



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:

***Gracias a todos los que me apoyaron,
en especial a mis tutoras, Maria Jesús Sanchis y Marta Carsí
por su incondicional ayuda.***

Este trabajo ha sido posible gracias a todos ellos.

Resumen

El presente trabajo aborda el análisis de la dinámica molecular de un material compuesto basado en carragenina y quitina. Este análisis se realiza mediante el uso de la técnica de espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS), técnica que se basa en la aplicación de un campo eléctrico alterno sobre la muestra de material, registrando las respuestas del mismo ante dicho campo. Esta respuesta, macroscópica, está directamente relacionada con la microestructura del material analizado.

Esta técnica representa una herramienta muy útil para el estudio de la dinámica molecular de los materiales, posibilitando establecer relaciones entre la estructura (propiedades microscópicas) y las propiedades macroscópicas de los mismos. Una de las ventajas de esta técnica frente a otras empleadas para el estudio de la dinámica molecular es el amplio intervalo de frecuencias y temperaturas experimentales disponible. Este tipo de correspondencia entre estructura y propiedades es de gran utilidad para el diseño de materiales a la carta para un amplio abanico de aplicaciones. En este sentido, esta técnica proporciona evidencias de cómo será el material a escala macroscópica, qué aplicaciones puede desempeñar y qué limitaciones pueda presentar.

Así en este TFG se ha realizado un análisis de la dinámica molecular de la carragenina obtenida a partir de recursos naturales (algas rojas), de la carragenina con glicerol y de la carragenina con glicerol con un 5%, 10% y 15% en peso de quitina. El glicerol adicionado tiene un efecto plastificante, haciendo el material más manejable. Por otra parte, la quitina tiene por objeto mejorar las propiedades mecánicas del material. Un aspecto importante de este análisis es que ambos constituyentes son obtenidos de recursos naturales, son biodegradables y biocompatibles, y presentan una directa aplicación en la industria alimentaria y farmacéutica, siendo en estos sectores materiales con gran potencial.

A través del estudio realizado por DRS se han obtenido parámetros característicos de los materiales analizados, tales como temperatura de transición vítrea, índice de fragilidad, coeficientes de dilatación térmica, etc. Estos parámetros son determinantes para el procesado y uso de los materiales compuestos diseñados.

Resum

El present treball abasta l'anàlisi de la dinàmica molecular d'un material compost basat en carragenina i quitina. Aquest anàlisi es realitza mitjançant l'ús de la tècnica d'espectroscopia de relaxació dielèctrica (DRS), tècnica que es basa en l'aplicació d'un camp elèctric altern a la mostra de material, registrant la resposta d'aquest davant dit camp. Aquesta resposta, macroscòpica, està directament relacionada amb la microestructura del material analitzat.

Aquesta tècnica representa una eina molt útil per a l'estudi de la dinàmica molecular dels materials, permetent establir relacions entre l'estructura (proprietats microscòpiques) i les propietats macroscòpiques d'aquests. Un dels avantatges d'aquesta tècnica davant d'altres utilitzades per a l'estudi de la dinàmica molecular és l'ampli interval de freqüències i temperatures experimentals disponible. Aquest tipus de relació entre estructura i propietats és de gran utilitat per al desenvolupament de materials a la carta per a un ampli camp d'aplicacions. En aquest sentit, aquesta tècnica proporciona evidències de com serà el material a escala macroscòpica, les aplicacions que pot desenvolupar i quines limitacions pot presentar.

Així, en aquest TFG s'ha realitzat un anàlisi de la dinàmica molecular de la carragenina obtinguda a partir de recursos naturals (algues roges), de la carragenina amb glicerol i de la carragenina amb glicerol amb un 5%, 10% i 15% en pes de quitina. El glicerol afegit té un efecte plastificant, fent el material més manejable. Per altra part, la quitina té l'objectiu de millorar les propietats mecàniques del material. Un aspecte important d'aquest anàlisi és que els dos constituents són obtinguts de recursos naturals, són biodegradables i biocompatibles, i presenten una directa aplicació en la indústria alimentària i farmacèutica, sent en aquests sectors materials amb gran potencial.

A través de l'estudi realitzat per DRS s'han obtingut paràmetres característics dels materials analitzats, tals com temperatura de transició vítria, índex de fragilitat, coeficients de dilatació tèrmica, etc. Aquests paràmetres són determinants pel processat i ús dels materials compostos dissenyats.

Summary

The present elaboration approaches the molecular dynamics analysis of composites based on carrageenan and chitin. This analysis is developed by means of the dielectric relaxation spectroscopy (DRS), technique consisting on the application of an alternating electric camp on the material sample, recording the material reaction to this camp. This reaction, macroscopic, is directly related to the analysed material microstructure.

This technique represents a very useful tool for the study of the molecular dynamics of materials. It provides the opportunity to establish relations between the microscopic and the macroscopic properties of the materials. One of the advantages of this technique compared to others used for the study of molecular dynamics is the wide range of frequencies and experimental temperatures available. This kind of relation between structure and properties is very useful for the personalized material development for a wide range of applications. This way, this technique provides evidences of how the material will be at macromolecular scale, which applications this material can develop and at which limitations it will be submitted.

Thus, in this FGW (final grade work), a molecular dynamics analysis of carrageenan obtained by natural resources (red algae), carrageenan with glicerol and carragenan with glicerol and 5%, 10% and 15% in chitin weight, has been done. Glycerol added has a plasticizing effect, making the material more handle. Other way, the chitin has the objective of improving the material mechanical properties. An important aspect of this analysis is that due constituents are obtained from natural resources, both are biodegradable and biocompatible, and they have a direct application in the food and pharmacist sectors, being in this sectors materials with high potential.

By means of the study done with DRS the characteristic parameters of analysed materials were obtained, for example, the vitreous transition temperature, fragility index, thermal expansion coefficient, etc. These parameters are crucial for the processing and use of developed composed materials.

Objetivo

El objetivo de este trabajo de final de grado es el análisis de la evolución de la dinámica molecular de unos materiales compuestos basados en materiales de origen natural, la carragenina y la quitina, utilizando la técnica de espectroscopia de relajación dieléctrica. Este análisis nos va a permitir la obtención de parámetros característicos de los materiales analizados que proporcionen información sobre su aplicabilidad, sobre todo en el sector alimentario, médico y/o farmacéutico.

Objetiu

L'objectiu d'aquest treball de fi de grau és l'anàlisi de l'evolució de la dinàmica molecular d'uns composites basats en materials d'origen natural, la carragenina i la quitina, utilitzant la tècnica d'espectroscopia de relaxació dielèctrica. Aquest anàlisi ens va a permetre l'obtenció de paràmetres característics dels materials empleats que proporcionen informació de la seua aplicabilitat, sobretot en el sector alimentari, medicina i/o farmacèutic.

Objective

The objective of this final grade work is the analysis of molecular dynamics evolution of composed materials based on others obtained from natural sources, the carrageenan and the chitin, using the technique of dielectric relaxation spectroscopy. This analysis allows us to obtain characteristic parameters of analysed samples that provide information about his applicability, mainly in the food, clinical and pharmacy sector.

Índice de contenido

PARTE I: Memoria	19
1. Introducción	19
1.1. Generalidades de los polímeros	19
1.2. Transición vítrea de los polímeros	21
1.3. Polímeros, biopolímeros y matrices poliméricas naturales.	23
1.4. Actualidad en el sector del plástico.	24
1.4.1. Industria farmacéutica y médica.	24
1.4.2. Industria alimentaria.	24
1.5. Problemática ambiental. Soluciones y alternativas.	25
1.6. Materiales empleados	27
1.6.1. Carragenina.	27
1.6.2. Quitina	29
2. Técnicas experimentales	31
2.1. Espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS).	31
2.1.1. Generalidades y fundamento teórico.	31
2.1.2. Fenómeno de polarización y relajación molecular.	34
2.1.3. Modelo de Debye y modelo de Havriliak-Negami.	35
2.1.4. Posibles fuentes de error experimentales.	37
2.1.4.1. Errores debidos al sistema de medida.	37
2.1.4.2. Errores relacionados con la preparación de las muestras.....	37
3. Parte experimental.....	38
3.1. Síntesis (condiciones de operación).	38
3.1.1. Extracción de la carragenina.....	39
3.1.2. Extracción de la quitina.	41
3.1.3. Elaboración del bionanocomposite.	42
3.2. Espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS).	43
3.2.1. Equipo experimental. Funcionamiento.....	43
4. Resultados experimentales y discusión.....	48
5. Conclusiones	73
6. Bibliografía	75

Índice de contenido

PARTE II: Presupuesto	78
1. Costes de la actividad de investigación.	79
2. Material inventariable.....	80
3. Material fungible.....	81
4. Resumen del presupuesto.....	81
5. Bibliografía	82
ANEXO I: RECOMENDACIONES EN LA ELABORACIÓN DE PRESUPUESTOS EN ACTIVIDADES DE I+D+i.....	82

Índice de figuras

PARTE I: Memoria

CAPÍTULO 1

Figura 1.1: Clasificación de los polímeros según el tipo de reticulación.....	20
Figura 1.2: Calor vs Temperatura para un polímero cristalino (izquierda) y un polímero semicristalino o amorfo (derecha).	22
Figura 1.3: Clasificación de los principales plásticos empleados en envases de alimentos	25
Figura 1.4: Datos del sector del plástico en España para el 2013 según PlasticsEurope	26
Figura 1.5: Envase biodegradable del instituto tecnológico del plástico.....	27
Figura 1.6: Distintos tipos de carragenina.	28
Figura 1.7: Estructura química de la quitina	29

CAPÍTULO 2

Figura 2.1: Circuito equivalente del montaje	32
Figura 2.2: Distintos fenómenos de polarización en función de la frecuencia	35

CAPÍTULO 3

Figura 3.1: Esquema del proceso de pretratamiento alcalino.	40
Figura 3.2: Esquema del proceso de precipitación en medio orgánico.	40
Figura 3.3: Esquema del proceso de purificación de la quitina.	41
Figura 3.4: Esquema de la etapa de blanqueamiento.	42
Figura 3.6: Imagen (izquierda) y esquema (derecha) del montaje del Dewar al equipo.	44
Figura 3.7: Detalle de la válvula de escape (izquierda) y detalle de los interruptores Vacuum y Mains (derecha).	45
Figura 3.8: Espesímetro digital de 0,01 milímetros de precisión.....	46
Figura 3.9: Desecador termostático de vacío	47

CAPÍTULO 4

Figura 4.1: Dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica para la muestra Ksg a las frecuencias indicadas en la figura.	49
Figura 4.2: Dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg a las frecuencias indicadas en la figura.	50
Figura 4.3: Dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg/5Ch a determinadas frecuencias.	51
Figura 4.4: Dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg/10Ch a las frecuencias indicadas en la figura.	52
Figura 4.5: Dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg/15Ch a las frecuencias indicadas en la figura.	53
Figura 4.6. Dependencia con la temperatura de ϵ' y ϵ'' a 10^2 Hz para las cinco muestras analizadas.....	54

Figura 4.7: Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica para la muestra Ksg a distintas temperaturas entre -120°C y 70°C (paso de 10°C). 55	55
Figura 4.8: Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg a distintas temperaturas entre -120°C y 70°C (paso de 10°C). 56	56
Figura 4.9: Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg/5Ch a distintas temperaturas entre -120°C y 70°C (paso de 10°C).....56	56
Figura 4.10: Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg/10Ch a distintas temperaturas entre -120°C y 70°C (paso de 10°C)..57	57
Figura 4.11: Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg/15Ch a distintas temperaturas entre -120°C y 70°C (paso de 10°C)..57	57
Figura 4.12: Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria del módulo dieléctrico para la muestra Ksg a distintas temperaturas entre -120°C y 70°C (paso de 10°C).58	58
Figura 4.13: Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria del módulo dieléctrico para la muestra Ksg a distintas temperaturas entre -120°C y 70°C (paso de 10°C).58	58
Figura 4.14: Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg/5Ch a distintas temperaturas entre -120°C y 70°C (paso de 10°C).....59	59
Figura 4.15: Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg/10Ch a distintas temperaturas entre -120°C y 70°C (paso de 10°C)..59	59
Figura 4.16: Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg/15Ch a distintas temperaturas entre -110°C y 70°C (paso de 10°C)..59	59
Figura 4.17: Dependencia con la frecuencia de la parte imaginaria de la permitividad (símbolos huecos) y del módulo (símbolos rellenos) a la temperatura de 20°C.....62	62
Figura 4.18: Dependencia con la temperatura de la parte imaginaria de la permitividad (símbolos huecos) y del módulo (símbolos rellenos) a la frecuencia de 10 ³ Hz.62	62
Figura 4.19: Evolución del parámetro de forma α con la temperatura para todas las muestras.....64	64
Figura 4.20: Evolución del parámetro de forma β con la temperatura para todas las muestras.....64	64
Figura 4.21: Dependencia con la temperatura de los tiempos de relajación para las cinco muestras analizadas: Ksg(rombo verde), Kcg (cuadrado negro), Kcg/5Ch (círculo rojo), Kcg/10Ch (triángulo arriba azul) y Kcg/15Ch (triángulo abajo magenta). Las líneas discontinuas representan el ajuste a la ecuación de VTFH.68	68
Figura 4.22: Evolución de la T _g con distintas cantidades de refuerzo quitina (rojo) y cloisite Na ⁺ (azul).72	72

Índice de tablas

PARTE I: Memoria

CAPÍTULO 3

Tabla 3.1: Nomenclatura y composición de los biocomposites objeto de estudio.....	39
Tabla 3.2: Temperaturas de las isotermas analizadas en el análisis por DRS de las cinco muestras analizadas: Ksg, Kcg, Kcg/5Ch, Kcg/10Ch, Kcg/15Ch.....	45
Tabla 3.3: Frecuencias empleadas en las 5 experiencias realizadas: Ksg, Kcg, Kcg/5Ch, Kcg/10Ch, Kcg/15Ch.....	46
Tabla 3.4: tiempo de ensayo, diámetro y espesor de la muestras: Ksg, Kcg, Kcg/5Ch, Kcg/10Ch, Kcg/15Ch.....	46

CAPÍTULO 4

Tabla 4.1: Parámetros de ajuste a la ecuación de HN en términos del módulo dieléctrico para la muestra Ksg.....	65
Tabla 4.2: Parámetros de ajuste a la ecuación de HN en términos del módulo dieléctrico para la muestra Kcg.....	65
Tabla 4.3: Parámetros de ajuste a la ecuación de HN en términos del módulo dieléctrico para la muestra Kcg/5Ch.....	66
Tabla 4.4: Parámetros de ajuste a la ecuación de HN en términos del módulo dieléctrico para la muestra Kcg/10Ch.....	66
Tabla 4.5: Parámetros de ajuste a la ecuación de HN en términos del módulo dieléctrico para la muestra Kcg/15Ch.....	67
Tabla 4.6: Parámetros de ajuste de VFTH, temperatura de transición vítrea, volumen libre, coeficiente de expansión, índice de fragilidad, y energía de activación del proceso de relajación dipolar α , obtenidos para todas las muestra analizadas.....	71

PARTE II: Presupuesto

CAPÍTULO 1

Tabla 1: Cálculo del presupuesto de la actividad de investigación.....	79
--	----

CAPÍTULO 2

Tabla 2: Cálculo de presupuesto para el material inventariable.....	80
---	----

CAPÍTULO 3

Tabla 3: Cálculo de presupuesto para el material fungible.....	81
--	----

CAPÍTULO 4

Tabla 4: Cálculo de presupuesto total.....	81
--	----

PARTE I: Memoria

1. Introducción

Es sabido que a lo largo de la historia el desarrollo de los campos de la medicina y farmacia, así como los de la tecnología de alimentos ha llevado la esperanza de vida del ser humano a niveles cada vez mayores. Debido a esto, no cabe duda que el desarrollo y la investigación en estos campos sea cada vez de mayor interés para los laboratorios, empresas de investigación, universidades, etc.

Es este punto la base del estudio presentado en este trabajo final de grado (TFG). Centrándose su interés el campo de la medicina y farmacia, o bien en la industria de alimentos, se destaca la importancia de la conservación de los alimentos y del desarrollo de envolturas y films para los mismos, así como, del desarrollo de envolturas biodegradables para los medicamentos.

Una vez comentado el interés del estudio abordado en el presente TFG, se procede a analizar el material que va ser objeto de nuestro estudio. Se trata de un material compuesto formado por dos polímeros de origen natural, carragenina y quitina. Este tiene un comportamiento altamente biodegradable y además es muy compatible con los alimentos y con los tejidos vivos, de ahí su potencial interés en la industria alimentaria y farmacéutica.

1.1. Generalidades de los polímeros

Los polímeros son materiales empleados en infinidad de aplicaciones por el ser humano. Son una familia de materiales con propiedades tan diversas que los hace difícilmente clasificables. De hecho, la clasificación de los polímeros no es única y esta puede ceñirse a diferentes criterios, como, por ejemplo, la clasificación según el grupo funcional presente en el monómero que los conforma, según el tipo de unión con las que se unen las cadenas principales, según la igualdad de las unidades de repetición, según sus propiedades tanto mecánicas, como eléctricas, térmicas, etc.

Sin embargo, una clasificación bastante usual, sobre todo en el ámbito ingenieril, es la clasificación según el tipo de unión que tienen las cadenas moleculares del polímero, es la siguiente:

- **Termoestables:** son polímeros cuyas cadenas principales están altamente reticuladas, debido a este nivel de reticulación tan alto poseen valores de cristalinidad nulos o casi nulos. En general, son polímeros con excelentes propiedades mecánicas, pero son poco deformables y, por tanto, frágiles.
- **Termoplásticos:** son polímeros con ningún tipo de reticulación, pueden ser amorfos o cristalinos, ya que las cadenas macromoleculares pueden reordenarse con libertad debido a la ausencia de reticulaciones. El grado de cristalinidad del

polímero vendrá determinada por el tipo de sustituyente presente en la cadena principal o en las cadenas laterales, el peso molecular medio, y otros muchos factores.

- Elastómeros: como los termoplásticos, son polímeros con reticulaciones, sin embargo, estas son considerablemente menores de modo que poseen una estructura mucho más flexible. Las reticulaciones permiten que el polímero sea capaz de elongarse sin que éste llegue al punto de colapso o ruptura. Existen elastómeros naturales o bien pueden crearse elastómeros añadiendo agentes reticulantes, por ejemplo, mediante vulcanizado, etc¹.

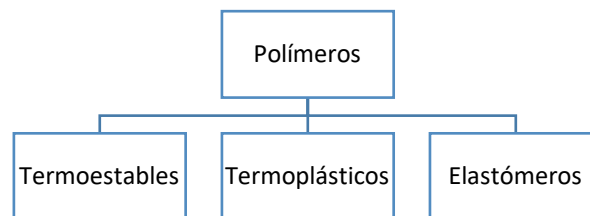


Figura 1.1: Clasificación de los polímeros según el tipo de reticulación.

De acuerdo con lo expuesto, podemos llegar a la conclusión de que clasificar los polímeros no es sencillo y se barajan una gran cantidad de factores, de los que depende su estructura molecular y sus propiedades de cara a su aplicabilidad. Es precisamente su versatilidad la responsable de que los polímeros sean la familia de materiales más empleada por el ser humano. Además, si a este factor añadimos la posibilidad de crear materiales compuestos empleando los polímeros como base de los mismos, las posibilidades crecen enormemente. En este punto se sitúa el estudio que se desarrolla en el presente TFG, en la caracterización de un material compuesto basado en materiales de naturaleza polimérica.

Es un hecho constatado que pequeños cambios estructurales en la estructura macromolecular pueden provocar cambios significativos en las propiedades físicas de los materiales. Por tanto, es evidente que, para la mejora de las propiedades físicas de los materiales, la comprensión de la dinámica molecular es clave. En este sentido, el objetivo del estudio recogido en este trabajo, es la determinación de la dinámica molecular de una serie de materiales con ligeros cambios estructurales con objeto de conocer a nivel microscópico como se ven afectadas sus propiedades características y en función de las mismas estimar las aplicaciones a las que pueden destinarse.

Otro punto importante es la procedencia de los polímeros, estos pueden ser de origen natural o sintético, siendo estos últimos los que más se producen a nivel industrial. El material compuesto tratado en este TFG es de origen natural, tanto la carragenina como la quitina se obtienen de la naturaleza. En este sentido, es importante señalar que los materiales naturales o provenientes de recursos renovables están tomando mayor importancia desde las últimas décadas hasta la actualidad.

¹ C. A. Daniels, *Polymers: Structure and Properties*, Technomic Publishing CO. Lancaster. (1989)

1.2. Transición vítrea de los polímeros

El paso previo a la determinación de las propiedades físicas de un material de nueva síntesis es la caracterización de su microestructura. Para ello se pueden emplear un amplio abanico de técnicas. Una de las características más importantes de las que depende la evolución a nivel microscópico la estructura molecular es la transición vítrea.

La temperatura de transición vítrea (T_g) es la temperatura a la cual un polímero reblandece, pasando de un estado duro-rígido a un estado más gomoso-elástico-flexible. Así, cuando un polímero es enfriado por debajo de su T_g , se vuelve rígido y quebradizo. Esta transición depende en gran medida de la estructura molecular del polímero y de ello la cinética de la transición, en ella nunca se alcanza un equilibrio y por tanto, cuando un polímero se encuentra por debajo de la temperatura de transición vítrea está en un estado en el que presenta propiedades propias de un sólido pero a su vez tiene cierto desorden característico de los líquidos, este estado a medio camino entre un sólido y un líquido, aporta unas propiedades características a los materiales poliméricos siendo, por tanto, el conocimiento de la temperatura de transición vítrea fundamental a la hora de determinar las propiedades del material y su aplicabilidad.

Aunque el proceso de cambio de estado entre el líquido y el estado vítreo se lleva a cabo entre un rango de temperaturas, es muy habitual emplear el término de temperatura de transición vítrea (T_g). Aunque tiene gran importancia en los materiales poliméricos, desde hace años su determinación ha tenido gran importancia en el estudio de materiales inorgánicos, vidrios, materiales sintéticos no poliméricos, etc.

El cambio de propiedades físicas de los materiales se debe a la libertad de movimiento de las cadenas moleculares, cuando un polímero se encuentra a una temperatura baja, este está rígido, pero al superar la barrera energética correspondiente a la transición vítrea, las cadenas moleculares empiezan a tener libertad de movimiento, cierta fluencia, comparable al comportamiento de un líquido viscoso. Es por este motivo, que cuando se sobrepasa la temperatura de transición vítrea se dice que el polímero está en un estado gomoso o no vítreo.

Dependiendo de en qué intervalo de temperaturas va a tener aplicabilidad el polímero este podrá ser empleado o no en función del valor de temperatura de transición vítrea, por este motivo, tener caracterizado este valor, es algo fundamental y prioritario, ya que es determinante de sus propiedades micro y macroscópicas.

Se habla de temperatura de transición vítrea principalmente cuando se trata de polímeros semicristalinos o amorfos, ya que, en un polímero perfectamente cristalino, al estar sus cadenas formando cristales estas no pueden alcanzar la suficiente libertad como para deformarse y formar el estado gomoso, sin embargo, es de resaltar que podrán comportarse como un líquido viscoso al sobrepasar una cierta temperatura, denominada temperatura de fusión (T_m). En los polímeros semicristalinos podemos observar estas dos temperaturas características, T_g y T_m .

