

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



**PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ**

**CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA DE PELÍCULAS
BIOPLÁSTICAS EXTRAÍDAS DE FUENTES NATURALES**

**Trabajo de investigación para obtener el grado académico de
BACHILLER EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN INGENIERÍA
MECÁNICA**

AUTOR:

Marco Antonio Tejada Cardeña

ASESOR:

Dr. Fernando Gilberto Torres García

Lima, Enero 2021

RESUMEN

Debido a la contaminación producida por el uso de plásticos convencionales, muchos polisacáridos son ahora objeto de estudio para el desarrollo de bioplásticos con diversas aplicaciones como, por ejemplo, en la industria biomédica, alimentaria, energética, entre otras. Las propiedades mecánicas, térmicas, morfológicas, estructurales y dieléctricas de un material, varían de acuerdo a la materia prima empleada. En este caso, las propiedades de un bioplástico elaborado a partir de un polisacárido van a variar de acuerdo al tipo de polisacárido y de acuerdo a la especie de la cual son extraídos. Por ello, es necesario realizar estudios que permitan caracterizar los polisacáridos extraídos de distintas fuentes naturales. En el presente estudio se extraerán tres tipos de polisacáridos (almidón, carragenina y ulvan) a partir de cinco fuentes naturales (*Solanum tuberosum* var. Negra, *Solanum tuberosum* var. Huamantanga, *Solanum tuberosum* var. Yungay, *Chondracanthus chamissoi*, *Ulva papenfussii* y *Ulva nematoide*) que se encuentran en el Perú. Se elaboraron bioplásticos a partir de dos de ellos (almidón y carragenina) y se caracterizaron dieléctricamente para estudiar su dinámica molecular ante una variación de temperatura y/o frecuencia, y con ello obtener información de su estructura interna. A partir de dichos resultados, se podría evaluar su uso como material para aplicaciones energéticas.

El objetivo principal de este trabajo de investigación es caracterizar dieléctricamente los distintos bioplásticos elaborados con almidón y carragenina, extraídos de fuentes naturales. Para ello se empleó la técnica de Espectroscopia Dieléctrica de Banda Ancha (BDS) que permitió evaluar la permitividad en función de la frecuencia, a temperatura ambiente. A partir de los resultados obtenidos, se concluyó que las propiedades dieléctricas sí varían de acuerdo a la fuente de origen y que esto se debe a las diferentes características estructurales que poseen.

Tabla de Contenidos

1. Introducción.....	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Descripción del problema	2
1.3. Propuesta Solución	3
1.4. Justificación	3
1.5. Alcances	4
2. Objetivos	5
2.1. Objetivo General	5
2.2. Objetivos Específicos.....	5
3. Revisión de Literatura	5
3.1. Espectroscopia Dieléctrica de Banda Ancha (BDS)	5
3.2. Parámetros dieléctricos.....	7
3.3. Procesos de polarización	12
3.4. Usos de la Espectroscopia Dieléctrica de Banda Ancha	14
4. Metodología.....	16
4.1. Descripción de especies	17
4.2. Extracción de polisacáridos	18
4.2.1. Extracción del almidón	18
4.2.2. Extracción de Ulvan	18
4.2.3. Extracción de la carragenina.....	21
4.3. Elaboración de la película bioplástica	21
4.3.1. Elaboración de película a partir del almidón.....	21
4.3.2. Elaboración de película a partir de la carragenina	23
4.4. Caracterización por Espectroscopia Dieléctrica de Banda Ancha	24
4.4.1. Preparación de las muestras.....	24
5. Resultados y Discusión.....	25
5.1. Porcentaje de las Ulvas secas y porcentaje de extracción del polisacárido ulvano	25
5.2. Espectro dieléctrico de los polisacáridos	27
5.2.1. Espectro dieléctrico de la carragenina.....	27
5.2.2. Espectro dieléctrico del almidón	28
6. Conclusiones	30

7. Recomendaciones..... 30
8. Bibliografía 31



Índice de Figuras

<i>Figura 1</i> Permitividad real e imaginaria en función de la frecuencia	6
<i>Figura 2</i> Permitividad real e imaginaria en función de la temperatura.....	7
<i>Figura 3</i> Aumento de las cargas en las placas de los capacitores al aumentar la permitividad: Capacitor vacío con carga almacenada hasta $q(a)$, capacitor con película dieléctrica con carga almacenada hasta $q+ q_m$ (b), y capacitor con película dieléctrica reforzada con partículas de alta permitividad con carga almacenada hasta $q+ q_m +q_p$ (c)	8
<i>Figura 4</i> Movimiento de los iones y electrones libres (izquierda) y orientación de los dipolos debido a la aplicación de un campo eléctrico externo	8
<i>Figura 5</i> Relación entre la permitividad real y la polarización en todo el rango de frecuencias	10
<i>Figura 6</i> Espectro dieléctrico isotérmico de un polímero	12
<i>Figura 7</i> Procesos de polarización que ocurren dentro de una muestra al variar la frecuencia del campo eléctrico externo: polarización electrónica (a), polarización iónica(b), polarización de dipolos (c), polarización de la relajación de la estructura del polímero(d), fluctuación de cargas móviles(electrolitos)(e), polarización interfacial(f), y polarización de electrodos(g)	14
<i>Figura 8.</i> <i>Ulva papenfussii</i> (izquierda), <i>Ulva nematoide</i> (derecha)	17
<i>Figura 9</i> Algas de la especie <i>Ulva papenfussii</i> lavadas (izquierda), pesaje de las algas húmedas (centro) y pesaje de algas secas (derecha)	18
<i>Figura 10</i> Algas de la especie <i>Ulva nematoide</i> lavadas (izquierda), pesaje de las algas húmedas (centro) y pesaje de algas secas (derecha).....	19
<i>Figura 11</i> Solución reducida de etanol que contiene a los poliscacáridos (a), refrigeración de la solución (b) y ulvan precipitado(c)	20
<i>Figura 12</i> Ulvan separado por centrifugación.....	20

<i>Figura 13</i> Ulvan extraído	20
<i>Figura 14</i> Esquema del método de extracción de la carragenina.....	21
<i>Figura 15</i> Mezcla de almidón con agua destilada.....	22
<i>Figura 16</i> Esquema desde el inicio de la gelatinización del almidón hasta aclaración de la solución.....	23
<i>Figura 17</i> Esquema desde la aclaración de la solución hasta el vertido de la solución final en la placa Petri.....	23
<i>Figura 18</i> Analizador Mecánico Dinámico (marca TA Instrument).....	24
<i>Figura 19</i> Variación de la permitividad real de las películas de carragenina con respecto a la frecuencia a 20°C.....	27
<i>Figura 20</i> Variación de la permitividad imaginaria de las películas de carragenina con respecto a la frecuencia a 20°C	27
<i>Figura 21</i> Variación de la permitividad real de las películas de almidón con respecto a la frecuencia a 20°C	28
<i>Figura 22</i> Variación de la permitividad imaginaria de las películas de almidón con respecto a la frecuencia a 20°C	29

Índice de Tablas

Tabla 1 Información de los polisacáridos extraídos de fuentes naturales en el territorio peruano	2
Tabla 2 Información de las especies usadas	17
Tabla 3 Información de los pesos del <i>Ulva Papenfussii</i>	25
Tabla 4 Información de los pesos del <i>Ulva Nematoides</i>	25



1. Introducción

1.1. Antecedentes

Los residuos de plásticos derivados del petróleo, ya sea en forma de micro plásticos (menor a 5mm) o macro plásticos (mayor a 5 mm), contaminan océanos, vertederos y otros ambientes de nuestro país y el planeta (Biermann et al., 2020; De la Torre et al., 2020). La preocupación por la contaminación que generan dichos plásticos ha generado el interés por el desarrollo de plásticos a partir de polímeros naturales, o también llamados bioplásticos. Estos tienen una amplia gama de aplicaciones que abarcan la industria del empaque, agricultura, biomedicina, energía (Brar et al., 2014; Yaradoddi et al., 2019), entre otras. La ventaja de los polímeros naturales frente a los plásticos convencionales se debe a ciertas características propias del material como su biodegradabilidad, biocompatibilidad y no toxicidad (Abdul Khalil et al., 2017). Los polímeros naturales se pueden extraer de algas, bacterias, plantas, animales y otras fuentes naturales (Carsi et al., 2019; Gonzales et al., 2020; Sanchis, Carsí, Gómez, et al., 2017; F. G. Torres et al., 2011). Un tipo de polímero natural es el polisacárido, que se compone de la repetición de monosacáridos unidos por enlaces covalentes o también llamados enlaces glucosídicos (Brar et al., 2014). En base a la revisión de literatura realizada, se elaboró la Tabla 1 que consolida la información disponible acerca de los polisacáridos recolectada en el territorio peruano empleados para elaborar películas bioplásticas, indicando la fuente natural y su respectiva composición.

La metodología empleada para la extracción de un polisacárido, la formación de bioplásticos, sus propiedades y sus aplicaciones potenciales, van a depender de la estructura molecular del polisacárido empleado. Las características estructurales de un material, así como su dinámica molecular, pueden ser estudiadas empleando la técnica de Espectroscopia Dieléctrica de Banda Ancha (BDS).

