



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:

RESUMEN

Actualmente es un hecho constatado que el análisis del binomio Estructura-Propiedades es esencial para el diseño de nuevos materiales con propiedades idóneas para aplicaciones concretas. Un atractivo adicional es si los materiales empleados son naturales o fácilmente reciclables. Teniendo en cuenta ambas premisas en este trabajo final de grado se ha abordado el análisis de las propiedades térmicas y eléctricas de composites de celulosa bacteriana (BC) reforzados con óxido de grafeno (GO).

Se ha analizado el efecto de la concentración de carboximetil celulosa (CMC) empleada en el medio de cultivo en la estabilidad térmica y en la dinámica molecular de los composites. La concentración de CMC afecta a la estructura de la matriz de celulosa modificándose el número de grupos hidroxilo y su capacidad para formar puentes de hidrógeno entre cadenas moleculares o dentro de una cadena molecular.

Estos cambios estructurales producen cambios significativos en las propiedades térmicas y eléctricas de los composites analizados. Así, la estabilidad térmica, determinada por análisis termogravimétrico (TGA), de los materiales analizados disminuye conforme aumenta el contenido en CMC. Adicionalmente, los experimentos de espectroscopia dieléctrica realizados, en orden a analizar los cambios en la dinámica molecular producidos con la adición de CMC, revelan que tanto los procesos de relajación dipolar como los procesos conductivos son significativamente afectados por la concentración de CMC.

Así, con el aumento de CMC son observadas:

- (i) una importante reducción de movilidad molecular asociada al proceso de relajación dipolar β .
- (ii) un aumento de la conductividad dc (transporte de cargas).

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

RESUM

Actualment es un fet constatat que l'anàlisi del binomi Estructura-Propietats és essencial per al disseny de nous materials amb propietats idònies per a aplicacions concretes. Un atractiu adicional és si els materials empleats són naturals o fàcilment reciclables. Tenint em comte aquest aspectes en aquest treball final de grau, s'ha elaborat l'anàlisi de les propietats tèrmiques i elèctriques dels composites de cel·lulosa bacteriana (BC) reforçats amb òxid de grafè (GO).

Amb això, s'ha analitzat l'efecte de la concentració de carboximetil cel·lulosa (CMC) utilitzada al medi de cultiu en l'estabilitat tèrmica i en la dinàmica molecular dels composites. La concentració de CMC afecta a l'estructura de la matriu de cel·lulosa modificant-se el nombre de grups hidroxils i la seua capacitat per a formar ponts de hidrogen entre cadenes moleculars o dins d'una cadena molecular.

Aquests canvis estructurals produeixen canvis significatius a les propietats tèrmiques i elèctriques dels composites analitzats. Ací, l'estabilitat tèrmica, determinada per anàlisi termogravimètric (TGA), dels materials analitzats disminueix a mesura que augmenta el contingut en CMC. Addicionalment, els experiments d'espectroscòpia dielèctrica realitzats, amb l'objectiu d'analitzar els canvis a la dinàmica molecular produïts amb l'adició de CMC, revelen que tant els processos de relaxació dipolar com els processos conductius són significativament afectats per la concentració de CMC.

Aquí, amb l'augment de CMC són observades:

- (i) una important reducció de mobilitat molecular associada al procés de relaxació dipolar β
- (ii) i un augment de la conductivitat dc (transport de cargues)

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

ABSTRACT

Nowadays is a real fact that the analysis of the binomial Structure-Properties is essential for the design of the new materials with suitable properties for specific applications. An attractive use of these materials is if it be natural or recyclable materials. Having these thoughts, in this degree final work (TFG) we have studied the thermal and electrical properties of the composites of bacterial cellulose (BC) strengthened with graphene oxide.

It has been analysed the effect of the concentration of the carboximetil cellulose used in the culture medium in the thermal stability of the composites. The concentration of the CMC affects to the structure of the matrix of cellulose, modified the number of hydroxyl groups and his capacity to create hydrogen bonds between molecular chain and inside the molecular chain.

These structural changes produce important changes in the thermal and electrical properties in the analysed composites. So, thermal stability, determined by thermogravimetric analysis (TGA), of the analysed materials decrease in form of increase the quantity of CMC. Moreover, the experiments of the dielectric spectroscopy show both the process of dipolar relaxation and the conductive process are very affected by the level of CMC.

In conclusion, with the increase of the CMC we can see:

- (i) an important reduction of the molecular mobility associated to the β dipolar relaxation process.
- (ii) an increase in the conductivity dc (transport of charges).

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

ÍNDICE

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG

- Memoria
- Presupuesto

ÍNDICE MEMORIA

1. Introducción	22
2. Técnicas de caracterización	27
2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	28
2.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)	31
2.3. Espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS)	33
3. Procedimiento experimental	40
3.1. Composites de BC/CMC-GO analizados	40
3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	41
3.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)	43
3.4. Espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS)	43
4. Resultados experimentales	47
4.1. Calorimetría Diferencial de Barrido	47
4.2. Análisis Termogravimétrico	51
4.3. Espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS)	55
4.3.1. Análisis del proceso de relajación β	58
4.3.2. Análisis del proceso de conducción óhmica	70
5. Conclusiones	76
6. Bibliografía	78

ÍNDICE PRESUPUESTO

7. Presupuesto	
7.1. Coste de actividades de investigación	82
7.2. Costes de materiales fungibles	83
7.3. Costes de materiales inventariables	84
7.4. Costes totales del presupuesto	85
8. Anexo	86

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

- A: Área de las placas del condensador.
- a : Parámetro de forma.
- b : Parámetro de forma.
- BC: celulosa bacteriana.
- CTT: centro de transferencia de tecnología.
- CMC: carboximetil celulosa.
- C_0 : Capacidad del vacío.
- DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido.
- DRS: Espectroscopia de relajación dieléctrica.
- DMA: Análisis Mecánico Dinámico.
- d : Espesor del film.
- DTA: Análisis Térmico Diferencial.
- DTG: Derivadas termogravimétricas.
- EGA: Análisis de gases desprendidos.
- E_a : Energía de activación.
- EP: Polarización de electrodos.
- GO: grafeno oxidado.
- HN: Havriliak-Negami.
- IVA: Impuesto del valor añadido.
- I+D+I: Investigación, desarrollo e Innovación
- $M^*(\omega)$: Módulo eléctrico complejo.
- OFK: Onsager-Frohlich-Kirkwood.
- TGA: análisis termogravimétrico.
- TMA: Análisis Termomecánico.
- TFG: Trabajo Final de Grado.
- T_g : Temperatura de Transición Vítrea.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

- T_f : Temperatura de fusión.
- T_c : Temperatura de cristalización.
- T_z : Temperatura de degradación.
- T_m : Temperatura de la muestra.
- T_p : Temperatura programada.
- T_r : Temperatura de referencia.
- ϵ_0 : Permitividad del vacío.
- ϵ' : Permitividad real
- ϵ'' : Permitividad imaginaria.
- τ : Tiempo de relajación.
- $\sigma^*(\omega)$: Conductividad compleja.
- τ_0 : Factor pre-exponencial.
- S_a : entropía de exceso.
- Z^* : Impedancia compleja.

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1.

- **Figura 1.1.** Clasificación de los polímeros
(http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosHTML/Teo_10_princ.htm)
- **Figura 1.2.** Estructura amorfa (<http://www.losadhesivos.com/termoplastico.html>)
- **Figura 1.3.** Estructura cristalina
(<http://www.losadhesivos.com/termoplastico.html>)
- **Figura 1.4.** Estructura molecular de la celulosa
(<https://agenciaten.files.wordpress.com/2013/04/celulosa-almilosa.jpg>)
- **Figura 1.5.** Estructura molecular de CMC
(<http://www.hablemosclaro.org/ingrepedia/carboximetilcelulosa.aspx#.V2gprdKLS70>)
- **Figura 1.6.** Estructura molecular del grafeno
(<https://commons.wikimedia.org/wiki/.jpg>)

Capítulo 2.

- **Figura 2.1.** Esquema de funcionamiento DSC (Principios de Análisis Instrumental, Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, pg. 901, 2008 Cengage Learning Editores)
- **Figura 2.2.** Representación de las principales transiciones mediante DSC (Rafael Balart Gimeno, Juan López Martínez David García Sanoguera, Francisco Parres García. Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros. Valencia. Editorial de la UPV. 84-9705-475-X)
- **Figura 2.3.** Esquema de una balanza con horno horizontal (Rafael Balart Gimeno, Juan López Martínez David García Sanoguera, Francisco Parres García. Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros. Valencia. Editorial de la UPV. 84-9705-475-X)
- **Figura 2.4.** Termograma TGA (<http://www.scielo.org.co/>)
- **Figura 2.5.** Esquema experimental de una medida de espectroscopia dieléctrica (Kremer, F. and Schönhals, A. 2003. Broadband Dielectric Spectroscopy. Berlin: Springer, 2003)
- **Figura 2.6.** Polarización electrónica
- **Figura 2.7.** Polarización iónica
- **Figura 2.8.** Polarización molecular

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

- **Figura 2.9.** Esquema de los diferentes tipos de polarización producidos por la aplicación de un campo eléctrico. [A.R. Blythe Electrical properties of polymers. Ed. Cambridge University Press. pp- 34(1979)]
- **Figura 2.10.** Dependencia con la frecuencia de la permitividad compleja (parte real: línea continua y parte imaginaria: línea discontinua)
- **Figura 2.11.** Dependencia del tiempo de relajación con la temperatura

Capítulo 3.

- **Figura 3.1.** (a) Imagen del DSC-TA Q20, del sistema de enfriamiento y de la bala de nitrógeno seco empleado. En las imágenes (b) y (c) se muestra, respectivamente, una imagen de la celda de referencia y de la celda de referencia y muestra.
- **Figura 3.2.** Muestras en cápsulas de aluminio
- **Figura 3.3.** Imagen del analizador termogravimétrico Perkin Elmer TGA4000 empleado
- **Figura 3.4** Esquema del equipo Novocontrol Concept 80
- **Figura 3.5** Imagen del equipo Novocontrol Concept 80
- **Figura 3.6.** Muestras a vacío a 40 °C
- **Figura 3.7** Imagen de la celda de medida y los electrodos de medida

Capítulo 4.

- **Figura 4.1.** Termograma de la muestra A (4.6 mg). En azul la curva correspondiente al primer ciclo y en rojo curva correspondiente al segundo ciclo.
- **Figura 4.2.** Termograma de la muestra B (4.9 mg). En azul la curva correspondiente al primer ciclo y en rojo curva correspondiente al segundo ciclo.
- **Figura 4.3.** Termograma de la muestra C (4.9 mg). En azul la curva correspondiente al primer ciclo y en rojo curva correspondiente al segundo ciclo.
- **Figura 4.4.** Termograma de la muestra D (5.3 mg). En azul la curva correspondiente al primer ciclo y en rojo curva correspondiente al segundo ciclo.
- **Figura 4.5.** Termograma de la muestra E (6.4 mg). En azul la curva correspondiente al primer ciclo y en rojo curva correspondiente al segundo ciclo.
- **Figura 4.7.** Curvas de TGA de las muestras A(negro), B(azul), C(rojo), D(verde) y E(azul claro).
- **Figura 4.8.** Curvas TGA de los composites BC/CMC-GO estudiados y de la CMC empleada como medio de cultivo de la BC.
- **Figura 4.9.** Derivada de las curvas de TGA de los composites BC/CMC-GO estudiados y de la CMC empleada como medio de cultivo de la BC.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

- **Figura 4.10.** Dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica a 100 Hz para las muestras analizadas de BC/CMC-GO. (A: cuadrado; B: círculos; C: triángulos hacia abajo; D: diamantes; E: triángulos hacia la izquierda)
- **Figura 4.11.** Dependencia de la pérdida de permitividad con la variación de la frecuencia y la concentración CMC, estudiado a una isoterma de -90 °C. Muestras: A- cuadrados; B-círculos; C-triángulos hacia abajo; D-diamantes; E-triángulo hacia la izquierda. El gráfico insertado está normalizado.
- **Figura 4.12.** Ejemplo de un ajuste de los datos experimentales, en este caso la muestra C a -105 °C
- **Figura 4.13.** Intensidad dieléctrica de las muestras analizadas de BC/CMC-GO dependientes de la temperatura. Muestras: A- cuadrados; B-círculos; C-triángulos hacia abajo; D-diamantes; E-triángulo hacia la izquierda.
- **Figura 4.14.** Intensidad dieléctrica en función de la concentración de CMC
- **Figura 4.15.** Parámetro α_{HN} de las muestras de BC/CMC-GO dependientes de la temperatura y contenido de CMC. Muestras: A- cuadrados; B-círculos; C-triángulos hacia abajo; D-diamantes; E-triángulo hacia la izquierda.
- **Figura 4.16.** Dependencia con la temperatura del tiempo de relajación característico τ_{HN} de las muestras de BC/CMC-GO analizadas. Muestras: A- cuadrados; B-círculos; C-triángulos hacia abajo; D-diamantes; E-triángulo hacia la izquierda
- **Figura 4.17.** Dependencia de E_a con la concentración de CMC para la isoterma de -90 °C.
- **Figura 4.18.** Dependencia con la frecuencia de la parte real de la conductividad para las muestras de BC/CMC-GO a varias isotermas (-140 °C a 140 °C con un paso de 20 °C).
- **Figura 4.19.** Dependencia con la frecuencia de la parte real de la conductividad de las muestras de BC/CMC-GO para una isoterma de 140 °C.
- **Figura 4.20.** Dependencia con la frecuencia de la parte imaginaria de la “ac conductividad” para la isoterma de 100 °C.
- **Figura 4.21.** Dependencia con la inversa de la temperatura de la conductividad dc en unidades de S/cm para las muestras de BC/CMC-GO (líneas: ajuste de Arrhenius). Muestras: A- cuadrados; B-círculos; C-triángulos hacia abajo; D-diamantes; E-triángulo hacia la izquierda

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo 2.

- **Tabla 2.1.** Diferentes técnicas de caracterización térmica.
- **Tabla 2.2.** Modelos empíricos para el estudio de procesos de relajación.

Capítulo 3.

- **Tabla 3.1.** Nomenclatura y composición de los composites BC/CMC-GO analizados.
- **Tabla 3.2.** Masa en mg de cada una de las muestras ensayadas.
- **Tabla 3.3.** Principales características del analizador Alpha.

Capítulo 4.

- **Tabla 4.1.** Tabla con los parámetros característicos del análisis de TGA.
- **Tabla 4.2.** Datos obtenidos de la intensidad de la relajación para cada muestra estudiada en función de diferentes temperaturas.
- **Tabla 4.3.** Datos obtenidos del parámetro α_{HN} para cada muestra estudiada en función de diferentes temperaturas.
- **Tabla 4.4.** Datos obtenidos del parámetro $\log_{10} \tau_{HN}$ para cada muestra estudiada a diferentes temperaturas.
- **Tabla 4.5.** Parámetros característicos de Arrhenius correspondientes al ajuste del proceso β .
- **Tabla 4.6.** Parámetros de ajuste de Arrhenius correspondientes al proceso conductivo.

Presupuesto.

- **Tabla 7.1.** Cálculo de la parte del presupuesto relacionado con los costes de las actividades de investigación.
- **Tabla 7.2.** Coste de la parte del presupuesto relacionado con el material fungible.
- **Tabla 7.3.** Cálculo de la parte del presupuesto relacionado con el material inventariable.
- **Tabla 7.4.** Cálculo del total del presupuesto.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

MEMORIA

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

ÍNDICE MEMORIA

Objetivos	22
1. Introducción	22
2. Técnicas de caracterización	27
2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	28
2.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)	31
2.3. Espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS)	33
3. Procedimiento experimental	40
3.1. Composites de BC/CMC-GO analizados	40
3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	41
3.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)	43
3.4. Espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS)	43
4. Resultados experimentales	47
4.1. Calorimetría Diferencial de Barrido	47
4.2. Análisis Termogravimétrico	51
4.3. Espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS)	55
4.3.1. Análisis del proceso de relajación β	58
4.3.2. Análisis del proceso de conducción óhmica	70
5. Conclusiones	76
6. Bibliografía	78

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

OBJETIVOS

El objetivo principal de éste trabajo es el análisis del efecto de la concentración de carboximetil celulosa empleada en el medio de cultivo, en la dinámica molecular de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa reforzados con óxido de grafeno. Este tipo de análisis es clave para establecer correlaciones entre la Estructura y Propiedades de los materiales, correlaciones que son de gran valor para el diseño de nuevos materiales con propiedades a la carta dependiendo de la aplicación práctica deseada.

Para conseguir este objetivo principal, la consecución de dos objetivos previos ha sido necesaria:

- (i) Ampliar mi conocimiento en el campo de los materiales de naturaleza polimérica y en el uso de los mismos para el diseño de materiales compuestos.
- (ii) Obtener un aprendizaje general sobre las tres técnicas de caracterización empleadas (TGA, DSC y DRS), su parte experimental y cómo obtener resultados y conclusiones a partir de ellas.

1. INTRODUCCION

A lo largo de la historia los materiales compuestos han sido ampliamente utilizados con el objetivo de mejorar las propiedades de los materiales ya existentes y, por tanto, obtener mejores resultados para crear nuevos dispositivos y facilitar el trabajo al ser humano.

Así, un material compuesto “composite” se obtiene de la combinación de dos o más materiales con el objetivo de conseguir una combinación única y más potente en cuanto a sus propiedades respecto a sus materiales simples. Existe un número ilimitado de combinaciones, pero de entre ellas los materiales compuestos de matriz polimérica han tomado un importante protagonismo. Se denomina polímero¹ a un material compuesto por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas, cuyas moléculas son aproximadamente múltiplos de peso molecular bajo. Dicha unidad de bajo peso molecular se denomina monómero.

En función de la repetición de sus monómeros, se puede clasificar los polímeros de la siguiente manera:

¹ eis.uva.es/macromol/polimeros.html

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

- Homopolímero: compuesto el cual está formado por el mismo monómero a lo largo de toda su cadena; un ejemplo de éste tipo es el polietileno.
- Copolímero: compuesto el cual está constituido por como mínimo 2 monómeros distintos a lo largo de toda su cadena; un ejemplo es el ABS.

Existen diferentes reacciones producidas entre los monómeros a partir de las cuales se forman las cadenas poliméricas

Tal como se muestra en la **Figura 1.1** los polímeros se pueden clasificar en función de su origen como naturales y sintéticos, y una clasificación adicional para estos últimos es establecida en función de cómo sean sus uniones y la disposición de sus diferentes cadenas que los forman:

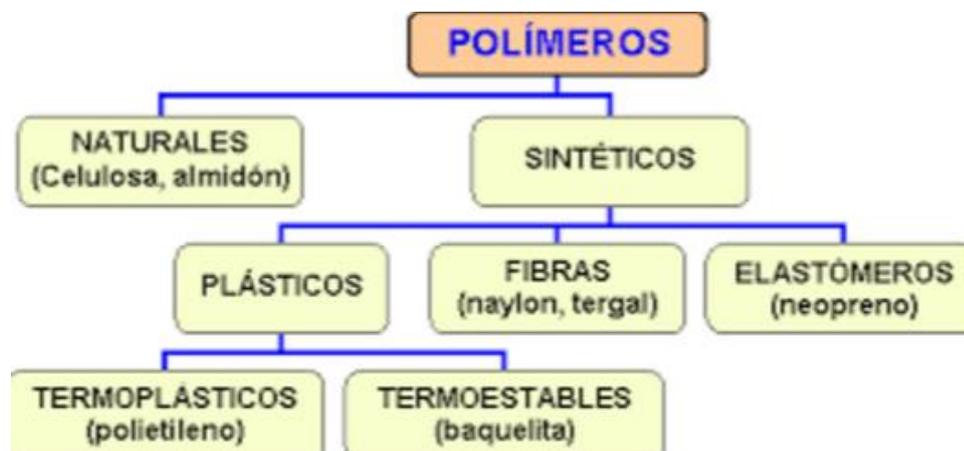


Figura 2.1. Clasificación de los polímeros
(http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosHTML/Teo_10_princ.htm)

- *Termoplásticos*: son los polímeros formados que se encuentran unidos por fuerzas intermoleculares o fuerzas de van der Waals, formando estructuras lineales o ramificadas. Este tipo de materiales se forma mediante enlaces de entrecruzamiento y cuanto mayor sea el grado de entrecruzamiento mayor será la energía necesaria a aportar para separar las uniones.

Según el grado de las fuerzas intermoleculares, los termoplásticos se pueden clasificar según su estructura.

- Estructura amorfa: aquí las cadenas poseen una estructura enmarañada, responsable directa de las propiedades elásticas del material (véase **Figura 1.2**).

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

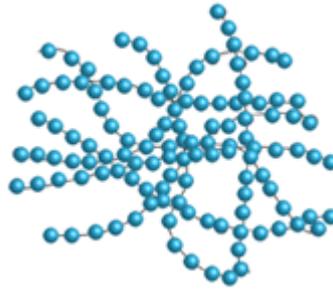


Figura 1.2. Estructura amorfa (<http://www.losadhesivos.com/termoplastico.html>)

- Estructura cristalina: aquí las cadenas poseen una estructura ordenada y compacta, la cual confiere las propiedades mecánicas al polímero (véase **Figura 1.3**).

