SÍNTESIS Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE BIOCOMPOSITOS POLIANILINA/ ι - CARRAGINA

J. Olmedo Martínez, B. Farías Mancilla, C. Hernández Escobar, F. Pérez, A. Vega, A. Zaragoza

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. (CIMAV), Miguel de Cervantes No. 120 Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, México.
Jorge.olmedo.martinez@gmail.com barbarafarias.mancilla@gmail.com claudia.hernandez@cimav.edu.mx franciasco.perez@cimav.edu.mx alejandro.vega@cimav.edu.mx armando.zaragoza@cimav.edu.mx

Resumen

La polianilina es un polímero que ha sido ampliamente estudiado debido a sus propiedades conductoras, pero a causa de su baja procesabilidad es común su dopaje con el fin de aumentar sus propiedades conductoras o de procesabilidad. En el presente trabajo se presenta como se dopa la polianilina con un polímero natural, y estudiando los efectos del dopaje en las propiedades eléctricas.
Los biocompositos de polianilina / ι – carragina fueron sintetizados por una metodología *in situ*, utilizando persulfato de amonio (APS) como agente oxidante.
Tanto la interacción iónica entre el catión de anilinio de la polianilina y el anión de sulfato de la ι – carragina (banda de 1131 cm^{-1}) y el enlace de hidrogeno entre los grupos hidroxilo de la ι – carragina y los grupos amina de la polianilina (bandas de 2500 y 3500 cm^{-1}), fueron determinados por espectroscopia de infrarrojo. Las interacciones moleculares, iónicas y enlaces de hidrogeno proveen a los biocompositos con una estructura entrecruzada, consecuentemente los materiales exhibieron comportamientos tipo hidrogel.
La conductividad eléctrica en los biocompositos, fue determinada por la técnica de cuatro puntas, estando en el orden de los semiconductores (10^{-3}–10^{-2} S cm^{-1}); mientras que las pruebas de electro - actividad mostraron las transiciones de oxidación – reducción típicas de la polianilina.
Cabe mencionar que esta es la primera ocasión en que son reportados tanto valores de conductividad y electro actividad para los biocompositos de polianilina / ι – carragina.

Palabras clave: Biocomposito, polianilina, electroactividad, ι – carragina.

Introducción

La polianilina conductora ha sido mezclada con polímeros termoplásticos para poder superar las limitaciones derivadas de su procesabilidad, infusibilidad y su pobre solubilidad en disolventes comunes. Compositos polianilina/termoplaticos son muy populares porque dependiendo de la matriz termoplástica diferentes compuestos conductores pueden ser

obtenidos. Sin embargo debido a la limitada disponibilidad de recursos fósiles y renovables, recursos biológicos, como polisacáridos, con materiales ideales alternativos debido a su abundancia natural y biodegradabilidad. Teniendo esto en cuanta, derivados de celulosa se han utilizado para producir materiales compuestos con PANI.
Carragina es el nombre genérico de una familia de extractos de hidratos de carbono compuestos por unidades de galactosa sulfatados. Es un producto derivado de la alga roja Chondrus crispues. Los tipos más comunes de carragina tradicionalmente se identifican con un prefijo griego llamado ι, κ y λ carragina. Las carraginas se utilizan a menudo como agentes espesantes, estabilizantes y emulsionantes en alimentos y productos similares al gel. Sin embargo, en los últimos años se han explorado aplicaciones tecnológicas más avanzadas para la carragina.
Sistemas de polianilina/carragina han sido escasamente estudiados, en el presente trabajo fue inspirado en el uso de iones sulfonato como agentes dopantes de PANI y en la posibilidad de producir compositos funcionales de forma biorrenovable como una posibilidad de compositos clásicos termoplásticos.

Sección Experimental

Para la preparación de los biomateriales se disolvió la ι- carragina en agua caliente (45 °C) y luego se mezcla con una solución de ácido clorhídrico – anilina (sal de cloruro de anilinio). Posteriormente la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente y se agregó el agente oxidante, persulfato de amonio (APS), lo que equivale a una relación molar de 1:1.25 (anilina: APS). El sistema se colocó en refrigeración (-2 °C) y se dejó polimerizar durante 48 h. En la Figura 1 se muestra la forma en la cual se llevaron a cabo las distintas polimerizaciones.

