



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y DINÁMICA MOLECULAR DE UN POLIOL OBTENIDO DE FUENTES RENOVABLES

AUTOR: José Ribes Pizarro
TUTORA: Marta Carsi Rosique
COTUTORA: María J. Sanchis Sánchez

Curso Académico: 2020-21

AGRADECIMIENTOS

“Quiero aprovechar la ocasión para agradecer el apoyo de mis familiares y de mis amistades más cercanas, pues me han brindado respaldo, fuerza y ánimo para hacer frente a este proyecto. Así mismo, no puedo olvidar en este momento a mis tutoras en este trabajo académico, pues su guía, conocimientos y consejo han sido de una ayuda fundamental e inestimable”.

RESUMEN

Se ha usado el Aceite de Soja (AS) para obtener un Polioli de Aceite de Soja (PAS), y se ha realizado un estudio para usarlo como materia prima de origen natural para obtener poliuretanos. El PAS se ha obtenido a partir de la modificación química de AS por epoxidación, con peróxido de hidrógeno y una posterior reacción de alcoholisis por microondas. Con la finalidad de hacer un estudio de la temperatura de transición vítrea del polioli, se ha hecho uso de la técnica de espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS), en un rango de frecuencias de 10^{-1} hasta 10^6 Hz y un rango de temperaturas de 143K a 313K. Los resultados experimentales expresados en términos de la permitividad dieléctrica compleja revelan que la dinámica molecular se ve afectada por la polaridad del AS. La caracterización de las isotermas se ha llevado a cabo empleado el modelo empírico de Havriliak-Negami (HN). A partir de los parámetros de la relajación dieléctrica, se ha obtenido, en primer lugar, la temperatura de transición vítrea $T_g = 193.37\text{K}$. En segundo lugar, ha sido posible la evaluación del índice de fragilidad $m = 63.4$, valor característico de polímeros rígidos. En tercer lugar, se ha determinado el coeficiente de volumen relativo libre $\Phi_g/\beta = 2.78 \times 10^{-2}$ proporcionándonos información acerca de la distribución de las cadenas moleculares en el polioli. Por último, el coeficiente de expansión volumétrica $\alpha_f = 5.8 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ que lo definen como material flexible, es del orden de magnitud de la mayoría de los materiales de naturaleza polimérica. Todas estas características del PAS serán determinantes de las propiedades del producto final de poliuretano preparado a partir del mismo.

Palabras Clave: Aceite de soja, alcoholisis por microondas, polioli de aceite de soja, poliuretano, temperatura de transición vítrea, espectroscopia de relajación dieléctrica, permitividad, Havriliak-Negami.

RESUM

S'ha usat l'oli de soia (AS) per a produir un polioli d'oli de soia (PAS), i s'ha fet un estudi per a usar-lo com a matèria d'origen natural per a obtenir poliuretans. El PAS s'ha obtingut a partir de la modificació química d'AS per epoxidació amb peròxid d'hidrogen, i una posterior reacció de alcohol·lisis per microones. Amb la finalitat de fer un estudi de la temperatura de transició vítria del polioli, s'ha fet ús de la tècnica d'espectroscòpia de relaxació dielèctrica (DRS), en un rang de freqüències de 10^{-1} fins a 10^6 Hz i un rang de temperatures de 143K a 313K. Els resultats experimentals expressats en termes de la permitivitat dielèctrica complexa revelen que la dinàmica molecular es veu afectada per la polaritat del monòmer AS. La caracterització de les isoterms s'ha dut a terme emprant el model empíric de Havriliak-Negami (HN). A partir dels paràmetres de la relaxació dielèctrica, s'ha obtingut, en primer lloc, la temperatura de transició vítria $T_g = 193.37\text{K}$. En segon lloc, ha estat possible l'avaluació de l'índex de fragilitat $m=63.4$, valor característic de polímers rígids. En tercer lloc, s'ha determinat el coeficient de volum relatiu lliure $\Phi_g/\beta = 2.78 \times 10^{-2}$ proporcionant-nos informació sobre la distribució de les cadenes moleculars en el polioli. Finalment, el coeficient d'expansió volumètrica $\alpha_f = 5.8 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ que el defineixen com a material flexible, és de l'ordre de magnitud dels oposats en la majoria dels materials de naturalesa polimèrica. Totes aquestes característiques del PAS seran determinants de les propietats del producte final de poliuretà preparat a partir d'aquest.

Paraules Clau: Oli de Soia, alcohol·lisis per microones, polioli d'Oli de Soia, poliuretà, temperatura de transició vítria, espectroscòpia de relaxació dielèctrica, permitivitat, Havriliak-Negami.

ABSTRACT

This work is going to study the feasibility of using soybean oil (AS) to produce a soybean oil polyol (PAS), for its use in the production of polyurethanes. PAS has been obtained from the chemical modification of AS with the transformation by epoxidation with hydrogen peroxide, and a subsequent microwave alcoholysis reaction. In order to make an study of glass transition temperature the dielectric relaxation spectroscopy (DRS) technique has been used, in a frequency range of 10^{-1} to 10^6 Hz and a temperature range of 143K to 313K. The experimental results expressed in terms of the complex dielectric permittivity reveal that molecular dynamics is affected by the polarity of the monomer AS. The characterization of the isotherms has been carried out using the empirical Havriliak-Negami (HN) model. From the dielectric relaxation parameters obtained, in the first place, the glass transition temperature $T_g = 193.37\text{K}$. Secondly, it has been possible to evaluate the brittleness index $m = 63.4$, a characteristic value of rigid polymers. Third, the free relative volume coefficient $\Phi_g/\beta = 2.78 \times 10^{-2}$ has been determined, providing us with information about the distribution of molecular chains in natural polyol. Finally, the volumetric expansion coefficient $\alpha_f = 5.8 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ that defines it as a flexible material, is of the order of magnitude of those found in most materials of a polymeric nature. All these characteristics of PAS will be decisive for the properties of the final polyurethane product prepared from it.

Key words: soybean oil, microwave alcoholysis, soybean oil polyol, polyurethane, glass transition temperature, dielectric spectrum analysis, permittivity, Havriliak-Negami.

Índice de tablas

Tabla 1 Memoria anual de generación y gestión de residuos de envases 2016 (INE, 2019).	16
Tabla 2. Parámetros de la ecuación de Havriliak-Negami y conductivos del PAS para las isothermas analizadas.	43
Tabla 1.1. Cálculo del presupuesto de la actividad investigadora.	54
Tabla 2.1. Cálculo del presupuesto del material inventariable.	55
Tabla 3.1. Costes del material fungible.	55
Tabla 4.1. Resumen del Presupuesto.	56

Índice de Figuras

Figura 1. Residuos plásticos en el mar (Rojo y Montoto, 2017 pág. 11).....	16
Figura 2. Esquema conceptual de la EC (Yáñez y Rodríguez, 2017).	17
Figura 3. Selección de plásticos de un solo uso (Photka, 2021).	18
Figura 4. Esquema de los ácidos grasos presentes en el AS (UNIIQUIM, 2015).	20
Figura 5- Ciclo de biodegradabilidad de un biopolímero (Mohanty et al, 2005, pág. 11).	21
Figura 6. Polioli obtenido a partir del AS.....	23
Figura 7. Reacción de síntesis de polioli con isocianato para producir Poliuretano (ISOPA, 2020).	24
Figura 8. Esquema simplificado de estructura del polímero poliuretano.	24
Figura 9. Esquema de aplicación de poliuretano en malla para aislante de construcción. PARTES: muro de ladrillo (1), espuma de poliuretano (2) y malla en zigzag cuadrículada (3) (Antelo, 2010, pág. 8).	25
Figura 10. Panel de protección para embalaje hecho de poliuretano (Dibapur, 2017).	26
Figura 11. Aplicación de espuma de poliuretano a base de AS en una pared (Grupo Aismar, 2020)...	27
Figura 12. Colchones hechos con de espuma de poliuretano a base de AS (Canapi, 2011).	27
Figura 13. Reacción de epoxidación de AS (Boyacá y Veltrán, 2010, pág. 136).	28
Figura 14. Calentamiento tradicional por conducción frente a calentamiento por microondas (Bogdal y Prociak, 2007, pág. 14).	29
Figura 15. Polarización de un material dieléctrico por efecto de aplicación de un campo eléctrico (Nave y Olmo, 2000).	31
Figura 16. Equipo de espectrómetro dieléctrico de banda ancha (BDS) Novocontrol utilizado.....	34
Figura 17. Circuito de las medidas de espectroscopia dieléctrica realizada (Vasilyeva et al, 2013).	35
Figura 18. Figura esquema de una celda de muestras ZGS (Vasilyeva et al, 2013, pág. 13).	35
Figura 19. Fotografía del equipo experimental, Celda BDS 1307 para líquidos.	36
Figura 20. Dependencia con la temperatura y frecuencia de la parte real de la permitividad compleja, ϵ'	37
Figura 21. Dependencia con la temperatura y frecuencia de la parte imaginaria de la permitividad compleja, ϵ''	38
Figura 22. Dependencia con la frecuencia de la permitividad y pérdidas dieléctricas para varias temperaturas entre -110°C y 40°C.	39
Figura 23. Dependencia con la temperatura de la permitividad y pérdidas dieléctricas para varias frecuencias (véase leyenda).	39
Figura 24. Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad compleja a las temperaturas de -50°C y -30°C.	41
Figura 25. Deconvolución obtenida por ajuste de mínimos cuadrados para la isoterma de -50°C. La curva roja representa el ajuste, y las líneas azul y verde la contribución de los procesos dipolares y conductivos, respectivamente.	42
Figura 26. Dependencia con la temperatura de la intensidad de la relajación ($\Delta\epsilon$, cuadros negros) y del parámetro de forma (a , círculos rojos). En esta gráfica incluyen las barras de error asociadas a cada uno de los parámetros obtenidos.	44
Figura 27. Dependencia de $\ln f_{\max}$ con la inversa de la Temperatura (cuadros negros) para la muestra de PAS. En el grafico se muestran las barras de error para cada valor obtenido.	44

Glosario

Término	Definición
Alcoholísis	Proceso reactivo que consiste en obtener un grupo alcohol (-OH) en una cadena carbonada.
Alcoholísis asistida por microondas	Proceso de alcoholísis en el que se ha aportado calor mediante microondas al seno del fluido, haciendo rotar especies y calentando por la propia fricción de moléculas.
Conductividad	Capacidad de un material para no oponerse al paso de corriente.
Dieléctrico	Material con una baja conductividad eléctrica (aislante), que forma dipolos eléctricos en su interior bajo la acción de un campo eléctrico.
Dipolo	Conjunto de dos polos magnéticos o eléctricos de signos opuestos y cercanos entre sí de una molécula.
Epoxidación	Proceso reactivo que sustituye un doble enlace C=C en uno epoxi, que es un éter cíclico formado por un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono, que a su vez están unidos entre sí mediante un solo enlace covalente.
Espectroscopia de relajación dieléctrica	Técnica de análisis que consiste en aplicar un campo eléctrico externo y se estudia el momento dipolar generado en la muestra expresada como permitividad.
Frecuencia	La frecuencia es el número de repeticiones por unidad de tiempo de cualquier evento periódico.
Grados de Libertad	Número de coordenadas independientes necesarias para determinar simultáneamente la posición de cada partícula en su sistema.
Impedancia	Resistencia de un material al flujo de una corriente eléctrica o tensión eléctrica.
Índice de fragilidad	Parámetro que indica lo duro o flexible que es un material.
Isoterma	Proceso en el que se ha estudiado un cambio físico manteniendo la temperatura constante.
Permitividad	Mide la capacidad de almacenamiento de energía del material al cargarse los grupos funcionales de la cadena principal y secundaria del material.
Plástico	Sustancia compuesta por C con O, H, N y elementos orgánicos o inorgánicos. En su etapa final son sólidos y pueden ser conformados al aplicar presión y calor.
Polaridad	Orientación magnética de átomos o moléculas por poseer una carga eléctrica.
Polímero	Sustancia natural o sintética de naturaleza orgánica con estructuras químicas formadas por la repetición de pequeñas unidades llamadas monómero.
Poliol	Sustancia de cadena carbonada como puede ser un hidrocarburo que presenta en su estructura grupos alcohol o hidroxilo (-OH).
Poliuretano	Polímero resultante de reaccionar diisocianato y un polioliol, formando un enlace uretano en la cadena principal (-NH-C(=O)-O).
Relajación	Zona en la que cambian las propiedades de la sustancia en la Temperatura de Transición Vítrea.
Temperatura de Transición Vítrea	Temperatura para la que una cadena carbonada pasa de una región rígida a una más flexible o "plástica".

Índice de Abreviaturas

Abreviatura	Significado
AS	Aceite de Soja
ASE	Aceite de Soja Epoxidado
α_f	Coeficiente de expansión térmico
BDS	Espectrómetro dieléctrico de banda ancha
CFC	Cloro Flúor Carbonos
°C	Grado Centígrado/ Celsius
DRS	Espectroscopía de Relajación Dieléctrica
DMA	Análisis Dinamo Mecánico
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
$\Delta\epsilon$	Caída de permitividad
E_a	Energía de Activación
EC	Economía Circular
EP	Polarización de Electrodo
ϵ	Permitividad dieléctrica
ϵ'	Permitividad
ϵ''	Factor de pérdidas
f	Frecuencia
g.	Gramos
GHz	GigaHerzios
HS	Havriliak-Negami
K	Kelvin
L	Litro

Abreviatura	Significado
Mb	Millones de barriles
mL	Mililitro
mm	Milímetro
μV	Microvoltio
MT	Millones de Toneladas
ONU	Organización de las Naciones Unidas
Ω	Ohmio
rpm	Revoluciones Por Minuto
s.	Segundos
σ	Conductividad
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_v	Temperatura de Vogel
V	Voltio
VFTH	Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse
W	Vatios (Watt)
ω	Frecuencia angular
Z	Impedancia

ÍNDICE

1	Objetivos	12
2	Introducción	13
2.1	Los Polímeros	13
2.2	La Problemática de los Materiales Plásticos	14
2.3	Tendencia hacia el uso de Materias Plásticas Amigables con el Medio Ambiente	17
2.4	El Aceite de soja	19
2.5	Los Polioles	22
2.6	El Poliuretano	23
2.6.1	Aplicaciones del Poliuretano	24
3	Técnica Experimental	28
3.1	Obtención de Polirol de Aceite de Soja	28
3.2	Espectroscopia de Relajación Dieléctrica	30
3.2.1	Equipo de Espectroscopia Dieléctrica	34
4	Resultados y Discusión	37
5	Conclusiones.....	47
	Bibliografía.....	49
	PRESUPUESTO	53

1 Objetivos

Con el presente Trabajo Fin de Grado (TFG) se pretende ampliar los conocimientos adquiridos a lo largo del grado en el campo de los polímeros al llevar a la práctica experimental directa los conocimientos asimilados con los retos que ello conlleva. Adicionalmente, la realización del presente TFG permite desarrollar en la práctica y aplicar directamente los conocimientos adquiridos en el grado en técnicas de caracterización de materiales. Así, en el presente TFG, a través de la caracterización físico-química de un polímero de origen natural, se pretende aportar conocimiento acerca de la viabilidad del empleo de este material como precursor de otros materiales, concretamente de poliuretanos naturales, materiales con un amplio abanico de aplicaciones en ingeniería, desde su utilización como aislantes y espumas, hasta su uso en componentes de automoción, pinturas, sellantes, sector calzado, etc.

La realización de este TFG conlleva poner en práctica la metodología científica para el desarrollo de know-how en la investigación e innovación en la producción de poliuretanos, encaminado a la búsqueda de soluciones prácticas a problemas concretos. Así, en lo personal la realización del presente TFG me va a permitir tener una visión más amplia de la metodología científica introducida en algunas asignaturas del grado, lo que va a ser de gran utilidad, en un futuro, para el desarrollo de mi actividad laboral. En definitiva, realizar este trabajo me permite avanzar en el desarrollo en el campo científico al ganar sentido crítico, analítico, metódico y lógico.

En cuanto a objetivos específicos con el presente TFG se pretende:

- Obtener un análisis del efecto de la estructura química en las propiedades macroscópicas de materiales.
- Analizar el uso potencial de los materiales naturales para el desarrollo de materiales de aplicación industrial sostenibles con el medio ambiente.
- Preparar y acondicionar muestras de polioles para llevar a cabo la caracterización de sus propiedades térmicas.
- Adquirir conocimientos de una técnica de caracterización de polímeros de gran resolución, como es la espectroscopia de relajación dieléctrica, nueva para mí y que complementa a otras técnicas introducidas en la asignatura de Laboratorio Integrado de Polímeros y Biomateriales. Con el desarrollo de este TFG he podido ahondar en los principios físicos en los que se basa esta técnica, ganando más conocimiento y experiencia en el empleo de esta para la caracterización de materiales.
- Adquirir conocimiento de, cómo a partir de los resultados experimentales, es posible evaluar propiedades de los materiales que son de gran importancia para llevar a cabo un correcto procesado y uso de estos en las aplicaciones industriales a las que se les destinen.

2 Introducción

La creciente necesidad de buscar sustitutos de derivados del petróleo en el sector industrial de materias plásticas ha llevado consigo un desarrollo acelerado de estrategias de empleo de recursos naturales, encaminadas a la creación de soluciones tecnológicas y sostenibles que permitan satisfacer las demandas de la industria y las tendencias del mercado. Estas estrategias abordan todo el ciclo de vida del plástico: desde el origen de las sustancias utilizadas, la minimización de impactos ambientales durante la producción, el reciclado químico y reciclado mecánico y su biodegradabilidad. En este sentido, en el presente trabajo se va a estudiar la viabilidad de usar el aceite de soja (AS) para producir un poliol de aceite de soja (PAS), y su posterior empleo como materia prima de origen natural en la producción de poliuretanos, una de las familias de materiales poliméricos de uso más extendido a nivel industrial, para un sin número de aplicaciones. Este trabajo está enmarcado en las actividades desarrolladas por la empresa UBE Corporation Europe dentro de su estrategia “Visión UBE 2025” encaminada al desarrollo y promoción de procesos, tecnologías y productos que ayuden a reducir el impacto ambiental.

Para el uso correcto y viable de los polioles en la preparación de poliuretanos es esencial llevar a cabo una caracterización de estos. La microestructura del poliol tiene gran influencia en la dinámica molecular y en las propiedades específicas del producto final polimerizado, condicionando por tanto las posibles aplicaciones del polímero sintetizado, por lo que su correcta caracterización resulta prioritaria para las industrias productoras de resinas poliméricas.