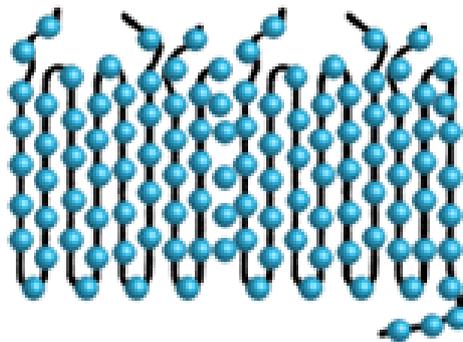


Figura 1.3. Estructura cristalina (<http://www.losadhesivos.com/termoplastico.html>)

- *Elastómero*: hace referencia a polímeros unidos mediante enlaces químicos adquiriendo una estructura final ligeramente reticulada. Una de las principales características de éste tipo es su alta elongación y su flexibilidad en el momento que actúa una fuerza sobre él antes de que se rompa dicho material.
- *Termoestable*: polímero que forma sus enlaces de la misma manera que el elastómero, mediante enlaces químicos, pero que obtiene como material final un producto altamente reticulado. Ésta característica es la responsable de su alta resistencia mecánica y física contra los esfuerzos ejercidos sobre el material. Por contra, esto también provoca que el material posea una muy baja elasticidad proporcionando fragilidad a los materiales.

De acuerdo a lo anteriormente expuesto, está claro que existe un amplísimo abanico de materiales de naturaleza polimérica susceptibles de actuar como matriz en los composites. Es un hecho constatado que pequeños cambios estructurales producen cambios significativos en las propiedades de los mismos. Estos cambios estructurales

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

pueden estar relacionados por ejemplo con la proporción/orden estructural de la fase cristalina en los termoplásticos semicristalinos, con el grado de entrecruzamiento en los termoestables, con la formación de dominios (habitualmente nano dominios) en las cadenas moleculares enmarañadas,... Por esta razón es de gran importancia, como se refleja por el extenso número de publicaciones actuales, realizar un análisis profundo de la relación entre la estructura y propiedades de los materiales poliméricos. Este análisis es clave tanto para el diseño de nuevos materiales poliméricos, como de materiales compuestos de matriz polimérica, debido a la extensa aplicación de los mismos en la vida actual. No hace falta más que pararse a pensar un momento en nuestro día a día para darse cuenta del alto protagonismo de los polímeros en nuestra sociedad.

De entre los materiales de naturaleza polimérica los polímeros naturales o sintéticos biocompatibles han tomado protagonismo en los últimos años. Desde el punto de vista económico, las fuentes naturales presentan un atractivo especial.

Por otra parte, si se trata de polímeros sintéticos los que pueden ser reciclados también son altamente atractivos tanto desde el punto de vista económico como mediambiental. En este TFG se ha llevado el análisis de composites en los que la matriz de naturaleza polimérica es de origen natural. Concretamente se ha empleado la celulosa bacteriana como matriz, a la que se le ha adicionado óxido de grafeno como material de refuerzo. El medio de cultivo se realizó bajo diferentes concentraciones de carboximetil celulosa.

La celulosa es probablemente el biopolímero más estudiado. La mayor parte de componentes estructurales y la sustancia más importante producida por plantas es la celulosa. Se han realizado un gran número de estudios sobre sus propiedades, las cuales son de gran interés por optimizar el consumo de un recurso natural, en la prevención de fuegos, la regeneración de huesos, membranas específicas de celulosa o la reducción de los costes del proceso en la extracción de celulosa de madera modificada genéticamente para la industria del papel². En la **Figura 1.4** se recoge un esquema de la estructura química de la celulosa.

² Roig, Frédéric and Dantras, Eric and Dandurand, Jany and Lacabanne, Colette (2011) Influence of hydrogen bonds on glass transition and dielectric relaxations of cellulose. Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 44 (n° 4). ISSN 0022-3727

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

FÓRMULA DE LA CELULOSA

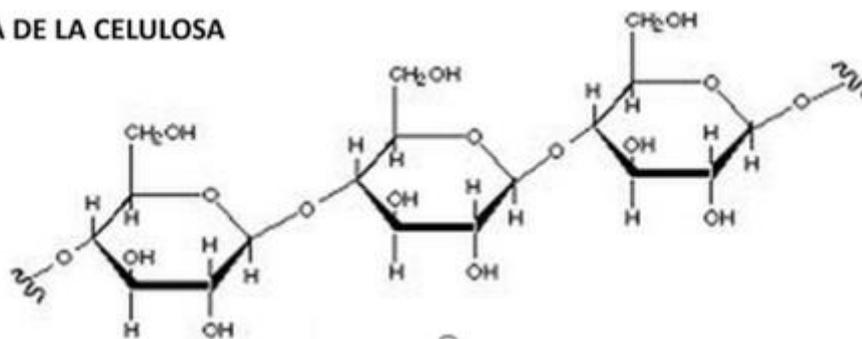


Figura 1.4. Estructura molecular de la celulosa (<https://agenciaten.files.wordpress.com/2013/04/celulosa-almilosa.jpg>)

Por otro lado, la carboximetilcelulosa es preparada a partir de la celulosa, la cual es el principal polisacárido constituyente de la madera y de todas las estructuras vegetales. Es un polvo granuloso, blanco, higroscópico tras su desecación. Prácticamente insoluble en acetona, en etanol al 96 %, y en tolueno. Se dispersa fácilmente en agua dando disoluciones coloidales. Oscurece a aproximadamente a 227 °C y se quema a 252 °C³. En la **Figura 1.5** se presenta la estructura molecular de la carboximetil celulosa.

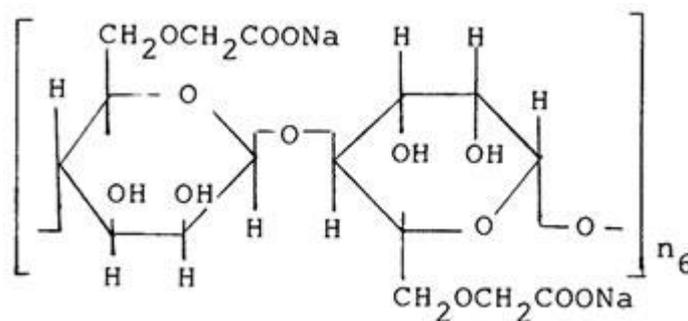


Figura 1.5. Estructura molecular de CMC (<http://www.hablemosclaro.org/ingrepedia/carboximetilcelulosa.aspx#.V2gprdKLS70>)

Por último, el último componente de las muestras de estudio es el grafeno oxidado. Dicho componente es grafito oxidado el cual está formado por moléculas de oxígeno que se intercalan entre las capas de carbono (véase **Figura 1.6**). El grafito es un componente formado por carbono con una estructura tridimensional con millones de capas de grafeno. Al oxidarse se produce la separación de sus capas de carbono con las moléculas de oxígeno. Debido a sus propiedades hidrófilas, se exfolia en agua mediante sonicación

³ acofarma.com/admin/uploads/descarga/4202-d2fa20f6ffb1f7c5e800e786e4720c4ce163fe5f/main/files/Carboximetilcelulosa_s__dica.pdf

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

dando como resultado una estructura de pocas capas superpuestas, que es lo que se conoce como grafeno oxidado⁴.

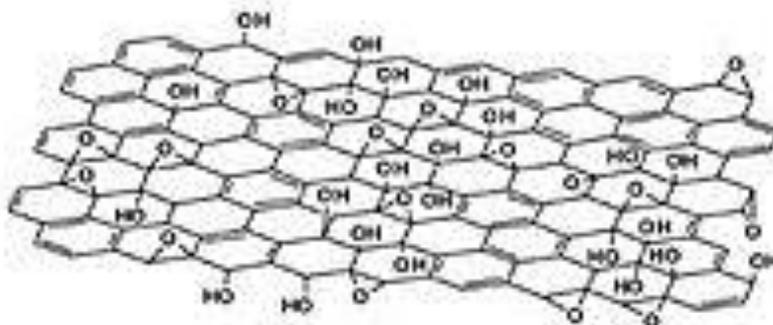


Figura 1.6. Estructura molecular del grafeno (<https://commons.wikimedia.org/wiki/.jpg>)

2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Con la aparición de nuevos materiales compuestos y los ya existentes es necesario realizar una caracterización de todos estos materiales para poder saber sus características y sus propiedades, así poder clasificarlos según su respuesta y su naturaleza. Este tipo de análisis permitirá conocer las características y, por consiguiente, las circunstancias por las cuales un material es más adecuado que otro para una determinada aplicación.

Es necesario realizar una caracterización térmica de los materiales usados, ya que ésta nos proporciona información esencial para determinar las condiciones de uso óptimas de los mismos. En la **Tabla 2.1** se recogen las técnicas de caracterización térmica empleadas con mayor extensión.

Tabla 2.1. Diferentes técnicas de caracterización térmica

DTA	Análisis Térmico Diferencial
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
TMA	Análisis Termomecánico
TGA	Análisis Termogravimétrico
DRS	Espectroscopia de relajación dieléctrica
DMA	Análisis Mecánico Dinámico
EGA	Análisis de gases desprendidos

⁴ oxidodegrafeno.com/es/

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

Las técnicas que se han usado para la caracterización térmica y dieléctrica de las muestras de composites de celulosa bacteriana reforzados con óxido de grafeno son análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS).

A continuación, se presenta una breve explicación de los fundamentos teóricos de las técnicas utilizadas en el desarrollo de este TFG.

2.1 **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Es la técnica con una mayor versatilidad dentro de las técnicas de análisis térmico, puesto que cubre una gran variedad de aspectos como los estudios de degradación, la identificación cualitativa y cuantitativa de materiales o el estudio de los procesos térmicos previos acumulados por el material.

Por eso, a continuación se va a explicar generalmente las diferentes temperaturas de estudio de los polímeros en las que obtener la información para la cual es adecuada la aplicación de cada polímero y mayor conocimiento de sus propiedades térmicas.

- *Temperatura de Transición Vítrea (T_g)*⁵: temperatura a la cual un polímero cambia de un estado rígido y quebradizo a otro blando y maleable, presente únicamente en polímeros amorfos.
- *Temperatura de fusión (T_m)*: temperatura a la cual el polímero pasa de un estado sólido a un estado líquido (fundido). Este cambio solo se aprecia en polímeros cristalinos debido a su estructura.
- *Temperatura de cristalización (T_c)*: temperatura la cual define el proceso de cristalización del polímero. Existen dos factores principales los cuales afectan en la cristalización de los polímeros. El primero es la regularidad en la estructura molecular que facilita la formación de la red cristalina. Y el segundo es la polaridad de las moléculas que forman el polímero, por lo que aumenta la atracción entre las cadenas y por tanto, la atracción provoca una ordenación de red cristalina.
- *Temperatura de degradación (T_z)*: temperatura a la cual aparece el punto donde el proceso del material se vuelve irreversible debido a la combustión y por tanto, se produce la degradación del material polimérico.

Esta técnica registra los cambios de energía experimentados por una muestra en relación a un componente inerte de referencia. Cuando transcurre una transición térmica en la muestra, es decir, un cambio físico en el material de estudio debido a la emisión o absorción de calor, se añade energía térmica tanto a la muestra como al material de referencia con el objetivo de mantener ambas celdas a la misma temperatura.

⁵ ehu.eus/reviberpol/pdf/publicados/fidel.pdf

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

La energía transmitida corresponde a un cambio que es igual al de la entalpía de la muestra. Cuenta se obtiene una muestra que absorbe energía tenemos un cambio de entalpía endotérmico y cuando la muestra desprende energía, el proceso es exotérmico.

En la **Figura 2.1** se observa un esquema de funcionamiento del equipo DSC.

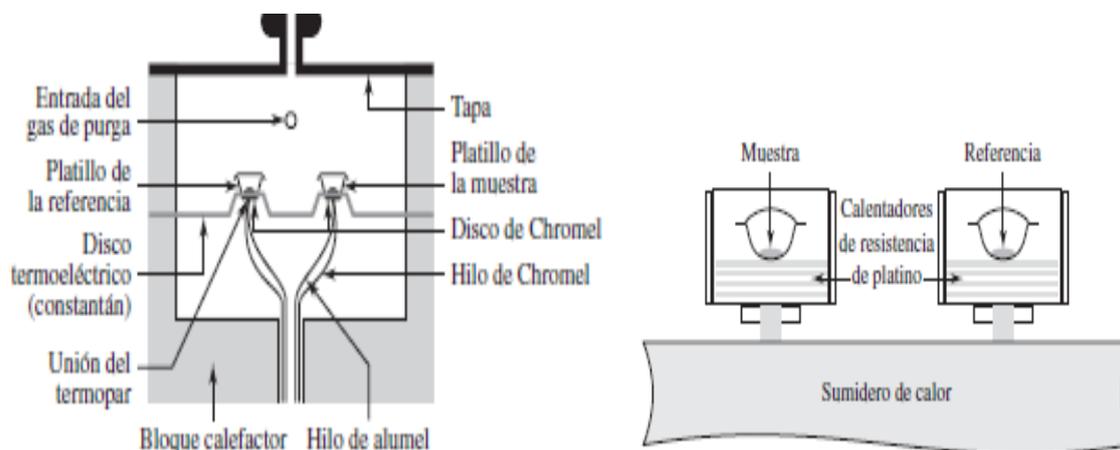


Figura 2.1. Esquema de funcionamiento DSC (Principios de Análisis Instrumental, Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, pg. 901, 2008 Cengage Learning Editores)

Cada célula de está provista de un termopar de alta sensibilidad para así poder medir la temperatura con precisión: temperatura de la muestra (T_m) y temperatura de referencia (T_r), Además consta de una resistencia con la función de mantener la célula a la temperatura que se ha programado (T_p).

Una vez puesto en marcha, las temperaturas de cada célula, T_r y T_m , se miden y se comparan con la temperatura programada. La energía suministrada por el sistema a cada una de las células es función lineal de la diferencia entre la temperatura instantánea y la programada⁶.

$$E_m = W_m \cdot (T_m - T_p)$$

$$E_r = W_r \cdot (T_r - T_p)$$

Es la diferencia de estas dos energías la cantidad que se representa en función de la temperatura en los termogramas de DSC para realizar el análisis térmico de las muestras ensayadas. En la **Figura 2.2** se presenta de forma esquemática diversas transiciones en función de las energías suministradas a la muestra y a la referencia.

⁶ Rafael Balart Gimeno, Juan López Martínez David García Sanoguera, Francisco Parres García. Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros. Valencia. Editorial de la UPV. 84-9705-475-X

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

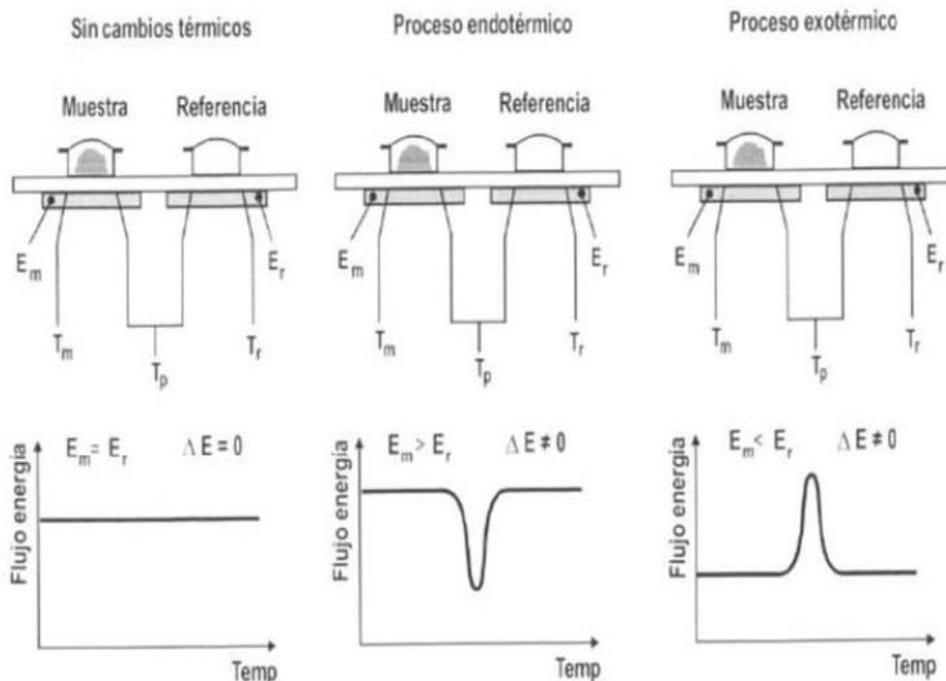


Figura 2.2. Representación de las principales transiciones mediante DSC (Rafael Balart Gimeno, Juan López Martínez David García Sanoguera, Francisco Parres García. Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros. Valencia. Editorial de la UPV. 84-9705-475-X)

Como se observa, si la muestra no experimenta ninguna transición térmica, la energía suministrada por el sistema a la muestra y la referencia es la misma, por tanto, la diferencia de energías es nula resultando una línea recta.

Si la muestra experimentase un proceso endotérmico, significa que las energías suministradas no son las mismas y esa diferencia se representa como una curva hacia abajo. Una vez equilibrado el suministro de energía las diferencias vuelven a igualarse y se estabiliza la curva. Con los procesos exotérmicos se produce el mismo patrón, pero como se emite energía la curva se dibuja hacia arriba. El sentido exotérmico o endotérmico de los procesos es representado en los termogramas, pudiéndose elegir en qué dirección se produce cada uno de ellos (endo o exo hacia arriba).

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

2.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La técnica utilizada más extensamente para analizar la estabilidad térmica de los materiales de naturaleza polimérica es el análisis termogravimétrico. Esta técnica puede aportar información sobre la degradación de los materiales y de su composición.

Esta técnica de análisis consiste en la evaluación de la masa de la muestra cuando es sometida a un aumento programado de la temperatura. Normalmente se lleva a cabo en ambientes inertes, como es el nitrógeno o ambientes oxidativos, como en aire u oxígeno. Por tanto, aporta información sobre las temperaturas y las reacciones de descomposición del material, usado para el estudio de los procesos de degradación y estabilidad a altas temperaturas de los materiales.

En la **Figura 2.3** se recoge un esquema de los dispositivos de análisis termogravimétrico. El equipo consiste en una microbalanzas con un control preciso del programa térmico. La disposición del horno puede ser tanto vertical como horizontal. Estos quipos son lo suficientemente sensibles como para con una pequeña cantidad de material poder obtener resultados reproducibles de procesos relacionados con la interacción del material con la temperatura.

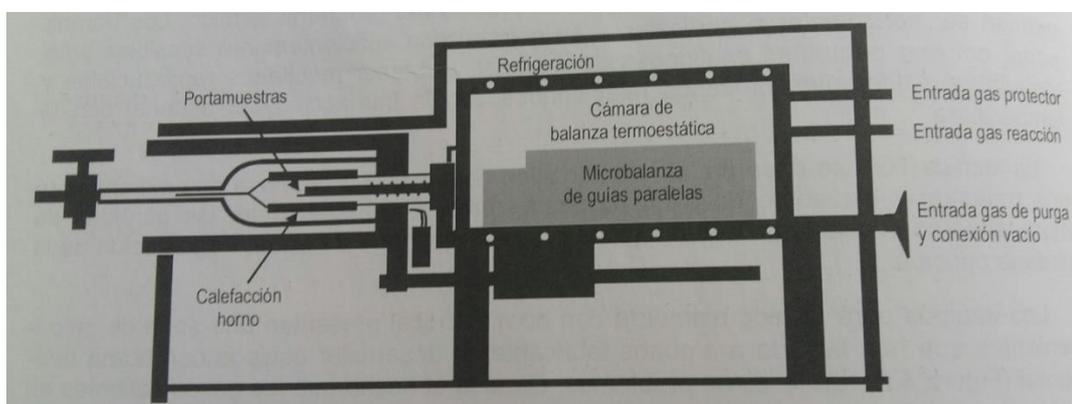


Figura 2.3. Esquema de una balanza con horno horizontal (Rafael Balart Gimeno, Juan López Martínez David García Sanoguera, Francisco Parres García. Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros. Valencia. Editorial de la UPV. 84-9705-475-X)

La técnica TGA consiste en la determinación de la pérdida de masa que experimenta la muestra al aumentar la temperatura. Normalmente, estas pérdidas de masa están asociadas a determinados procesos como la pérdida de agua, degradación de la cadena principal...⁷.

⁷ Rafael Balart Gimeno, Juan López Martínez David García Sanoguera, Francisco Parres García. Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros. Valencia. Editorial de la UPV. 84-9705-475-X

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

Los resultados experimentales de % masa vs temperatura se representan en un termograma.

Los procesos asociados a cada salto (pérdida de masa), en su correspondiente orden de eliminación, están asociados con los siguientes aspectos:

- Desprendimiento de sustancias volátiles.
- Inicio del proceso de degradación del polímero.
- Combustión de la fracción orgánica
- Presencia de cargas de naturaleza inorgánica.

A continuación, en la **Figura 2.4** se observa un ejemplo de termograma donde se ven los saltos comentados anteriormente.

