

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



**“CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE BIOCOMPUESTOS DE
CELULOSA BACTERIANA REFORZADA CON GRAFENO Y
NANOTUBOS DE CARBONO”**

**Tesis para optar el grado de Magíster en Ingeniería y Ciencia de
los Materiales**

AUTOR

Robert Jose Ccorahua Santo

ASESOR

Dr. Fernando Gilberto Torres García

JURADO

Dr. Omar Paúl Troncoso Heros

Dr. Juan Carlos Rueda Sánchez

LIMA – PERÚ

2017

*Imprime pasión a todo lo que hagas, no esperes ni
busques premios, si haces lo que te gusta, los premios
vendrán solos*

Anónimo



DEDICATORIA

A mi familia



AGRADECIMIENTOS

A mi asesor, el Prof. Dr. Fernando Torres, por permitirme formar parte de su grupo de investigación y guiarme durante el desarrollo de esta tesis.

Al Prof. Dr. Omar Troncoso por instruirme en el uso de los equipos durante el desarrollo de esta tesis.

Al Mg. Sol Rodríguez por el apoyo en la caracterización de las muestras.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por permitir el uso de sus equipos de caracterización para el desarrollo de esta tesis.

Además, quiero agradecer a todos los miembros y ex-miembros del grupo de investigación Polímeros y Compuestos (POLYCOM), además de los ya mencionados también a William Ochoa, Eduardo Romero y Karen Gonzales, no solo por el apoyo en la caracterización o por sus consejos, sino porque tan solo verlos trabajar ya es la mejor motivación.

Por último, al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC) por la beca integral de posgrado.

Resumen

Actualmente, los biopolímeros son alternativas atractivas para aplicaciones energéticas. Debido su fácil obtención, sus buenas propiedades físicas y químicas, su fuente renovable, su alta biodegradabilidad y su fácil reforzamiento, los biopolímeros se comportan como matrices apropiadas para generación de compuestos con una mejora en conductividad eléctrica. A partir de los biocompuestos eléctricamente conductores, y debido a su degradabilidad, se puede diseñar dispositivos sostenibles para energías renovables. En este trabajo se elaboró dos tipos de biocompuestos conductores en una matriz de celulosa bacteriana (BC) utilizando un método de filtración por vacío y un posterior tratamiento químico para elevar sus propiedades. El primer biocompuesto fue elaborado con refuerzo de óxido de grafeno reducido (RGO) y el segundo, con nanotubos de carbono multipared (MWCNT). Ambos films biocompuestos fueron sometidos a distintos tiempos de tratamiento previo con vapores de hidracina y se midió su conductividad eléctrica en el plano del film. Posteriormente, los biocompuestos con las mejores conductividades eléctricas fueron usados para acomplejarlos con una sal rédox (NH_4I) y caracterizar su conductividad iónica a través del film. Las conductividades eléctricas más altas de los biocompuestos BC/RGO y BC/MWCNT fue de 0.12 S/cm y 12 S/cm respectivamente; en el caso del BC/RGO esta se alcanzó con una concentración de 30% RGO y con 15 min de tratamiento con hidracina, para el caso de los BC/MWCNT, la conductividad más alta se alcanzó con 9% de concentración MWCNT. Los análisis de espectroscopía de Raman confirmaron que los biocompuestos BC/RGO sometidos al tratamiento de hidracina contenían RGO con menor número de defectos funcionales sobre la red de grafeno. Estos defectos funcionales corresponderían a grupos carboxilo, cetona e hidroxilos. En cuanto a los biocompuestos BC/MWCNT, después del tratamiento de hidracina la conductividad se redujo a la mitad, lo que se atribuiría a el incremento de

defectos del tipo amina sobre la superficie de los nanotubos. Los biocompuestos acomplexados con sal fueron caracterizados y se halló que en ambos casos la conductividad iónica aumenta con la concentración de sal. Además, los MWCNT otorgan mayor conductividad iónica que el RGO a la matriz de BC, 10^{-4} S/cm y 10^{-5} S/cm, respectivamente. Sin embargo, se halló que la estabilidad eléctrica fue mayor para los biocompuestos con RGO.