Resultados y Discusión

En la síntesis de los biocompuestos, cloruro de anilinio y ι- carragina se mezclaron de manera que los cationes y los aniones, anilinio y el sulfato de la carragina interactuaran por intercambio iónico. Un esquema de la interacción iónica de anilina/ι-carragina se ilustra en la Figura 2. En la última parte del proceso, el sistema se colocó en refrigeración (-2 °C) para llevar a cabo la polimerización. El sistema incoloro se volvió inmediatamente un gel, que adquirió gradualmente un color verde, lo que evidencia la producción de sal de emeraldina PANI. Después de 48 h de polimerización, el hidrogel se transfirió a una placa de polietileno y se dejó evaporar a temperatura ambiente. El producto, una película verde frágil, se caracterizó por distintas técnicas.

Espectroscopia de Infrarrojo
Las principales bandas características de ι-carragina se encuentran a 3392 cm^{-1} (enlaces O – H de estiramiento y vibraciones que forman enlaces de hidrogeno intermoleculares), 1638 cm^{-1} (enlace O-H de agua de cristalización), 1152 y 1024 cm^{-1} (C-OH y C-O-C vibraciones de estiramiento), 1373 y 1214 cm^{-1} (vibración asimétrica y simétrica del grupo $S=O_2$), 930 cm^{-1} (C-O de 3,6 anhidro-o-galactosa), ι-carragina es la carragina con 2 grupos sulfato, uno que muestra una banda a 845 cm^{-1}, que surge a partir del grupo galactosa-4-sulfato, y el otro a 805 cm^{-1}, que se atribuye al grupo anhidro galactosa-2-sulfato.

La caracterización por espectroscopia infrarroja del PANI ha sido ampliamente discutida en la literatura. Los picos característicos del PANI aparecen a 1493 y 1575 cm^{-1}, estas bandas se atribuyen a la vibración de alargamiento de anillos bencénico y quinoide ([(- B - NH - B - NH -) $_y$ (- B - N = Q = N -) 1 -y] $_x$, donde B y Q denotan , respectivamente , C6H4 anillos en el bencenoide y formas quinoides). Las bandas a 1260, 1307 y 1369 cm^{-1} estan relacionados con las vibraciones de estiramiento de los segmentos de nitrógeno cargados, y proporcionan información sobre la deslocalización de la carga de las cadenas de PANI.
En cuanto a los biocompositos, los espectros mostrarón bandas características de ambos, ι-carragina y PANI.

Propiedades eléctricas.
La Figura 3 muestas los voltamogramas de PANI/ι-carragina registrados a una velocidad de barrido de 50 mV/s, en una solución acuosa de ácido sulfúrico 0.1M. Como se ve, dos pares de picos redox, correspondientes respectivamente a las transiciones lecuemeraldina/emeraldina y emeraldina/pernigranilina. El primer pico de oxidación a 200 mV, se atribuyó a la oxidación de la PANI totalmente reducido (lecuemeraldina) a los radicales cationes (emeraldina sal) sin el intercambio de protones entre la película de PANI y la solución, pero acompañado por el intercambio de aniones. Considerando que el segundo pico de oxidación, a 640 mV , se atribuyó a la oxidación de los cationes radicales (esmeraldina sal) a pernigranilina , acompañado por el intercambio de protones , y viceversa para sus picos de reducción correspondientes. Además, el pico anódico, a 300 mV , representa la formación de benzoquinona (pernigranilina). El comportamiento voltamétrica fue similar a los reportados en la literatura para otros PAni biocomposites). La Tabla 1 presenta la conductividad eléctrica del PANI / biocomposites ι - CGN y en blanco de PANi determinados por la técnica de 4 puntas

Tabla 1 – Resultados de conductividad eléctrica de los distintos compuestos.