Tabla 1

Información de los polisacáridos extraídos de fuentes naturales en el territorio peruano

Fuente Natural	Nombre común de la especie	Polisacárido	Composición del polisacárido	Referencia
Tubérculo	Papa Yungay Papa Peruanita Papa Dulce Papa Huamantanga Yuca	Almidón	Amilosa lineal y amilopectina ramificada que están compuestas de Glucosa	(F. G. Torres et al., 2011)
Alga marina roja	Yuyo	Carragenina kappa/iota	Galactanos lineales sulfatados que están compuestos de Galactosa	(Rodriguez et al., 2016)
Cianobacteria	Cushuro	Exopolisacárido del Nostoc Commune	Heteropolisacáridos compuestos principalmente de glucosa, galactosa, xilosa y manosa	(Gonzales et al., 2020)

1.2. Descripción del problema

La contaminación ambiental producida por el uso de plásticos convencionales se debe a que estos no son biodegradables y contienen insumos que son tóxicos para los seres vivos. Estudios demuestran que estos pueden ser reemplazados por los bioplásticos, sin embargo, uno de los impedimentos que han encontrado es el alto costo de producción. Para contrarrestar ello, se ha estudiado también el uso de polisacáridos extraídos de fuentes naturales que sean abundantes, que tengan poco o nulo valor comercial, y que tengan un bajo costo de obtención. El estudio de estos polisacáridos comprende la caracterización de su estructura interna, con el fin de obtener información acerca de cómo

se componen sus moléculas. La revisión de literatura permitió identificar que aún existen muchos polisacáridos de fuentes naturales propias del territorio peruano que no han sido estudiados, como el caso del ulvan que se encuentra presente en las algas verdes. También se identificó una falta de información acerca de las estructuras internas y la dinámica molecular de ciertos polisacáridos, como el caso del almidón que se encuentra en distintas variedades de papas del Perú.

1.3. Propuesta Solución

Se propone realizar la extracción de los polisacáridos carragenina, almidón y ulvan a partir de algas rojas, tubérculos, y algas verdes, respectivamente, para realizar una comparación del método de extracción. Se elaborarán películas bioplásticas de carragenina y de distintas variedades de almidón con el fin de caracterizarlas mediante la técnica de espectroscopia dieléctrica de banda ancha (BDS). Esto nos proporcionará información de su dinámica molecular al observar los movimientos moleculares al variar la frecuencia del campo eléctrico externo al cual se somete la muestra, lo cual nos permitirá conocer cómo están hechas dichas moléculas y los usos potenciales que puedan tener.

1.4. Justificación

Existe una tendencia creciente en distintas industrias como la agrícola, alimentaria, médica, energética, entre otras, que busca reemplazar los plásticos convencionales por bioplásticos. Una de las industrias con gran desarrollo en el mercado es la energética, la cual genera una alta producción de componentes eléctricos desechables no biodegradables que generan contaminación ambiental. Los bioplásticos pueden estar elaborados a partir de distintos biopolisacáridos extraídos de fuentes naturales. La preferencia por estos se debe a las características inherentes superiores de los biopolisacáridos como, por ejemplo, su biocompatibilidad, biodegradabilidad y no

toxicidad. A esto se agrega su bajo costo de obtención, abundancia en la naturaleza y la alta variedad de fuentes naturales.

En el país existe una gran biodiversidad que nos provee de distintas fuentes naturales para extraer polisacáridos como, por ejemplo, tubérculos, frutos, algas, bacterias, entre otros. Sin embargo, estas no han sido estudiadas en su totalidad. La revisión de literatura ha permitido identificar una falta de información acerca de la extracción de ciertos polisacáridos y la formación de bioplásticos a partir de ellos, así como de la evaluación de su comportamiento dieléctrico.

Con el presente trabajo de investigación se busca elaborar bioplásticos a partir de los polisacáridos estudiados y caracterizarlos dieléctricamente para estudiar su dinámica molecular y así conocer las estructuras que los caracterizan. Con esta información se podrá evaluar el uso potencial de estas fuentes naturales de polisacáridos, y sus derivados, como insumos para la industria energética, incentivando así el reemplazo de los plásticos convencionales y generando un incremento de su valor agregado.

1.5. Alcances

El presente trabajo de investigación abarca el proceso de extracción de los polisacáridos almidón, carragenina y ulvan, a partir de fuentes naturales, y la elaboración de bioplásticos a partir de la carragenina y distintas variedades de almidón. Adicionalmente, se realizarán ensayos de espectroscopia dieléctrica de banda ancha para estudiar la dinámica molecular de los bioplásticos elaborados. Con los resultados obtenidos se podrá conocer las distintas características estructurales de las películas bioplásticas estudiadas.

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Caracterizar mediante la técnica de Espectroscopia Dieléctrica de Banda Ancha las películas bioplásticas elaboradas a partir del almidón y carragenina.

2.2. Objetivos Específicos

- Extraer los polisacáridos almidón, carragenina y ulvan, presentes en distintas fuentes de origen natural.
- Elaborar bioplásticos a partir de los polisacáridos almidón y carragenina.
- Evaluar la dinámica molecular en los bioplásticos elaborados mediante la técnica de Espectroscopia Dieléctrica de Banda Ancha.

3. Revisión de Literatura

3.1. Espectroscopia Dieléctrica de Banda Ancha (BDS)

La Espectroscopia Dieléctrica de Banda Ancha (BDS) es una técnica que consiste en la aplicación de un campo eléctrico oscilatorio a muestras de un polímero amorfo, semicristalino o material compuesto que es objeto de investigación para obtener información del comportamiento eléctrico y la dinámica molecular a partir de la variación de la permitividad dieléctrica ϵ^* , la conductividad eléctrica σ^* y otros parámetros dieléctricos con respecto a la frecuencia y temperatura que se visualizan en los espectros dieléctricos (Carsí et al., 2019; Channal & Jog, 2012; Gonzales et al., 2020; Kremer & Schönhals, 2003). El espectro dieléctrico isotérmico presenta los parámetros en función de la frecuencia a una temperatura constante como se muestra en la Figura 1. En dicho gráfico se puede visualizar fácilmente los procesos de polarización que ocurren en el material y se puede determinar las propiedades dieléctricas del polímero a una temperatura determinada. Mientras que en el espectro isócrono que está en función de la

temperatura a una frecuencia constante, se visualiza de manera más directa las temperaturas en el que ocurren las transiciones de fase como se muestra en la Figura 2. Además se puede comparar con los resultados de otras técnicas como la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)(Vassilikou-Dova & M., 2009).

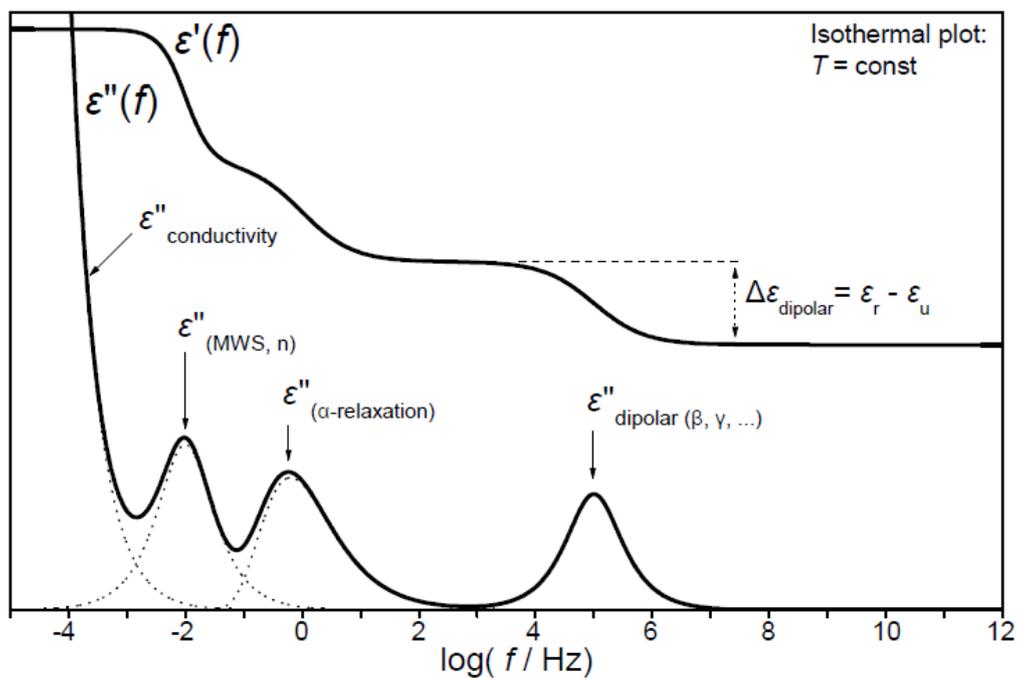


Figura 1 Permitividad real e imaginaria en función de la frecuencia

Tomado de "Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications", por Vassilikou-Dova & M., 2009

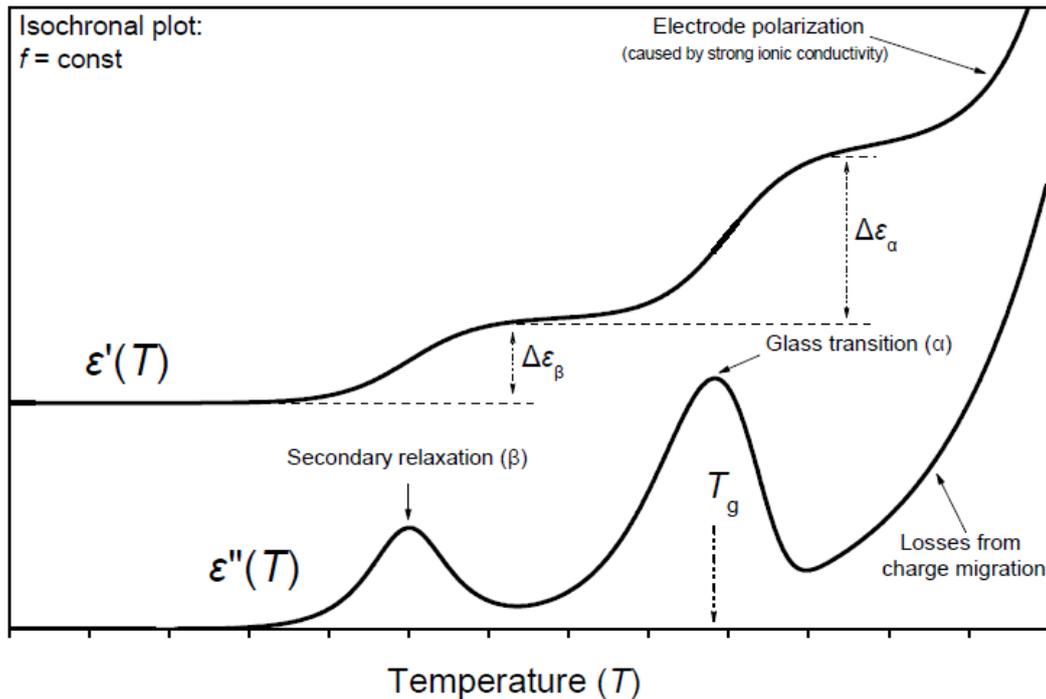


Figura 2 Permitividad real e imaginaria en función de la temperatura

Tomado de “*Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*”, por Vassilikou-Dova & M., 2009

3.2. Parámetros dieléctricos

La permitividad o función dieléctrica compleja ε^* se obtiene de la siguiente forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon^* \quad (1)$$

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{C}{C_0} \quad (2)$$

ε^* es la permitividad dieléctrica compleja de un medio, ε_0 es la permitividad dieléctrica del vacío, cuyo valor es $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \frac{F}{m}$ (Drozdov & Christiansen, 2020). C es la capacitancia cuando el material dieléctrico ocupa completamente el espacio entre los capacitores y C_0 es la capacitancia en vacío (Bras et al., 2015). Mientras mayor sea la

permitividad ϵ^* , mayor será la cantidad de energía almacenada de los capacitores como se visualiza en la Figura 3.