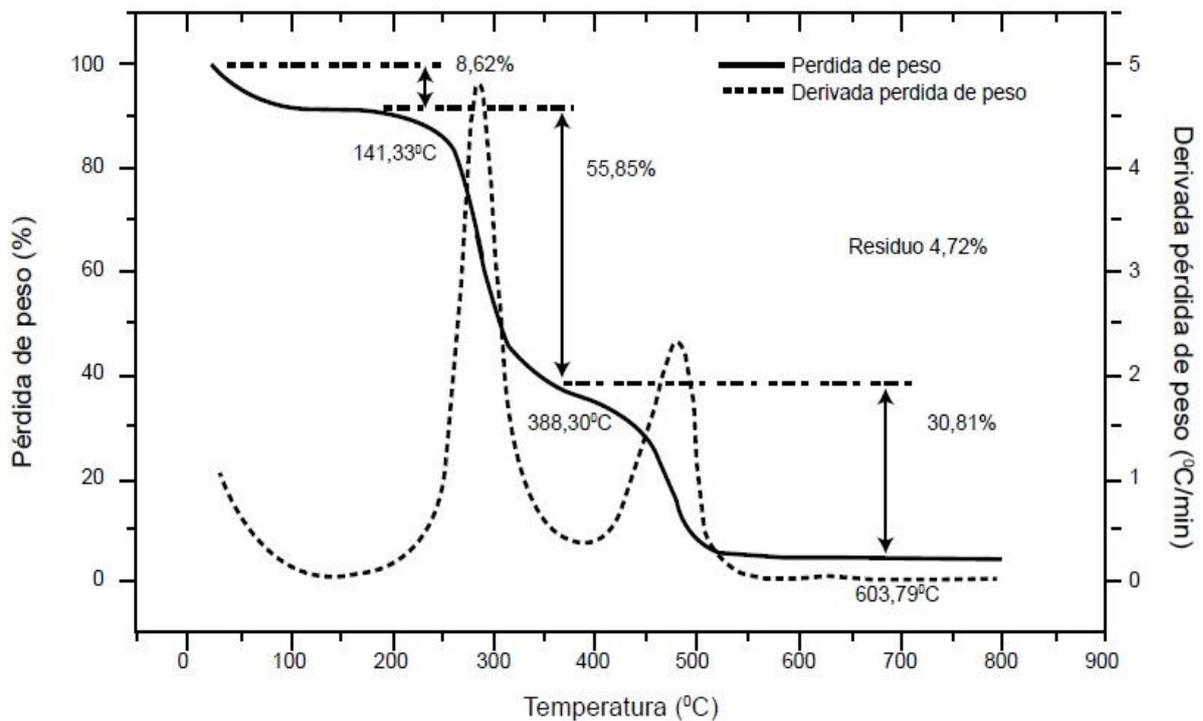


Figura 2.4. Termograma TGA (<http://www.scielo.org.co/>)

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

2.3. Espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS)

La espectroscopia dieléctrica es una técnica que permite conocer parámetros fundamentales desde el punto de vista de la investigación científica y tecnológica. Permite estudiar cualquier proceso físico el cual se vea sometido a un cambio con el momento dipolar de las muestras. Las principales aplicaciones de esta técnica son (i) estudios de la dinámica molecular de líquidos, cristales líquidos y polímeros, (ii) análisis de procesos dependientes del tiempo: envejecimiento, monitorización de reacciones químicas (polimerización y procesos de curado en resinas epoxi,...), (iii) estudio de propiedades estructurales: transiciones de fase, procesos de cristalización...

Así esta técnica es empleada en el campo de Ingeniería Eléctrica-Electrónica para la caracterización de materiales aislantes, portadores de carga, semiconductores, cristales orgánicos, procesos de movilidad de carga,... También posee importantes aplicaciones farmacéuticas, para la caracterización y distribución de medicamentos (bioimpedancia de Tejidos). En el campo de Biomedicina se emplea para el estudio de materiales que cambian su función dieléctrica si se exponen a gases o líquidos (sensores). En Agroalimentación se emplea esta técnica para el control de la calidad de los aceites vegetales, productos alimentarios,... También, se emplea en Ingeniería Civil, por ejemplo para la detección de contaminación en piedra arenisca del hormigón.

La espectroscopia dieléctrica de banda ancha permite la caracterización de (i) procesos de relajación dieléctrica asociados con la movilidad molecular del sistema y de (ii) procesos conductivos en los que se producen desplazamientos de cargas al someter el material a un campo eléctrico externo, variando la frecuencia en el rango de 10^{-3} Hz a 10^{10} Hz.

Para la realización del ensayo, se coloca la muestra (con un espesor uniforme d) entre dos placas perfectamente planas y paralelas de área A . A la muestra sometida a estudio, se le aplica una diferencia de potencial sinusoidal de frecuencia $\omega/2\pi$:

$$V^* = V_0 e^{i\omega t + \varphi} \quad [1]$$

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

En la **Figura 2.5** se muestra una ilustración del esquema de medida de espectroscopia dieléctrica.

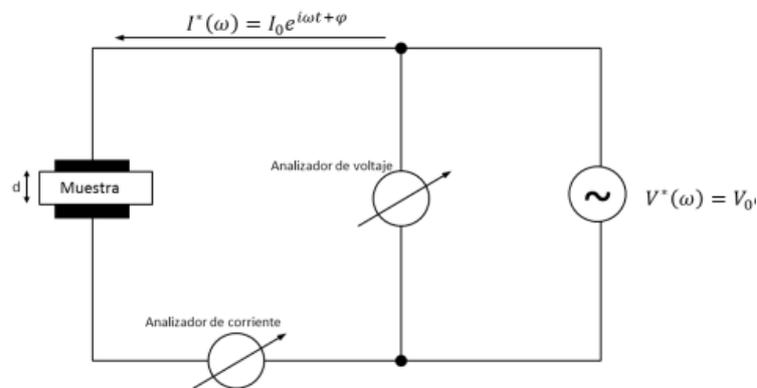


Figura 2.5. Esquema experimental de una medida de espectroscopia dieléctrica (Kremre, F. and Schonals, A. 2003. Broadband Dielectric Spectroscopy. Berlin: Springer, 2003)

Como resultado se tiene una intensidad con igual frecuencia pero desfasada un ángulo φ con respecto al voltaje que se aplica:

$$I^*(\omega) = I_0 e^{i\omega t + \varphi} \quad [2]$$

Con esto, como se tiene información sobre la diferencia de potencial proporcionada por el analizador de voltaje en serie con la muestra, y la correspondiente al analizador de corriente situado en serie con la misma, se puede obtener el valor de la impedancia compleja del circuito a partir de la Ley de Ohm.

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*}{I^*(\omega)} = \frac{V_0 e^{i\omega t + \varphi}}{I_0 e^{i\omega t + \varphi}} \quad [3]$$

Con la impedancia calculada se puede obtener la permitividad dieléctrica.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega) C_0} \quad [4]$$

donde $C_0 = \varepsilon_0 A/d$ es capacidad del vacío, ε_0 es la permitividad del vacío.

La permitividad⁸ es determinada por la tendencia del material a polarizarse ante la aplicación de un campo eléctrico y de esa forma quedar anulado el campo interno del material. Dicha constante, está relacionada con la susceptibilidad eléctrica por lo que en un condensador una alta permitividad hace que la misma cantidad de carga eléctrica se almacene con un campo eléctrico menor, y por tanto, a un potencial menor, llevando a una mayor capacitancia del mismo.

⁸ iupsm.files.wordpress.com/2010/08/permitividad.pdf

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

Del mismo modo, la permitividad real (ϵ') corresponde con la capacidad del material de absorber y almacenar energía del campo eléctrico, por tanto, a la facilidad de orientación de sus iones con el campo aplicado. Este parámetro es mayor a frecuencias bajas. Por otro lado, la permitividad imaginaria (ϵ'') indica la capacidad de eliminar energía del material a estudiar con el campo aplicado.

La polarización consiste en la alineación de los dipolos aplicando un campo eléctrico. Este campo, altera la posición de equilibrio y redistribuye las cargas positivas al electrodo negativo y las negativas al positivo, produciéndose un momento dipolar.

En cuanto a este campo, existen distintos tipos de polarización:

- *Polarización electrónica*: resultante de aplicar el campo eléctrico y teniendo como resultado la distorsión del átomo y la concentración de los electrones al lado del núcleo, cerca del extremo positivo del campo (véase **Figura 2.6**).

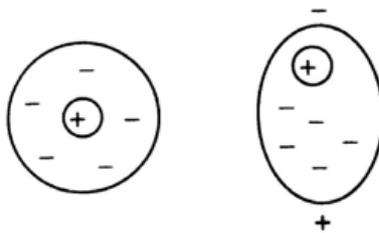


Figura 2.6. Polarización electrónica

- *Polarización iónica (inducida)*: resultante al aplicar un campo eléctrico a altas frecuencias, a un material iónico provocando la deformación elástica de las uniones entre iones, la redistribución de la carga dentro del material y la aproximación o separación de los cationes y aniones según la dirección del campo. (véase **Figura 2.7**)

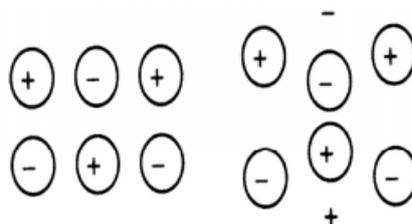


Figura 2.7. Polarización iónica

- *Polarización molecular (atómica)*: resultante de la aplicación del campo eléctrico en materiales que contienen dipolos naturales, por lo que los dipolos giran hasta alinearse con el campo en cuestión. (véase **Figura 13**)

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

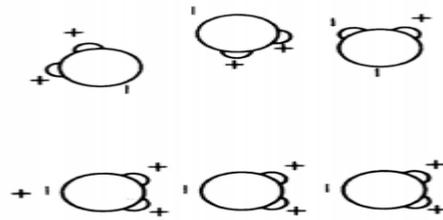


Figura 2.8. Polarización molecular

- *Polarización orientacional*: se produce a bajas frecuencias, produciendo una reorientación en dirección al campo externo aplicado de las moléculas con momento dipolar permanente. (véase **Figura 2.9**)

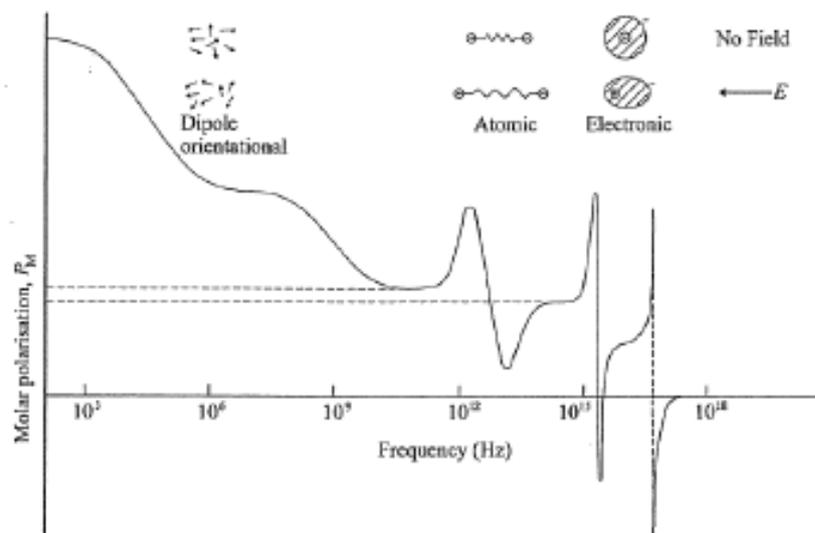


Figura 2.9. Esquema de los diferentes tipos de polarización producidos por la aplicación de un campo eléctrico. [A.R. Blythe Electrical properties of polymers. Ed. Cambridge University Press. pp- 34(1979)]

Como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico, diferentes procesos son producidos. Algunos de ellos están relacionados con fluctuaciones microscópicas de los dipolos moleculares (relajaciones dipolares). Otros procesos están relacionados con el transporte de cargas a través de las muestras (procesos conductivos). Una muestra de ambos procesos puede observarse en la **Figura 2.10**.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

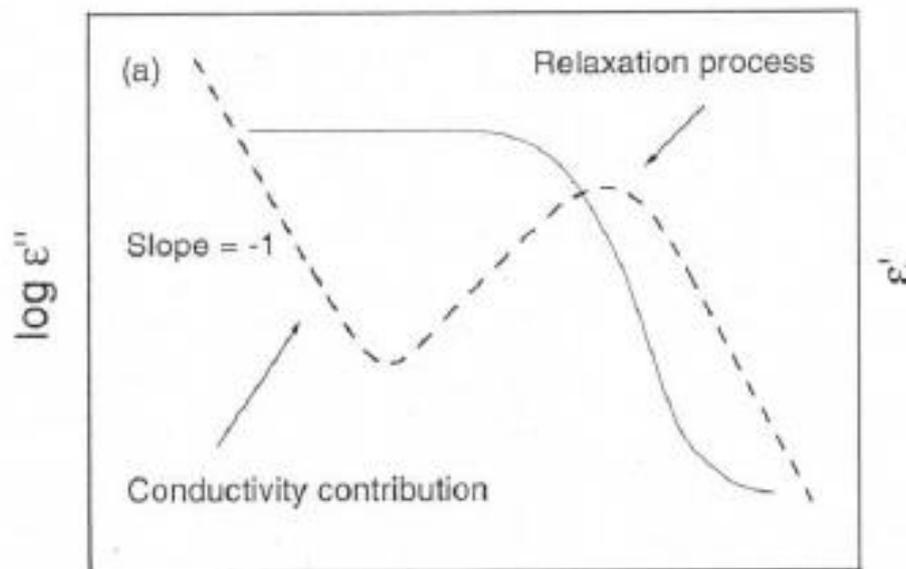


Figura 2.10. Dependencia con la frecuencia de la permitividad compleja (parte real: línea continua y parte imaginaria: línea discontinua)

Dentro de los procesos dipolares, existen algunos que están directamente relacionados con movimientos internos o localizados de las moléculas. Se conocen como procesos secundarios y se denominan con la siguiente nomenclatura siguiendo un orden decreciente de temperaturas: β , γ , δ ... La relajación principal, proceso α , está directamente relacionado con la temperatura de transición vítrea (T_g) la cual implica movimientos intramoleculares e intermoleculares.

La espectroscopia de relajación dieléctrica permite detectar movimientos de tiempos de 10^{-6} segundos, por lo que se permite obtener valores de la relajación principal a temperaturas superiores a la T_g , cosa que no ocurre con las técnicas de caracterización térmica con tiempos de respuesta muy superiores.

La dependencia del tiempo de relajación con la temperatura es distinta para procesos cooperativos (relajaciones principales) y no cooperativos (relajaciones secundarias) (véase **Figura 2.11**). Así, la dependencia de los procesos secundarios será lineal debido a la ecuación de Arrhenius (ARR), y teniendo otra dependencia para los procesos principales debido a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse (VFTH).

$$ARR \quad \tau = \tau_0 e^{E_a/RT} \quad [5]$$

$$VFTH \quad \tau = \tau_0 e^{\left(\frac{D \cdot T v}{(T - T) v}\right)} \quad [6]$$

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

En la **Figura 2.11** se muestra la dependencia con la inversa de la temperatura del tiempo de relajación. La curva de trazo azul representa la dependencia del tiempo de relajación con la temperatura para la relajación principal. Esta curva presenta un aumento de la pendiente cuando nos acercamos a la T_g .

La curva de trazo rojo, representa la dependencia con la temperatura del tiempo de relajación de procesos secundario, los cuales siguen la ley de Arrhenius. Estos procesos secundarios están asociados a movimientos intramoleculares más simples y locales, como se comentó anteriormente. Son activados térmicamente.

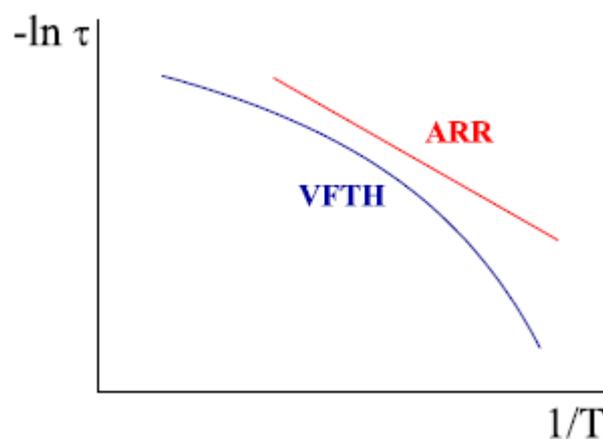


Figura 2.11. Dependencia del tiempo de relajación con la temperatura

En la **Tabla 2.2**, se muestran diferentes modelos empíricos obtenidos a partir de la ecuación principal de "Debye", los cuales se emplean para la caracterización de los procesos de relajación citados anteriormente.

El modelo de Debye parte de unas hipótesis de inicio como son:

- 1) No hay interacción entre los dipolos
- 2) Un único proceso conduce al equilibrio
- 3) Todos los dipolos se relajan con un mismo tiempo característico

El resto de funciones son empíricas (véase **Tabla 2.2**), formuladas como modificaciones de la función de Debye y se utilizan para el modelado de los procesos de relajación.

De todos ellos el más empleado es el modelo de Havriliak-Negami⁹. Este modelo incluye a los demás.

⁹ Kremer, F. and Schönhals, A. 2003. Broadband Dielectric Spectroscopy. Berlin: Springer, 2003

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

Tabla 2.2. Modelos empíricos para el estudio de procesos de relajación

Modelo	$\epsilon^*(\omega)$
Debye	$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{i\omega\tau}$
Cole-Cole	$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau_{CC})^{a_{CC}}}$
Cole-Davidson	$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{[1 + (i\omega\tau_{CD})]^{b_{CD}}}$
Havriliak-Negami	$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^{a_{HN}}]^{b_{HN}}}$

En estas ecuaciones existen diferentes parámetros característicos. El tiempo de relajación característico “ τ ”, los parámetros de forma “ a ” y “ b ” relacionados con la amplitud y simetría de los procesos, donde los subíndices indican al modelo que se ajusta cada proceso de relajación indicados en la **Tabla 2**, y la intensidad de la relajación $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_{\infty}$, relacionado con el momento dipolar y con el número de entidades participantes en el proceso de relajación.

Los parámetros de forma están relacionados con la simetría y distribución de los procesos de relajación. Cuanto más alejados estén de la unidad el proceso diferirá más del modelo ideal de Debye. El parámetro “ a ” indica la anchura de la relajación, definido entre cero y uno. En cuanto al parámetro “ b ”, si el proceso de relajación es simétrico el valor será la unidad, sino dicho parámetro se encontrará entre cero y uno¹⁰.

Tal como se observa en la **Figura 2.10**, la intensidad de la relajación puede ser evaluada a partir de la medida del salto que experimenta la parte real de la permitividad compleja. Este salto queda representado por un pico en la parte imaginaria de la permitividad compleja. La posición de este pico está relacionada con el tiempo de relajación y la amplitud y forma con los parámetros “ a ” y “ b ” de los modelos recogidos en la **Tabla 2**. Existen otras representaciones alternativas de las propiedades dieléctricas de un material, entre ellas las más extensamente utilizadas son la conductividad compleja $\sigma^*(\omega)$ y el modulo eléctrico complejo $M^*(\omega)$.

¹⁰ Kremer, Friedrich y Schonhals, Andreas. Broadband Dielectric Spectroscopy. Heiderberg, Berlin. Springer-Verlag, 2003.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Composites BC/CMC-GO analizados

En este capítulo se describe la preparación y el procedimiento experimental de las técnicas empleadas en este TFG. El análisis de los resultados obtenidos se recoge en el capítulo siguiente. Estas técnicas, como ya se ha comentado con anterioridad, son la calorimetría diferencial de barrido, la termogravimetría y la espectroscopia dieléctrica.

Las muestras analizadas para la realización de este TFG fueron sintetizadas en la **Pontificia Universidad Católica de Perú**, por un equipo a cargo del doctor Fernando G. Torres de la sección de Ingeniería Mecánica de dicha Universidad.

Las muestras estudiadas están formadas, como todos los materiales compuestos por diferentes constituyentes: matriz y refuerzo. La matriz de nuestra muestra está compuesta por celulosa bacteriana (BC) y carboximetil celulosa (CMC) y el refuerzo empleado es el grafeno oxidado (GO).

El medio de cultivo empleado para el crecimiento de la BC estuvo compuesto de un 1% w/v (relación peso volumen, que se indicará como w/v) de D-glucosa, 1.5% w/v de peptona, 0.8 % w/v de extracto de levadura y 0.3 % w/v de ácido acético glacial. Posteriormente, la CMC fue añadida al medio de cultivo en concentraciones de 1.0 % , 2.0 % y 3.0 % (w/v). A continuación, se llevó a agitación y se mantuvo en agitación hasta que la CMC fue disuelta.

Por último, se añadió el GO en concentraciones de 0.005% y 0.01% (w/v). En la **Tabla 3.1** se recoge una descripción de las muestras analizadas, así como la nomenclatura empleada para referirnos a las mismas.

Tabla 3.1. Nomenclatura y composición de los composites BC/CMC-GO analizados

código	Contenido de GO (% w/v)	Contenido de CMC (%w/v)
A	0	0
B	0.005	1
C	0.01	1
D	0.01	2
E	0.01	3

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

En esta mezcla de cultivo, se ajustó el pH a un nivel de 3.5 con ácido clorhídrico. Después de esto, se selló la mezcla y se llevó a un horno a 121 °C durante 20 minutos. Finalmente, un inóculo de *Gluconacetobacter saccharivorans* (CECT 7291) fue introducido en el cultivo para la síntesis de la celulosa bacteriana.

