en los últimos años, y actualmente la actividad cauchera se encuentra en 17 de los 32 departamentos del país. Sin embargo, la producción nacional de caucho solo cubre el 20% de la demanda nacional, por lo que es necesario importar el resto.

En Colombia, todos los materiales sembrados corresponden a clones que son producto del mejoramiento genético realizado por los grandes productores que, en su mayoría, están en el oriente, en países como Indonesia, Tailandia y Malasia, y en América, principalmente en Brasil. En el contexto regional, en los últimos 46 años ha aumentado el número de hectáreas de caucho natural a partir de una reducida base genética representada por los clones brasileños IAN 873, IAN 710 y FX 3864. En la tabla 29, se presentan algunas características importantes de estas variedades clonales (Sterling Cuéllar & Correa Díaz, 2010).

Tabla 29. Principales clones de caucho natural propagados en Colombia

Clon	Progenitores*	Especie de <i>Hevea</i>	Principales características
IAN 873	FA 1717 x PB 86	<i>H. brasiliensis</i> x <i>H. brasiliensis</i>	Produce látex, se estable con un contenido promedio de 32,7% de caucho seco
FX 3864	FB 38 x PB 86	<i>H. brasiliensis</i> x <i>H. brasiliensis</i>	De escasa ramificación, poco follaje, susceptible a costra negra, resistente al mal suramericano de las hojas. Produce látex estable con un contenido promedio de 31,5% de caucho seco
IAN 710	F 409 x PB 86	<i>H. brasiliensis</i> x <i>H. brasiliensis</i>	.

*El PB es originario de Prang Besar, Malasia, y el F es un clon nativo originario de Fordlandia, Brasil (Yasnó Cabrera et al., 2004).

Fuente: Zapata-Gallego (2016)

Principales características del látex de caucho natural colombiano

Del cultivo de caucho natural se obtienen y comercializan los siguientes productos: látex crudo concentrado, coágulo, lámina, ripio, caucho crepé y cauchos técnicamente especificados (TSR-20).

Para realizar el estudio de las características relacionadas con la composición y morfología del material, teniendo en cuenta su diferenciación por tipo de clon, se han empleado diversas técnicas de caracterización de materiales, con el fin de conocer el comportamiento del caucho como material bajo diferentes condiciones. Las técnicas más referenciadas que han servido de apoyo en este entendimiento se dividen en dos grandes grupos, los cuales se describen a continuación.

Pruebas realizadas en la industria

Existe una serie de ensayos y procedimientos que utiliza la industria que transforma el látex de caucho natural, ya sea para comercializarlo como látex centrifugado o concentrado, o como caucho sólido (lámina o TSR), o para establecer la ficha técnica del material que se va a comercializar.

La gran mayoría está contemplada en la norma técnica ASTM D 1076²: contenido de caucho seco (DRC, por sus siglas en inglés), contenido de sólidos totales (TSC, por sus siglas en inglés), alcalinidad calculada como hidróxido de potasio (KOH), alcalinidad calculada como porcentaje de amoníaco (NH₃), ácidos grasos volátiles (VFA), contenido de proteínas, zinc, cobre, manganeso, hierro, magnesio, pH y contenido de cenizas (Haque et al., 1995; Malmonge et al., 2009; Kala, 2010; Muhammad & Muhammad, 2012; Quarteroli Silva, 2012). Otras pruebas que se han hecho, especialmente para caucho sólido, son: índice de retención de plasticidad, viscosidad Mooney y pruebas mecánicas como ensayos de tensión (módulo al 100% y al 300%).

Pruebas realizadas para identificar composición, microestructura y morfología

Con el fin de conocer la relación entre los factores fisiológicos y ambientales con la composición, microestructura y morfología de las partículas de caucho, y cómo estas características afectan el desempeño mecánico y térmico del caucho natural, es necesario hacer uso de las técnicas de caracterización de materiales. Para evaluar la composición, se han utilizado las técnicas de resonancia magnética nuclear (Nawamawat et al., 2011), dispersión de neutrones de ángulo bajo, dispersión de rayos X de ángulo bajo (Wu et al., 2017) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) (Agostini et al., 2008; Malmonge et al., 2009; Kala, 2010; Floriano et al., 2014; Zapata-Gallego & Álvarez-Láinez, 2019). Para identificar sus relajaciones y su estabilidad térmica se han utilizado: análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC) (De Oliveira et al., 2004; Agostini et al., 2008; Malmonge et al., 2009; Rejikumar & Philip, 2010; Muhammad & Muhammad, 2012; Zapata-Gallego & Álvarez-Láinez, 2019). Para identificar la morfología de las partículas de caucho, se ha utilizado la distribución del tamaño de las partículas (DTP) (Malmonge et al., 2009), la dispersión de luz dinámica (DLS) (Zapata-Gallego & Álvarez-Láinez, 2019), la microscopía electrónica de barrido (SEM) (Muhammad & Muhammad, 2012; Floriano et al., 2014), la microscopía electrónica de transmisión (TEM), la microscopía de fluorescencia confocal (Wu et al., 2017) y AFM (Zapata-Gallego & Álvarez-Láinez, 2019).

