

BIOPLÁSTICOS ELÉCTRICAMENTE CONDUCTORES DE ALMIDÓN DE YUCA

Álvaro Arrieta^{1*}, Andrés Jaramillo²

1: Doctor en Química eléctrica, Grupo de Investigación DANM/Desarrollo y Aplicación de Nuevos Materiales-Universidad Pontificia Bolivariana, Km 8 vía Cereté, Montería, Córdoba, Colombia.

2: Estudiante Ingeniería Mecánica, Grupo de Investigación OPUREB/Optimización de procesos y uso racional de la energía y biomasa -Universidad Pontificia Bolivariana, Km 8 vía Cereté, Montería, Córdoba, Colombia.

* Contacto: alvaroangel.arrieta@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron biopelículas conductoras en una solución de 100 ml de agua con 3 g de almidón de yuca (*Manihot esculenta Crantz*) y diferentes cantidades de glicerina, glutaraldehído, polietilenglicol y perclorato de litio. Estas biopelículas se caracterizaron mediante las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja (ATR-FTIR) y termogravimetría (TG). Los resultados mostraron que las biopelículas con mayor cantidad de perclorato de litio presentan valores más altos de conductividad, además se pudo observar las diferencias morfológicas y moleculares como resultado de las proporciones añadidas de los compuestos en cada uno de los ensayos.

Palabras Clave: *Biopelículas, Almidón de yuca, Electrolito sólido, Conductividad.*

ABSTRACT

In the current work, conductor biofilms were synthesized by means of solutions of 100 mL of water with 3 g of starch from cassava (*Manihot esculenta Crantz*) and different amounts of glycerin, glutaraldehyde, polyethyleneglycol and lithium perchlorate. These biofilms were characterized through electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning electronic microscopy (SEM), infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and thermogravimetry (TG). Results showed that biofilms with higher amount of lithium perchlorate portray higher values of conductivity and morphological and molecular differences could be observed as a result of the added proportions of the compounds in each one of the trials.

Keywords: *Biofilms, Cassava starch, Solid electrolyte, Conductivity.*

1 INTRODUCCIÓN

Los materiales poliméricos obtenidos a partir de fuentes renovables han ganado la atención y el interés en los últimos años, tanto en la comunidad científica como en los sectores industriales, debido a su aplicabilidad en diferentes ámbitos. A diferencia de otros materiales sintetizados tradicionalmente, los biopolímeros o bioplásticos tienen un interesante conjunto de ventajas,

como la reducción del impacto ambiental, el bajo consumo de energía en su producción, el estatus de recursos renovables, el potencial para agregar valor a los subproductos y residuos procedentes de la industria y su biodegradabilidad particular [1-3]. Sus aplicaciones son variadas: se pueden encontrar como parte de envoltorios, material médico, plásticos reforzados, películas comestibles y otros. [4-6]

Hoy en día existe una tendencia hacia la síntesis de biopelículas que poseen propiedades de conducción, con el fin de ser utilizada en la industria electrónica y médica. Debido a sus características, estas biopelículas se introducen actualmente como electrolitos poliméricos sólidos (SPEs), un nuevo tipo de sólido iónico utilizado en el desarrollo de baterías, diodos, condensadores electroquímicos, sensores, dispositivos electrocrómicos, pilas de combustible, mecanismos de accionamiento, etc. [4, 7-10]. Investigaciones recientes realizadas por ARS (Servicio de Investigación Agrícola - EE.UU.) han mostrado que los polisacáridos como el almidón, que se encuentra en las plantas, pueden realizar las funciones mencionadas anteriormente para este tipo de materiales. Estos polisacáridos se modifican a través de una plastificación y un proceso de dopaje, obteniendo películas de alta conductividad [8]. Los electrolitos a base de almidón, que son ricos en amilopectina, plastificados en glicerol y con un contenido de sal de litio se han propuesto actualmente como electrolitos poliméricos sólidos adecuados para diferentes aplicaciones [10]. El objetivo de este trabajo se centra en la obtención de una biopelícula a partir de almidón de yuca con posibilidades de ser empleada en el desarrollo de músculos artificiales, por tal motivo las biopelículas deben poseer una buena conductividad, flexibilidad y estabilidad cuando se enfrentan a un ensayo de tracción.