Para conseguir retirar la bacteria y eliminar el medio de cultivo restante, las películas de celulosa formadas fueron hervidas en un medio de concentración 1.0 M de NaOH a 70 °C durando 90 minutos seguido de un enjuague en agua destilada.

3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la **Figura 3.1** se recoge una imagen del DSC (Q20 TA Instruments) empleado en la caracterización térmica de las muestras. El equipo emplea un programa informático, *Thermal Advantage Software*, que posibilita llevar a cabo la calibración del equipo, así como tener un control del ciclo térmico al que se somete a las muestras. El control de temperaturas se realizó mediante un *Refrigerated Cooling System (RCS)* que no requiere nitrógeno líquido para su funcionamiento y permite trabajar en un rango de -90 a 500 °C.

Previo análisis de las muestras se realizó un calibrado del DSC. El flujo de calor y la temperatura del equipo se calibraron con Indio y Zinc (estándares de calibración de alta pureza) mientras que la capacidad calorífica se calibró utilizando un estándar de zafiro.

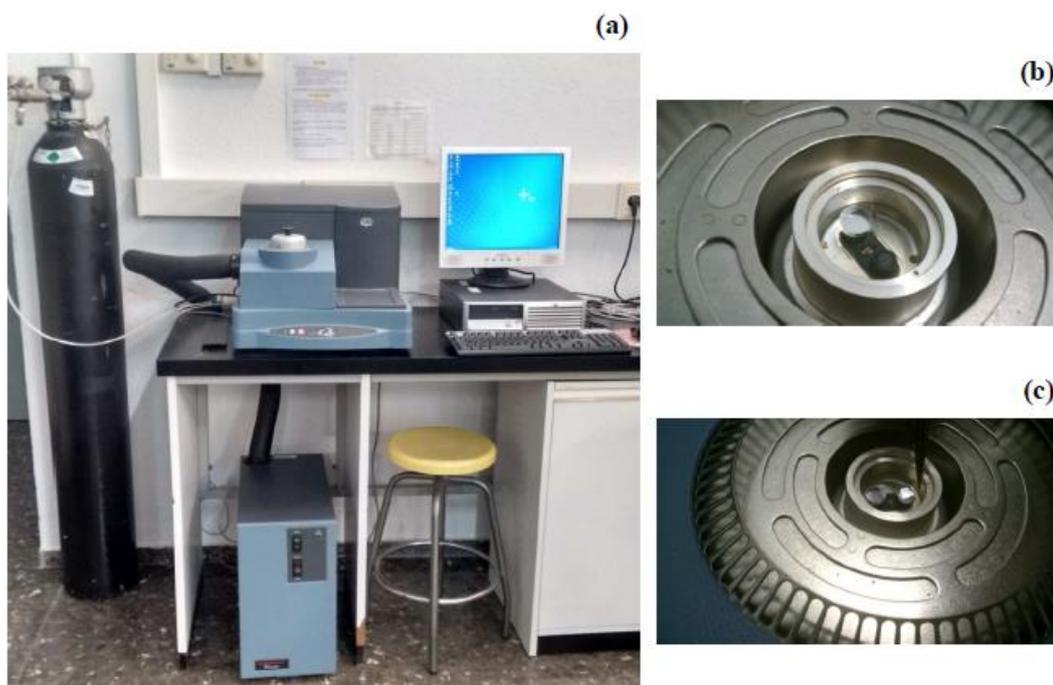


Figura 3.1. (a) Imagen del DSC-TA Q20, del sistema de enfriamiento y de la bala de nitrógeno seco empleado. En las imágenes (b) y (c) se muestra, respectivamente, una imagen de la celda de referencia y de la celda de referencia y muestra.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

Una vez calibrado el DSC, se introdujo en el interior de una cápsula de aluminio una cantidad de muestra cuyo peso fue determinado con una balanza de alta precisión. Esta balanza permite registrar medidas de hasta cuatro decimales, por lo que posibilitó realizar la medida en miligramos de una manera precisa y exacta.

Con objeto de una mejor calidad de las medidas, se intentó colocar la muestra de forma homogénea en la superficie de la cápsula. Con objeto de evitar posibles proyecciones de la muestra fuera de las cápsulas, todas ellas fueron selladas. En la **Tabla 3.2** se recoge el peso introducido para cada una de más muestras en las cápsulas de aluminio.

Tabla 3.2 Masa en mg de cada una de las muestras ensayadas.

A	B	C	D	E
3.8mg	4.9mg	4.9mg	5.3mg	6.4mg

Como referencia se utilizó una cápsula de aluminio vacía. Para obtener una atmósfera inerte se usó N₂ seco.

El ensayo consistió en dos ciclos térmicos, el primero realizado con objeto de eliminar el agua y la historia térmica de la muestra. Las medidas se realizaron con una velocidad de barrido típica de 20 °C/min, en el intervalo de temperaturas comprendido entre -80°C y 200 °C, por tanto, la duración de las medidas es aproximadamente unos 20 minutos. En la **Figura 3.2** se observa un ejemplo de las muestras en las cápsulas de aluminio para su análisis.

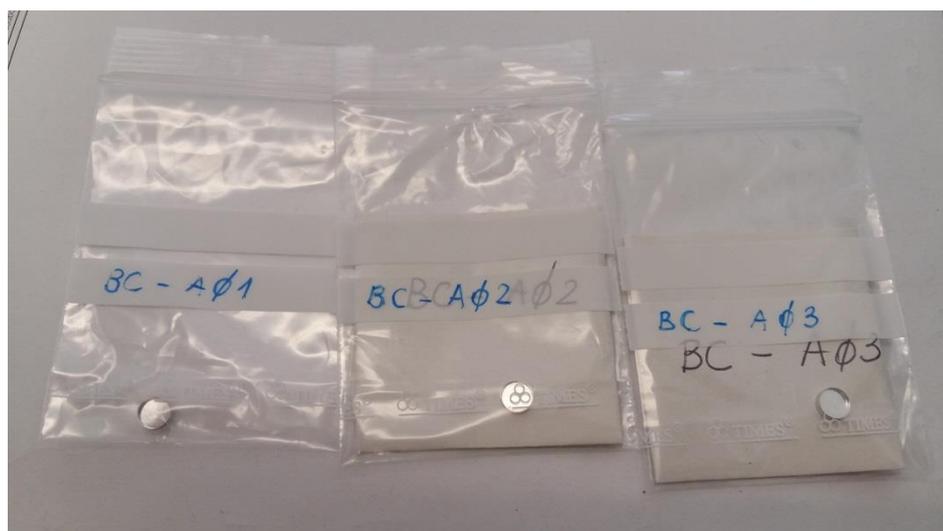


Figura 3.2. Muestras en cápsulas de aluminio

3.3. Análisis Termo-gravimétrico (TGA)

En la **Figura 3.3** se recoge una imagen del analizador TGA empleado con objeto de evaluar la variación en peso con la temperatura. Estas medidas nos proporcionan información acerca de la eliminación de agua absorbida en las muestras de celulosa bacteriana, así como de la estabilidad térmica de las mismas.

El peso de las muestras ensayadas se encontró dentro del intervalo de 10-11 mg. El tratamiento térmico al que fueron sometidas todas las muestras consistió en un calentamiento de 30°C hasta 700°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto. Las medidas se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte empleándose un flujo de nitrógeno de 20 mL por minuto. Con objeto de una evaluación precisa de la temperatura a la que se da la mayor pérdida de peso, se evaluaron las curvas de la derivada del peso con la temperatura (curvas de derivadas termogravimétricas, DTG). La duración aproximada de las medidas fue de unos 70 minutos.



Figura 3.3. Imagen del analizador termogravimétrico Perkin Elmer TGA4000 empleado

3.4. Espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS)

Para el análisis DRS se utilizó un equipo como el que se observa en las **Figuras 3.4** y **3.5**. Estas figuras muestran un esquema y una imagen, respectivamente, del equipo utilizado para las medidas de espectroscopia dieléctrica de los composites BC/CMC-GO. El equipo empleado es un Novocontrol Broadband Dielectric Spectrometer Concept 80, (Hundsagen, Germany).

Está compuesto por un sistema Quatro de control de temperatura y un analizador de impedancias Alpha que permite medir en el rango de 10^{-5} Hz a 10 MHz. El control de temperatura se lleva a cabo mediante un sistema QUATRO también de Novocontrol, regulado por N_2 líquido que permite medir de -150 a 150 °C, con un error de 0.1 °C.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

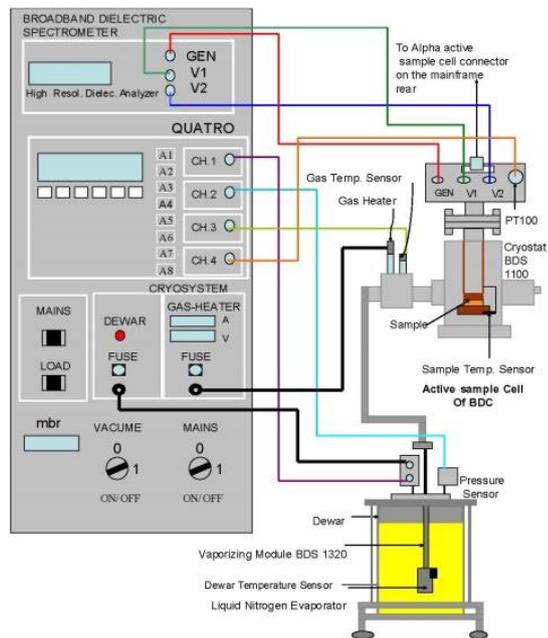


Figura 3.4. Esquema del equipo Novocontrol Concept 80.



Figura 3.5. Imagen del equipo Novocontrol Concept 80.

Las muestras se nos suministraron como films de espesor homogéneo. Los films fueron secados a vacío a 40°C, durante dos semanas, con objeto de eliminar el contenido de humedad. En la **Figura 3.6** se observa el secado a vacío.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado



Figura 3.6. Muestras a vacío a 40 °C

Los films secos que presentaban un espesor homogéneo (aprox. 0.012 mm de espesor), fueron depositados entre los electrodos de 10 mm de diámetro y colocados en la celda de medida (**Figura 3.7**). El espesor de las muestras fue determinada utilizando un micrómetro.

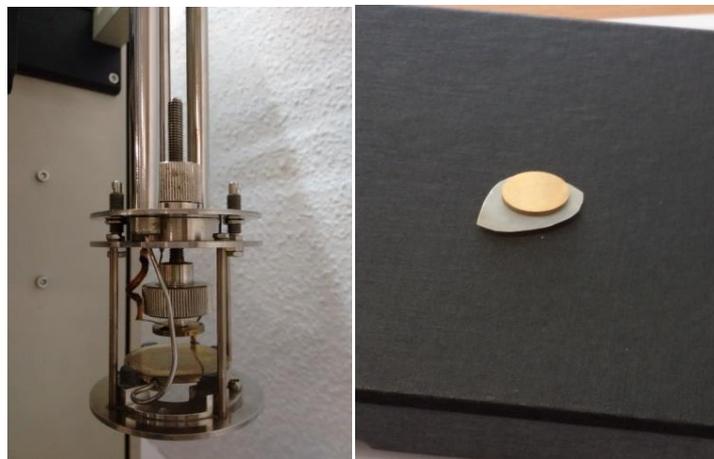


Figura 3.7. Imagen de la celda de medida y los electrodos de medida.

La medidas experimentales se realizaron a frecuencias comprendidas entre 10^{-2} y 10^6 Hz, en el intervalo de temperaturas entre 150°C y -150°C, con un paso de 5°C. Con objeto de poder establecer comparaciones todas las muestras fueron medidas bajo las mismas condiciones. La duración aproximada de cada medida fue de unas 9 horas.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

En la **Tabla 3.3** se resumen las principales características del analizador Alpha.

Tabla 3.3. Principales características del analizador Alpha.

Rango de frecuencias total	10^{-5} a 10^7 Hz
Precisión en la medida de amplitud	0.1%
Precisión en la medida de fase	0.01%
Rango de impedancia	10 a $2 \cdot 10^{14}$ Ω
Rango de capacitancia	0.1 a 10^9 pF
Rango de constante dieléctrica	1 a 10^9
Sensibilidad de constante dieléctrica	10^{-3}
Rango de conductividad	0.1 a 10^{-19} S/cm
Rango de índice de pérdidas	0 a 10^3
Sensibilidad de índice de pérdidas	10^{-4}

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Con la adición de CMC se pretende mejorar la morfología de las fibras de BC, mientras que con la adición de GO se espera una mejora en las propiedades de resistencia mecánica, térmica y eléctrica. Las concentraciones de CMC y GO en peso que se utilizaron en las muestras se recogen en la **Tabla 3.1**.

Estos materiales resultan potencialmente atractivos para su uso en diferentes sectores de ingeniería, siendo, posiblemente, especialmente interesantes por su biocompatibilidad en el campo biomédico.

4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los polímeros que existen tanto en la naturaleza como los sintéticos pueden sufrir cambios estructurales con el tiempo y con la temperatura, como se observa al aplicar esta técnica. Estos cambios pueden producir variaciones en las características de dichos materiales como por ejemplo en lo referido a su estructura, más particularmente, su cristalinidad, la temperatura de fusión o el contenido en agua. El contenido en agua del polímero generalmente depende de la humedad del ambiente, de si nuestro composite ha estado en contacto directo o indirecto con el agua y por supuesto, de su estructura y composición.

El flujo de calor aportado o extraído en el funcionamiento de este equipo usado para el mantenimiento de una temperatura constante e igual programada en la muestra y el material inerte de referencia es representado en función de la temperatura en el termograma.¹¹

Los termogramas obtenidos para las cinco muestras analizadas se recogen en las **Figuras 4.1 a 4.5**, donde se observa el flujo de calor total de los dos barridos permitiendo observar las transiciones térmicas de las muestras. Aunque, como se verá a continuación, de nuestras muestras con esta técnica no se puede obtener información valiosa para conocer las características del composite.

¹¹ Rafael Balart Gimeno, Juan López Martínez David García Sanoguera, Francisco Parres García. Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros. Valencia. Editorial de la UPV. 84-9705-475-X

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

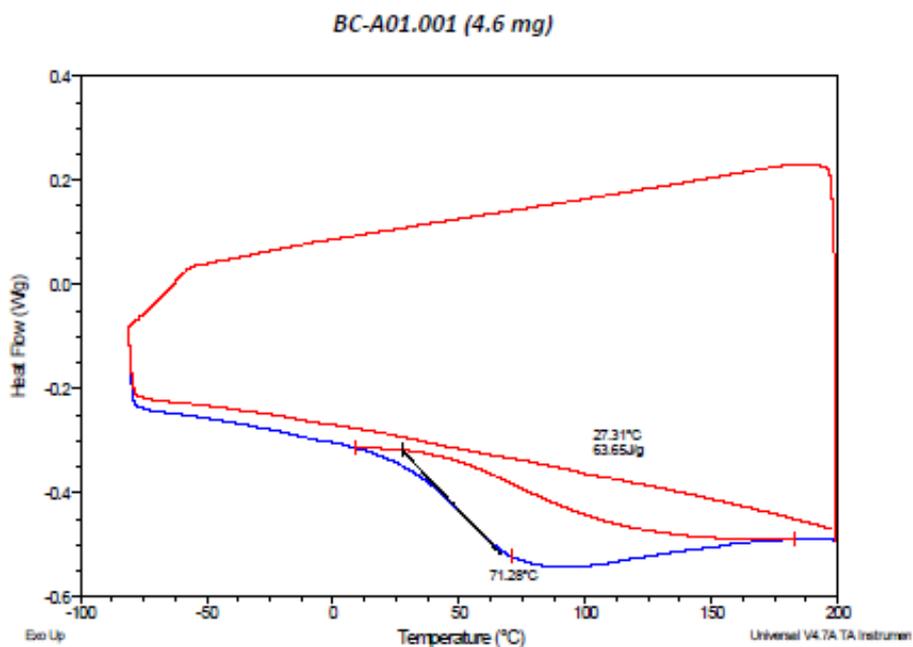


Figura 4.1. Termograma de la muestra A (4.6 mg). En azul la curva correspondiente al primer ciclo y en rojo curva correspondiente al segundo ciclo.

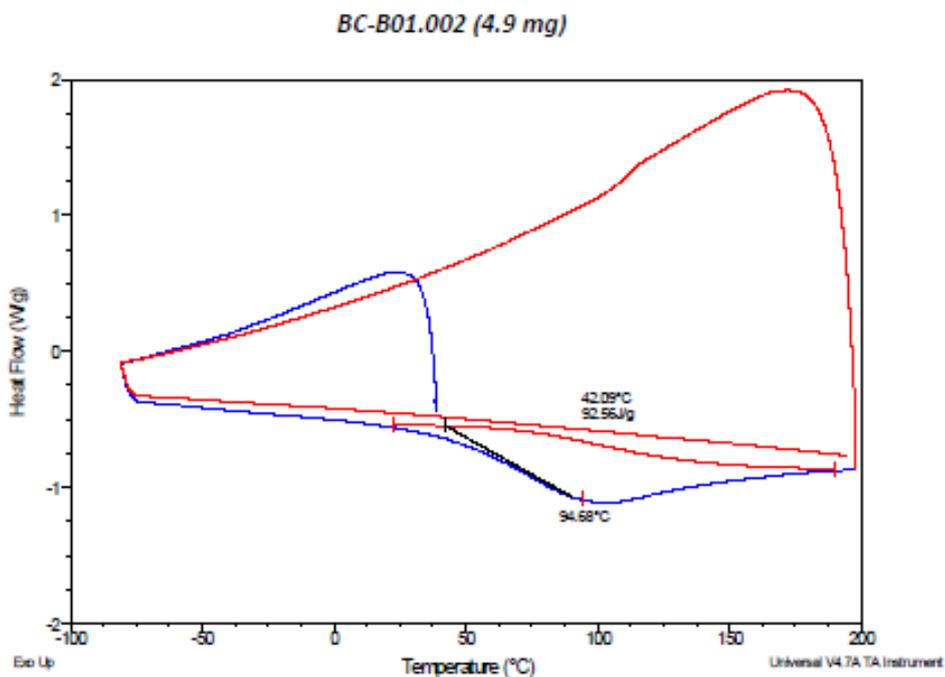


Figura 4.2. Termograma de la muestra B (4.9 mg). En azul la curva correspondiente al primer ciclo y en rojo curva correspondiente al segundo ciclo.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

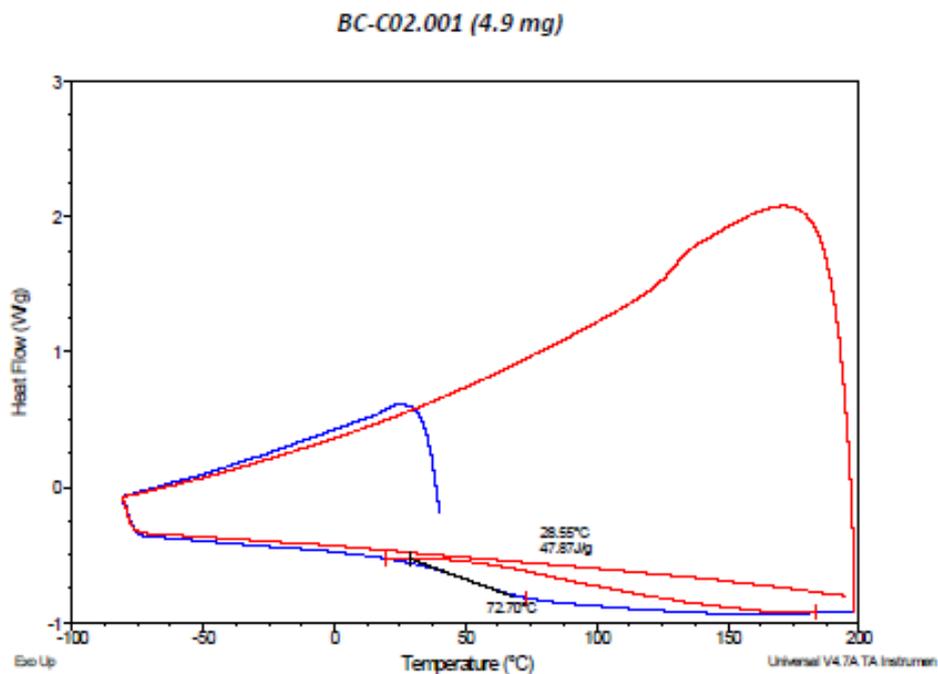


Figura 4.3. Termograma de la muestra C (4.9 mg). En azul la curva correspondiente al primer ciclo y en rojo curva correspondiente al segundo ciclo.