Muestra	**Concentración de anilina [M]**	**Conductividad (S/cm)**
PANI	1	**4.62E-01**
C1	0.05	**1.59E-03**
C2	0.10	**6.97E-03**
C3	0.15	**5.16E-02**
C4	0.20	**5.98E-02**
C5	0.25	**6.41E-02**
C6	0.5	**9.32E-02**

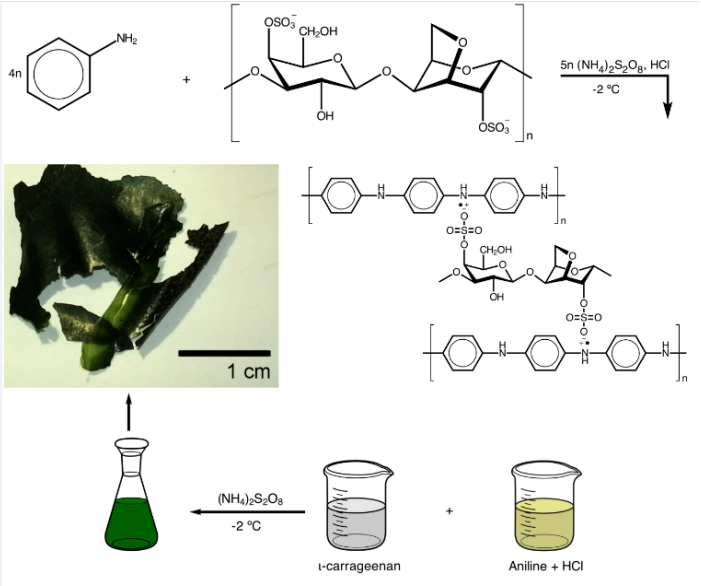

Figura 1 – Esquematización de la preparación de los biocompositos.

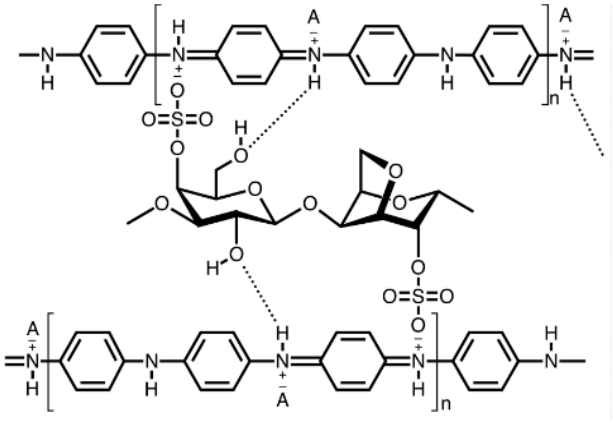

Figura 2 – Interacción entre los grupos sulfato de ι-carragina y la polianilina.

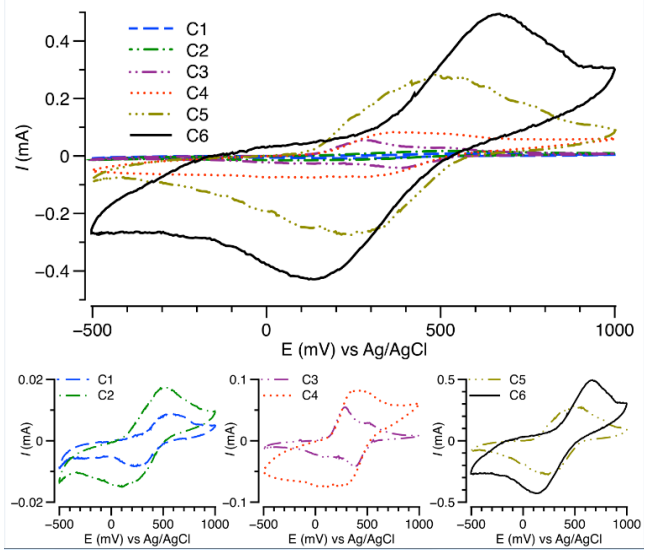

Figura 3 –Voltamogramas de los compositos ι-carragina/polianilina.

