

OBTENCIÓN DE UN POLÍMERO CONDUCTOR A BASE DE ALMIDÓN DE YUCA (Cassava)/POLYPYRROL

A.A. Arrieta ⁽¹⁾, K. Osorio ⁽¹⁾, XXXX

(1) Grupo de Investigación DANM/Desarrollo y Aplicación de Nuevos Materiales, Universidad Pontificia Bolivariana – Montería, COLOMBIA
E-mail (autor de contacto): alvaroangel.arrieta@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presenta la obtención de un polímero con propiedades conductoras basado en la polimerización química de pirrol en una matriz de un biopolímero preparado a partir de almidón de yuca o cassava. Bajo un proceso de síntesis química y utilizando una mezcla de almidón, perclorato de litio, pirrol y algunos plastificantes como glicerina y glutaraldehído. La conductividad de las películas se caracterizó mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica la cual ha permitido estudiar el comportamiento electroquímico de las mismas, además se le hizo un análisis infrarrojo por transformadas de Fourier (FT-IR) para estudiar las interacciones químicas de los componentes del material.

Tópico: 3 Materiales Poliméricos

Palabras clave: Biopolímero, Almidón, Yuca, Electrolito.

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros se caracterizan en general por ser materiales aislantes, pero desde hace unos treinta años se ha logrado sintetizar polímeros que son buenos conductores de la electricidad, tan buenos que se han denominado metales sintéticos, reuniendo de esta forma las propiedades eléctricas de los metales y las ventajas de los plásticos [1]. La aplicación más conocidas para estos materiales son las baterías recargables, ya que estas son de menor peso que las convencionales que contenían plomo y ácido sulfúrico; además de no contener sustancias tóxicas, ni contaminantes y evitar el desgaste mecánico asociado a la disolución/deposición del electrodo que ocurre durante el proceso de carga y descarga. Por otra parte en aplicaciones de medida como sensores y en biomedicina se especula la posibilidad de su utilización en prótesis neurológicas y musculares como músculos y nervios artificiales.

Por otra parte el calentamiento climático y la constante necesidad de reducir el recurso y la dependencia a los hidrocarburos fósiles, a demandado la necesidad de descubrir materiales ecológicos que no sólo reduzcan la dependencia de fuentes petroquímicas, sino que se adapten a los requerimientos económicos de las empresas, lo que ha llevado a la investigación y desarrollo de polímeros termoplásticos, películas y recubrimientos obtenidos a partir de fuentes renovables, que continúen con las mismas características de los polímeros sintéticos [2]. Se ha descubierto que los biopolímeros a diferencia de los materiales poliméricos tradicionales sintetizados de fuentes petroquímicas, presentan un conjunto interesante de ventajas, dentro de las que se encuentran, el menor impacto ambiental generado, el bajo consumo energético involucrado en su producción, el status de recurso renovable, el potencial para añadir valor agregado a subproductos provenientes de las industrias y su biodegradabilidad característica [3-6]. Aplicaciones como empaques, materiales médicos, plásticos reforzados y películas comestibles son los más utilizados [7,8].

Los residuos agrícolas en particular constituyen el suministro mundial más grande de recursos renovables. Los azúcares derivados de la caña de azúcar y almidones provenientes de desperdicios de papa, granos y yuca, son aquellos con mayores perspectivas [9]. En comparación con los almidones obtenidos de casi todas las demás plantas, el de yuca, es más claro y tiene más viscosidad, es muy estable en los productos

alimentarios ácidos. También tiene propiedades óptimas para su uso en productos no alimentarios, como los farmacéuticos y los termoplásticos naturales [10].

La yuca es una fuente agrícola abundante y barata de almidón. Colombia es el tercer productor de yuca más grande en Latinoamérica, después de Brasil y Paraguay y su producción es básicamente destinada para el consumo local [11]. La yuca en Colombia, y en general en América Latina y el Caribe, posee grandes ventajas que pueden ser utilizadas en beneficio de todos los integrantes de la cadena agroalimentaria. Además ofrece otras ventajas como su adaptación a diversos ecosistemas, alto potencial de rendimiento, tolerancia a la sequía, capacidad de producir en suelos degradados, resistencia a plagas y enfermedades, tolerancia a los suelos ácidos, flexibilidad al momento de la plantación y cosecha [10].