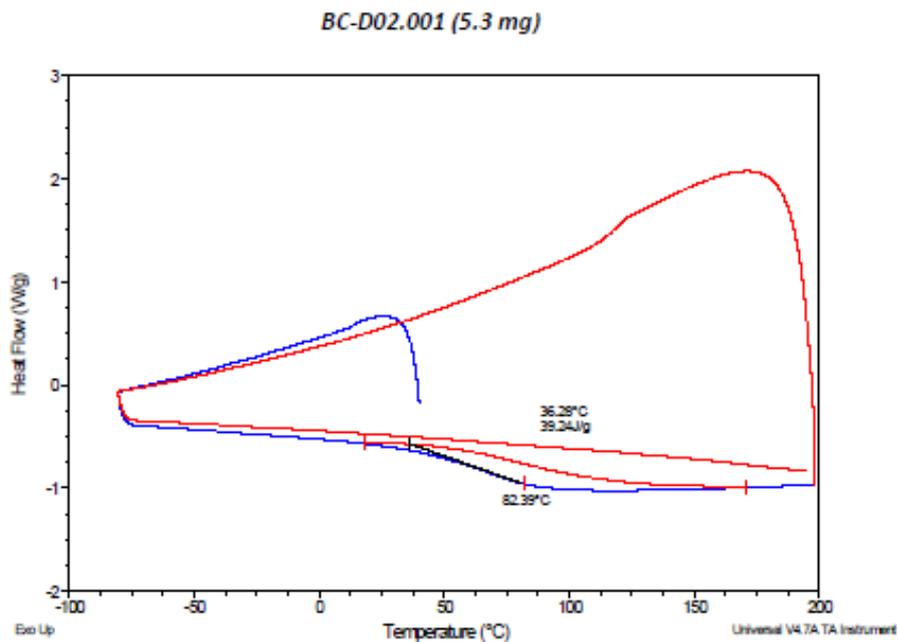


Figura 4.4. Termograma de la muestra D (5.3 mg). En azul la curva correspondiente al primer ciclo y en rojo curva correspondiente al segundo ciclo.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

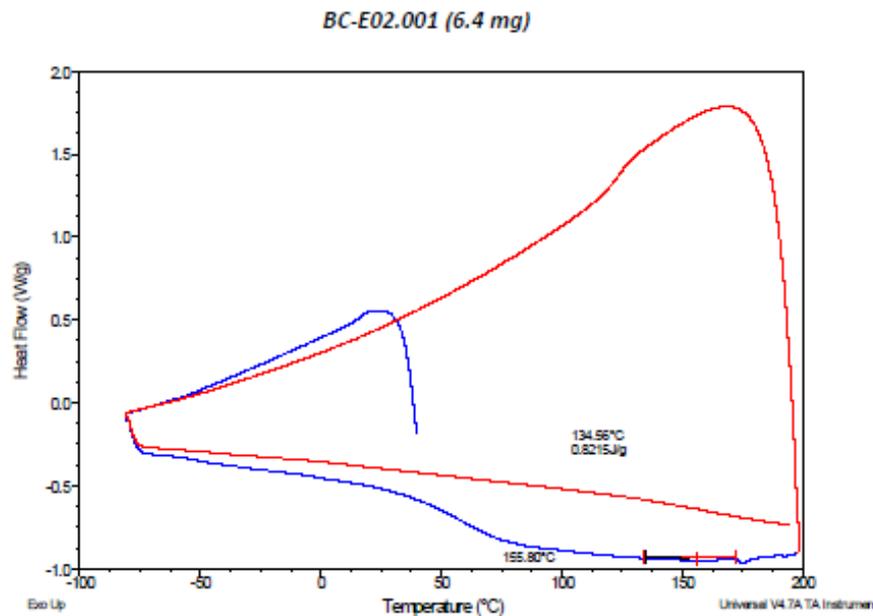


Figura 4.5. Termograma de la muestra E (6.4 mg). En azul la curva correspondiente al primer ciclo y en rojo curva correspondiente al segundo ciclo.

Del análisis de los termogramas obtenidos, se puede concluir que con esta técnica de caracterización térmica, no se puede obtener resultados claros y aclaratorios sobre las características de nuestro material, como su temperatura de transición vítrea o contenido en agua.

En los termogramas obtenidos se observa un pequeño salto en torno a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ poco definido, y alrededor de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ un proceso que debe de estar relacionado con la presencia de agua. Dicho proceso no es simple, incluyendo probablemente otros fenómenos físicos que ocurren en ese mismo intervalo de temperaturas. Se observa que el área de este pico se reduce conforme aumenta el contenido en CMC.

Es decir, si existe un proceso de fusión en el interior de la molécula se solapa íntimamente con la pérdida de agua y por tanto, no se puede diferenciar claramente la temperatura de transición vítrea de nuestro composite para averiguar si se produce un cambio estructural interno de la molécula.

4.2. Análisis Termo-gravimétrico (TGA)

Nuestras muestras fueron analizadas mediante análisis termogravimétrico (TGA) con el fin de determinar la estabilidad térmica de los composites BC/CMC-GO.

La **Figura 4.7** recoge el espectro obtenido de TGA para las cinco muestras analizadas de BC/CMC-GO. En la **Figura 4.8** se ha añadido la curva de TGA de la CMC empleada como medio de cultivo de la BC, así como la caracterización del proceso de pérdida de peso asociada a la pérdida de agua y/o otros disolventes.

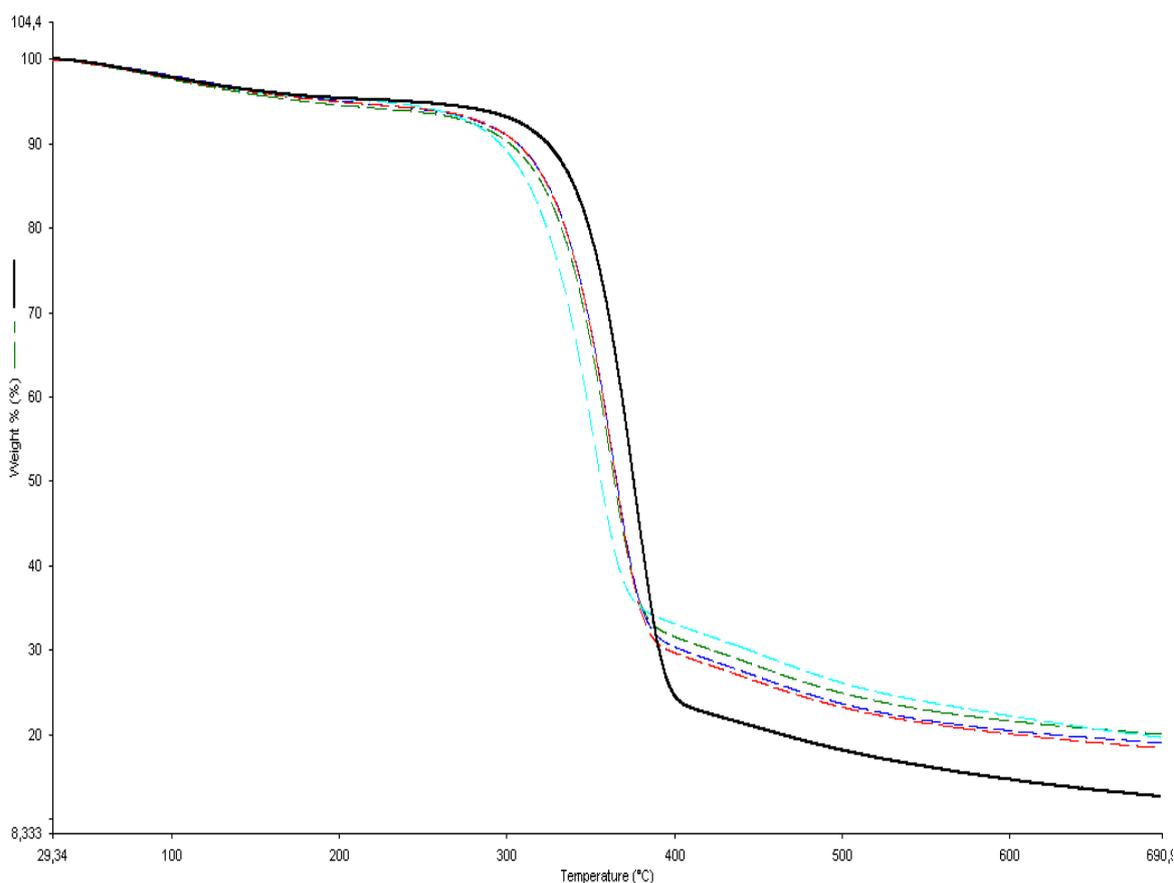


Figura 4.7. Curvas de TGA de las muestras A(negro), B(azul), C(rojo), D(verde) y E(azul claro).

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

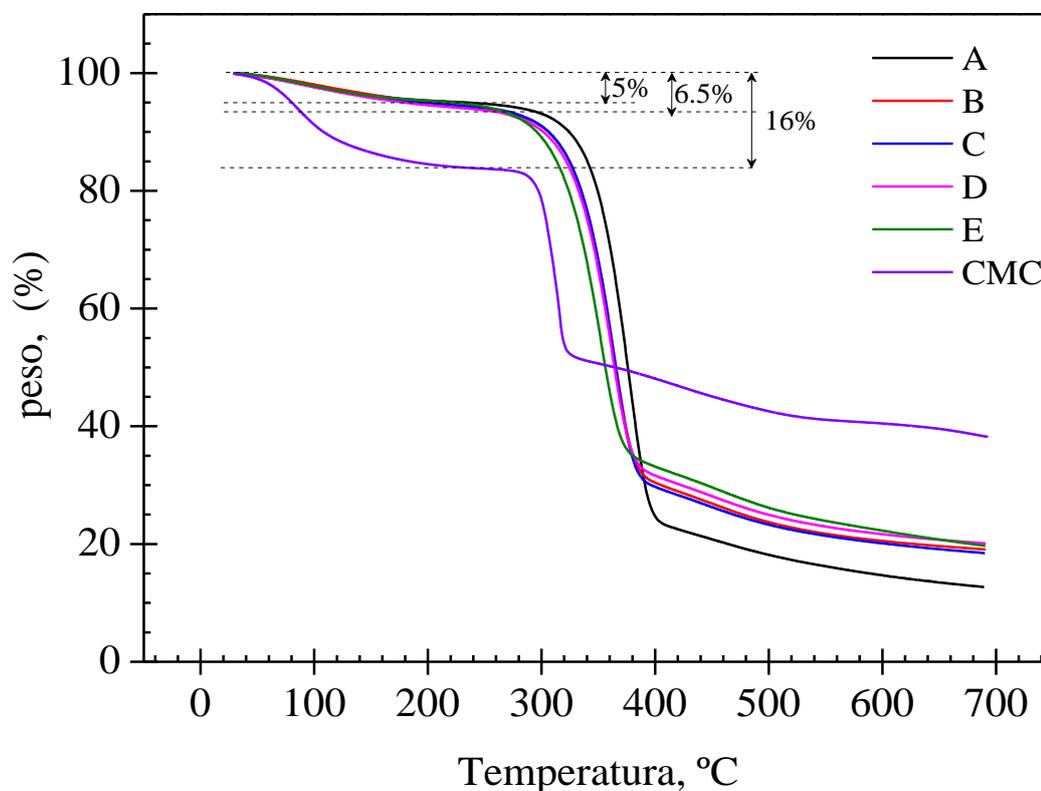


Figura 4.8. Curvas TGA de los composites BC/CMC-GO estudiados y de la CMC empleada como medio de cultivo de la BC.

En las ambas figuras se detectan claramente dos procesos. El que se produce a menor temperatura (alrededor de 100°C) está relacionado con el proceso de la deshidratación, mientras que el segundo que se desarrolla entre 290° y 350°C está asociado al proceso de degradación térmica del material analizado. En la **Tabla 4.1** se recogen los valores de peso final y la temperatura de degradación máxima $T_{\text{max degradación}}$ de las muestras analizadas.

La pérdida de peso que ocurre en el proceso que tiene lugar alrededor de 100 °C, relacionado con la deshidratación de las muestras, es mayor conforme aumenta la concentración de CMC empleada en el medio de cultivo. Así, para la BC sin CMC la pérdida de peso asociada a este proceso es de aproximadamente un 5%. Esta cantidad aumenta a un 6.5% tras la incorporación de CMC.

Este resultado señala que la CMC potencia la retención de agua por parte de las muestras analizadas. Así, la pérdida de peso experimentada por la CMC es de un 16%.

La formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos hidroxilos de la molécula de BC y CMC puede dar lugar a un aumento de la retención de agua. Este cambio de comportamiento debe de estar relacionado con los enlaces internos de la

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

molécula (intramoleculares), y más concretamente con los enlaces por puentes de hidrógeno presentes en la estructura de la celulosa. De acuerdo con nuestros resultados, estos enlaces están siendo afectados por la presencia de CMC.

Como se comentó anteriormente el segundo proceso en el que se produce una pérdida de peso, transcurre en un rango de temperaturas entre 290 °C y 350 °C. De acuerdo con los resultados experimentales recogidos en la **Figura 4.8**, la temperatura a la cual se produce la máxima pérdida de peso asociada a este segundo proceso, decrece a medida que se aumenta la cantidad de GO y de CMC en el composite. Así, la BC en forma pura posee una temperatura de degradación de alrededor de 310 °C mientras que la CMC tiene una temperatura inicial de descomposición próxima a los 290 °C y el GO comienza el proceso de pérdida de peso asociada a su degradación alrededor de 600°C. Para los composites de BC/CMC-GO, las temperaturas de máxima degradación se encuentran entre las de BC y CMC puras de acuerdo con la regla de adición.

Así, la muestra con mayor concentración de CMC, muestra E, se observa que es la primera en degradarse, produciéndose el inicio de degradación en torno a 300 °C. Por el contrario, la muestra A, sin CMC, hasta aproximadamente los 370 °C no se produce la caída de gran pendiente asociada con la degradación térmica del material. Concluyéndose que la estabilidad y resistencia térmica es mayor cuanto menor es la concentración de CMC.

De acuerdo con el análisis de las curvas de TGA, la estabilidad y resistencia térmica es mayor cuanto menor es la concentración de CMC. O dicho de otro modo se produce una reducción de la estabilidad térmica conforme aumenta el contenido en CMC y GO. Este efecto es especialmente relevante con el aumento de la concentración de CMC empleada en el medio de cultivo de la BC. Así, como la muestra con mayor cantidad de CMC es la que aparentemente se degrada más rápidamente en términos de su estabilidad térmica tendrá peores propiedades de cara a su aplicabilidad a altas temperaturas.

Con objeto de una evaluación más precisa de la temperatura de máxima degradación se han evaluado la primera derivada (Δ peso perdido/ Δ tiempo) de las curvas de degradación recogidas en la **Figura 4.8**. El resultado de dicha evaluación se recoge en la **Figura 4.9**. Este tipo de representación permite cuantificar de forma más precisa la resistencia térmica de las muestras analizadas. Como se observa, en dicha figura, cada muestra presenta una velocidad máxima de degradación. La pérdida de peso final cambia desde un 13 % a 19-20 % con el aumento de la cantidad de CMC y GO de las muestras. Por otra parte, tal como ya reflejaba la **Figura 4.8** la temperatura de degradación máxima decrece a medida que aumenta la concentración de CMC empleada en el medio de cultivo.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

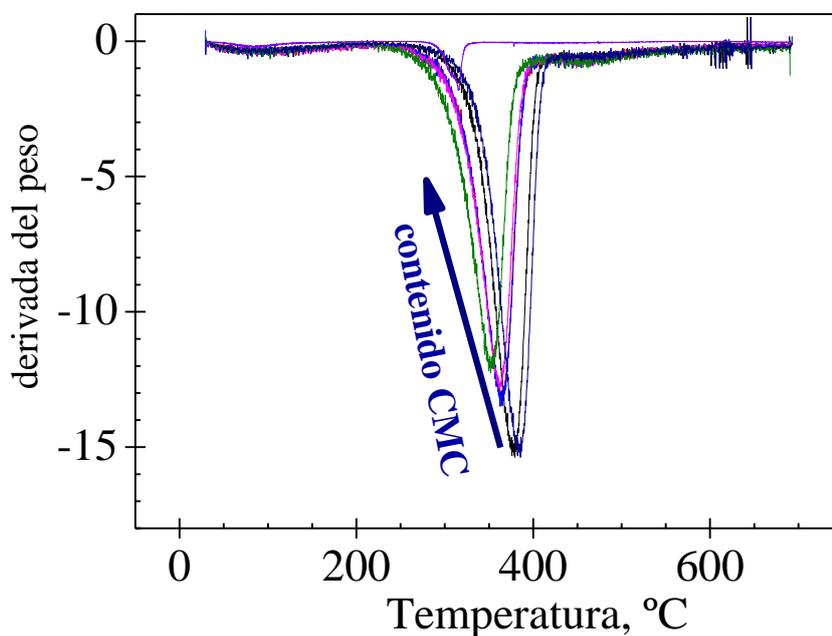


Figura 4.9. Derivada de las curvas de TGA de los composites BC/CMC-GO estudiados y de la CMC empleada como medio de cultivo de la BC.

Los parámetros característicos obtenidos del análisis termogravimétrico llevado a cabo se recogen en la **Tabla 4.1**.

Tabla 4.1. Tabla con los parámetros característicos del análisis de TGA.

Muestra	Peso Final (%)	ΔW	$T_{\text{max degradación}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{50% peso perdido}} (^\circ\text{C})$
A	12.84	-	377.65	376.0
B	19.19	6.35	364.65	365.7
C	18.63	5.79	363.78	365.3
D	20.27	7.43	362.74	364.2
E	19.86	7.02	352.51	356.2

4.3. Espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS)

Con el análisis de espectroscopia dieléctrica se mide la impedancia compleja a medidas con diferentes frecuencias a partir del voltaje que se aplica y la intensidad transferida por el equipo de caracterización a la muestra.

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad [7]$$

Así, con estos datos obtenidos es posible obtener el valor de la permitividad compleja para cada frecuencia programada en el equipo, a partir de la siguiente fórmula:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)C_0} \quad [8]$$

El espectro en términos de la dependencia de la permitividad con la frecuencia, presenta varios tipos de procesos de diferente naturaleza.

En orden creciente de frecuencias se observa la presencia de fenómenos conductivos, relacionados con el movimiento y ordenación de las cargas del composite. A frecuencias superiores se observa la presencia de fenómenos de reorientación dipolar. En primer lugar el proceso dipolar relacionado con la transición vítrea seguido a altas frecuencias de procesos de relajación secundarios, asociados con movimientos de partes libres de movimiento, movimientos más localizados.

La permitividad se puede definir como:

$$\varepsilon^*(\omega, T) = \varepsilon'(\omega, T) - i\varepsilon''(\omega, T) \quad [9]$$

De acuerdo con lo expuesto, la permitividad dieléctrica es el resultado de la adición de diferentes procesos dipolares y conductivos, quedando definida como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon^*_{dip} + \varepsilon^*_{cond} \quad [10]$$

El espectro dieléctrico de las muestras secas de BC/CMC-GO muestra dos zonas. A altas frecuencias la respuesta dieléctrica está relacionada con fluctuaciones internas a nivel microscópico de los dipolos moleculares, correspondientes a las relajaciones dipolares, mientras que a bajas frecuencias la respuesta dieléctrica está dominada por el transporte de cargas a través de las muestras (procesos conductivos).

En la primera zona, igual que ocurre para otros materiales secos celulósicos, la relajación primaria α que está directamente relacionada con la temperatura de transición vítrea no es detectada con suficiente claridad. El espectro presenta una dominante relajación β

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

Este proceso está relacionado con movimientos de la columna vertebral o de pequeños segmentos de la de cadena en movimiento.

En la segunda zona, los procesos conductivos dominan la respuesta dieléctrica. Este proceso, como se ha comentado anteriormente incluye el movimiento (migración) de las cargas a través del medio de la molécula, que tal puede tratarse de conducción óhmica o de conducción de las cargas en las interfaces presentes en la propia muestra o entre los electrodos y la muestra. Estos últimos procesos se conocen bajo la denominación de conducción no-óhmica o polarización de electrodos.

En la **Figura 4.10** se visualiza la dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica y de las pérdidas dieléctricas de las muestras secas de BC/CMC-GO medidas a una frecuencia característica de 100 Hz.

Las isócronas de la permitividad presentan dos zonas distintas. Una zona a bajas temperaturas, donde se tiene un escalón asociado con los procesos dipolares, mientras que en la otra zona correspondiente a altas temperaturas se detecta un incremento significativo de la permitividad debido a la presencia de fenómenos de polarización de electrodos (EP).

Por otra parte, el espectro de pérdidas dieléctricas (parte imaginaria de la permitividad), también presenta estas diferentes zonas. En el rango de bajas temperaturas, un proceso, a penas definido en nuestro intervalo de temperaturas experimental, llamado relajación γ es visible. Dicho proceso aparece como un hombro de otro proceso secundario, muy distribuido (entre -150°C y 0°C) denominado como relajación β . Desafortunadamente, la relajación γ cae sobre el límite de las bajas temperaturas para las medidas realizadas, teniendo por consiguiente una dificultad añadida a la hora de realizar adecuadamente el análisis.

