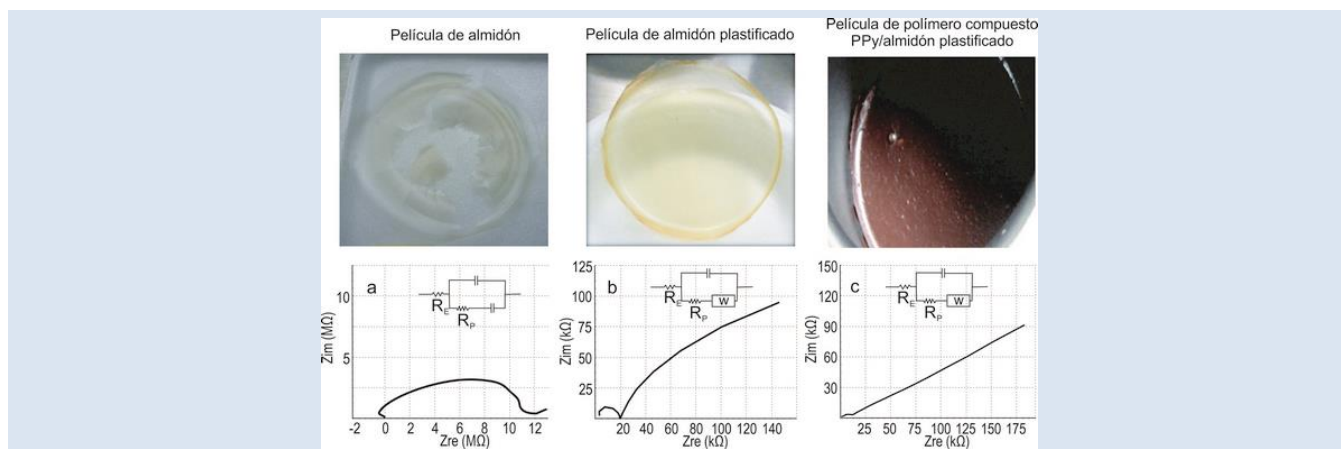


ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE UN BIOPOLÍMERO COMPUESTO PPy/ALMIDÓN DE CASSAVA

Álvaro A. Arrieta^{1,*} y Manuel S. Palencia²

1: Departamento de Biología y Química, Universidad de Sucre, Carrera 28 # 5-267 Barrio Puerta Roja, Sincelejo, Colombia. 2: Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali-Colombia.

*e-mail: alvaroangel.arrieta@gmail.com



RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y el estudio electroquímico de películas de un biopolímero compuesto de almidón de cassava y polipirrol (PPy/almidón de cassava). Estas películas de biopolímero compuesto se prepararon por polimerización por deposición en fase de vapor de pirrol en películas de almidón de cassava. Se llevaron a cabo estudios por espectroscopia infrarroja, voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica. Los espectros FTIR de las películas plastificadas presentaron mayor intensidad en las bandas correspondientes a los grupos hidroxilos que los de las películas no plastificadas, y los espectros de las películas de biopolímero de PPy/almidón de cassava evidenciaron una posible interacción entre el PPy y el almidón de cassava. Los resultados obtenidos a partir de espectroscopia de impedancia electroquímica indicaron que la adición de plastificante (glicerol) y polipirrol generó una conductividad más alta que las películas no plastificadas. Así mismo, la incorporación de plastificante y polipirrol produce electroactividad en las películas de biopolímero. En conclusión, las películas de biopolímero compuesto de PPy/almidón de cassava mostraron una interesante actividad electroquímica y alta conductividad, lo cual permite futuras aplicaciones tecnológicas.

Palabras Claves: actividad electroquímica, almidón de cassava, biopolímero, polipirrol.

ELECTROCHEMICAL STUDY OF COMPOSITE BIOPOLYMER PPy/CASSAVA STARCH

ABSTRACT

This paper presents the synthesis and electrochemical study of a composite films biopolymer of cassava starch and polypyrrole (PPy/cassava starch). These composite films biopolymer were prepared by vapor deposition polymerization of pyrrole on cassava starch films. Infrared spectroscopy, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy studies were carried out. The FTIR spectra of plasticized films presented more hydrogen bound hydroxyl groups in the polymer starch chains that the unplasticized films and the PPy/cassava starch spectra evidence possible interactions between PPy and starch biopolymer film. The results obtained from electrochemical impedance spectroscopy indicate that the addition of plasticizer (glycerol) and polypyrrole generate a highest conducting that unplasticized films. Besides, the plasticizer and the polypyrrole incorporation produce electroactivity in the biopolymer films. In conclusion, the composite biopolymer PPy/cassava starch showed interesting electrochemical activity and high conductivity enabling future technological applications.

Keywords: biopolymer, cassava starch, electrochemical activity, polypyrrole.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, los polímeros conductores intrínsecos (PCI) como polianilina, polipirrol (PPy), politiofeno (PTF), poliacetileno (PA), etc. han atraído la atención de un gran número de centros de investigación y desarrollo tecnológico debido a sus propiedades electroquímicas [1-4]. El PPy es uno de los polímeros conductores intrínsecos más populares en el desarrollo de nuevas aplicaciones por su alta conductividad eléctrica, estabilidad, buena electroactividad y fácil síntesis. El PPy puede ser obtenido por síntesis electroquímica mediante la aplicación de una corriente de oxidación y químicamente a través de la adición de algún agente oxidante como: cloruro férrico, perclorato férrico, persulfato de amonio, entre otros [3-6]. Sin embargo, las aplicaciones industriales del PPy son limitadas, debido a su difícil procesabilidad y pobres propiedades mecánicas.