INDICE

Resumen	1
Introducción	8
1. Marco teórico (Estado del arte)	11
1.1. Celulosa bacteriana	11
1.1.1. Propiedades químicas y físicas de la celulosa bacteriana	11
1.2. Biocompuestos de celulosa bacteriana	14
1.2.1. Conductividad eléctrica en biocompuestos BC	14
1.2.2. Conductividad iónica en electrolitos poliméricos de biocompuestos .	15
1.3. Aplicaciones de los biocompuestos BC	18
1.3.1. Compuestos conductores de BC en dispositivos de energía	18
1.3.2. Compuestos conductores de BC para aplicaciones biomédicas	20
2. Objetivos	23
2.1. Objetivo general	23
2.2. Objetivos específicos	23
3. Metodología (Materiales y métodos)	24
3.1. Aislamiento y síntesis de biocompuestos a partir de celulosa bacteriana .	24
3.1.1. Aislamiento de la celulosa bacteriana	24
3.1.2. Síntesis del biocompuesto de celulosa bacteriana con grafeno y nanotubos de carbono	25
3.1.3. Síntesis del electrolito polimérico de celulosa bacteriana con grafeno y nanotubos de carbono.	27
3.2. Caracterización de biocompuestos	28
3.2.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	28
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido	29
3.2.3. Microscopía de fuerza atómica	29
3.2.4. Espectroscopía de Raman	29
3.2.5. Difracción de rayos X	29
3.2.6. Caracterización eléctrica de cuatro puntos	30
3.2.7. Ensayos de tracción mecánica	31
3.2.8. Espectroscopía de impedancia	31

3.2.10. Voltametría lineal de barrido	34
4. Resultados y Discusión.....	35
4.1. Caracterización morfológica.....	36
4.2. Caracterización mecánica	42
4.3. Caracterización espectroscópica y estructural.....	45
4.4. Conductividad eléctrica.....	49
4.5. Conductividad iónica.....	52
5. Conclusiones	64
6. Bibliografía	66



INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación general de la organización estructural de la celulosa bacteriana (Sulaeva <i>et al.</i> 2015).....	13
Figura 2. Esquema del proceso de síntesis del film de celulosa bacteriana con óxido de grafeno, donde se muestra que mediante un tratamiento de esterificación el BC y el GO se entrecruzan (Liu <i>et al.</i> 2015c).....	15
Figura 3. Diagrama esquemático mostrando la disociación de una sal en la matriz del biopolímero (Singh <i>et al.</i> 2016).....	16
Figura 4. Diagrama esquemático del principio básico de funcionamiento de una celda solar sensibilizada por colorante (Singh <i>et al.</i> 2016). La energía solar llega a la celda y traspasa el electrodo ánodo FTO transparente hasta llegar a excitar al colorante, un electrón se desprende, viaja por el TiO ₂ hasta el electrodo y luego pasa al cátodo. Los electrones perdidos inicialmente por el colorante son repuestos por el electrolito, mediante una reacción redox en contacto con el colorante.	18
Figura 5. Imagen de microscopio de barrido de un film de BC-MWCNTs-PANI (a) y el film en macroescala (b). Estructura esquemática de un dispositivo supercapacitor sólido (c) y las imágenes del dispositivo en funcionamiento liberando energía y encendiendo un LED (d) (Li <i>et al.</i> 2014).....	20
Figura 6. Representación de la preparación del film conductor a partir de nanofibras de BC, GO y un polímero conductor PEDOT. Después de preparar el film BC/PEDOT/GO se cultivan células neuronales tipo P12 sobre este. Mediante una estimulación eléctrica se promueve la diferenciación y proliferación celular (Chen <i>et al.</i> 2016).....	22
Figura 7. Frascos de cultivo de celulosa (a), un frasco de cultivo individual (b), donde se señala el gel de celulosa recién sintetizado por la bacteria, (c) el proceso de lavado de los geles y (d) un gel purificado.....	25
Figura 8. Incorporación de GO y MWCNT en el gel de celulosa purificado por el método de vacío, vista frontal (a) y vista desde arriba (b). Un gel BC/GO recién sintetizado (c).....	27
Figura 9. Recipientes donde se han sumergido los films de BC/RGO y BC/MWCNT en la solución con sal de NH ₄ I (a). Film de BC/RGO sumergido en 10 ml de la solución de 5% de NH ₄ I (b).....	28
Figura 10. Fundamento de medición de conductividad por el método de las cuatro puntas. Donde I es corriente, V es el voltaje, S es la distancia entre las puntas y t es el espesor del film. La placa de color plomo representaría el <i>film</i> biocompuesto.....	30
Figura 11. Esquema de colocación de la muestra y ensayo de impedancia en electrolito polimérico. a) Los electrodos, cátodo y ánodo, son de oro. La celda debe ser hermética para que circule un gas inerte (Adaptado de Sheha 2014). b) Esquema de un circuito que representa el contacto entre el electrolito y el electrodo (metal). c) Gráfico de impedancia que representa el esquema en b. Los diámetros de los semicírculos son las resistencias.....	32
Figura 12. Esquema del procedimiento para la generación de los films biocompuestos de BC/RGO y BC/MWCNT. (Ccorahua <i>et al.</i> 2017).....	35