² Standard Specification for Rubber-Concentrated, Ammonia Preserved, Creamed, and Centrifuged Natural Latex.

De igual manera, y con el fin de evaluar la incidencia de las proteínas en las alergias de las personas, se han hecho análisis biológicos para establecer la citotoxicidad y genotoxicidad del látex de caucho natural (Floriano et al., 2014).

En un estudio llevado a cabo en la Universidad EAFIT entre 2013 y 2016, se realizó la caracterización e identificación de las propiedades reológicas de látex de caucho natural preservado, proveniente de los clones IAN 710, IAN 873 y FX 3864 (Zapata-Gallego, 2016) de la zona del Bajo Cauca, en Antioquia; adicionalmente, se identificó el efecto que tiene el estado fenológico de estos clones en las propiedades del látex (Zapata-Gallego & Álvarez-Láinez, 2019). Como principales hallazgos de este trabajo, en el que se establecen las propiedades del látex de caucho natural de Antioquia, se tiene:

- El árbol del caucho en un año fenológico atraviesa cuatro etapas: floración, llenado de fruto, foliación y defoliación. Desde el punto de vista de producción de contenido de caucho seco (DRC), estas etapas fenológicas se pueden identificar como periodos de alta (defoliación) y baja (foliación) producción de DRC.
- El análisis del comportamiento térmico del látex también se ve modificado en cierto grado por la cantidad de DRC (contenido de 1,4 *cis* isopreno). En la figura 61, se observa que el látex de caucho natural presenta una Tg alrededor de los -65°C, pero cuando el contenido de 1,4 *cis* isopreno se incrementa, nuevas transiciones térmicas aparecen, por ejemplo, una fusión alrededor de -1°C.

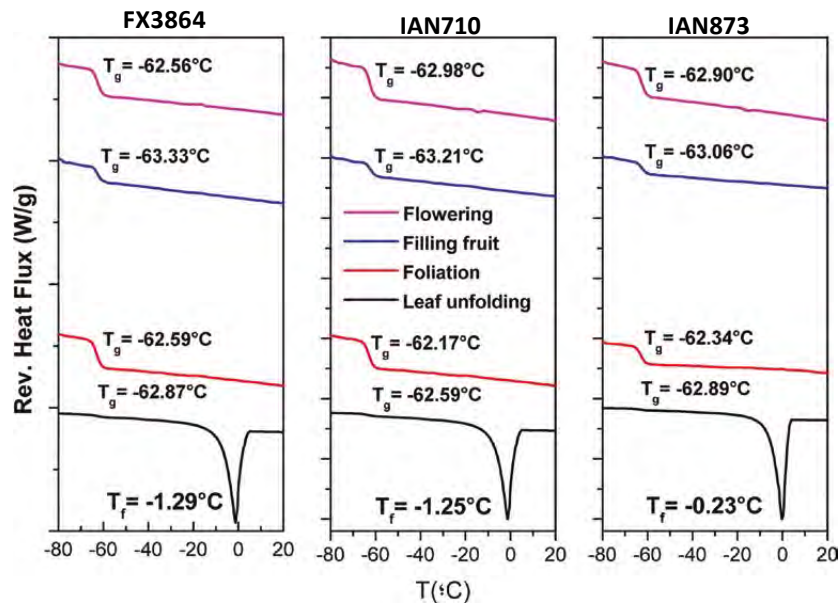


Figura 61.

Análisis térmico de látex proveniente de los clones FX 3864, IAN 710 e IAN 873. *

Nota: Se observa cómo la T_g no cambia con la etapa fenológica.