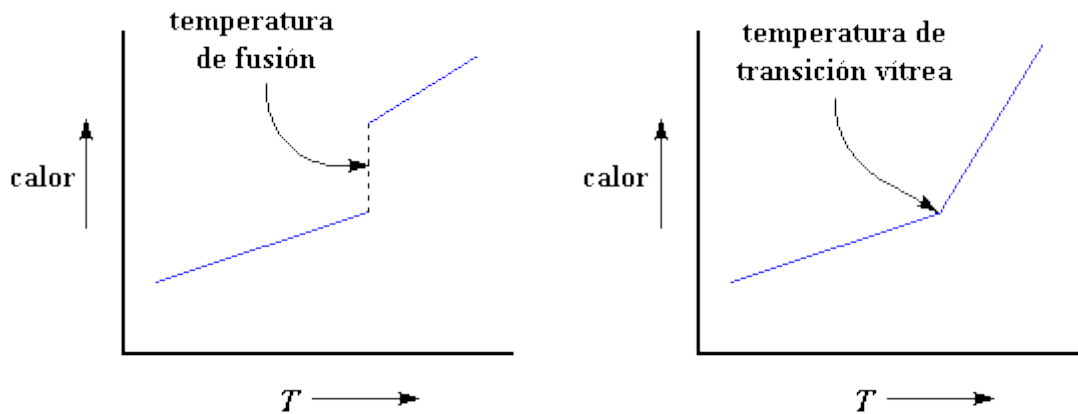


Figura 1.2: Calor vs Temperatura para un polímero cristalino (izquierda) y un polímero semicristalino o amorfo (derecha).

El fenómeno de transición vítrea se debe al movimiento de las cadenas moleculares y a la libertad de las mismas, de modo que a medida que estas cadenas van perdiendo esta libertad debido a la disminución de la temperatura, el material tiende a un estado más rígido. Este fenómeno de rigidización es debido a una continua desaceleración de los movimientos moleculares, es decir, los tiempos de relajación molecular son cada vez mayores. Al disminuir la temperatura, la movilidad molecular disminuye por un incremento de la viscosidad del líquido, de modo que se alcanza el estado vítreo. El estado vítreo se puede alcanzar también mediante un descenso de la presión de modo que las moléculas individuales forman enlaces covalentes que rigidizan el material.

Prácticamente todos los materiales pueden alcanzar este estado vítreo si se enfrían lo suficientemente rápido, y es que la velocidad de enfriamiento también influye en el estado vítreo del material. Si un polímero tiene capacidad de formación de cristales, si este es enfriado por debajo de la temperatura de fusión correspondiente a los cristales, a una velocidad suficiente para que se produzca el reordenamiento en las cadenas moleculares, el polímero cristalizará. Si en cambio, el polímero es enfriado más rápido que la velocidad necesaria para la cristalización, el polímero formará un sólido amorfo, o estado vítreo.

Como se ha comentado, el estado vítreo no es un equilibrio, pero si el polímero se mantiene a esta temperatura durante un tiempo lo suficientemente largo, el polímero alcanzará el equilibrio, este tiempo es muy elevado debido a la fuerte retención de la movilidad de las cadenas moleculares. Este proceso de relajación estructural suele denominarse relajación primaria o relajación α . Este fenómeno de relajación puede ser caracterizado a partir de la técnica de la espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS) y, a partir del análisis de la misma, puede determinarse la temperatura de transición vítrea del material. Por definición, la relajación estructural principal es el proceso mediante el cual un sólido amorfo tiende a alcanzar el equilibrio en estado vítreo.

1.3. Polímeros, biopolímeros y matrices poliméricas naturales.

La naturaleza es una fuente de materiales como, por ejemplo, fibras, espumas, adhesivos, geles, resinas, etc. La gran ventaja de los materiales naturales, en especial, de los polímeros y biopolímeros naturales es que provienen de una fuente renovable, suelen tener un grado de biodegradabilidad muy grande que los hace muy competitivos en los sectores de la industria alimentaria y farmacéutica.

El hecho de ser naturales les otorga propiedades que otros plásticos comunes no poseen, por ejemplo, propiedades fungistáticas, antimicrobianas, en resumen, los hace mucho más específicos cuando estamos entrando en aplicaciones relacionadas con interacciones biológicas². Un biopolímero será mucho más biocompatible que un plástico sintético, solo por el hecho de que su procedencia es biológica.

Luego, una capsula, hecha de un biopolímero, que envuelve a un medicamento, como por ejemplo el ácido poli-láctico exige propiedades de biodegradabilidad y de biocompatibilidad excelentes, o un envase para vegetales, exige que la interacción entre envase y alimento sea totalmente inocua. Así pues, resulta evidente que los materiales naturales son los mejores candidatos para cumplir este tipo de condiciones.

Sin embargo, la extracción de los biomateriales no es sencilla, las reacciones biológicas ocurren en medios acuosos, y condiciones suaves de temperatura, presión, pH, etc. Por este motivo la extracción de estos materiales es costosa y debe estar extremadamente controlada, con el correspondiente impacto ambiental que esto pueda provocar.

De entre los biomateriales, son los polisacáridos (carrageninas, aginatos, agar) los que más están siendo desarrollados por la comunidad científica. Un material de origen biológico desempeña funciones altamente especializadas que están íntimamente ligadas con una estructura muy específica, esto hace que los biomateriales sean difícilmente caracterizables a nivel molecular, a menudo no forman estructuras estables u ordenadas, y la caracterización empleando técnicas de análisis estructural es muy costosa.

Una de las técnicas de análisis más empleada en este tipo de biomateriales es la espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS). Es por ello la técnica empleada para la caracterización del biomaterial compuesto objeto de estudio en este TFG, basado en carragenina y quitina, cuyo funcionamiento será detallado más adelante.

² V.K. Thakur, M. K. Thakur. Handbook of sustainable polymers: Processing and applications. Pan Stanford Publishing: Singapore (2016)

1.4. Actualidad en el sector del plástico.

1.4.1. Industria farmacéutica y médica.

El uso de biomateriales en aplicaciones médicas y farmacéuticas se ha visto disparado desde el inicio del siglo XX, siendo uno de los sectores con mayor desarrollo científico. Materiales usados en diversas aplicaciones, como: material clínico desechable, regeneración de tejidos, órganos artificiales, cultivos celulares, implantes, materiales biodegradables, etc. Años atrás, el desarrollo de materiales en el ámbito de la medicina solo permitía niveles de biocompatibilidad muy inferiores en comparación con los materiales que se desarrollan desde las últimas décadas, por este motivo, en este sector, los materiales de origen natural y los biomateriales adquieren gran importancia y cada vez mayor desarrollo.

1.4.2. Industria alimentaria.

En contraposición con la industria farmacéutica y médica, en la actualidad se emplean varios polímeros, principalmente sintéticos, para los principales ámbitos de la industria alimentaria. Algunos ejemplos son:

Plásticos en la elaboración y procesado de alimentos:

- Sector lácteo: La Polieteretercetona (PEEK), un termoplástico semicristalino, se emplea en el proceso de obtención del queso por su elevada resistencia química incluso a altas temperatura, ya que en el proceso de elaboración del queso se requiere separar el suero, para ello se emplean detergentes que no deben afectar al plástico.
- Sector cárnico, pesquero y avícola: se emplean el polioximetileno (POM) y la polieteretercetona (PEEK) en los equipos de procesado de la carne, exigen cierta resistencia mecánica incluso a altas temperaturas.
- Sector de bebidas: se emplea el polioximetileno (POM) en piezas como pinzas y agarradores de botellas en plantas de reciclaje, se emplea poliamida 6 C nylon en piezas responsables del deslizamiento de las botellas en plantas de llenado y/o de reciclaje, también se puede emplear la polieteretercetona (PEEK) en plantas que requieren de lavados agresivos con agua caliente, a presión o con uso de agentes químicos³.

Siempre es interesante buscar el desarrollo de nuevos materiales que sean biodegradables, tanto en la industria de alimentos como en cualquier otra aplicación, pero sobretodo en el campo de los envases, bolsas y recipientes. Es por este motivo que el principal campo en el que tiene aplicación, tanto el copolímero de carragenina-quitina como cualquier otro

³ https://www.ensinger-inc.com/downloads/lit_spanish/Plasticos_industria-alimentaria.pdf

polímero biodegradable, es la industria de alimentos y en concreto en los envases alimentarios con propiedades antimicrobianas y antifúngicas⁴.

Una vez comentado esto, los principales plásticos empleados actualmente en los envases alimentarios, los cuales no son biodegradables, son:

- Polietilentereftalato, empleado en botellas para bebidas, refrescos y agua. También empleado en recipientes para salsas, jaleas, cremas, etc.
- Polietileno de alta densidad, utilizado sobre todo en bolsas, envases de leche, zumos helados.
- Policloruro de vinilo, se emplea escasamente en la industria alimentaria.
- Polietileno de baja densidad, películas y films protectores, bolsas de basura, etc.
- Polipropileno, empleado en algunos envases de margarina.
- Poliestireno o poliestireno expandido, empleados en envases de hielo seco, en tazas para bebidas calientes, packs de yogures separables...



Figura 1.3: Clasificación de los principales plásticos empleados en envases de alimentos

1.5. Problemática ambiental. Soluciones y alternativas.

Es sabido que uno de los principales problemas ambientales actuales es la contaminación por acumulación de plásticos de envases, bolsas, envoltorios, etc. Uno de los productos más fabricados por el ser humano es el plástico, y en la mayor medida la fabricación de envases y empaques.

Según los datos estimados por PlasticsEurope del 13 de mayo de 2014, la producción mundial de plásticos alcanzó los 299 millones de toneladas a nivel mundial, que supuso un crecimiento del 3,9% respecto al año anterior. La industria plástica no ha dejado de crecer desde los años 50 y cada vez lo hace con más fuerza. Analizando los sectores de aplicación, el sector líder es el del envase y embalaje con un 46% de la demanda de plásticos en España, además es el sector que menos se ha visto influenciado negativamente por la crisis.

⁴ D.S. Cha, M.S. Chinnan. Biopolymers-Based Antimicrobial Packing: A review. Critical Reviews in Food Science and Nutrition 44, pp. 223-237 (2004)

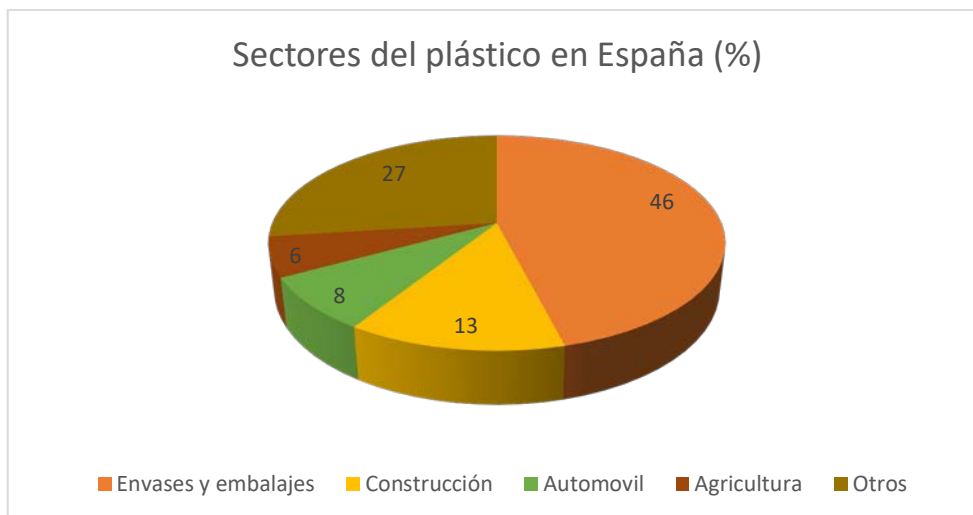


Figura 1.4: Datos del sector del plástico en España para el 2013 según PlasticsEurope

Algunos datos de tiempos de descomposición estimados que cabe destacar son, 500 años para una botella de polietilentereftalato, entre 65 y 75 años para un vaso de plástico, 55 años para las bolsas de polietileno de alta densidad, etc. Luego, teniendo en cuenta todos estos factores, dado la gran producción de plástico y los largos tiempos de descomposición del mismo, los plásticos se acumulan convirtiéndose en un problema medioambiental creciente.

Aunque actualmente se desarrollan medidas de reciclaje de plásticos, estamos lejos de conseguir evitar que los plásticos se acumulen en nuestro planeta, por lo que una de las medidas que supondría un gran avance en el ámbito medioambiental sería emplear plásticos biodegradables cuyo tiempo de descomposición es mucho menor que el de los plásticos actuales y junto a las medidas de reciclaje existentes supondrían una disminución de la cantidad de plásticos acumulados.

Por supuesto, los materiales biodegradables que pueden llegar a reemplazar a los actuales deben asegurar las mismas propiedades. Además, los materiales biodegradables aún están en desarrollo y su fabricación es mucho más cara que la de los plásticos utilizados en la actualidad. Como son más caros y aún están en desarrollo, la incorporación de estos plásticos biodegradables (en los que se incluye el composite de carragenina-quitina objeto de estudio) en el campo de los envases alimentarios es lenta, sin embargo, ya podemos ver algunos ejemplos reales:

- Se creó el primer envase biodegradable para productos cosméticos por la asociación de empresas Germaine de Capuccini, Ferro, Petroplast y la alianza Ainia-Aimplas a partir de materias procedentes de fuentes renovables como almidones de maíz, remolacha y azúcares (EuropaPress, Miércoles 19 de Junio de 2013).
- Aimplas presenta en Hispack un envase biodegradable que alarga la vida de los alimentos envasados (Interempresas, 17 de Mayo de 2012). El Instituto Tecnológico del Plástico (Aimplas) coordina el proyecto europeo PLA4Food cuyo principal objetivo es el desarrollo de un envase activo biodegradable para productos frescos,

fabricado a partir de un termoplástico procedente de fuentes renovables (PLA-ácido poliláctico) funcionalizado con aditivos naturales, que le confieran propiedades antioxidantes, antibacterianas y antifúngicas, con la misión de aumentar el tiempo de vida de los productos envasados.



Figura 1.5: Envase biodegradable del instituto tecnológico del plástico.

1.6. Materiales empleados.

1.6.1. Carragenina.

La carragenina es un polisacárido natural presente en las algas, concretamente algas rojas del orden Gigartinales⁵. Una importante característica de las carrageninas es su gran diversidad en cuanto a estructuras químicas, ya que estas varían según el tipo de alga, la etapa de vida de las mismas o la técnica empleada en su extracción. Esto hace que los materiales basados en este polisacárido sean muy difíciles de caracterizar estructuralmente. Además, dependiendo de estos factores se obtendrán cantidades variables de carragenina estructuralmente diferentes, formando combinaciones en bloque distintas, en un resultante híbrido. Adicionalmente, dependiendo del tipo de ion empleado en la extracción de las carrageninas, se favorecerá de manera distinta la formación de tipos de geles distintos.

Las carrageninas son polímeros aniónicos, con grupos sulfatados (éster sulfato). Su estructura química se basa en la alternación de grupos 4- α -D-galactopiranososa o 4-3,6 anhidro- α -D-galactopiranososa y (1 \rightarrow 3)- β -D-galactopiranososa⁶. Esta estructura química permite que las carrageninas sean extraídas mediante la adición de iones sodio, calcio y potasio.

Según el autor van de Velde (2008), las algas carragenófitas (productoras de carragenina) pueden ser clasificadas según el tipo de carragenina que estas producen: kappa, iota o

⁵ E.L. McCandless, J.A. West, M.S. Guiry. Carrageenan Patterns in the Gigartinales. *Biochemical Systematics and Ecology* 11, pp. 175-182 (1983).

⁶ R. Tuvikene, K. Truus, M. Vaher, T. Kailas, G. Martin y P. Kersen. Extraction and quantification of hybrid carrageenans from the biomass of the red algae *Furcellaria lumbricalis* and *Coccolytus truncatus*. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* 55, pp. 40-53 (2006).

lambda. Esta clasificación se basa en la propiedad de gelificación y la viscosidad de las distintas carrageninas.

- **Kappa:** forma un gel rígido, de estructura quebradiza, el gel es reversible con la aplicación de calor, y sufre proceso de sinéresis.
- **Iota:** forma un gel elástico, reversible con la aplicación de calor, no presenta sinéresis.
- **Lambda:** soluble en frío no forma geles, produce altas viscosidades.

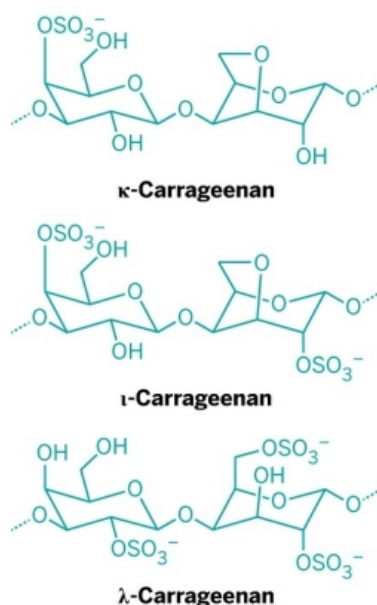


Figura 1.6: Distintos tipos de carragenina.

De los tipos anteriormente presentados, la k-carragenina es la que forma membranas o films con mejores propiedades mecánicas. Las algas rojas de la familia Gigartinales son productoras de la carragenina híbrida kappa-iota⁷.

Dependiendo del ión utilizado para la extracción de las carrageninas y del tipo de carragenina, las propiedades para formación de geles van a ser distintas, luego, los iones añadidos en la extracción influyen notablemente en las propiedades de polisacárido finales representando un 10% del peso del mismo⁸. El empleo de iones calcio en la extracción de carrageninas tipo iota promueve la formación de geles, mientras que el uso de iones potasio o sodio en la extracción de carrageninas tipo kappa permite la obtención de geles fuertes, cuyas propiedades son las óptimas para la formación del material compuesto.

La carragenina tiene especial uso como agente gelificante en los alimentos, de retención de agua y como agente espesante, es decir, como componente que forma parte del alimento, en el caso del presente trabajo la aplicabilidad de mayor interés es la elaboración

⁷ F. Van de Velde Structure and function of hybrid carrageenans. Food Hydrocolloids 22, pp. 727-734 (2008).

⁸ L. Hilliou, F.D.S. Larotonda, P. Abreu, A.M. Ramos, A.M. Sereno, M.P. Goncalves. Effect of extraction parameters on the chemical structure and gel properties of κ/ι hybrid carrageenans obtained from *Mastocarpus stellatus*. Biomolecular Engineering 23, pp. 210-20, (2006)

de films y recubrimientos para alimentos, así como recubrimiento para fármacos como mecanismo de liberación de drogas controlado⁹.

Las propiedades más interesantes que nos aporta la carragenina en la elaboración del film con destino a la aplicabilidad en el sector alimentario son la escasa pérdida de gases, por lo que con este tipo de film se logran mantener al máximo las propiedades del alimento desde el momento de su envasado. Además de todo lo comentado anteriormente, la carragenina ofrece la capacidad de no alterar ni la textura ni el color del alimento. Para la elaboración de films y empaques es necesario el empleo de glicerol como agente plastificante, según estudios realizados por H.M. Hamzah¹⁰. La carragenina en el ámbito de la medicina tiene especial interés en sistemas de liberación de fármacos controlados¹¹, por su especial capacidad para el transporte de medicamentos en su matriz debido a sus propiedades de viscosidad y alto peso molecular.

Debido a las mediocres propiedades físicas que tienen los films anteriormente comentados, se pueden introducir cantidades variables de otro polisacárido de origen animal, la quitina. La quitina actuará por una parte como agente de refuerzo del biomaterial, y además le proporcionará propiedades fungistáticas y antimicrobianas, excelentes para la conservación de alimentos y que aseguran la condición de esterilidad para materiales de uso clínico y médico.

1.6.2. Quitina

La quitina es un polisacárido natural (poli (β -(1 \rightarrow 4)-N-acetil-D-glucosamina) presente en el exoesqueleto de muchos invertebrados y en las paredes celulares de hongos y levaduras, cabe destacar que la quitina se puede obtener de forma artificial mediante hidrólisis enzimática o por fermentación, aunque durante el desarrollo del presente trabajo se hará referencia a la quitina de origen natural.

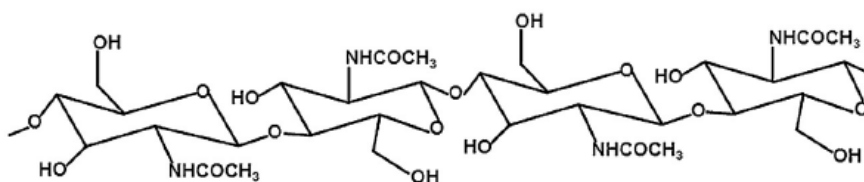


Figura 1.7: Estructura química de la quitina

La estructura de la quitina, a diferencia de la de la carragenina, posee cierto ordenamiento que le permite adquirir conformaciones microfibrosas en su estado natural. Este ordenamiento permite el empaquetamiento dándole al polisacárido cierta cristalinidad y, por tanto, unas propiedades mecánicas buenas que se pueden comparar con las de

⁹ M. Rinaudo Chitin and Chitosan: Properties and applications. Progress in Polymer Science 31, pp. 603-632 (2006).

¹⁰ H.M. Hamzah, A. Osman, C.P. Tan, F.M. Ghazali. Carrageenan as an alternative coating for papaya (Carica papaya L. cv. Eksotika). Postharvest Biology and Technology 75, pp. 142-14, (2013).

¹¹ L Li., R. Ni, Y. Shao y Sh. Mao. Carrageenan and its application in drug delivery. Carbohydrate Polymers pp. 103 (2004).

materiales como el kevlar, aramidas y fibras de asbesto. La función principal de la quitina es la protección ante el ambiente externo (exoesqueleto de invertebrados y paredes celulares de los hongos), por los que sus propiedades más destacadas son: su elevada resistencia mecánica, su elevada impermeabilidad ante gases y las propiedades fungistáticas y antibacterianas. Las nanofibrillas son obtenidas a nivel industrial empleando quitina natural como fuente de materia prima, a la cual se le somete a una etapa de hidrólisis en un medio ácido fuerte. La hidrólisis tiene lugar en un medio con agitación constante, después se centrifuga para separar las nanofibrillas precipitadas del medio.

Los factores que hacen de la quitina un polisacárido con gran interés en la industria farmacéutica o médica son sus propiedades antibacterianas, además de ser un material de origen biológico y con mejor respuesta inmune que un material sintético. Por este motivo la quitina es usada a menudo como material para parches médicos y transportadores de fármacos para la liberación controlada de los mismos. Además, junto con la hidroxiapatita y el quitosano, son capaces de formar matrices extracelulares que mimetizan con bastante acierto el tejido óseo y por tanto tienen una elevada aplicabilidad en la creación de "scaffolds" o medios de cultivo celulares para el tratamiento de problemas en un tejido óseo defectuoso. La quitina tiene también importancia en la industria alimentaria, es usada para inmovilizar enzimas y células, por lo que tiene aplicabilidad en sectores de zumos, néctares y leche en los que es necesario clarificar el producto.

A pesar de todas estas propiedades anteriormente citadas, la quitina es usada mayormente como agente de refuerzo en matrices poliméricas. Adicionalmente, debido a su estructura en nanofibrillas, aumenta la resistencia mecánica, concretamente el módulo elástico¹². En especial, la quitina empleada como agente de refuerzo en nanocompuestos de carragenina (en torno al 10% en peso de quitina) eleva en un 70% el valor del módulo elástico del biomaterial, y además le dota de unas propiedades de barrera mejores, mejor impermeabilidad ante los gases, baja permeabilidad al oxígeno, lo que evita los procesos de oxidación y enranciamiento de alimento, previene la pérdida de humedad de alimentos, siendo además biocompatible, biodegradable y no tóxico para el consumo humano. Uniendo todo esto con la gran capacidad que tienen los dos polisacáridos de formar nanocompuestos, los convierte en dos candidatos excelentes para el desarrollo de aplicaciones en sectores biomédico y alimentario. Para determinar las propiedades finales del biomaterial con distintas cantidades de quitina empleadas, se evaluará la evolución de su dinámica molecular, a través de la técnica de espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS).

¹² S. Shankar, J.P. Reddy, J.W. Rhim, H.Y. Kim. Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitin nanofibrils reinforced carrageenan nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers* 117, pp. 468-475 (2015).