Figura 13. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los films biocompuestos. (a) Red de la BC pura, (b) vista superior, (c) transversal e (d) inferior de BC/RGO, y (e) vista superior e (f) inferior de BC/MWCNT. (Ccorahua <i>et al.</i> 2017).	39
Figura 14. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de los nanomateriales. (a y b) óxido de grafeno y (c y d) MWCNT. (Ccorahua <i>et al.</i> 2017).	40
Figura 15. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de los films biocompuestos. (a) Red de la BC pura, (b) BC/RGO y (c) BC/MWCNT en imágenes de 5 μm (columna de la izquierda) y 2.5 μm (columna de la derecha).	41
Figura 16. Curvas de tracción de las películas de biocompuestos (a) BC/GO y (b) BC/RGO después de un tiempo de exposición 15 minutos de vapor de hidracina.	44
Figura 17. Curvas de tracción de las películas de biocompuestos BC/MWCNT.	45
Figura 18. Difractogramas de los biocompuestos de BC/RGO 30% expuestos a distintos tiempos de vapor de hidracina (Ccorahua <i>et al.</i> 2017).	46
Figura 19. Difractogramas de los biocompuestos de BC/MWCNTs 9% expuestos a distintos tiempos de vapor de hidracina (Ccorahua <i>et al.</i> 2017).	47
Figura 20. Espectros Raman de los biocompuestos BC/RGO 30% expuestos a distintos tiempos de vapor de hidracina (Ccorahua <i>et al.</i> 2017).	48
Figura 21. Espectros Raman de los biocompuestos BC/MWCNTs 3% expuestos a distintos tiempos de vapor de hidracina (Ccorahua <i>et al.</i> 2017).	49
Figura 22. Conductividad eléctrica de cuatro puntos de las películas de biocompuestos (a) BC/RGO y (b) BC/MWCNTs después de un tiempo de exposición de 0, 5 y 15 minutos de vapor de hidracina (Ccorahua <i>et al.</i> 2017).	51
Figura 23. Los espectros de impedancia Nyquist plot en el rango de 1Hz a 7MHz de (a) los films de BC puro, los biocompuestos BC/RGO (b) y (c) los biocompuestos BC/MWCNT sumergidos en distintas concentraciones de solución de yoduro de amonio. Los recuadros internos muestran rangos cortos para visualizar el cambio a altas frecuencias.	54
Figura 24. Conductividad de los films de BC y los biocompuestos de BC/RGO y BC/MWCNT sumergidos en distintas concentraciones de NH_4I	54
Figura 25. Modulo eléctrico complejo en el rango de 1Hz a 7MHz de BC (a), los biocompuestos BC/RGO (b) y los biocompuestos BC/MWCNT (c) sumergidos a distintas concentraciones de solución de yoduro de amonio.	57
Figura 26. Espectro de impedancia, dieléctrico y modulo eléctrico de los films BC- NH_4I 10% (a), y los films biocompuestos BC/RGO- NH_4I 10% (b) y BC/MWCNT- NH_4I 10%.	59
Figura 27. Espectros de FT-IR de films de biocompuestos de (a) BC/RGO y (b) BC/MWCNT a complejados con distintos porcentajes de NH_4I . Los espectros en líneas negras y marrones representan la BC pura y el NH_4I respectivamente.	60
Figura 28. Posible interacción de los grupos hidroxilo con los iones de la sal NH_4I	61
Figura 29. Voltametría lineal de barrido de los films biocompuestos BC (a) y BC/RGO (b) a complejados con NH_4I después de sumergirlos en la solución 10%.	62

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades mecánicas de los biocompuestos BC/GO y BC/RGO (Ccorahua et al. 2017).....	43
Tabla 2. Propiedades mecánicas de los biocompuestos BC/MWCNT.....	43
Tabla 3. Porcentajes de cristalinidad de los biocompuestos BC/MWCNT y BC/RGO	47