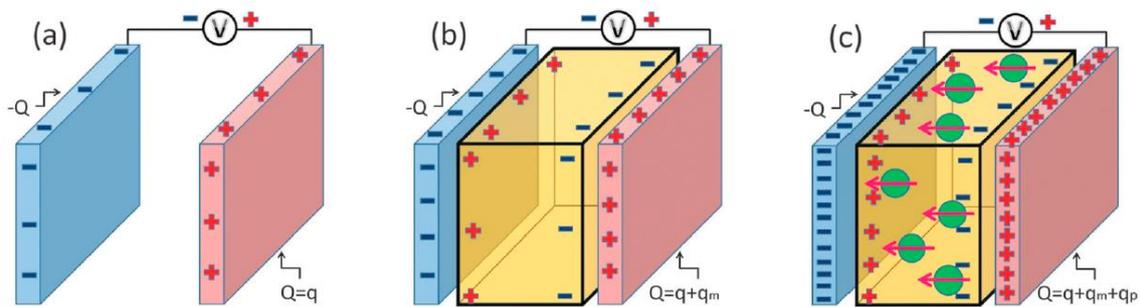


Figura 3 Aumento de las cargas en las placas de los capacitores al aumentar la permitividad: Capacitor vacío con carga almacenada hasta q (a), capacitor con película dieléctrica con carga almacenada hasta $q+ q_m$ (b), y capacitor con película dieléctrica reforzada con partículas de alta permitividad con carga almacenada hasta $q+ q_m +q_p$ (c)

Tomado de “High-k Gate Dielectrics for Emerging Flexible and Stretchable Electronics”, por (Huang et al., 2019)

Los polímeros están compuestos de moléculas y cargas libres (electrones o iones) como se muestra en la Figura 4.

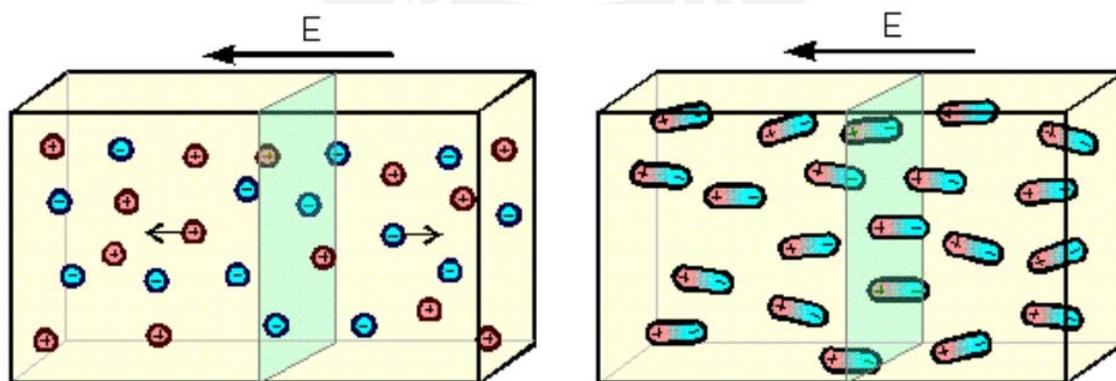


Figura 4 Movimiento de los iones y electrones libres (izquierda) y orientación de los dipolos debido a la aplicación de un campo eléctrico externo

Tomado de “Dielectric Spectroscopy and Impedance Spectroscopy of Materials”, por NOVOCONTROL TECHNOLOGIES, 2020

La polarización P de un material o sistema puede ser expresado como:

$$P = \frac{1}{V} \sum \mu_i + P_{\infty} \quad (3)$$

μ_i es el momento dipolo permanente de las moléculas o grupos químicos a lo largo de la cadena polimérica que depende de la estructura estereoquímica y de la temperatura; y V es el volumen del sólido (Vassilikou-Dova & M., 2009). La orientación de los momentos dipolos por el campo eléctrico genera el principal aumento de la polarización del material. Por otro lado, la polarización inducida (P_{∞}) cubre las contribuciones de la polarización electrónica e iónica que ocurre a altas frecuencias (Kremer & Schönhals, 2003).

Además, la polarización es equivalente a la diferencia del desplazamiento dieléctrico de las cargas opuestas dentro del material D y el desplazamiento dieléctrico generado en el vacío D_0 . El desplazamiento dieléctrico se expresa como

$$D = \varepsilon^* \varepsilon_0 E \quad (4)$$

Por lo tanto, la permitividad está relacionado con la polarización y se puede visualizar en la siguiente expresión:

$$P = D - D_0 = (\varepsilon^* - 1) \varepsilon_0 E \quad (5)$$

ε^* , también conocido como permitividad dieléctrica relativa, depende de la frecuencia f del campo eléctrico periódico externo $E(t)$ (Kremer & Schönhals, 2003, p. 2), y se expresa como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(w) - i\varepsilon''(w) \quad (6)$$

$\varepsilon'(w)$ es la parte real de la permitividad compleja o permitividad relativa real y $\varepsilon''(w)$ es la parte imaginaria o la pérdida dieléctrica (Drozdov & Christiansen, 2020; Kremer & Schönhals, 2003; Pal & Ghosh, 2020).

La permitividad real $\varepsilon'(w)$, conocido también como constante dieléctrica, es proporcional a la energía almacenada en el material por período. La permitividad dieléctrica de alta frecuencia ε_∞ está relacionado con la polarización inducida mientras que la permitividad dieléctrica estática ε_s está relacionado con la orientación de los dipolos moleculares. A mayor cantidad de dipolos presentes en el material mayor será la permitividad a una determinada temperatura o frecuencia. La figura 5 muestra el incremento de la permitividad real causado por la polarización inducida y la orientación dipolar.

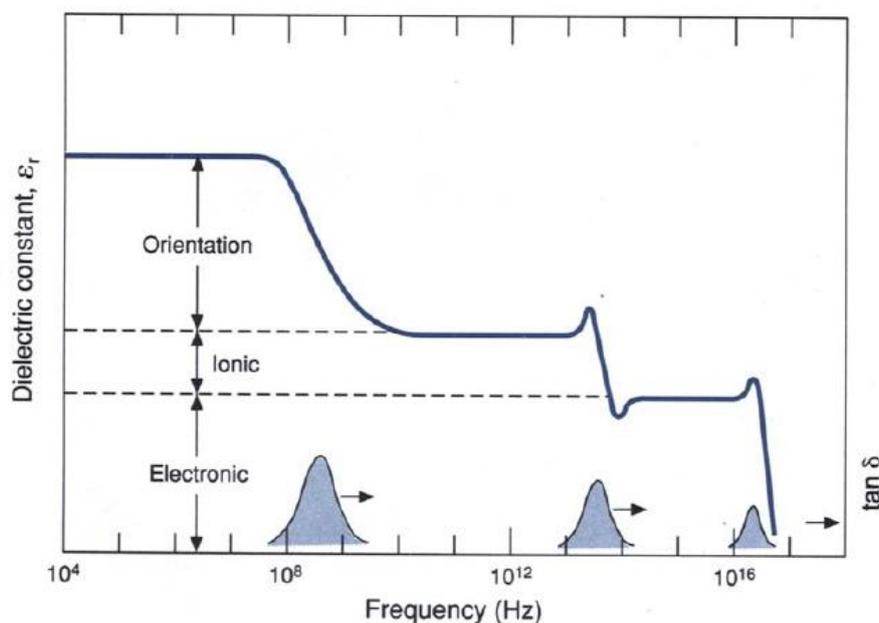


Figura 5 Relación entre la permitividad real y la polarización en todo el rango de frecuencias

Tomado de "Engineering Materials Science", por Ohring, 1995

Por otro lado, la permitividad imaginaria ε'' es proporcional a la energía que es disipada por período. Este parámetro se relaciona con la conductividad eléctrica σ^* y se demuestra con la siguiente expresión:

$$\sigma^* = \varepsilon''(\omega)\omega\varepsilon_0 + i\omega\varepsilon_0\varepsilon'(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega). \quad (7)$$

La parte de real de la conductividad $\sigma'(\omega)$ es un indicador de las fluctuaciones o movimiento de los iones o electrones. En el caso que ocurra un proceso de conducción continua, cuando la parte real $\sigma'(\omega)$ es constante, la permitividad imaginaria aumentará linealmente al disminuir la frecuencia, y la permitividad imaginaria se puede expresar como

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega}. \quad (8)$$

La pérdida tangencial ($\tan\delta$) es la razón entre la permitividad imaginaria y la permitividad real, es decir, indica la pérdida de la energía eléctrica con respecto a la energía almacenada por periodo. A medida que se reduce el ángulo, el capacitor disipará la energía de la corriente alterna como calor Joule (Ohring, 1995). Este parámetro es obtenido mediante la siguiente expresión:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (9)$$

La Figura 6 muestra como varía la permitividad real ε' y la pérdida tangencial $\tan\delta$ con respecto a la frecuencia del campo eléctrico externo f . Se puede visualizar los rangos de frecuencia en el que ocurre procesos de polarización en la materia por un campo eléctrico: polarización de los electrodos, polarización interfacial, polarización causada por la relajación de la estructura del polímero, y la polarización iónica y electrónica.