2.1 Los Polímeros

Un polímero es una sustancia bien natural o sintética, de naturaleza orgánica (principalmente compuestos por carbono e hidrógeno), cuya principal característica es tener estructuras químicas formadas por la repetición de pequeñas unidades llamadas monómero (Richardson y Lokensgard, 2003, pág. 17).

Como polímeros naturales, desde la prehistoria tenemos ejemplos que han sido usados por el hombre como el asta natural (conchas, cuernos, etc.) que se tallaban para hacer objetos (muebles, peines, cubiertos) al ser resistentes, duraderos, insípidos y flexibles. Uno de los primeros materiales naturales modificados fue el caucho, líquido obtenido de la savia de árboles (látex natural). Charles Goodyear experimentó con el caucho y comprobó que, incorporándole azufre en proporciones variables, conseguía dotarlo de rigidez o flexibilidad según la proporción, permitiendo servir de base para mobiliario, cableado y juguetes (Richardson y Lokensgard, 2003, págs. 2, 4, 7-8).

Uno de los primeros plásticos sintéticos que se obtuvieron fue la baquelita reaccionando fenol con formaldehído por Leo H. Baekelard en 1907, dándole inicialmente aplicación en el sector de la ropa y moda. La baquelita fue un punto de inflexión histórico, pues quedó patente que se podía producir artificialmente productos sin necesidad de cultivar seres vivos, de manera controlada, estable, de producción continua y fiable (Richardson y Lokensgard, 2003, págs. 9-10).

Una de las características que hace tan atractivo el uso de los polímeros es su versatilidad, lo que los convierte en materiales de amplio uso industrial e ingenieril. En Europa el sector del plástico en 2018 supuso 1,6 millones de puestos de trabajo directos con más de 60.000 empresas especializadas y un balance económico de 1,6 billones de euros. Los plásticos se postulan como la séptima industria en valor añadido a nivel europeo, con una producción de 61,8 millones de toneladas frente a los 359 millones de toneladas a nivel mundial (PlasticsEurope, 2019, págs. 8-15).

En general, los polímeros tienen como cualidades fisicoquímicas su buen comportamiento térmico y mecánico, su capacidad para absorber impactos, presentar resistencia a la torsión y fatiga, y una elevada resistencia a la degradación química. En función de los sustituyentes que tenga el polímero en la cadena carbonada y la configuración de estos, las interacciones presentes en la microestructura del material condicionan las propiedades finales del mismo. Por otra parte, el nivel de empaquetamiento de las cadenas también es clave en el orden final que tenga el polímero afectando a su cristalinidad, temperatura de fusión, elasticidad, etc. De este modo, variando convenientemente estos parámetros, se pueden obtener productos finales con diversas propiedades según sus especificaciones físicas, químicas, mecánicas etc (Billmeyer, 1975, págs. 385-431).

Dentro de los polímeros de uso más extendido, en función de la estructura de estos, podemos encontrar el polipropileno de alta resistencia térmica de uso en contenedores, envasado alimentario, componentes de automoción, etc. El policloruro de vinilo, de uso en revestimiento de paredes, cableado, carpintería metálica o mangueras de jardín. El Polietileno, químicamente resistente, blando y aislante eléctrico en aplicaciones tales como bolsas, film de envasado de alimentos, juguetes o botellas. El Nylon, que al ser resistente a la abrasión se aplica en la fabricación de textiles tecnológicos, componentes de maquinaria o mobiliario. En el caso de los poliésteres, estos se usan en la fabricación de envases como botellas, monturas de gafas o aislamientos electrónicos (PlasticsEurope, 2019, pág. 22).

2.2 La Problemática de los Materiales Plásticos

Como punto de partida, hay que hacer una definición de que se considera una sustancia plástica, según la Society of the Plastic Industry es: “cualquiera de los materiales pertenecientes a un extenso y variado grupo que consta en su totalidad o parcialmente de combinaciones de carbono con oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y otros elementos orgánicos o inorgánicos que, aun que son sólidos en su estado final, en ciertas etapas de su fabricación existen como líquidos y, por lo tanto, presentan la capacidad de ser conformados en diversas formas, generalmente por aplicación, ya sea por separado o en combinación, de presión y calor”. De este modo, una materia plástica sería una sustancia formada por polímeros, entre otros posibles componentes y, por ejemplo, una resina que es una sustancia tipo gomoso semisólida no sería un plástico hasta que pasara a estado sólido con su forma final tras su transformación (Richardson y Lokensgard, 2003, pág. 13).

Los materiales plásticos han sido ampliamente utilizados y su producción descontrolada. En consecuencia, se han consumido grandes cantidades de recursos naturales y su residuo, unido a su durabilidad y resistencia genera problemas medioambientales. Los productos plásticos están producidos por una gran cantidad de materias primas de materiales orgánicos como la celulosa o fuentes no renovables como son el carbón, gas natural y en gran medida del petróleo y sus derivados (PlasticsEurope, 2019, págs. 8-15).

El petróleo es un bien cada vez más escaso y es la principal materia prima de la producción de polímeros. Su demanda y aplicaciones repercute en la economía global y en su precio, que ha pasado de valer 1 dólar el barril en 1969 a los 70 dólares en 2007. Además de este factor de incremento de precio con el tiempo, el petróleo no otorga estabilidad de mercado porque su precio fluctúa aleatoriamente por factores geopolíticos. En el año 2008 se consumían 12.000 millones de litros de crudo al día y como es consecuente, al ser una explotación de yacimientos fósiles es un bien limitado, estimándose que se reducen las reservas de petróleo mundiales al ritmo de 2-3% por año o 2,6Mb/año, lo que a largo plazo conllevará problemas de suministro (Hormaeche, Perez y Sáez, 2008).

Dentro de la producción de plásticos en España, el embalaje supone económicamente el 42% de la cuota de mercado del sector con 2.640 millones de euros en 2009, siendo un 23% del plástico usado en productos lácteos y un 15% otros desechables como envases de bebidas carbonatadas. Otros sectores de alto consumo de plásticos son la construcción, que en 2008 supuso un consumo aparente de 1.038,8 millones de euros y la automoción donde el porcentaje en peso de los modelos alcanzaban en 2009 un 16% del peso del vehículo. Se consumieron aproximadamente en España en 2009 4.1 millones de toneladas de plásticos estándar (CEP, 2009, págs. 66, 70, 72, 85).

Todo el volumen de producción de plásticos tiene como consecuencia que, tras su consumo directo o indirecto, al estar presente en otros productos de consumo, genera material desechado y la problemática de qué hacer con él. Históricamente la solución a los residuos ha sido eliminarlos mediante la incineración o el afinamiento del residuo en un vertedero. La incineración tiene como ventajas que evita la clasificación de materiales al solo usar los sólidos y que genera energía pudiendo suministrarla o venderla a la red eléctrica. Como inconvenientes los contaminantes que genera la combustión, como es el CO₂ gas de efecto invernadero, la ceniza y las emisiones de la combustión incompleta como son las dioxinas que pueden dañar el medio ambiente y el entorno natural o la salud animal y humana (Richardson y Lokensgard, 2003, págs. 33-34).

En la Tabla 1 se puede comprobar como para el sector de los envases en España. En 2016 la gestión del residuo plástico distó mucho del resto de tipos de materiales usados con tan solo un 45%, comparativamente con el vidrio que genera un orden similar de residuos y se recicla el 71%, siendo a su vez el plástico el material que más se incinera para valorización y obtención de energía.

Tabla 1 Memoria anual de generación y gestión de residuos de envases 2016 (INE, 2019).

GENERACIÓN Y GESTIÓN DE RESIDUOS DE ENVASES EN ESPAÑA 2016 (toneladas)

MATERIAL	Residuos de envases generados	Valorizadas o incineradas en instalaciones de incineración de residuos con recuperación de energía por						Total valorización	% reciclado	% valorización
		Reciclado de materiales	Otras formas de reciclado	Total Reciclado	Recuperación de energía	Otras formas de valorización	Incineración ¹			
VIDRIO	1.465.422	973.846	78.355	1.052.201	0	39.158	0	1.091.359	71,80	74,47
PLÁSTICO	1.526.347	693.935	0	693.935	20.200	0	229.640	943.775	45,46	61,83
TOTAL PAPEL Y CARTÓN	3.544.000	2.824.000	0	2.824.000	0	0	145.926	2.969.926	79,68	83,80
METALES	379.349	313.409	0	313.409	0	0	0	313.409	82,62	82,62
MADERA	301.378	202.288	0	202.288	24.277	0	9.355	235.920	67,12	78,28
OTROS	14.157	0	0	0	0	0	555	555	0,00	3,92
TOTAL	7.230.654	5.007.478	78.355	5.085.833	44.477	39.158	385.476	5.554.943	70,34	76,82

Fuente: Elaboración propia a partir de la información proporcionada por los Sistemas Integrados de Gestión de residuos de envases y por las Entidades de Materiales.

¹ Incineración en instalaciones de incineración de residuos con recuperación de energía

Uno de los problemas ecológicos más importantes que está planteando la problemática del residuo de los plásticos y que está causando más concienciación social, es el vertido final de los mismos a los océanos marinos, siendo especialmente en los países en desarrollo, con peores sistemas de saneamiento y reciclaje, donde el problema de la polución plástica cobra una especial trascendencia. En la Figura 1 se observa que el 80% de los vertidos de plásticos son de origen terrestre suponiendo 8 millones de toneladas al año y los campos de actividad humana que generan residuos como la pesca o agricultura. El plástico ya sea en forma de macroplástico o microplástico viaja a lo largo de los océanos interactuando con la fauna presente en los mares, afectando a hábitats enteros y finalmente a la salud humana (Rojo y Montoto, 2017, págs. 4, 6, 10-13).

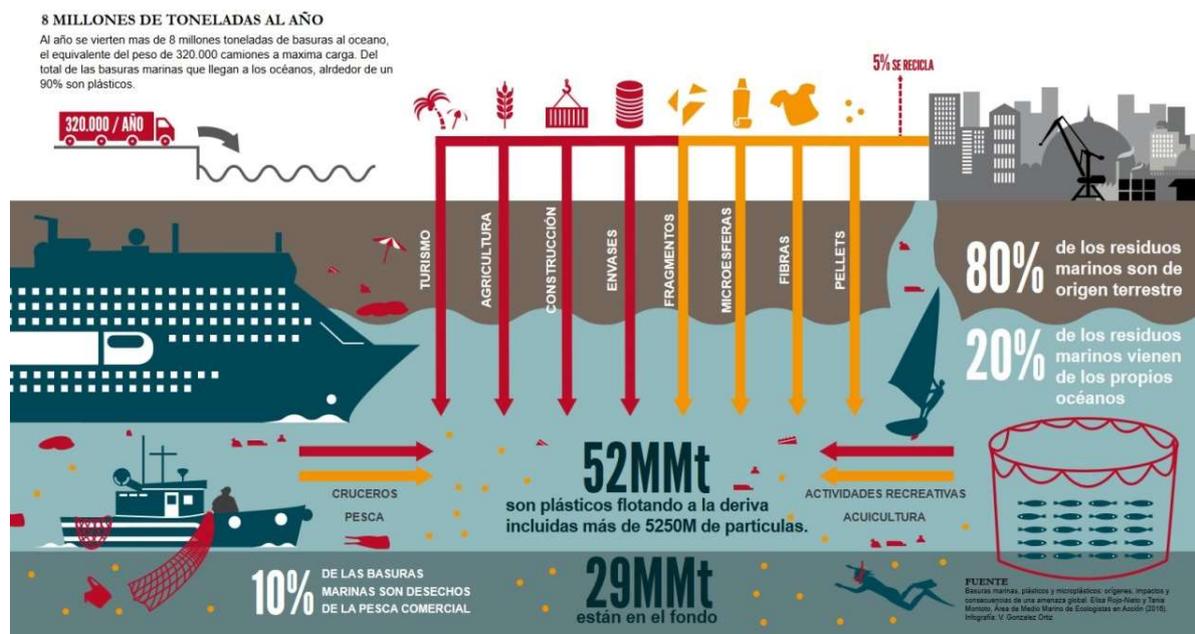


Figura 1. Residuos plásticos en el mar (Rojo y Montoto, 2017 pág. 11)

Por un lado, los macroplásticos afectan físicamente generando enmarañamientos y atrapamientos provocando asfixia, malformaciones o incapacidades a la fauna marina. Los macroplásticos también afectan a la flora marina al provocar sofocación del fondo, al bloquear la luz solar que requiere la vegetación marina (Rojo y Montoto, 2017, págs. 21-27).

Los microplásticos (tamaño inferior a los 5 mm) por otro lado presentan como principal riesgo su ingesta por todo tipo de animales marinos. Desde plancton a peces, aves, tortugas o crustáceos, generando obstrucciones de vías de ingestión o sensación de saciedad. También aparece el fenómeno de traslación, por el que el microplástico pasa de un tejido a otro o del flujo sanguíneo a un órgano del animal. El problema de la ingesta directa de microplásticos genera la transferencia en la cadena trófica mediante el cual, la ingesta de microorganismos (zooplancton) o pequeños animales por animales de mayor tamaño contamina a estos últimos (Rojo y Montoto, 2017, págs. 29-30).

2.3 Tendencia hacia el uso de Materias Plásticas Amigables con el Medio Ambiente

La concienciación social que ha ido generando el problema de los residuos plásticos ha llevado a que esté cada vez más presente en la vida cotidiana, en la política y a nivel empresarial.

El concepto de economía circular (EC) va más allá del de reciclaje, pues compete a todas las escalas sociales posibles tal como ilustra la Figura 2, abarcando desde el uso respetuoso e individual, al uso y reutilización social e industrial, y finalmente el reciclaje. Se puede decir que el objetivo de esta tendencia es el residuo cero, donde los materiales deben reusarse cíclicamente y dando importancia vital a los biodegradables (que se pueden deteriorar por bacterias u hongos) y a su vez, con especial interés sobre todo hacia los biomateriales (producidos con fuentes biológicas renovables) (Yáñez y Rodríguez, 2017).

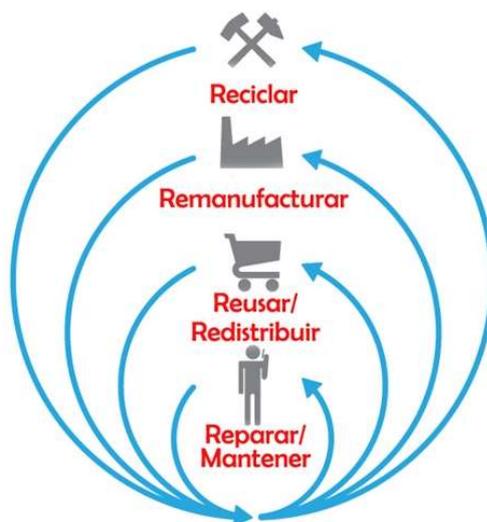


Figura 2. Esquema conceptual de la EC (Yáñez y Rodríguez, 2017).

Toda esta presión social y política en aras de preservar el medio ambiente ha llevado al auge de los bioplásticos como solución a la gestión de residuos, frenar o solventar la dependencia de combustibles fósiles y contribuir a mejorar la imagen que se tiene de los productos plásticos.

De este modo y siguiendo la meta de la economía circular, se está planteando incluso el plástico como solución en múltiples disciplinas al usar residuos biológicos como materia prima para obtener bioplásticos. Así pues, se pueden encontrar aplicaciones que aprovechan los desechos agroalimentarios ricos en azúcares, para producir biopolímeros biodegradables que a su vez sirvan como envoltorios de productos alimentarios (FEDERACION DE COOPERATIVAS AGRARIAS DE MURCIA, 2016). Otro ejemplo de los bioplásticos como solución se puede encontrar en aprovechar caudales de residuos de refinerías ricos en pentosa y lignina, para obtener bioplásticos capaces de servir como envoltorios alimentarios o bien como recubrimiento adhesivo (DANMARKS TEKNISKE UNIVERSITET, 2017).

El factor de la biodegradabilidad de los plásticos es también esencial, pues no solo es problemático su residuo físico, sino que también lo son las interacciones de este con el entorno como absorber tóxicos y acumularlos, o como el hecho de emitir componentes tóxicos que pueda tener en su composición al degradarse. Además de buscar bioplásticos que eviten el uso de combustibles fósiles y que sean reciclables, el hecho de que los plásticos sean biodegradables o compostables en parajes terrestres o marinos es la única solución viable a la problemática que generan los plásticos derivados del petróleo (ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITA DI BOLOGNA, 2015).

2.4 El Aceite de soja

Este trabajo académico usa como punto de partida y materia prima el Aceite de Soja (AS), como sustancia de partida para la producción de un poliol de aceite de soja (PAS), y su posterior utilización en la producción de poliuretanos para diversas aplicaciones, por lo que es necesario contextualizarlo brevemente.

El AS como grasa vegetal ha formado parte desde la antigüedad en la alimentación humana. Hace 5000 años los chinos ya lo usaban para producir lubricantes, aceites de lámparas y cosméticos. Hoy día se usa para producir adhesivos, tintas o plásticos (Mohanty, Misra y Drzal, 2005, págs. 700-701).

El AS es líquido a temperatura ambiente. Se compone principalmente por los siguientes ácidos grasos: palmítico (16 carbonos: 0 insaturaciones), esteárico (C18:0), oleico (C18:1) linoleico (C18:2), linolénico (C18:3), representados esquemáticamente en la Figura 4 (Knowlton, 2001, págs. 2, 4).

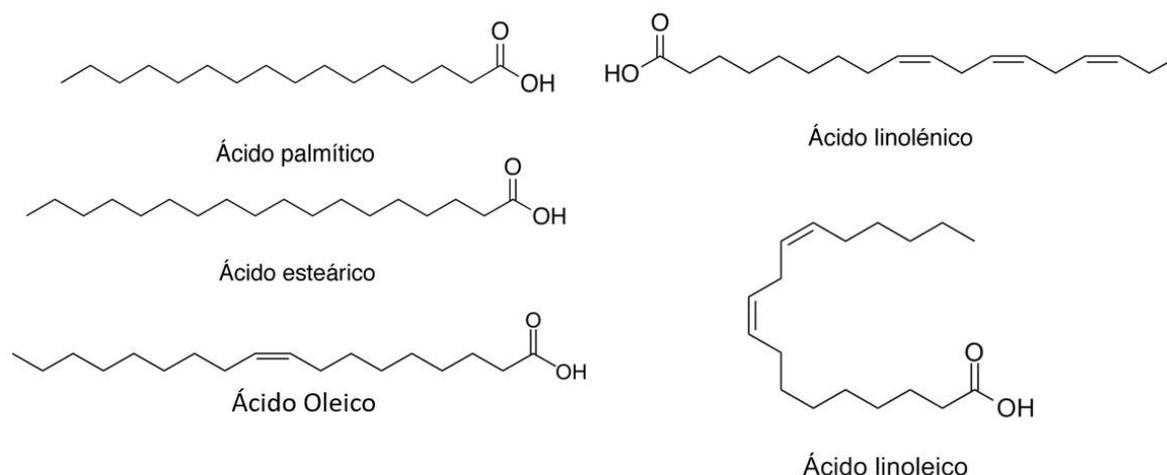


Figura 4. Esquema de los ácidos grasos presentes en el AS (UNIIQUIM, 2015).