Introducción

Investigaciones recientes reportan nuevos desarrollos tecnológicos que permitirán disminuir el impacto ambiental de los sistemas de generación y almacenamiento de carga eléctrica. Por ejemplo, el uso de nuevos nanomateriales derivados del carbono, tales como el grafeno o los nanotubos de carbono (CNT), ha permitido construir celdas solares de con alta eficiencia, capacitores con una alta capacitancia (supercapacitores) (Liu *et al.* 2015a), dispositivos biointerface y baterías con potenciales aplicaciones en aparatos electrónicos portátiles, vehículos eléctricos híbridos y grandes equipos industriales (Chen *et al.* 2016). Sin embargo, aún no se tiene un método a escala industrial que permita incorporar grafeno o CNT no empaquetado dentro de un material (Shao *et al.* 2015). Los intentos por incorporar el óxido de grafeno (GO) tienen la limitación de que el GO se agrega dentro del material, así se reduce el potencial electroquímico y aumenta la resistividad del material. Esta reducción en la conductividad eléctrica del material reduce el rendimiento del dispositivo que conforma (Liu *et al.* 2010).

Por otro lado, el poder de conversión de energía de las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC, por sus siglas en inglés) está en función de la conductividad iónica del electrolito utilizado. Generalmente se usan electrolitos líquidos aunque existen retos en cuanto a su uso en celdas de arquitectura compleja, módulos de gran superficie y relacionados con la fotodegradación de los colorantes (Park *et al.* 2014). Una alternativa para superar estas limitaciones es el uso de electrolitos poliméricos. Cuando se utiliza un electrolito polimérico, la conductividad se ve afectada por las propiedades del polímero y del dopaje usado para aumentar la conductividad iónica del polímero.

Los grupos funcionales polares en la cadena polimérica principal actúan como un medio para solvatar las especies iónicas por interacción intermolecular. El transporte iónico

ocurre por difusión de iones disociados y transportados a través del volumen libre de la matriz polimérica (Bella and Bongiovanni 2013). Debido a su naturaleza química, de poseer varios grupos funcionales en cada unidad monomérica, los biopolímeros son alternativas atractivas para estas aplicaciones. Además, su fácil obtención, sus buenas propiedades físicas y químicas, su fuente renovable, su alta biodegradabilidad y su fácil reforzamiento, los biopolímeros pueden usarse como matrices apropiadas para generación de compuestos con una mejora en su conductividad eléctrica. A la fecha, los polisacáridos tales como el almidón (Hernandez-Jaimes *et al.* 2015), el quitosano (Khiar *et al.* 2006; Buraidah *et al.* 2010), la celulosa (Rudhziah *et al.* 2015) y la carragenina (Bella *et al.* 2015) han sido estudiados ampliamente debido a su alta conductividad iónica a temperatura ambiente, su fácil obtención y a la factibilidad de incorporarle refuerzos. Sin embargo, poco se ha reportado en relación al uso del biopolímero de celulosa bacteriana como electrolitos poliméricos. Un estudio de BC al que se le incorpora grafeno para formar electrolitos poliméricos mostraron buena estabilidad térmica y una mejora en la conductividad (Sanchis *et al.* 2017). La BC es una red tridimensional coherente que posee buenas propiedades físicas en su estado prístino e incorporarle refuerzos para mejorar sus propiedades, sin afectar esta estructura, es aún un reto.

Para el presente trabajo se plantea elaborar dos tipos de biocompuestos conductores mediante un método nuevo, utilizando una matriz de celulosa bacteriana (BC) al que se le incorporó nanomateriales como el óxido de grafeno reducido (RGO) y los MWCNT. Después de un tratamiento con hidracina, los biocompuestos BC/RGO elevaron su conductividad considerablemente. Los biocompuestos de BC/MWCNT presentaron conductividades altas sin necesidad de tratamiento. Posteriormente, los biocompuestos fueron acomplejados con sal de yoduro de amonio. La abundancia de grupos funcionales en este biopolímeros favoreció la dispersión homogénea de la sal en la matriz. La

conservación del estado natural del gel de BC después de formar los biocompuestos, sin desintegrarlo, permitió conservar sus propiedades físicas y químicas. Además, se evaluaron las propiedades químicas, morfológicas y mecánicas de los biocompuestos.



1. Marco teórico (Estado del arte)

1.1. Celulosa bacteriana

La celulosa es el polímero polisacárido más abundante que se encuentra en la naturaleza (Iguchi, Yamanaka and Budhiono 2000). La principal fuente de celulosa en la biosfera son las plantas y la microbiota relacionada. En esta última se ha dedicado un gran esfuerzo de investigación para descubrir las propiedades estructurales, químicas, mecánicas, la cristalinidad, y determinar más posibles aplicaciones de las que ya se conocen para la celulosa derivada de plantas. Esta se conoce como celulosa bacteriana y proviene de bacterias; se secreta como un producto extracelular y se acumula en la superficie de cultivos líquidos, dando la apariencia de una nata en la superficie (Lee *et al.* 2014).