Para mejorar las propiedades del PPy, se han probado varias estrategias de síntesis y mezclas para producir materiales compuestos. Por ejemplo, se han realizado investigaciones de síntesis de materiales compuestos de PPy con PVA (alcohol polivinílico), MWCNT (nanotubos de carbón multi-pared), hidrogeles, etc., en las que, en la mayoría de los casos, se reportaron mejoras en las propiedades mecánicas o se mejoraron las propiedades eléctricas [7-9]. Además, en la búsqueda de materiales amigables con el medio ambiente, se han llevado a cabo trabajos de síntesis de materiales biodegradables o biopolímeros compuestos de PPy a partir de la incorporación de polímeros de origen natural como la celulosa, las dextrinas y el quitosano [9-12].

Los polímeros sintetizados a partir de productos naturales como fibras y harinas han atraído la atención en los últimos años, debido a su bajo costo, biodegradabilidad y su estatus de material renovable. Todas estas particularidades los convierten en foco de atención de numerosas investigaciones y desarrollos [13-15]. Los almidones han mostrado tener excelentes propiedades como materia prima para sintetizar biopolímeros, en la mayoría de los casos se utiliza el almidón de maíz o de papa; sin embargo, muy pocos trabajos reportan la utilización del almidón de yuca (cassava o mandioca), el cual tiene propiedades particulares como: tamaño de grano, temperatura de cristalización, relación amilosa/amilpectina, etc.

[16]. Recientemente se ha reportado la síntesis de un biopolímero con propiedades conductoras elaborado a partir de almidón de yuca, el cual posee excelentes propiedades electroquímicas y buena conductividad eléctrica [14]. También ha sido reportada la utilización de un biopolímero de almidón de maíz como matriz de apoyo para obtener PPy nanoestructurado y películas PPy/almidón [17-19]. En este sentido, es importante decir que aún no ha sido reportada la utilización de almidón de yuca en la elaboración de biopolímeros compuestos con PPy.

En este trabajo se presenta la síntesis de películas de un biopolímero compuesto elaborado a partir de almidón de cassava y PPy. La síntesis de las películas de material compuesto PPy/almidón se ha elaborado por el método de polimerización directa en fase de vapor sobre las películas de almidón. De estas películas se han estudiado sus propiedades electroquímicas por voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) para investigar los mecanismos redox y de transporte de carga, además han sido caracterizadas por espectroscopia FTIR.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad analítica (Sigma-Aldrich) y las disoluciones se prepararon con agua ultra pura de calidad milli-Q millipore. El almidón de cassava utilizado se obtuvo a partir de la variedad *Manihot esculenta* Crantz, a través del método tradicional de lavado, pelado, rallado, tamizado, decantado, secado y pulverizado.

Las películas fueron preparadas mediante síntesis química. Para ello se disolvió el almidón (3,0 g) en 100 mL de agua con pH 9 a 70 °C, luego se adicionó glicerol como plastificante (2,0 g). La solución fue nuevamente calentada a 75 °C con agitación constante por 15 min y, posteriormente, se depositó en recipientes de teflón y secada en un horno a 70 °C por 48 h para obtener una película de biopolímero de almidón. Bajo este mismo procedimiento, se preparó una película de biopolímero de almidón sin plastificante. Para la síntesis de PPy/almidón, se procedió de manera similar a la forma de síntesis de películas de biopolímero de almidón, pero en este caso se adicionó persulfato de amonio (1,0 g) junto con el plastificante. Una vez obtenida la película, se expuso la película de biopolímero a vapores de Py

por 30 min. El espesor de las películas se midió con un micrómetro para asegurarse de que en todos los casos se trabajaran con espesores similares.

La caracterización espectroscópica por infrarrojo se realizó con un espectrómetro marca Shimadzu IRTracer 100 con ATR (Reflectancia Total Atenuada) tipo IIA con cristal de diamante, a 25 °C, con un rango de número de onda entre 4000-550 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} . Todos los espectros fueron registrados con 100 barridos. La caracterización electroquímica se llevó a cabo por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y voltamperometría cíclica utilizando un potenciostato/galvanostato/FRA 2263 PARSTAT (Princeton Applied Research) controlado por el software PowerSuite. Las medidas de impedancia electroquímica fueron realizadas en muestras de biopolímero de 1 cm^2 , a temperatura ambiente en un rango de frecuencias de 1 Hz a 0.1 MHz y 10 mV (rms). Los estudios con voltamperometría cíclica fueron registrados con una velocidad de barrido de potencial de 100 mV s^{-1} , en un rango de potencial de -2,0 V a 2,0 V. En todos los casos se realizaron 10 repeticiones y el potencial de inicio utilizado fue de 0 V. Todos los potenciales fueron medidos en relación con el potencial de circuito abierto (OCP). La celda de medida, tanto para la voltamperometría cíclica como para la espectroscopia de impedancia, consistió en una celda para muestras sólidas compuesta por dos láminas de acero inoxidable de 2 x 2 cm, fijadas en placas de acrílico que se cierran por un sistema de tuercas (figura 1). Para realizar las medidas, las películas fueron cortadas en muestras de 1 x 1 cm y colocadas entre las láminas de acero del porta muestras.



Figura 1. Celda para muestras sólidas utilizada para las medidas de voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las películas obtenidas por la síntesis química de los biopolímeros tuvieron un espesor promedio de $490 \pm 5 \mu\text{m}$ y fueron de apariencia homogénea y completamente transparentes; pero al exponerlas a los vapores de pirrol, estas se tornaron de color ámbar inicialmente, en las primeras 2 h, y luego se fueron volviendo más oscuras hasta tomar un color completamente negro, al completar aproximadamente 24 h.