2. Técnicas experimentales

2.1. Espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS).

2.1.1. Generalidades y fundamento teórico.

La técnica empleada en el presente TFG es la espectroscopia de relajación dieléctrica, concretamente la espectroscopia dieléctrica de amplio espectro (BDS)¹³. La BDS es una herramienta excelente para conocer la dinámica molecular, los tiempos de relajación y las propiedades estructurales de un material, proporcionando también información acerca de la dependencia con la temperatura del mismo. Sin embargo, la desventaja de este método es que una vez son determinadas las relajaciones asociadas a la dinámica molecular no es posible asignar dichas relajaciones al tipo de movimiento por el que se originan. Es decir, la técnica nos aporta información acerca de los fenómenos de relajación primaria o secundaria, pero no asocia de forma directa dichos procesos a un tipo de movimiento determinado, para ello es necesario emplear otras técnicas como la resonancia magnética, cálculos teóricos de dinámica molecular, etc. Este tipo de ensayos pueden llevarse a cabo de dos modos distintos: la espectroscopia de dominio temporal y la reflectometría. La primera variante se emplea para obtener datos en rangos de frecuencias desde 10^{-3} hasta 10^6 , por otra parte, la segunda variante es empleada para frecuencias más altas entre 10^6 y 10^{10} . El funcionamiento de esta técnica se basa en la aplicación de un campo eléctrico alterno al material objeto de estudio que se encuentra colocado entre dos electrodos de cobre recubiertos con una fina capa de oro. Como consecuencia del campo aplicado se generará un corriente, permitiendo la combinación de ambas magnitudes de la evaluación de diferentes constantes eléctricas del material (impedancias, admitancias, permitividades, conductividades, ...).

La técnica DRS proporciona datos de impedancia compleja, si tenemos en cuenta la evolución temporal del voltaje y la intensidad a través de la muestra son registradas. (Ecuación 1)

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

Mediante la transformación de Euler puede ser expresada la impedancia en el dominio complejo como sigue

$$Z^* = Z_A \cdot e^{i\phi} \quad [2]$$

En la Figura 2.1 se recoge un esquema del circuito equivalente del ensayo de DRS, en el que la muestra se comporta como un dieléctrico o aislante.

¹³ F. Kremer, A. Schönhals. Broadband dielectric spectroscopy, Eds. Springer-Verlag. Berlin. cap. 7, pg. 245 (2003) y F. Kremer, A. Schönhals. In Broadband Dielectric Spectroscopy. Springer: Berlin (2003)

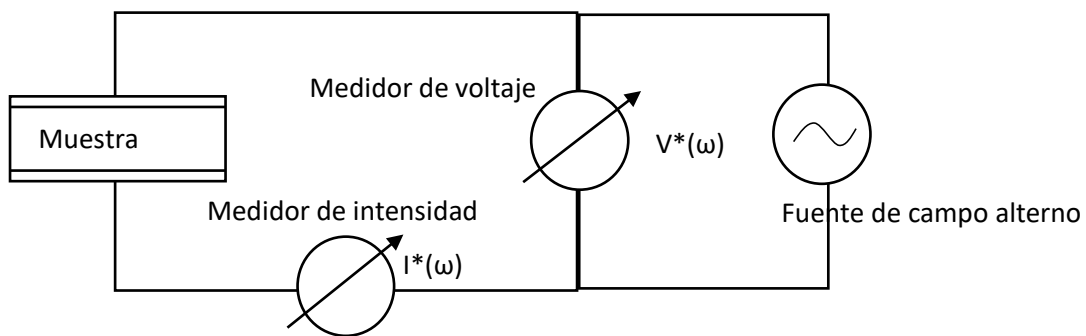


Figura 2.1: Circuito equivalente del montaje

El fundamento del ensayo consiste en obtener la evolución de la dinámica molecular del material a través del análisis del efecto de la aplicación de un campo eléctrico al material objeto de estudio a una determinada frecuencia y temperatura.

Así, el ensayo consiste en aplicar un campo eléctrico a una determinada frecuencia preestablecida. El valor de esta frecuencia se modificará dentro del intervalo 10^{-3} hasta 10^6 . Este proceso se realizará a diferentes temperaturas. Es decir, se mide la respuesta del material a una determinada temperatura constante (isotermas). El valor de la temperatura se va variando en función del tipo de material y de la información que se desea extraer. Los detalles de estos parámetros en nuestro estudio se recogen más adelante.

$$\sigma^*(\omega) = \frac{d}{A} \cdot \frac{1}{Z^*(\omega)} \quad [4]$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío y d y A son parámetros geométricos característicos de la muestra, el espesor y área respectivamente.

Como se ha comentado, la permitividad mide la capacidad de almacenamiento, y esto es debido a la presencia de grupos funcionales capaces de cargarse y orientarse en la cadena principal o cadenas laterales del material, de este modo, al aplicar el campo alterno, estos grupos funcionales reaccionan y se cargan orientándose en posiciones lo más estables posible, alcanzando posiciones más estables que las originales en las que el campo alterno no estaba presente, el sistema ahorra energía, o lo que es lo mismo, el sistema almacena energía en forma de alineamiento de dipolos. La energía que se absorbe y se libera cuando cambia el campo eléctrico alterno será mayor cuanto mayor sea la permitividad, cuanto más alto sea el valor de la permitividad mejor aislante es el material.

En base a lo anteriormente comentado, la conductividad representa la capacidad que tiene un material a conducir las cargas móviles generadas por el efecto del campo alterno y está íntimamente relacionada con la permitividad, siendo la conductividad menor cuanto mayor es la permitividad, con un ejemplo, un buen aislante con una alta permitividad tiene una conductividad baja.

La actividad molecular ante el campo alterno puede medirse entre otros, con estos dos parámetros. En el ensayo de espectroscopia de relajación dieléctrica ambos se representan como una variable compleja, estando la permitividad relacionada directamente con la conductividad de acuerdo con las siguientes expresiones, 5, 6, 7:

$$\sigma^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega)i\omega e_0 \quad [5]$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \cdot \varepsilon''(\omega) \quad [6]$$

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i \cdot \sigma''(\omega) \quad [7]$$

Otra propiedad eléctrica que en ocasiones resulta más adecuada para el análisis del comportamiento de la muestra es el módulo dieléctrico, ecuación 8:

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = M'(\omega) + i \cdot M''(\omega) \quad [8]$$

donde M' es el módulo de almacenamiento y M'' es el módulo de pérdidas. La parte real e imaginaria del módulo dieléctrico pueden ser evaluados a partir de la permitividad (ε') y del factor de pérdidas (ε'') como sigue:

$$M'(\omega) = \frac{\varepsilon'(\omega)}{(\varepsilon'(\omega))^2 + (\varepsilon''(\omega))^2} \quad [9]$$

$$M''(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{(\varepsilon'(\omega))^2 + (\varepsilon''(\omega))^2} \quad [10]$$

El uso de este parámetro es especialmente útil cuando los procesos dipolares aparecen profundamente enmascarados por los procesos conductivos, como es el caso que nos compete. Ha sido utilizado recientemente para el análisis de materiales también basados en carragenina con refuerzos de nanoarcillas, concretamente de Cloisite Na⁺.¹⁴

Como se verá en los capítulos posteriores, se van a evaluar todas estas constantes dieléctricas en función de la frecuencia y temperatura, empleándose en el análisis aquellas que sean más convenientes en función del tipo de análisis deseado. Así, a través de las representaciones de permitividad y módulo, en función de la temperatura y frecuencia se determinará el tiempo de relajación, es decir, el tiempo en el que se produce un cambio $\Delta\varepsilon'$. Este cambio de ε' es debido a que a altas frecuencias (cuando el campo alterno cada vez cambia más rápido) los grupos funcionales polarizados no pueden llegar a las posiciones menos energéticas, lo que se traduce en una pérdida de energía y, por tanto, menor capacidad de almacenamiento y menor permitividad, a su vez la conductividad crece cuanto mayor es la frecuencia del campo alterno.

¹⁴ M. J. Sanchis, M. Carsí, M. Culebras, C. M. Gómez, S. Rodríguez, F. G. Torres. Enviado a Carbohydrated Polymer (2017)

2.1.2. Fenómeno de polarización y relajación molecular.

El material posee grupos funcionales, enlaces, interacciones y átomos que poseen cargas las cuales en ausencia de campos eléctricos resultan en un comportamiento dipolar característico.

Al aplicar el campo alterno estas cargas se reordenan, es decir, la situación de equilibrio queda desplazada hacia otra nueva. Este fenómeno será distinto según el tipo de material objeto de estudio, de modo que si el material es un conductor, este reordenamiento se traduce en una conductividad de cargas, mientras que si el material es un aislante se produce una deformación de la distribución de cargas.

A su vez, la polarización a nivel microscópico puede proceder a través de tres mecanismos distintos:

- Polarización electrónica: se genera a frecuencias muy altas, es la resultante a la interacción de los electrones, de modo que estos se desplazan ligeramente de su posición inicial respecto del núcleo del átomo. Este tipo de polarización carece de interés en el presente trabajo de final de grado.
- Polarización atómica: es la correspondiente a la posición relativa de los átomos en la estructura molecular o red atómica. Ocurre a frecuencias más bajas que la polarización atómica. De la posición atómica depende la disposición de los enlaces atómicos, pudiendo llegar a deformar estos, resultando en torsiones y flexiones de la estructura molecular. Dependiendo de la estructura del material, si este tiende a sufrir flexiones y deformaciones de sus enlaces, la polarización atómica contribuirá más que la electrónica en la polarización total.
- Polarización orientacional: este fenómeno se produce debido a la presencia de dipolos o grupos cargados en la estructura química del material. Estos dipolos interactúan entre sí de forma que alcanzan una posición de equilibrio, esta posición de equilibrio varía con la temperatura y con el campo eléctrico. Por el efecto de la agitación térmica los dipolos se ven afectados y se desorientan, por lo que a cada temperatura hay una determinada posición de equilibrio y esta variará de diferente forma ante la presencia de un campo eléctrico. El campo eléctrico hace que los dipolos se ordenen hacia una posición determinada. Las frecuencias a las que ocurre este fenómeno son considerablemente más bajas que las de la polarización electrónica y atómica.

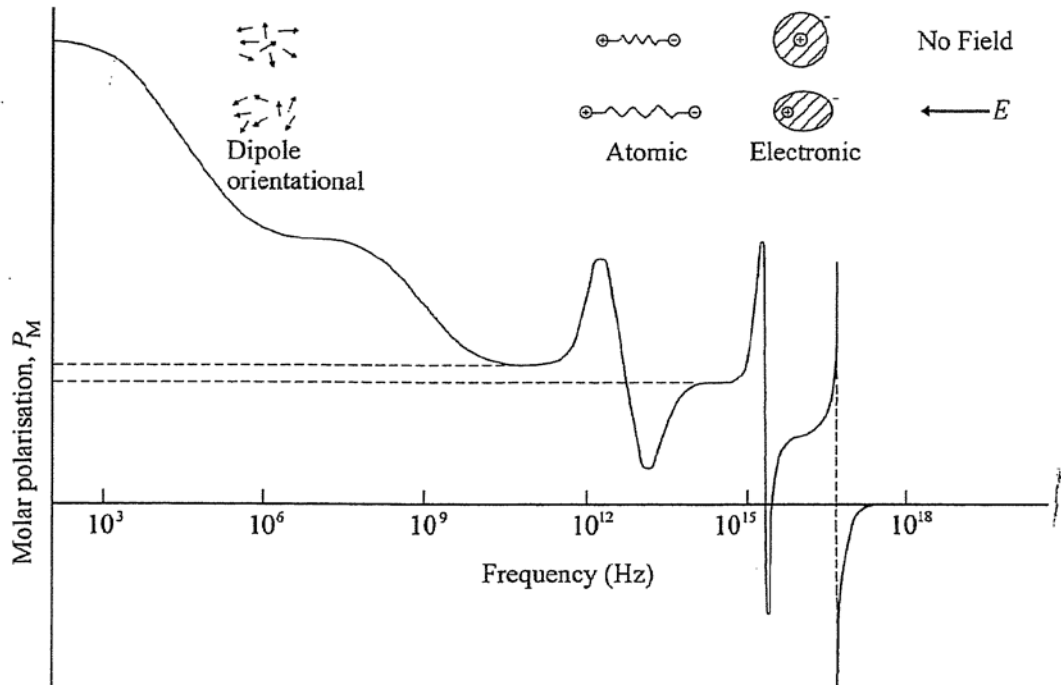


Figura 2.2: Distintos fenómenos de polarización en función de la frecuencia¹⁵

En la Figura 2.2 se puede observar como aparte de que las frecuencias a las que se produce la polarización por dipolos son más bajas, el tiempo de reacción ante el campo alterno es más alto, siendo prácticamente instantáneo en los fenómenos electrónicos y atómicos. Este tiempo de reacción notablemente más alto implica que al retirar el campo eléctrico, los dipolos tardan cierto tiempo en alcanzar la situación de equilibrio.

Mientras que las polarizaciones electrónicas y atómicas desaparecen tras aplicar el campo eléctrico, la polarización por dipolos sigue estando presente siguiendo una cierta inercia. Esto es resultado de las fricciones internas de las cadenas del material. Cuando el campo alterno es retirado, la polarización requiere de cierto tiempo para que esta se vea disminuida por la orientación de los dipolos, este tiempo es el tiempo de relajación, que se define como el tiempo necesario para que la polarización disminuya en un factor de $1/e$ desde su valor original.

La técnica DRS se basa en este fenómeno, y pretende analizar el tiempo al que se produce esta pérdida de polarización a una determinada frecuencia característica. Además, la relajación molecular depende directamente de la movilidad de las cadenas del material y de ella dependen sus propiedades a escala macroscópica.

2.1.3. Modelo de Debye y modelo de Havriliak-Negami.

Generalmente, en un material dieléctrico, cuanto mayor es la frecuencia del campo eléctrico aplicado sobre el mismo menor es la permitividad resultante. Esto es debido a que

¹⁵ A.R. Blythe. Electrical properties of polymers. Ed. Cambridge University Press. Pág.34 (1979)

el campo alterno cambia de sentido demasiado rápido, de forma que los dipolos del material no pueden ordenarse en posiciones tan energéticamente estables como lo hacían para frecuencias más bajas. Siendo la permitividad en esta zona, ε_∞ . Si en la zona de bajas frecuencias definimos que la permitividad es, ε_0 . Se define la zona de transición correspondiente a la relajación dieléctrica caracterizada por la caída de permitividad [7].

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty \quad [7]$$

Al representar la parte real y la parte imaginaria de la permitividad compleja en función de la frecuencia ($f = \omega/2\pi$), siendo f la frecuencia del campo eléctrico alterno. La parte real representa una caída en forma escalón desde ε_0 hasta ε_∞ , que aumenta a temperaturas crecientes. La parte imaginaria representa un pico simétrico en un valor máximo correspondiente al valor de frecuencia en el que se produce la caída de la permitividad real. El tiempo de relajación del proceso τ , es el correspondiente a $\tau = 1/2 \cdot \pi \cdot f_{max}$.

El modelo de Debye representa el fenómeno de relajación en materiales dieléctricos ideales, solo se ajusta al comportamiento de muy pocos materiales, sobre todo líquidos orgánicos o cristales líquidos.

Según el modelo de Debye, [8] y [9].

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i \cdot \omega \cdot \tau} \quad [8]$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \left[\varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (\omega \cdot \tau)^2} \right] - i \cdot \left[\frac{\Delta\varepsilon \cdot \omega \cdot \tau}{1 + (\omega \cdot \tau)^2} \right] \quad [9]$$

Este modelo considera que no existe interacción entre los dipolos, que existe un único proceso que conduce al equilibrio y que todos los dipolos se relajan bajo un mismo tiempo característico. En la mayoría de los casos, los sistemas son más complejos siendo necesario el empleo de modelos empíricos que contemplan más factores, entre ellos la posibilidad de que no exista un único tiempo característico, sino más bien una distribución de tiempos característicos.

De entre los modelos propuestos, el modelo de Havriliak-Negami (HN)¹⁶ es el más ampliamente utilizado ya que engloba a la mayoría de ellos. Este modelo contempla la existencia de dos nuevos parámetros, los parámetros de forma, α y β , que proporcionan información acerca de la simetría y distribución del proceso de relajación [10].

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i \cdot \omega \cdot \tau)^\alpha]^\beta} \quad [10]$$

Los factores de forma α y β representan la desviación de las pendientes izquierda y derecha del pico de la permitividad compleja, proporcionando información de la distribución y simetría de los tiempos de relajación, respectivamente. Según el modelo de Debye, para

¹⁶ S. Havriliak, S. Negami. A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems. J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp. B, 14, pp. 99–117 (1966); S. Havriliak, S. Negami. Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials. Hanser: Munich, pp. 57 (1997) y S. Havriliak, S. Negami. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. Polymer, 8, pp. 161–210 (1967)

dieléctricos ideales, el proceso de relajación es simétrico. Sin embargo, esto no es cierto en la mayoría de materiales y esta falta de simetría se debe a la estructura interna de los materiales, dependiendo de cómo es esta estructura y de cómo se distribuyen las cadenas laterales de la estructura química del material los procesos de relajación se ven afectados y esto se contempla en estos dos factores de forma. Los factores de forma son coeficientes que adquieren valores entre 0 y 1.

2.1.4. Posibles fuentes de error experimentales.

A lo largo del transcurso de la toma de datos experimentales pueden producirse distintos errores experimentales cuyas fuentes pueden ser el sistema de medida (menos habituales) o errores a la hora de preparar las muestras.

2.1.4.1. Errores debidos al sistema de medida.

Como se ha comentado, la obtención de datos se realiza de forma totalmente automática, es decir, que el equipo registra los datos a través de un software informático al estar conectado el equipo de medida a través de una interfaz a un ordenador. El error que puede cometerse puede ser debido al equipo encargado de analizar la muestra ya sea por un mal funcionamiento, por un mal diseño o por una falta de precisión. El error asociado al diseño está minimizado porque el equipo empleado ha sido construido con el propósito de minorizar todos estos errores instrumentales. Así, por ejemplo, si los cables conectores son excesivamente largos pueden introducirse errores experimentales significativos. El error debido al cableado suele ser prácticamente despreciable.

2.1.4.2. Errores relacionados con la preparación de las muestras.

En este sentido, un error experimental importante está asociado con la determinación del espesor de las muestras. Este error puede suponer un 1% si se comete una imprecisión de un μm , por lo que cabe emplear un espesímetro con el correspondiente grado de precisión, reduciendo este error al máximo posible.

Otro error bastante común producido durante el transcurso de la toma de datos, es la generación no deseada de un cortocircuito. Generalmente el espesor de las muestras en la técnica DRS es muy pequeño, esto puede llegar a provocar que en muestras lo suficientemente finas se lleve a cabo un mal contacto, de modo que los dos electrodos entre los que se coloca la fina muestra lleguen a estar en contacto, esto produciría un cortocircuito. Para evitar esto y, por tanto, evitar los cortocircuitos y sus correspondientes riesgos eléctricos, se emplean espaciadores. Los espaciadores son finas láminas, normalmente de fibra de vidrio o teflón, que se colocan junto a la muestra y tienen el mismo espesor que esta.

Si se introducen espaciadores es necesario indicarlo en el software, para obtener resultados fiables acerca del comportamiento del material analizado. La capacidad del espaciador empleado puede ser evaluada porque conocemos sus propiedades dieléctricas. Así pues, conociendo la permitividad dieléctrica del espaciador, su espesor, y el área de espaciador, la capacidad del espaciador se determina [11]:

$$C_e = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_e \cdot \frac{A_e}{d_e} \quad [11]$$

Siendo en la ecuación 11: ε_e la permitividad del material empleado como espaciador, A_e el área del espaciador y d_e el espesor del espaciador.

Cabe destacar que a pesar de que es un error que hay que tener muy en cuenta a la hora de medir muestras muy finas, en el presente trabajo no fue necesario el uso de espaciadores.

Otro error común es el mal contacto entre la muestra y los electrodos, esto puede ser debido fundamentalmente a dos factores, la falta de homogeneidad en la superficie de la muestra a analizar o por otra parte la presencia de suciedad en el electrodo. Estos errores se pueden prevenir, empleando si es posible una muestra con la superficie más lisa, o bien empleando metales conductores para sombrear la superficie y limpiando muy cuidadosamente la superficie del metal, empleando pinzas y evitando en todo momento ralladuras en la superficie.

Cuando el espesor de la muestra no es lo suficientemente fino se produce un fenómeno que origina errores en la medida denominado “efecto bordes”, al ser el espesor significativo, el borde de la muestra contribuye a la capacidad total del material falseando la capacidad del interior del material. Los bordes de la muestra interactúan con el campo eléctrico de modo que en las proximidades se genera una contribución a la capacidad de la muestra. Este error se dispara cuando el espesor es mayor, siendo por ejemplo del 0,4% para un espesor de 0,1 mm y del 14% para un espesor de 1mm. Es por este motivo que las muestras deben tener diámetro lo más grande posible y espesor lo más mínimo posible.

El error más común e inevitable durante el proceso de DRS es debido al efecto de polarización de los electrodos. Este fenómeno tiene lugar a frecuencias bajas, se produce debido a la acumulación de cargas en la superficie de los electrodos, se puede observar dado que se produce un fuerte crecimiento de la parte real de la permitividad a frecuencias bajas. Aunque es fácil de detectar este fenómeno puede llegar a producir una degradación de los electrodos.

3. Parte experimental

3.1. Síntesis (condiciones de operación).

El material objeto de estudio en este TFG está formado por carragenina con distintas cantidades de quitina. La variación de las cantidades de quitina implicará una estructura final u otra, y, por tanto, tendrá unas propiedades físicas y una utilidad distinta en función de la concentración de quitina.

El objeto del estudio es determinar cómo afecta la cantidad de quitina empleada en la síntesis del biomaterial a la dinámica molecular, para ello se emplea la técnica de espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS).

Las muestras fueron sintetizadas en la Pontificia Universidad Católica del Perú, en el seno del grupo de investigación dirigido por Dr. Fernando Gilberto Torres García, con el que las tutoras de este TFG tienen establecida una estrecha colaboración. Las muestras, tal como se ha comentado anteriormente, se basan en dos polisacáridos naturales, carragenina y quitina, empleando además glicerol como agente plastificante. Las proporciones empleadas, así como el nombre con el que nos referiremos a las muestras se recogen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Nomenclatura y composición de los biocomposites objeto de estudio.

Nombre de la muestra	% En peso de quitina	Glicerol
Ksg	0	No
Kcg	0	Si
Kcg/5Ch	5	Si
Kcg/10Ch	10	Si
Kcg/15Ch	15	Si

3.1.1. Extracción de la carragenina.

La carragenina se extrae de entre las paredes celulares de las algas rojas, separándose de la celulosa, para ello se sigue un método de extracción que comprende varias etapas¹⁷:

- Etapa de pretratamiento alcalino en medio acuoso donde a partir de las algas rojas, obtenidas de la costa de Perú (Lima), se consigue separar la carragenina con algunos aditivos naturales en disolución (extracto) y por otra parte el residuo sólido que comporta el resto de biomasa del alga (inerte + refinado) con la correspondiente cantidad de carragenina que no se logra separar. Para ello tras un lavado y almacenamiento de las algas a una temperatura cercana a los 2°C, se procede a emplear el proceso de extracción definido por Tuvikene¹⁸ en el que las algas rojas están en una disolución de NaOH 1M durante 4 horas a 90°C con agitación constante durante todo el tiempo. Un esquema de esta etapa se muestra en la Figura 3.1.

¹⁷ X. Wu, F.G. Torres, F. Vilaseca, T. Peijs. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 1 (3), pp. 341-350 (2007)

¹⁸ R. Tuvikene, K. Truus, M. Vaher, T. Kailas, G. Martin y P. Kersen. Extraction and quantification of hybrid carrageenans from the biomass of the red algae *Furcellaria lumbricalis* and *Coccolytus truncatus*. Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. 55, pp. 40-53 (2006).