A nivel mundial la producción del AS ha ido ganando cada vez mayor importancia siendo los países de mayor cuota de mercado EE. UU. (10,95 Millones de Toneladas) con un 19% de cuota de mercado y Brasil (8,83 MT) con 16%, mientras que la Unión Europea apenas produjo el 5% (2,99 MT). En cuanto a su consumo, todos los países productores tienen una alta demanda interna y poca tasa de exportación al ser de gran valor en lo que respecta a la alimentación humana como puede ser el caso de EE. UU. donde se estima que el 65% de los aceites consumidos son con este fin. A este factor hay que añadirle la creciente demanda del AS a nivel industrial para transformarlo en otros productos de interés, como puede ser en Europa, donde su segundo uso es industrial o en EE. UU. que destinó en el periodo 2018-2020 un consumo de 3,6 MT de AS para uso industrial. En el periodo de 2018 a 2019 se registraron unos incrementos productivos de AS desde el 1-2% en los casos brasileño y de EE. UU., hasta el 4% de Europa o el 11% de Argentina (Sigaudó, 2019).

Una de las facetas más interesantes y que está en auge con respecto al uso del AS, es la de usarlo como alternativa renovable, sostenible y ecológica frente al empleo de otras fuentes no renovables de recursos naturales en la producción de polímeros. La opción de obtener polímeros de base biológica, que se degraden en el tiempo sin dañar al medio y que sean sostenibles es muy interesante. Esto se puede conseguir con la ayuda de polímeros basados en cultivos de plantas, para dar productos ecoeficientes, en una química e industria verdes. Como se muestra en la Figura 5, en el ciclo ideal de biodegradabilidad de un polímero destacan las etapas de usar como base una fuente de origen natural y un residuo que se degrade al ser asimilable biológicamente (Mohanty et al, pág. 11).

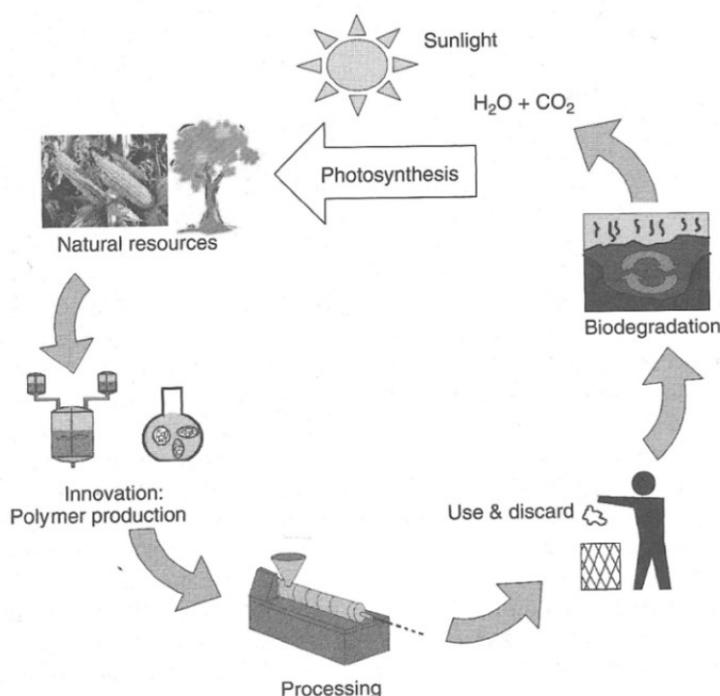


Figura 5- Ciclo de biodegradabilidad de un biopolímero (Mohanty et al, 2005, pág. 11).

El sector de los biopolímeros a base de aceites de plantas ha crecido considerablemente, siendo un 5% en 2004 de la producción de polímeros, estimándose que para el 2030 será de un 25%, se prevé que dos terceras partes de la industria química global pueden basarse en fuentes renovables. Grandes compañías americanas como Monsanto han invertido grandes cantidades de dinero en investigación de los llamados compuestos verdes como el ácido poliláctico a partir de maíz, adhesivo de soja, ésteres de celulosa o polímeros termoplásticos (Mohanty et al, pág. 3).

Además del factor ecológico de producir polímeros a base de AS, también hay que tener en cuenta el factor económico con respecto a los polímeros obtenidos a base de fuentes no renovables como el petróleo. Como se ha comentado previamente en este TFG el consumo de petróleo ha ido en alza y sus reservas se agotan con el tiempo, en cambio el AS es cultivable por lo que no tiene ese factor de escasez a largo plazo y como también se ha comentado su producción se incrementa anualmente.

El precio del AS es un factor de peso con respecto al petróleo como fuente de polímeros, pues el precio del petróleo se ha encarecido notablemente mientras el del AS que se ha mantenido casi igual pese a un leve aumento, sin la inestabilidad geopolítica del precio del petróleo. El precio del AS en abril de 1997 era de 388 dólares americanos por tonelada mientras que en octubre de 2020 era de 454,25 dólares americanos por tonelada (Barrientos y Soria, 2020).

Para obtener polímero de AS, la base de la producción es los triglicéridos que contiene y los dobles enlaces carbono de sus cadenas ramificadas. Se estima que una molécula media de triglicérido de AS contiene entre 4,5 y 5,1 dobles enlaces C=C disponibles para una polimerización (Mohanty et al, págs. 729-731).

2.5 Los Polioles

Habiendo realizado un estudio que evidencia los beneficios de los aceites naturales para la obtención de polímeros frente a el petróleo, se pretende transformar en este TFG el AS de base en componentes de mayor complejidad y valor como puede ser el polímero de fuente renovable. El AS es la sustancia de partida con la que se obtendrá el Poliol de Aceite de Soja (PAS) y este a su vez será la materia prima para obtener el polímero de poliuretano.

Un poliol es una sustancia de cadena carbonada como puede ser un hidrocarburo que presenta en su estructura grupos alcohol o hidroxilo (-OH). Los polioles tienen como propiedades en general una gran estabilidad térmica y química en medios alcalinos, así como una baja reactividad (Lefevre y Salome, 1996, pág. 2).

Los polioles pueden tener como origen productos del refinado del petróleo o fuentes naturales tales como grasas vegetales o animales. Históricamente los polioles se han obtenido mediante la polimerización por apertura de anillo de éteres cíclicos de refinados del petróleo, como pueden ser el óxido de etileno o de propileno, que reaccionan en presencia de un catalizador con un poliol como glicerol o sorbitol. En el caso de los polioles, cuyo origen son los aceites vegetales, su formación pasa por la adición de funcionalidad hidroxilo a los dobles enlaces de las insaturaciones de las cadenas de los ácidos grasos, realizada tradicionalmente mediante una epoxidación seguida de una posterior apertura de anillo del grupo epóxido (Lluch, Rolda, Galiá, Lligadas y Cádiz, 2010, págs. 1646–1653).

Como aplicaciones de polioles podemos encontrarlos en los edulcorantes como puede ser el jarabe de sorbitol, siendo poco calórico y poco productora de caries, se usa también en la pasta de dientes. La industria farmacéutica los emplea en antitusivos o antiácidos. También se usan en los chicles o en la industria de las colas. Los polioles no cristalizables, por ser humectantes se usan en cosméticos, cremas, espumas de afeitar o para la producción de papel y el tabaco. Incluso se encuentran en detergentes o la industria del metal. Pero una de las principales aplicaciones de los polioles será ser la base para producir poliuretanos (Lefevre y Salome, 1996, pág. 2).

Para el caso del AS, se puede obtener polioles manufacturando mediante el llamado aceite marrón de soja. Este se produce con un proceso de oxidación con aire. De este modo, se forma naturalmente grupos hidroxilo en la estructura de los ácidos grasos del aceite de semilla de soja. Posteriormente se transesterifica con glicerina para dar un poliéter poliol. Este método presenta la desventaja de que deja olores y colores indeseados. Además, aproximadamente el 16% de los ácidos grasos presentes en el AS están saturados, por lo que no son fácilmente susceptibles de hidroxilación (Lysenko et al, 2007, pág. 2).

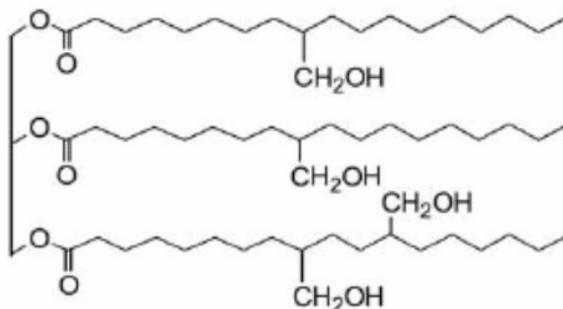


Figura 6. Polioliol obtenido a partir del AS

Uno de los métodos más extendidos para la obtención de polioliol a partir de AS es la epoxidación, seguida posteriormente de la apertura de anillo epoxi. Este proceso suele llevarse a cabo en dos etapas. La primera de ellas implica la epoxidación de los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados presentes en el aceite de semilla de soja, que constituyen más del 80% de la proporción de ácidos grasos presentes. Esta epoxidación tiene lugar mediante la incorporación de peróxido de hidrógeno o ácido per fórmico y ácido carboxílico, conducente a la formación de ácido peracético o per fórmico in situ. La segunda etapa corresponde a la apertura del anillo epoxi para la formación de grupos hidroxilo, que dote al polioliol de la funcionalidad hidroxilo necesaria. La reacción transcurre en un baño de aceite termostático y requiere de tiempos de reacción de entre 8 y 12 horas para un porcentaje de apertura del anillo epoxi de entre el 70 y el 95% en peso. Como resultado se obtiene el PAS, que como muestra la Figura 6, mantiene la estructura de triglicéridos de cadena carbonada del AS, pero incorpora grupos (-OH) a la cadena de triglicéridos (Nowak, Thomas y Patrick, 2004).

2.6 El Poliuretano

El PAS pretende ser la base para la obtención mediante el uso de una sustancia de origen natural, renovable y sostenible como es el AS, de materiales compuestos más complejos y de alto valor añadido por su aplicación industrial, como son los poliuretanos.

El poliuretano es uno de los polímeros de uso más extendido en las últimas décadas debido a su gran versatilidad. Si nos remitimos a sus orígenes, fue obtenido por primera vez en 1937 por Otto Bayer, sin embargo, no fue introducido comercialmente hasta 1957, ya que no existía maquinaria capaz de procesarlo. Se trata de un polímero extremadamente versátil que puede presentarse en diversas formas tales como espumas rígidas o flexibles, sólidos, adhesivos, elastómeros, etc. y cubre una amplia gama de aplicaciones como pueden ser automoción, construcción, aislante, tejidos y calzados, fabricación de pinturas y barnices, cerramientos, instalaciones industriales, etc (ISOPA, 2020).

Los poliuretanos son obtenidos al hacer reaccionar dos componentes: un diisocianato y un polioliol (Figura 7). Es decir, un alcohol polifuncional, y como resultado se produce la formación de un enlace uretano en la cadena principal (-NH-C(=O)-O) (ISOPA, 2020).

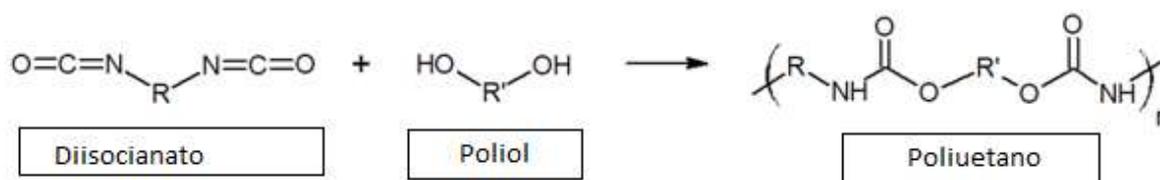


Figura 7. Reacción de síntesis de polioli con isocianato para producir Poliuretano (ISOPA, 2020).

Además del evidente beneficio en la obtención de poliuretanos biobasados, si se compara con las consecuencias asociadas al uso de polioles convencionales de origen petroquímico, el uso de polioles generados a partir de aceites vegetales se estima que reduce en un 36% las emisiones responsables del efecto invernadero, reduce en un 61% el uso de energías no renovables y su proceso de conversión implica por regla general, una reducción del consumo de energía de un 23%. Sin embargo, al ser comparados con los polioles derivados del petróleo, los polioles de origen vegetal presentan algunas desventajas, como es la presencia de grupos hidrófobos, además de una menor densidad (Casati y Munshi, 2013, pág. 2).

2.6.1 Aplicaciones del Poliuretano

Las posibles aplicaciones del poliuretano van a estar condicionadas por su estructura molecular, disposición y empaquetamiento de las cadenas carbonadas, tal como se comentó al hablar de los polímeros. En el caso del poliuretano, por tener una estructura con grupos uretano y grupos polioli, tendrá zonas más flexibles y otras más rígidas y empaquetadas por la propia naturaleza del diisocianato y del polioli (Figura 8). Del mismo modo para el caso del poliuretano obtenido con PAS, las propiedades que de por sí tenga intrínsecas el PAS serán transferidas al poliuretano final obtenido de fuentes renovables.

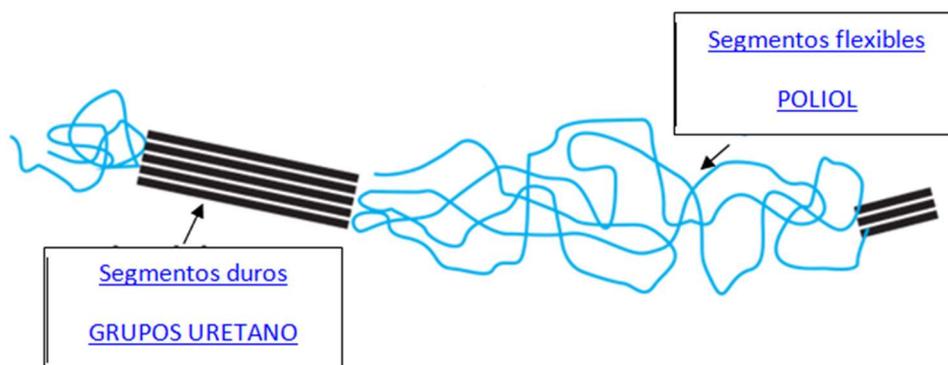


Figura 8. Esquema simplificado de estructura del polímero poliuretano.

- **En la construcción:**

El principal uso del poliuretano en la construcción es la de aislante en forma de espuma. Generalmente las fachadas de construcción se aíslan impregnando la fachada o pared de hormigón con espuma de poliuretano para proteger del fuego o de la climatología exterior al edificio, evitando el paso de calor o frío. Este también se aplica sobre mallas (Figura 9), una estructura cuadrículada en zigzag que le confiere una estructura propia de soporte al poliuretano, permitiendo que se agarre firmemente a la fachada y pueda ser recubierto una vez solidifique (Antelo, 2010, págs. 2-3).

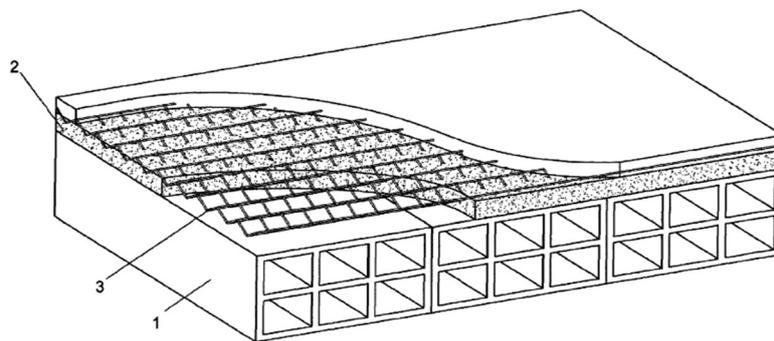


Figura 9. Esquema de aplicación de poliuretano en malla para aislante de construcción. PARTES: muro de ladrillo (1), espuma de poliuretano (2) y malla en zigzag cuadrículada (3) (Antelo, 2010, pág. 8).

Otra de las aplicaciones en la construcción es su uso en paneles o tablas para techados o techos inclinados. Estos techos tienen una base de cemento u hormigón sobre la que se colocan las celdas rellenas con poliuretano y gas inerte. Estas celdas suelen ser de baja densidad, haciendo la estructura menos costosa y más liviana (Brandt y Letts, 2014, pág. 1).

También en la construcción se usa en tuberías, donde el poliuretano en forma de espumas rígidas protege la unión de tuberías del estrés de vibraciones que puedan sufrir (Grieser, Huntemann, Halwe y Lindemann, 2014, pág. 1).

- **Vehículos:**

Debido a sus cualidades inflamables el poliuretano se ha usado en la fabricación de trenes junto a agentes retardantes para contener, aislar y evitar la propagación de la llama, permitiendo a los ocupantes salir en caso de incendio. Los agentes retardantes utilizados han sido el fósforo rojo y la melanina o sus derivados (Avar, Munzmay, Ruckes y Zappel, 2002, pág. 1).

Otro campo del sector transporte que requiere de mecanismos de absorción de impactos es el sector del automóvil. Además, el material que absorbe el impacto tiene que, en la medida de lo posible, recuperar su forma original. En este requerimiento de la industria de la automoción, el poliuretano mejorado es usado para la fabricación de parachoques (Nodelman, Steppan, Bushmire y Slack, 2003, págs. 2-3).

- **Embalaje:**

El embalaje es una aplicación poco común del poliuretano, pero que puede ser idónea para artículos delicados o frágiles como químicos, vidrios o componentes electrónicos como teléfonos móviles. Para este uso se emplean espumas semirrígidas (Figura 10) cuyas cualidades permiten mantener inmóvil el objeto a embalar, protegiéndolo a su vez de impactos por su capacidad de absorción de vibraciones (Misprieve, Tribelhorn y Waddington, 1996, pág. 1).



Figura 10. Panel de protección para embalaje hecho de poliuretano (Dibapur, 2017).

Para el caso concreto de los poliuretanos obtenidos con PAS, estos poseen cualidades que los hacen muy interesantes como aislantes. Además del factor ecológico y de sostenibilidad que lo caracterizan al no depender del petróleo, su aplicación en una superficie requiere un simple soplado, disolviendo el poliuretano en un disolvente a base de agua (Figura 11). De este modo se evitan químicos en el proceso y no se requiere el uso de CFCs (cloro flúor carbonos), dañinos para la capa de ozono. Un poliuretano de PAS es un material que se expande rápidamente, llegando a aumentar hasta 100 veces su tamaño, permitiendo rellenar la superficie aplicada y sus intersticios y huecos, para aislar térmicamente y evitar posibles filtraciones de agua o aire (Grupo Aismar, 2020).