La Figura 2 muestra las películas obtenidas a partir de la polimerización termogenerada de: un biopolímero de almidón sin plastificante (Figura 2a), un biopolímero de almidón con plastificante (Figura 2b) y un biopolímero compuesto PPy/almidón (Figura 2c). Se encontró que las películas de biopolímero sintetizadas sin plastificante son frágiles y se fragmentan con facilidad cuando son secadas a temperatura ambiente, mientras que la adición de plastificantes aumenta la flexibilidad de las películas, debido a su capacidad para reducir los enlaces de hidrógeno internos entre cadenas poliméricas. El propósito de adicionar plastificantes a las películas de almidón, es evitar la fragilidad de las estas y mejorar su flexibilidad, puesto que el plastificante juega un papel importante en la estructura y propiedades de la película polimérica formada [20].

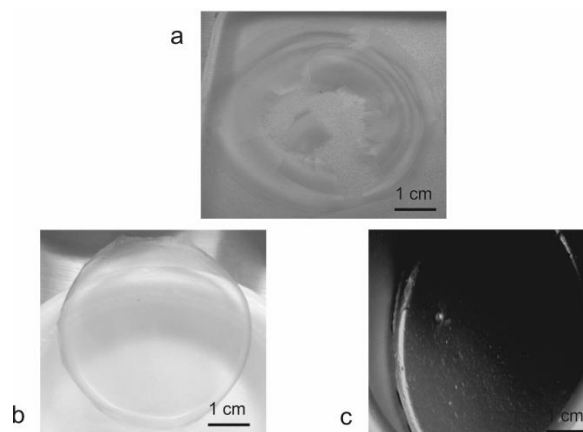


Figura 2. Películas sintetizadas a partir de almidón de cassava: a) almidón sin plastificante, b) almidón con plastificantes y c) almidón con plastificante y PPy.

Por una parte, durante el proceso de elaboración de las películas, se pudo observar que las condiciones ambientales (humedad y temperatura) afectan significativamente la consistencia de las películas de

biopolímero de almidón después de su procesamiento. En el momento en el que son preparadas las películas de biopolímero de almidón con plastificante, estas se tornan muy flexibles durante los primeros cuatro días, pero después de este período, se estabilizan y se tornan más resistentes a la rotura por tracción manual. Este comportamiento también ha sido reportado por otros autores en películas de almidón de avena y cebada [21]. Debido a los cambios observados después de la preparación de las películas, se les hizo seguimiento durante los diez primeros días a través de registros diarios de los espectros de FTIR y de impedancia electroquímicas. En los espectros FTIR registrados, no se observó ninguna alteración en el modo vibracional de los mismos, ni en el comportamiento impedanciométrico registrado por EIE, lo que sugiere que los cambios son simples procesos de estabilización y acomodamiento de las moléculas

poliméricas luego del proceso de termogeneración.

Por otra parte, se pudo observar que durante el proceso de síntesis de las películas de biopolímero compuesto PPy/almidón, estas mostraron un oscurecimiento lento inmediatamente después de la exposición de la película de biopolímero de almidón a los vapores de pirrol. Este fenómeno es causado por la formación del PPy en la matriz de la película de biopolímero el cual es un proceso que necesita tiempo debido a que el monómero debe penetrar la red polimérica del almidón. Para hacer seguimiento a este proceso luego de la síntesis, se registraron los espectros FTIR y de impedancia. El seguimiento se hizo durante los primeros 10 días siguientes a la síntesis y no se percibieron variaciones significativas en los espectros FTIR registrados. Sin embargo, en los espectros de impedancia, se observaron cambios importantes (Figura 3) en las pendientes y los orígenes de las curvas.

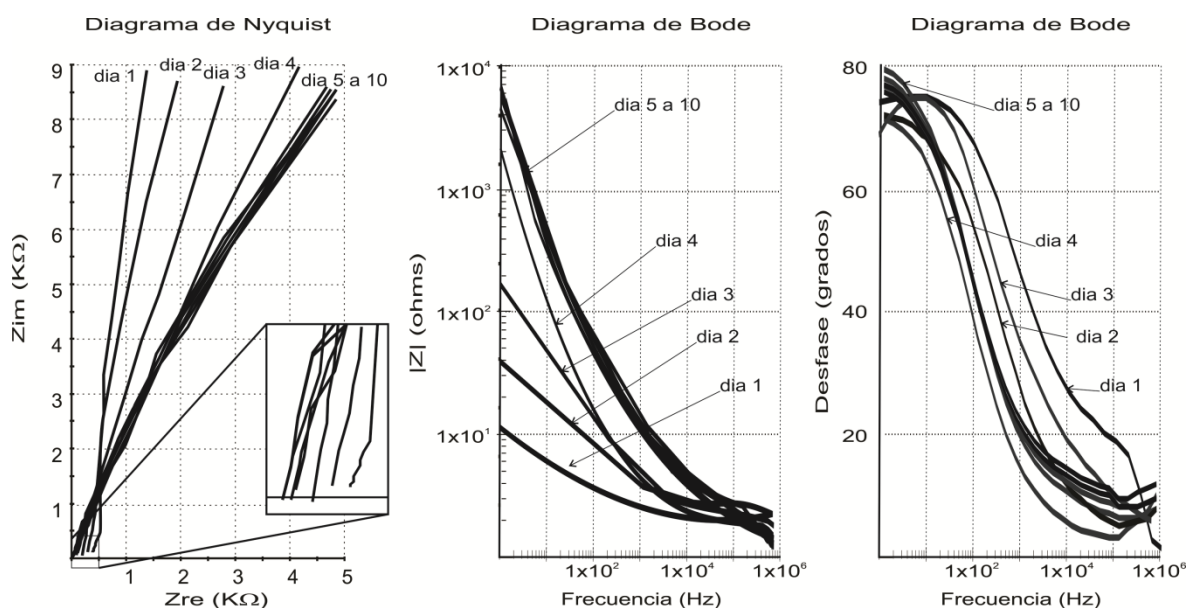


Figura 3. Diagramas de impedancia electroquímica registrados en un rango de frecuencias de 1 Hz a 0.1 MHz de PPy/almidón de cassava registradas durante los diez primeros días de ser sintetizadas.