1.1.1. Propiedades químicas y físicas de la celulosa bacteriana

La celulosa bacteriana posee una estructura cristalina similar a la de la celulosa tipo Ia (VanderHart and Atalla 1984). Según análisis de difracción de rayos X, la BC posee un grado de cristalinidad de aproximadamente 90% (Lee *et al.* 2014). Las propiedades de la celulosa varían generalmente con las fuentes de carbono utilizadas para el crecimiento de las bacterias (manosa, glucosa, melaza, etc) y según la especie de bacteria, sin embargo no en un grado elevado (Shoda and Sugano 2005). La BC más estudiada es la derivada de *Gluconacetobacter xylinus* y utilizando D-glucosa como medio de carbono (Mathur *et al.* 2015). Grande *et al.* (2008) han reportado las propiedades mecánicas de láminas BC prensadas en caliente. Ellos encontraron un valor de resistencia a la tracción promedio de 241.42 ± 21.86 MPa, un alargamiento máximo de $8,21 \pm 3,01\%$ y un módulo de Young de $6,86 \pm 0,32$ GPa. Estas propiedades de BC permiten que sea utilizado en una amplia

gama de aplicaciones, incluyendo matriz para refuerzo con nano estructuras finas, películas de polímeros, espumas, fibras, y matrices de materiales biocompuestos (Yano 2005).

La BC posee una estructura química de cadenas lineales β -1,4-glucano. A diferencia de la celulosa derivada de plantas, la BC es libre de otros biopolímeros como la lignina y la hemicelulosa (Klemm *et al.* 2011). Durante la biosíntesis por bacterias, las cadenas de celulosa son polimerizadas a través de la pared celular por complejos proteicos terminales. La extrusión continua de fibras de celulosa por parte de las bacterias lleva a la formación de una estructura 3-D de alta pureza. Estas nanofibras son estabilizadas por enlaces de hidrógeno inter e intra-fibrilares (Sulaeva *et al.* 2015). Una alta relación de aspecto (*aspect ratio*) de ~ 148 de las fibras, provee una gran capacidad de carga líquida de hasta 99 % en peso. Alrededor del 90% de las moléculas de agua están fuertemente unidas a la gran cantidad de grupos hidroxilo en las moléculas de celulosa (Gelin *et al.* 2007). Los principales sitios activos para reacciones de derivatización son estos grupos hidroxilo de las unidades de monómero de glucosa. En la Figura 1 se describe las propiedades y las organizaciones estructuras principales de la BC. Las reacciones de reticulación y copolimerización, por ejemplo, podrían dar lugar a la formación de hidrogeles superabsorbentes y materiales con características mecánicas mejoradas (Perez and Samain 2010). Por otra parte, BC muestra un tipo de comportamiento de "*stress recovery*", que permite recuperar su rigidez después de cierta carga aplicada (Torres, Commeaux and Troncoso 2012). Estas propiedades permiten a la BC adecuarse a una interface de comportamiento dinámico.