Figura 11. Aplicación de espuma de poliuretano a base de AS en una pared (Grupo Aismar, 2020).

También se puede encontrar poliuretanos obtenidos a base de AS en la producción de colchones (figura 12), otorgando al colchón cualidades como reducir alérgenos al contacto directo como si puede ocurrir usando otros materiales sintéticos como el látex. También le otorga aislamiento ante la humedad y previene la aparición de moho alargando la vida del colchón. Por último, también cabe destacar que para su producción tampoco se requieren CFC (Canapi, 2011).



Figura 12. Colchones hechos con de espuma de poliuretano a base de AS (Canapi, 2011).

3 Técnica Experimental

3.1 Obtención de Polioliol de Aceite de Soja

En este trabajo se ha propuesto un método alternativo de producción de polioliol a partir de AS, que implica la epoxidación asistida por calentamiento dieléctrico. Esta técnica presenta ventajas considerables frente al método de obtención convencional: por una parte, se reduce la temperatura y el tiempo necesarios para la síntesis, el grado de conversión se ve incrementado y adicionalmente, no requiere el uso de catalizadores, por lo que se trata de un proceso limpio. No obstante, la aplicabilidad de esta técnica pasa por la presencia de un momento dipolar efectivo en los reactivos a reaccionar.

El polioliol que se ha usado experimentalmente en este TFG ha sido suministrado en el marco de una colaboración de mis tutoras con investigadores de la Universidad de Caxias do Sul de Brasil. A continuación, se describe brevemente el proceso de obtención llevado a cabo, pues es clave para entender y desarrollar el presente TFG. Partiendo de la base del AS Primor de Bunge Alimentos S.A. se han obtenido polioliol mediante el método de epoxidación por calentamiento dieléctrico. Posteriormente, aplicando el método de alcoholólisis asistida por microondas se ha obtenido el PAS. La epoxidación es un proceso que en el grado se ha desarrollado teóricamente en varias asignaturas y la alcoholólisis por microondas es un método de síntesis del que he obtenido conocimiento gracias a este TFG.

Tal como se refleja en la Figura 13, en la reacción de epoxidación como primera etapa se forma un peroxiacido al reaccionar el peróxido de hidrógeno con un ácido carboxílico insaturado. En el caso del AS se forma inicialmente el ácido paracético al reaccionar el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), que se añade gota a gota de 333K a 363K con el ácido acético (CH_3COOH). El ácido paracético pasa a estado aceitoso y reacciona espontáneamente con los dobles enlaces de los ácidos grasos del AS, formando el anillo epóxido y obteniendo AS epoxidado (ASE). En esta fase se mantiene la temperatura enfriando a 333K para evitar la apertura del anillo epóxido y formar reacciones secundarias. Por este mismo motivo se neutraliza la acidez del ASE que podría afectar al proceso de microondas posterior. A continuación, se añade solución acuosa de $Ca(OH)_2$ al 20% en peso. Este método es el más extendido por ser económico, fácil de separar de la fase acuosa y aplicable a escala industrial (Nowak et al, 2004).

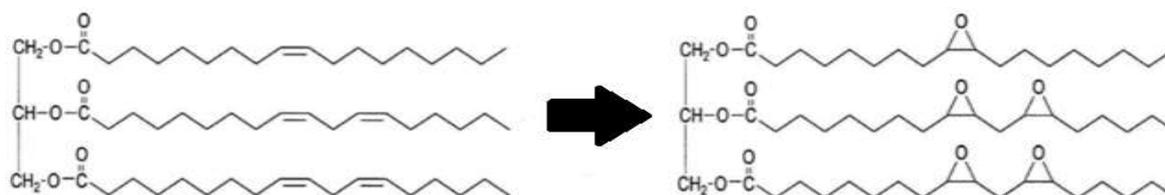


Figura 13. Reacción de epoxidación de AS (Boyacá y Veltrán, 2010, pág. 136).

Con ese fin se emplearon 350 g. de AS, 116,66 g. de peróxido de hidrógeno y 26,95 g. de ácido acético. Se añade todo en un matraz esférico de 1L de capacidad de tres cuellos, equipado con un termómetro, un agitador mecánico un embudo y una manta calefactora. La mezcla se agita a 500 rpm durante 4 horas a 333K, removiendo el agua sobrante mediante vacío (Goud, Anand y Narayan, 2006).

Tras realizar la epoxidación, se procede a la reacción de alcoholisis asistida por microondas, obteniendo finalmente el PAS. La radiación por microondas se basa en generar un campo eléctrico que interactúa con iones o moléculas dipolares generando en ellas rotación. Esta rotación a altas velocidades se origina por la oscilación del campo dieléctrico, causando agitación y rotación de especies, produciendo un aumento de la temperatura a altas velocidades (10°C en 1 segundo al aplicar un campo de un kilovatio) (Bogdal, 2006, págs. 3-4).

Una de las principales ventajas con respecto a métodos tradicionales de calentar para reaccionar es su selectividad y bajos tiempos de reacción (Figura 14). Pues los mecanismos de reacción y las cinéticas no varían, pero con las microondas se logra una subida de temperatura más rápida y homogénea, pues el calor se genera en el seno del fluido reactante. No se requiere homogeneizar el calor que se focaliza y suministra al recipiente por una zona (calentamiento conductivo), ni aportar mecanismos que distribuyan el calor. Este factor puede ser una desventaja si no se tiene en cuenta el posible sobrecalentamiento o descontrol de la temperatura (Bogdal, 2006, pág. 13).

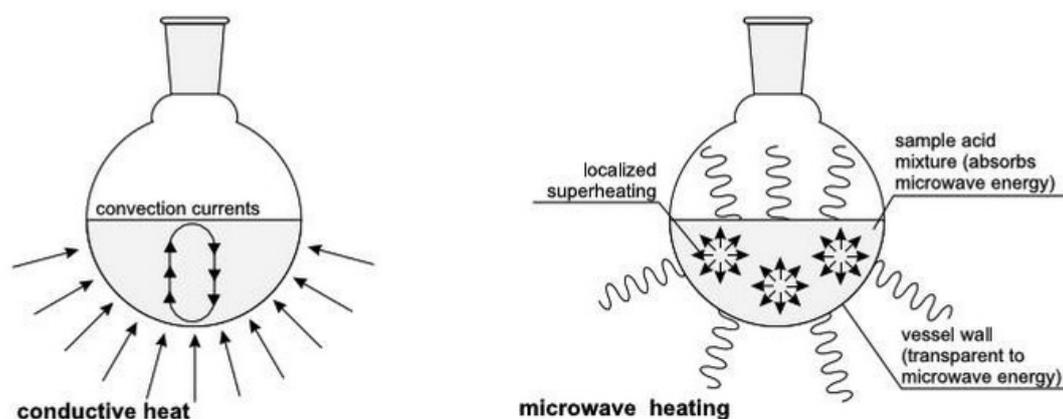


Figura 14. Calentamiento tradicional por conducción frente a calentamiento por microondas (Bogdal y Prociak, 2007, pág. 14).

Otro de los beneficios es que se puede obviar el uso de catalizadores que bajen la energía de activación, evitando el uso de un aditivo y también las consecuentes fases de separación para recuperar el catalizador, regeneración del catalizador, etc (Keglevich et al, 2014, págs. 1723-1728).

El equipo de microondas se basa en tres partes: un generador o fuente de microondas, una sección de transmisión de las microondas y una cavidad donde se aplican las microondas e interactúan con el material (Bogdal, 2006, pág. 23).

El reactor de microondas usado fue de 2,45 GHz de frecuencia y 750 W de potencia. Para obtener el polioli final se mezcla 175 g. de ASE con 2,73 g. de dietilenglicol, añadiéndolo a una célula cuadrada de cuarzo de 250 ml con una barra de agitación magnética. Para evitar el sobrecalentamiento se realiza una reacción de alcoholisis mediante ciclos de encendidos/apagados del magnetron o generador de microondas de 300 y 600 s. donde el magnetron este encendido 20, 40 y 50 s. y apagado 10, 5 y 1 segundos (Bogdal y Prociak, 2007, págs. 3-31).

3.2 Espectroscopia de Relajación Dieléctrica

Esta técnica es de especial interés porque permite el estudio de la dinámica molecular de polímeros o sistemas complejos permitiendo establecer correlaciones entre la estructura (escala microscópica) y propiedades de los materiales (escala macroscópica).

Se trata de una técnica para la caracterización térmica de materiales muy versátil permitiendo la caracterización de los materiales en un intervalo de frecuencias y temperaturas bastante superior al abarcado con otras técnicas similares. A través del análisis de la respuesta del material a un campo eléctrico aplicando diferentes frecuencias (ω), posibilita el estudio del comportamiento de los procesos dinámicos que se dan en la muestra posibilitando establecer el origen de los procesos producidos en función de la temperatura. A través del análisis de la dependencia con la temperatura y frecuencia de los procesos de relajación producidos, es posible establecer correlaciones entre la estructura y las propiedades. Este análisis es determinante para establecer la viabilidad del empleo de los materiales analizados para una aplicación práctica concreta. Puede permitir tanto establecer su aplicabilidad práctica, como proporcionar información sobre cuáles son los cambios estructurales necesarios para que se consigan los requerimientos técnicos para su aplicación práctica (Hernandez, Jimenez, Martín, Verdejo y López, 2013, pág. 306).

Esta técnica se basa en aplicar un campo eléctrico externo sobre una muestra, a diferentes frecuencias y temperaturas. La intensidad de corriente generada junto con el voltaje aplicado nos permite evaluar la respuesta dieléctrica del material en función de la frecuencia y la temperatura (Figura 15). Al aplicar un campo externo oscilante se reorientan los dipolos de las moléculas presentes en el medio, con unos tiempos de relajación relativamente altos respecto a otros fenómenos dieléctricos. En función de las frecuencias a las que se aplica el campo y la temperatura a la que se encuentra la muestra, de la respuesta del material al campo externo se obtienen espectros en los que pueden visualizarse diferentes tipos de procesos dieléctricos, algunos de carácter dipolar y otros de naturaleza conductiva, cada uno de ellos con tiempos de relajación diferentes (Hernandez et al, 2013, pág. 306).

En el caso de materiales poliméricos, se trata de materiales dieléctricos y al aplicar un campo externo la orientación de los dipolos cambia y se vuelve anisótropa, generando una respuesta para alcanzar el nuevo equilibrio. Esta respuesta se ve frenada por las interacciones moleculares del polímero que impide que los dipolos roten libres. De este modo, para tiempos altos (frecuencias bajas) y por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) aparece un proceso de relajación dieléctrica conocido como relajación- α , cuya caracterización permite entre otras cosas determinar el valor de la temperatura de transición vítrea del material, valor determinante entre otras cosas de las temperaturas requeridas para el procesado de los materiales de naturaleza polimérica. En algunas ocasiones la evaluación de este parámetro, T_g , presenta dificultades por el método convencional de calorimetría diferencial de barrido (DSC), debido a que se encuentra para algunos materiales íntimamente solapado con otros procesos, tales como la fusión, cambios de fases o cristalización fría. Es por esta razón por la que, tradicionalmente, la determinación de la temperatura de transición vítrea de los PAS se ha realizado a partir de medidas de análisis dinámomecánico de poliuretanos obtenidos a partir de esos polioles (Hernandez et al, 2013, pág. 207).

Por espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS) es posible la determinación directa de la temperatura de transición vítrea a través del análisis de la respuesta del material a la acción de un campo externo, en un amplio abanico de frecuencias y de temperaturas. Este análisis se puede llevar a cabo a través de la caracterización de la respuesta del material en función de diferentes constantes eléctricas: impedancias (Z), admitancias (Y), permitividad dieléctrica (ϵ), módulo dieléctrico (M), conductividad (σ). Dependiendo del análisis que se desea llevar a cabo, se empleará una constante eléctrica u otra.

Para la caracterización de la transición vítrea, la constante eléctrica más empleada para describir el fenómeno de relajación dieléctrica es la permitividad, $\epsilon(\omega)$ (Hernandez *et al*, 2013).

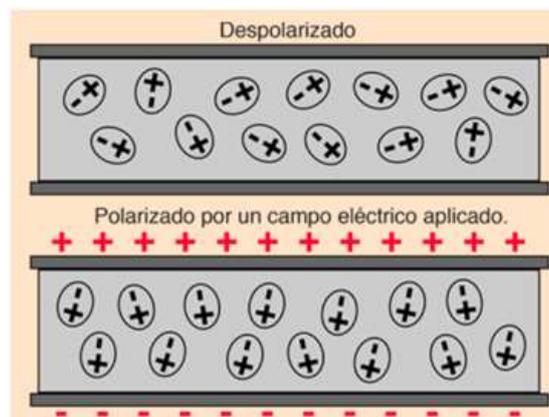


Figura 15. Polarización de un material dieléctrico por efecto de aplicación de un campo eléctrico (Nave y Olmo, 2000).

Dependiendo del material a estudiar la polaridad y la relajación molecular varían, de tal modo que si es un aislante se producirán una deformación de la distribución de cargas y si es conductor se reordena permitiendo la conductividad. Esta polaridad puede estar asociada a varios factores microscópicos. Por un lado, está la polarización electrónica que aparece a bajas frecuencias y es la alteración de las posiciones de los electrones atómicos, afectando a los enlaces atómicos y generando tensiones, siendo un componente de mayor peso en la polarización total. Por último, está la polarización orientacional de los dipolos en la dirección del campo eléctrico aplicado, que es la que tiene lugar por la existencia de dipolos en la estructura del material, teniendo un equilibrio a una temperatura y carga eléctrica determinadas. Los dipolos contenidos en la materia tienden a orientarse en la dirección del campo eléctrico aplicado. Cabe destacar que la respuesta del material a cada una de estas polarizaciones, tiene tiempos instantáneos en las iteraciones atómicas y más prolongados en las dipolares, que presentan una inercia tras retirar el campo eléctrico hasta que alcanzan de nuevo el equilibrio (Blythe, 1979, pág. 34).

Por lo general, el campo eléctrico se aplica sobre el material colocado sobre dos electrodos de cobre que tienen una fina capa superficial de oro, todo ello a una temperatura determinada (se miden isoterms). A partir de la intensidad de corriente generada al aplicar el campo eléctrico a una temperatura predeterminada, es posible expresar la respuesta del material en función de la variación con la frecuencia de diferentes variables eléctricas, todas ellas relacionadas entre sí. Así, por ejemplo, la Impedancia (Z) se evalúa como sigue (Kremer y Schönhals, 2003, pág. 245):

$$Z^* = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_A \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_A \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} = Z_A \cdot \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} \quad (1)$$

que puede ser expresada en el plano complejo (Euler) como sigue:

$$Z^* = Z_A \cdot e^{i \cdot \phi} \quad (2)$$

La impedancia a su vez está relacionada con la conductividad compleja (σ^*) a través de la siguiente relación:

$$\sigma^* = \frac{d}{A} \cdot \frac{1}{Z^*(\omega)} \quad (3)$$

donde d y A son espesor y área de la muestra respectivamente y $\omega (=2\pi f)$ es la frecuencia angular. La permitividad compleja, a su vez, está relacionada con la conductividad compleja a través de la siguiente expresión:

$$\sigma^*(\omega) = i \cdot \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon^*(\omega) \quad (4)$$

con

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \cdot \epsilon''(\omega) \quad (5)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, ϵ' es la permitividad (energía almacenada), también denominada como constante dieléctrica, y ϵ'' es el factor de pérdidas.

En el análisis llevado a cabo hemos estudiado la dependencia, con la frecuencia y con la temperatura, de la permitividad compleja, $\varepsilon^*(\omega)$. El análisis de la permitividad, $\varepsilon'(\omega)$, es clave, pues mide la capacidad de almacenamiento de energía del material al cargarse los grupos funcionales de la cadena principal y secundaria del material. Al aplicar un campo externo el sistema reacciona para encontrar la estabilidad nueva, acumulando energía en forma de orientación de los dipolos. De este modo, a mayor permitividad mayor almacenamiento de energía, siendo más aislante. Esta definición conlleva que este directamente relacionada la conductividad con la permitividad, pues a mayor permitividad menor conductividad, debido a que las cargas del campo eléctrico aplicado se mueven con mayor dificultad por el material (Kremer y Schönhals, 2003, págs. 245-246).

Al aumentar la frecuencia a la que se aplica el campo eléctrico menor es la permitividad, pues pese a que el campo eléctrico y la frecuencia cambian bruscamente el dipolo tarda en llegar a una nueva posición de equilibrio a esa nueva frecuencia (Kremer y Schönhals, 2003, págs. 245-246).

Así pues, la caída de permitividad al aumentar la frecuencia queda definida como:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty \quad (6)$$

donde ε_0 es la permitividad a tiempos largos (frecuencias cortas), y ε_∞ es la permitividad a frecuencias altas (tiempos cortos). Este parámetro está relacionado con el momento dipolar y con el número de entidades involucradas en el proceso de relajación analizado.

Por otra parte, el tiempo de relajación del proceso (τ) se define como:

$$\tau = \frac{1}{2} \cdot \pi \cdot f_{\max} \quad (7)$$

$$f = \frac{\omega}{2 \cdot \pi} \quad (8)$$

Entre los modelos empleados para la caracterización dieléctrica el más extensamente empleado, por contener al resto, es el modelo empírico de Havriliak-Negami (HN), en el que la dependencia de la permitividad compleja con la frecuencia viene expresada como (Havriliak y Negami, 1967, págs. 161-210):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1+(\omega \cdot \tau)^a)^b} \quad (9)$$

donde a y b ($0 \leq a, b \leq 1$) son los parámetros de forma del proceso de relajación estando relacionados con la simetría y distribución de la relajación, τ es el tiempo de relajación y $\Delta\varepsilon$ es la intensidad de la relajación definida anteriormente (Havriliak y Negami, 1967, págs. 161-210).

3.2.1 Equipo de Espectroscopia Dieléctrica



Figura 16. Equipo de espectrómetro dieléctrico de banda ancha (BDS) Novocontrol utilizado.

El equipo de BDS empleado en este TFG ha sido un espectrómetro dieléctrico Novocontrol 40 (Figura 16) basado en un analizador de impedancia Alfa, de un rango de frecuencias de 10^{-2} hasta 10^6 Hz con control automático de temperatura. Está compuesto por una unidad analizadora Alfa y unidades de testeo conectadas a ella. De este modo cada canal de input mide la amplitud del voltaje de la corriente alterna aplicada y la diferencia de fase sinusoidal entre las dos medidas a cada input como queda esquematizado en la Figura 17 (Vasilyeva, Lounev y Gusev, 2013, págs. 6-7).