El objetivo de este trabajo es sintetizar un polímero compuesto con propiedades conductoras a partir de polipirrol almidón de yuca, estableciendo las condiciones preliminares de síntesis que permitan obtener una película polimérica mecánicamente estable y determinando el efecto de los componentes utilizados en la síntesis del biopolímero sobre las propiedades conductoras para establecer un procedimiento óptimo de preparación.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materia Prima y Reactivos

La síntesis del almidón utilizado para la elaboración de las películas se hizo por el método tradicional que incluye las operaciones básicas de lavado, pelado, rallado, tamizado, sedimentado y secado. Los reactivos como el perclorato de litio, pirrol y plastificantes (glicerina y glutaraldehído) fueron suministrados por Sigma-Aldrich.

2.2. Metodología

2.2.1. Elaboración Biopelículas

Se prepararon soluciones con almidón, pirrol (Py), perclorato de litio (LP) y plastificantes como glicerina (GLY), glutaraldehído (GLU) y polietilenglicol (PEG). El almidón fue previamente secado durante 5 min en una cápsula de evaporación colocada sobre el calentador eléctrico. Esto con el fin de eliminar la posible humedad adquirida durante el almacenamiento.

Se midieron 100 ml de agua Milli-Q a pH 9.0 en el matraz aforado y se vertieron en el beaker. Seguidamente se adicionó el almidón y los demás reactivos en distinta proporción a temperatura ambiente y en constante agitación durante 15 min.

El orden de la adición fue: 1.5 g Almidón, 1 g GLY, 3 g GLU, 0.75 g LP y 1 g Py. Cuando la temperatura interna de dicha mezcla alcanzó $70 \pm 5,0$ °C se mantuvo a esta temperatura durante 15 min. Todo esto se realizó en un agitador magnético con calentador. Finalmente las soluciones fueron vertidas en recipientes de teflón y se almacenaron durante 48 horas a 70 °C.

2.2.2. Caracterización

La caracterización de las películas se realizó mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, técnica con la cual es posible obtener información de la conductividad del material a partir del valor de su resistividad. Esta técnica consiste en una celda electroquímica, conformada por una película electrolítica de un 1 cm^2 de área y 1 mm - 100 micras de espesor, entre dos electrodos de acero inoxidable. Las mediciones de conductividad se realizaron a temperatura ambiente por el método de impedancia en el rango de frecuencia de 1 Hz a 1 MHz con un potenciostato/galvanostato/FRA 2263 PARSTAT (Princeton Applied Research).

También se le realizó caracterización por espectroscopia de infrarrojo a la muestra, para estudiar las interacciones químicas en el material. Esta técnica es una herramienta muy utilizada para analizar cualitativamente las interacciones ocurridas entre dos o más componentes de una mezcla polimérica [12]. Para esto se tomó esta misma muestra de biopolímero conductor y se colocó en el porta muestra del espectrómetro (Spectrum 100 FT-IR). Los espectros registrados fueron a temperatura ambiente desde 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución espectral de 10 cm^{-1} y un promedio sobre 80 barridos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La película obtenida consistió de un material homogéneo de color ámbar (ver figura 1), el cual fue cambiando de color y tornándose de color más oscuro hasta llegar al negro en un lapso de 10 días (± 1 , en $n=7$). La película presentó estabilidad física y el resultado fue reproducido en unos 7 ensayos.



Figura 1. Biopolímero conductor obtenido a partir de la polimerización de PPy/almidón de yuca.

A raíz de los cambios observados en la coloración de las películas se les hizo seguimiento a las caracterizaciones electroquímicas y espectroscópicas desde el día 1 hasta 45 días. Para el caso de la caracterización de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, se realizó el *gráfico nyquist* (Z_{im} vs. Z_{re}), durante todos los días de la primera se hicieron dos veces al día y durante cada día en las semana siguientes hasta que se estabilizara que fue al cabo los 19 días, a partir de allí las graficas resultantes fueron repetitivas e idénticas a la del día 19. En la grafica 2, podemos observar la evolución de la impedancia del material compuesto, en esta se observa una tendencia hacia la disminución de la impedancia Warburg.