Fuente: Zapata-Gallego & Álvarez-Láinez (2019)

- El contenido de los no caucho, proteínas y fosfolípidos se analizó mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier usando reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). En los espectros realizados, estos componentes se identificaron como lípidos (Éster R1- (C=O)-O-R2, carboxil R1-[C=O]-OH) y se clasificaron de acuerdo con su naturaleza; lo mismo ocurrió con las proteínas (amida tipo I -R1- (C=O)-NH-R2, amida tipo II N-H + C-N). En todas las muestras se encontraron bandas definidas para los lípidos tipo ésteres en los grupos carboxil; lo mismo ocurre en las proteínas de la Amida II, respecto a la Amida I, siendo esta la que reporta mayores contenidos entre los clones. En el clon FX 3864 se reduce el contenido de proteína en las diferentes etapas: para el IAN 710 es más alto en la etapa de foliación y el IAN 873 presenta un contenido de proteína casi estable durante todas las etapas fenológicas. Los fosfolípidos parecen ser más

* Imagen utilizada y adaptada con el permiso de Springer: Zapata-Gallego, N. T., & Álvarez-Láinez, M. L. Effect of the Phenological Stage in the Natural Rubber Latex Properties. *Journal of Polymer and the Environment*, 27, 364 -371 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1337-x>

estables que las proteínas en las etapas de llenado de fruto, la foliación y la defoliación, pero se muestra un aumento brusco durante la etapa de floración, en especial para los compuestos de éster; esto puede deberse a que en esta etapa el árbol utiliza las reservas de carbohidratos para el desarrollo de las flores. El clon FX 3864 presentó el mayor contenido de fosfolípidos, seguido de IAN 873.

- Mediante un análisis por AFM fue posible identificar la morfología de las partículas de caucho para cada una de las etapas fenológicas (figura 62). Según el análisis de estas imágenes, los clones IAN 873 y FX 3864 presentan una distribución monomodal con un tamaño promedio de alrededor de 600 nm sin cambios significativos durante un año. Sin embargo, el IAN 710 muestra un comportamiento distinto con una distribución bimodal (excepto en foliación) y cambios en el tamaño promedio en todas las etapas, que pueden variar desde 300 nm hasta 3 μm . Algo interesante que puede ser identificado a partir de las imágenes de fase del AFM es que las partículas de látex tienen formas redondeadas y tipo “pera”.

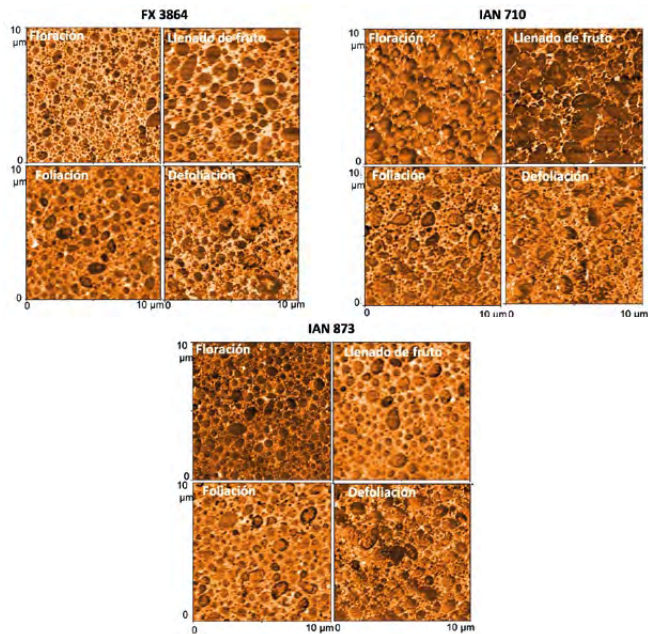


Figura 62.

Morfología de las partículas de caucho para los clones FX 3864, IAN 710 y IAN 873, respectivamente, en las diferentes etapas fenológicas.

Fuente: Elaboración propia

Este análisis morfológico mediante AFM permitió identificar que en la superficie de estas partículas existe una diferencia en la tonalidad de los colores, como se puede observar en la figura 63. Esas discrepancias están relacionadas con las diferencias en la composición química de las partículas de caucho, es decir, con el contenido de caucho y no caucho (Sakdapipanich et al., 2015). Sin embargo, no fue posible identificar a qué tonalidad correspondían los componentes caucho y los no caucho.