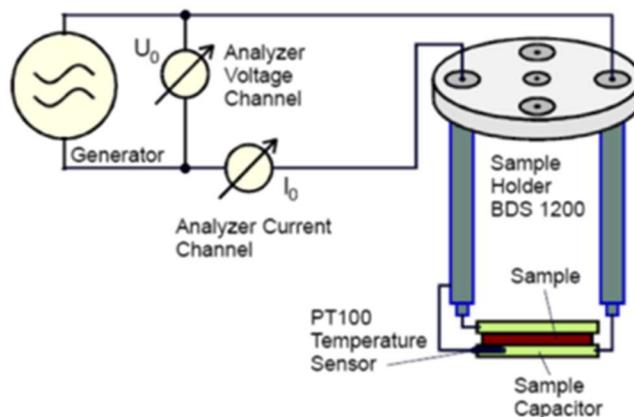


Figura 17. Circuito de las medidas de espectroscopia dieléctrica realizada (Vasilyeva et al, 2013).

La celda ZGS incluye dos electrodos paralelos (Figura 18), entre los que se coloca la muestra. Al aplicarle un voltaje a una determinada frecuencia, a la muestra colocada entre los electrodos, se genera una corriente eléctrica que es registrada. Con la intensidad de corriente generada al aplicar el campo se determinan las constantes eléctricas introducidas anteriormente. El equipo NOVOCONTROL dispone de dos terminales V1 y V2, un sensor de temperatura de la muestra PT100. Este equipo permite trabajar a temperaturas comprendidas en el intervalo de -160°C y 400°C , con unos rangos de frecuencia de $3\mu\text{Hz}$ a 20 MHz , impedancias de $0,01$ a $10^{14}\Omega$, factor de perdidas $\tan(\delta)$ de 10^{-5} a 10^4 y voltaje de $100\mu\text{V}$ a 3V (Vasilyeva et al, 2013, págs. 7-8, 13-14).

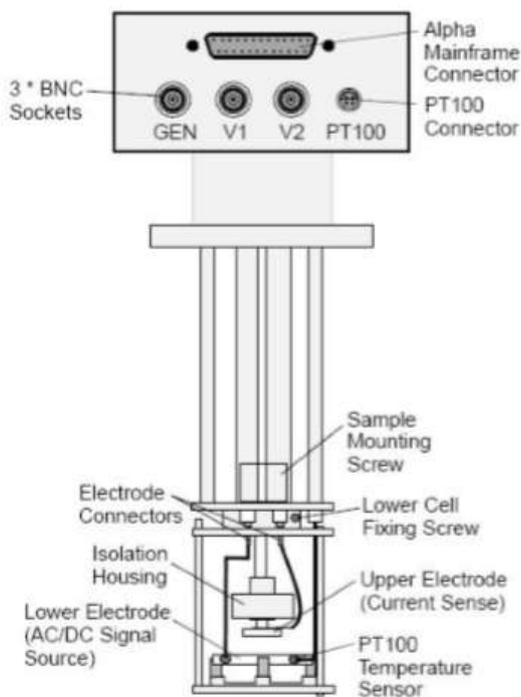


Figura 18. Figura esquema de una celda de muestras ZGS (Vasilyeva et al, 2013, pág. 13).

Para poder operar experimentalmente de forma correcta en el laboratorio, se realizó una limpieza de los electrodos para asegurar una correcta medición. En un primer lavado se limpió la superficie con dioxano, para eliminar posibles componentes orgánicos y limpiar posteriormente con agua destilada. Tras su secado, se usó limpiador de metales y posteriormente, para eliminar los restos del limpiador de metales se usó agua destilada. Finalmente se aplicó acetona para que la superficie se secase.

En nuestro caso las mediciones se realizaron utilizando una celda de líquidos, en concreto se empleó una celda cilíndrica de tres electrodos BDS 1307 de Novocontrol (Figura 19). Esta celda elimina los errores provocados por la expansión térmica de los líquidos medidos, evita fugas de líquido y la evaporación. Además, aumenta la precisión de las mediciones por reducir los campos de flecos al usar un electrodo protector (Vasilyeva et al, 2013, págs. 23-24).

El espesor de la muestra se midió mediante un espesímetro de precisión, midiendo la diferencia de espesor de los electrodos sin la muestra y con la muestra, obteniendo un espesor de muestra de 5mm. Los diámetros interior y exterior de los electrodos son 20 y 26.5mm respectivamente.

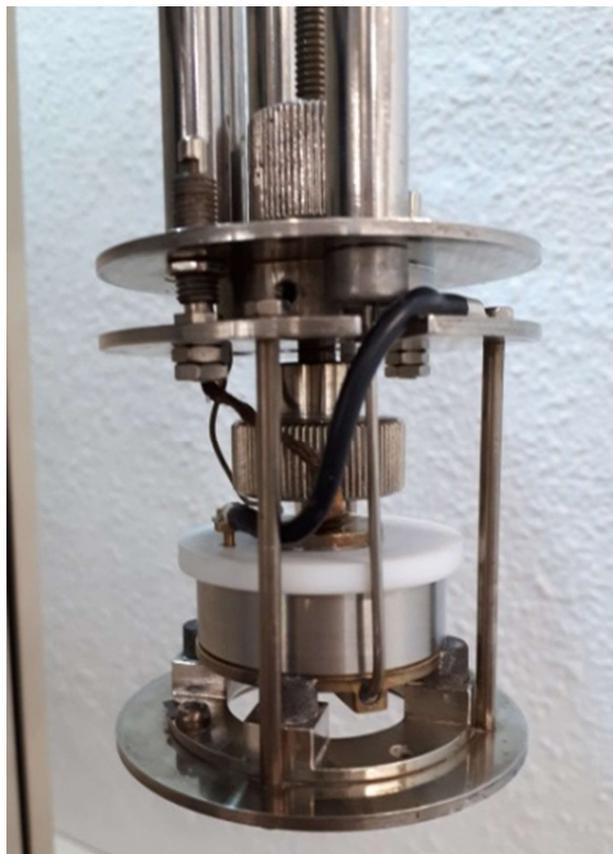


Figura 19. Fotografía del equipo experimental, Celda BDS 1307 para líquidos.

En el proceso experimental se elevó la temperatura de 143K a 313K en intervalos de 5K, obteniendo barridos de isotermas de frecuencia con una estabilidad de $\pm 0.3\text{K}$ usando flujo de nitrógeno para estabilizar la temperatura. El controlador automático de temperatura Quatro Cryostat consta de 5 sensores de control de temperatura: la de la muestra, la temperatura del gas, la del nitrógeno líquido en la bombona, la de la presión en la bombona y la presión de aislamiento de vacío. Estas señales se usan como entrada de datos en el calentador de gas. Otro controlador independiente actúa sobre el calentador de la bombona en función de la presión de esta. Todo esto permite que se automatice y autorregule el sistema (Vasilyeva et al, 2013, pág. 47).

4 Resultados y Discusión

En las figuras 20 y 21 se representa mediante el uso de diagramas 3D la dependencia con la temperatura y con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad compleja, respectivamente.

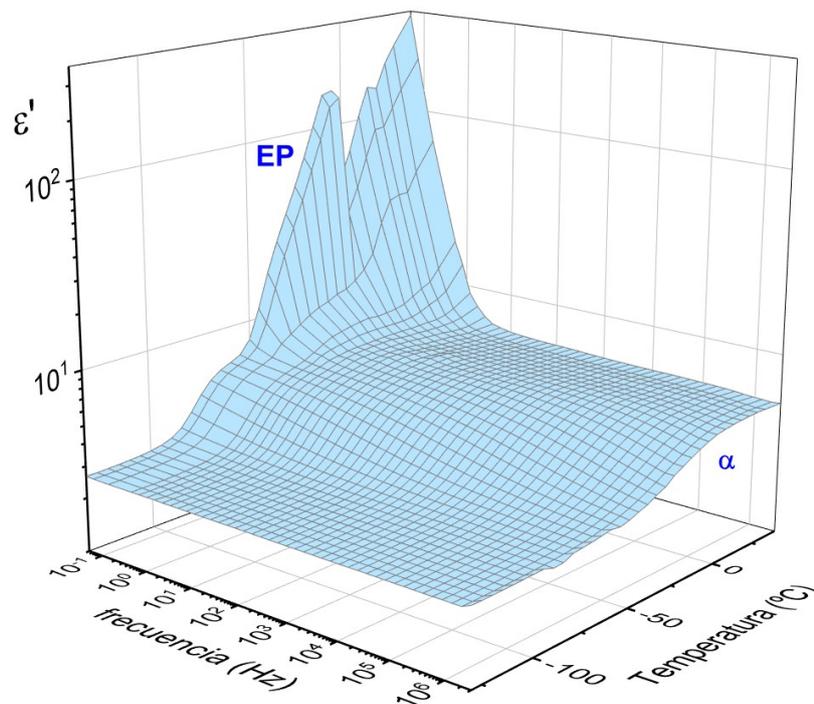


Figura 20. Dependencia con la temperatura y frecuencia de la parte real de la permitividad compleja, ϵ' .

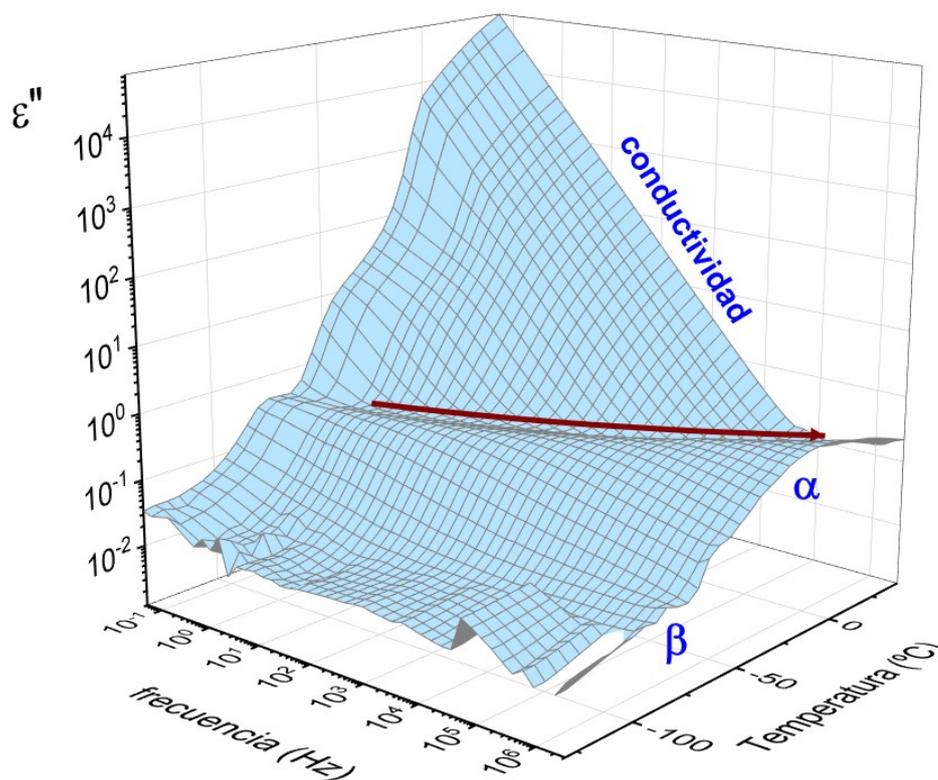


Figura 21. Dependencia con la temperatura y frecuencia de la parte imaginaria de la permitividad compleja, ϵ'' .

En estas figuras se visualizan la presencia de varios procesos, algunos de ellos asociados a procesos conductivos y otros a procesos dipolares. En ambas representaciones queda evidenciado que los procesos conductivos, cualquiera que sea su naturaleza son especialmente dominantes a altas temperaturas y bajas frecuencias.

En la Figura 20 se representa la dependencia con la frecuencia y temperatura de la parte real de la permitividad compleja. Se observa a altas frecuencias un escalón, en los valores de la permitividad, asociado con la presencia de un proceso dipolar, etiquetado en la figura como la relajación α . Este proceso está relacionado con la temperatura de transición vítrea de la muestra. Por otra parte, se observa como al aumentar la temperatura, especialmente cuando la frecuencia es baja, la permitividad aumenta en varios ordenes de magnitud. Este aumento está asociado con la presencia de procesos conductivos de carácter interfacial asociados con la conductividad a través de la interfase entre los electrodos y la muestra. Este proceso interfacial en la literatura es referenciado como polarización de electrodos (EP) (Samet, Levchenko, Boiteux, y Seytre, 2015).

En la Figura 21 se representa la dependencia con la frecuencia y temperatura de la parte imaginaria de la permitividad. En la Figura 21 se observa la presencia de un proceso dipolar asociado con la transición vítrea (relajación α), especialmente bien definido a altas temperaturas y frecuencias. Adicionalmente, es posible visualizar una segunda relajación dipolar de bastante menor intensidad, denominada relajación β , que aparece muy poco definida en nuestro espectro. De la misma manera en la Figura 21 es posible visualizar la presencia de procesos conductivos que en el espectro son especialmente dominantes a altas temperaturas y bajas frecuencias.

En orden a mejorar la visualización de los procesos descritos en los párrafos anteriores, en las figuras 22 y 23 se han representado las proyecciones de las superficies de las figuras 20 y 21 en los planos permitividad (ϵ' , ϵ'')-frecuencia y permitividad (ϵ' , ϵ'')-temperatura, respectivamente. En estas figuras se han omitido algunas isotermas e isócronas, respectivamente, con la finalidad de simplificar el gráfico para una visualización más simple.

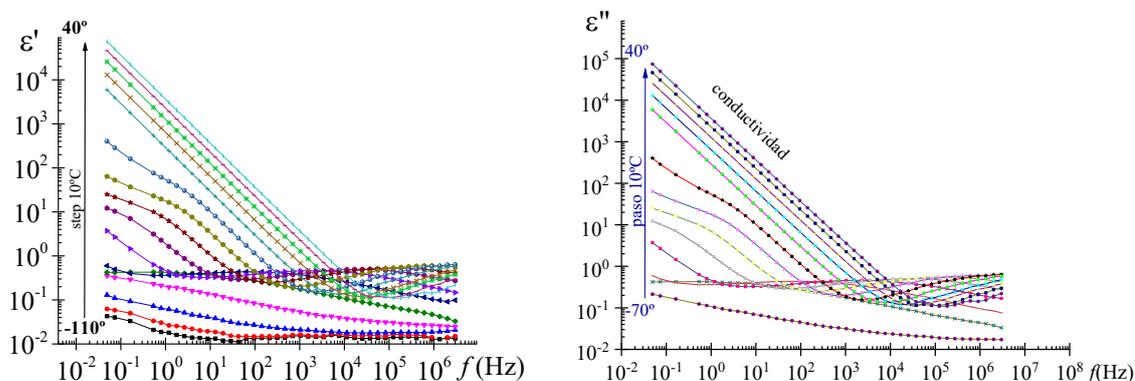


Figura 22. Dependencia con la frecuencia de la permitividad y pérdidas dieléctricas para varias temperaturas entre -110°C y 40°C .

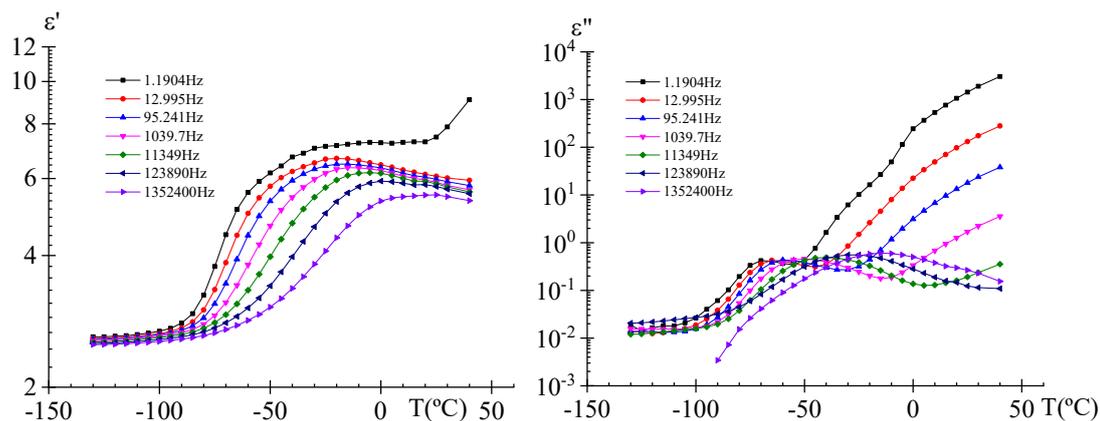


Figura 23. Dependencia con la temperatura de la permitividad y pérdidas dieléctricas para varias frecuencias (véase leyenda).

En el caso de ϵ' y ϵ'' frente a la frecuencia para varias temperaturas, se tiene que conforme aumenta la frecuencia se reduce la ϵ^* en sus dos componentes (Figura 22). Así pues, a bajas frecuencias los dipolos se reorientan con facilidad hacia la dirección del campo impuesto, mientras que en altas frecuencias los dipolos encuentran dificultad en orientarse con el campo aplicado. Esta dependencia de la permitividad con la frecuencia ya ha sido descrita en este TFG cuando se introdujo la ecuación de HN (ecuación 8), y está asociada con el retraso de la reacción del dipolo al cambio de frecuencia, pues estos tardan en reaccionar a la nueva configuración. Este comportamiento también se debe a que un aumento de la frecuencia conlleva una mayor dificultad de las moléculas a reorientarse debido a la viscosidad del medio, lo que se traduce en un descenso de las constantes dieléctricas (Pace, Westphal y Goldblith, 1968, págs. 34).

En la Figura 22, se puede observar en la zona de relajación α como la permitividad cae hasta alcanzar una zona de pseudoplateau, a partir del cual la curva es descendiente de nuevo conforme aumenta la frecuencia. El comportamiento de ϵ' y ϵ'' a bajas frecuencias y altas temperaturas es más lineal debido a que dominan los efectos de EP y conductividad respectivamente.

En la Figura 23 se muestra la dependencia de la ϵ' y ϵ'' con la temperatura para varias frecuencias. Por un lado, a bajas temperaturas (por debajo de $-100^{\circ}\text{C}/-90^{\circ}\text{C}$) la reacción del material al campo aplicado es muy lenta y en consecuencia la orientación dipolar pequeña, de este modo se obtienen valores reducidos de ϵ' . Esta zona coincide con el estado menos fluido del material y más "rígido" lo que impide el movimiento de las moléculas y que acumulen energía en forma de orientación dipolar. Los valores de ϵ'' también son reducidos debido a que no ha habido pérdida de energía al aplicar el campo, al haber poca reacción por parte del sistema al aplicar el campo eléctrico.