Como se puede observar en la Figura 3, en donde se presentan los gráficos de Nyquist (Z_{im} vs. Z_{re}) y de Bode ($|Z|$ vs. frecuencia y ángulo vs. frecuencia) de la espectroscopia de impedancia electroquímica registrada diariamente en los 10 días siguientes a la síntesis, las películas muestran una tendencia similar, con un comportamiento capacitivo a bajas frecuencias, el cual puede ser asociado a la presencia de las moléculas del biopolímero y con un

comportamiento resistivo a altas frecuencias, posiblemente debido a la formación del polipirrol. Las cargas implicadas en el proceso de conducción de estas películas son cargas eléctricas generadas en la cadena polimérica del polipirrol (polarones y bipolarones) y cargas iónicas, ya que los iones presentes actúan como dopantes que generan electroneutralidad. Las estructuras conjugadas del polipirrol tienen la propiedad fundamental de poseer

orbitales electrónicos π extendidos sobre toda la estructura. Un electrón situado en uno de estos niveles se caracteriza por estar deslocalizado, es decir, tiene libertad de movimiento. Sin embargo, este hecho no es suficiente para que el polipirrol pueda conducir la corriente eléctrica; además se precisa provocar en su cadena una distorsión en el sistema de conjugación. Esta alteración consiste en extraer electrones (oxidación) o insertar electrones (reducción) en la cadena polimérica, mediante la aplicación de la diferencia de potencial.

Puede observarse que la pendiente y el intersección son variables, lo que representa una pequeña diferenciación en la conductividad de las películas. Estos cambios pueden deberse a que la polimerización, en las condiciones trabajadas, es un proceso lento que genera una acomodación de cadenas y enlaces de hidrógeno a lo largo de algunos días. Estas variaciones en el comportamiento (capacitivo y resistivo a bajas y altas frecuencias, respectivamente) pueden ser debidas al incremento de la conductividad por movimiento de electrones e iones en las películas a medida que el polipirrol se va generando. A partir

de los espectrogramas, se determinaron los datos de resistencia, utilizando para ello el intercepto de las curvas en el eje Zre, porque la parte real de Z es simplemente R. En la Tabla 1 se resumen los datos de resistencia y las conductividades calculadas a partir de las resistencias registradas hasta el día 10. En ello, se observa un incremento de conductividad hasta el quinto día, lo cual puede ser originado por la formación paulatina y progresiva de la película de PPy en la matriz de biopolímero de almidón. Esta polimerización es lenta debido a las barreras de las cadenas del biopolímero de almidón que no permiten un contacto inmediato del pirrol y el oxidante.

El estudio por espectroscopia FTIR de las películas estabilizadas por 10 días se realizó a partir del registro de los espectros de PPy de películas de biopolímero de almidón sintetizadas sin plastificante y con plastificante, y del biopolímero compuesto PPy/almidón. El PPy se sintetizó por oxidación química con persulfato de amonio, a partir de disoluciones de concentraciones de 0,2 M de pirrol y 0,1 M de oxidante. Luego de la síntesis, el pirrol se secó para realizar el registro de su espectro FTIR.

Tabla 1. Medidas de resistencia realizadas a las películas de PPy/almidón de cassava y registradas durante los primeros diez días de ser sintetizadas.

<i>Tiempo</i>	<i>Resistencia (kΩ)</i>	<i>Conductividad (S cm⁻¹)</i>	<i>C.V %*</i>
Día 1	4,02	8,70 x 10 ⁻⁴	3.11
Día 2	3,23	1,50 x 10 ⁻³	2.97
Día 3	2,26	2,78 x 10 ⁻³	3.12
Día 4	1,98	3,59 x 10 ⁻³	3.01
Día 5	0,92	4,19 x 10 ⁻³	2.91
Día 6	0,92	4,30 x 10 ⁻³	1.59
Día 7	0,98	4,28 x 10 ⁻³	2.19
Día 8	0,98	4,28 x 10 ⁻³	2.98
Día 9	0,98	4,28 x 10 ⁻³	1.87
Día 10	0,99	4,28 x 10 ⁻³	3.01

* C.V calculado con n = 10

Los espectros registrados se exponen en las diferentes secciones de la figura 4. La figura 4a muestra el espectro del PPy, el cual es coincidente con el reportado por otros autores [22,23]. La banda ubicada a los 1695 cm⁻¹ puede ser asignada a la formación del grupo C=O, producto de la sobre-oxidación de la cadena de PPy ocurrida durante el

proceso de síntesis por ataque nucleofílico del agua [24]. Se observan bandas a 1545 cm⁻¹ y 1460 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones de tensión de C-C del anillo de Py y las vibraciones del C-N en el anillo, respectivamente. Además presenta una banda ancha desde los 1400 cm⁻¹ a los 1230 cm⁻¹ debido a los modos de deformación planar de C-H o C-N.

Las bandas de 1250 cm^{-1} a 1150 cm^{-1} son originadas por la respiración del anillo de pirrol. La banda apreciada a los 1040 cm^{-1} es causada por las deformaciones vibracionales fuera del plano del anillo de C-H y N-H. Las bandas de deformación fuera del plano del anillo asignadas a C-C y C-H son observadas a los 965 cm^{-1} y 774 cm^{-1} respectivamente. También se observa una banda a los 647 cm^{-1} que resulta de la vibración fuera del anillo de C-C y a los 620 cm^{-1} correspondientes a la vibración de N-H fuera del anillo.