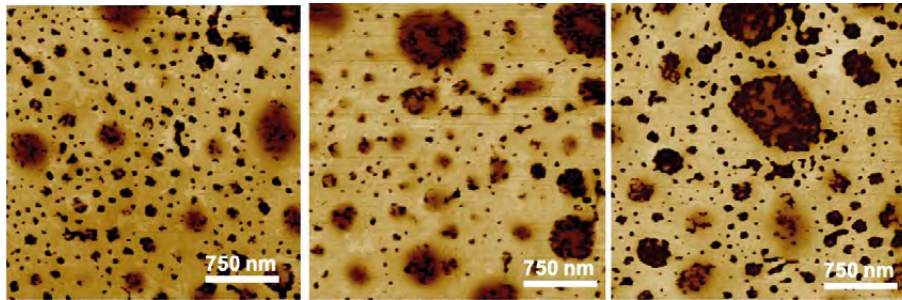


Figura 63.

Imágenes de AFM en modo fase de FX 3864, IAN 710 e IAN 873, respectivamente.

Fuente: Elaboración propia

- Otro aspecto importante para analizar en el látex de caucho natural es la manera como se afecta su capacidad de fluir, ya que la reología en los látex está relacionada con el contenido de fosfolípidos y proteínas y, por lo tanto, con su estabilidad como coloide. En la figura 64, se presenta el análisis del comportamiento de la viscosidad con la velocidad de cizalla; cuando las velocidades de cizallas son bajas, la viscosidad del látex disminuye hasta alcanzar un punto mínimo, en el que la viscosidad comienza a aumentar. Este comportamiento se explica por los diferentes arreglos que experimentan las partículas de látex (Sansatsadeekul et al., 2011) con la aplicación del esfuerzo de cizalla. Para una velocidad de cizalla baja, las partículas forman una estructura bidimensional orientada hacia la dirección del flujo, lo cual disminuye su viscosidad. Cuando la velocidad de cizalla excede una viscosidad mínima, esas estructuras bidimensionales se perturban y se requiere más energía para establecer una nueva disposición en equilibrio y, como consecuencia, la viscosidad aumenta (Khandal

& Tadros, 1988). El clon FX 3864 muestra una mayor viscosidad en la etapa de floración, lo cual está relacionado con el contenido de fosfolípidos, porque la mayor cantidad de ese componente aumenta la resistencia del sistema a fluir y se requiere más energía para desestabilizarlo por medio de un efecto mecánico. La viscosidad del IAN 873 también es más alta en floración, pero en IAN 710 es más alta en la etapa de foliación, debido a que en esta se presenta un mayor contenido de proteínas.

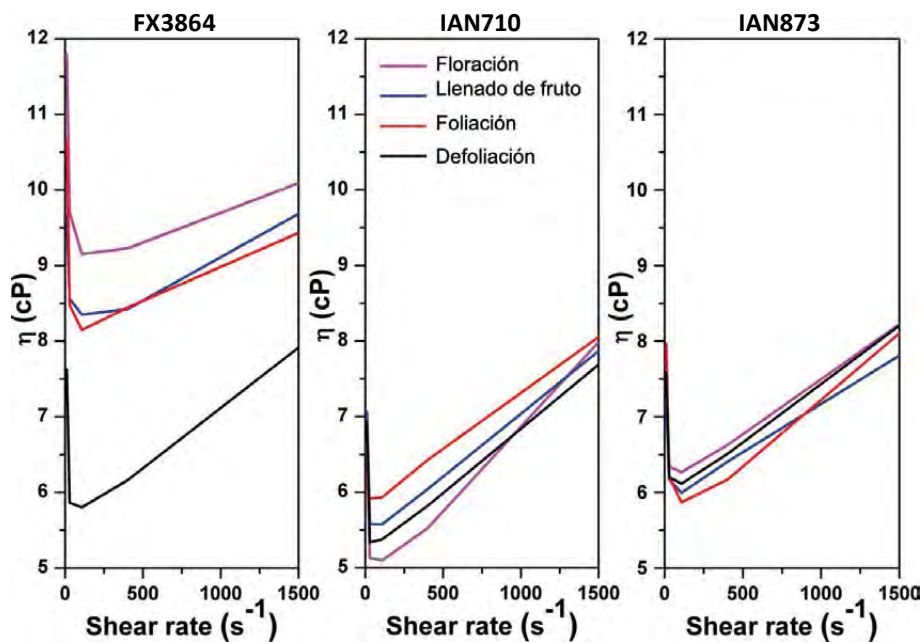


Figura 64.

Análisis del comportamiento del flujo del látex proveniente de los clones FX 3864, IAN 710 e IAN 873, respectivamente, mediante la curva viscosidad vs. velocidad de cizalla.

Fuente: Zapata-Gallego y Álvarez-Láinez (2019)