2 EXPERIMENTACIÓN

El almidón de yuca se extrajo mediante el método tradicional, que comprende las operaciones básicas de lavado, pelado, rallado, el esfuerzo, la decantación, secado y molienda. El glicerol (GLY), glutaraldehído (GLU), polietilenglicol (PEG) y perclorato de litio (LP) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. Para la síntesis de las biopelículas se hizo necesario adecuar el agua aumentándole su pH hasta 9. La mezcla se conformó con 3 g de almidón de yuca, 100 ml agua Milli-Q y los diferentes compuestos que se muestran en la Tabla 1 del diseño experimental. La adición de GLY, GLU, PEG y LP, se realizó a temperatura ambiente y agitación constante. Posterior a esto, las soluciones se calentaron a una temperatura controlada de 70.0 ± 5.0 °C durante 15 min y luego se vaciaron en unas bandejas de teflón, para dejarlas finalmente en una estufa a 70°C durante 48 h.

Las muestras de los polímeros resultantes de los ensayos del diseño experimental se evaluaron teniendo en cuenta criterios como la consistencia física y la conductividad. La evaluación de la consistencia física se definió estableciendo si la película se fragmentaba o no exponiéndola a un ensayo de tracción a mano, a una distancia de 1 cm. Si la película superaba el criterio de consistencia, seguidamente se ponía a prueba su conductividad. El espesor de las películas sintetizadas fue de 485 μm . Las otras características deseables en las películas tales como la consistencia, homogeneidad física y flexibilidad se ensayaron mediante inspección visual siete días después de su elaboración, siendo este el tiempo estimado para que se dé la eliminación total del disolvente y la estabilidad de las muestras.

La medida de la conductividad se llevó a cabo en una celda electroquímica tomando la muestra de electrolito de 1 cm². Esta medida de corriente alterna se realizó utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en un potenciostato/galvanostato 2263 PARSTAT. La microscopía de barrido electrónico (SEM) se realizó con un microscopio JEOL-6380LV con energía de 20 kV. Por otro lado los espectros de infrarrojo (ATR-FTIR) se hicieron utilizando un espectrofotómetro de infrarrojos Serie 6700 Nicolet. El análisis de termogravimetría (TGA) se llevó a cabo en un TG / STDA 851e Mettler Toledo a 10°C min⁻¹ desde la temperatura ambiente a 600°C.

Tabla 1. Diseño experimental para diferentes proporciones de los compuestos (GLY, GLU, PEG, y LP) utilizados, y la consistencia física y la conductividad obtenida en la realización de las películas

Numero de ensayo	Factor (Cantidad de compuesto en g)				Respuesta	
	GLY	GLU	PEG	LiClO ₄	Consistencia	Conductividad (S/cm ⁻¹)
1	0	0	0	0	No Pasa	-
2	0	1	1	0,5	No Pasa	-
3	0	2	2	1,5	No Pasa	-
4	0	3	3	3	No Pasa	-
5	0	5	5	5	No Pasa	-
6	1	0	1	1,5	No Pasa	-
7	1	1	2	3	No Pasa	-
8	1	2	3	5	No Pasa	-
9	1	3	5	0	No Pasa	-
10	1	5	0	0,5	No Pasa	-
11	2	0	2	5	No Pasa	-
12	2	1	3	0	No Pasa	-
13	2	2	5	0,5	No Pasa	-
14	2	3	0	1,5	Pasa	2,5x10 ⁻⁴
15	2	5	1	3	Pasa	8,1x10 ⁻³
16	3	0	3	0,5	No Pasa	-
17	3	1	5	1,5	No Pasa	-
18	3	2	0	3	Pasa	8,1x10 ⁻³
19	3	3	1	5	No Pasa	-
20	3	5	2	0	Pasa	1,6x10 ⁻⁶
21	5	0	5	3	No Pasa	-
22	5	1	0	5	No Pasa	-
23	5	2	1	0	No Pasa	-
24	5	3	2	0,5	No Pasa	-
25	5	5	3	1,5	No Pasa	-

3 RESULTADO Y DISCUSIÓN

Las biopelículas conductoras sintetizadas presentaron características físicas variables, debido a la adición de las diferentes proporciones de los compuestos empleados para cada ensayo. Como se muestra en la tabla 1, solo las muestras 14, 15, 18 y 20 presentaron características deseables, tales

como consistencia, homogeneidad física y flexibilidad. En el proceso de toma de datos se observa que las condiciones ambientales (humedad y temperatura) afectan significativamente el criterio de coherencia para las películas después de su procesamiento [9]. Por otro lado, se pudo observar que la adición de plastificante aumenta la flexibilidad de la película debido a su capacidad para reducir los enlaces de hidrógeno entre las cadenas poliméricas interiores y el aumento del espacio del espacio molecular [10].