En la Figura 4b se muestra el espectro de la película de almidón preparada sin plastificante. En este espectro se puede observar, a los 3360 cm^{-1} , la vibración de tensión de los enlaces O-H asociados con el enlace libre inter e intramolecular del grupo hidroxilo, lo cual es una característica muy particular de la estructura del almidón [25]. La posición de la banda de los grupos hidroxilos en el almidón de cassava plastificado (Figura 4c) disminuye con respecto a los espectros tomados de las películas de almidón polimerizadas sin plastificante (Figura 4b), asimismo lo hacen las bandas del estiramiento de C-O del enlace C-O-H a los 1075 cm^{-1} y 1152 cm^{-1} . Esto se debe a que en el arreglo cristalino de las cadenas poliméricas del almidón puro limitan el movimiento de estos grupos, en particular las interacciones intermoleculares de los O-H.

Cuando se adiciona el plastificante, se restablecen nuevas interacciones moleculares entre este y las cadenas poliméricas lo cual genera mayor movilidad y facilidad de vibración de los grupos O-H. Este comportamiento ha sido reportado por otros autores en biopolímeros de almidón de maíz [26]. La región donde se aprecian las bandas a 2950 cm^{-1} y 2890 cm^{-1} están relacionadas con la tensión del C-H en el almidón. La banda a 1648 cm^{-1} es asignada a los modos de deformación del agua presente en el almidón y a la flexión del C-H a $1400\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$, y las bandas asociadas a C-O, C-C y C-O-H se observan en la región de los 1200 cm^{-1} y 900 cm^{-1} . Las bandas 1257 cm^{-1} y 855 cm^{-1} son asignadas a las vibraciones asociadas al grupo CH_2 . Las frecuencias de aproximadamente 1349 cm^{-1} y 1002 cm^{-1} son ocasionadas por los modos de deformación de los grupos C-OH. La función principal de los plastificantes es reducir la interacción intermolecular de las cadenas de biopolímero, lo que incrementa la flexibilidad de las películas [28,29].

Por lo anterior, sin plastificante las películas son frágiles y se fragmentan con facilidad cuando son secadas a temperatura ambiente. Los sitios activos en los plastificantes y el almidón son sus partes hidrofílicas, tales como los grupos hidroxilos [30]. En este trabajo, el uso de glicerol como plastificante deja una película flexible con una apariencia uniforme y buena estabilidad.

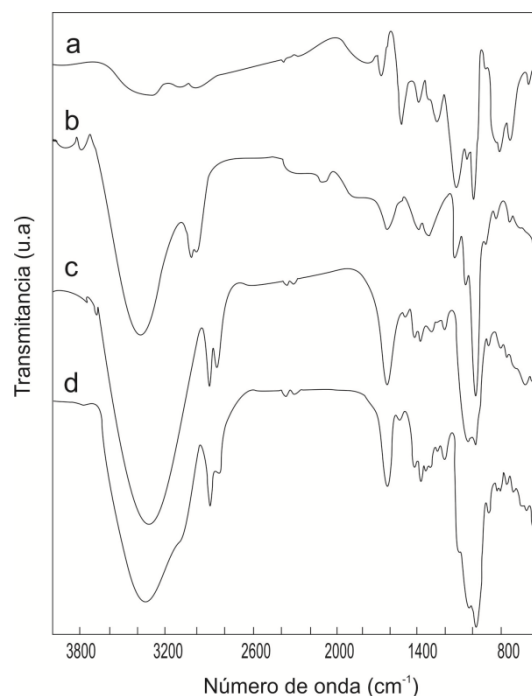


Figura 4. Espectros de infrarrojo de películas de: a) PPy, b) biopolímero de almidón de cassava sin plastificante, c) biopolímero de almidón de cassava con plastificante (glicerol) y d) películas de biopolímero compuesto PPy/almidón de cassava con plastificante.

Al comparar los espectros FTIR de las películas de almidón polimerizados sin plastificante (Figura 4b) con las de las plastificante (Figura 4c), no se aprecian cambios significativos en las bandas, sino algunos desplazamientos de las bandas de los grupos O-H, C-O y C-O-H comentados anteriormente. Por lo tanto, puede concluirse que el glicerol es un plastificante eficiente debido a que principalmente reduce las interacciones entre las cadenas del biopolímero de almidón.

El espectro del PPy/almidón obtenido al exponer las películas de almidón a vapor de pirrol, para observar posibles interacciones de los diferentes componentes en la película, es presentado en la Figura 4d. Las bandas correspondientes a las vibraciones de O-H y N-H pueden ser apreciadas a 3353 cm^{-1} y 3141 cm^{-1}

del almidón y el PPy respectivamente. Las bandas que aparecen en el espectro, exhiben un perfil similar al mostrado por el biopolímero de almidón con plastificante y revelan una composición química similar. La presencia de O-H y N-H puede producir puentes de hidrógeno intermoleculares entre los grupos O-H del almidón y el plastificante y los N-H del PPy. Las bandas observadas en las diferentes películas estudiadas son resumidas en la tabla 2. Esto evidencia que el proceso de síntesis del biopolímero compuesto PPy/almidón se llevó a cabo con éxito.