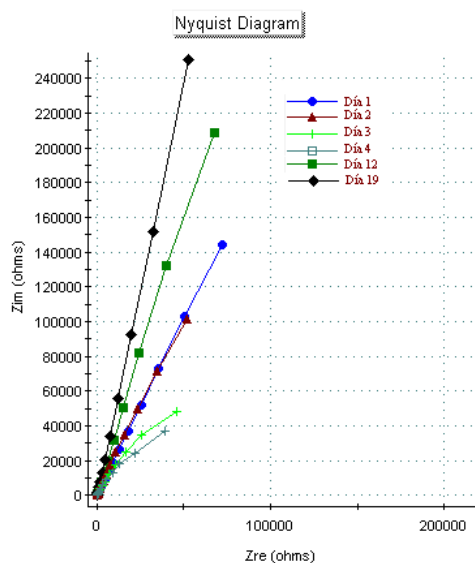


Figura 2. Gráfico de Nyquist del biopolímero conductor.

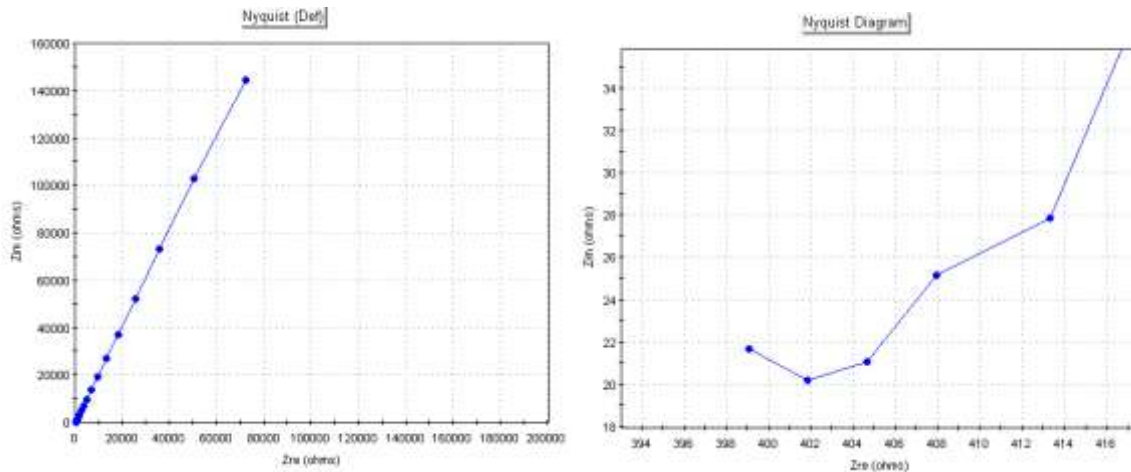


Figura 3. Gráfico de *Nyquist* del biopolímero conductor y ampliación de la zona de altas frecuencias

Adicionalmente, se observó que en general todas las graficas registradas presentaron un comportamiento típico de un semiconductor, con un circuito equivalente compuesto por una resistencia, un condensador y la impedancia de Warburg. Por las características de las graficas, este fenómeno solo puede ser apreciado a través de una ampliación de la graficas en las regiones de alta frecuencia (figura 3). De esta manera, se pueden evidenciar dos regiones: una porción semicircular en el rango de alta frecuencia que está relacionada al proceso de conducción misma en la mayor parte de los electrolitos y una región lineal en el rango de baja frecuencia atribuida al efecto de los electrodos. Por otra parte, se calculó la resistencia eléctrica del material a partir de la intersección de la grafica en la región de alta frecuencia en el eje Z real. Al realizar los cálculos de conductividad se pudo apreciar que la película posee valores de conducción altos por tanto puede ser clasificado como un material conductor. Los cálculos fueron realizados a partir de la aplicación de la ecuación [13] $\delta = L / RA$, donde δ es la conductividad, L es el espesor de la biopelícula, R la resistencia (calculada a partir de los gráficos) y A el área [1]. Se obtuvieron resultados dentro del rango de $10^2 - 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ [14], ubicando así a las biopelículas dentro del grupo de los semiconductores. (Ver tabla 2)

Tabla 1. Resultados de Conductividad de la biopelícula.