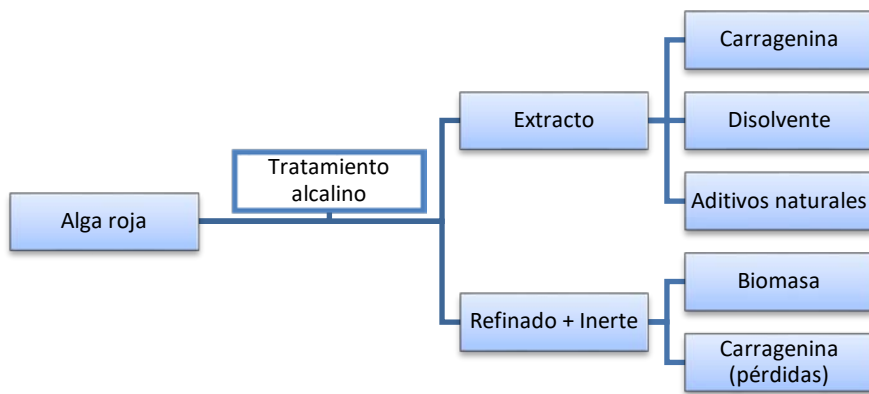


Figura 3.1: Esquema del proceso de pretratamiento alcalino.

- Etapa de centrifugación del extracto para iniciar el proceso de precipitación de la carragenina, que continuará con la siguiente etapa.
- Una vez obtenida la fase de extracto, la siguiente etapa consiste en la separación por precipitación en medio orgánico de la carragenina, separándola del disolvente y aditivos naturales tales como pigmentos, y compuestos degradados de la carragenina. El proceso consiste en emplear 2-propanol a temperatura ambiente. En este proceso parte de la carragenina no consigue precipitar y queda disuelta en la fase acuosa, esto supone cierto grado de pérdidas en el proceso de extracción. Un esquema de esta etapa se plasma en la Figura 3.2.

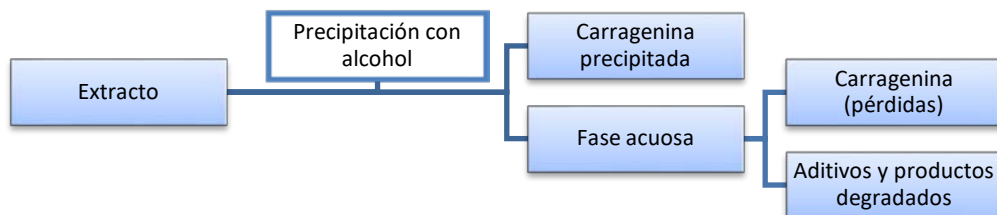


Figura 3.2: Esquema del proceso de precipitación en medio orgánico.

- Etapa de secado final, se realiza en un horno de secado a temperatura ambiente durante 24 horas.
- Etapa de lavado final de la carragenina precipitada, para ello se realiza tres veces un lavado con 2-propanol para eliminar posibles sales y pigmentos.

3.1.2. Extracción de la quitina.

En cuanto a la quitina, esta se obtiene en estructura de fibras longitudinales o nanowhiskers. Estos nanowhiskers son obtenidos mediante el método propuesto por Wu¹⁹, llevado a cabo en el Laboratorio de investigación Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP) a cargo del Dr. Fernando G. Torres. El método que se sigue se compone de las siguientes etapas:

- Etapa de purificación de la quitina en polvo proveniente de exoesqueletos de crustáceos, principalmente camarones. Esta etapa consiste en introducir la quitina en polvo en una disolución alcalina con 5% de KOH durante 6 horas con agitación constante, transcurridas las 6 horas se mantiene la suspensión durante 12 horas a temperatura ambiente. Esquema de esta etapa en la Figura 3.3.

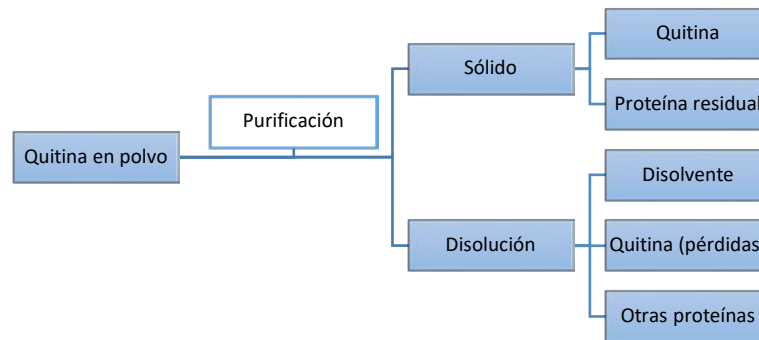


Figura 3.3: Esquema del proceso de purificación de la quitina.

- Filtrado y lavado de la suspensión anterior, el lavado se realiza con agua destilada, proceso que se repite tres veces.
- Blanqueamiento con NaClO a 80°C durante 6 horas con el objetivo de eliminar la proteína residual, que se separará posteriormente con una centrifugación, mostrado en la figura 3.4.

¹⁹ X. Wu, F.G. Torres, F. Vilaseca, T. Peijs. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 1 (3), pp. 341-350 (2007)

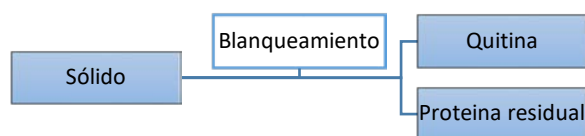


Figura 3.4: Esquema de la etapa de blanqueamiento.

- Etapa de hidrólisis ácida mediante una disolución 3N de HCl durante 1,5 horas, posteriormente se separa la parte sólida por centrifugación. El proceso se repite tres veces.
- El sólido separado por centrifugación (whiskers) es disuelto con agua destilada, agitado por ultrasonidos y se almacena en un medio de pH 4 y 6°C.

3.1.3. Elaboración del bionanocomposite.

Las muestras se elaboran en forma de films, se preparan cinco distintas, dos de carragenina sin refuerzo de whiskers de quitina una con glicerol y otra sin, el resto se preparan a partir de carragenina con glicerol y distintas cantidades de refuerzo de whiskers de quitina, 5%, 10% y 15%. El método empleado para la elaboración de las muestras es el método de solución-intercalación propuesto por Rhim y Wang²⁰, en el que se distinguen los siguientes pasos:

- Pesado de los whiskers de quitina y mezclado en 100 mL de agua destilada. Fase de agitación constante durante 24 horas. Transcurridas las 24 horas se lleva a cabo una homogeneización mediante ultrasonidos durante 10 minutos.
- Para la elaboración de la muestra de carragenina pura se pesa 1,0 gramos de carragenina, para la elaboración de las muestras con carragenina y glicerol se pesan 1,0 gramos de carragenina y 0,3 gramos de glicerol. Los materiales pesados se mezclan en los 100 mL de agua destilada con la respectiva cantidad de refuerzo de quitina disuelta durante 1 hora con agitación y a 60°C.
- La mezcla anterior se vierte en una placa Petri de dimensiones 100x15 mm y se seca a 40°C en un horno de secado durante 24 horas.

Finalmente se obtienen las muestras con las cantidades de quitina especificadas en la tabla 3.1.

²⁰ J. Rhim, L. Wang. Applied Clay Science, 98, pp. 174-181 (2014).

3.2. Espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS).

3.2.1. Equipo experimental. Funcionamiento.

A grandes rasgos, el espectrómetro consiste en una celda donde se colocará la muestra a analizar. La celda se introduce en una cámara conectada con un Dewar de nitrógeno líquido, que permite realizar ensayos a temperaturas muy bajas, cercanas a los -160°C . A su vez el equipo consta de una fuente que genera un campo alterno sobre la muestra a diferentes frecuencias, que pueden ser fijadas por el experimentador.

El equipo empleado es el *Novocontrol Broadband Dielectric Spectrometer* (Hundsagen, Alemania), cuyas condiciones de operación se programan mediante un software, el WinDeta. Para regular la temperatura de operación el equipo cuenta con el Novocontrol Quatro cryosystem que es capaz de alcanzar la temperatura especificada con un error máximo de $0,1^{\circ}\text{C}$.



Figura 3.5: Espectrómetro de relajación dieléctrica de banda ancha.

Para la toma de datos se emplea un software informático, el WinDeta, este programa permite monitorizar en todo momento los valores de impedancia, permitividad, módulo de pérdidas, módulo de almacenamiento, conductividad, etc, en función de las temperaturas y frecuencias prefijadas antes del ensayo.

Para llevar a cabo el proceso de toma de datos se siguieron una serie de pasos, los cuales son:

- CONEXIÓN con el dewar de nitrógeno líquido: Si la boca del dewar está muy fría debe calentarse con una secadora, a continuación se coloca la anilla del dewar, y

posteriormente, con los guantes de seguridad se debe introducir con mucho cuidado la varilla del equipo en el interior del dewar. La varilla debe alcanzar la temperatura del nitrógeno líquido poco a poco, finalmente se coloca una abrazadera para evitar la pérdida de nitrógeno. El montaje del dewar se muestra en la Figura 3.6.

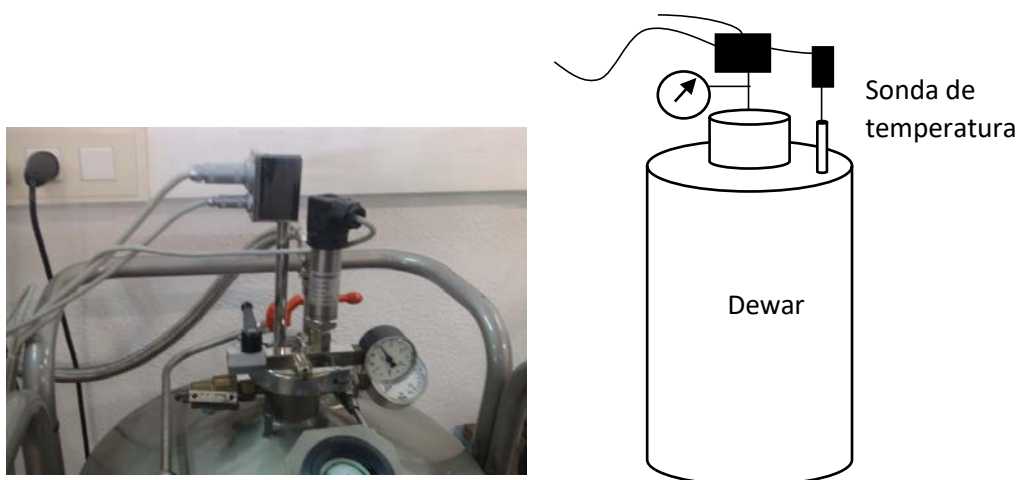


Figura 3.6: Imagen (izquierda) y esquema (derecha) del montaje del Dewar al equipo.

- LIMPIEZA y puesta a punto de los electrodos: si los electrodos están en el equipo se deben extraer de la celda, para ello se gira la rosca. Una vez se tienen los electrodos, se limpian suavemente con bastoncillos de algodón con la finalidad de evitar ralladuras en su superficie. Se limpian con agua y posteriormente con acetona para eliminar cualquier posible residuo. Se debe evitar en todo momento el contacto directo con las manos, de lo contrario se ensucia el electrodo.
- ENCENDIDO del equipo: para ello la válvula de escape debe estar totalmente abierta, una vez abierta se encienden el interruptor “Mains”, el que suministra de la red eléctrica al equipo. Posteriormente se cierra totalmente la válvula de escape y finalmente se enciende el interruptor “Vacuum”, generador de vacío. En la Figura 3.7 se muestran con detalle la válvula de escape y los interruptores “Vacuum” y “Mains”
- CALIBRADO antes de cada medida, se realiza desde el software informático, seleccionando la opción de *Internal Interface Reference Calibration*, para ello antes debemos retirar cualquier muestra entre los electrodos y dejarlos separados una distancia de 3 mm.

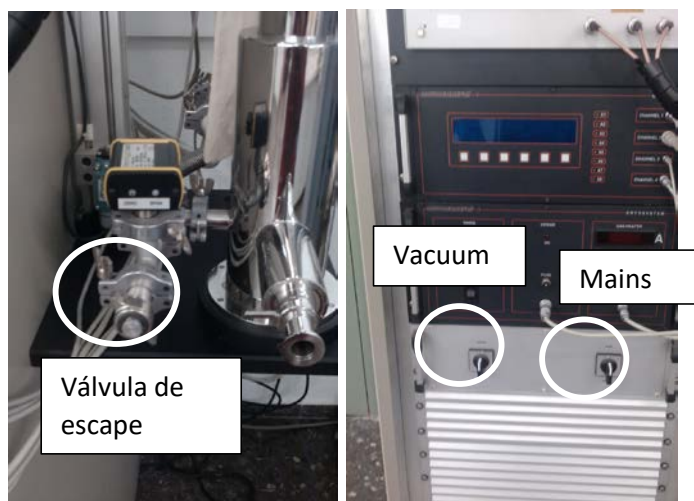


Figura 3.7: Detalle de la válvula de escape (izquierda) y detalle de los interruptores Vacuum y Mains (derecha).

- PROGRAMACIÓN de las condiciones de operación:
 - i. Se introduce el nombre de la muestra analizada, el diámetro del electrodo empleado, el espesor de la muestra.
 - ii. Las frecuencias y temperaturas a las que se desea realizar la experiencia. Se añade una última temperatura ambiente para asegurarnos de que el equipo llega a la temperatura ambiente y evitar cualquier problema de sobrecalentamiento.
 - iii. Se selecciona el directorio donde se guarda el fichero de datos que genera el programa y se puede proceder al comienzo de las medidas experimentales.

Para todas las muestras se han empleado las mismas frecuencias y el mismo rango de temperaturas. Los valores de las temperaturas y frecuencias empleadas se recogen en las Tablas 3.2 y 3.3.

Tabla 3.2: Temperaturas de las isothermas analizadas en el análisis por DRS de las cinco muestras analizadas: Ksg, Kcg, Kcg/5Ch, Kcg/10Ch, Kcg/15Ch.

Temperaturas (°C)											
-120	-115	-110	-105	-100	-95	90	-85	-80	-75	-70	-65
-60	-55	-50	-45	-40	-35	-30	-25	-20	-15	-10	-5
0	5	10	15	20	25	30	35	40			

Nota: para las muestras Kcg/10Ch, Kcg/15Ch, no se realizó la toma de datos para la temperatura de -120°C, ya que no se disponía de suficiente cantidad de nitrógeno líquido. Para la muestra Ksg se midieron también las temperaturas de 45-70°C

Tabla 3.3: Frecuencias empleadas en las 5 experiencias realizadas: Ksg, Kcg, Kcg/5Ch, Kcg/10Ch, Kcg/15Ch.

Frecuencias (Hz)				
$3,0000 \cdot 10^6$	$5,5848 \cdot 10^4$	$1,0397 \cdot 10^3$	$1,9354 \cdot 10^1$	$1,6242 \cdot 10^{-1}$
$2,0142 \cdot 10^6$	$3,7497 \cdot 10^4$	$6,9804 \cdot 10^2$	$1,2995 \cdot 10^1$	$7,3219 \cdot 10^{-2}$
$1,3524 \cdot 10^6$	$2,5176 \cdot 10^4$	$4,6867 \cdot 10^2$	$8,7248 \cdot 10^0$	$4,9160 \cdot 10^{-2}$
$9,0800 \cdot 10^5$	$1,6903 \cdot 10^4$	$3,1467 \cdot 10^2$	$5,8580 \cdot 10^0$	
$6,0964 \cdot 10^5$	$1,1349 \cdot 10^4$	$2,1128 \cdot 10^2$	$3,9331 \cdot 10^0$	
$4,0932 \cdot 10^5$	$7,6199 \cdot 10^3$	$1,4185 \cdot 10^2$	$2,6407 \cdot 10^0$	
$2,7482 \cdot 10^5$	$5,1161 \cdot 10^3$	$9,5241 \cdot 10^1$	$1,7730 \cdot 10^0$	
$1,8452 \cdot 10^5$	$3,4350 \cdot 10^3$	$6,3946 \cdot 10^1$	$1,1904 \cdot 10^0$	
$1,2389 \cdot 10^5$	$2,3063 \cdot 10^3$	$4,2934 \cdot 10^1$	$7,9926 \cdot 10^{-1}$	
$8,3180 \cdot 10^4$	$1,5485 \cdot 10^3$	$2,8826 \cdot 10^1$	$5,3663 \cdot 10^{-1}$	

En la Tabla 3.4 se reúnen el tiempo de cada ensayo, el diámetro y el espesor de la muestra, para cada una de las 5 muestras analizadas. El espesor se midió mediante un espesímetro digital (Figura 3.8).



Figura 3.8: Espesímetro digital de 0,01 milímetros de precisión

Tabla 3.4: tiempo de ensayo, diámetro y espesor de la muestras: Ksg, Kcg, Kcg/5Ch, Kcg/10Ch, Kcg/15Ch.

Muestra	Tiempo de ensayo (hr)	Diámetro (mm)	Espesor (mm)
Ksg	6,9	10	0,05
Kcg	6,033	10	0,04
Kcg/5Ch	5,85	10	0,06
Kcg/10Ch	5,683	10	0,04
Kcg/15Ch	5,683	10	0,04

No fue necesario introducir espaciadores porque la máxima temperatura a la que fue sometida la muestra fue 40°C, evitándose, por tanto, que la muestra fluya. No se trabajó por encima de 40°C para evitar degradación de la carragenina, y/o para evitar transiciones de fase entre las diferentes formas cristalinas.

Para evitar el error asociado a la contribución dieléctrica del agua en la muestra se acondicionaron las muestras en una estufa de vacío (Figura 3.9) a 40 °C. A la hora de llevar a cabo la toma de datos se introdujeron en el portamuestras lo más rápido posible teniendo todo listo para dar comienzo al ensayo.

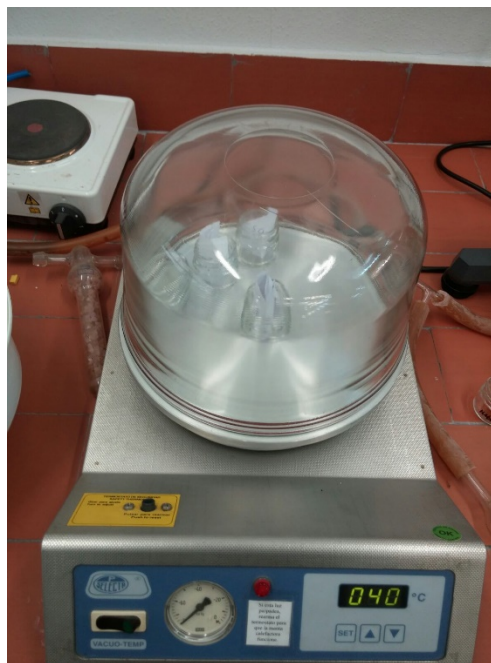


Figura 3.9: Desecador termostático de vacío

4. Resultados experimentales y discusión

En este apartado se presentarán los resultados experimentales obtenidos tras el desarrollo de la espectroscopia de relajación dieléctrica. Como se comentó anteriormente estos resultados pueden expresarse en función de la dependencia con la frecuencia y la temperatura de diferentes constantes eléctricas.

En las Figuras 4.1 a 4.5 se muestra la dependencia con la temperatura de la permitividad compleja (ϵ' y ϵ'') a varias frecuencias experimentales. Se ha dibujado tan solo una frecuencia por década en orden a simplificar los gráficos.

En la Figura 4.1 se ha representado la evolución de la permitividad real (ϵ') y la permitividad imaginaria (ϵ'') en función de la temperatura a determinadas frecuencias para la muestra de carragenina pura (sin glicerol). Se puede observar que la parte real de la permitividad, o, en otras palabras, la capacidad de almacenamiento de energía asociada al reordenamiento de dipolos, crece a partir de temperaturas superiores a -50°C , este crecimiento es mucho más acentuado a frecuencias bajas, como se puede observar, a frecuencias del orden de 10^0 , 10^1 , 10^2 Hz. Sin embargo, a partir de frecuencias del orden de 10^3 Hz y superiores, este cambio en la permitividad real es menos significativo llegando a ser inapreciable a frecuencias del orden de 10^6 Hz. Este crecimiento tiene forma de pico, y el máximo tiene lugar en temperaturas superiores a 40°C , el decrecimiento a partir de este punto es prácticamente simétrico al crecimiento, aunque a frecuencias bajas no llega a apreciarse correctamente este pico. Este comportamiento en la dependencia con la temperatura de la parte real de la permitividad ha sido observado en materiales en los que se producen fenómenos de cristalización o cambios en porcentajes de las diferentes fases cristalinas estables del material²¹. Estos fenómenos vienen acompañados de una reducción de movilidad y por tanto de la permitividad, real e imaginaria. Esta es la razón por la que las experiencias de DRS de las otras cuatro muestras fueron programadas hasta un valor de temperatura máximo de 40°C .

El crecimiento observado a altas temperaturas y especialmente a frecuencias bajas, está asociado al aumento del fenómeno de polarización interfacial que se produce entre la interfase de las nuevas zonas cristalinas formadas y el material en bruto.

²¹ G.P. Johari, S. Kim, Ravi M. Shanker, Dielectric Relaxation and Crystallization of Ultraviscous Melt and Glassy States of Aspirin, Ibuprofen, Progesterone, and Quinidine. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, VOL. 96, NO. 5, pp. 1159-1175 (2007)

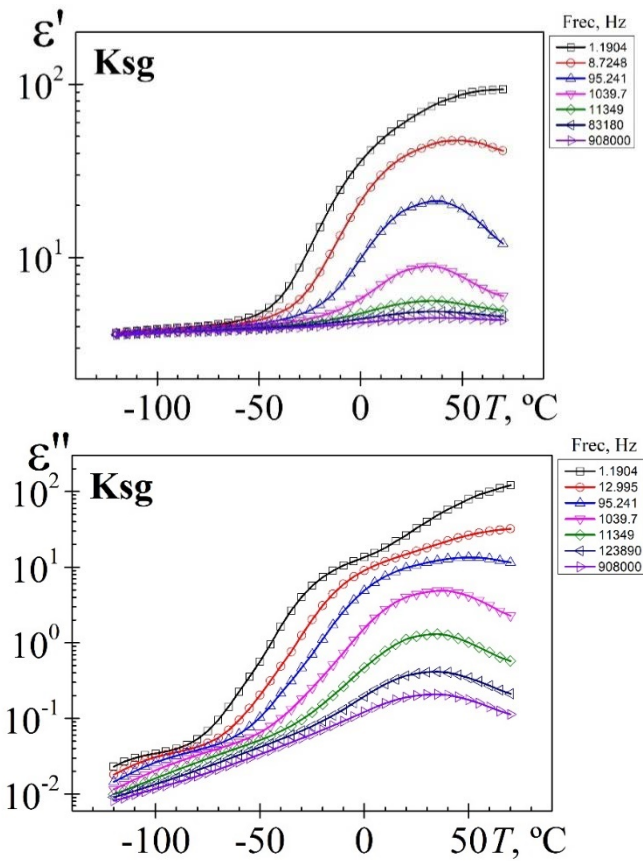


Figura 4.1: Dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica para la muestra Ksg a las frecuencias indicadas en la figura.

En cuanto a la parte imaginaria de la permitividad, o factor de pérdidas del material, se puede observar que sigue una tendencia del crecimiento con el aumento de la temperatura, sin embargo, este crecimiento no es constante y depende también de la frecuencia del campo alterno. A bajas temperaturas se observa un proceso de relajación no bien definido, asociado con movimientos localizados de algunas partes de la unidad estructural. La definición de este proceso es peor al aumentar la frecuencia, pero se observa una tendencia de desplazamiento a temperaturas mayores con el aumento de la frecuencia. Después de este proceso de relajación secundario se observa de nuevo un crecimiento en la parte imaginaria de la permitividad. Los valores de pérdidas dieléctricas se reducen con el aumento de la frecuencia a altas temperaturas, debido como se indicó anteriormente a la presencia de un cambio en la fase cristalina del sistema. A bajas frecuencias se observa como las pérdidas dieléctricas crecen más rápidamente que a frecuencias elevadas. Este fenómeno está asociado con la presencia de nuevos fenómenos conductivos que aparecen como consecuencia de la existencia de nuevas interfaces en el material. Cuanto menor es la frecuencia del campo, antes se produce este crecimiento y con mayor magnitud, siendo por ejemplo para frecuencias del orden de 1 Hz el salto de la parte imaginaria de la permitividad de 10^2 unidades. Cabe destacar la presencia de un pseudoplateau en dicho crecimiento a frecuencias bajas, a partir del cual la permitividad

imaginaria vuelve a crecer a diferencia de la evolución que se observa a frecuencias mayores del orden de 10^3 Hz o más, en los que se observa un pico.