Al aumentar la temperatura (aproximadamente entre -90 y -25°C dependiendo de la frecuencia) se reduce la viscosidad del material y la reorientación dipolar es posible a mayor velocidad, haciendo que las moléculas acumulen más energía en forma de orientación dipolar y haya más pérdidas de energía en el proceso, incrementando rápidamente ϵ' y ϵ'' hasta el punto de relajación térmica (T_g), donde decaen ambos valores debido a reajustes conformacionales de las moléculas (relajación α). Es decir, la energía acumulada por las moléculas en forma de orientación dipolar (ϵ') se consume para romper interacciones moleculares, del mismo modo el calor disipado al aplicar el campo eléctrico (por pérdidas dieléctricas ϵ'') también se consume.

La última zona de comportamiento del material y de las constantes dieléctricas es en un rango de temperaturas después de T_g (en la gráfica dependiendo de la frecuencia a partir de -50°C), donde para el caso de la ϵ'' (Figura 23 derecha) crece considerablemente (sobre todo a bajas frecuencias) aumentando en varios ordenes de magnitud. Este comportamiento se debe a que a altas temperaturas los procesos de conductividad iónica crecen considerablemente junto al efecto de la EP, donde se acumulan cargas en la interfase electrodos-muestra. Con lo que respecta a la ϵ' (Figura 23 izquierda), un incremento de temperatura comporta que la energía cinética del PAS crezca y en consecuencia se darán más movimientos aleatorios, que dificultarán la orientación dipolar impidiendo que acumulen energía las moléculas. En la Figura 23 izquierda la única excepción sería el rango más bajo de frecuencias (1.1904 Hz) donde se incrementa bruscamente ϵ' a altas temperaturas por el efecto EP.

La parte real y la parte imaginaria no son independientes, este hecho puede verse reflejado con claridad en la Figura 24, donde se ha representado la dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad para las temperaturas de -50°C y -30°C . En estas figuras se observa como el punto de inflexión en la dependencia de la permitividad dieléctrica coincide con la posición del máximo en la representación de las pérdidas dieléctricas. Para los dos casos en la dependencia del factor de pérdidas, se observa cómo hay una tendencia creciente hasta un punto de relajación α que tiene un máximo y un consecuente cambio de tendencia (forma convexa). A partir de la dependencia de la posición del máximo (frecuencia del máximo) con la temperatura, se puede evaluar la temperatura de transición vítrea, temperatura a la que el material pasa de estado rígido a uno plástico o fluido.

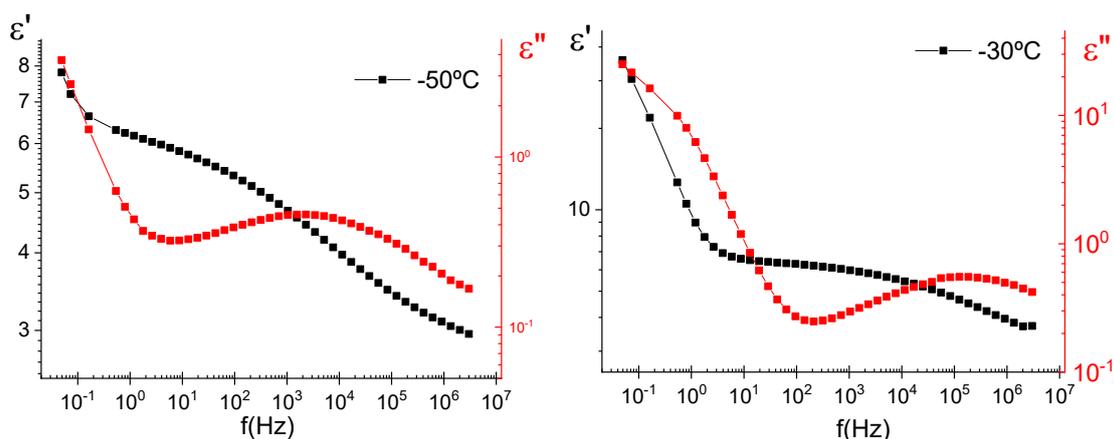


Figura 24. Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad compleja a las temperaturas de -50°C y -30°C .

Para el caso de la ϵ'' su dependencia con la temperatura se aprecia visualmente en la Figura 24, como a temperaturas mayores la relación α se desplaza a frecuencias mayores, reduciéndose al mismo tiempo su amplitud. Este comportamiento se debe a que, al aumentar la temperatura aumenta la energía cinética de las moléculas, lo que significa una mayor oscilación y movimientos vibratorios de las mismas y una menor orientación dipolar en consecuencia, lo que se traduce en menores valores de la constante dieléctrica.

Este TFG se ha centrado en la caracterización de la relajación α , ya que dicho proceso de relajación está asociado al fenómeno de transición vítrea. Este fenómeno no había podido ser caracterizado por DSC ni por análisis dinámico mecánico (DMA) debido a las características peculiares de esta muestra. Para llevar a cabo la caracterización de dicho proceso se van a emplear los resultados experimentales obtenidos en función de la frecuencia para cada una de las temperaturas en los que el proceso a caracterizar es visible. Como ya hemos indicado en la descripción de los espectros obtenidos, en la respuesta obtenida tras aplicar un campo eléctrico, tenemos procesos dipolares solapados con procesos conductivos, siendo estos últimos para algunas temperaturas los dominantes en el espectro dieléctrico obtenido. Por esta razón para la caracterización vamos a emplear la siguiente expresión:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon^*(\omega)_{dip} + \epsilon^*(\omega)_{cond} \quad (10)$$

donde la contribución dipolar puede ser expresada en términos del modelo de HN tal como se recoge en la sección anterior, y la contribución conductiva es expresada como:

$$\epsilon^*(\omega)_{cond} = j \cdot (\sigma / \epsilon_0 \cdot \omega)^s \quad (11)$$

donde ϵ_0 es la permitividad dieléctrica en el vacío ($\epsilon_0 = 8,8854 \text{ pF} \cdot \text{m}^{-1}$), σ la conductividad que se da por transporte de cargas y, "s" es un parámetro constante cercano a la unidad.

Para llevar a cabo la caracterización hemos ajustado los datos experimentales expresados en términos de las pérdidas dieléctricas para diferentes temperaturas, en la zona donde la relajación α del PAS es visible en los espectros experimentales.

Desarrollando la ecuación de HN y separando la parte real y la imaginaria se obtiene que la permitividad (ϵ) se puede subdividir como una parte que es la permitividad dieléctrica (ϵ') y otra que son las pérdidas dieléctricas (ϵ''):

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + r^{-b/2} \cdot (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \cdot \cos b\theta \quad (12)$$

$$\epsilon''(\omega) = r^{-b/2} \cdot (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \cdot \sin b\theta \quad (13)$$

con

$$r = \left[1 + (\omega \cdot \tau_0)^a \cdot \cos(a \cdot \pi/2) \right]^2 + \left[(\omega \cdot \tau_0)^a \cdot \sin(a \cdot \pi/2) \right]^2$$

$$\theta = \arctg \left[\frac{(\omega \cdot \tau_0)^a \cdot \sin(a \cdot \pi/2)}{1 + (\omega \cdot \tau_0)^a \cdot \cos(a \cdot \pi/2)} \right] \quad (14)$$

Los parámetros de ajuste (dipolares y conductivos) fueron obtenidos por regresión múltiple no lineal de varias isotermas, de la dependencia del factor de pérdidas con la frecuencia para las diferentes isotermas. En el proceso de ajuste se dejaron libres todos los parámetros de HN ($\Delta\epsilon$, a , b y τ) asociados con el proceso dipolar α y los parámetros asociados con el proceso conductivo (σ y s).

A modo de ejemplo en la Figura 25 se recoge la caracterización de ambos procesos para la isoterma de -40°C . En esta gráfica se ha representado en color rojo el ajuste realizado, representando las curvas de color azul y verde, respectivamente, el proceso dipolar y conductivo obtenido de la deconvolución llevada a cabo.

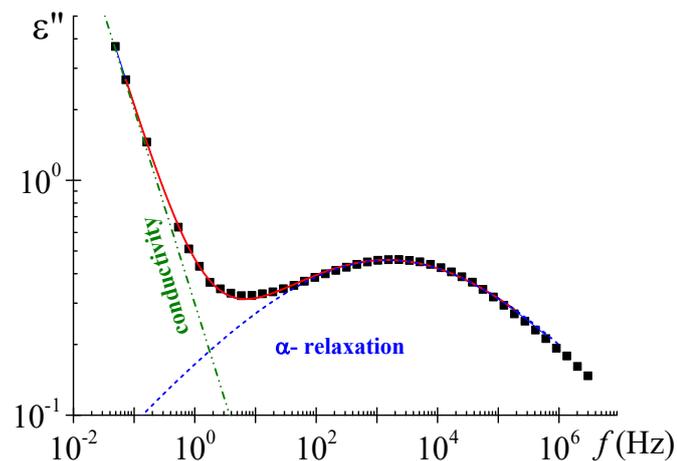


Figura 25. Deconvolución obtenida por ajuste de mínimos cuadrados para la isoterma de -50°C . La curva roja representa el ajuste, y las líneas azul y verde la contribución de los procesos dipolares y conductivos, respectivamente.

En la Tabla 2 se recogen el valor de los parámetros de HN y los parámetros conductivos obtenidos para las nueve isotermas analizadas. Como se observa en esta tabla para todas las isotermas analizadas, se obtuvo un parámetro de forma b igual a la unidad.

Tabla 2. Parámetros de la ecuación de Havriliak-Negami y conductivos del PAS para las isotermas analizadas.

T, K	$\Delta\varepsilon$	$f_{max}(Hz)$	a	b	$\sigma/e_0 (s^{-1})$	s
208	3.99±0.05	$10^{0.84} \pm 10^{0.27}$	0.26±0.01	1	0.05±0.01	0.87±0.01
213	3.98±0.03	$10^{1.71} \pm 10^{0.30}$	0.27±0.01	1	0.14±0.01	0.88±0.01
218	3.95±0.05	$10^{2.47} \pm 10^{0.43}$	0.29±0.02	1	0.49±0.02	0.86±0.02
223	3.94±0.05	$10^{3.19} \pm 10^{0.49}$	0.30±0.01	1	1.38±0.01	0.84±0.01
228	3.92±0.10	$10^{3.78} \pm 10^{0.71}$	0.31±0.02	1	3.67±0.05	0.85±0.01
233	3.91±0.21	$10^{4.32} \pm 10^{0.83}$	0.32±0.02	1	9.12±0.14	0.87±0.01
238	3.87±0.11	$10^{4.73} \pm 10^{0.85}$	0.33±0.02	1	19.70±0.24	0.88±0.01
243	3.87±0.11	$10^{5.12} \pm 10^{0.87}$	0.34±0.01	1	44.53±0.72	0.91±0.01
248	3.84±0.26	$10^{5.48} \pm 10^{0.98}$	0.35±0.02	1	89.87±1.81	0.93±0.01

Con objeto de realizar un análisis más visual de la dependencia de los parámetros obtenidos con la temperatura, a continuación, se representa la dependencia de estos, así como el error asociado a cada uno de ellos obtenido en el proceso de relajación múltiple no lineal realizado. Así, en la Figura 26 se muestra la dependencia de la intensidad de la relajación ($\Delta\varepsilon$, eje izquierdo) con la temperatura. De acuerdo con nuestros resultados se observa una reducción de la intensidad de la relajación al aumentar la temperatura. Esta tendencia es la habitualmente observada para la relajación α , para la mayoría de los polímeros. Esta tendencia se puede razonar debido que la molécula de PAS está formada por ácidos grasos y cadenas flexibles que tienen una estructura irregular y desordenada. Aumentar la temperatura interferirá en los dipolos permanentes que tiene el PAS (interacciones entre cadenas, enlaces débiles entre moléculas, etc.) permitiendo el libre movimiento de moléculas y cadenas y facilitando la relajación.

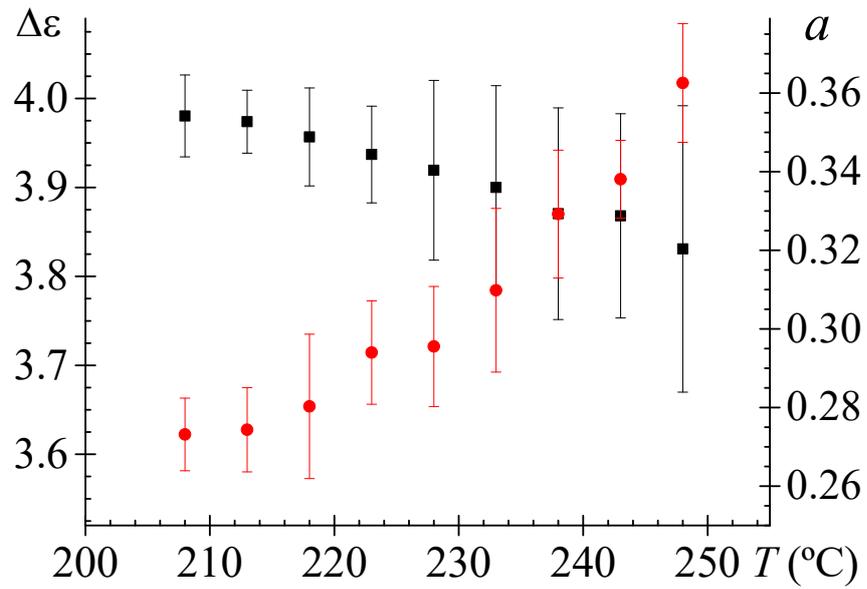


Figura 26. Dependencia con la temperatura de la intensidad de la relajación ($\Delta\varepsilon$, cuadros negros) y del parámetro de forma (a , círculos rojos). En esta gráfica incluyen las barras de error asociadas a cada uno de los parámetros obtenidos.

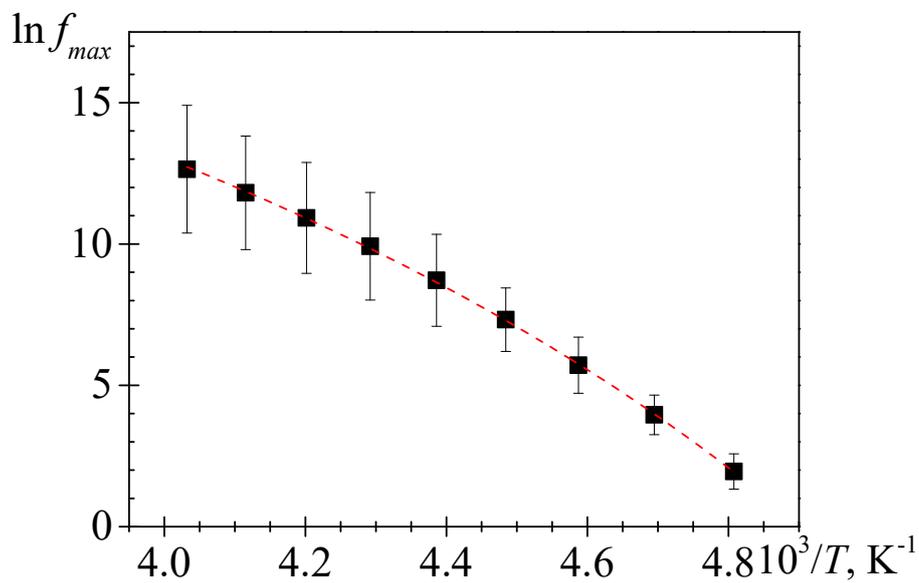


Figura 27. Dependencia de $\ln f_{max}$ con la inversa de la Temperatura (cuadrados negros) para la muestra de PAS. En el gráfico se muestran las barras de error para cada valor obtenido.

En la Figura 26, también se recoge la dependencia con la temperatura del parámetro de forma α , mostrándose como en el caso de $\Delta\varepsilon$, las barras de error asociadas al parámetro de ajuste obtenido por regresión múltiple lineal. El parámetro α está relacionado a los tiempos asociados a la relajación para una frecuencia dada y mide la amplitud del proceso, de tal modo que conforme más elevado sea el valor (máximo de 1), menos distribuido será el proceso de relajación caracterizado. Según esta definición conforme más cercano a 0 más ancha será la relajación. De acuerdo con los resultados obtenidos, tiene un valor para todas las isoterms analizadas inferior a 0.5, indicándonos estos bajos valores que el proceso es muy distribuido, es muy amplio. Los valores obtenidos se encuentran entre 0.26 y 0.35. Se puede apreciar como el parámetro de forma α aumenta conforme lo hace la temperatura, haciéndose menos distribuido en consecuencia con el incremento de temperatura.

Un factor determinante que define un polímero es su temperatura de relajación α , ya que la misma está relacionada con la temperatura de transición vítrea del mismo. En la Figura 27 se ha representado la dependencia con la temperatura de la frecuencia del máximo, relacionado directamente con el tiempo de relajación. En esta figura se aprecia cómo la f_{max} crece conforme crece la temperatura.

En la figura 27 se ha representado la dependencia con la inversa de la temperatura de la frecuencia del máximo obtenida en nuestros ajustes. En esta figura, como en las anteriores se muestra el error asociado a cada uno de los valores representados. La dependencia obtenida muestra la forma esperada para un proceso de relajación asociado con la temperatura de transición vítrea.

Así, la dependencia con la temperatura de la relajación α se puede describir con la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse (VFTH) (Monreal, Sáenz y Ribes, 2014, pág. 22):

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp \left[-\frac{B}{T-T_v} \right] \quad (15)$$

donde B es un parámetro del material que define la energía de activación de la relajación, τ_0 es un factor temporal de referencia y T_v es la temperatura de Vogel, alrededor de 50-70 K por debajo de T_g , actualmente asociada con la temperatura a la que las entropías de los sistemas vítreos y del cristal son similares; es decir, la entropía configuracional del sistema de vidrio es nula.

Los parámetros de la ecuación de VFTH obtenidos en el ajuste de la dependencia con la temperatura de la frecuencia del máximo (tiempos de relajación) obtenidos en nuestros ajustes (Tabla 2) son los siguientes:

$$B = 1722.8 \pm 122.9 \text{ K}$$

$$\ln \tau_0 = 29.6 \pm 0.8$$

$$T_v = 145.6 \pm 2.6 \text{ K}$$

Estos factores sirven para analizar el índice de fragilidad (m) y la temperatura de transición vítrea (T_g).