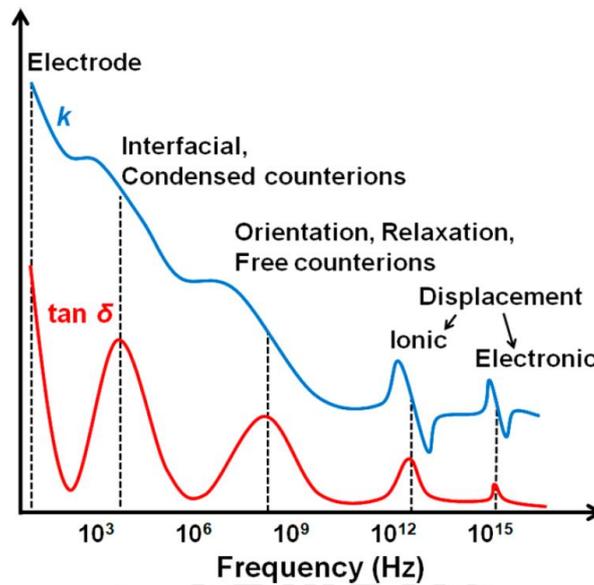


Figura 6 Espectro dieléctrico isotérmico de un polímero

Tomado de “High- k Gate Dielectrics for Emerging Flexible and Stretchable Electronics”, por Wang et al., 2018

3.3. Procesos de polarización

La Figura 7 muestra las imágenes representativas de los procesos de polarización que ocurren dentro de la muestra al variar la frecuencia del campo eléctrico externo.

Se comentará a continuación de los procesos de polarización que suceden a medida que se reduce la frecuencia.

La relajación dieléctrica es el retraso de los dipolos y las cargas móviles en alcanzar la posición de equilibrio después de la perturbación del campo eléctrico. El retraso es generado por la oposición de la reorientación de los dipolos y desplazamiento de cargas.

La relajación de los dipolos y la conductividad eléctrica son representados normalmente en términos de ϵ^* y σ^* respectivamente. Los polímeros amorfos se caracterizan por experimentar el proceso de relajación estructural principal α y el proceso de relajación secundaria β . La relajación α también conocida como el proceso dinámico de transición

vítrea consiste en el movimiento cooperativo de los segmentos a lo largo de la cadena del polímero principal y el ambiente que lo rodea. Esta relajación ocurre a menores frecuencias o a mayores temperaturas que el proceso de relajación β . La relajación β está relacionado con los movimientos de partes localizadas de la cadena principal u oscilaciones en la rotación de los grupos laterales (Vassilikou-Dova & M., 2009). Así como la relajación β , puede que se presenten otras relajaciones secundarias como γ y δ a menores temperaturas. Con respecto a los polisacáridos, Einfeldt et al. (2003) indica que la relajación β está relacionada con el movimiento local del polisacárido, y la relajación γ con el movimiento de los grupos laterales.

A bajas frecuencias ocurre el fenómeno de la polarización de electrodos. Este proceso de polarización ocurre a bajas frecuencias y dificulta la interpretación del espectro dieléctrico del material. Las cargas libres se mueven hacia la interfaz electrodo-muestra hasta ser bloqueadas y se forma una doble capa eléctrica en cada interfaz, y causa el incremento en la polarización. Este incremento de la polarización se refleja en el incremento de la permitividad real.

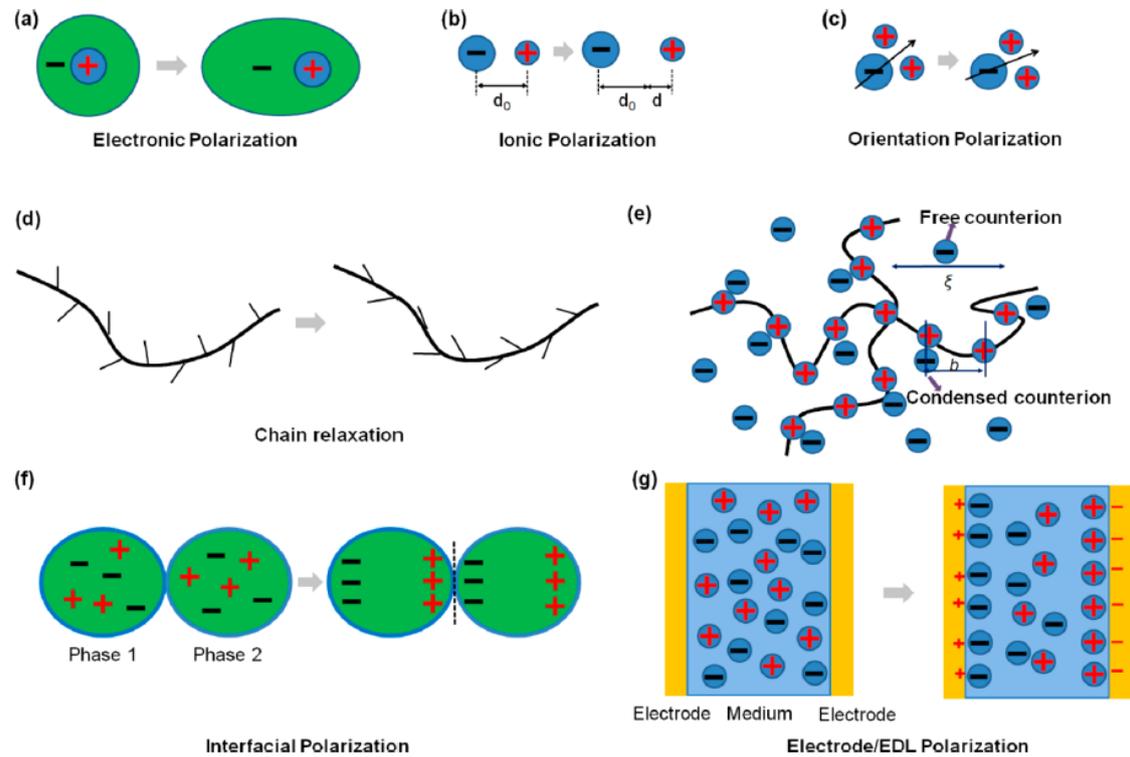


Figura 7 Procesos de polarización que ocurren dentro de una muestra al variar la frecuencia del campo eléctrico externo: polarización electrónica (a), polarización iónica(b), polarización de dipolos (c), polarización de la relajación de la estructura del polímero(d), fluctuación de cargas móviles(electrolitos)(e), polarización interfacial(f), y polarización de electrodos(g)

Tomado de “High-k Gate Dielectrics for Emerging Flexible and Stretchable Electronics”, por Wang et al., 2018

3.4. Usos de la Espectroscopia Dieléctrica de Banda Ancha

El uso de la espectroscopia dieléctrica es de gran utilidad para la caracterización térmica y estructural de nuevos materiales desarrollados a partir de los polisacáridos. Gonzales et al. (2020) identificaron los procesos de relajación α y β de los exopolisacáridos del Nostoc Commune e indicaron que la temperatura de transición de dicho polímero es de 265.28 K.

Las películas elaboradas de polisacáridos puros presentan baja constante dieléctrica, baja conductividad iónica y bajas propiedades mecánicas como la fragilidad (Bin-Dahman et al., 2018; Gonzales et al., 2020; Seoudi & Nada, 2007). Estas limitaciones no los hace buenos candidatos para ser usados en diversas aplicaciones como elementos o partes de dispositivos electrónicos flexibles, y de dispositivos de almacenamiento y conversión de energía. Por esa razón, se han realizado esfuerzos como la adición de nanopartículas en la matriz polimérica para el desarrollo de nanocompuestos, y también la aplicación de tratamientos químicos a la matriz con la adición de sales para el desarrollo de electrolitos sólidos que se han registrado en la literatura (Abdul Khalil et al., 2019; Mollik et al., 2020; Fernando G. Torres et al., 2018; Fernando G. Torres & De La Torre, 2021; Fernando G Torres et al., 2020).

Los nanocompuestos presentan mejores propiedades mecánicas o dieléctricas a comparación de la matriz debido a que las interfases matriz-partícula alteran la estructura del polímero de la matriz (Chanmal & Jog, 2012; Winey & Vaia, 2007). Es por eso que se usa la técnica para estudiar el efecto de la partícula en la dinámica molecular del polímero en las interfases (Vassilikou-Dova & M., 2009). Por ejemplo, Sanchis et al. (2017) concluyeron que se redujo el movimiento molecular del polímero cerca a las superficies de las arcillas dispersadas en la matriz de carragenina, es decir, aumentó el grado de heterogeneidad y el sistema se volvió más frágil. Además, indicaron que se incrementó la temperatura de transición aumentó de 205.4 K a 227.6 K al adicionar 15% en peso de la arcilla.

Con respecto a la mejora de las propiedades dieléctricas, existen 2 métodos para conseguir un buen material de alta constante dieléctrica: la adición de una nanopartícula con una alta constante dieléctrica en la matriz y la adición de un nanopartícula de carácter conductor en la matriz en una cantidad menor que el valor del límite de

percolación(Huang et al., 2019; Lean & Chu, 2015; Mollik et al., 2020). Una característica adicional que se requiere para materiales de alta constante dieléctrica es la baja pérdida tangencial(Huang et al., 2019; Romasanta et al., 2011). Por esa razón, se monitorean ambos parámetros de los resultados del ensayo dieléctrico. Mollik et al.(2020) reportaron que aumentaron la constante dieléctrica de 195 hasta 4000 y 60000 con 0.5% y 1% en peso respectivamente. Además, se aumentó la conductividad eléctrica real σ' lo que lo hace propicio para un mayor intercambio de cargas libres.