En micrográficas SEM realizada para las películas 3, 10, 14, 18 (ver Figura 1) se observaron las diferencias en su microestructura. Los gránulos de almidón en la superficie se detallaron en la mayoría de las películas que no pasaron el criterio de evaluación planteado. Asimismo se perciben fases discontinuas que indica la inexistencia de una matriz de almidón plastificado. Por otro lado, las muestras que pasaron el criterio de consistencia (ensayos 14, 15, 18 y 20), presentaron superficies planas y continuas que demuestran que la mayoría de los gránulos de almidón fueron parcialmente destruidos e integrados en una matriz de plastificante.

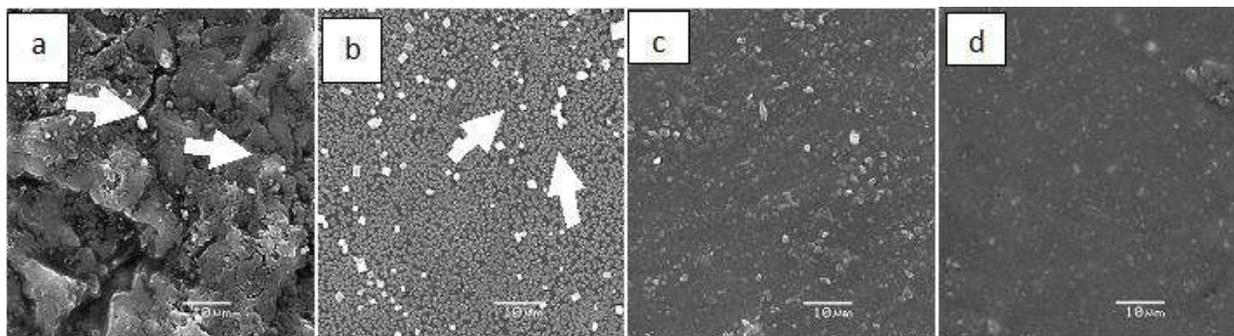


Figura 1. Micrográficas SEM de la realización de ensayo de las biopelículas: **(a)** N ° 3 a 10 µm, **(b)** N ° 10 a 10 µm, **(c)** N ° 14 a 10 µm y **(d)** N ° 18 a 10 µm.

La figura 2 muestra los diagramas de la impedancia imaginaria (Z_{imag}) vs la impedancia real (Z_{re}) de la EIS realizado a las biopelículas que superaron el criterio de consistencia (ensayos 14, 15, 18 y 20). La conductividad iónica de las muestras (σ) se calculó mediante el uso de la ecuación 1.

$$\sigma = \frac{L}{R_B A} \quad (1)$$

Donde L es el espesor de la película, A es el área de superficie de la película y R_B es la resistencia eléctrica del material calculado por la intersección en la región de alta frecuencia con el eje z real. [11]. La conductividad más alta alcanzada fue $8,1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ para las muestras 15 y 18, que contienen 3 g de perclorato de litio. Estos valores de conductividad observados son cercanos a los reportados en la literatura para materiales similares. [8].

Se pudo observar que las muestras con mayor conductividad son las que tienen un mayor contenido de perclorato de litio en su formulación. Las muestras cuya cantidad de perclorato de litio fue inferior a 3 g, concretamente los ensayos 14 y 20, mostraron conductividades de $2,5 \times 10^{-4}$ y $1,6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, respectivamente. De acuerdo con Rajendran et al. [12] la conductividad

iónica de un electrolito polimérico depende de la concentración de las especies conductoras y su movilidad.

Con el propósito de identificar las interacciones producidas en la matriz polimérica de las películas obtenida de almidón de yuca, se utilizó el análisis FTIR con ATR. En las curvas espectrométricas se pudieron observar las vibraciones a 1020 cm^{-1} relacionadas con estiramiento en los enlaces C-O del grupo C-O-C y en 1080 y 1153 cm^{-1} asignado al estiramiento en el enlace C-O de la C-O-H del grupo de almidón. Las bandas observadas en 1642 y 2929 cm^{-1} se asociaron con el agua presente en la realización de la biopelícula y el estiramiento en el enlace C-H del anillo de anhidroglucosa de almidón, respectivamente. La vibración observada en 3339 cm^{-1} está relacionada con el grupo OH del estiramiento de agua y glucosa. Además se pudieron observar los cambios producidos en el espectro debido a la adición de compuestos en los ensayos. Cuando dos componentes entran en contacto, por medio de una mezcla física e interacciones químicas, son éstos los que se ven afectados por los cambios en las vibraciones características de los espectros [13].