	Resistencia (Ω)	Conductividad (S cm^{-1})
Día 1	402,4	$8,70 \times 10^{-4}$
Día 2	129,8	$2,70 \times 10^{-3}$
Día 3	126,1	$2,78 \times 10^{-3}$
Día 4	97,56	$3,59 \times 10^{-3}$
Día 12	92,34	$3,79 \times 10^{-3}$
Día 19	81,98	$4,27 \times 10^{-3}$
Día 25	81,79	$4,28 \times 10^{-3}$
Día 30	82,01	$4,27 \times 10^{-3}$
Día 45	81,87	$4,28 \times 10^{-3}$

Los cambios de color, en el comportamiento de los espectros y los cambios en la conductividad pueden ser debido a que el proceso de polimerización del polipirrol es bastante lento al no estar en presencia de un compuesto altamente oxidante, como ocurre en el caso de las polimerizaciones químicas tradicionales de este material y de acuerdo con los resultados puede durar unos 19 días aproximadamente. El polipirrol es un polímero de color muy oscuro y esto se refleja en el cambio gradual de color de la película, además otra

evidencia de este hecho es que con el paso del tiempo la conductividad va aumentando quizás debido a la formación de nuevas cadenas de polipirrol que facilitan la conducción eléctrica del material.

La formación de películas homogéneas y con características físicas deseables es el resultado de las fuertes interacciones que ocurren entre las moléculas de los componentes utilizados. Con el fin de identificar las interacciones que se presentaron en el biopolímero conductor se realizó el análisis infrarrojo durante los 45 días de observación (figura 4).

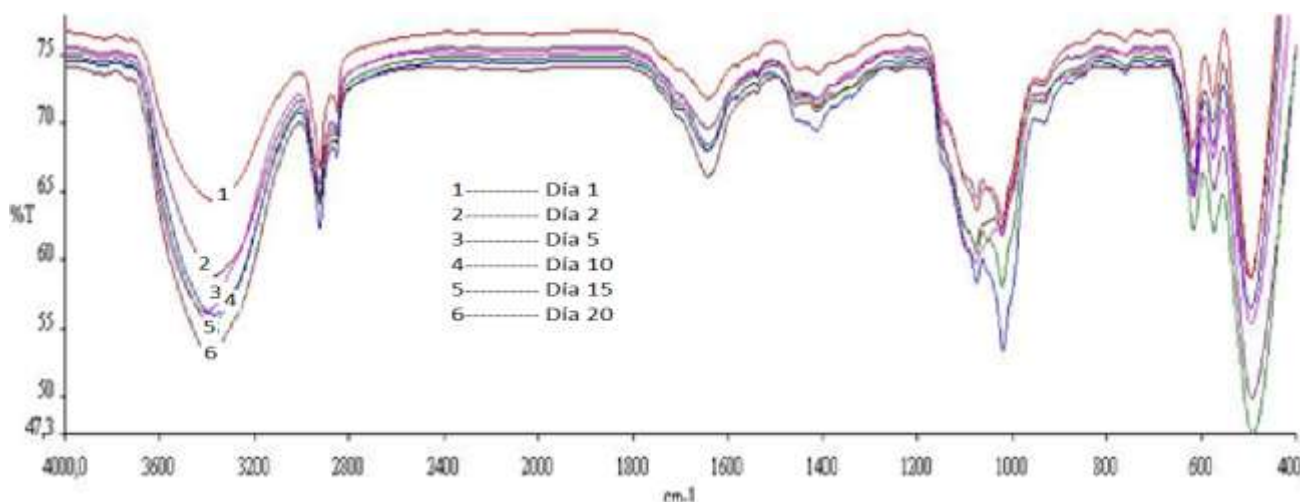


Ilustración 4. Espectros FTIR del biopolímero conductor.

En la figura, se muestran los espectros de la biopelícula conductora a medida que evolucionan con el tiempo. Algunos autores han definido picos característicos de moléculas de almidón y sus posibles interacciones con plastificantes a través de los enlaces de hidrógeno [15]. Las gráficas muestran picos característicos en las bandas de absorción entre los 3300 y 3414 cm^{-1} asociados a grupos OH; entre los 900 y los 1200 cm^{-1} atribuidos a los estiramientos de los enlaces C-O del almidón y utilizados para evaluar los procesos de termoplastificación y los picos 1064, 1067 y 1073 cm^{-1} son atribuidos a los estiramientos de los enlaces C-O del grupo C-O-H en el almidón.