El análisis electroquímico de las películas se realizó utilizando en cada experimento una muestra de 1 cm² y se llevó a cabo en: películas de biopolímero de almidón sin plastificante, películas de biopolímero de almidón con plastificantes, películas de PPy/almidón y películas de PPy. En la caracterización realizada por medio de voltamperometría cíclica, se realizaron 10 barridos consecutivos, en los cuales no se notaron diferencias. En la figura 5 se presenta el barrido número 10 de cada una de las muestras. En la figura 5a se observa una ausencia de electroactividad con movimiento de cargas (corriente no farádica) en las

películas sintetizadas con almidón sin plastificante, puesto que ningún proceso de oxidación o reducción ocurre en la película. Sin embargo, sí se genera un proceso de conducción eléctrica. Cuando se analizaron las películas de almidón sintetizadas con plastificante, los voltamperogramas registrados mostraron un proceso redox poco acentuado (Figura 5b) con un pico ancho a $-0,53$ V para la oxidación y $-0,75$ V para la reducción ($E_{1/2} = -0,64$ V). Sin embargo, cuando se hizo este mismo análisis sobre cada uno de los componentes de manera independiente (almidón y glicerol), no se presentó ningún tipo de actividad redox. Este comportamiento puede ser debido a que la adición de plastificante en las películas de almidón genera una acomodación de las cadenas poliméricas, lo que provoca posibles cambios en la estructura y, por ende, en sus propiedades electroquímicas. Este comportamiento es concordante con el evidenciado en la espectroscopia de infrarrojo, ya que el principal cambio ocurrido por la adición de plastificante es generado en las interacciones de las cadenas poliméricas del almidón y genera mayor movilidad de los grupos OH y, por lo tanto, de las cargas.

Tabla 2. Asignación de bandas de los espectros de infrarrojo (FTIR) de las películas de PPy, biopolímero de almidón sin plastificante, biopolímero de almidón con plastificante y biopolímero de PPy/almidón con plastificante.

Asignación	Frecuencia de la banda (cm ⁻¹)			
	Película de PPy	Biopelícula almidón sin plastificante	Biopelícula almidón con plastificante	Biopelícula PPy/almidón con plastificante
Vibración O-H	-	3360	3353	3353
Vibración N-H	3141	-	-	3141
Vibración C-O	-	2950	2900	2900
Vibración C-H		2890	2890	2890
Vibración C=O	1695	-	-	1700
Tensión O-H	1640	1640	1640	1640
Tensión C-C	1545	1545	1545	1545
Vibración C-N	1460			1460
Deformación planar C-H	1400	1400	1400	1400
Deformación planar C-N	1230	-	-	1227
Respiración anillos de pirrol	1250 1150	-	-	1250 -1150
Esiramiento C-O		1200	1200	1198
Vibración fuera del plano N-H	1040	-	-	1039
Deformación C-OH		1002	940	940
Deformación fuera del plano C-C	965	900	900	900

Los voltamperogramas de las películas PPy/almidón (Figura 5c) mostraron dos procesos redox; el primer proceso es reversible con E de oxidación a $-0,18$ V y E de reducción a $-0,52$ V. Este proceso se corresponde con el fenómeno de intercambio iónico típico del PPy que se evidencia en la Figura 5d, y que ha sido reportado en la literatura [5, 24, 31]. El segundo proceso redox, observado a $1,25$ V, es un proceso irreversible compuesto por un único pico de oxidación que se corresponde con el proceso de sobreoxidación de las películas de PPy que ocurre a potenciales superiores a 1 V. Este proceso está presente también en los voltamperogramas registrados del PPy (Figura 5d) y ha sido reportado en trabajos anteriores [24,32]. Estos resultados evidencian que en el material compuesto PPy/almidón predominan los procesos del PPy y que estos enmascara el proceso de electroactividad observado en la película de almidón con plastificante.

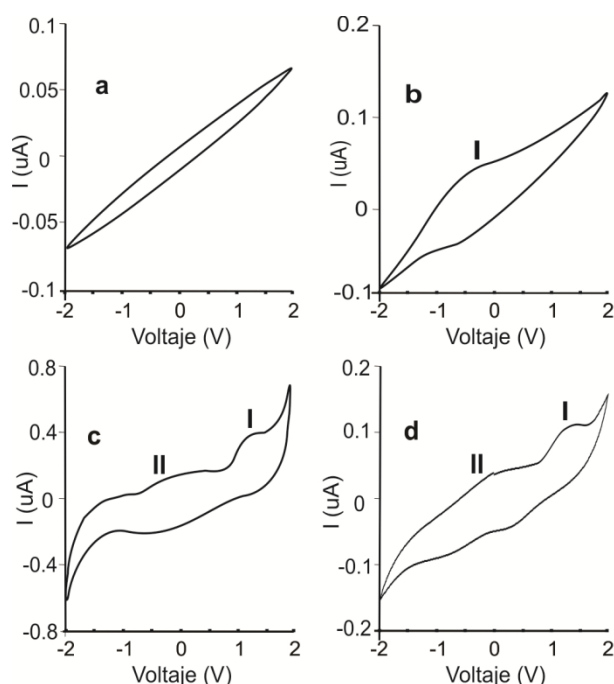


Figura 5. Voltamperogramas registrados a 100 mV s^{-1} , con potencial de inicio de 0 V, potencial de circuito abierto (OCP) de aprox. 0.256 V y ventana de barrido de -2 V a 2 V, en películas de: a) biopolímero de almidón de cassava sin plastificante, b) biopolímero de almidón de cassava con plastificante, c) películas de biopolímero compuesto PPy/almidón de cassava y d) películas de PPy.