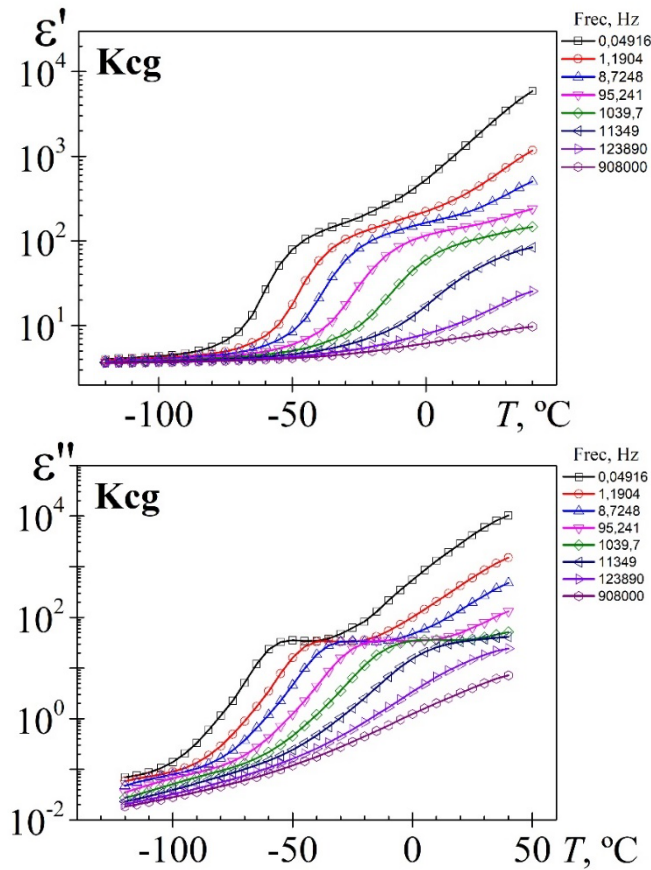


Figura 4.2: Dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg a las frecuencias indicadas en la figura.

En la Figura 4.2 se muestra la dependencia con la temperatura de la permitividad compleja para la muestra de carragenina con glicerol. La evolución observada para la permitividad real e imaginaria pone de relevancia ciertas diferencias. En primer lugar, la permitividad real ya no define a altas temperaturas un pico, en su lugar se forma un pseudoplateau a partir del cual la permitividad real vuelve a crecer, además el crecimiento de la permitividad real no se ve tan limitado por la frecuencia, aunque si se puede observar como a mayores frecuencias este crecimiento es más suave y el crecimiento se produce a partir de temperaturas más bajas, en torno a -90°C .

La evolución de la parte imaginaria de la permitividad sigue una evolución semejante a la observada en la muestra de carragenina sin glicerol. Una vez analizados los datos de las muestras de carragenina pura y carragenina con glicerol, se procede a compararlos con los obtenidos para muestras de carragenina con glicerol reforzadas con diferentes cantidades de quitina: 5, 10 y 15% en peso.

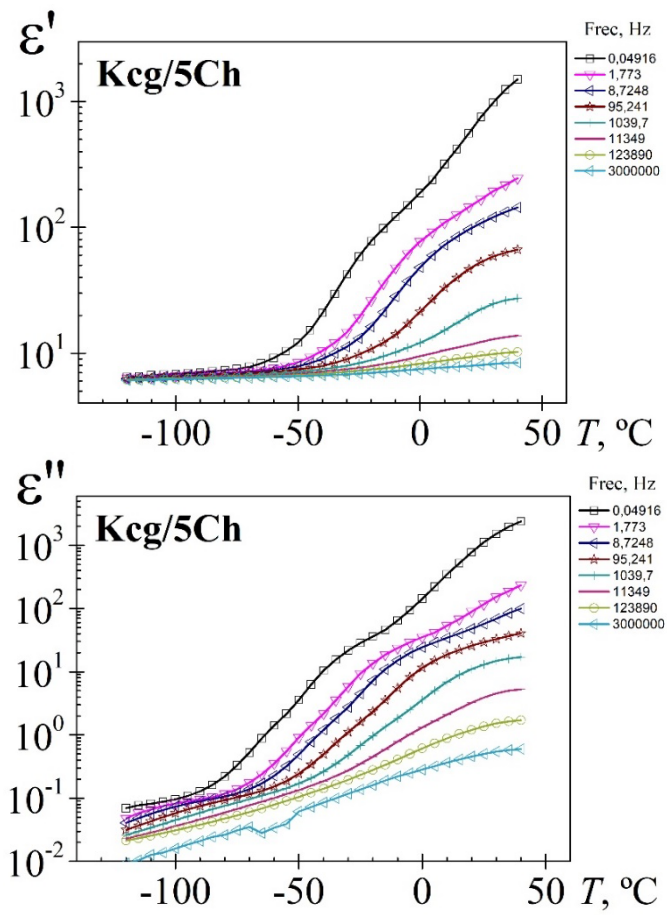


Figura 4.3: Dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg/5Ch a determinadas frecuencias.

En la Figura 4.3 se muestra la misma evolución para la muestra de carragenina con glicerol y un 5% en peso de refuerzo de quitina. A primera vista la dependencia con la temperatura de la permitividad compleja es similar a la observada en la matriz de carragenina con glicerol, sin embargo, hay ciertas diferencias.

La permitividad real no forma un claro pico y también se observa un pseudoplateau, aunque menos claro, el crecimiento de la permitividad real es más pronunciado, este tiene lugar a temperaturas mayores en torno a los -70°C y se llegan a valores de permitividad real máximos menores que los obtenidos en la muestra sin refuerzo de quitina.

En cuanto a la parte imaginaria de la permitividad, el crecimiento se acentúa, se siguen observando los pseudoplateaus pero no adquieren un valor constante como en el caso de la muestra sin quitina. Los valores de la parte real de la permitividad, para una misma frecuencia, son menores que los de la muestra sin refuerzo.

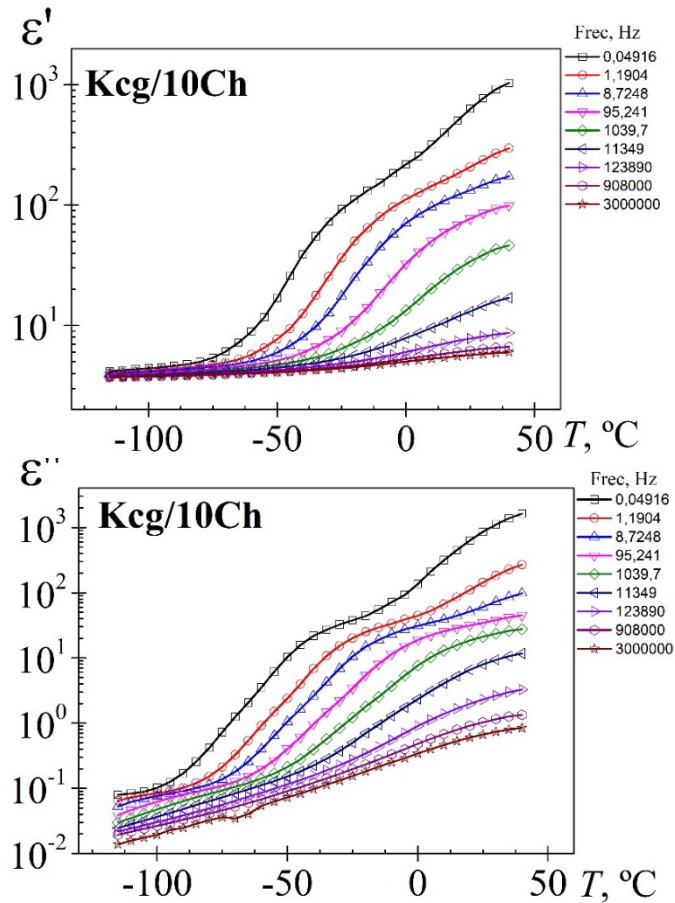


Figura 4.4: Dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg/10Ch a las frecuencias indicadas en la figura.

La evolución de la Figura 4.4 correspondiente a la muestra con un 10% en peso de refuerzo de quitina, es muy semejante a la de la muestra de 5% de refuerzo, aunque se aprecia una mayor suavidad en el cambio de tendencia de la permitividad real y la imaginaria, además, este cambio se inicia a valores de temperatura ligeramente menores, -90°C para la permitividad real y en torno a -10°C inferior para cada frecuencia en la permitividad imaginaria. Los valores máximos de permitividad, tanto real como imaginaria, son del mismo orden.

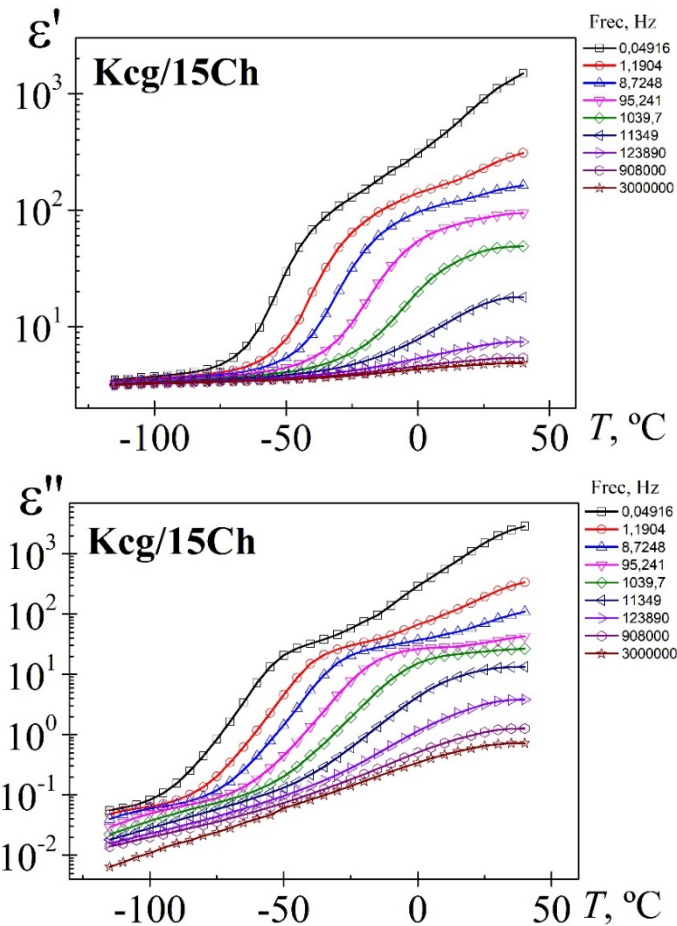


Figura 4.5: Dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg/15Ch a las frecuencias indicadas en la figura.

En la Figura 4.5 se muestra la evolución para la muestra con mayor contenido de quitina, con un 15% en peso de refuerzo de quitina, la evolución de la permitividad real es muy parecida a la de la muestra con 10% de refuerzo, siendo muy difícil detectar las diferencias encontradas, los pseudoplatos aunque siguen siendo poco claros están mejor definidos y estos se alcanzan a temperaturas menores.

En cuanto a la permitividad imaginaria ocurre lo mismo. Los valores máximos de permitividad real e imaginaria son del mismo orden que los de las muestras con un 5% y 10% en peso de refuerzo de quitina.

En orden a una realizar una comparación más clara entre las diferentes muestras en la Figura 4.6 se ha representado para la frecuencia de 10^2 Hz la dependencia con la temperatura de la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica. En esta figura se observa:

- Al añadir como aditivo glicerol a la carragenina se observa un desplazamiento de la permitividad en la zona relacionada con la transición vítrea, debido esto al efecto

plastificante que ejerce dicho aditivo sobre la matriz de carragenina. La presencia de glicerol facilita el deslizamiento de las cadenas moleculares entre sí.

- Al añadir un 5% en peso de quitina a la matriz de carragenina con glicerol se observa una reducción brusca en los valores de permitividad, visualizándose el salto relacionado con la transición vítrea cerca de lo observado para la carragenina sin glicerol. Sin embargo, conforme el % en peso de quitina aumenta las curvas se desplazan a frecuencias menores acercándose a la curva correspondiente a la carragenina con glicerol sin reforzar.
- Las presencias de los fenómenos de polarización de electrodos son menos visibles para las muestras con refuerzo.

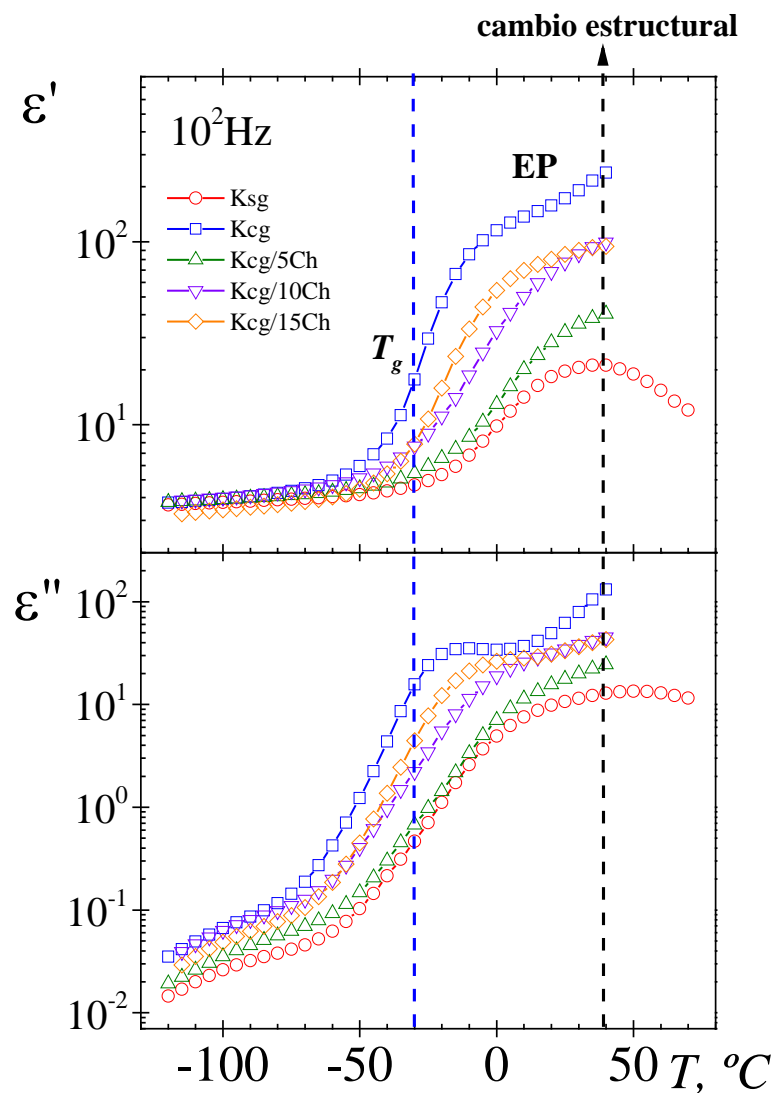


Figura 4.6. Dependencia con la temperatura de ϵ' y ϵ'' a 10^2 Hz para las cinco muestras analizadas.

Es interesante, de cara al análisis de los resultados, representar la dependencia de la permitividad con la frecuencia para diferentes isotermas de medida. En las Figuras 4.7 a 4.11 se recogen estas representaciones para las cinco muestras analizadas.

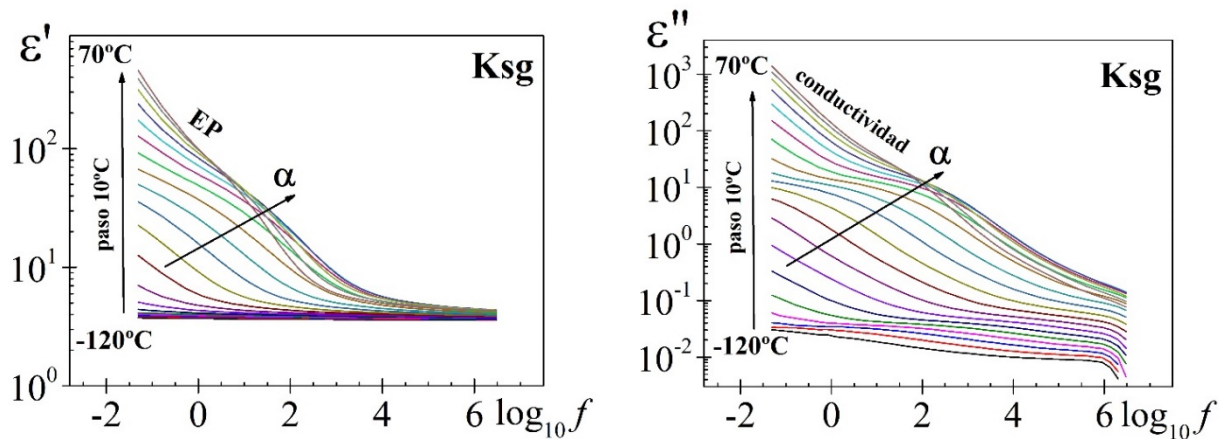


Figura 4.7: Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica para la muestra Ksg a distintas temperaturas entre -120°C y 70°C (paso de 10°C).

En la Figura 4.7 se puede observar una tendencia peculiar en la dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad de la muestra de carragenina pura sin glicerol. Así, a temperaturas superiores a los 40°C , la tendencia cambia, superponiéndose las isotermas de las temperaturas inferiores. Este comportamiento no habitual está relacionado, como ya se comentó anteriormente, con la existencia de cambios estructurales en el seno de la carragenina. Por este motivo, en las siguientes muestras se programó la experiencia de DRS hasta una temperatura máxima de 40°C en lugar de 70°C .

Tanto en la parte real como en la imaginaria de la permitividad se evidencia una región de pseudoplato, que define el fenómeno de relajación principal o relajación α asociada con la temperatura de transición vítrea. A partir de este pseudoplato de relajación α , en la permitividad imaginaria se produce un progresivo incremento asociado a la contribución conductiva óhmica, este crecimiento es mayor a medida que la temperatura aumenta y la frecuencia disminuye. En cuanto a la parte real de la permitividad aumenta al reducirse la frecuencia debido a la contribución dieléctrica por polarización de los electrodos. Este fenómeno está relacionado con la acumulación de cargas en la interfase electrodos-muestra. Este fenómeno conductivo tiene una importante contribución a la parte real de la permitividad, a diferencia de la conducción óhmica que tiene una contribución nula a la misma.

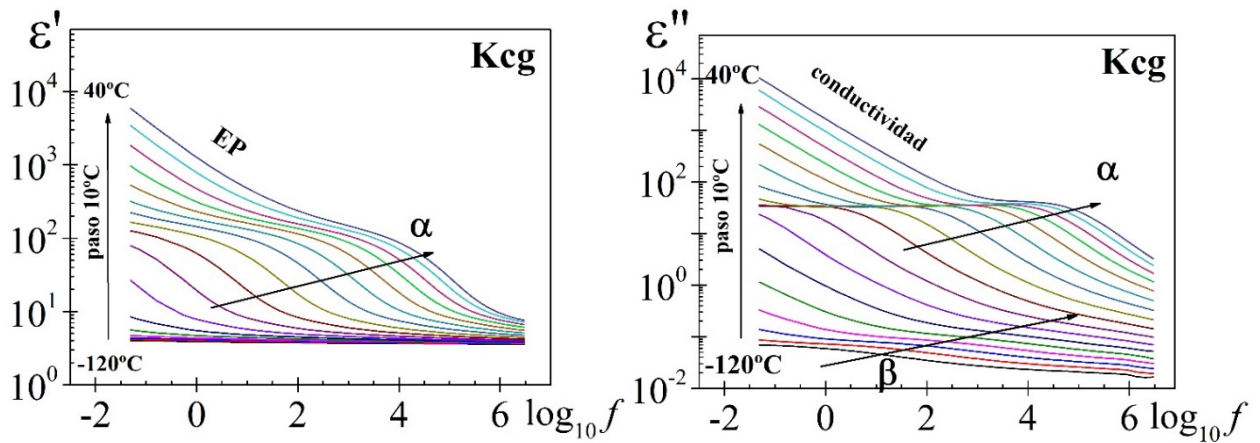


Figura 4.8: Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg a distintas temperaturas entre -120°C y 40°C (paso de 10°C).

Para la muestra de carragenina con glicerol se obtiene una evolución ligeramente diferente, que se muestra en la Figura 4.8, en la que los pseudoplatos se ven con mayor claridad y se definen en un rango de frecuencias más amplio.

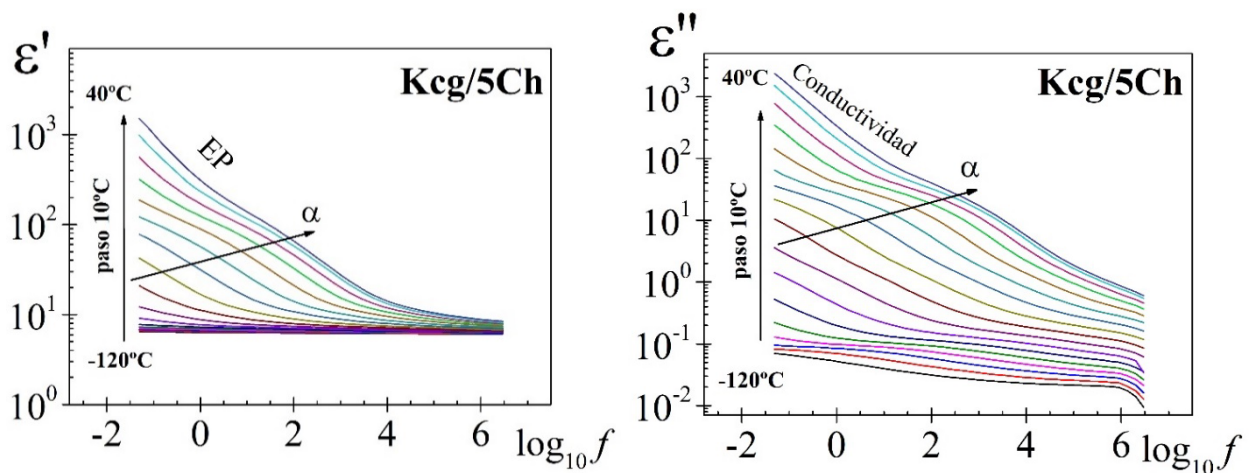


Figura 4.9: Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg/5Ch a distintas temperaturas entre -120°C y 40°C (paso de 10°C).

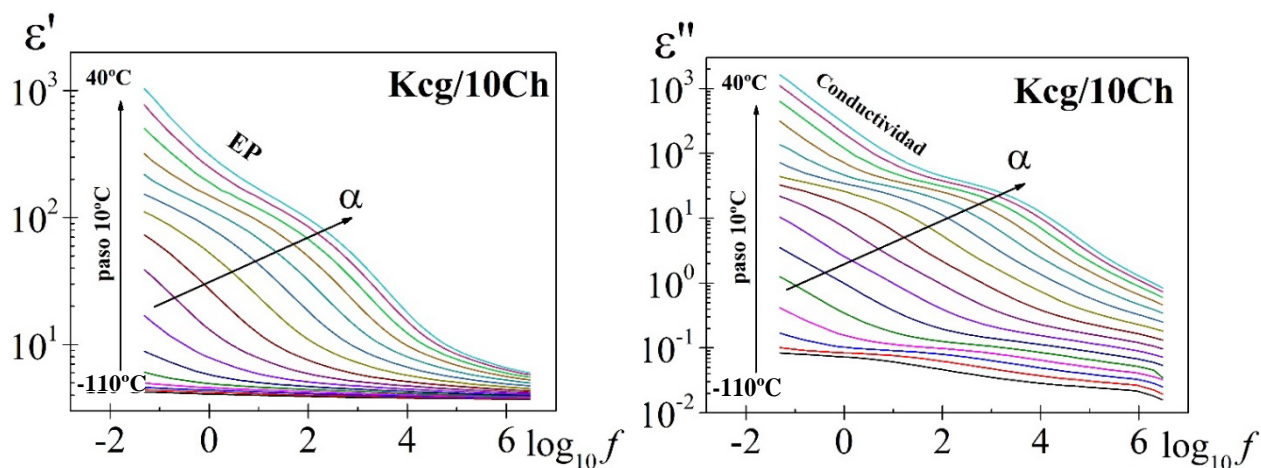


Figura 4.10: Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg/10Ch a distintas temperaturas entre -110°C y 40°C (paso de 10°C).