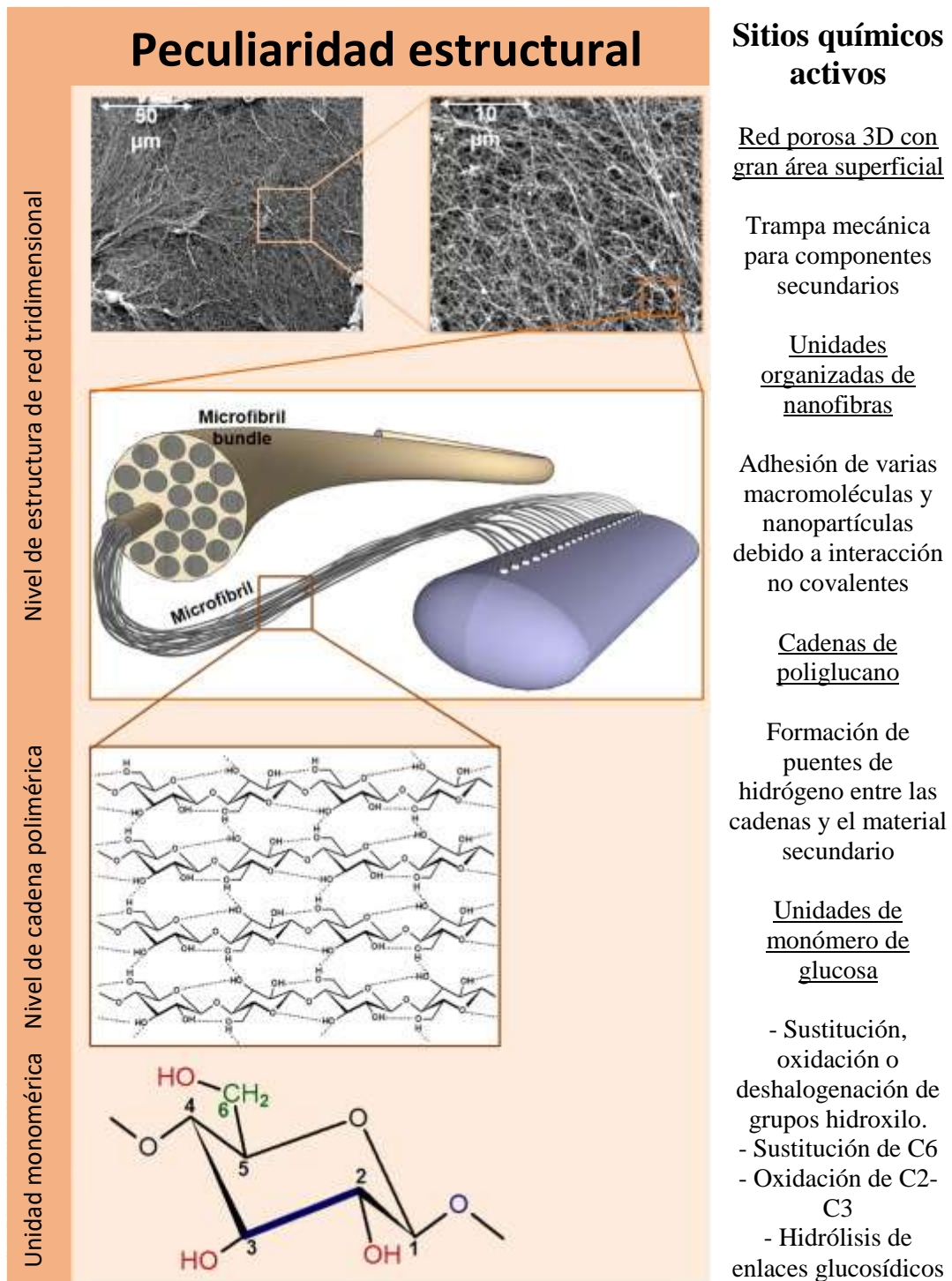


Figura 1. Representación general de la organización estructural de la celulosa bacteriana (Sulaeva *et al.* 2015).

1.2. Biocompuestos de celulosa bacteriana

La celulosa bacteriana (BC) ha sido ampliamente investigada como un material ecológico atractivo para la preparación de biocompuestos. La celulosa bacteriana consiste de una estructura de red tridimensional porosa de nanofibrillas de celulosa, por lo cual tiene una superficie específica alta y esta le permite interactuar de manera eficiente con materiales incorporados, tales como los refuerzos nanomateriales (Iguchi, Yamanaka and Budhiono 2000).

1.2.1. Conductividad eléctrica en biocompuestos BC

Los primeros estudios de incorporación de grafeno se basaron en el reforzamiento de las propiedades mecánicas (Feng *et al.* 2012; Zhou *et al.* 2013). Posteriormente, los estudios demostraron que al incorporar estos refuerzos a la matriz de BC, además de las propiedades mecánicas, también se mejoraba la conductividad eléctrica y otras propiedades (Wang *et al.* 2013; Valentini *et al.* 2014; Liu *et al.* 2015c). En cuanto a la incorporación de nanotubos de carbono (CNTs) en la BC, el primer estudio para incrementar la conductividad eléctrica fueron publicados en el 2007, sin embargo, la dispersión de estos en la matriz no era homogénea. (Yoon *et al.* 2007). La predominancia de enlace tipo *van der Waals* entre los CNT evitaba esta homogenización. Recientemente, Li *et al.* (2014) demostraron que los CNTs funcionalizados sí podían unirse por una interacción de tipo puente de hidrógeno cuando estos son filtrados a través de nanofibras dispersas de BC. Por otro lado, el grafeno también puede interactuar por medio de puentes de hidrógeno e incrementar el refuerzo mecánico (Liu *et al.* 2015c). La conductividad eléctrica de BC y grafeno alcanzado por Feng *et al.* (2012) fue de 3.5×10^{-2} S/m. Liu *et al.* (2015) destruyó la red de BC y la entrecruzó con el grafeno obteniendo conductividades de 171 S/m (Figura 2). En el caso de los CNTs, Yoon *et al.* (2007) había obtenido una conductividad de 1.4×10^{-1} S/m y Zhou *et al.* (2013), una conductividad de 1.2 S/m.