En el caso de los electrolitos sólidos, los espectros dieléctricos son útiles para visualizar la modificación de la conductividad y de la transición vítrea de un material al adicionarle sales o someterlo a tratamientos químicos. Torres et al.(2018) consiguieron reducir la temperatura de transición vítrea de las películas de carragenina hasta 214.77 K mediante la carboximetilación y la adición de yoduro de amonio de 35% en peso. Además, consiguieron una alta constante dieléctrica, una alta conductividad y baja pérdida tangencial lo que lo hace un buen candidato para ser un electrolito polimérico.

4. Metodología

El plan experimental que se siguió en el presente trabajo de investigación está estructurado de la siguiente manera:

- i. Descripción de especies
- ii. Extracción de polisacáridos
- iii. Elaboración de la película bioplástica
- iv. Caracterización de la película bioplástica
 - a. Caracterizar las muestras mediante la técnica de Espectroscopia Dieléctrica de Banda Ancha (BDS).

4.1. Descripción de especies

Las especies recolectadas que se usaron para la extracción de los polisacáridos fueron identificadas. El nombre científico cada especie, su nombre común y el polisacárido que es extraído aparecen en la Tabla 2. La Figura 8 muestra las imágenes de las especies de las algas verdes.

Tabla 2

Información de las especies usadas

Fuente	Especie / variedad	Nombre común	Polisacárido
Macroalga verde	<i>Ulva papenfussii</i>	Lechuga de mar	Ulvan
	<i>Ulva nematoide</i>		
Macroalga roja	<i>Chondracanthus chamissoi</i>	Yuyo	Carragenina
Tubérculo	<i>Solanum tuberosum</i> ssp. Andigena var Yungay	Papa Yungay	Almidón
	<i>Solanum tuberosum</i> ssp. Andigena var Negra	Papa Negra	
	<i>Solanum tuberosum</i> ssp. Andigena var Huamantanga	Papa Huamantanga	



Figura 8. *Ulva papenfussii* (izquierda), *Ulva nematoide* (derecha)

4.2. Extracción de polisacáridos

4.2.1. Extracción del almidón

Se extrajo el almidón de la papa negra, papa Huamantanga y papa Yungay realizando el proceso descrito por Torres et al.(2011). Los tallos de los tubérculos fueron lavados con agua del caño y enjuagados con agua destilada antes de cortarlos. Una vez cortado el tallo, las muestras picadas se homogenizaron en una trituradora, se tamizaron y decantado usando agua destilada. Después de 4 horas, el sobrenadante se desechó y los precipitados se redisolviéron de nuevo. Los precipitados blancos fueron desengrasados por resuspensión en mezcla de agua y metanol con proporción de 1:1 (v/v) y decantado de nuevo durante 1 h. El almidón restante obtenido fue secado a 60°C por 24 horas.

4.2.2. Extracción de Ulvan

Primero, las algas se lavaron con agua de caño y agua destilada para retirar impurezas. Fueron colocadas en bandejas para registrar el peso de las algas húmedas y luego secadas en una estufa a 40°C para registrar el peso de las algas secas. Las Figuras 10 y 11 muestran las algas verdes lavadas y pesadas en húmedo y en seco.



Figura 9 Algas de la especie *Ulva papenfussii* lavadas (izquierda), pesaje de las algas húmedas (centro) y pesaje de algas secas (derecha)



Figura 10 Algas de la especie *Ulva nematoide* lavadas (izquierda), pesaje de las algas húmedas (centro) y pesaje de algas secas (derecha)

Se realizó la extracción del ulvan a partir de las especies *Ulva papenfussi* y *Ulva nematoide* mediante un tratamiento básico descrito a continuación. Se agregaron 20 g de alga seca en 400 mL de etanol. Mediante un agitador magnético se lavaron las algas durante 1 día. Luego, se recuperaron las algas mediante filtración y fueron secadas por 6 horas en la estufa. Las algas se agregan a una solución de Hidróxido de Sodio con 0.1 de molaridad y se agita durante 6 horas a 80°C. Mediante la filtración se separa las algas de la solución que contiene los polisacáridos extraídos y son desechadas. Se redujo la solución de 600 mL hasta 200 o 300 mL aproximadamente a 60°C. Se enfría la solución mediante baño maría y se agregan 700mL de etanol para la precipitación del polisacárido. Luego, se deja la solución en el refrigerador durante 1 día. Se retira el sobrenadante y se extrae el ulvan acumulado. El polisacárido precipitado residual se extrae mediante centrifugación como se muestra en la Figura 12. Finalmente, se seca el ulvan extraído en la estufa por 1 día. La Figura 11 muestra imágenes desde la solución reducida hasta la precipitación del ulvan. La Figura 13 muestra el polisacárido ulvan en una placa Petri.

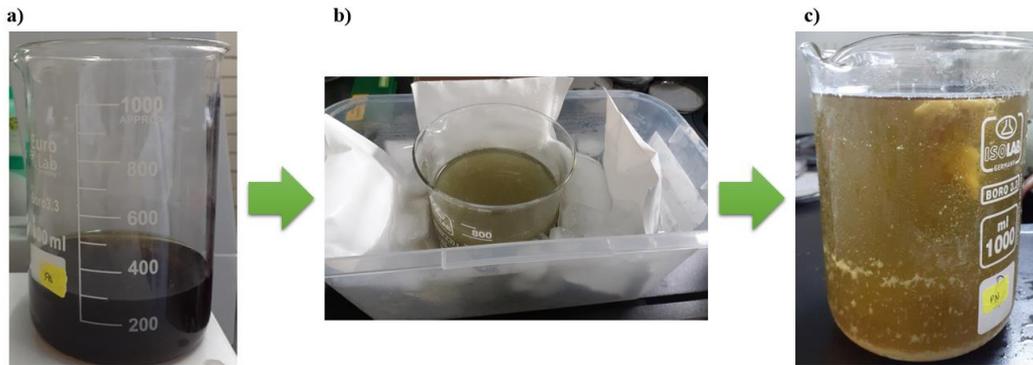


Figura 11 Solución reducida de etanol que contiene a los poliscacáridos (a), refrigeración de la solución (b) y ulvan precipitado(c)



Figura 12 Ulvan separado por centrifugación



Figura 13 Ulvan extraído

4.2.3. Extracción de la carragenina

Para extraer la carragenina se sigue el método de extracción descrito por Tuvikene et. al.(2006). Se prepara una solución básica de hidróxido de sodio de 0.1M y se añaden 10 g de algas secas en la solución preparada. La solución se somete al proceso de reflujo por 4 horas a 90°C usando un agitador magnético. Consecutivamente, se precipita la carragenina de la solución con 2-propanol en una proporción volumétrica de 1:1. Se deja secar la carragenina en el horno a 40°C por 24 horas. Se lava de nuevo la carragenina para remover impurezas, sales o pigmentos con 2-propanol. Se elaboró la Figura 14 para representar el proceso descrito anteriormente.

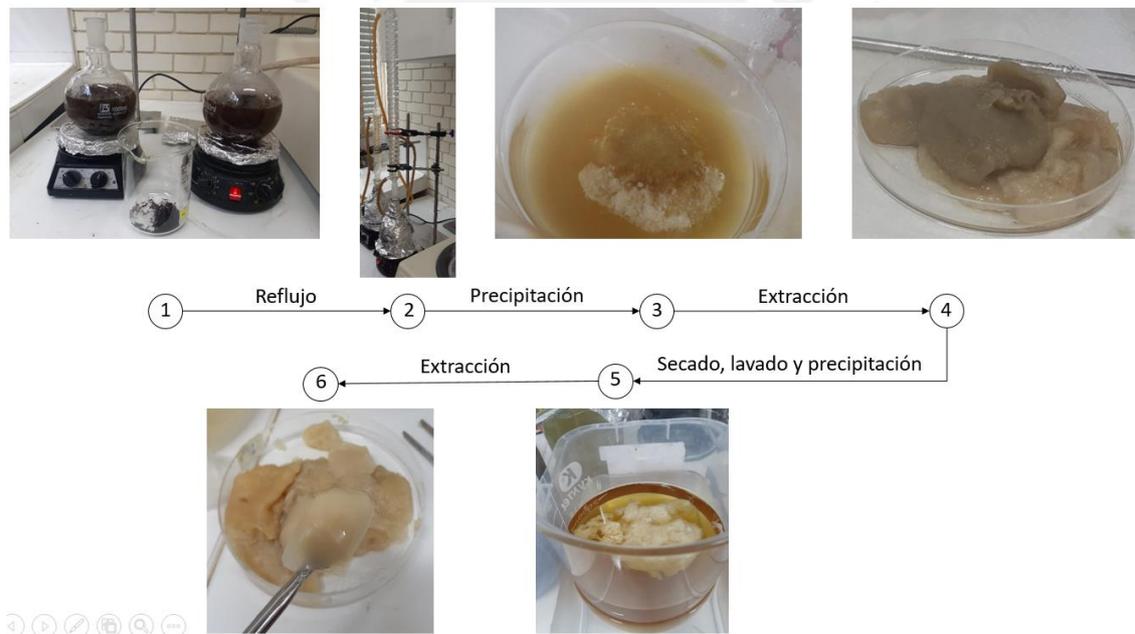


Figura 14 Esquema del método de extracción de la carragenina

4.3. Elaboración de la película bioplástica

4.3.1. Elaboración de película a partir del almidón

Se prepara una solución de Hidróxido de Sodio (NaOH) y otra solución de ácido clorhídrico (HCl), ambas de normalidad 0.1. Se mide 200 mL de agua destilada y se vierte

en un vaso. Se añade 5% p/p de almidón y para hallar la cantidad de gramos del almidón se realiza el siguiente cálculo:

$$\frac{m_{\text{almidón}}}{m_{\text{solución}}} \times (V_{\text{solución}} \times \rho_{\text{agua}}) = \frac{5}{100} \times 200 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ mL}} = 10 \text{ g}$$

El vaso se coloca en el agitador y se le agrega los 10 gramos como se muestra en la Figura 15. Para conseguir la gelatinización del almidón, se añade el HCl diluido (0.1 N) hasta conseguir una solución con pH2. Se le agregó una cantidad de 4 gramos de glicerol y se homogeniza a 95 °C durante 15 minutos aproximadamente o el tiempo necesario para que se aclare la solución, tal y como se visualiza en la Figura 16. Para detener la hidrólisis se adiciona el NaOH diluido (0.1N) hasta que el pH llegue igual a 10. Luego, se vierte 25 gramos de la solución en cada placa Petri. Posteriormente, las placas son colocadas en un horno para que se sequen.