La T_g es la temperatura a la cual cadenas de 40-50 carbonos se empiezan a mover, pasando de una región rígida (por debajo de T_g) a una más flexible o “plástica” (por encima de T_g). Que T_g sea elevado o no es clave para determinar el uso o campo de aplicación del polímero, en función que se quiera que sea cristalino o flexible en una temperatura de trabajo dada (Shrivastava, 2018, págs. 1-16).

El valor de la temperatura de transición vítrea fue evaluado con la ecuación de VFTH y los parámetros de ajuste de esta obtenidos, considerando la definición estándar de la T_g , es decir, $\tau_\alpha(T_g)=100$ s. Así pues, a partir de los ensayos de espectroscopia de relajación dieléctrica se ha obtenido un valor de T_g de 193.37K, unos -79,78°C. Este valor es bajo si lo comparamos con polímeros sintéticos de cadena corta como el Polimetil metacrilato (cadena CH_3) con $T_g=105^\circ\text{C}$ o el Polipropil metacrilato (cadena $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) con $T_g=35^\circ\text{C}$. El hecho de tener cadenas largas de aminoácidos en el poliol le da mucha separación de cadena al material bajando la T_g considerablemente. Esto se debe a que las cadenas que no están en la zona amorfa del poliol no pueden rotar o vibrar libremente por la interacción entre ellas y el poco espacio entre cadenas que boquea movimientos (Carreño y Méndez, 2010, págs. 291-299).

Otros polímeros comerciales tienen una T_g de 100°C en el caso de del Polipropileno isotáctico, 105°C del polimetacrilato de metilo atáctico, 100°C del Poliestireno o 81°C del policloruro de vinilo, todos rígidos a temperatura ambiente. El polímero comercial que se asemeja más al PAS por el rango de la T_g sería el Polietileno de baja densidad con -125°C o la silicona con -123°C (Seymour y Charreher, 1995, pág. 34).

Por otro lado, se puede obtener m mediante la ecuación de Arrhenius en función de la temperatura en el proceso de relajación que afecta a parámetros de dinámica macromolecular como son la viscosidad, fluidez, etc. Este índice es de especial interés pues caracteriza como varían las propiedades del fluido cuando se acerca a la temperatura de transición vítrea desde la zona de fluido caliente. Se define como (Qian Qin y McKenna, 2006):

$$m = \frac{B}{2.303 \cdot T_g \cdot \left(1 - \frac{T_v}{T_g}\right)^2} \quad (17)$$

Los líquidos frágiles muestran unos picos de relajación cerca de la zona de transición vítrea mucho más pronunciados que los líquidos más duros. Por lo general se entiende que los valores duros están en torno a los $m=16$, mientras que los valores frágiles en torno a $m=200$. El valor para el caso del PAS es de $m=63.4$ lo que lo define como un material más bien rígido que frágil. A mayor dispersión de las cadenas en la molécula de polímero menor será la fragilidad que presente aumentando la rigidez (Qian Qin y McKenna, 2006).

La energía de activación requerida para alcanzar la temperatura de transición vítrea en la zona de relajación se puede obtener directamente del índice de fragilidad por la expresión (Qian Qin y McKenna, 2006):

$$E_a(T_g) = 2.303 \cdot R \cdot m \cdot T_g \quad (18)$$

Así pues, calculando se obtiene un valor de $E_a(T_g)=235.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Por último, y también haciendo uso del índice de fragilidad, se pueden obtener otros coeficientes para poder definir el PAS y comparar relativamente con otros polímeros o polioles. Reescribiendo la ecuación (15) se puede obtener el volumen relativo libre del polímero en la zona de temperatura de transición vítrea (Φ_g/β) y el coeficiente de expansión térmico (α_f) a la temperatura de transición vítrea mediante las expresiones (Mark, 2007):

$$\frac{T_g}{\beta} = \frac{(T_g - T_v)}{B} \quad (19)$$

$$\alpha_f = 1/M \quad (20)$$

El valor calculado de $\Phi_g/\beta = 2.78 \cdot 10^{-2} \pm 4.69 \cdot 10^{-4}$ mientras que $\alpha_f = 5.8 \cdot 10^{-4} \pm 4.14 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ valores que está en el rango de los obtenidos para otros polímeros flexibles que, respectivamente, varían entre $2.5 \cdot 10^{-2}$ y $4 \cdot 10^{-2}$ y $4 \cdot 10^{-4}$ y $6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (Ferry, 1980).

Tras analizar todos los parámetros que definen el PAS queda patente que es un material con alta deformabilidad debido a la estructura de su precursor AS que condiciona sus propiedades debido a sus dipolos, distancia entre cadenas etc. El PAS pues es un poliol frágil y esto a su vez definirá su futuro uso como componente para la fabricación de poliuretano, otorgándole al mismo un bajo índice de fragilidad, pero un alto índice de flexibilidad.

5 Conclusiones

Se ha reflejado y dejado patente la necesidad e interés creciente de obtener polímeros de forma natural como el caso del AS para obtener PAS y finalmente poliuretano. Haciendo énfasis en su importancia industrial, así como su faceta ecológica y sostenible de cara al futuro como alternativa a los derivados del petróleo.

Se ha realizado el análisis de un poliol obtenido partiendo como base del AS, mediante una epoxidación y una posterior alcoholisis asistida por microondas, para evitar el uso de catalizador y aumentar la velocidad de reacción. Para el análisis de las propiedades dinámicas se ha realizado la caracterización de la muestra por espectroscopia de relajación dieléctrica.

En los espectros dieléctricos se aprecia la presencia de los procesos dipolares y de procesos conductivos. La caracterización del espectro de pérdidas dieléctricas nos ha permitido evaluar la temperatura de transición vítrea de nuestro poliol (PAS), a partir de la caracterización del proceso dipolar, etiquetado como relajación α .

Tras el análisis se llega a la conclusión de que conforme aumenta la temperatura los procesos conductivos son determinantes incrementando ϵ' a bajas frecuencias (efecto EP) y sobre todo ϵ'' considerablemente también a bajas frecuencias por los efectos conductivos.

Por otro lado, se observa que al aumentar la temperatura la relajación α se desplaza a frecuencias mayores con menor amplitud para el caso de la ϵ'' .

En lo que respecta a la dependencia de la permitividad frente a la frecuencia, al aumentar la frecuencia se reduce la permitividad en sus dos componentes para toda temperatura.

Por último, la frecuencia máxima asociada al tiempo de la temperatura de relajación α , sigue una tendencia creciente conforme aumenta la temperatura.

De acuerdo con los resultados obtenidos, para el PAS analizado la $\Delta\varepsilon$ decrece conforme aumenta la temperatura por que se disipan las fuerzas dipolares.

Por otro lado, el parámetro de forma a , relacionado a los tiempos asociados a la relajación a una frecuencia dada. Tenemos un proceso menos distribuido conforme aumenta la temperatura, pese a que en general todo el proceso es muy distribuido para todas las isothermas analizadas.

Y finalmente, la dependencia con la temperatura del tiempo de relajación sigue la ecuación de Vogel tal como se espera para un proceso dipolar asociado a la transición vítrea.

A partir de la caracterización llevada a cabo ha sido posible evaluar la T_g del polioli, que como se indicó al inicio del TFG era inviable de obtener a través de otras técnicas de caracterización térmicas habitualmente empleadas para la evaluación de este parámetro. Así, se ha obtenido una T_g de 193.37K (-79,78°C) que lo caracteriza como más flexible y plástico que varios polímeros comerciales.

También se ha determinado el índice de fragilidad obteniéndose un valor de $m=63.4$, caracterizándolo como un material rígido.

Otros parámetros obtenidos son la energía de relajación $E_a(T_g)= 235,4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Phi_g/\beta= 2.78\cdot 10^{-2}\pm 4.69\cdot 10^{-4}$ y el $\alpha_f=5.8\cdot 10^{-4}\pm 4.14\cdot 10^{-5}\text{K}^{-1}$ que se mueven en torno a márgenes de polímeros flexibles.

Todas estas cualidades serán transferidas al compuesto polimérico final de poliuretano que se forme con el PAS que se ha estudiado en este TFG.

Bibliografía

- ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITA DI BOLOGNA. (31 de Agosto de 2015). *CORDIS. Resultados de Investigaciones de la unión Europea*. Obtenido de <https://cordis.europa.eu/project/id/312100/reporting/es>
- Antelo Pensado, E. (2010). *España Patente nº ES1071231 (Y)*.
- Avar, G., Munzmay, T., Ruckes, A., & Zappel, I. (2002). *Europa Patente nº ES2173512 (T3)*.
- Barrientos, M., & Soria, C. (2020). *Indexmundi*. Recuperado el 1 de Noviembre de 2020, de IndexMundi: <https://www.indexmundi.com/es/precios-de-mercado/?mercancia=soja&meses=300>
- Billmeyer, F. (1975). *Ciencia de los Polimeros*. Tarrasa: Reverté S. A.
- Blythe, A. (1979). *Electrical properties of polymers*. Ed. Cambridge University Press.
- Bogdal, D. (2006). *Microwave-Assisted Organic Synthesis [electronic Resource] : One Hundred Reaction Procedures*. Oxford: Elsevier Science.
- Bogdal, D., & Prociak, A. (2007). *Microwave-Enhanced Polymer Chemistry and Technology*. Ames: Blackwell Publishing Professional.
- Boyacá, L. A., & Veltrán, A. A. (ABRIL DE 2010). Soybean epoxide production with in situ peracetic acid using homogeneous catalysis. *30(1)*.
- Brandt, G., & Letts, J. (9 de Enero de 2014). *Estados Unidos de America Patente nº US 2014/0011008 A1*.
- Canapi. (2011). *Descanso y Salud*. (Canapi) Recuperado el 1 de Noviembre de 2020, de <https://descansosalud.blogspot.com/2013/05/ventajas-del-uso-de-aceite-de-soja-enla.html?m=0#.X8YgTWhKgdW>
- Carreño-Alonso, J., & Méndez-Bautista, M. (2010). Relación Estructura-Propiedades de Polímeros. *21(4)*.
- Casati, F., & Munshi, I. (12 de Marzo de 2013). *Estados unidos Patente nº US8394868 (B2)*.
- CEP. (2009). *El Sector de los Plásticos*. Centro Español de Plásticos.
- DANMARKS TEKNISKE UNIVERSITET. (30 de Septiembre de 2017). *CORDIS: Resultados de investigaciones de la UE*. Obtenido de <https://cordis.europa.eu/project/id/613771/reporting/es>
- Dibapur. (22 de Marzo de 2017). *Dibapur*. Obtenido de <https://dibapur.es/paneles-sinusoidales-sirven/>
- E. Mark, J. (2007). *Physical Properties of Polymers handbook*. Springer.

Caracterización de las propiedades térmicas y dinámica molecular de un polioli obtenido de fuentes renovables.

E. Pace, W., B. Westphal, W., & A. Goldblith, S. (1968). Dielectric Properties of Commercial Cooking Oils. 33(1).

FEDERACION DE COOPERATIVAS AGRARIAS DE MURCIA. (30 de Septiembre de 2016). *CORDIS*.
Resultados de investigaciones de la UE. Obtenido de
<https://cordis.europa.eu/project/id/604770/reporting/es>

Ferry, J. (1980). *Viscoelastic properties of polymers 3rd. ed.* John Wiley & Sons.

Goud, V. V., Anand V, P., & Narayan C, P. (2006). Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide. *Bioresource Technology, Vol.97 (12), 97(12)*, p.1365-1371.

Grieser-schmitz, C., Huntemann, P., Halwe-Bommelmann, a., & Lindemann, W. (7 de Mayo de 2014).
Europa Patente nº ES2472717 (T3).

Grupo Aismar. (2020). *Grupo Asimar*. (Poliuretanos Aismar S.A.) Recuperado el 1 de Noviembre de 2020, de <https://www.poliuretanosaismar.com/producto/bio-aislamiento/>

Havriliak, S., & Negami, S. (1967). *A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers* . Bristol: Polymer, 8.

Hernandez Santana, M., Jimenez Romasanta, L., Martín Gallego, M., Verdejo Márquez, R., & López-Manchego, M. A. (2013). ¿Cómo se mueven las cadenas elastoméricas en un nanocompuesto? Bondades de la espectroscopia dieléctrica. *REVISTA DE PLÁSTICOS MODERNOS Vol. 105 Número 680 Junio, 681, 306*.

Hormaeche Azumendi, J., Perez de la Lobarda Delclaux, A., & Sáez Ormijana Fulgencio, T. (2008). *euskadi*. Recuperado el 1 de Noviembre de 2020, de https://www.euskadi.eus/contenidos/informacion/estudios_publicaciones_dep/es_publica/adjuntos/petroleo_y_energia.pdf

INE. (2019). *Instituto Nacional de Estadística*. Recuperado el 2019, de <https://www.ine.es/>

ISOPA. (2020). *Polyurethanes*. (ISOPA) Recuperado el 2020, de <https://www.polyurethanes.org/>

J.D., B., Monreal, L., Sáenz de Juano-Arbona, V., & Ribes-Greus, A. (2014). Dielectric spectroscopy of recycled polylactide. *107, pp. 21-27*.

Keglevich, G., Bálint, E., Tajti, Á., Mátravölgyi, B., Tibor Balogh, G., Bálint, M., & Ilia, G. (2014). Microwave-assisted alcoholysis of dialkyl phosphites by ethylene glycol and ethanolamine. *Pure and Applied Chemistry, volume 86, Issue: 11, 86(11), 1723-1728*.

Knowlton, S. (8 de Mayo de 2001). *Estados Unidos de America Patente nº US6229033 (B1)*.

Kremer, F., & Schönhals., A. (2003). *Broadband dielectric spectroscopy*. Berlin: Eds. Springer-Verlag.

Lefevre, P., & Salome, J.-P. (1996). *España Patente nº ES2133692 (T3)*.

Caracterización de las propiedades térmicas y dinámica molecular de un polioli obtenido de fuentes renovables.

- Lluch, C., C Rolda, J., Galiá, M., Lligadas, G., & Cádiz, C. (2010). Rapid Approach to Biobased Telechelics through Two One-Pot Thiol–Ene Click Reactions. *American Chemical Society Journals*, 10, 6, 11(6), 1646-1653.
- Lysenko, Z., A.babb, D., J. Stutts, K., Prange, R., Zhang, M., & Schrock. (6 de Julio de 2007). *Estados Unidos de America Patente nº US7750108 (B2)*.
- Ministerio de la Presidencia, Gobierno de España. (06 de Mazro de 2020). *La Moncloa*. Obtenido de <https://www.lamoncloa.gob.es/serviciosdeprensa/notasprensa/transicion-ecologica/Paginas/2020/060320-plasticos.aspx>
- Mispreuve, H., Tribelhorn, U., & Waddington, S. (16 de Enero de 1996). *Estados Unidos de America Patente nº US5484820 (A)*.
- Mohanty, K. A., Misra, M., & T. Drzal, L. (2005). *Natural Fibers, Biopolimers, and Biocomposites*. NorthWest: Taylor & francis.
- Naciones Unidas. (15 de Marzo de 2019). *Noticias ONU*. Obtenido de <https://news.un.org/es/story/2019/03/1452961>
- Nave, D. R., & Olmo, D. M. (Agosto de 2000). *HyperPhysics*. Recuperado el 1 de 11 de 2020, de Electricidad y Magnetismo: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/hframe.html>
- Nodelman, N. H., Steppan, D. D., Bushmire, A. D., & Slack, W. E. (1 de Julio de 2003). *Estados unidos de America Patente nº US6586487 (B1)*.
- Nowak, J., Thomas A, Z., & Leslie Patrick, M. I. (2004). *Estados unidos Patente nº US6740763B1*.
- Photka. (2021). *Shutterstock*. Obtenido de <https://www.shutterstock.com/es/image-photo/disposable-single-use-plastic-objects-such-1420338506>
- PlasticsEurope. (11 de Enero de 2018). *PlasticsEurope*. Obtenido de https://www.plasticseurope.org/application/files/7315/9306/5712/PlasticsEurope_-_Voluntary_Commitment__ES_DEF.pdf
- PlasticsEurope. (2019). *PlasticsEurope*. Recuperado el 1 de 11 de 2020, de https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf
- Qian Qin, G., & McKenna, B. (15 de Agosto de 2006). Correlation between dynamic fragility and glass transition temperature for different classes of glass forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 352*(Issues 28–29), 2977-2985.
- Richardson, & Lokensgard. (2003). *Industria del Plastico: Plastico Industrial*. Paraninfo.
- Rojo-Nieto, E., & Montoto, T. (2017). *Basuras marinas, plásticos y microplásticos: orígenes, impactos y consecuencias de una amenaza global*. Ecologistas en Acción.

Caracterización de las propiedades térmicas y dinámica molecular de un polirol obtenido de fuentes renovables.

Samet, M., Levchenko, V., Boiteux, G., & Seytre, G. (19 de Mayo de 2015). *The Journal of Chemical Physics*, Volume 142, Issue 19(10.1063/1.4919877).

Seymour, B., & Charreher Jr., E. (1995). *Introducción a la Química de polímeros*. Barcelona: REVERTE S.A.

Shrivastava, A. (2018). *Introduction to Plastics Engineering*. Oxford: William Andrew.

Sigaudo, D. (22 de Noviembre de 2019). *Informativo Semanal de la Bolsa de Comercio de Rosario. AÑO XXXVII - N° Edición 1932*. (Dpto. de Estudios Económicos de la Bolsa de Comercio de Rosario) Obtenido de <https://www.bcr.com.ar/es/mercados/investigacion-y-desarrollo/informativo-semanal/noticias-informativo-semanal/fotografia-del>

UNIIQUIM. (2015). *Unidad de Informática del Instituto de Química*. Obtenido de <https://uniquim.iqimica.unam.mx>

Vasilyeva, M., Lounev, I. V., & Gusev, Y. A. (2013). *The Methodology of the Experiment on the Dielectric Spectrometer Novocontrol BDS Concept 80. Part 1*. Kazan: THE KAZAN FEDERAL UNIVERSITY INSTITUTE OF PHYSICS.

Yáñez, D., & Rodríguez, J. (05 de Febrero de 2017). *Conciencia Eco*. Obtenido de <https://www.concienciaeco.com/2017/02/05/reflexiones-sobre-el-uso-del-plastico/>

PRESUPUESTO

Siguiendo las pautas que marcan las “Recomendaciones en la Elaboración de Presupuestos en Actividades de I+D+i” (revisión del 2020) se ha elaborado el presupuesto para este TFG. Estas recomendaciones han sido realizadas por el Servicio de Gestión de la I+D+i (SGI) de la UPV, de acuerdo con el art. 83 de la LOU (Ley Orgánica de Universidades). La intención del documento es que el presupuesto refleje los costes reales del trabajo. (Anexo I)

En el presupuesto se reflejan los costes de realización de la actividad, costes de personal propio, amortizaciones y gastos generales, dividiendo en tres apartados dichos costes: costes de la actividad investigadora (personal), costes del material inventariable y costes del material fungible.