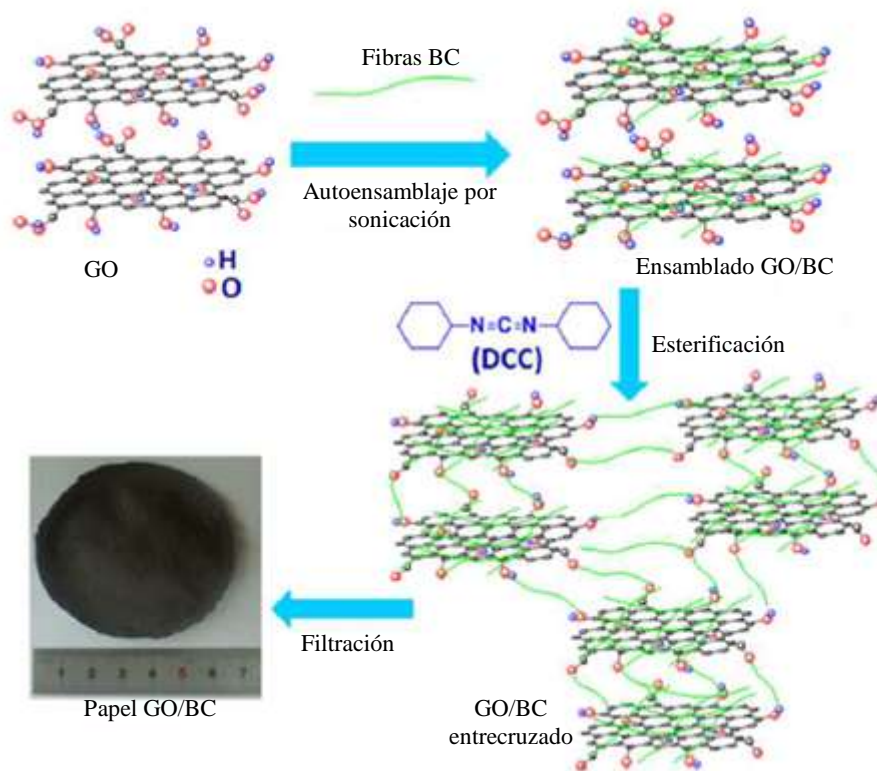


Figura 2. Esquema del proceso de síntesis del film de celulosa bacteriana con óxido de grafeno, donde se muestra que mediante un tratamiento de esterificación el BC y el GO se entrecruzan (Liu *et al.* 2015c).

1.2.2. Conductividad iónica en electrolitos poliméricos de biocompuestos

Los biocompuestos que están basados en estas matrices poliméricas pueden comportarse como electrolitos poliméricos y, bajo las condiciones apropiadas, tienen una conductividad iónica comparable a la de un electrolito líquido (Kumar and Srivastava 2015). Los electrolitos poliméricos se definen como materiales acomplejados con una sal (Su'ait, Rahman and Ahmad 2015) (Figura 3). Los electrolitos poliméricos sólidos se han vuelto necesarios para numerosas aplicaciones tales como celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) (Figura 4), actuadores, dispositivos de biointerfaces, pilas de combustible, biosensores y supercapacitores. El reto para mejora de estos dispositivos se centra en el incremento de la conductividad iónica del electrolito polimérico. La baja

conductividad de los sistemas limita su rendimiento. En las celdas solares DSSC, se ha destacado la mayor eficiencia de conversión de potencia para los electrolitos poliméricos acomplejados con sales de yoduro (Bella *et al.* 2016). Los grupos funcionales polares en la cadena polimérica principal actúan como un medio para solvatar las especies iónicas mediante interacción intermolecular. El transporte iónico se produce por la difusión de iones disociados y transportados a través del volumen libre de la matriz polimérica (Bella and Bongiovanni 2013).