Las isócronas de pérdidas de todas las muestras analizadas presentan una dominante absorción, relajación β en el intervalo de temperaturas comprendido entre 120°C y 150°C . La intensidad del proceso principal secundario (relajación β) decrece significativamente con al incremento en la concentración de CMC. En el rango de temperaturas altas, se observa como fuertes procesos conductivos dominan el espectro de pérdidas enmascarando a la relajación principal, α , que no puede visualizarse con claridad en el espectro.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

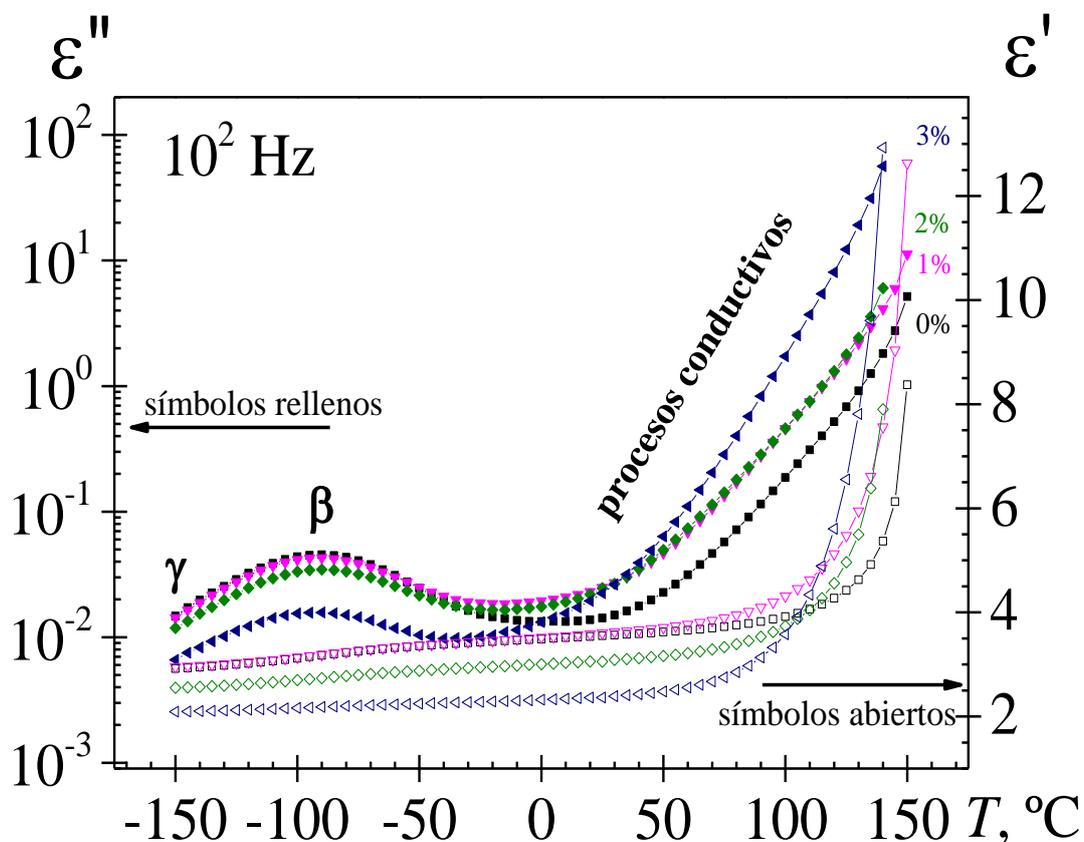


Figura 4.10. Dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica a 100 Hz para las muestras analizadas de BC/CMC-GO. (A: cuadrado; B: círculos; C: triángulos hacia abajo; D: diamantes; E: triángulos hacia la izquierda)

En este TFG se recoge principalmente el análisis del efecto de la composición en la relajación β y en la conducción óhmica. El análisis de estos procesos, tal como se comentó en el capítulo 2, se lleva a cabo habitualmente en términos de la dependencia con la frecuencia de la respuesta dieléctrica de los materiales.

4.3.1. Análisis del proceso de relajación β

En la **Figura 4.11** se muestra la dependencia con la frecuencia de las pérdidas dieléctricas para las cinco muestras analizadas. En orden a realizar una comparación entre las diferentes muestras se ha optado por representar una única isoterma, la de 90°C.

De acuerdo con los resultados experimentales, la posición del pico de la relajación secundaria β no es afectada prácticamente por la concentración de CMC de la muestra. Sin embargo, al incrementar la concentración de CMC en el medio, el pico de la relajación β tiende a:

- (i) incrementar ligeramente su amplitud (véase gráfico insertado en **Figura 4.11**), y
- (ii) decrecer significativamente su intensidad.

Por otra parte, se observa que el pico de la relajación β no es afectado significativamente al aumentar la cantidad de contenido en GO al doble (muestras B y C).

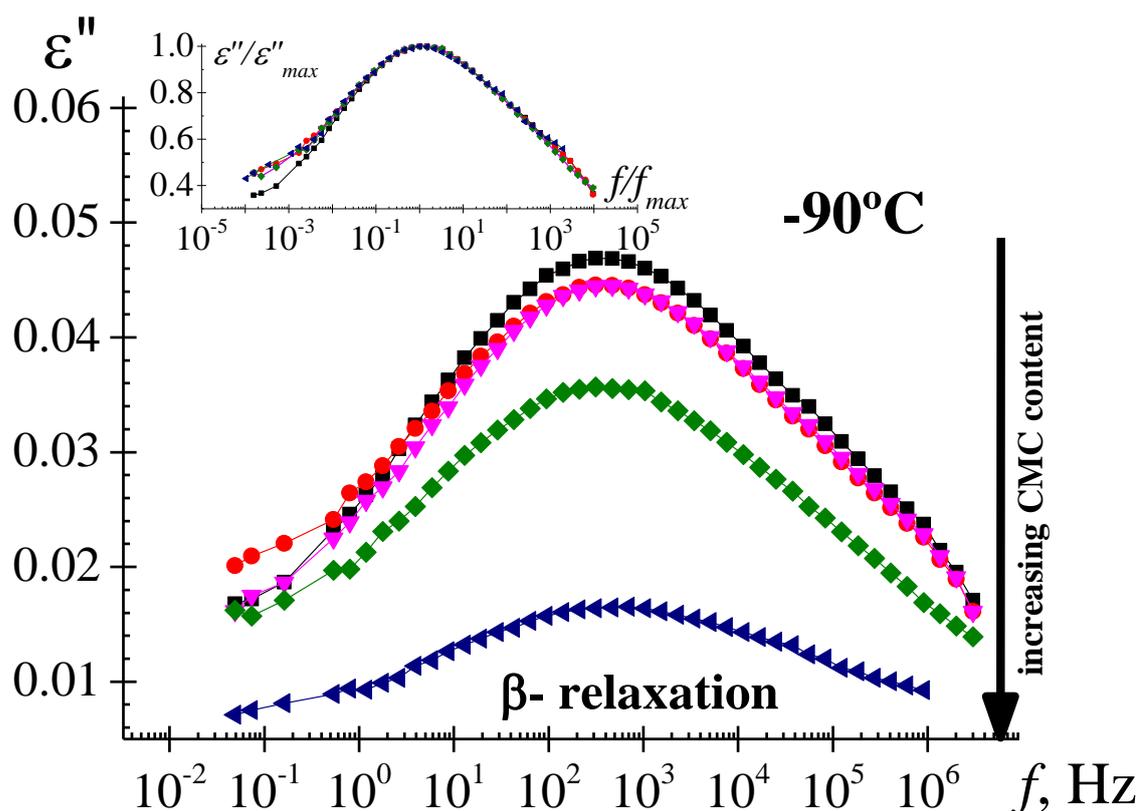


Figura 4.11. Dependencia de la pérdida de permitividad con la variación de la frecuencia y la concentración CMC, estudiado a una isoterma de -90°C . Muestras: A- cuadrados; B- círculos; C- triángulos hacia abajo; D- diamantes; E- triángulo hacia la izquierda. El gráfico insertado está normalizado.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

Con el objetivo de caracterizar de manera adecuada el espectro dieléctrico se ha utilizado el modelo empírico de Havriliak-Negami (HN) para el análisis de todas las muestras. A continuación, se muestra la definición de la ecuación de HN para la permitividad en función de la permitividad¹².

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\left[1 + (i\omega\tau_{HN})^{a_{HN}}\right]^{b_{HN}}} \quad [11]$$

donde ε_0 es la permitividad relajada, es decir la permitividad a frecuencias bajas ($\omega \rightarrow 0$), ε_∞ es la permitividad no-relajada ($\omega \rightarrow \infty$), la permitividad a valores altos de frecuencia. La diferencia de ambas, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ es la intensidad de la relajación, que como hemos comentado anteriormente está relacionado con el salto de permitividades experimentado por la muestra a una determinada temperatura.

Los parámetros de forma a_{HN} y b_{HN} , tienen valores comprendidos entre los valores de 0 y 1. Estos parámetros son definen, respectivamente, la anchura y simetría del pico de pérdidas dieléctricas. Debido a la simetría observada en las absorciones secundarias, el parámetro b_{HN} , toma un valor de uno para estas relajaciones. Por último, el parámetro τ_{HN} es el tiempo de relajación característico del proceso.

La ecuación [11] puede ser dividida en sus dos partes, la parte real y la imaginaria de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + r^{-b/2} * (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \cdot \cos b\theta \quad [12]$$

$$\varepsilon''(\omega) = r^{-b/2} * (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \cdot \sin b\theta \quad [13]$$

donde r y θ vienen expresadas como:

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

$$\theta = \arctg \left[\frac{(\omega * \tau_0)^a * \sin\left(a * \frac{\pi}{2}\right)}{1 + (\omega * \tau_0)^a * \cos\left(a * \frac{\pi}{2}\right)} \right] \quad [15]^{13}$$

Los parámetros del modelo de HN ($\Delta\varepsilon$, a_{HN} y τ_{HN}) han sido evaluados a diferentes temperaturas por análisis de regresión no lineal de los datos experimentales.

¹² Havriliak, S. y Negami, S. Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials. Munich:Hanser. 1997

¹³ Donth, E.J. Polym. Sci. 1996. B 34 2881-92

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

En la **Figura 4.12** se muestra a modo de ejemplo el ajuste de los datos experimentales correspondiente a la isoterma de -105°C de la muestra C.

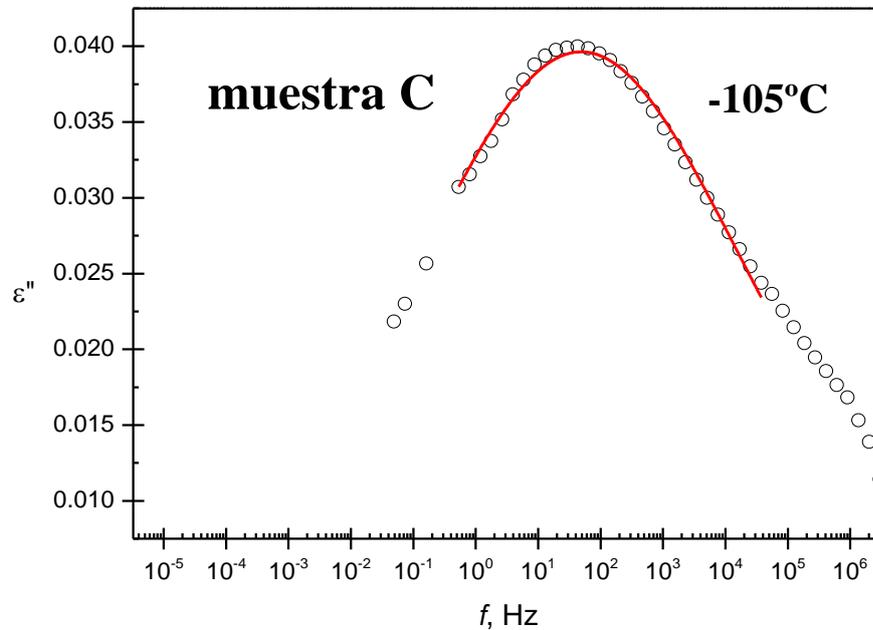


Figura 4.12. Ejemplo de un ajuste de los datos experimentales, en este caso la muestra C a -105°C .

Los valores de los parámetros de HN para diferentes temperaturas, con su error asociado, se recogen en las **Tablas 4.2, 4.3 y 4.4**.

En la **Tabla 4.2** se muestran los resultados (valor y error) de la intensidad de la relajación a obtenidos del ajuste de diferentes isotermas para cada una de las cinco muestras analizadas.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

Tabla 4.2. Datos obtenidos de la intensidad de la relajación para cada muestra estudiada en función de diferentes temperaturas.

Muestras	A	B	C	D	E
T, °C	$\Delta\epsilon$				
-75	0.458±0.003	0.470±0.003	0.459±0.004	0.370±0.002	0.171±0.001
-80	0.472±0.004	0.469±0.003	0.455±0.003	0.368±0.002	0.165±0.002
-85	0.479±0.004	0.461±0.003	0.453±0.003	0.370±0.002	0.170±0.002
-90	0.481±0.003	0.463±0.003	0.449±0.004	0.368±0.002	0.175±0.002
-95	0.462±0.0035	0.449±0.003	0.448±0.004	0.367±0.003	0.169±0.001
-100	0.46955±0.005	0.447±0.004	0.446±0.005	0.362±0.004	0.174±0.001
-105	0.472±0.004	0.4358±0.004	0.444±0.004	0.370±0.003	0.174±0.001
-110	0.483±0.006	0.449±0.004	0.458±0.004	0.363±0.004	0.1667±0.002
-115	0.475±0.004	0.434±0.006	0.457±0.007	0.370±0.006	0.166±0.005

En la **Figura 4.13** se ha representado la dependencia con la temperatura de las intensidades de la relajación β obtenida del ajuste al modelo de HN, cuyos valores se encuentran recogidos en la **Tabla 4.3**. De acuerdo con los resultados se observa:

- (i) Una débil dependencia de la intensidad de la relajación con la temperatura, manteniéndose, para cada una de las muestras, su valor prácticamente constante para el intervalo de temperaturas analizado.
- (ii) Un cambio significativo en la intensidad dieléctrica entre las muestras en las cuales la BC fue cultivada en presencia o ausencia de concentración de refuerzo de CMC. Una reducción de la intensidad de la relajación β al aumentar la concentración de CMC. Así la muestra con menores valores de intensidad dieléctrica ($\Delta\epsilon$) es la muestra E.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

En la **Figura 4.14** se ha representado la dependencia con la concentración de CMC de la intensidad de la relajación β . De acuerdo con esta figura, existe una relación inversa entre la intensidad de la relajación y la concentración de CMC empleada en el medio de cultivo.

Por otra parte, de acuerdo con nuestro análisis, no se observa una variación significativa en la intensidad dieléctrica de la relajación β por aumentar al doble la cantidad de GO en la muestra (muestras B y C).

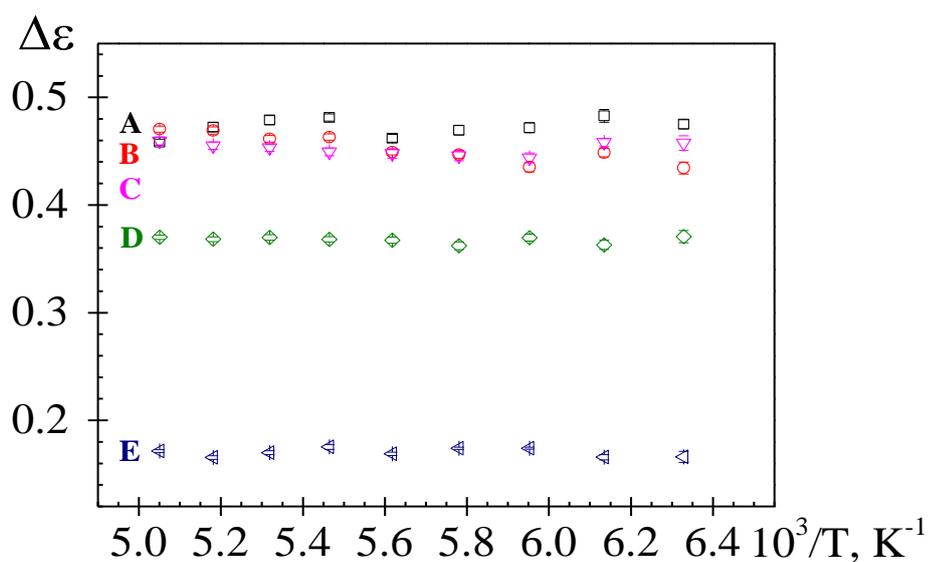


Figura 4.13. Intensidad dieléctrica de las muestras analizadas de BC/CMC-GO dependientes de la temperatura. Muestras: A- cuadrados; B- círculos; C- triángulos hacia abajo; D- diamantes; E- triángulo hacia la izquierda.

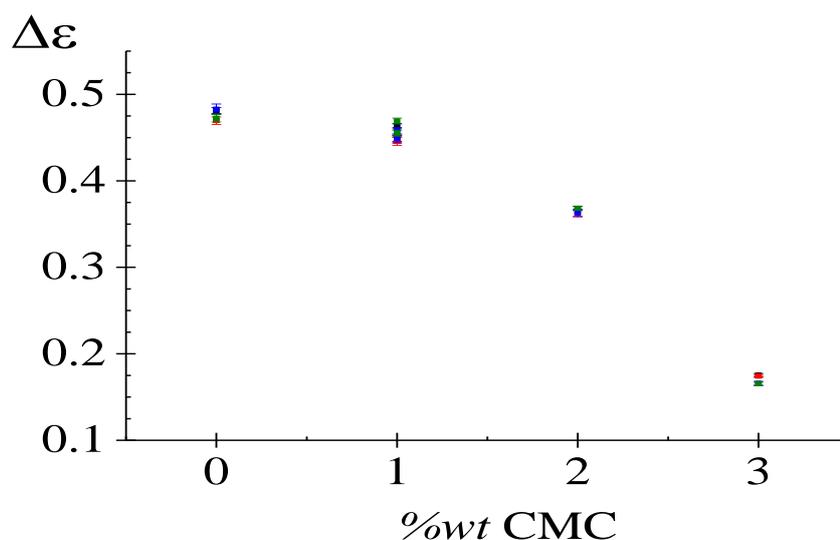


Figura 4.14. Intensidad dieléctrica en función de la concentración de CMC

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

La intensidad de relajación dieléctrica está relacionada, acuerdo con la ecuación de Onsager-Frohlich-Kirkwoord (OFK), con la reorientación de N_p dipolos por unidad de volumen sobre toda la orientación espacial. Esto se puede observar más explícitamente en la ecuación de OFK:

$$\Delta\varepsilon_\beta = \frac{\varepsilon_0(2 + \varepsilon_\infty)^2}{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)} \frac{4\pi N_p \mu_0^2}{9k_B T} g_\beta \quad [18]$$

donde μ_0^2 es la correlación del momento dipolar cuadrático, k_b es la constante de Boltzmann, N_p es el número de dipolos participando en el proceso y g_β es un factor que contabiliza las correlaciones tanto intramoleculares como intermoleculares.

El término $N_p \mu_0^2 g_\beta$ es dependiente de la reorientación dipolar de las N moléculas idénticas por unidad de volumen, en la cual cada molécula i tiene una conformación instantánea asociada con el momento dipolar.

De acuerdo con los resultados experimentales, este término depende de la concentración de CMC en la muestra. Esto es así, probablemente debido al hecho de que la presencia de refuerzo CMC promueve un cambio estructural en la muestra de BC.¹⁴ Este cambio estructural involucra tanto una variación en las interacciones intermoleculares como intramoleculares, debido a cambios producidos en las interacciones de los puentes de hidrógeno. Estos cambios, llevan consigo, de acuerdo con nuestros resultados experimentales, a variaciones significativas en la movilidad molecular del composite.

La dependencia con la temperatura del parámetro relacionado con la anchura del pico " a_{HN} " para todas las muestras analizadas se recoge en la **Tabla 4.3** y se muestra en la **Figura 4.15**. Este parámetro se incrementa linealmente con la temperatura desde valores de 0.21 a 0.28. El bajo valor obtenido para este parámetro, que es el indicativo de la anchura del proceso, indica que la relajación β objeto de análisis es un proceso muy distribuido. De acuerdo con nuestros resultados experimentales no existe una significativa dependencia de este parámetro con el contenido añadido a la muestra de CMC y GO.

¹⁴ Grande, C.J.; Torres, F.G.; Gomez, C.M.; Troncoso, O.P.; Canet-Ferrer, J.; Martinez-Pastor, J. *Polymers & Polymer Composites* 2008, 16(3), 181-185

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

Tabla 4.3. Datos obtenidos del parámetro a_{HN} para cada muestra estudiada en función de diferentes temperaturas.