Figura 15 Mezcla de almidón con agua destilada

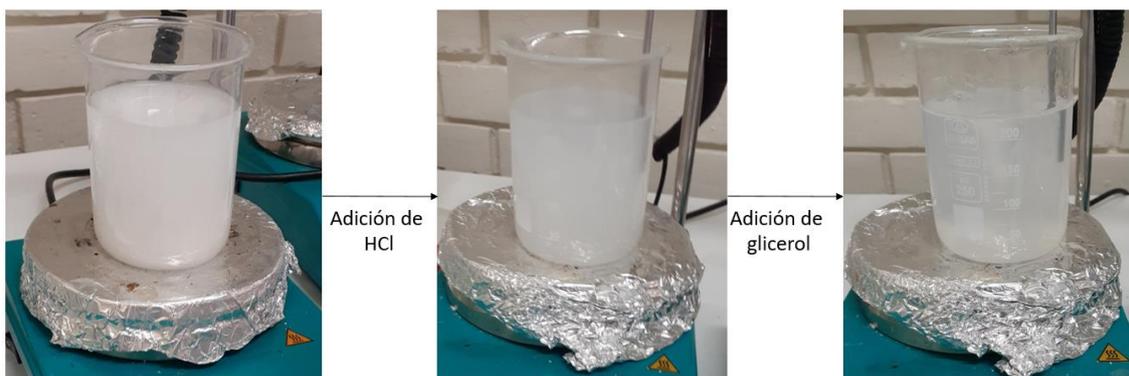


Figura 16 Esquema desde el inicio de la gelatinización del almidón hasta aclaración de la solución

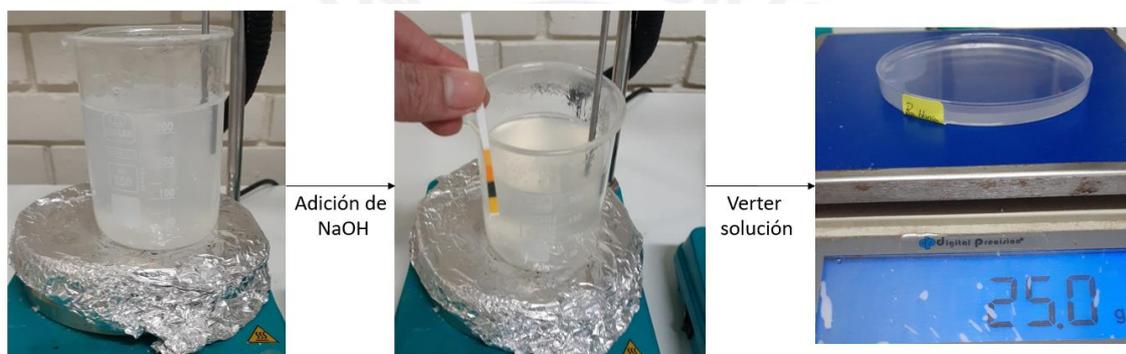


Figura 17 Esquema desde la aclaración de la solución hasta el vertido de la solución final en la placa Petri

4.3.2. Elaboración de película a partir de la carragenina

Se añade 1 g de polvo de carragenina y 0.3 g de glicerol en 100 ml de agua destilada a 90°C bajo agitación magnética por 1 hora. Se enfría la solución para que desaparezcan las burbujas causadas por la agitación. Se vierte la solución en placas Petri. Finalmente, se secan a 40°C por 24 horas.

4.4. Caracterización por Espectroscopia Dieléctrica de Banda Ancha

Se utiliza un equipo Analizador Dinámico Mecánico (marca TA Instrument) para poder obtener el espectro dieléctrico del material compuesto, aplicando un rango de frecuencia desde 10^2 hasta 10^6 Hz a una temperatura de 20°C .

4.4.1. Preparación de las muestras

Las películas moldeadas en forma de disco son cortados y medidos con un micrómetro para saber el espesor de la película que debe ser de aproximadamente de 0.12 mm con un diámetro de 10 mm. Las muestras son secadas a 40°C en un horno a vacío hasta que se llegue al peso constante para que no haya un incremento en la conductividad por la presencia de agua. Las muestras son montadas en la celda dieléctrica entre 2 electrodos paralelos bañados en oro.

Se realiza la medida isotérmica a la muestra de BDS en una atmósfera inerte de nitrógeno (N_2) para evitar una absorción de humedad.



Figura 18 Analizador Mecánico Dinámico (marca TA Instrument)

5. Resultados y Discusión

5.1. Porcentaje de las ulvas secas y porcentaje de extracción del polisacárido ulvano

Se obtiene el porcentaje de alga seca de cada especie por cada bandeja mediante la siguiente fórmula:

$$\%alga\ seca = \frac{Walga\ húmeda - Walga\ seca}{Walga\ húmeda} \times 100\%$$

Tabla 3

Información de los pesos del *Ulva papenfussii*

Bandeja	Peso bandeja(g)	Peso total(g)	Peso alga (g)	Condición	Porcentaje de alga seca
1	558.1	-	60.7	Húmeda	
		565	6.9	Seca	11.37%
2	522	-	69	Húmeda	
		530.5	8.5	Seca	12.32%
3	525.2	-	69	Húmeda	
		533.6	8.4	Seca	12.17%

El porcentaje de la *Ulva papenfussii* seca se obtiene del promedio de los porcentajes obtenidos de cada bandeja y toma el valor de 11.95%.

Tabla 4

Información de los pesos del *Ulva nematoide*

Bandeja	Peso bandeja(g)	Peso total(g)	Peso alga (g)	Condición	Porcentaje de alga seca
1	557.6	-	70.3	Húmeda	
		565.8	8.2	Seca	11.66%
2	521.7	-	80	Húmeda	
		527.5	5.8	Seca	7.25%
3	525.1	-	91.3	Húmeda	
		531.6	6.5	Seca	7.12%

El porcentaje de la *Ulva nematoide* seca se obtiene del promedio de los porcentajes obtenidos de cada bandeja y toma el valor de 8.68%.

Se logró conseguir 1 gramo de ulvan de los 20 gramos de *Ulvan papenfussii* secos. El porcentaje de extracción del polisacárido se obtiene de la siguiente fórmula:

$$\%extracción = \frac{\text{peso de Ulvan}}{\text{peso de Ulva seco}} = \frac{1}{20} \times 100\% = 5\%$$

El porcentaje de extracción del ulvan es de 5% por medio del tratamiento básico anteriormente descrito.

Si se compara con otro polisacárido, Rodríguez et al.(2016) indicó que el porcentaje de extracción de la carragenina es de 19.1%.

El porcentaje de extracción global, es decir, el porcentaje del peso del ulvan con respecto al peso del alga húmeda de la *Ulva papenfussii* es aproximadamente 0.6%. Por lo tanto, con 100 gramos de alga húmeda se obtendría 0.6 gramos de ulvan.

5.2. Espectro dieléctrico de los polisacáridos

5.2.1. Espectro dieléctrico de la carragenina

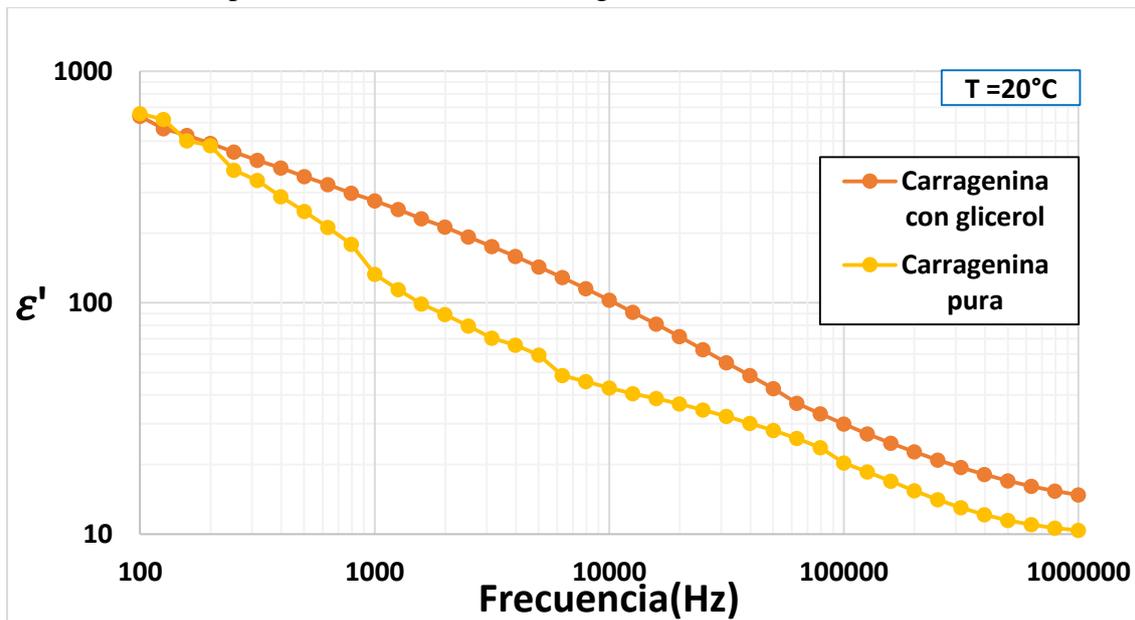


Figura 19 Variación de la permitividad real de las películas de carragenina con respecto a la frecuencia a 20°C