Los plastificantes en las películas hacen puentes de hidrógeno con las moléculas de almidón que debilitan la fuerte acción de ambos enlaces de hidrógeno inter e intra moleculares, reduciendo de este modo la interacción entre la amilasa y amilopectina y haciendo que la película sea flexible. Los cambios en las vibraciones características de almidón se pueden observar a través de los espectros de los ensayos 14, 15, 18 y 20. De acuerdo con Silverstein y Webster, [14] la formación de enlaces de hidrógeno perturba la fuerza constante de los grupos involucrados, y por lo tanto la frecuencia de las deformidades se altera.

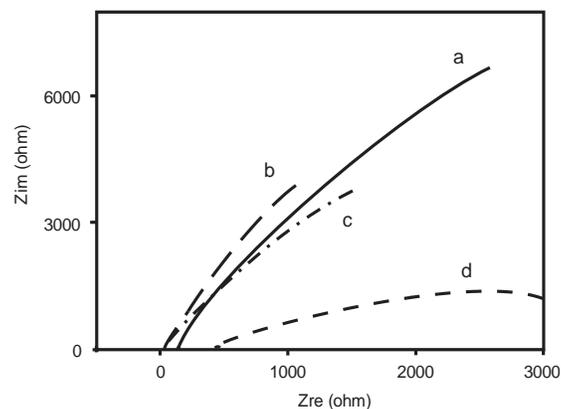


Figura 2. Respuesta de espectroscopia de impedancia de la realización de ensayos de las biopelículas: (a) N ° 14, (b) N ° 15, (c) N ° 18 y (d) N ° 20

Una nueva banda se percibe entre 1709 y 1712 cm^{-1} en relación con el grupo carbonilo del agente entrecruzaste. En las muestras 15 y 20, se observó que las concentraciones de glutaraldehído son mayores que el resto de las muestras analizadas con una intensidad relativa superior en esta banda. De igual manera se pudo observar una compleja interacción entre el transporte iónico y la interacción interiónicas en las biopelículas que se sintetizaron. La banda entre 620 y 640 cm^{-1} se asigna a modo de vibración libre de iones (ClO_4). Cuando la concentración de sal de perclorato de litio se incrementa en la mezcla, las frecuencias y las intensidades de las bandas más fuertes

cambian. Este hecho indica que la introducción de la sal en el biopolímero cambia las interacciones moleculares.

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo con el fin de detectar la estabilidad térmica de las biopelículas sintetizadas (Figura 3A). La temperatura de descomposición apareció en una proporción máxima de pérdida de masa, es decir, la temperatura máxima se muestra en las curvas de DTG (Figura 3B). En la Figura 3A, las biopelículas hechas exclusivamente por almidón y agua (ensayo uno) muestran una fase de descomposición alrededor de 312 °C, que coincide con la temperatura de despolimerización térmica del polisacárido [15]. A diferencia de la biopelícula exclusivamente hecha por almidón, las mezclas hechas con plastificantes y agentes dopantes tienen una temperatura de estabilidad térmica menor que se refleja en la reducción de la temperatura de descomposición. Este fenómeno puede estar relacionado con la reducción de algunos de los componentes en las biopelículas conductoras que tienen una mejor estabilidad térmica con almidón. Investigaciones similares muestran cómo la adición de ciertos componentes en la formación de biopelículas puede causar la degradación del almidón e influir en la estabilidad térmica del material [16]

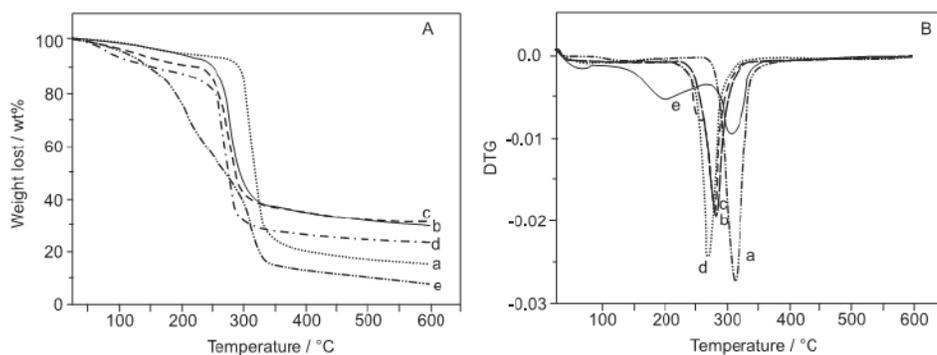


Figura 3. TGA (A) y DTG (B) las respuestas de la realización de ensayos de las biopelículas: (a) No. 1, (b) N° 14, (c) N° 15, (d) N° 18 y (e) N° 20.