T, °C	A	B	C	D	E
a_{HN}					
-75	0.284±0.002	0.264±0.002	0.269±0.003	0.267±0.002	0.263±0.002
-80	0.266±0.003	0.255±0.002	0.262±0.002	0.259±0.002	0.266±0.003
-85	0.253±0.003	0.250±0.002	0.254±0.002	0.249±0.002	0.251±0.003
-90	0.242±0.002	0.240±0.002	0.247±0.002	0.242±0.002	0.235±0.0035
-95	0.246±0.002	0.239±0.002	0.239±0.003	0.234±0.002	0.237±0.002
-100	0.233±0.003	0.231±0.002	0.232±0.003	0.229±0.003	0.223±0.002
-105	0.224±0.002	0.229±0.003	0.225±0.003	0.217±0.002	0.215±0.001
-110	0.211±0.003	0.214±0.002	0.211±0.002	0.213±0.003	0.221±0.004
-115	0.208±0.002	0.213±0.003	0.203±0.003	0.202±0.003	0.214±0.007

En la **Figura 4.15** está representado el parámetro de forma a_{HN} , el cual está relacionado con la amplitud y anchura de los picos obtenidos cuando se estudia la relajación secundaria de los procesos dieléctricos, conocida como la relajación β . En el gráfico, se observa como el parámetro estudiado está en función de la temperatura, donde aquí se ha representado en función de su inversa para así obtener un ajuste más lineal de los datos obtenidos en el estudio. Por último, como se comentó antes, no se observan grandes diferencias en los valores de las muestras con mayor contenido de refuerzo de CMC y GO que las muestras con menos cantidad.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

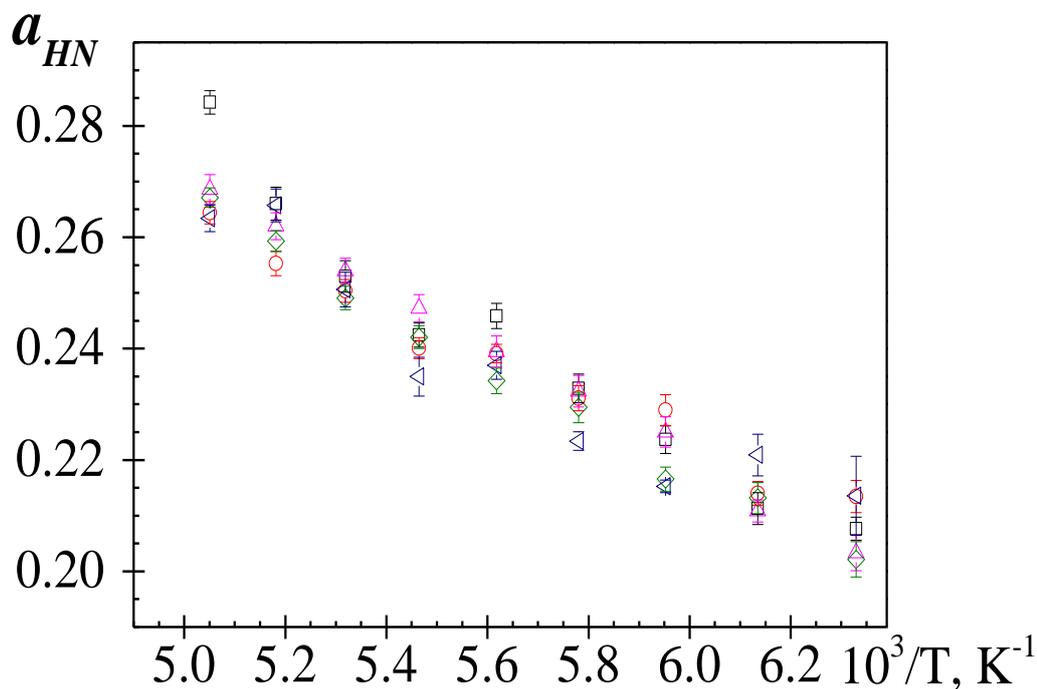


Figura 4.15. Parámetro a_{HN} de las muestras de BC/CMC-GO dependientes de la temperatura y contenido de CMC. Muestras: A- cuadrados; B- círculos; C- triángulos hacia abajo; D- diamantes; E- triángulo hacia la izquierda.

En la **Tabla 4.4** y en la **Figura 4.16** se muestra la dependencia con la temperatura del tiempo de relajación de la relajación β para todas las muestras bajo análisis.

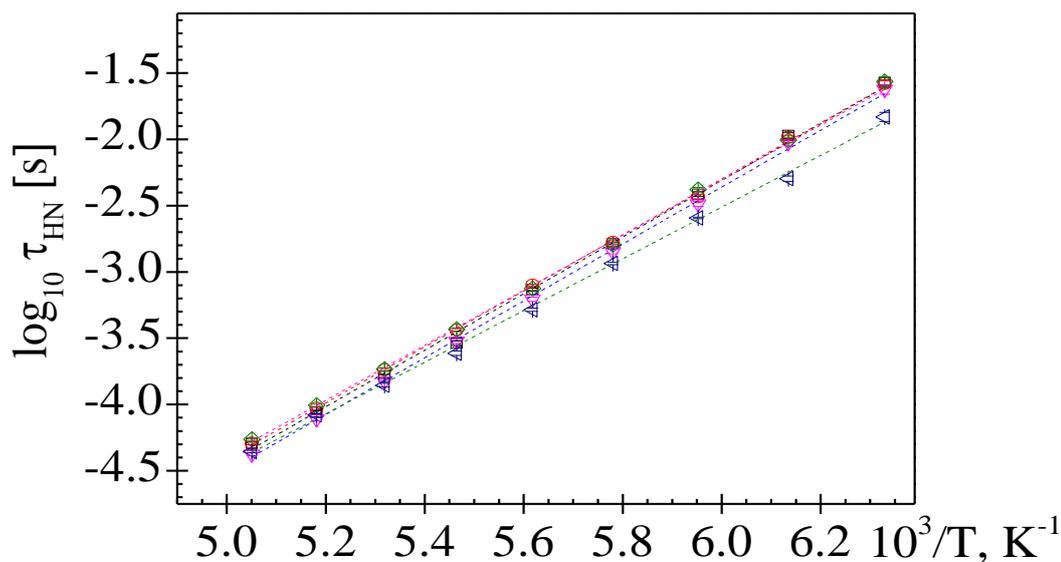


Figura 4.16. Dependencia con la temperatura del tiempo de relajación característico τ_{HN} de las muestras de BC/CMC-GO analizadas. Muestras: A- cuadrados; B- círculos; C- triángulos hacia abajo; D- diamantes; E- triángulo hacia la izquierda.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

Tabla 4.4. Datos obtenidos del parámetro $\log_{10} \tau_{HN}$ para cada muestra estudiada a diferentes temperaturas.

T, °C	A	B	C	D	E
	$\log_{10} \tau_{HN}$				
-75	-4.294±0.011	-4.292±0.009	-4.375±0.013	-4.262±0.009	-4.355±0.010
-80	-4.059±0.013	-4.029±0.011	-4.110±0.013	-4.005±0.009	-4.080±0.012
-85	-3.788±0.015	-3.737±0.011	-3.824±0.01255	-3.733±0.011	-3.855±0.014
-90	-3.538±0.017	-3.438±0.011	-3.524±0.014	-3.433±0.016	-3.613±.0176
-95	-3.135±0.011	-3.101±0.008	-3.207±0.016	-3.125±0.014	-3.285±0.012
-100	-2.789±0.015	-2.776±0.013	-2.847±0.017	-2.796±0.017	-2.937±0.009
-105	-2.413±0.0165	-2.433±0.016	-2.487±0.017	-2.378±0.016	-2.593±0.006
-110	-1.971±.0238	-1.984±0.016	-2.027±.0163	-2.006±0.021	-2.290±0.020
-115	-1.570±0.017	-1.579±0.021	-1.623±0.035	-1.566±0.033	-1.831±0.034

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

Como se observa existe una dependencia lineal entre ambos parámetros de acuerdo a lo esperado para un comportamiento tipo Arrhenius

$$\tau_{HN} = \tau_0 \cdot \exp\left[\frac{E_a}{RT}\right] \quad [19]$$

donde τ_0 es el factor pre-exponencial y E_a representa la energía de activación asociada al proceso. Los valores de ambos parámetros se recogen en la **Tabla 4.5**. Los valores obtenidos para la energía de activación se encuentran en el rango entre 41 y 37 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y el factor pre-exponencial entre los valores de 10^{-15} y 10^{-14} s.

Tabla 4.5. Parámetros característicos de Arrhenius correspondientes al ajuste del proceso β .

muestras	$\log_{10} \tau_0$	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
A	-15.12±0.19	40.87±0.30
B	-14.97±0.08	40.42±0.14
C	-15.22±0.12	41.04±0.20
D	-14.76±0.12	39.74±0.20
E	-14.21±0.13	37.33±0.22

Los valores obtenidos tanto para la energía de activación como para el factor pre-exponencial son similares a los reportados en la literatura para la celulosa natural [45.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] y para celulosa bacteriana [45.1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$].^{15,16}

Por tanto, se deduce que los materiales de refuerzo usados para la síntesis de las muestras analizadas en este trabajo no modifican significativamente dichos valores.

Ambos parámetros, representan dos efectos diferentes sobre el proceso estudiado. En primer lugar, la energía de activación hace referencia al efecto energético necesario para

¹⁵ Einfeldt, J.; Meißner, D.; Kwasniewski, A.; Einfeldt, L. *Polymer* 2001, 42, 7049-7062

¹⁶ Grande, C.J.; Torres, F.G.; Gomez, C.M.; Troncoso, O.P.; Canet-Ferrer, J.; Martinez-Pastor, J. *Polymers & Polymer Composites* 2008, 16(3), 181-185

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

llevar a cabo el proceso, y en segundo lugar, factor pre-exponencial está relacionado con un efecto entrópico evaluado como sigue

$$S_a = -R \cdot \ln\left(\frac{\tau_0}{\tau_D}\right) \quad [20]$$

donde el término “ S_a ” representa la entropía de exceso en el proceso de reorientación de dipolos de la molécula del sistema, implícito durante la polarización dieléctrica. El término $\tau_D = h/k_B T_0 = 1.7 \times 10^{-13} s$ es la relajación de acuerdo con la situación más simple, Debye. En la **Figura 4.17** se recogen los resultados del análisis de la dependencia con la concentración de CMC de ambos parámetros. Los valores representados son los obtenidos para el análisis de la isoterma de -90°C , siendo esta tendencia la misma para todas las isotermas analizadas. De acuerdo con nuestros resultados se observa que al aumentar la concentración de CMC, decrecen los valores tanto como de la energía de activación (E_a) como de la entropía estudiada (S_a). Aunque siempre dentro de un rango pequeño de valores.

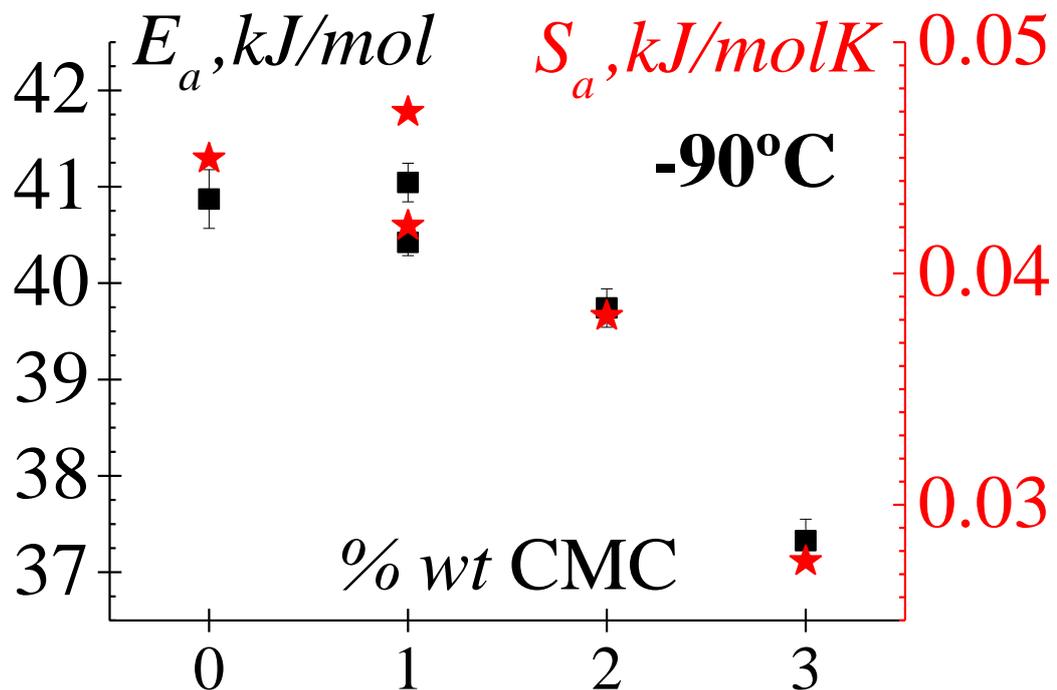


Figura 4.17. Dependencia de E_a con la concentración de CMC para la isoterma de -90°C .

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

Siguiendo con el análisis, se observa en la **Figura 4.17** como al aumentar la cantidad de concentración de refuerzo de CMC en la matriz de la molécula, los valores tanto como de la energía de activación (E_a) como de la entropía estudiada (S_a) decrecen en valor de manera poco significativa.

Se observa, que las muestras con mayor concentración de CMC tienen valores menores de energía de activación y de entropía. Mostrando por tanto una reducción de los requerimientos energéticos necesarios para que el movimiento molecular relacionado con dicho proceso tenga lugar.

4.3.2. Análisis del proceso de conducción óhmica

Con el objetivo de caracterizar el comportamiento conductivo, es aconsejable representar los valores dieléctricos obtenidos en términos de conductividad compleja, la cual está relacionada con la permitividad dieléctrica compleja como sigue:

$$\sigma^*(\omega) = i \cdot \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon^*(\omega) \quad [21]$$

donde el término ϵ_0 es la permitividad en el vacío.

En la **Figura 4.18** se ha representado la dependencia con la frecuencia de la parte real de la conductividad, para las muestras A, C, D y E para distintos valores de temperatura (-140 °C a 140 °C, con un paso de 20 °C).

σ' , S/cm

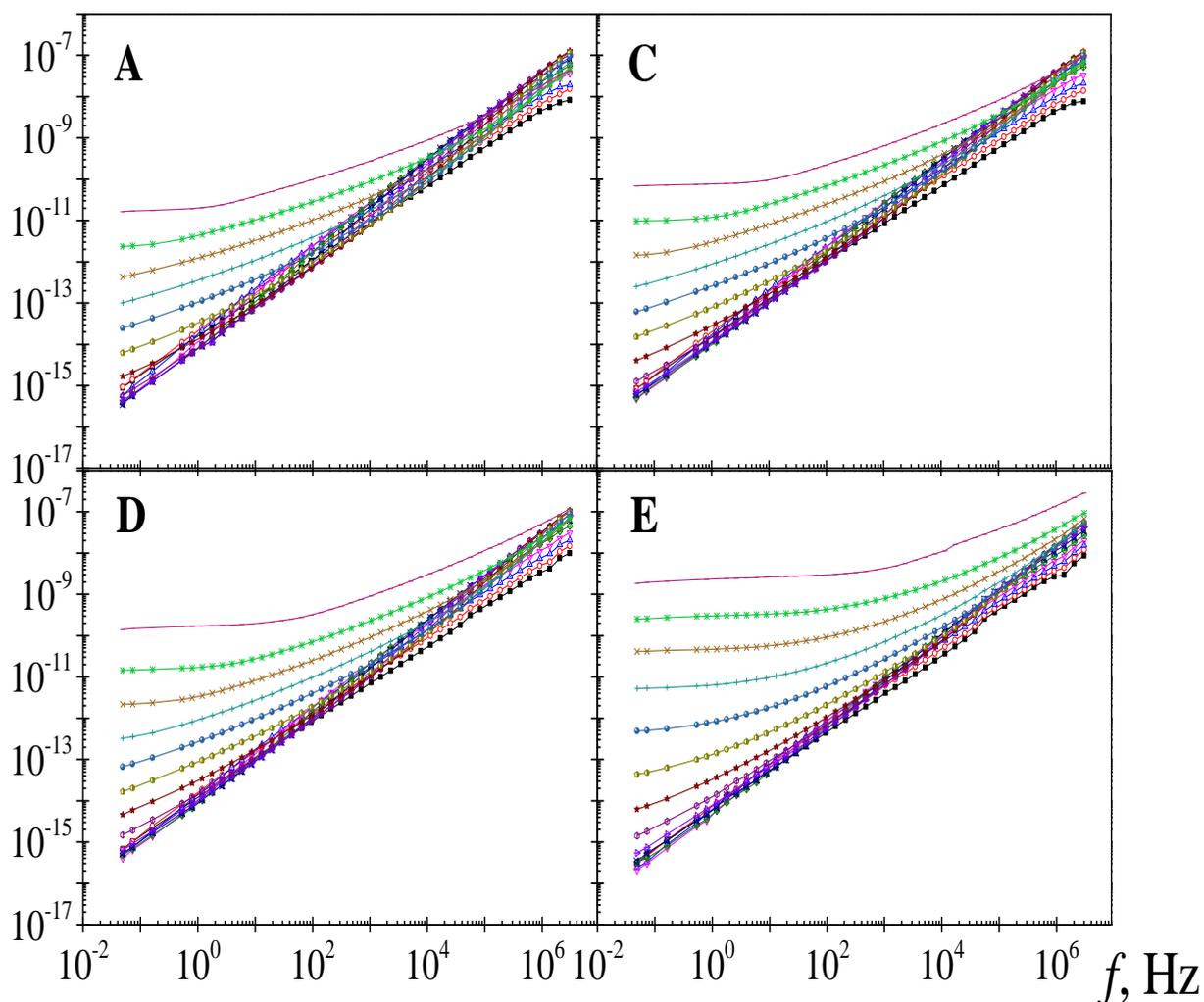


Figura 4.18. Dependencia con la frecuencia de la parte real de la conductividad para las muestras de BC/CMC-GO a varias isotermas (-140 °C a 140 °C con escalón de 20 °C).

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

Las isothermas correspondientes a las bajas temperaturas muestran una dependencia casi lineal con la frecuencia en todo el intervalo de frecuencias experimental. Sin embargo, las isothermas de temperaturas altas, muestran una meseta en la región de bajas frecuencias, reflejando una independencia de parte de la conductividad respecto de la frecuencia. El valor de la meseta es la “conductividad dc” relacionada con la resistencia a la conductividad a través de la muestra.

De acuerdo con los resultados experimentales el rango de frecuencias cubierto por la “meseta” aumenta con la temperatura, aumentando además su valor al aumentar la concentración de CMC en la muestra. La **Figura 4.19** transmite claramente el efecto comentado. En dicha figura se ha representado la dependencia con la frecuencia de la conductividad a 140 °C para las muestras de BC/CMC-GO analizadas en este TFG.

Así, se observa que:

- (i) la adición de GO (muestras C, D y E) viene acompañado de un aumento de la conductividad dc respecto a la muestra sin GO (muestra A).
- (ii) para una misma concentración de CMC al doblar el contenido de GO aumenta también la conductividad (véase la curva B y C).

Un proceso conductivo adicional es observado con claridad para la muestra con mayor contenido en CMC, el proceso de polarización de electrodos (EP). Este proceso está asociado con la acumulación de cargas a la interfaz de la muestra-electrodo, es más patente al incrementar la concentración de CMC. Se trata de un proceso que, de existir, domina la respuesta dieléctrica a bajas frecuencias. En las muestras analizadas en este TFG, este proceso es fácilmente detectado como una ligera desviación hacia valores menores respecto a la meseta de la conductividad y por un aumento después de un mínimo de la parte imaginaria de la conductividad a frecuencias bajas (véase la **Figura 4.20**). Este efecto puede ser relacionado con el aumento de carga de iones producidos por el incremento de la concentración del ion sal de carboximetil celulosa-sodio.

A continuación, se muestran en las **Figuras 4.19** y **4.20**, respectivamente, la dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria para la conductividad para un valor concreto de temperatura.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

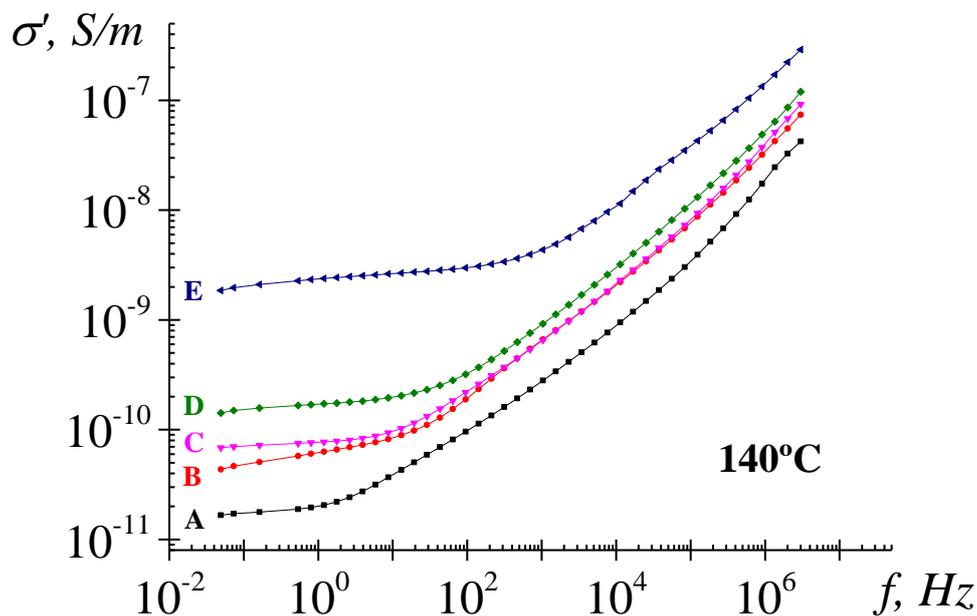


Figura 4.19. Dependencia con la frecuencia de la parte real de la conductividad de las muestras de BC/CMC-GO para una isoterma de 140 °C.