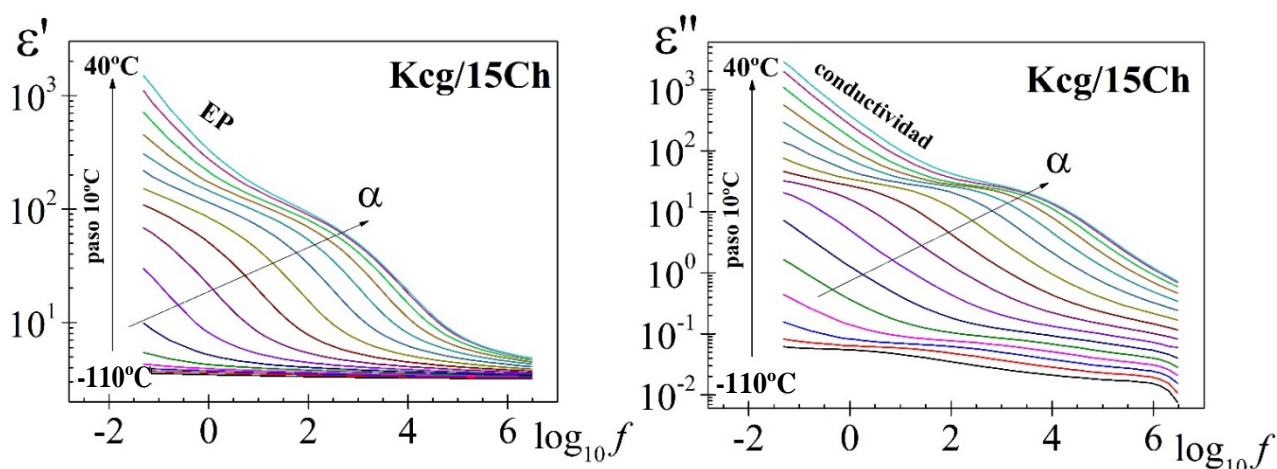


Figura 4.11: Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg/15Ch a distintas temperaturas entre -110°C y 40°C (paso de 10°C).

En las Figuras 4.9, 4.10 y 4.11, se presenta la dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad de las muestras con 5%, 10% y 15% de refuerzo de quitina en peso respectivamente. La tendencia es similar a la de la figura 3.8 (carragenina con glicerol sin refuerzo de quitina), aunque se aprecia que con la adición de un 5% de refuerzo, la definición de los procesos dipolares es menos clara.

Además, con el aumento de la cantidad de refuerzo de quitina los procesos dipolares vuelven a hacerse más evidentes y definidos en un rango de frecuencias más amplio. En otras palabras, la relajación dipolar principal se aprecia mejor para la muestra sin refuerzo y dentro de los composites para las muestras de porcentajes de quitina mayores. Es decir, en la muestra de 15% de refuerzo de quitina la respuesta dieléctrica es más parecida a la

de la carragenina y glicerol sin quitina, en comparación a las muestras de porcentajes de refuerzo menores.

En las Figuras 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 y 4.16 se representan la evolución de los módulos dieléctricos para las muestras de carragenina pura, carragenina con glicerol y carragenina con glicerol y 5%, 10% y 15% en peso de refuerzo de quitina respectivamente.

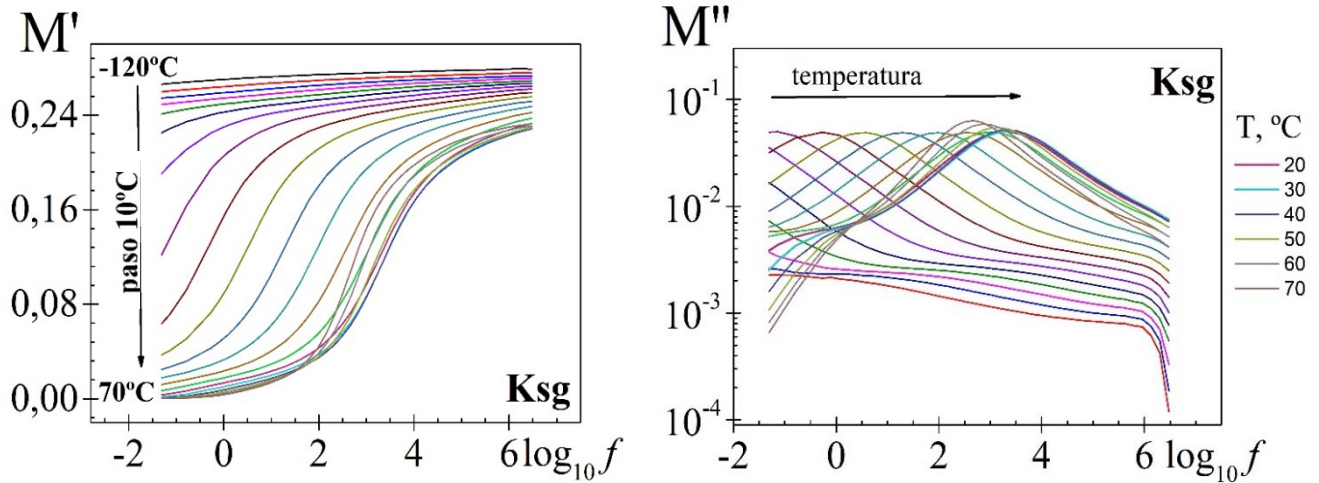


Figura 4.12: Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria del módulo dieléctrico para la muestra Ksg a distintas temperaturas entre -120°C y 70°C (paso de 10°C).

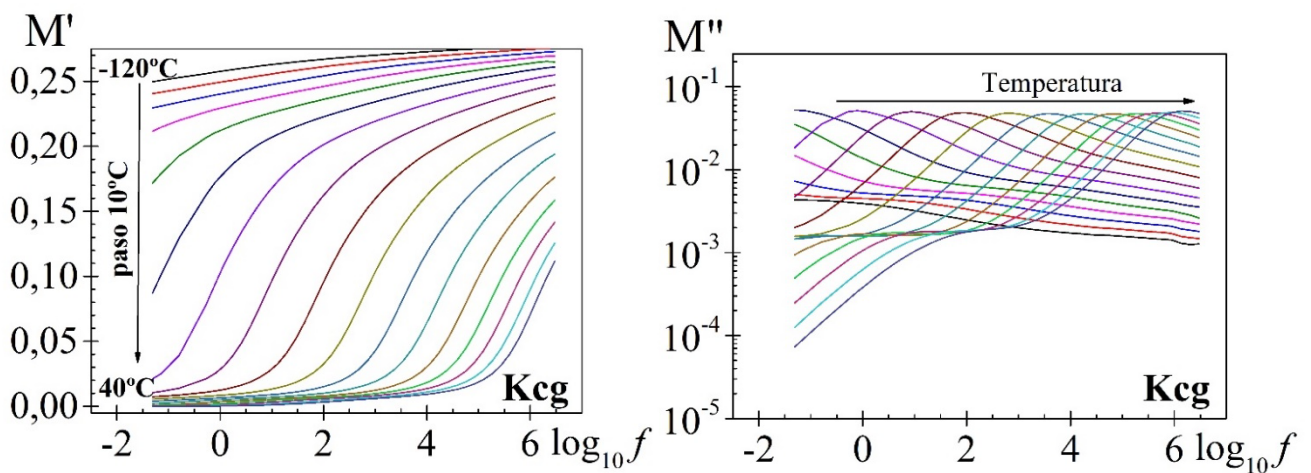


Figura 4.13: Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria del módulo dieléctrico para la muestra Kcg a distintas temperaturas entre -120°C y 40°C (paso de 10°C).

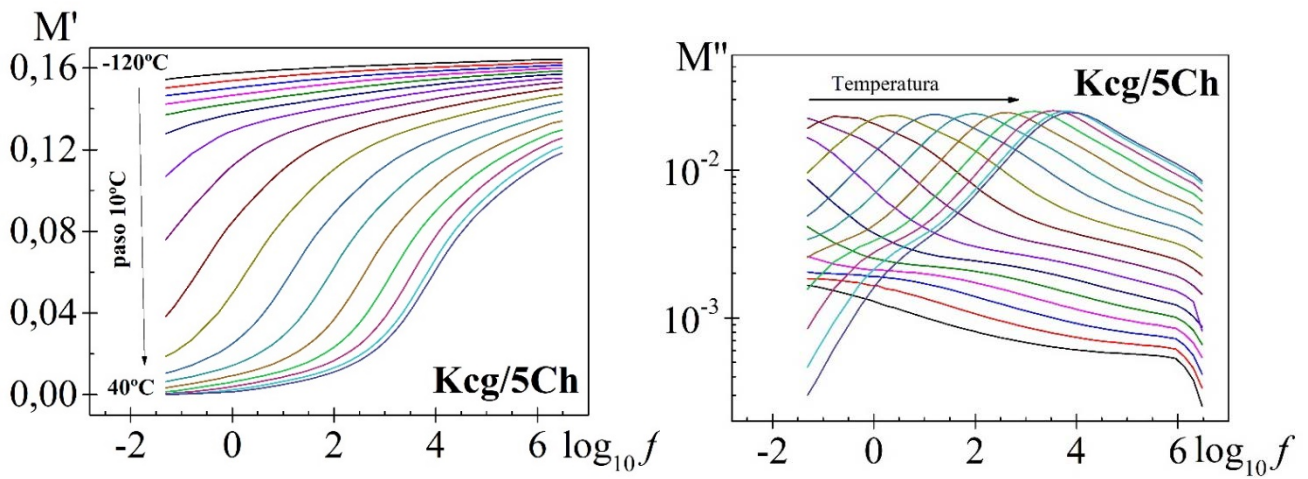


Figura 4.14: Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg/5Ch a distintas temperaturas entre -120°C y 40°C (paso de 10°C).

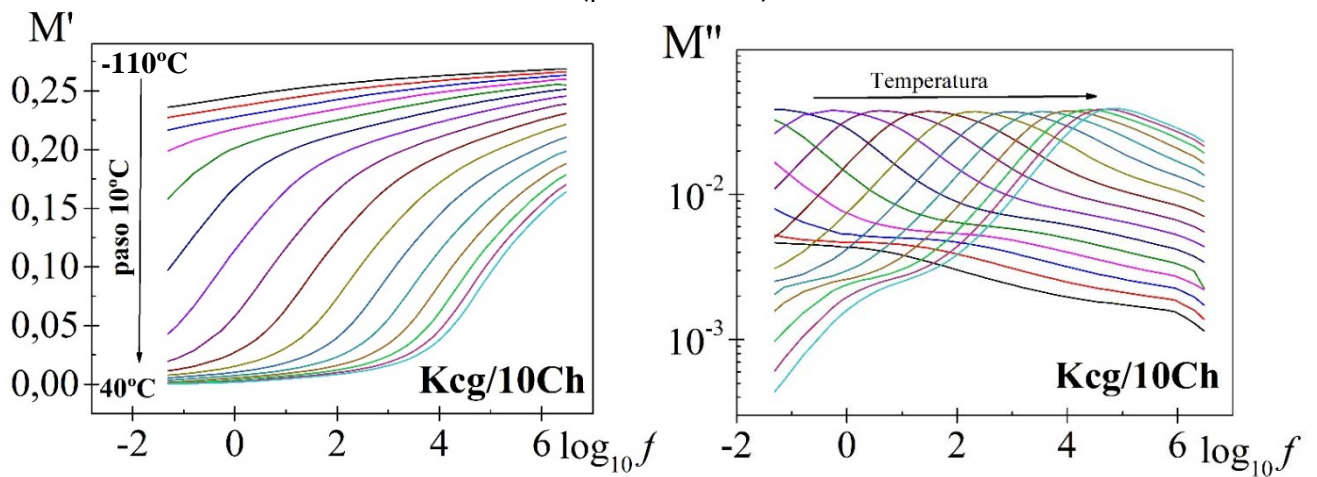


Figura 4.15: Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg/10Ch a distintas temperaturas entre -110°C y 40°C (paso de 10°C).

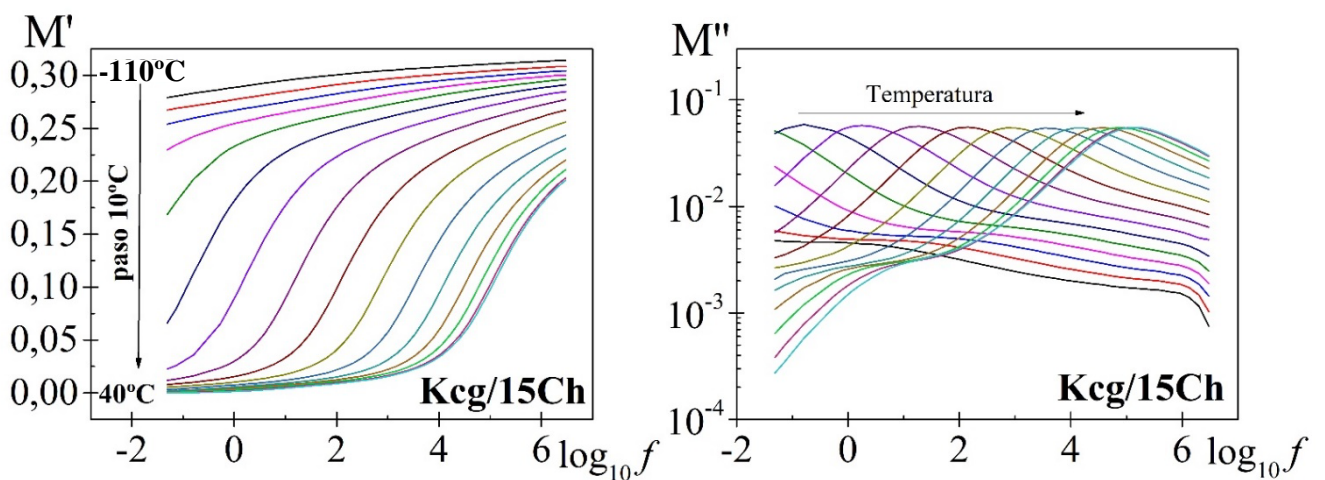


Figura 4.16: Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica para la muestra Kcg/15Ch a distintas temperaturas entre -110°C y 40°C (paso de 10°C).

La representación de los resultados en términos del módulo dieléctrico permite, en general, una mejor descripción de los procesos de relajación.²² Analizando el módulo real o módulo de almacenamiento se puede observar como la parte real del módulo tiende a cero a bajas frecuencias, aunque esta tendencia es más suave cuanto menor es la temperatura, lo que evidencia que no hay efecto de polarización de electrodos. Esta representa una de las ventajas de este tipo de representación en el que además de visualizarse la conducción óhmica y la relajación principal mejor, se contrarrestan los procesos de polarización de electrodos resultando, por tanto, más sencilla la caracterización.²³ Cuanto mayor es la frecuencia del campo eléctrico mayor es el módulo de almacenamiento y este tiende a un valor asintótico que es mayor cuanto menor es la temperatura, este crecimiento asintótico del módulo es debido al proceso de relajación α o relajación principal asociada a la transición vítrea.

En cuanto al módulo imaginario o módulo de pérdidas, con el aumento de la frecuencia del campo, se aprecia un desplazamiento de los picos de las isoterms, de modo que cuanto menor es la temperatura de la isoterma, el máximo del pico asociado a la misma tiene lugar a frecuencias más bajas, estos picos están relacionados con el proceso de relajación principal asociado a la transición vítrea.

En la figura 4.12 se ha representado la dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria del módulo dieléctrico de la muestra de carregenina sin glicerol. En esta Figura se aprecia un fenómeno similar al observado en la Figura 4.7, donde a temperaturas superiores a los 40°C la evolución adopta una tendencia que se desvía de la esperada. Esta desviación observada en la dependencia con la frecuencia de ambas constantes dieléctricas es debida al mismo fenómeno, a la ocurrencia de un proceso de cambio estructural.

El módulo dieléctrico, que es la inversa de la permitividad, muestra una mejor descripción de los procesos en comparación a la permitividad. Como se puede observar, con el módulo real o módulo de almacenamiento, el efecto no deseado de la polarización de electrodos no afecta al proceso de relajación y permite un mejor análisis del mismo a bajas frecuencias, también presenta una mejor resolución del pico del módulo dieléctrico imaginario o módulo de pérdidas a diferencia de la representación con permitividades imaginarias donde el pico no se observaba porque quedaba casi completamente enmascarado por el efecto de la conductividad óhmica.

Para una mejor comparación de la dependencia con la frecuencia y con la temperatura de la permitividad dieléctrica y del módulo dieléctrico, en las Figuras 4.17 y 4.18 se han representado la evolución de la parte imaginaria de ambas constantes dieléctricas para todas las muestras analizadas. En estas figuras se aprecia claramente una mejor resolución

²² P. B. Macedo, C. T. Moynihan, R. Bose. The role of ionic diffusion in polarization in vitreous ionic conductors. *Phys Chem Glasses*, 13, pp. 171–179 (1972) y F. Kremer, A. Schönhal. In *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer: Berlin (2003)

²³ G. M. Tsangaris, G. C. Psarras, N. Kouloumbi. Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems. *Journal of Materials Science*, 33, pp. 2027-2037 (1998) y G. C. Psarras, K. G. Gatos, J. Karger-Kocsis. Dielectric Properties of Layered Silicate-Reinforced Natural and Polyurethane Rubber Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 106 (2), pp. 1405–1411 (2007).

de la relajación principal cuando los resultados experimentales se expresan en términos de la parte imaginaria del módulo dieléctrico.

De las Figuras 4.17 y 4.18 se deriva:

- i. La adición a la carragenina pura de glicerol como agente plastificante produce un desplazamiento de los procesos observados hacia frecuencias mayores y temperaturas menores, de acuerdo a lo esperado por un agente plastificante, que favorece el deslizamiento de las cadenas moleculares entre sí.
- ii. La adición de un 5% de quitina produce un desplazamiento del proceso dipolar hacia frecuencias más bajas y temperaturas más altas. Es decir, se produce una restricción en la movilidad al introducir la quitina.
- iii. Adiciones superiores de quitina vienen acompañadas de un desplazamiento del máximo de módulo de almacenamiento (M'') hacia frecuencias mayores y temperaturas menores, acercándose a la posición de la carragenina con glicerol, pero sin refuerzo de quitina.
- iv. El valor de módulo en el máximo es mayor cuanto mayor es la cantidad de refuerzo añadida, de modo que, la muestra con un 15% de contenido de refuerzo de quitina alcanza un valor de módulo de pérdidas máximo similar al de la carragenina pura con y sin glicerol. La altura del pico está relacionada con las propiedades de la interfase. Así, la interfase será más fuerte para una menor energía de disipación.
- v. Analizando la permitividad imaginaria podemos comprobar como al añadir el glicerol a la carragenina pura las pérdidas son mayores, es decir, la permitividad imaginaria es mayor, también podemos observar como la relajación es más notable en la muestra con glicerol, y esta es menos evidente con cantidades menores de quitina, de modo que cuanto mayor es el contenido de refuerzo más se acerca la evolución de la permitividad imaginaria a la de la carragenina con glicerol.

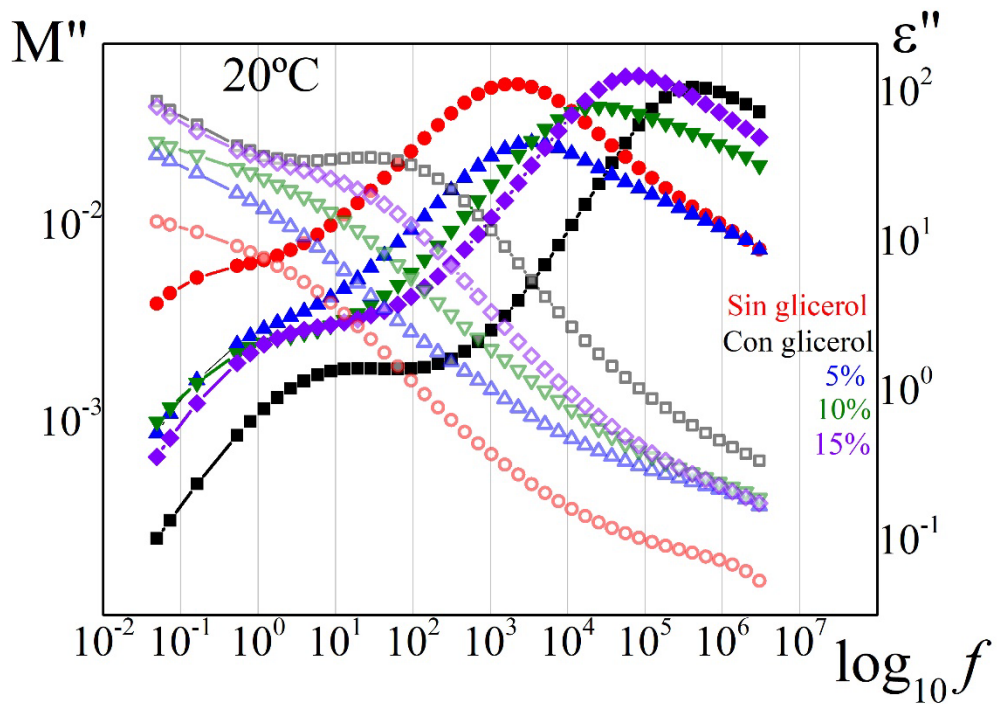


Figura 4.17: Dependencia con la frecuencia de la parte imaginaria de la permitividad (símbolos huecos) y del módulo (símbolos rellenos) a la temperatura de 20°C .

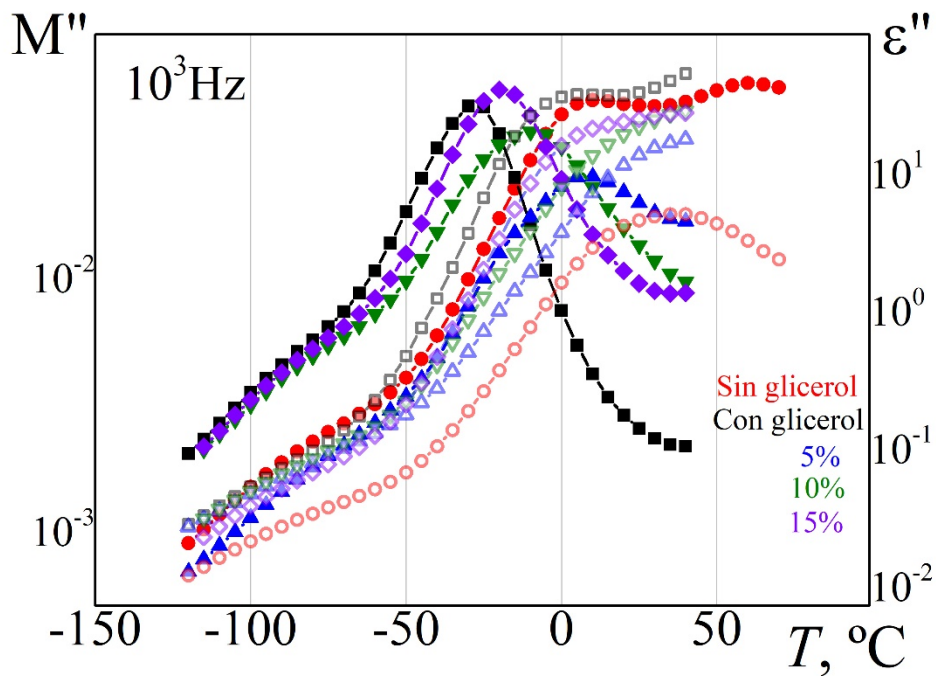


Figura 4.18: Dependencia con la temperatura de la parte imaginaria de la permitividad (símbolos huecos) y del módulo (símbolos rellenos) a la frecuencia de 10^3 Hz.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, la modelización de la respuesta dieléctrica del material se va a realizar empleando el modelo empírico de Havriliak – Negami (HN) expresado en términos del módulo dieléctrico, ya que llevar la caracterización en términos de las permitividades, no es viable, debido a que la evolución de la permitividad no es lo suficientemente definida para la obtención de los parámetros característicos ajustando los puntos experimentales al modelo.