4 CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizaron biopelículas a partir de almidón de yuca, mezclado con glicerol, polietilenglicol, glutaraldehído y perclorato de litio con diferentes proporciones. A través de una evaluación de consistencia física fue posible elegir las biopelículas que se sometieron a los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), SEM, ATR-FTIR, TGA y DTG. De acuerdo a los resultados obtenidos, se encontró que las biopelículas realizadas poseen características físicas variables resultantes de la adición de las diferentes cantidades de cada uno de los compuestos, que no solo influyen significativamente en la morfología, sino también en la conductividad, la estructura molecular y la estabilidad térmica del material. Los plastificantes forman puentes de hidrogeno con las moléculas de almidón, aparte de diferentes concentraciones de plastificantes, también producen movimientos en las bandas de los espectros de infrarrojo. La realización de biopelículas obtenidas de almidón de yuca, constituye una tecnología nueva y ambientalmente amistosa, con gran potencial de ser utilizado en diferentes sectores industriales.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Parra, D.F, Tadini, C.C, Ponce, P., Lugao, A.B, “Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films”, *Carbohydr. Polym*, Vol. 58, pp. 475-481; 2004.
2. Okada, M, “Chemical syntheses of biodegradable polymers”, *Prog. Polym Sci*, Vol. 27, pp. 87-133, 2002.
3. Averous. L, Boquillon. N, “Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours”, *Carbohydr. Polym*, Vol, 56, pp. 111-122, 2004.
4. Finkenstadt, V.L, “Natural polysaccharides as electroactive polymers”, *Appl. Microbiol. Biotechnol*, Vol. 67, pp. 735-745, 2005.
5. Huang. X, Netravali. A, “Characterization of flax fiber reinforced soy protein resin based green composites modified with nano-clay particles”, *Compos. Sci. Technol*, Vol, 67, pp. 2005-2014, 2007.
6. Magalhães. N. F, Andrade. C. T, “Calcium Bentonite as Reinforcing Nanofiller for Thermoplastic Starch”, *Braz. Chem. Soc*, Vol. 21, pp. 202-208, 2010.
7. Bakhshi. A.K, “Electrically conducting polymers: from fundamental to applied research”, *Bull. Mater. Sci*, Vol. 18, pp. 469-495, 1995.
8. Lopes. V.S, Dragunski. D.C, Pawlicka. A, Donoso. J.P, “Nuclear magnetic resonance and conductivity study of starch based polymer electrolytes”, *Electrochim. Acta*, 48, pp. 2021-2027, 2003.
9. Forssell. P.M, Hulleman, S.H.D, Myllarinen. P.J, Moates. G.K, Parker, R, “Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches”, *Carbohydr. Polym*, Vol. 39, pp. 43-51, 1999.
10. Laohakunjit. N, Noomhorm, A, “Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film, *Starch/Stärke*”, Vol. 56, pp. 348-356, 2004
11. Vieira. D. F, Avellaneda. C.O, Pawlicka, A, “Conductivity study of gelatin-based polymer electrolyte”, *Electrochim. Acta*, 53, pp. 1404-1408, 2007.
12. Jacob. M, Prabakaran. S, Radhakrishna. S, “Effect of PEO addition on the electrolytic and thermal properties of PVDF-LiClO₄ polymer electrolytes, *Solid State Ionic*”, Vol. 104, pp. 267-276, 1997.
13. Guan. Y. L, Liu. X. F, Zhang. Y.P, Ya. K.D, “Study of phase behavior on chitosan/viscose rayon blend film”, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 67, pp. 1965-1972, 1998.

14. Silverstein. R.M, Webser. F.X, Kiemle. D.J, “Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos”, 6a. ed., LTC: Rio de Janeiro, Brasil, 2001.
15. Ma. X, Chang. P.R, Yang. J, Yu. J, “Preparation and properties of glycerol plasticized –pea starch/zinc oxide –starch bionanocomposites”, Carbohydr. Polym, Vol. 75, pp. 472-478, 2009.
16. Ning. W, Xingxiang. Z, Haihui. L, Jianping. W, “N, N-dimethylacetamide/lithium chloride plasticized starch as solid biopolymer electrolytes”, Carbohydr. Polym, Vol, 77, pp. 607-611, 2009.