4. CONCLUSIONES

Un material conductor pudo ser sintetizado a partir polipirrol y almidón de yuca, mezclado con componentes como glicerol, glutaraldehído, y perclorato de litio. El material presenta una evolución que se refleja en los cambios registrados en los espectros de impedancia y en el comportamiento de su conductividad la cual aumenta con el tiempo. El material presenta conductividades en el rango de los 10^{-4} - 10^{-3} S cm^{-1} ubicando así a las biopelículas dentro del grupo de los semiconductores. Por otra parte la técnica de espectroscopia infrarrojo muestra las interacciones en los principales grupos funcionales del material generado en la síntesis y evidencias de los cambios estructurales de la evolución del material.

5. REFERENCIAS

[1] R. Baskaran, S. Selvasekarapandian, N. Kuwata, J. Kawamura and T. Hattori, "ac impedance, DSC and FT-IR investigations on $(x)\text{PVAc}-(1-x)\text{PVdF}$ blends with LiClO_4 "; Materials Chemistry and Physics, Vol. 98 (2006), p. 55-61.

- [2] J. M. Krochta, E. A. Baldwin, & M. O. Nisperos-Carriedo, "Edible coatings and films to improve food quality"; 1994, Technomic Publishing Co., Inc.
- [3] C. Baillie, "Eco-composites"; *Composites Science and Technology*, Vol. 63 (2003), p. 1223–1224.
- [4] D.F. Parra, C.C. Tadini, P. Ponce, A.B. Lugao, "Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films"; *Carbohydrate Polymers*, Vol. 58 (2004), p. 475-481.
- [5] M. Okada, "Chemical syntheses of biodegradable polymers"; *Progress in Polymer Science*, Vol. 27 (2002), p. 87-133.
- [6] L. Averous, y N. Boquillon, "Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours"; *Carbohydrate Polymers*, Vol. 56 (2004), p.11-12.
- [7] V. L. Finkenstadt, "Natural polysaccharides as electroactive polymers"; *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 67 (2005), p. 735-745.
- [8] X. Huang and A. Netravali, "Characterization of flax fiber reinforced soy protein resin based green composites modified with nano-clay particles"; *Composites Science and Technology*, Vol. 67 (2007), p. 2005-2014.
- [9] M. V. López, "Producción de Proteína Unicelular a Partir De Desechos Agroindustriales"; *Virtualpro*, vol 82 (2008).
- [10] FAO (Food and Agriculture Organization), "In Proceedings of the validation forum on the global cassava development strategy. Global cassava market study business opportunities for the use of cassava", Roma, Italy international Fund For Africultural Development, 2004, Vol. 6.
- [11] K. N. Matsui, F. D. S. Lorotonda, S. S. Paes, D. B. Luiz, A. T. N. Pires and J. B. Laurindo, "Cassava bagasse-kraft paper composites: Analysis of influence of impregnation with starch acetate on tensile strength and water absorption properties"; *Carbohydrate Polymers*, Vol. 55 (2004), p. 237-243.
- [12] K. N. Matsui, F. D. S. Lorotonda, S. S. Paes, D. B. Luiz, A. T. N. Pires and J. B. Laurindo, "Cassava bagasse-kraft paper composites: Analysis of influence of impregnation with starch acetate on tensile strength and water absorption properties"; *Carbohydrate Polymers*, Vol. 55 (2004), p. 237-243.
- [13] E. ORTIZ, R. Vargas, J. Tróchez, N. Torres, I. Piñerez, and H. Nuñez, "Estudio de termogravimetría y espectroscopía de impedancias en mangueras de gas domiciliario de acrilonitrilo". *Revista colombiana de Física*, vol 38-2 (2006), p. 898-901.
- [14] A. ARRIETA, "Diseño de una red de sensores electroquímicos inespecíficos basados en polímeros conductores para el análisis sensorial de vinos"; 2004, PhD thesis, Universidad de Valladolid.
- [15] R. Zullo and S. Iannace, "The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure"; *Carbohydrate Polymers*, Vol. 77 (2009), p. 376-383.