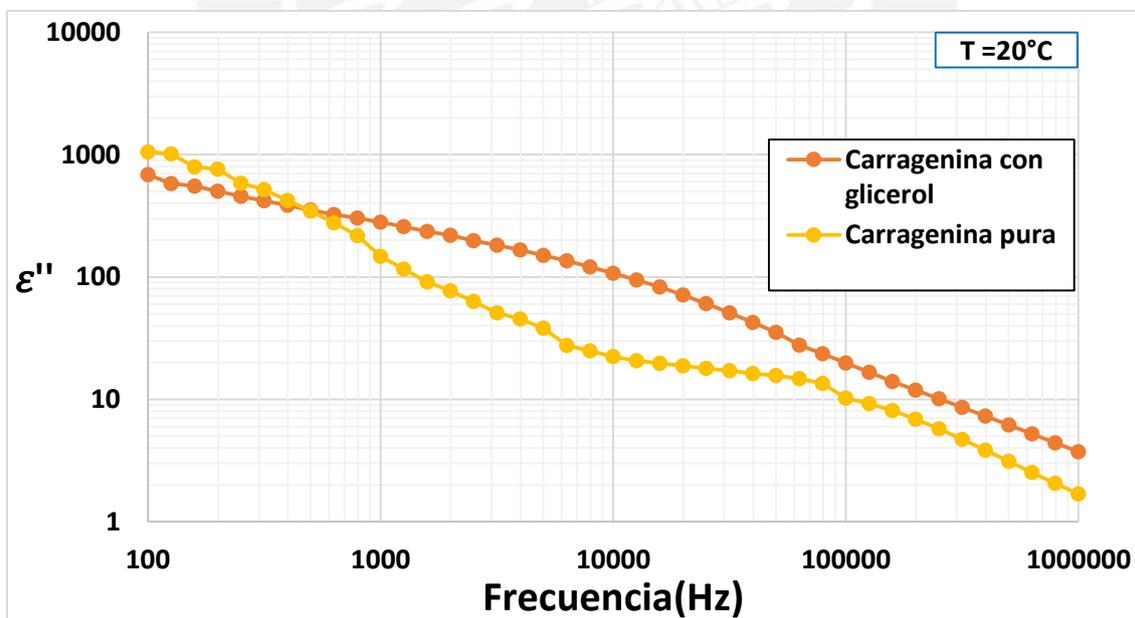


Figura 20 Variación de la permitividad imaginaria de las películas de carragenina con respecto a la frecuencia a 20°C

Los plastificantes son pequeñas moléculas orgánicas que se adicionan al polímero y aumenta la flexibilidad, reduce la cristalinidad y por ende disminuye la temperatura de transición vítrea (Mollik et al., 2020; Fernando G. Torres et al., 2018). La adición del plastificante aumenta las cargas localizadas en la estructura y los iones móviles presentes en el material, y causa el aumento de la permitividad real. Por eso, en la Figura 20 se puede visualizar la superioridad en valor de la permitividad de una película de carragenina con adición del glicerol en su fabricación desde 126 Hz hasta 1 MHz.

El plastificante causa un incremento de la conductividad de la muestra ya que el material es más flexible y sucederá un mayor movimiento de las cadenas al someter la muestra a un campo eléctrico alternante.

5.2.2. Espectro dieléctrico del almidón

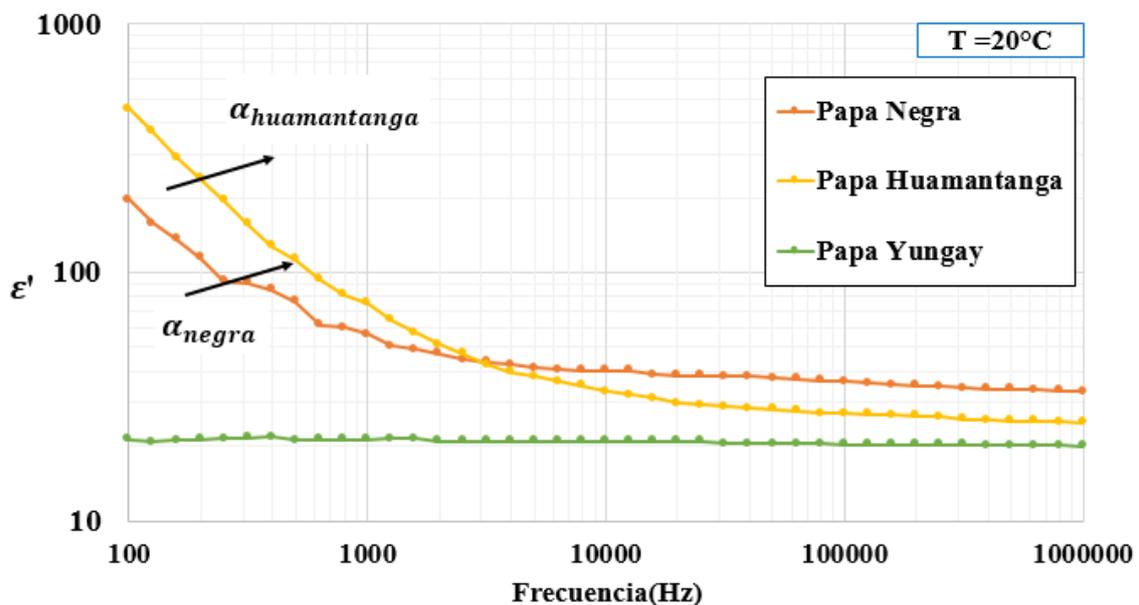


Figura 21 Variación de la permitividad real de las películas de almidón con respecto a la frecuencia a 20°C

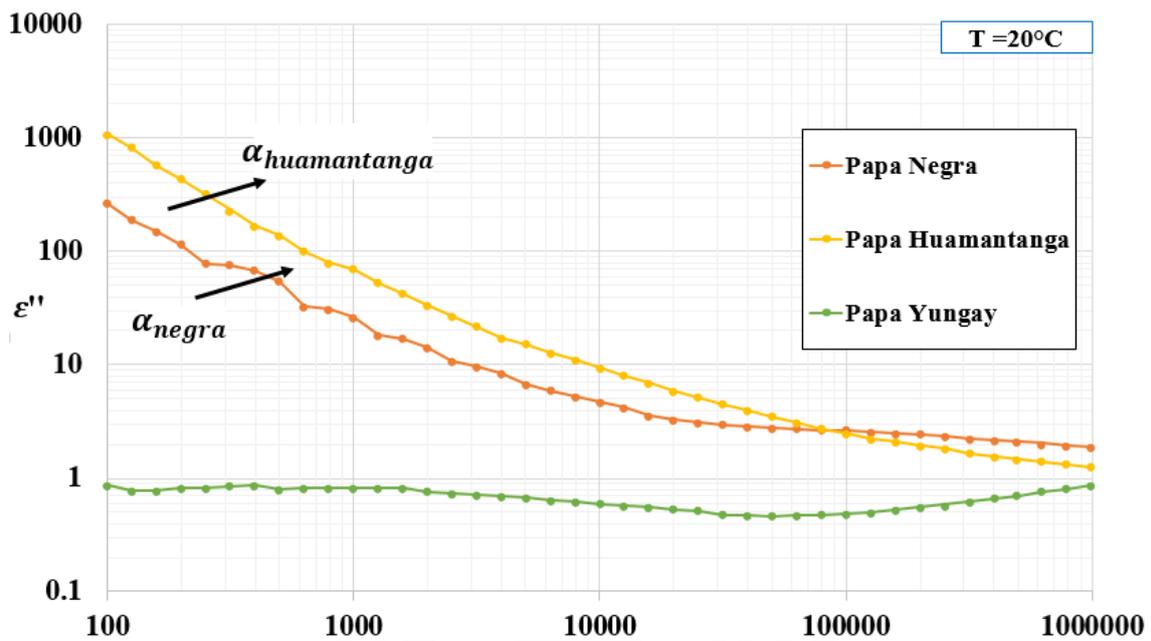


Figura 22 Variación de la permitividad imaginaria de las películas de almidón con respecto a la frecuencia a 20°C

Se observa en la Figura 21 y 22 que los valores de la permitividad real e imaginaria disminuyen al incrementar la frecuencia lo cual se puede deber a los procesos de relajación que ocurren dentro de las moléculas (Gonzales et al., 2020)

Se observa la presencia de la relajación α en los espectros dieléctricos isotérmicos del almidón extraído de la variedad de papa Negra y Huamantanga, pero no en la papa Yungay. La permitividad real e imaginaria del almidón extraído de la papa Yungay es casi constante: los valores de la permitividad real en todo el rango de frecuencias están entre 20 y 22, mientras que los valores de la permitividad imaginaria están entre 0.4 y 0.9. Esto se puede deber a que a temperaturas cercanas a 20°C se detiene la relajación α ; es decir, 20°C es una temperatura cercana a la temperatura de transición vítrea (Bailey & Winey, 2020).

Se puede visualizar que los valores de la permitividad real e imaginaria de los almidones extraídos de las papas son diferentes entre sí. Un factor puede ser el contenido el contenido de amilosa y amilopectina de cada almidón. Torres et al. (2018) indicaron que el contenido de amilosa del almidón extraído de la papa Huamantanga fue de 23.65%, mientras que el de la papa negra era de 35.1%.

6. Conclusiones

El método de extracción del ulvan es diferente al método de extracción de la carragenina y del almidón debido a que cada fuente natural tiene diferente composición estructural. Además, la diferencia entre la elaboración de la película bioplástica con almidón y la elaboración con carragenina es el proceso de gelatinización para poder obtener una estructura más amorfa.