Conclusiones

Seis compuestos de polianilina/ι-carragina fueron sintetizados por una metodología *in situ* y utilizando persulfato de amonio (APS) como el agente oxidante. Los productos exhibieron el comportamiento de un hidrogel reticulado, red interpenetrados, lo que sugirió la interacción iónica entre el PANI y ι- carragina, y no solo una interacción física. Tal comportamiento físico con el apoyo de la espectroscopia infrarrojo, muestra la banda a 1131 cm^{-1} dejo en claro la formación de grupos iónicos sulfato – anilinio. Además la electro conductividad de los compuestos determinada por la técnica de 4 puntas, mostro valores en el rango de los semiconductores (10^{-3} – 10^{-2}), mientras que la electro actividad, en ácido sulfúrico como electrolito, muestra en todos los cados las diferentes transiciones de PANI. Por lo tanto la electro conductividad y la electro actividad dependían de la cantidad de PANI presente en las diferentes muestras. Por último, vale la pena decir que teniendo en cuenta que las propiedades eléctricas de estos biomateriales pueden ser afectadas, por ejemplo, por cambios de pH o la humedad.

Referencias

[1] Al–Alawi, A. A., Al–Marhubi, I. M., Al–Belushi, M. S. M., & Soussi, B. (2011). Characterization of carrageenan extracted from Hypnea bryoides in Oman. *Marine Biotechnology*, *13*(5), 893–9.

[2] Cai, L. T., & Chen, H. Y. (1998). Preparation and electro–activity of polyaniline/poly(acrylic acid) film electrodes modified by platinum microparticles. *Journal of Applied Electrochemistry*, *28*(2), 161–166.

[3] Chao, L., Han, Y.–K., Hiseh, B.–Z., Huang, Y.–J., Hsieh, T.–H., Lin, C.–M., Lin, S.–Z., et al. (2008). Conducting polymer blends prepared from polyaniline with

n-dodecylbenzenesulfonic acid zinc salt as the secondary dopant. *Journal of Applied Polymer Science*, *108*(6), 3516–3522.

[4] Chopin, T., & Whalen, E. (1993). A new and rapid method for carrageenan identification by FT IR diffuse reflectance spectroscopy directly on dried, ground algal material. *Carbohydrate Research*, *246*(1), 51–59.

[5] Coggins, C., Blanchard, K., Alvarez, F., Brache, V., Weisberg, E., Kilmarx, P. H., Lacarra, M., et al. (2000). Preliminary safety and acceptability of a carrageenan gel for possible use as a vaginal microbicide. *Sexually Transmitted Infections*, *76*(6), 480–3.

[6] Di Rosa, M. (1972). Biological properties of carrageenan. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, *24*(2), 89–102.

[7] Ebrahim, S. M., Kashyout, A. B., & Soliman, M. M. (2007). Electrical and structural properties of polyaniline/cellulose triacetate blend films. *Journal of Polymer Research*, *14*(5), 423–429.

[8] Finkenstadt, V. L. (2005). Natural polysaccharides as electroactive polymers. *Applied Microbiology Biotechnology*, *67*(6), 735–45.

[9] Freile–Pelegrín, Y., & Robledo, D. (2008). Carrageenan of Eucheuma isiforme (Solieriaceae, Rhodophyta) from Nicaragua. *Journal of Applied Phycology*, *20*(5), 537–541.

[10] Fujishima, M., Matsuo, Y., Takatori, H., & Uchida, K. (2008). Proton–conductive acid–base complex consisting of κ–carrageenan and 2–mercaptoimidazole. *Electrochemistry Communications*, *10*(10), 1482–1485.

[11] Gaweł, K., Karewicz, A., Bielska, D., Szczubiałka, K., Rysak, K., Bonarek, P., & Nowakowska, M. (2013). A thermosensitive carrageenan–based polymer: Synthesis, characterization and interactions with a cationic surfactant. *Carbohydrate Polymers*, *96*(1), 211–7.

[12] Gómez–Ordóñez, E., & Rupérez, P. (2011). FTIR–ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. *Food Hydrocolloids*, *25*(6), 1514–1520.

[13] Grenha, A., Gomes, M. E., Rodrigues, M., Santo, V. E., Mano, J. F., Neves, N. M., & Reis, R. L. (2010). Development of new chitosan/carrageenan nanoparticles for drug delivery applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, *92*(4), 1265–72.