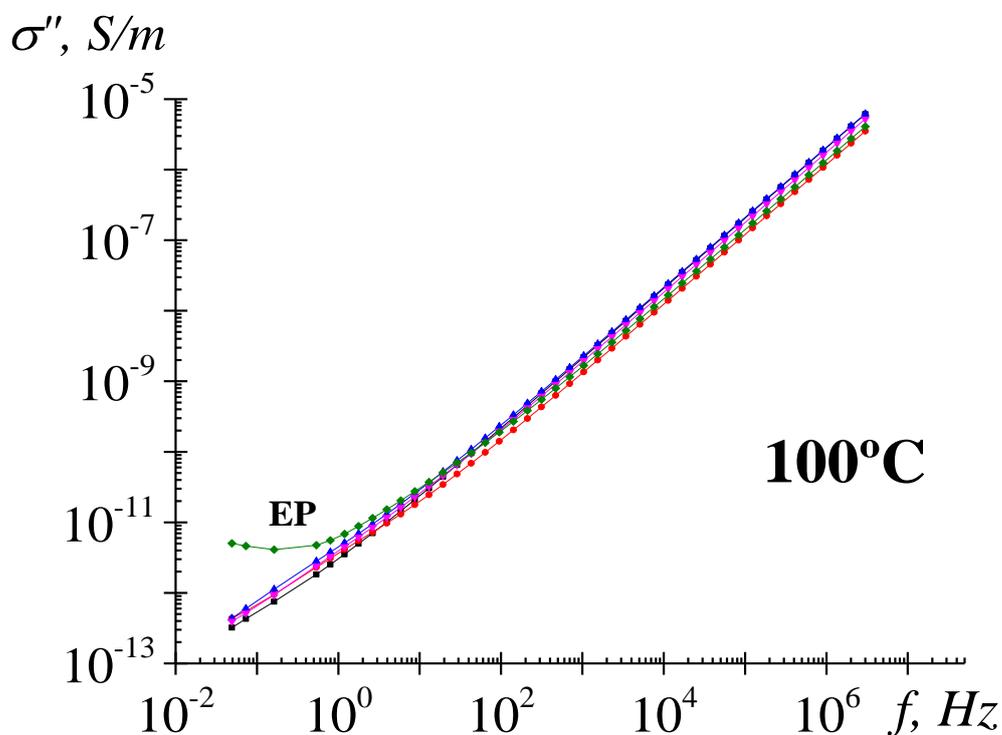


Figura 4.20. Dependencia con la frecuencia de la parte imaginaria de la "ac conductividad" para la isoterma de 100 °C.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

La **Figura 4.21** muestra la dependencia con la inversa de la temperatura de los valores de conductividad dc, obtenidas de la extrapolación a bajas frecuencias. Esta representación sugiere que la conductividad observada es un proceso activado térmicamente y puede ser descrito, como para la relajación β analizada previamente, mediante la relación de Arrhenius. Los parámetros de ajuste, tanto E_a como σ_0 obtenidos por análisis de regresión lineal son recogidos en la **Tabla 4.6**. De acuerdo con los resultados, se observa una ligera reducción de los valores de la energía de activación a medida que aumenta los niveles de concentración de CMC, algo similar como ocurría para los valores de energía de activación obtenidos para el proceso β .

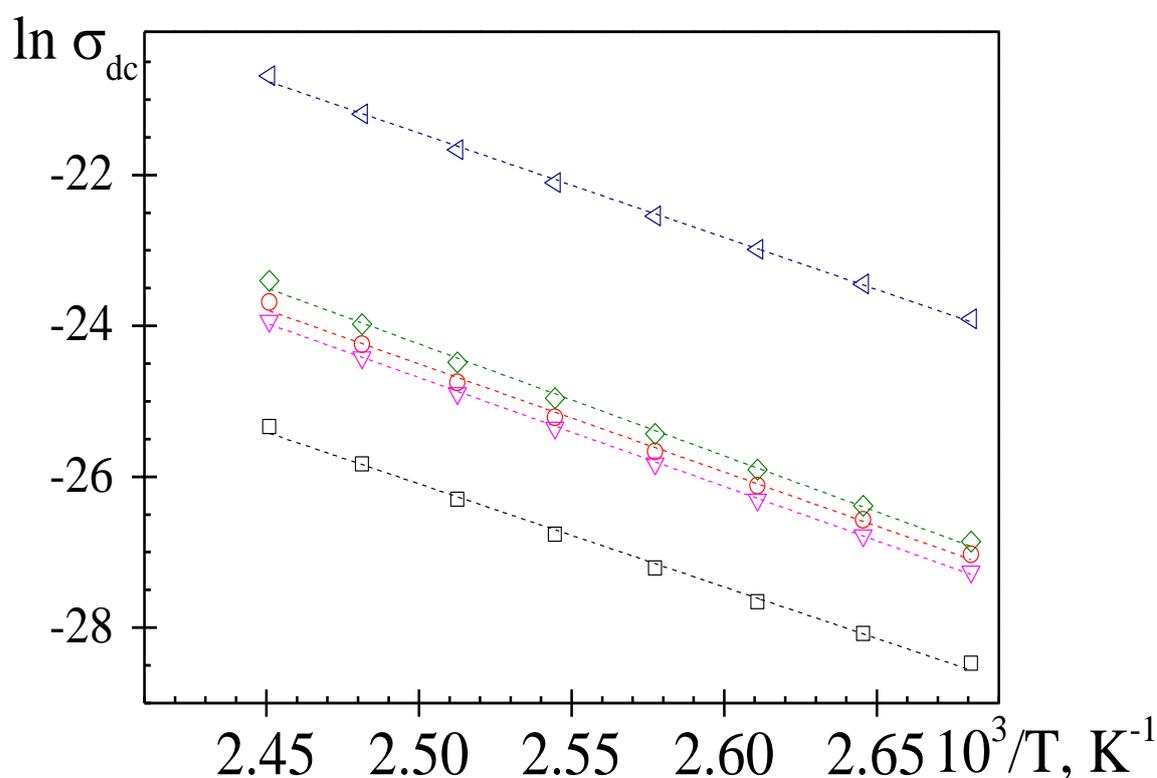


Figura 4.21. Dependencia con la inversa de la temperatura de la conductividad dc en unidades de S/cm para las muestras de BC/CMC-GO (líneas: ajuste de Arrhenius). Muestras: A- cuadrados; B- círculos; C- triángulos hacia abajo; D- diamantes; E- triángulo hacia la izquierda.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

Tabla 4.6. Parámetros de ajuste de Arrhenius correspondientes al proceso conductivo.

muestras	$\ln \sigma_0$	E_a (kJ·mol ⁻¹)
A	8.07±0.81	113.62±2.63
B	11.33±0.87	119.18±2.83
C	11.37±0.36	119.90±1.18
D	12.85±0.80	118.35±2.48
E	13.14±0.58	115.02±1.88

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

5. CONCLUSIONES

Un cambio en composición y estructura química de los materiales se traduce en un cambio en sus propiedades físicas. En este TFG se ha evidenciado esta premisa a través del estudio del cambio de propiedades térmicas y eléctricas producido al modificar la composición y estructura interna de composites de celulosa bacteriana, carboximetil celulosa y grafeno oxidado (BC/CMC-GO).

Respecto a las PROPIEDADES TÉRMICAS, el análisis de TGA nos permite concluir que existen dos procesos distintos en todas las muestras analizadas. El primero producido a menor temperatura está relacionado con el proceso de deshidratación, mientras que el segundo proceso está relacionado con la degradación térmica del material. El análisis del efecto de la concentración de CMC nos permite concluir que:

- (i) Al aumentar la concentración de CMC, aumenta el CONTENIDO EN AGUA de las muestras.
- (ii) Al aumentar la concentración de CMC, disminuye la ESTABILIDAD TÉRMICA del material, es decir, se produce la degradación térmica a temperaturas inferiores. Concretamente, al añadir un 3% de CMC (muestra E), se produce una reducción de la temperatura de degradación máxima de 25°C respecto a la muestra sin CMC (muestra A).

Respecto a las PROPIEDADES DIELECTRICAS, los espectros de DRS muestra la existencia de dos procesos de diferente naturaleza: (a) un proceso dipolar (proceso β) que domina el espectro a altas frecuencias y bajas temperaturas, el cual está asociado con movimientos de la columna vertebral o de pequeños segmentos de la cadena en movimiento; (b) un proceso conductivo dominante a bajas frecuencias y altas temperaturas cuyo origen esta relacionado con el transporte de cargas. El análisis de ambos procesos nos permite concluir que:

- (i) La concentración de CMC no afecta significativamente a la posición y anchura de la relajación β . Sin embargo, a medida que se aumenta la cantidad de CMC decrece significativamente su intensidad, mostrando una dependencia con la temperatura débil (su valor es constante aproximadamente para todo el intervalo de temperatura experimental). Este resultado nos señala que el momento dipolar/número de entidades que participan en este proceso de relajación se reduce al aumentar la concentración de CMC.

Los valores de energía de activación y del factor pre-exponencial obtenidos son similares a los reportados en la literatura para la celulosa natural. Nuestro análisis nos muestra una tendencia a disminuir tanto la energía de activación como la entropía de exceso al aumentar la concentración de CMC en la muestra.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

Al doblar el contenido en GO (muestras B y C) no se observaron cambios relevantes en este proceso de relajación dipolar.

- (ii) En cuanto al análisis del proceso conductivo se observó un aumento de conductividad al aumentar la concentración de CMC y GO.

Nuestro análisis indica que los valores de energía de activación sufren una ligera reducción a medida que se aumenta los niveles de CMC en la muestra. Además, para la muestra de mayor concentración de CMC (muestra E), se observa cómo los procesos EP son relevantes en la zona de altas temperaturas y bajas frecuencias. Este proceso conductivo se suma al proceso de conducción óhmica.

6. BIBLIOGRAFIA

- <http://eis.uva.es/macromol/polimeros.html>
- http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosHTML/Teo_10_princ.htm
- <http://www.losadhesivos.com/termoplastico.html>
- <https://agenciaten.files.wordpress.com/2013/04/celulosa-almilosa.jpg>
- Roig, Frédéric and Dantras, Eric and Dandurand, Jany and Lacabanne, Colette (2011) Influence of hydrogen bonds on glass transition and dielectric relaxations of cellulose. *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44 (n° 4). ISSN 0022-3727
- <http://www.hablemosclaro.org/ingrepedia/carboximetilcelulosa.aspx#.V2gprdKLS70>
- <https://commons.wikimedia.org/wiki/.jpg>
- http://acofarma.com/admin/uploads/descarga/4202-d2fa20f6ffb1f7c5e800e786e4720c4ce163fe5f/main/files/Carboximetilcelulosa_s_dica.pdf
- <http://oxidodegrafeno.com/es/>
- Principios de Análisis Instrumental, Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, pg. 901, 2008 Cengage Learning Editores
- ehu.eus/reviberpol/pdf/publicados/fidel.pdf
- Rafael Balart Gimeno, Juan López Martínez David García Sanoguera, Francisco Parres García. Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros. Valencia. Editorial de la UPV. 84-9705-475-X
- <http://www.scielo.org.co>
- Kremer, F. and Schönhals, A. 2003. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Berlin: Springer, 2003
- <http://iupsm.files.wordpress.com/2010/08/permitividad.pdf>
- A.R. Blythe *Electrical properties of polymers*. Ed. Cambridge University Press. pp-34(1979)
- Havriliak, S. y Negami, S. *Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials*. Munich:Hanser. 1997
- Donth, E.J. *Polym. Sci.* 1996. B 34 2881-92
- Grande, C.J.; Torres, F.G.; Gomez, C.M.; Troncoso, O.P.; Canet-Ferrer, J.; Martinez-Pastor, J. *Polymers & Polymer Composites* 2008, 16(3), 181-185

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

ÍNDICE PRESUPUESTO

7. Presupuesto	
7.1. Coste de actividades de investigación	82
7.2. Costes de materiales fungibles	83
7.3. Costes de materiales inventariables	84
7.4. Costes totales del presupuesto	85

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

7. PRESUPUESTO

Para la consiguiente evaluación de este TFG, se ha realizado el presupuesto teniendo en cuenta las recomendaciones en la elaboración de presupuestos en actividades I+D+I del centro de apoyo a la innovación, la investigación y la transferencia de tecnología (CTT) de la Universidad Politécnica de Valencia (véase anexo).

Para poder obtener el presupuesto final se ha tomado como costes indirectos el 25 % de los costes directos del TFG, especificación recomendada por la Unión Europea. Además, se ha incluido el porcentaje correspondiente al impuesto IVA.

En último lugar, en las **Tablas 7.1, 7.2 y 7.3** se presentan los cálculos necesarios para obtener el importe del estudio de investigación realizado, donde dichos cálculos se han dividido en los apartados de costes en personal, costes en material inventariable, costes en material fungible y costes de subcontratación. En los siguientes puntos quedan especificadas las tareas que se realizaron y los materiales empleados para el análisis con cada técnica de caracterización.

7.1. Coste de actividades de investigación

Tabla 7.1 Cálculo de la parte del presupuesto relacionado con los costes de las actividades de investigación.

REF.	DESCRIPCIÓN	udd	Cantidad necesaria	Precio udd (€)	Pres. parcial (€)
1.1	Preparación de muestras, test, cálculos y análisis para el ensayo DSC	Udd	5	250	1250
1.2	Tareas de supervisión (Técnico asociado) para el ensayo DSC	h	8	19.8*	158.4
1.3	Preparación de muestras, test, cálculos y análisis para el ensayo TGA	Udd	5	250	1250
1.4	Tareas de supervisión (Técnico asociado) para el ensayo TGA	h	10	19.8*	198
1.5	Preparación de muestras, test, cálculos y análisis para el ensayo DRS	Udd	5	570	4560
1.6	Tareas de supervisión (Técnico asociado) para el ensayo DRS	h	40	19.8*	792
COSTE TOTAL ACTIVIDADES DE INVESTIGACIÓN:					8208.4€

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

*Valor calculado en base a las recomendaciones en la elaboración de presupuestos en actividades de I+D+I.

7.2. Costes de materiales fungibles

Tabla 7.2 Coste de la parte del presupuesto relacionado con el material fungible.

REF.	DESCRIPCIÓN	udd	Cantidad necesaria	Precio udd (€)	Pres. parcial(€)
2.1	Pinzas de acero inoxidable (BOCHEM)	Udd	1	7.3	7.3
2.2	Pinzas de acero plástico (BOCHEM)	Udd	1	6	6
2.3	Cápsula DSC TA Instruments para ensayo DSC	Udd	6	1.93	11.58
2.4	N ₂ seco para ensayo DSC	h	8	5	40
2.5	Cápsulas para ensayo TGA	Udd	5	1.5	7.5
2.6	N ₂ seco para ensayo TGA	h	10	5	50
2.7	Electrodos recubiertos de oro (NOVOVONTROL) para ensayo DRS	Udd	10	65	650
2.8	N ₂ líquido para ensayo DRS	L	100	165	165
COSTE TOTAL DE MATERIAL FUNGIBLE:					937.38€

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

7.3. Costes de materiales inventariables

Para la obtención de apartado del presupuesto parcial ha sido necesario calcularlo mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{A}{B} \cdot C \cdot D$$

donde A= meses utilizados, B= periodo de amortización tomando valor de 10 para los equipos científicos y 6 para software y ordenadores , C= coste del equipo y D= porcentaje de uso considerado como 1.

Tabla 7.3 Cálculo de la parte del presupuesto relacionado con el material inventariable

REF.	DESCRIPCIÓN	udd	Cantidad necesaria	Precio udd (€)	Pres. parcial (€)
3.1	MDSC TA INSTRUMENTS Q20	Mes	0.25	120000	41.67
3.2	Perkin Elmer TGA4000	Mes	0.25	75000	28.42
3.3	Espectómetro Dieléctrico de Banda Ancha Novocontrol	Mes	0.25	121000	252.08
3.4	PC's	Mes	1	600	8.33
3.5	Prensa	Mes	0.25	3880	8.08
3.6	Software Thermal Advantage	Mes	1	5000	69.44
3.7	Balanza de precisión	Mes	0.75	4000	25
3.8	Dewar 100L	Mes	1	4000	33.33
COSTE TOTAL DE MATERIAL INVENTARIABLE:					466.35€

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

7.4 Costes totales del presupuesto.

Tabla 7.4. Cálculo del total del presupuesto.

SUBTOTAL	9612.13€
COSTES INDIRECTOS (25%)	2403.03€
I.V.A (21%)	2523.18€
TOTAL DEL PRESUPUESTO	14538.35€

El coste total del presupuesto asciende a catorce mil quinientos treinta y ocho euros con treinta y cinco céntimos.

Para la realización de este TFG, se han seguido una serie de puntos para los cuales se detalla el precio y rendimiento de utilización de cada maquinaria y material necesario para su uso. Para deducir el precio de la tarea de supervisión, la cual fue llevada por un técnico de laboratorio, y el precio del inventariable, se han obtenido del documento de *Costes Indicativos de Personal en Proyectos y Convenios. UPV (2015)*, el cual aparece en el anexo.

En primer lugar, en los “*Costes de actividades de investigación*” se encuentran las actividades indispensables para la realización de los ensayos de laboratorio, los cuales son la preparación de las muestras, cálculos, análisis y técnico de laboratorio, el tiempo de cada tarea, su coste y gasto total.

En segundo lugar, en los “*Costes de materiales fungibles*” se encuentran los utensilios los cuales se deterioran con el paso del tiempo y su uso, y se ha añadido su coste unitario, la cantidad y su valor total.

En tercer lugar, en los “*Costes de material Inventariable*” están recogidos los equipos y software utilizado para la realización de los respectivos análisis, y se han añadido su coste unitario, el tiempo de utilización y su precio total.

Por último, indicar que se ha obtenido el subtotal como la suma de los tres tipos de conceptos. Los costes indirectos como el 25 % del total, el IVA al 21 % del subtotal más el indirecto y el total del presupuesto como la suma de los tres mencionados.

Caracterización de las propiedades térmicas y dieléctricas de composites de celulosa bacteriana/carboximetil celulosa/óxido de grafeno oxidado

8. ANEXO

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

REVISIÓN 2015

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 Comunitario de Ayudas de Estado a la I+D ([DOCE C 323 de 30 de diciembre de 2006](#)) establece que se puede ocasionar una subvención indirecta a una empresa si en el precio pagado a la universidad por trabajos de I+D+i por los que la empresa obtenga todos los derechos es inferior al **coste íntegro más un margen razonable** (art. 3.2.1).

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 CTT 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 2015, 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 CTT 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 el overhead cargado sobre el 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](#)



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 CTT 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. 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 Overheads (o Costes Indirectos) 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). Pueden repercutirse de varias maneras:

- a) Como porcentaje, sobre los gastos directos.
- b) Como porcentaje, sobre los gastos directos de personal
- c) Como cantidad de euros/hora, sobre el tiempo dedicado por personal directo del trabajo.

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 CTT recomienda aplicar costes indirectos por hora de investigador, resultantes de dividir la cifra total de costes indirectos en I+D proporcionada por el



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Servicio de Gestión Económica entre el número de horas en I+D de personal técnico e investigador proporcionada por el Servicio de Evaluación, Planificación y Calidad. Se utilizarán los datos del último ejercicio disponible.

De acuerdo con dichos criterios, el Anexo recoge el importe, en euros/hora, a aplicar sobre el coste hora de personal directo.

Anexo 1

COSTES INDICATIVOS DE PERSONAL EN PROYECTOS Y CONVENIOS. EJERCICIO 2015

TABLA 1. TARIFAS 2015 RECOMENDADAS PARA PERSONAL DE PLANTILLA¹

CATEGORIA PLANTILLA UPV	CATEGORÍA EN LA ACTIVIDAD	Horas/año facturables ²	Coste directo por hora ³	Coste indirecto por hora ⁴	Coste horario facturable
Catedrático/a de Universidad	Responsable	1.650	49,2	16,5	65,7
Titular de Universidad	Experto	1.650	35,1	16,5	51,6
Prof. Contratado Doctor		1.650	32,7	16,5	49,2
Ayudante Doctor	Técnico	1.650	24,9	16,5	41,4
Ayudante		1.650	20,2	16,5	36,7
Catedrático/a de Escuela Universitaria		1.650	34,4	16,5	50,9
Titular de Escuela Universitaria		1.650	28,4	16,5	44,9
Profesor Colaborador		1.650	29,7	16,5	46,2
PAS GRUPO A.1		1.760	28,4	0,0	28,4
PAS GRUPO A.2		1.760	21,7	0,0	21,7
PAS GRUPO C	Auxiliar	1.760	17,7	0,0	17,7
PAS GRUPO D		1.760	14,9	0,0	14,9

TABLA 2. TARIFAS 2015 RECOMENDADAS PARA PERSONAL EVENTUAL

CATEGORIA	Retribución anual bruta		Coste anual con S.S. (32,1%) e indemnización (3,04%).		Coste horario (incluido S.S. e indirectos)	
	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx
Doctor contratado	15.526,70	40.558,28	20.982,78	54.810,46	28,4	47,6
FPI Años 1 y 2	15.526,70	16.434,60	20.982,78	22.209,72	28,4	29,1
Titulado superior	15.526,70	32.218,06	20.982,78	43.539,49	28,4	41,2
Titulado medio	13.425,72	25.774,42	18.143,52	34.831,55	26,8	36,2
Auxiliar de laboratorio (FPII)	20.194,44	20.194,44	27.290,77	27.290,77	32	32

Horas/año: 1760 (40 horas /semana). Coste indirecto: 16,5€/hora. 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 2015 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

⁴ Basado en último cómputo disponible de coste indirecto en I+D (2013).