Siguiendo la recomendación de SGI de seguir el artículo 9 del “Reglamento regulador de la gestión de las actividades de investigación, desarrollo, transferencia de tecnología y formación no reglada en la UPV”, además de considerar el impuesto de valor añadido, se ha estimado unos costes indirectos del 25% de los costes directos.

1. Costes de la Actividad Investigadora

Este primer coste calculado corresponde a las actividades previas de preparación de las muestras para el ensayo DRS. También se incluyen las tareas de calibrado y supervisión del ensayo sin tener en cuenta los equipos el material fungible, así como el análisis del resultado obtenido.

El coste unitario de las tareas investigadoras se corresponde con la categoría de “Titulo Superior” en la tabla 2 del Anexo I del documento “Recomendaciones en la Elaboración de Presupuestos en Actividades de I+D+i”. En la tabla indica un valor de coste unitario entre 12.16 y 24.99 (incluyendo la S.S.), optándose por seleccionar el valor máximo para todos los casos.

Para el caso de la preparación de la muestra del ensayo DRS (código 1.1) que incluyen las tareas de cortado en forma de disco, medida del espesor y acondicionamiento. Se ha estimado un tiempo de 1h.

El calibrado y supervisión del ensayo DRS (código 1,2) se le asignan 2 horas de calibrado y 10h de duración del ensayo, dando un total de 12h de duración total.

El análisis de los resultados del ensayo (código 1.3) es el concepto de mayor coste debido a que tiene en cuenta varios recursos tales como: preparar la información en tablas; realizar un estudio detallado de todos los conceptos y parámetros referentes a la relajación dieléctrica del material; operar con los datos de partida y obtener nuevos valores clave para el estudio (uso programa “Origin”); representar gráficamente resultados; analizar la relación con las propiedades físicas del material; redactar la memoria, etc. Teniendo todo esto presente se le ha asignado un valor de 104h, el equivalente a 13 días de jornada laboral de 8 horas.

Se ha sintetizado en la **Tabla 1.1** los costes de la actividad investigadora.

Tabla 1.1. Cálculo del presupuesto de la actividad investigadora.

Código	Descripción	Ud.	Cantidad	Coste Unitario (€/Ud.)	Coste parcial (€)
1.1	Preparación de las muestras para el desarrollo del ensayo DRS	h	1	24,99	24,99
1.2	Calibrado y supervisión del ensayo DRS	h	12	24,99	299,88
1.3	Análisis de resultados DRS	h	104	24,99	2598,86
1	Coste total de la ACTIVIDAD DE INVESTIGACIÓN				2923,83

El coste correspondiente a la actividad investigadora corresponde a tres mil ciento veintitrés euros con setenta y cinco céntimos.

2. Costes del Material Inventariable

Los costes del material inventariable se han calculado de acuerdo con las especificaciones del Anexo I, mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Coste parcial} \left(\frac{\text{€}}{\text{mes}} \right) = \frac{A}{12 \cdot B} \cdot C \cdot D$$

Donde A es los meses que se ha usado la máquina en el proyecto, B el periodo de amortización (años), C el coste del equipo y D el porcentaje de uso del equipo en el proyecto.

Se ha considerado un uso de los inventariables de un 100% y su coste se muestra en la **tabla 2.1.**

En el caso del coste 2.1 que corresponde al del equipo de DRS y el 2.2 corresponde al software de trabajo del equipo de DRS necesario para su funcionamiento, asignándole la misma cantidad de recursos que a la propia máquina en consecuencia (horas al mes teniendo en cuenta que son 20 días laborables al mes), en función del valor 1.2 de la Tabla 1. El código 2.3 se refiere al software usado para el análisis de los datos experimentales obtenidos de mucha más potencia y versatilidad al que se le asignan 104h.

El código 2.4 corresponde al Dewar de N₂ líquido que requiere el equipo de DRS y en consecuencia se le asigna la misma cantidad de recursos.

Por último, al código 2.5 correspondiente al ordenador se le ha dado un valor de 6 meses ya que es un bien básico y fundamental para poder realizar el TFG en cada una de sus facetas el tiempo que ha durado el proyecto: investigar el estado del arte, consulta de bibliografía, uso de software especializado, uso de correo electrónico con las tutoras, redacción de la memoria y presupuesto, análisis de resultados, etc.

En fusión del bien que se trate este tendrá un periodo de amortización concreto:

- Para los códigos 2.1 ha sido de 10 años, al considerarse dentro del epígrafe: equipos didácticos e investigación.
- Para los códigos 2.2 y 2.3 ha sido de 6 años, al considerarse dentro del epígrafe: aplicaciones informáticas.
- Para el código 2.4 ha sido de 12 años, al considerarse dentro del epígrafe: útiles y herramientas.

Caracterización de las propiedades térmicas y dinámica molecular de un poliol obtenido de fuentes renovables.

- Para el código 2.5, ha sido de 6 años, al considerarse dentro del epígrafe: equipos de procesado de la información.

Tabla 2.1. Cálculo del presupuesto del material inventariable.

Código	Descripción	Ud.	Cantidad	Coste €	Amortización (años)	Coste parcial (€)
2.1	Novocontrol Broadband Dielectric Spectrometer	mes	0,10	121000	10	100,83
2.2	Software WinDeta	mes	0,10	4900	6	6,81
2.3	Software OriginPro 8.0	mes	0,87	850	6	10,27
2.4	Dewar 100 L	mes	0,1	4000	12	2,78
2.5	Ordenador	mes	6	700	6	58,83
2	Coste total del MATERIAL INVENTARIABLE					179,02

El coste correspondiente a al material inventariable asciende a ciento setenta y nueve con dos céntimos.

3. Costes del Material Fungible

El último bloque de costes corresponde al material fungible y aparatos de vida útil empleados en la realización del TFG, se presentan en la siguiente Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Costes del material fungible.

Código	Descripción	Ud.	Cantidad	Coste Unitario (€/Ud.)	Coste parcial (€)
3.1	N ₂ líquido para ensayo DRS	L	80	5,00	400,00
3.2	Electrodos recubiertos de oro Novocontrol para el ensayo DRS	Ud.	2	65,00	130,00
3.3	Acetona para lavado de electrodos	L	1	16,00	16,00
3.4	Agua destilada para lavado de electrodos	L	1	19,31	19,31
3.5	Vaso de precipitados AFORA 100 ml	Ud.	2	6,92	13,84
3.6	Espesímetro de Precisión	Ud.	1	20,00	20,00
3.7	Guantes de seguridad térmicos	Caja	1	35,00	35,00
3.8	Gafas de seguridad	Ud.	1	15,00	15,00
3.9	Botas de seguridad	Ud.	1	60,00	60,00
3.10	Bata de laboratorio	Ud.	1	50,00	50,00
3.11	Otros instrumentos de laboratorio	Ud.	1	40,00	40,00
3	Coste total del MATERIAL FUNGIBLE				799,15

El coste correspondiente al material fungible asciende a setecientos noventa y nueve euros con quince céntimos.

4. Resumen del Presupuesto

Se sintetiza en la siguiente Tabla 4.1 los resultados finales del cálculo del presupuesto del TFG:

Tabla 4.1. Resumen del Presupuesto.

Código	Descripción	Coste Parcial (€)
1	Actividad investigadora (personal)	2923,83
2	Material inventariable	179,02
3	Material fungible	799,15
SUBTOTAL DE COSTES DIRECTOS		3902,00
COSTES DIRECTOS (€)		3902,00
COSTES INDIRECTOS (25%) (€)		975,50
BASE IMPONIBLE TOTAL (€)		4877,50
IVA (21%) (€)		1019,25
PRESUPUESTO TOTAL (€)		5901,78

El coste presupuesto total del presente Trabajo Fin de Grado es de cinco mil novecientos un euros con setenta y ocho céntimos.

Bibliografía (presupuestos)

UPV. Reglamento Regulator de la Gestión de las Actividades de Investigación, Desarrollo, Transferencia de Tecnología y Formación No Reglada en la UPV.

<http://www.upv.es/entidades/VIIT/menu_urlc.html?entidades/VIIT/info/U0735197.pdf> [Consulta: 11/11/2020]

ANEXO I



RECOMENDACIONES EN LA ELABORACIÓN DE PRESUPUESTOS EN ACTIVIDADES DE I+D+i REVISIÓN 2020

INTRODUCCIÓN

El art. 83 de la LOU contempla la contratación de trabajos de carácter científico, técnico o artístico por parte de los profesores universitarios. El **precio** de dichos trabajos puede fijarse libremente entre las partes, pero en todo caso debe cubrir los **gastos directos** que ocasionen los mismos. Adicionalmente, el Marco sobre ayudas estatales de investigación, desarrollo e innovación (DOUE 2014/C 198/01) establece que generalmente no existe transmisión de ayuda estatal a la empresa si el organismo de investigación recibe una **remuneración adecuada por sus servicios** (art. 2.2.1 25 y 26). Entendiéndose como remuneración adecuada:

- a) si el organismo de investigación presta su servicio de investigación o realizan investigación bajo contrato a precios de mercado, o
- b) cuando no hay un precio de mercado, el organismo de investigación presta su servicio de investigación a un precio que refleje la totalidad de los costes del servicio y generalmente incluya un margen establecido por referencia a los habitualmente aplicados por empresas dedicadas al sector del servicio en cuestión, o sea el resultado de negociaciones en pie de igualdad en las que el organismo de investigación negocie para obtener el máximo beneficio económico en el momento en que se suscribe el contrato y cubra al menos sus costes marginales.

La fijación del precio de los trabajos está siempre condicionada por el valor que el mercado asigna a los mismos, que puede resultar diferente según se trate de uno u otro sector industrial o según se trate de una actividad corta de un análisis de laboratorio, una consultoría técnica, un trabajo de I+D, etc. También puede estar condicionada por estrategias de comercialización (atracción de nuevas actividades, fidelización, etc.). En este sentido, el precio puede ser diferente al del **presupuesto** del trabajo. El presente documento atiende solamente a criterios de cálculo de presupuesto, para el cual se recomienda que deben repercutirse todos los **costes íntegros** que el mismo tenga. Cuando estos trabajos estén subvencionados por alguna entidad, estarán, además, sujetos a la definición de costes y métodos de cálculo establecidos en las bases de las ayudas y habrá que elaborar el presupuesto siguiendo sus indicaciones.

De acuerdo con su Carta de Servicios, el SGI presta asesoramiento al PDI en la elaboración de propuestas y negociación de contratos art. 83. Con el objetivo de prestar apoyo en la elaboración de presupuestos de los mismos, a continuación, se exponen recomendaciones para la anualidad 2020, contruidos bajo el principio de que el **presupuesto refleje el coste real de los trabajos**. Los presentes criterios se establecen con carácter orientativo y como ayuda a la fijación del precio de los trabajos, que finalmente podría resultar diferente al calculado en el presupuesto conformado con arreglo a los criterios que se exponen.

La elaboración del presente documento se basa en información de costes incurridos en el año anterior y, por lo tanto, hay estimaciones basadas en proyecciones.



CONCEPTOS DE COSTES

En la elaboración del presupuesto se deben tener en cuenta los siguientes conceptos:

1. Personal
2. Material inventariable
3. Material fungible
4. Dietas y viajes
5. Subcontratación
6. Otros gastos
7. Costes Indirectos

1. Costes de Personal

Criterios de carácter general

El presupuesto del personal de plantilla de la UPV participante en el proyecto se elaborará de la forma siguiente:

$$\text{Coste (€)} = \text{Ch} \times \text{Dh}$$

Siendo:

Ch = Coste horario (€)

Dh = Dedicación en horas

El coste horario puede referirse a las categorías laborales de la UPV (CU, TU, Ayudante, etc.). Sin embargo, puede resultar más adaptado a un mercado profesional de servicios de I+D referir las categorías a la función de cada participante en la ejecución de los trabajos (responsable, investigador/experto, técnico de apoyo, etc). En la Tabla 1 del Anexo se publican las tarifas recomendadas por el SGI bajo ambos criterios.

En proyectos de duración superior a un año, el coste se incrementará en un 2,5% anual a partir del 2º año, que compense la inflación previsible. Como criterio general, el coste horario de personal de administración y servicios no es un gasto directo y queda englobado en los costes indirectos (el *overhead*) cargados al proyecto.

En el caso de personal a contratar temporalmente, el coste presupuestable viene indicado en la Tabla 2 del Anexo, con un intervalo entre coste mínimo y máximo, a fijar por el responsable del trabajo. Este rango permite adaptar el coste del recurso a las características del perfil funcional o profesional de la persona a incorporar o el valor de dicho recurso en el mercado. El Servicio de RRHH de la UPV facilita en la herramienta [VERD](#) de la Intranet UPV un simulador de cálculo del coste de contratación.

En el caso de becas de colaboración para estudiantes, se atenderá a lo dispuesto en el [Reglamento de Prácticas en Empresas e Instituciones de los Estudiantes de la UPV](#) y la Normativa Reguladora de las becas y ayudas para actividades de I+D+i de la UPV.



Consideraciones en la elaboración de presupuesto para acciones subvencionadas

El presupuesto de personal de plantilla en acciones financiadas con subvenciones de administraciones públicas está sujeto a que sea un gasto elegible y a las indicaciones de presupuestación que se fijan en cada subvención. **El SGI proporcionará información específica en cada uno de estos programas.**

2. Material Inventariable

Se presupuestará la amortización de los equipos que deban ser comprados específicamente para el proyecto objeto de presupuesto (la amortización del resto de equipos que se utilicen queda cubierta por el *overhead*). La amortización de los equipos se calculará de la forma:

$$(A/B) \times C \times D$$

donde:

A= número de meses que el equipo se va usar en el proyecto, después de la fecha de compra

B= periodo de amortización, que varía según la naturaleza del bien:

Clasificación económica del gasto		Amortización (años)
68358	Adquisición de equipos para procesos de información	6
68359	Adquisición de aplicaciones informáticas	6
68360	Adquisición de maquinaria	12
68361	Adquisición de instalaciones técnicas	12
68362	Adquisición de útiles y herramientas	12
68363	Adquisición de otro inmovilizado material	12
68364	Adquisición de equipos didácticos y de investigación	10

C= coste del equipo

D= porcentaje de uso del equipo en el proyecto

Los equipos alquilados deberán cargarse en la partida de fungible o en otros gastos.

3. Material Fungible

Este concepto cubre el material fungible y aparatos de vida útil baja que vayan a ser empleados en la realización de los trabajos. Debe entenderse igualmente como material fungible todo material utilizado en la construcción de un prototipo, aunque individualmente pudiera ser considerado material inventariable. Esta situación habrá de ser indicada a los servicios económicos de la UPV en el momento



de tramitar la compra, con objeto de que no se inventaría dicho material sino el prototipo que se construya. El presupuesto del material fungible debe cubrir su valor de adquisición.

4. **Dietas y viajes**

Se presupuestará el gasto en dietas y viajes de acuerdo con las normas habituales de gasto de la UPV.

5. **Subcontratación**

Este concepto cubrirá los gastos de las actividades del proyecto que se externalicen fuera de la UPV y que estén directamente relacionadas con el objeto científico o técnico de los trabajos (como AAPP nos aplica la Ley de Contratos del Sector Público). Igualmente, cubrirá los gastos de alquiler de equipos en los casos en que no estén identificados como “otros gastos”.

6. **Otros gastos**

En este concepto se incluirán gastos que deban ser diferenciados en el proyecto por su carácter singular.

7. **Costes indirectos**

Los Costes indirectos (o *Overheads*) representan aquellos gastos que no se pueden repercutir directamente en el proyecto, pero que están ligados a actividades del proyecto o de la universidad, de las cuales el proyecto se beneficia. Incluyen gastos de administración y gasto corriente de las diferentes unidades estructurales (sede central, centros docentes, departamentos, institutos y servicios).

La mayor parte de los organismos públicos que financian I+D contemplan costes indirectos y establecen criterios para su estimación, si bien no siguen un criterio único ni uniforme. Pero en todos los casos, dicha estimación se basa en gasto ejecutado y contabilizado, por lo que sólo es posible fijarlos para ejercicios cerrados (se utilizarán los datos del último ejercicio disponible). Con carácter general, el SGI recomienda aplicar costes indirectos de un 25% de todos los costes directos, según el artículo 9 del [Reglamento regulador de la gestión de las actividades de investigación, desarrollo, transferencia de tecnología y formación no reglada en la UPV](#).



Anexo 1

COSTES INDICATIVOS DE PERSONAL EN PROYECTOS Y CONVENIOS Y CONTRATOS. EJERCICIO 2019

TABLA 1. TARIFAS 2019 RECOMENDADAS PARA PERSONAL DE PLANTILLA¹

CATEGORIA PLANTILLA UPV	CATEGORÍA EN LA ACTIVIDAD	Horas/año facturables ²	Coste directo por hora ³
Catedrático/a de Universidad	Responsable	1.650	52,5
Titular de Universidad	Experto	1.650	40,5
Prof. Contratado Doctor		1.650	36,6
Ayudante Doctor	Técnico	1.650	21,1
Ayudante		1.650	15,5
Catedrático/a de Escuela Universitaria		1.650	39,3
Titular de Escuela Universitaria		1.650	31,1
Profesor Colaborador		1.650	35,2

TABLA 2. TARIFAS 2019 RECOMENDADAS PARA PERSONAL EVENTUAL

CATEGORIA	Retribución anual bruta		Coste anual con S.S. (32,1%) e indemnización (3,04%).		Coste horario (incluido S.S.)	
	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx
Doctor contratado	16.479,12	40.956,86	22.269,88	55.349,10	12,65	31,45
FPI Años 1 y 2	16.479,12	32.540,48	22.269,88	43.975,20	12,65	24,99
Titulado superior	16.479,12	32.540,48	22.269,88	43.975,20	12,65	24,99
Titulado medio	14.249,06	26.032,44	19.256,18	35.180,24	10,94	19,99
Especialista técnico	C16: 20.396,60	C19: 21.846,58				

Horas/año: 1760 (40 horas /semana). El Servicio de RRHH de la UPV facilita en la herramienta [VERD](#) de la Intranet UPV un simulador de cálculo del coste de contratación.

¹ Importes calculados como media para 2019 de coste en cada categoría, incluyendo todos los conceptos salariales y sociales, y aplicando un aumento de 0% de subida salarial.

² Cómputo de horas trabajables de acuerdo con la jornada laboral de la UPV. Incluye la dedicación a docencia, que debe descontarse para asignar dedicación a las actividades de I+D.

³ Incluyendo costes salariales, complementos y seguridad social.