Por esta razón, aunque no es lo más habitual, en adelante se empleará el modelo de HN, pero utilizando módulos y no permitividades, para la caracterización del proceso mediante la obtención de los parámetros de ajuste característicos del mismo. La ecuación del modelo HN con módulos es la siguiente (12):

$$M'' = ((M_{\infty}^2) \cdot \Delta M \cdot ((1 + (2 \cdot (f/f_{HN})^{\alpha} \cdot \cos((\alpha \cdot \pi)/2)) + ((f/f_{HN})^{2\alpha}))^{\beta/2}) * (\sin(\beta * \text{atan}((\sin((\alpha \cdot \pi)/2))/((f/f_{HN})^{-\alpha} \cdot \cos((\alpha \cdot \pi)/2)))))/((\Delta M^2) * (M_{\infty}^2)) + ((2 \cdot \Delta M \cdot M_{\infty}^2 \cdot ((1 + (2 \cdot ((f/f_{HN})^{\alpha}) \cdot \cos((\alpha \cdot \pi)/2)) + ((f/f_{HN})^{2\alpha}))^{\beta/2})) \cdot (\cos(\beta \cdot \text{atan}((\sin((\alpha \cdot \pi)/2))/((f/f_{HN})^{-\alpha}) + \cos((\alpha \cdot \pi)/2)))))) + ((1 + (2 \cdot ((f/f_{HN})^{\alpha}) \cdot \cos((\alpha \cdot \pi)/2)) + ((f/f_{HN})^{2\alpha}))^{\beta}) \quad [12]$$

El análisis se realizará por ajuste por mínimos cuadrados de la dependencia con la frecuencia de la parte imaginaria del módulo, para las isothermas en las que el proceso que se desea caracterizar este bien definido. Para ello se empleó el software *OriginPro 9.0*. Este software permite mediante la herramienta de análisis Non-linear curve fit, obtener los parámetros de ajuste del modelo, ΔM , M_{∞} , f_{HN} , α y β , así como el error asociado a cada uno de ellos. En las tablas 4.1 a 4.5 se encuentran los parámetros obtenidos en el ajuste a la ecuación de HN en términos del módulo dieléctrico.

Cabe destacar la evolución de los parámetros de forma del modelo de Havriliak-Negami, el parámetro α está relacionado con la anchura del pico de la curva de relajación, cuanto mayor es el valor de este parámetro más estrecho es el pico. El parámetro β está relacionado con la simetría del pico de la curva de relajación, para polímeros el valor de este parámetro es inferior a la unidad y poseen distribuciones no simétricas de los tiempos de relajación, para polímeros semicristalinos, mezclas, copolímeros y sistemas heterogéneos en general la distribución es simétrica por lo que el valor del parámetro β tiende a la unidad.

Los valores de los parámetros para cada muestra se plasman en las Figuras 4.19 y 4.20, aunque no se aprecia una clara tendencia de los parámetros de forma en función de la temperatura sí que se aprecia que el valor medio del parámetro α es mayor cuanto menor es el porcentaje de quitina, siendo mínimo para la muestra sin quitina. En cuanto al parámetro β , para la muestra de carragenina y glicerol sin refuerzo de quitina el valor medio es máximo, y cuanto mayor es la cantidad de quitina mayor es este valor medio, de modo que con un 15% de quitina el valor medio del factor de forma β se acerca más al valor medio correspondiente a la muestra sin quitina.

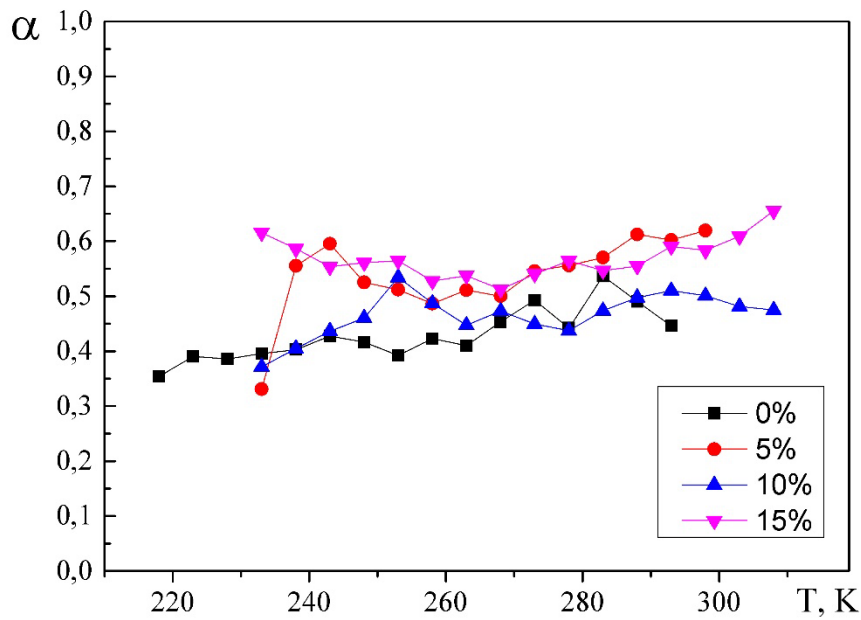


Figura 4.19: Evolución del parámetro de forma α con la temperatura para todas las muestras.

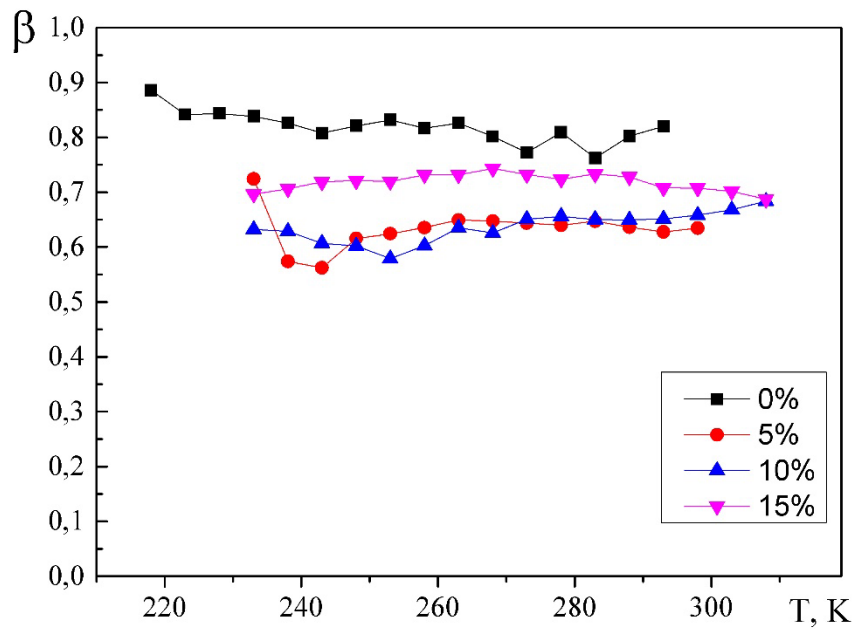


Figura 4.20: Evolución del parámetro de forma β con la temperatura para todas las muestras.

Se reúnen en las siguientes tablas (tablas 4.1 a 4.5) los parámetros de ajuste de HN para todas las muestras analizadas.

Tabla 4.1: Parámetros de ajuste a la ecuación de HN en términos del módulo dieléctrico para la muestra Ksg

T, °C	M_{∞}	ΔM	α	β	f_{HN} , Hz
-35	1,092 ± 0,008	0,20	0,65 ± 0,04	0,77 ± 0,10	0,65±0,10
-30	1,101 ± 0,003	0,20	0,58 ± 0,02	0,99 ± 0,08	2,32±0,31
-25	1,118 ± 0,005	0,20	0,56 ± 0,02	1,00 ± 0,09	5,47±0,98
-20	1,116 ± 0,006	0,20	0,56±0,02	1,00 ± 0,10	13,18±2,61
-15	1,115 ± 0,005	0,20	0,57 ± 0,02	1,00 ± 0,09	29,32±4,99
-10	1,113 ± 0,005	0,20	0,57 ± 0,01	1,00 ± 0,08	63,33±9,87
-5	1,115 ± 0,004	0,20	0,57 ± 0,01	0,99 ± 0,07	128,49±17,50
0	1,108 ± 0,004	0,20	0,57±0,01	1,00 ± 0,07	252,72±34,38
5	1,117 ± 0,006	0,20	0,57 ± 0,01	1,00 ± 0,09	437,59±73,51
10	1,111 ± 0,012	0,20	0,57 ± 0,03	1,00 ± 0,18	763,51±258,53
15	1,105 ± 0,011	0,20	0,58 ± 0,03	1,00 ± 0,17	1101,63±1101,63
20	1,109 ± 0,005	0,20	0,58 ± 0,01	1,00 ± 0,07	1683,96±1383,96
25	1,108 ± 0,006	0,20	0,59 ± 0,01	1,00±0,08	2328,78±227,84
30	1,105 ± 0,015	0,20	0,59±0,03	1,00 ± 0,20	3189,32±630,51

Tabla 4.2: Parámetros de ajuste a la ecuación de HN en términos del módulo dieléctrico para la muestra Kcg

T, °C	M_{∞}	ΔM	α	β	f_{HN} , Hz
-55	1,179±0,001	0,190±0,001	0,89±0,02	0,35±0,01	0,71±0,02
-50	1,169±0,001	0,190±0,002	0,84±0,02	0,39±0,02	2,45±0,11
-45	1,164±0,001	0,190±0,002	0,84±0,02	0,39±0,02	7,82±0,32
-40	1,152±0,001	0,190±0,002	0,84±0,02	0,40±0,02	24,47±1,13
-35	1,150±0,001	0,190±0,003	0,83±0,02	0,40±0,02	70,21±3,58
-30	1,140±0,001	0,190±0,003	0,81±0,02	0,43±0,02	200,18±11,39
-25	1,135±0,001	0,190±0,003	0,82±0,02	0,42±0,02	497,05±27,38
-20	1,144±0,001	0,190±0,003	0,83±0,02	0,39±0,02	1120,62±61,02
-15	1,128±0,001	0,190±0,003	0,82±0,02	0,42±0,03	2719,58±162,39
-10	1,131±0,001	0,190±0,003	0,83±0,02	0,41±0,02	5569,30±326,46
-5	1,115±0,001	0,190±0,004	0,80±0,02	0,45±0,03	11993,21±781,23
0	1,112±0,001	0,190±0,004	0,77±0,01	0,49±0,03	24081,18±1960,80
5	1,118±0,001	0,190±0,004	0,81±0,02	0,44±0,03	37830,01±2429,39
10	1,096±0,001	0,190±0,005	0,76±0,01	0,54±0,04	75104,84±6756,60
15	1,094±0,001	0,190±0,004	0,80±0,01	0,49±0,03	107207,17±6293,73
20	1,115±0,001	0,190±0,003	0,82±0,02	0,45±0,03	147782,19±8570,34

Tabla 4.3: Parámetros de ajuste a la ecuación de HN en términos del módulo dieléctrico para la muestra Kcg/5Ch

T, °C	M_{∞}	ΔM	α	β	f_{HN} , Hz
-10	0,771±0,010	0,20	0,56±0,02	1,00±0,15	74,51±19,96
-5	0,785±0,008	0,20	0,58±0,02	0,84±0,11	122,51±26,36
0	0,787±0,008	0,20	0,60±0,02	0,78±0,09	222,25±42,79
5	0,773±0,008	0,20	0,58±0,02	0,96±0,12	594,84±133,83
10	0,781±0,008	0,20	0,58±0,02	0,90±0,11	974,07±213,79
15	0,777±0,008	0,20	0,57±0,02	0,97±0,12	1792,99±406,23
20	0,793±0,008	0,20	0,59±0,02	0,82±0,10	2109,60±420,63
25	0,783±0,007	0,20	0,59±0,01	0,87±0,09	3205,18±571,60
30	0,787±0,007	0,20	0,58±0,01	0,87±0,10	4218,10±804,06
35	0,784±0,007	0,20	0,59±0,01	0,85±0,09	4719,70±821,59

Tabla 4.4: Parámetros de ajuste a la ecuación de HN en términos del módulo dieléctrico para la muestra Kcg/10Ch

T, °C	M_{∞}	ΔM	α	β	f_{HN} , Hz
-40	1,194±0,011	0,20	0,63±0,01	0,37±0,02	0,71±0,05
-35	1,161±0,017	0,20	0,63±0,02	0,40±0,04	2,27±0,25
-30	1,154±0,014	0,20	0,61±0,01	0,44±0,04	6,55±0,74
-25	1,138±0,015	0,20	0,60±0,02	0,46±0,04	18,15±2,37
-20	1,114±0,018	0,20	0,58±0,0	0,53±0,06	57,13±9,68
-15	1,116±0,016	0,20	0,60±0,02	0,49±0,05	109,48±15,94
-10	1,109±0,016	0,20	0,63±0,02	0,45±0,04	215,74±26,98
-5	1,100±0,016	0,20	0,63±0,02	0,47±0,05	478,40±67,18
0	1,093±0,017	0,20	0,65±0,02	0,45±0,05	889,86±113,55
5	1,099±0,017	0,20	0,66±0,02	0,44±0,04	1550,54±189,71
10	1,082±0,018	0,20	0,65±0,02	0,47±0,05	2905,23±399,77
15	1,072±0,017	0,20	0,65±0,02	0,50±0,05	4921,93±685,36
20	1,067±0,016	0,20	0,65±0,02	0,51±0,05	7651,53±1047,26
25	1,070±0,016	0,20	0,66±0,02	0,50±0,05	10495,61±1356,52
30	1,076±0,014	0,20	0,67±0,02	0,48±0,05	13446,05±1597,58
35	1,068±0,012	0,20	0,68±0,02	0,47±0,04	16977,00±1698,09

Tabla 4.5: Parámetros de ajuste a la ecuación de HN en términos del módulo dieléctrico para la muestra Kcg/15Ch

T, °C	M_{∞}	ΔM	α	β	f_{HN} , Hz
-40	1,198±0,008	0,2	0,70±0,01	0,62±0,03	6,98±0,51
-35	1,197±0,008	0,2	0,71±0,01	0,59±0,03	18,81±1,15
-30	1,199±0,005	0,2	0,72±0,01	0,55±0,02	47,64±2,61
-25	1,188±0,006	0,2	0,72±0,01	0,56±0,03	125,31±7,10
-20	1,184±0,007	0,2	0,72±0,01	0,56±0,03	302,84±18,51
-15	1,192±0,006	0,2	0,73±0,01	0,53±0,02	637,21±35,80
-10	1,184±0,007	0,2	0,73±0,01	0,54±0,03	1368,61±82,38
-5	1,190±0,006	0,2	0,74±0,01	0,51±0,02	2559,29±142,46
0	1,183±0,008	0,2	0,73±0,01	0,54±0,03	4924,79±336,27
5	1,178±0,009	0,2	0,72±0,01	0,56±0,03	8684,93±645,01
10	1,182±0,008	0,2	0,73±0,01	0,55±0,03	13134,68±904,92
15	1,183±0,008	0,2	0,73±0,01	0,55±0,03	19569,53±1391,61
20	1,182±0,009	0,2	0,71±0,01	0,59±0,04	29001,66±2349,56
25	1,187±0,008	0,2	0,71±0,01	0,58±0,04	37682,58±2918,49
30	1,179±0,008	0,2	0,70±0,01	0,61±0,04	48296,21±3911,43
35	1,172±0,008	0,2	0,69±0,01	0,66±0,04	58602, 70±90

La frecuencia angular del máximo puede ser evaluada a partir de los parámetros de HN a través de la expresión 13:

$$\omega_{M\acute{a}x} = \omega_{HN} \cdot \left[\frac{\text{sen}\left(\frac{\pi \cdot \beta}{2 + 2 \cdot \alpha}\right)}{\text{sen}\left(\frac{\pi \cdot \beta}{2 + 2 \cdot \alpha}\right)} \right]^{1/\alpha} \quad [13]$$

donde $\omega_{M\acute{a}x} = 2\pi f_{M\acute{a}x}$ y $\omega_{HN} = 2\pi f_{HN}$ y los tiempos de relajación se calculan a partir de la frecuencia máxima, mediante la expresión 14:

$$\tau = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_{M\acute{a}x}} \quad [14]$$

En la Figura 4.21 se muestra la dependencia con la temperatura de los tiempos de relajación (τ), concretamente menos el logaritmo neperiano del tiempo de relajación ($-\ln \tau$) frente a $1000/T$ (K^{-1}). Este parámetro proporciona información acerca de fenómenos microscópicos subyacentes, que están directamente relacionados con propiedades macroscópicas del material.

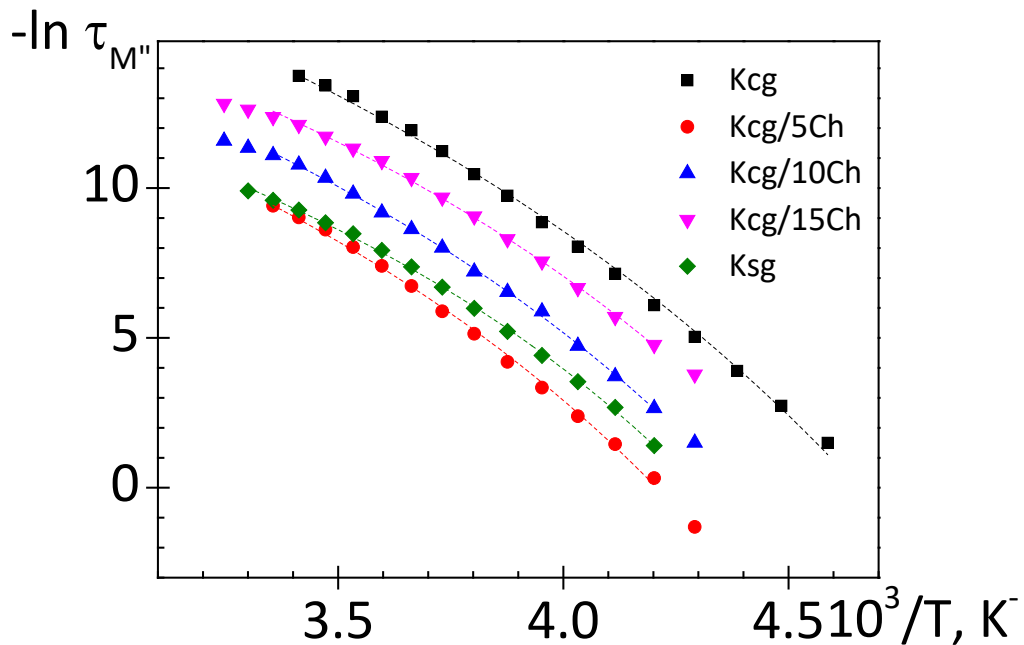


Figura 4.21: Dependencia con la temperatura de los tiempos de relajación para las cinco muestras analizadas: Ksg(rombo verde), Kcg (cuadrado negro), Kcg/5Ch (círculo rojo), Kcg/10Ch (triángulo arriba azul) y Kcg/15Ch (triángulo abajo magenta). Las líneas discontinuas representan el ajuste a la ecuación de VTFH.

En relajaciones secundarias o relajaciones β los tiempos de relajación siguen una dependencia lineal con la inversa de la temperatura según la ecuación de Arrhenius (ecuación 15).

$$\ln \tau = \ln \tau_{\infty} - \frac{Ea}{R \cdot T} \quad [15]$$

Sin embargo, las relajaciones principales o relajaciones α , que se analizan en el presente trabajo de fin de grado, se desvían del comportamiento de Arrhenius, por este motivo, se emplea el modelo de VFTH (Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse)²⁴ (ec. 16).

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{M}{T - T_v}\right) \quad [16]$$

donde τ_0 es un pre-factor del orden de picosegundos (10^{-12} segundos), M es un parámetro específico del material que mide la energía de activación de la relajación molecular, en otras palabras, la barrera energética que debe “sobrepasarse” para que el material sufra un reordenamiento molecular y T_v es la temperatura de Vogel, temperatura a la que la entropía configuracional del estado vítreo es nula, su valor suele estar entre 30 y 70 °C por debajo de la temperatura de transición vítrea²⁵ (T_g).

Como se observa en la Figura 4.21 el tiempo de relajación tiene una dependencia con la temperatura tipo VFTH. Los parámetros de ajuste obtenidos para las cinco muestras analizadas se recogen en la Tabla 4.6.

A partir de los parámetros de ajuste de la ecuación VFTH se han evaluado diferentes parámetros característicos del proceso de relajación α :

- La temperatura de transición vítrea (T_g): este parámetro es evaluado como la temperatura correspondiente a un tiempo de relajación igual a 100 segundos²⁵ haciendo uso de la ecuación 16.
- El volumen libre del material a la temperatura de transición vítrea. Este parámetro se determina mediante la ecuación descrita por Doolittle (1951 y 1952)²⁶ (ecuación 17).

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{B}{\phi}\right) \quad [17]$$

Esta ecuación junto con la ecuación 16 nos permite calcular el volumen libre (ecuación 18):

$$\frac{\phi}{B} = \frac{T - T_v}{M} \quad [18]$$

- El coeficiente de expansión a la temperatura de transición vítrea (α_g). Este parámetro puede ser evaluado como la inversa del parámetro M, de la ecuación de VFTH, como ($\alpha_g = 1/M$).
- El índice de fragilidad: los materiales no siguen siempre la relación viscosidad-temperatura según el modelo de Arrhenius, de hecho, gran parte de los

²⁴ H. Vogel. Z. Phys. 22, pp. 645 (1921); G. S. Fulcher, J. Am. Ceram. Soc. 8, pp. 339 (1925) y G. Tamman, W. Hesse, A. Anorg. Allg. Chem. 156, pp. 245 (1926).

²⁵ F. Kremer, A. Schönhals. Broadband dielectric spectroscopy, Eds. Springer-Verlag. Berlin. cap. 7, pg. 245 (2003)

²⁶ A.K. Doolittle, J. Appl. Phys. 22(12), pp. 1471-1975 (1951) y A.K. Doolittle, J. Appl. Phys. 23(2), pp. 236-23 (1952)

materiales tienen una evolución de la viscosidad no lineal que depende fuertemente de la temperatura. Según Angell, los materiales pueden clasificarse en dos grupos, fuertes y frágiles en función de la dependencia de la viscosidad con la temperatura²⁷. Aplicando el concepto sugerido por Angell, podemos calcular la fragilidad de un material con los parámetros de VFTH mediante la ecuación 19:

$$m = \frac{M}{2,303 \cdot T_g \cdot \left(1 - \frac{T_v}{T_g}\right)^2} \quad [19]$$

Cuando los valores de fragilidad son del rango de $m = 16 - 200$, se consideran materiales fuertes y cuando la fragilidad es superior a 200, se consideran materiales frágiles²⁸. Este parámetro es particularmente interesante para sistemas poliméricos, ya que juega un papel muy importante en el procesado del polímero.

- La energía de activación del proceso de relajación molecular: este parámetro puede obtenerse a partir del índice de fragilidad (ecuación 20)²⁹. De acuerdo con esta ecuación a mayor valor de la temperatura de transición vítrea es de esperar que mayor sean los requerimientos energéticos necesarios para que el proceso de relajación dipolar transcurra.

$$E_a (T_g) = 2,303 \cdot R \cdot m \cdot T_g \quad [20]$$

Todos los parámetros del ajuste de VFTH obtenidos por ajuste de regresión múltiple no lineal con el software *OriginPro 9.0*, así como los anteriormente descritos se reúnen en la tabla 4.6.