A pesar pertenecer al mismo origen botánico, las variedades de papa Yungay, Negra y Huamantanga, tienen diferentes propiedades dieléctricas, es decir, tienen diferentes características estructurales. El almidón extraído de la variedad de papa Yungay es menos estable en comparación con los demás polisacáridos a temperaturas cercanas a 20°C.

Se comprobó el aumento de la permitividad real e imaginaria de la carragenina pura al adicionar glicerol en la elaboración del bioplástico, al igual que sucede con otros polisacáridos puros, ya que aumenta la flexibilidad del material.

7. Recomendaciones

Se recomienda continuar las investigaciones con el polisacárido ulvan con el fin de elaborar películas bioplásticas y estudiar su estructura y dinámica molecular.

Se recomienda realizar estudios adicionales para modificar la estructura de los bioplásticos y evaluar los cambios en la dinámica molecular. Esta modificación puede

realizarse mediante distintas técnicas como, por ejemplo, la formación de materiales compuestos. Los materiales compuestos estarían elaborados a partir de los polisacáridos extraídos, como matriz, y de aditivos seleccionados.

8. Bibliografía

- Abdul Khalil, H. P. S., Chong, E. W. N., Owolabi, F. A. T., Asniza, M., Tye, Y. Y., Rizal, S., Nurul Fazita, M. R., Mohamad Haafiz, M. K., Nurmiati, Z., & Paridah, M. T. (2019). Enhancement of basic properties of polysaccharide-based composites with organic and inorganic fillers: A review. *Journal of Applied Polymer Science*, *136*(12), 1–21. <https://doi.org/10.1002/app.47251>
- Abdul Khalil, H. P. S., Tye, Y. Y., Saurabh, C. K., Leh, C. P., Lai, T. K., Chong, E. W. N., Nurul Fazita, M. R., Hafidz, J. M., Banerjee, A., & Syakir, M. I. (2017). Biodegradable polymer films from seaweed polysaccharides: A review on cellulose as a reinforcement material. *Express Polymer Letters*, *11*(4), 244–265. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.26>
- Bailey, E. J., & Winey, K. I. (2020). Dynamics of polymer segments , polymer chains , and nanoparticles in polymer nanocomposite melts : A review. *Progress in Polymer Science*, *105*.
- Biermann, L., Clewley, D., Martinez-Vicente, V., & Topouzelis, K. (2020). Finding Plastic Patches in Coastal Waters using Optical Satellite Data. *Scientific Reports*, *10*(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62298-z>
- Bin-Dahman, O. A., Rahaman, M., Khastgir, D., & Al-Harhi, M. A. (2018). Electrical and dielectric properties of poly(vinyl alcohol)/starch/graphene nanocomposites. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, *96*(4), 903–911.

<https://doi.org/10.1002/cjce.22999>

Brar, S. K., Singh, G., Carlos, D., & Soccol, R. (2014). *Biotransformation of Waste Biomass into High Value Biochemicals*.

Bras, D. Le, Strømme, M., & Mihranyan, A. (2015). Characterization of Dielectric Properties of Nanocellulose from Wood and Algae for Electrical Insulator Applications. *The Journal of Physical Chemistry*.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00715>

Carsi, M., Sanchis, M. J., Clara, M. G., Rodriguez, S., & Torres, F. G. (2019). Effect of Chitin Whiskers on the Molecular Dynamics of Carrageenan-Based Nanocomposites. *Polymers*, *11*(1083), 1–16.

Chanmal, C., & Jog, J. (2012). Dielectric Relaxation Spectroscopy for Polymer Nanocomposites. In *Characterization Techniques for Polymer Nanocomposites* (pp. 167–184). <https://doi.org/10.1002/9783527654505.ch7>

De la Torre, G. E., Dioses-Salinas, D. C., Castro, J. M., Antay, R., Fernández, N. Y., Espinoza-Morriberón, D., & Saldaña-Serrano, M. (2020). Abundance and distribution of microplastics on sandy beaches of Lima, Peru. *Marine Pollution Bulletin*, *151*(December 2019), 110877.

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110877>

Drozdov, A. D., & Christiansen, J. (2020). Modeling dielectric permittivity of polymer composites at microwave frequencies. *Materials Research Bulletin*, *126*, 2.

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110818>

Einfeldt, J., Meißner, D., & Kwasniewski, A. (2003). Contributions to the molecular origin of the dielectric relaxation processes in polysaccharides - The high

temperature range. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 320(1–3), 40–55.

[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00086-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00086-3)

Gonzales, K. N., Troncoso, O. P., Torres, F. G., & López, D. (2020). Molecular α -relaxation process of exopolysaccharides extracted from *Nostoc commune* cyanobacteria. *International Journal of Biological Macromolecules*, 161, 1516–1525. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.268>

Huang, X., Sun, B., Zhu, Y., Li, S., & Jiang, P. (2019). High- k polymer nanocomposites with 1D filler for dielectric and energy storage applications. *Progress in Materials Science*, 100(October 2018), 187–225. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.10.003>

Kremer, F., & Schönhals, A. (2003). *Broadband Dielectric Spectroscopy*.

Lean, M. H., & Chu, W. P. L. (2015). Modeling effect of nanofillers on charge transport in composite polymer films for energy storage. *Journal of Energy Storage*, 4, 36–50. <https://doi.org/10.1016/j.est.2015.09.001>

Mollik, S. I., Alam, R. B., & Islam, M. R. (2020). Significantly improved dielectric properties of bio-compatible starch/reduced graphene oxide nanocomposites. *Synthetic Metals*, October, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116624>

NOVOCONTROL TECHNOLOGIES. (2020). *Dielectric and Impedance Spectroscopy - Materials*. https://www.novocontrol.de/php/intro_mat_spectr.php#gsc.tab=0

Ohring, M. (1995). Electrical Properties of Metals, Insulators, and Dielectrics. In *Engineering Materials Science* (pp. 559–610). <https://doi.org/10.1016/b978-012524995-9/50035-0>

- Pal, P., & Ghosh, A. (2020). Broadband dielectric spectroscopy of BMPTFSI ionic liquid doped solid-state polymer electrolytes : Coupled ion transport and dielectric relaxation mechanism. *Journal of Applied Physics*, 128(084104), 1–7.
<https://doi.org/10.1063/5.0022027>
- Rodriguez, S. A., Weese, E., Nakamatsu, J., & Torres, F. (2016). Development of Biopolymer Nanocomposites Based on Polysaccharides Obtained from Red Algae *Chondracanthus chamissoi* Reinforced with Chitin Whiskers and Montmorillonite. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 55(15), 1557–1564.
<https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1163583>
- Romasanta, L. J., Hernández, M., López-Manchado, M. A., & Verdejo, R. (2011). Functionalised graphene sheets as effective high dielectric constant fillers. *Nanoscale Research Letters*, 6, 1–6. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-508>
- Sanchis, M. J., Carsí, M., Culebras, M., Gómez, C. M., Rodriguez, S., & Torres, F. G. (2017). Molecular dynamics of carrageenan composites reinforced with Cloisite Na + montmorillonite nanoclay. *Carbohydrate Polymers*, 176, 117–126.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.012>
- Sanchis, M. J., Carsí, M., Gómez, C. M., Culebras, M., Gonzales, K. N., & Torres, F. G. (2017). *Monitoring molecular dynamics of bacterial cellulose composites reinforced with graphene oxide by carboxymethyl cellulose addition*. 157, 353–360.
- Seoudi, R., & Nada, A. M. A. (2007). Molecular structure and dielectric properties studies of chitin and its treated by acid , base and hypochlorite. *Carbohydrate Polymers*, 68, 728–733. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.08.009>

- Torres, F. G., Troncoso, O. P., Torres, C., Díaz, D. A., & Amaya, E. (2011). Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48(4), 603–606. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.01.026>
- Torres, Fernando G., Arroyo, J., Alvarez, R., Rodriguez, S., Troncoso, O., & López, D. (2018). Molecular dynamics of carboxymethyl κ/ι -hybrid carrageenan films doped with NH₄I. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 58(8), 889–902. <https://doi.org/10.1080/03602559.2018.1542713>
- Torres, Fernando G., & De La Torre, G. E. (2021). Algal-based polysaccharides as polymer electrolytes in modern electrochemical energy conversion and storage systems: A review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2020.100023>
- Torres, Fernando G., Troncoso, O. P., Díaz, D. A., & Amaya, E. (2011). Morphological and thermal characterization of native starches from Andean crops. *Starch/Staerke*, 63(6), 381–389. <https://doi.org/10.1002/star.201000155>
- Torres, Fernando G, De-la-torre, G. E., Gonzales, K. N., & Troncoso, O. P. (2020). *Bacterial-Polymer-Based Electrolytes : Recent Progress and Applications*. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02195>
- Tuvikene, R., Truus, K., Vaher, M., & Kailas, T. (2006). Extraction and quantification of hybrid carrageenans from the biomass of the red algae *Furcellaria lumbricalis* and *Coccotylus truncatus*. *Proceedings of The Estonian Academy of Sciences. Chemistry*, 55, 40–53.
- Vassilikou-Dova, A., & M., K. I. (2009). Dielectric Analysis. In *Thermal Analysis of*

Polymers: Fundamentals and Applications.

Wang, B., Huang, W., Chi, L., Al-Hashimi, M., Marks, T. J., & Facchetti, A. (2018).

High-k Gate Dielectrics for Emerging Flexible and Stretchable Electronics

[Review-article]. *Chemical Reviews*, 118(11), 5690–5754.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00045>

Winey, K. I., & Vaia, R. A. (2007). Polymer nanocomposites. *MRS Bulletin*, 32(4),

314–322. <https://doi.org/https://doi.org/10.1557/mrs2007.229>

Yaradoddi, J. S., Hugar, S., Banapurmath, N. R., Hunashyal, A. M., Sulochana, M. B.,

Shettar, A. S., & Ganachari, S. V. (2019). Alternative and renewable bio-based and biodegradable plastics. *Handbook of Ecomaterials*, 4, 2935–2954.

https://doi.org/10.1007/978-3-319-68255-6_150