El análisis por espectroscopia de impedancia electroquímica se llevó a cabo en las mismas

películas utilizadas en el estudio voltamperométrico (biopolímero de almidón sin plastificante, biopolímero de almidón con plastificante, PPy/almidón y PPy). En estos experimentos, la ventana de frecuencias utilizada fue de 1 MHz a 10 MHz, lo cual permitió observar el comportamiento del espectro en un amplio rango de frecuencias. En este estudio se pudo observar claramente una alta resistencia de las películas elaboradas sin plastificante (Figura 6a), con valores en el orden de los $\text{M}\Omega$; mientras que en las elaboradas con plastificante (Figura 6b) la resistencia baja considerablemente, al orden de los $\text{k}\Omega$, de tal manera que la presencia del plastificante hace que las películas se hagan mejores conductoras de la electricidad. Esto puede ser debido a la mayor movilidad de las cargas en la película, lo que ha sido evidenciado en la voltamperometría cíclica presentada anteriormente. De tal manera que la cinética del movimiento de carga en las películas de biopolímero sintetizadas sin plastificante está dada por una resistencia del paso de electrones del electrodo a las películas, un condensador formado por una doble capa de difusión de los iones (persulfato y amonio) y una resistencia debida al movimiento de los electrones en la doble capa, $R(\text{CR})$, el fenómeno capacitivo evidenciado a bajas frecuencias es despreciable.

En el caso particular de las películas de almidón polimerizadas con plastificante, se observa en el circuito equivalente un comportamiento similar al de las películas sin plastificante $R(\text{C}[\text{RW}])$, pero en este caso la segunda capacitancia es remplazada por una capacitancia adicional de Warburg, generada por las cargas acumuladas en la matriz del biopolímero y movimiento de especies con carga (iones persulfato y amonio). Cuando las películas de almidón son combinadas con PPy (PPy/almidón), muestran una resistencia mucho menor puesto que el PPy, el cual es un polímero conductor intrínseco con excelente conductividad que promueve la movilidad electrones a lo largo de sus cadenas y, por ende, dentro de la matriz polimérica de la película. De igual manera, se puede observar que la presencia del PPy cambia drásticamente el mecanismo cinético de movilidad iónica y de electrones en las películas de biopolímero de almidón: el comportamiento pasa de ser capacitivo/resistivo a ser altamente resistivo debido principalmente al aumento de difusividad de los iones en la matriz polimérica.

En el caso del circuito equivalente de las películas de PPy/almidón ($R(C[RW])$) mostrado en la figura 6c, la cinética del movimiento se transforma debido a que la presencia del PPy mejora drásticamente la movilidad de los iones y los electrones. Este cambio es producto de la adición del PPy, ya que este último

actúa típicamente como un semiconductor (figura 6d), $R(C[RW])$, con un comportamiento capacitivo pequeño y una recta que representa la alta difusividad de iones y electrones en la matriz, que es evidenciada en las películas de PPy/almidón.

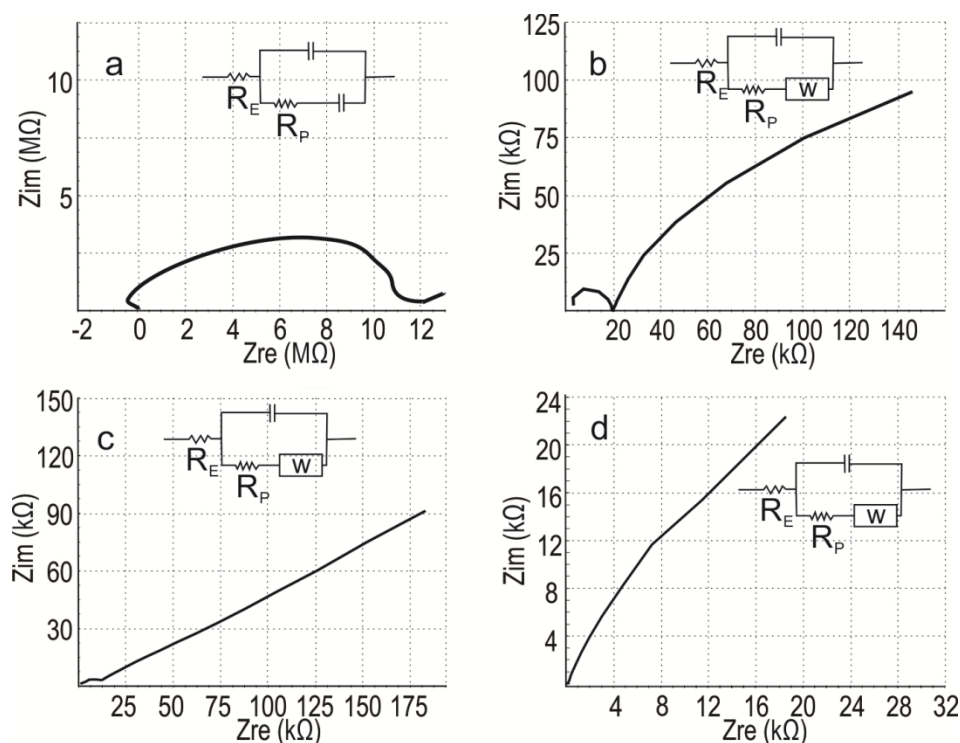


Figura 6. Diagramas de impedancia electroquímica tipo Nyquist registrados en un rango de frecuencias de 10 MHz a 1 mHz de: a) biopolímero de almidón de cassava sin plastificante, b) biopolímero de almidón de cassava con plastificante (glicerol), c) películas de biopolímero compuesto PPy/almidón de cassava y d) película de PPy.