²⁷ C.A. Angell, J. Non-Cryst. Solids pp. 131-135 pp. 13-31 (1991)

²⁸ E.G. Merino, S. Atlas, M. Raihane, A. Belfkira, M. Lahcini, A. Hult, M. Dionisio, N.T. Correia. Molecular dynamics of poly(ATRIF) homopolymer and poly(AN-co_ATRIF) copolymer investigated by dielectric relaxation spectroscopy. *European Polymer Science* 47, pp. 1429-1446 (2011)

²⁹ Maria J. Sanchis, Gustavo Domínguez-Espinosa, Ricardo Díaz-Calleja, Julio Guzmán, and Evaristo Riande, Influence of structural chemical characteristics on polymer chain Dynamics, *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* 129, 054903 _2008

Tabla 4.6: Parámetros de ajuste de VFTH, temperatura de transición vítrea, volumen libre, coeficiente de expansión, índice de fragilidad, y energía de activación del proceso de relajación dipolar α , obtenidos para todas las muestra analizadas.

muestra	Ksg	Kcg	Kcg/5Ch	Kcg/10Ch	Kcg/15Ch
wt % Chw	0	0	5	10	15
τ_0 (s)	$10^{8,6} \pm 10^{0,3}$	$10^{-12,1} \pm 10^{0,1}$	$10^{-9,6} \pm 10^{0,1}$	$10^{-10,2} \pm 10^{0,4}$	$10^{-10,4} \pm 10^{0,4}$
M/(K)	$1390,6 \pm 12,2$	$2119,3 \pm 22,4$	$1786,0 \pm 21,3$	$1799,8 \pm 20,2$	$672,8 \pm 20,3$
T_v (K)	$162,9 \pm 4,6$	$140,1 \pm 0,6$	$156,7 \pm 0,7$	$151,6 \pm 6,1$	$150,2 \pm 6,5$
T_g^{DRS} (K)($\tau=100s$)	219,6	205,4	223,7	215,7	209,0
ϕ_g/B	$0,041 \pm 0,006$	$0,031 \pm 0,002$	$0,038 \pm 0,003$	$0,036 \pm 0,006$	$0,035 \pm 0,006$
$\alpha_g \times 10^4, K^{-1}$	$7,19 \pm 0,47$	$4,72 \pm 0,09$	$5,60 \pm 0,12$	$5,56 \pm 0,51$	$5,98 \pm 0,59$
m	$41,3 \pm 2,2$	$44,1 \pm 0,3$	$38,7 \pm 0,4$	$41,0 \pm 2,7$	$43,9 \pm 3,1$
m^*	70,9	66,6	71,9	69,5	68,8
$E_d(T_g), kJ \cdot mol^{-1}$	$173,6 \pm 3,4$	$173,6 \pm 3,8$	$165,6 \pm 4,3$	$169,5 \pm 38,9$	$175,8 \pm 46,2$
$E_a^*(T_g), kJ \cdot mol^{-1}$	320,9,7	218,7	267,7	245,3	232,2

Nota: los parámetros con asterisco son calculados con las ecuaciones empíricas propuestas por Qin and McKenna³⁰; $m^* = 0,28(\pm 0,067)T_g + 9(\pm 20), E_a^*(T_g) = [0,0067T_g^2(K) - 35]kJ/mol$

³⁰ Q. Qin, B. McKenna. Correlation between dynamic fragility and glass transition temperature for different classes of glass forming liquids. Journal of Non-Crystalline Solids, 352 (28-29), pp. 2977-2985 (2006)

Como se observa en la Tabla 4.6 la temperatura de transición vítrea aumenta al añadir un 5% de refuerzo de quitina respecto de la carragenina con glicerol, sin embargo, al añadir un porcentaje mayor como 10 y 15% de refuerzo, la temperatura de transición vítrea disminuye, y esta es menor cuanto mayor es la cantidad de refuerzo empleada. A modo de comparación, se muestra en la Figura 4.22 la evolución de la T_g en la muestra de carragenina-quitina y carragenina-cloisite Na^+ .³¹

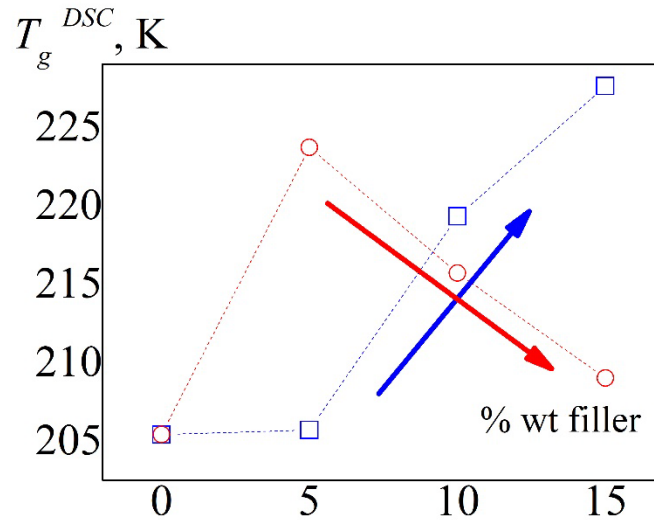


Figura 4.22: Evolución de la T_g con distintas cantidades de refuerzo quitina (rojo) y cloisite Na^+ (azul).

La evolución presentada en la figura anterior muestra un comportamiento inverso al obtenido para la muestra de carragenina y cloisite Na^+ , el efecto de la quitina en el nanocomposite final es de disminuir la temperatura de transición vítrea, por lo que, además de mejorar las propiedades mecánicas se consigue un valor de temperatura de transición vítrea cercano al de la muestra sin refuerzo.

Al igual que lo ocurrido con la temperatura de transición vítrea, el índice de fragilidad disminuye con 5% de refuerzo, pero vuelve a aumentar cuando se añade más quitina, de modo que con 15% de refuerzo de quitina el material es menos frágil que con un 10 o un 5% de quitina.

Se puede comprobar como efectivamente la temperatura de Vogel determinada mediante el ajuste de los datos experimentales es entre 50 y 70°C inferior a la temperatura de transición vítrea.

El volumen libre disminuye al introducir el glicerol en la carragenina pura, al añadir los nanowhiskers de quitina el volumen libre aumenta con un valor del 5%, pero al seguir añadiendo más quitina el valor de volumen libre disminuye.

³¹ M. J. Sanchis, M. Carsí, M. Culebras, C. M. Gómez, S. Rodríguez, F. G. Torres. Enviado a Carbohydrated Polymer (2017)

Los valores de energía de activación del proceso de relajación no cambian prácticamente con la presencia del glicerol en la muestra, sin embargo, al añadir quitina el valor aumenta, pero vuelve a crecer cuanto mayor es la cantidad de quitina añadida.

5. Conclusiones

Atendiendo a los resultados obtenidos:

i. La evolución de la dinámica molecular de la muestra de carragenina pura cambia considerablemente al añadir el glicerol, ya que éste ejerce un efecto plastificante sobre la muestra de carragenina, tal como se evidencia en las figuras 4.6 y 4.7. Así, la relajación molecular principal asociada a la transición vítrea experimenta un desplazamiento a menores temperaturas y mayores frecuencias tras la adición de glicerol. A su vez, la permitividad real y las pérdidas en términos de permitividad (permitividad imaginaria) son mayores al añadir el glicerol, por lo que el glicerol actúa como un agente que genera cierto desorden, facilitando la movilidad de las cadenas macromoleculares de la carragenina. Los grupos funcionales y cadenas laterales presentan mayor libertad de movimiento ante el campo alterno. Este es precisamente la intención de añadir el agente plastificante, glicerol, a la carragenina. Su objetivo es obtener un material menos frágil, más manejable.

ii. La quitina en forma de whiskers o láminas, al introducirse en la matriz de carragenina con glicerol provoca una caída de las propiedades dieléctricas, siendo estas mínimas con un 5% en peso de quitina. La quitina en menores cantidades ejerce un efecto de refuerzo de la estructura reteniendo las cadenas laterales y reduciendo la libertad de movimiento requerido para que se produzcan los fenómenos de relajación. El efecto de los nanowhiskers de quitina es la mejora de la resistencia mecánica manteniendo la plasticidad previa. La dinámica molecular resultante de añadir la quitina alcanza su mayor parecido con la de la muestra de carragenina con glicerol cuando se adiciona a dicha matriz un 15% de quitina. También puede comprobarse como el valor de la energía de activación del proceso de relajación alcanza un valor muy parecido al de la carragenina con y sin glicerol cuando se emplea un 15% de refuerzo, lo que coincide con lo anteriormente comentado.

iii. A pesar de que la quitina es muy frágil debido a su estructura cristalina fibrilar, si se añade más quitina, la muestra resultante se vuelve menos frágil. Aunque cabría esperar un aumento de la fragilidad del composite resultante, este posee una fragilidad menor cuanto mayor es la cantidad de refuerzo, como se puede observar en la tabla 4.6, esto es debido a la disposición aleatoria de los refuerzos fibrilares, que resultan en una generación de imperfecciones de la estructura polimérica que se traduce en valores del máximo del pico del módulo complejo mayores debido al aumento de libertad de cadenas laterales y a la generación de una interfase con menor energía de disipación, es decir, una interfase más fuerte. La quitina tiene efecto de

refuerzo y retención de la estructura polimérica, cuanto mayor es la cantidad de refuerzo mejor es su resistencia mecánica.³²

iv. Los parámetros de forma del ajuste de Havriliak – Negami varían según la cantidad de refuerzo de quitina empleada: siendo la evolución de β más parecida a la de la carragenina sin refuerzo de quitina cuanto mayor es la cantidad de refuerzo empleado. En cuanto al parámetro α , la anchura del pico es menor cuanto mayor es el porcentaje de refuerzo empleado, debido al aumento de amplitud del proceso de relajación molecular.

v. La ventaja principal del uso de la quitina como agente de refuerzo es que además de mejorar la resistencia mecánica empleando un 15% de refuerzo, se reduce la fragilidad de la muestra llegando a un valor similar al de la carragenina con glicerol (obsérvese el valor de la T_g y de m en la tabla 4.6). Por lo que, de este modo se consigue un material con menor fragilidad que la de la carragenina pura y con mayor resistencia mecánica. Todo esto, junto con las propiedades favorables (fungiostáticas, antimicrobianas e impermeabilidad a gases) para el desarrollo del material en los campos de la alimentación y/o el sector médico y farmacéutico, hace de la quitina un excelente refuerzo para el desarrollo del material compuesto objeto de estudio del presente TFG.

³² S. Shankar, J.P. Reddy, J.W. Rhim, H.Y. Kim. Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitin nanofibrils reinforced carrageenan nanocomposite films. Carbohydrate Polymers 117, pp. 468-475 (2015).

6. Bibliografía

Artículos científicos

- A.K. Doolittle, *J. Appl. Phys.* 22(12), pp. 1471-1975 (1951)
- A.K. Doolittle, *J. Appl. Phys.* 23(2), pp. 236-23 (1952)
- A.R. Blythe. *Electrical properties of polymers*. Ed. Cambridge University Press. Pág.34 (1979)
- C. A. Daniels, *Polymers: Structure and Properties*, Technomic Publishing CO. Lancaster. (1989)
- C.A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids* pp. 131-135 pp. 13-31 (1991)
- D.S. Cha, M.S. Chinnan. *Biopolymers-Based Antimicrobial Packing: A review*. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 44, pp. 223-237 (2004)
- E. Riande, R. Díaz-Calleja. *Electrical Properties of Polymers*. New York: Dekker (2004)
- E.G. Merino, S. Atlas, M. Raihane, A. Belfkira, M. Lahcini, A. Hult, M. Dionisio, N.T. Correia. *Molecular dynamics of poly(ATRIF) homopolymer and poly(AN-co_ATRIF) copolymer investigated by dielectric relaxation spectroscopy*. *European Polymer Science* 47, pp. 1429-1446 (2011)
- E.L. McCandless, J.A. West, M.S. Guiry. *Carrageenan Patterns in the Gigartinales*. *Biochemical Systematics and Ecology* 11, pp. 175-182 (1983).
- F. Kremer, A. Schönhals. *Broadband dielectric spectroscopy*, Eds. Springer-Verlag. Berlin. cap. 7, pg. 245 (2003)
- F. Kremer, A. Schönhals. In *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer: Berlin (2003)
- F. Van de Velde *Structure and function of hybrid carrageenans*. *Food Hydrocolloids* 22, pp. 727-734 (2008).
- G. C. Psarras, K. G. Gatos, J. Karger-Kocsis. *Dielectric Properties of Layered Silicate-Reinforced Natural and Polyurethane Rubber Nanocomposites*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 106 (2), pp. 1405–1411 (2007).
- G. M. Tsangaris, G. C. Psarras, N. Kouloumbi. *Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems*. *Journal of Materials Science*, 33, pp. 2027-2037 (1998).
- G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* 8, pp. 339 (1925)
- G. Tamman, W. Hesse, *A. Anorg. Allg. Chem.* 156, pp. 245 (1926).
- G.P. Johari, S. Kim, Ravi M. Shanker, *Dielectric Relaxation and Crystallization of Ultraviscous Melt and Glassy States of Aspirin, Ibuprofen, Progesterone, and Quinidine*. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, VOL. 96, NO. 5, pp. 1159-1175 (2007)
- H. Vogel. *Z. Phys.* 22, pp. 645 (1921)

H.M. Hamzah, A. Osman, C.P. Tan, F.M. Ghazali. Carrageenan as an alternative coating for papaya (*Carica papaya* L. cv. Eksotika). *Postharvest Biology and Technology* 75, pp. 142-14, (2013).

J. Rhim, L. Wang. *Applied Clay Science*, 98, pp. 174-181 (2014).

L Li., R. Ni, Y. Shao y Sh. Mao. Carrageenan and its application in drug delivery. *Carbohydrate Polymers* pp. 103 (2004).

L. Hilliou, F.D.S. Larotonda, P. Abreu, A.M. Ramos, A.M. Sereno, M.P. Goncalves. Effect of extraction parameters on the chemical structure and gel properties of κ/ι hybrid carrageenans obtained from *Mastocarpus stellatus*. *Biomolecular Engineering* 23, pp. 210-20, (2006).

Libros

M. J. Sanchis, G. Domínguez-Espinosa, R. Díaz-Calleja, J. Guzmán, E. Riande. Influence of structural chemical characteristics on polymer chain Dynamics. *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* 129, 054903 (2008)

M. J. Sanchis, M. Carsí, M. Culebras, C. M. Gómez, S. Rodriguez, F. G. Torres. *Enviado a Carbohydred Polymer* (2017)

M. Rinaudo Chitin and Chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science* 31, pp. 603-632 (2006).

N. G. McCrum, B.E. Read, G. Williams. *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*. London: Wiley (1967)

P. B. Macedo, C. T. Moynihan, R. Bose. The role of ionic diffusion in polarization in vitreous ionic conductors. *Phys Chem Glasses*, 13, pp. 171–179 (1972).

Q. Qin, B. McKenna. Correlation between dynamic fragility and glass transition temperature for different classes of glass forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (28-29), pp. 2977–2985 (2006)

R. Tuvikene, K. Truus, M. Vaher, T. Kailas, G. Martin y P. Kersen. Extraction and quantification of hybrid carrageenans from the biomass of the red algae *Furcellaria lumbricalis* and *Coccotylus truncates*. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* 55, pp. 40-53 (2006).

S. Havriliak, S. Negami. A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp. B*, 14, pp. 99–117 (1966)

S. Havriliak, S. Negami. *Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials*. Hanser: Munich, pp. 57 (1997).

S. Havriliak, S.Negami. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, 8, pp. 161–210 (1967)

S. Shankar, J.P. Reddy, J.W. Rhim, H.Y. Kim. Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitin nanofibrils reinforced carrageenan nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers* 117, pp. 468-475 (2015).

V.K. Thakur, M. K. Thakur. *Handbook of sustainable polymers: Processing and applications*. Pan Stanford Publishing: Singapore (2016)

X. Wu, F.G. Torres, F. Vilaseca, T. Peijs. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 1 (3), pp. 341-350 (2007)

Páginas web

https://www.ensinger-inc.com/downloads/lit_spanish/Plasticos_industria-alimentaria.pdf

PARTE II: Presupuesto

Durante el desarrollo del presupuesto del presente trabajo de final de grado, se ha tomado consideración de las Recomendaciones en la Elaboración de Presupuestos en Actividades de I+D+i (revisión del 2017) de la UPV de acuerdo al art. 83 de la Ley Orgánica de Universidades, que contempla la contratación de trabajos de carácter científico, técnico o artístico por parte de los organismos universitarios. Dicho documento aparece recogido en el Anexo I.

El presupuesto corresponde al coste de la ejecución del trabajo reflejando el coste real e íntegro de la actividad, incluyendo personal propio, amortizaciones y gastos generales.

Cabe resaltar que durante el cálculo de los costes asociados al trabajo realizado se han considerado los costes indirectos como un 25% de los costes directos correspondientes, de acuerdo al Reglamento Regulador de la Gestión de las Actividades de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Tecnología y Formación no reglada en la UPV³³, que entró en vigor el 1 de enero de 2017, además de considerarse el Impuesto de Valor Añadido.

Para el cálculo del presupuesto este se divide en las siguientes categorías: costes de la actividad de investigación, material inventariable y material fungible.

1. Costes de la actividad de investigación (personal).

En el presente capítulo se reúnen los costes asociados a todas las actividades previas al ensayo de espectroscopia de relajación dieléctrica, y las de supervisión durante el desarrollo de la misma, sin tener en cuenta equipos y material fungible.

Tabla 1: Cálculo del presupuesto de la actividad de investigación.

Código	Descripción	Ud.	Cantidad	Coste unitario (€/Ud)	Coste parcial (€)
1.1	Preparación de las muestras para el desarrollo del ensayo DRS*	hr	40	24,99	999,60
1.2	Supervisión del ensayo DRS por parte de un técnico asociado*	hr	80	24,99	1.999,20
1.3	Análisis de los resultados*	hr	160	24,99	3.998,4
1	Coste total de la ACTIVIDAD DE INVESTIGACIÓN				6.997,2

El coste correspondiente a la actividad de investigación asciende a seis mil novecientos noventa y siete euros con veinte céntimos.

*Los costes de personal correspondientes a un técnico asociado se han consultado de las recomendaciones en la elaboración de presupuestos en actividades I+D+I, en las que se

³³ http://www.upv.es/entidades/VIIT/menu_urlc.html?/entidades/VIIT/info/U0735197.pdf

especifica un rango. En el presente caso, se selecciona el coste horario correspondiente a un titulado superior (12,04 – 24,99 €/hr), considerando el valor máximo del rango.

2. Material inventariable

Tabla 2: Cálculo de presupuesto para el material inventariable.

Código	Descripción	Ud.	Cantidad	Coste	Coste parcial (€)
2.1	NOVOCONTROL broadband Dielectric Spectrometer	mes	0,333	121.000	335,78 ^a
2.2	Ordenador	mes	6	550	45,83 ^b
2.3	Software OriginPro 9.0	mes	0,533	850	11,80 ^c
2.4	Software WinDeta	mes	0,333	4.900	36,27 ^c
2.5	Estufa termostática de vacío	mes	6	4.000	166,67 ^d
2.6	Dewar de 100 L	mes	0,333	4.000	9,25 ^d
2	Coste total del material INVENTARIABLE				605,60

El coste del material inventariable es de seiscientos cinco euros con sesenta céntimos.

- a) Coste parcial calculado según la fórmula especificada en el apartado 2 (material inventariable) del Anexo I. En el que se atribuye un periodo de amortización de 10 años para equipos didácticos e investigación, la fórmula empleada (21) es la siguiente:

$$Cost.parcial \left(\frac{\text{€}}{\text{mes}} \right) = \left(\frac{n^{\text{o}} \text{ meses uso}}{12 \cdot \text{per. amortiz. (años)}} \right) \cdot \text{coste equipo} \cdot \%uso \quad [21]$$

- b) Coste parcial calculado según la fórmula 21, empleando un periodo de amortización para equipos de procesamiento de la información de 6 años (Anexo 1, apartado 2).
- c) Coste parcial calculado según la fórmula 21, empleando un periodo de amortización para aplicaciones informáticas de 6 años (Anexo 1, apartado 2).
- d) Coste parcial calculado según la fórmula 21, empleando un periodo de amortización para útiles y herramientas de 12 años (Anexo 1, apartado 2).

Para el cálculo de los costes parciales de todos los inventariables de la Tabla 2 se ha considerado un porcentaje de uso de los mismos del 100%.

3. Material fungible

Tabla 3: Cálculo de presupuesto para el material fungible

Código	Descripción	Ud.	Cantidad	Coste unitario (€/Ud)	Coste parcial (€)
3.1	Pinzas de acero plástico (BOCHEM)	Ud.	5	6,00	30,00
3.2	Pinzas de acero inoxidable (BOCHEM)	Ud.	5	7,33	36,65
3.3	N ₂ líquido para el ensayo DRS	L	200	5	1.000,00
3.4	Electrodos recubiertos de oro Novocontrol para el ensayo DRS	Ud.	10	65,00	650,00
3.5	Acetona para lavado de electrodos	L	5	16,00	80,00
3.6	Agua destilada para lavado de electrodos	L	5	19,31	96,55
3.7	Vaso de precipitados AFORA 100mL	Ud.	5	6,92	34,60
3.8	Espesímetro digital	Ud.	1	24,99	24,99
3.9	Guantes seguridad térmicos	Ud.	1	34,00	34,00
3.10	Gafas seguridad	Ud.	1	20,00	20,00
3.11	Botas de seguridad	Ud.	1	70,00	70,00
3.12	Gránulos gel de sílice desecante	Kg.	1	57,00	57,00
3.13	Otros insumos de laboratorio	Ud.	1	60,00	60,00
3	Coste total del material FUNGIBLE				2193,79

El coste correspondiente al material fungible asciende a un total de dos mil ciento noventa y tres euros con setenta y nueve céntimos

4. Resumen del presupuesto

Tabla 4: Cálculo de presupuesto total

Código	Descripción	Coste parcial (€)
1	Actividad de investigación (personal)	6.997,2
2	Material inventariable	605,60
3	Material fungible	2.193,79
SUBTOTAL de los COSTES DIRECTOS		9.796,59
Costes directos (€)		9.796,59
Costes indirectos (25%) (€)		2.449,15
Base imponible total		12.245,74
I.V.A (21%) (€)		2.571,60
TOTAL DEL PRESUPUESTO(€)		14.817,35

El presupuesto total del presente trabajo de fin de grado asciende a un total de catorce mil ochocientos diecisiete euros con treinta y cinco céntimos

5. Bibliografía

http://www.upv.es/entidades/VIIT/menu_urlc.html?/entidades/VIIT/info/U0735197.pdf

ANEXO I: RECOMENDACIONES EN LA ELABORACIÓN DE PRESUPUESTOS EN ACTIVIDADES DE I+D+i



RECOMENDACIONES EN LA ELABORACIÓN DE PRESUPUESTOS EN ACTIVIDADES DE I+D+i REVISIÓN 2017

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 2017, 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 con 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. 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](#). Se utilizarán los datos del último ejercicio disponible.

De acuerdo con dichos criterios, el Anexo 1 recoge el importe, en euros/hora, del coste hora de personal directo.



Anexo 1

COSTES INDICATIVOS DE PERSONAL EN PROYECTOS Y CONVENIOS Y CONTRATOS. EJERCICIO 2016

TABLA 1. TARIFAS 2016 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	51,8
Titular de Universidad	Experto	1.650	37,7
Prof. Contratado Doctor		1.650	34,7
Ayudante Doctor	Técnico	1.650	23,4
Ayudante		1.650	17,4
Catedrático/a de Escuela Universitaria		1.650	38,0
Titular de Escuela Universitaria		1.650	31,0
Profesor Colaborador		1.650	31,2
PAS GRUPO A.1		1.760	30,2
PAS GRUPO A.2		1.760	23,1
PAS GRUPO C	Auxiliar	1.760	17,3
PAS GRUPO D		1.760	14,8

TABLA 2. TARIFAS 2016 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	15.682,10	40.956,86	21.192,79	55.349,10	12,04	31,45
Investigador predoctoral	15.682,10	32.540,48	21.192,79	43.975,20	12,04	24,99
Titulado superior	15.682,10	32.540,48	21.192,79	43.975,20	12,04	24,99
Titulado medio	13.559,98	26.032,44	18.324,96	35.180,24	10,41	19,99
Especialista técnico (C19)		21.846,58		29.523,47		16,77
Especialista técnico (C16)		20.396,60		27.563,97		15,66

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 2016 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