4. CONCLUSIONES

La síntesis de un biopolímero compuesto PPy/almidón puede ser realizada a través de la polimerización de polipirrol en películas de almidón de cassava por exposición a vapores a pirrol. Los estudios espectrométricos mostraron posibles interacciones por puente de hidrógeno de los grupos hidroxilo del almidón (O-H) y el plastificante (glicerol). Además, en los espectros del biopolímero compuesto PPy/almidón se evidencia una posible interacción entre los grupos hidroxilos del almidón (O-H) y los grupos N-H del polipirrol. La conductividad de las películas es mejorada por la adición de plastificante y polipirrol, teniendo incrementos de un orden de magnitud al adicionar el plastificante y tres órdenes de magnitud con la presencia del polipirrol. Adicionalmente, la

electroactividad de las películas se ve afectada, debido a que se generan procesos redox propios del polipirrol. De lo anterior se concluye que la combinación de polipirrol con almidón de cassava permite obtener un material compuesto con buenas propiedades conductoras y electroactividad, lo que puede posibilitar sus aplicaciones tecnológicas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero brindado por la Universidad Pontificia Bolivariana – Montería y la Gobernación de Córdoba bajo el convenio No. 753 -2013 “Desarrollo de Integración Tecnológica de Recursos Energéticos Renovables en Sistemas Productivos Agrícolas y Agroindustriales Montería, Córdoba, Caribe” BPIN No. 2012000100026.

6. REFERENCIAS

- [1]. Deep A, Sharma AL, Kumar P, Bharadwaj LM. *Sensors Actuat B: Chem.* 2012; 171: 210-215.
- [2]. Barthus, RC, Lira LM, Córdoba de Torresi SI. *J. Braz. Chem. Soc.* 2008; 19: 630-636.
- [3]. Venugopal V, Zhang H, Northcutt R, Baba Sundaresan V. *Sensors Actuat B: Chem.* 2014; 201: 293-299.
- [4]. Arrieta A, Rodríguez-Méndez ML, De Saja JA. *Quim. Nova.* 2010; 33: 787-793.
- [5]. Otero TF, Arias-Pardilla J, Chermak E. *Synthetic Met.* 2010; 160: 425-431.
- [6]. Wu X, Liu M, Jia M. *Synthetic Met.* 2013; 177: 60-64.
- [7]. Yi Wang X, Ping Heng L, Liang Yang N, Xie Q, Zhai, J. *Chin. Chem. Lett.* 2010; 21: 884-.
- [8]. Schnoor TIW, Smith G, Eder D, Koziol KK, Burstein GT, Windle AH, Schulte K. *Carbon.* 2013; 60: 229-235.
- [9]. Huang H, Wu J, Lin X, Li L, Shang S, Chun-wah Yuen M, Yan G. *Carbohydr. Polym.* 2013; 95: 72.
- [10]. Barrera C, Arrieta A, Escobar N, Gañan P, Castro CJ. *Phys: Conf. Ser.* 2013; 466: 1-5.
- [11]. Zare EN, Lakouraj MM, Mohseni M. *Synthetic Met.* 2014; 187: 9-16.
- [12]. Muller D, Rambo CR, Porto LM, Schreiner WH, Barra GMO. *Carbohydr. Polym.*, 2013; 94: 655-662.
- [13]. Pircher N, Veigel S, Aigner N, Nedelec JM, Rosenau T, Liebner F. *Carbohydr. Polym.* 2014; 111: 505-513.
- [14]. Arrieta A, Gañan P, Marquez S, Zuluaga R. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2011; 22: 1170-1176.
- [15]. Bezerra de Aquino A, Blank AF, Lins de Aquino Santana LC. *Food Chem.*, 2015; 171: 108-116.
- [16]. Da Rosa Zavareze E, Guerra Dias AR. *Carbohydr. Polym.* 2011; 83: 317-328.
- [17]. Shukur M, Ithnin R, Kadir MFZ. *Electrochim. Acta.* 2014; 136: 204-216.
- [18]. Shi W, Liang P, Ge D, Wang J, Zhang Q. *Chem. Commun.* 2007; 23: 2414-2420.
- [19]. Vasques CT, Domenech SC, Barreto PLM, Soldi V. *e-Polymers.* 2010; 10: 253-270.
- [20]. Müller CMO, Yamashita F, Borges Laurindo J. *Carbohydr. Polym.* 2008; 72: 82-87.
- [21]. Forssell PM, Hulleman SHD, Myllarinen PJ, Moates GK, Parker R. *Carbohydr. Polym.* 1999; 39: 43-51.
- [22]. Omastová M, Trchová M, Kovářová J, Stejskal J. *Synthetic Met.* 2003; 138: 447-455.
- [23]. Lamprakopoulos S, Yfantis D, Yfantis A, Schmeisser D, Anastassopoulou J, Theophanides T. *Synthetic Met.* 2004; 144: 229-234.
- [24]. Ghosh S, Bowmaker GA, Cooney RP, Seakins JM. *Synthetic Met.* 1998; 95: 63-67.
- [25]. Muscat D, Adhikari B, Adhikari R, Chaudhary DS. *J. Food Eng.* 2012; 109: 189-201.
- [26]. Mali S, Grossmann, MVE, Garcia MA, Martino MN, Zaritzky NZ. *Carbohydr. Polym.* 2002; 50: 379-386.
- [27]. Wolkers WF, Oliver AE, Tablin F, Crowe JH. *Carbohydr. Res.* 2004; 339: 1077-1085.
- [28]. Galdeano MC, Mali S, Grossmann MVE, Yamashita F, García MA. *Mater. Sci. Eng. C.* 2009; 29: 532-538.
- [29]. Abdorreza MN, Cheng LH, Karim AA. *Food Hydrocolloids.* 2011; 25: 56-60.
- [30]. Schmitt H, Guidez A, Prashantha K, Soulestin J, Lacrampe MF, Krawczak P. *Carbohydr. Polym.* 2015; 115: 364-372.
- [31]. Otero TF, Grande HJ, *Colloids Surf. A.* 1998; 134: 85-94.
- [32]. Arrieta AA, Tarazona RL. *J. Chil. Chem. Soc.* 2009; 54: 14-19.