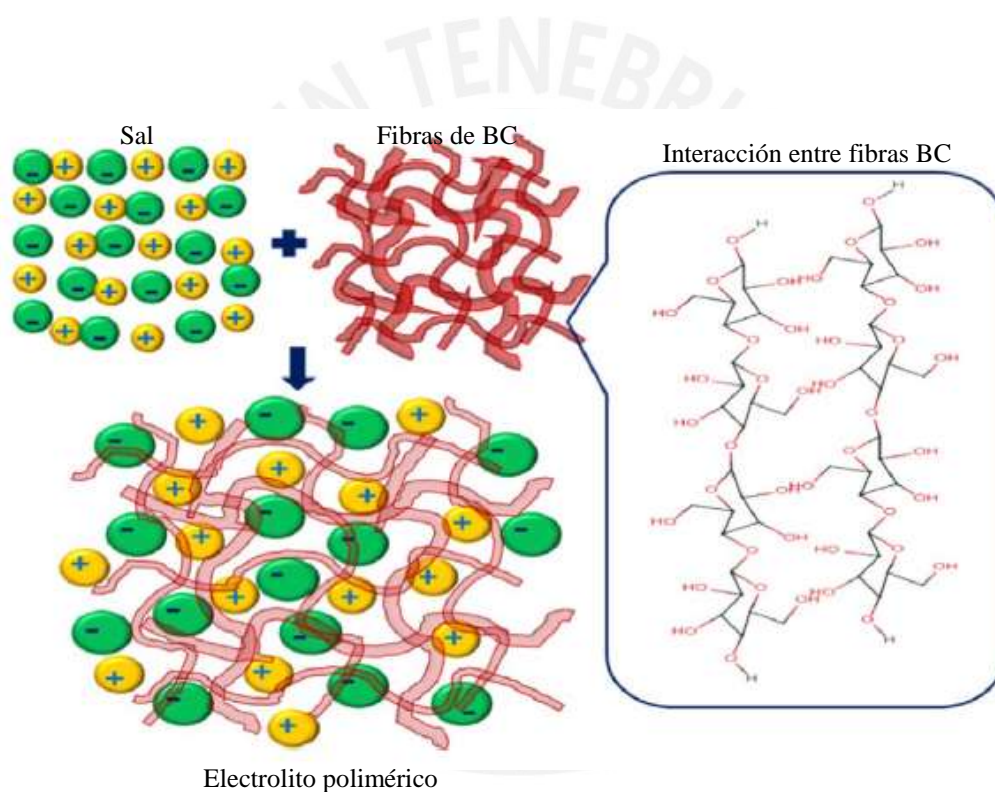


Figura 3. Diagrama esquemático mostrando la disociación de una sal en la matriz del biopolímero (Singh *et al.* 2016).

El uso de biopolímeros para electrolitos en células solares sensibilizadas por colorantes se ha estudiado extensamente durante la última década (Srivastava and Kumar 2014; Bella *et al.* 2015; Kumar and Srivastava 2015). Estos representan los materiales

ecológicos para dispositivos de aplicación energética y electrónica. Muchos de estos biopolímeros han mostrado excelentes conductividades eléctricas, alta conductividad iónica a temperatura ambiente, entre ellos se encuentran: almidón (Hernandez-Jaimes *et al.* 2015), carboximetil carragenina (Bella *et al.* 2015; Jumaah *et al.* 2015; Shamsudin *et al.* 2016), carboximetil - Celulosa (Rudhziah *et al.* 2015; Chai and Isa 2016) y N-ftaloilquitosano (Yusuf *et al.* 2016).

Por otro lado se ha venido estudiando la contribución de la incorporación de nanomateriales dentro de las redes de polímeros sintéticos. Para las redes de biopolímeros se ha prestado poca atención debido a la aparentemente inactividad para la contribución de la conductividad del electrólito (Petrov *et al.* 2016). Los refuerzos cerámicos se dividen generalmente en dos categorías: refuerzos inactivos que no están implicados en el proceso de conducción iónica (por ejemplo, SiO_2 (Kim *et al.* 2003)) y los activos que participan en el transporte iónico (por ejemplo, transporte de litio, $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ (Liu *et al.* 2015b). Los refuerzos cerámicos de nanoescala tienen una gran superficie específica y pueden aumentar drásticamente la conductividad iónica (Kumar and Scanlon 1999; Liu *et al.* 2015b). La mayoría de las investigaciones han enfatizado su beneficio en forma de nanopartículas cerámicas y nanocables (Pradhan, Choudhary and Samantaray 2008), mientras que se ha prestado poca atención a refuerzos cerámicos bidimensionales, p.e. grafeno. Sanchis *et al.* (2017) mostraron que la incorporación de óxido de grafeno (GO) al biopolímero de celulosa bacteriana (BC) produjo un aumento en la conductividad iónica de las películas. Además, la cristalinidad de BC se reduce ligeramente con la incorporación de GO (Liu *et al.* 2015b; Sanchis *et al.* 2017).

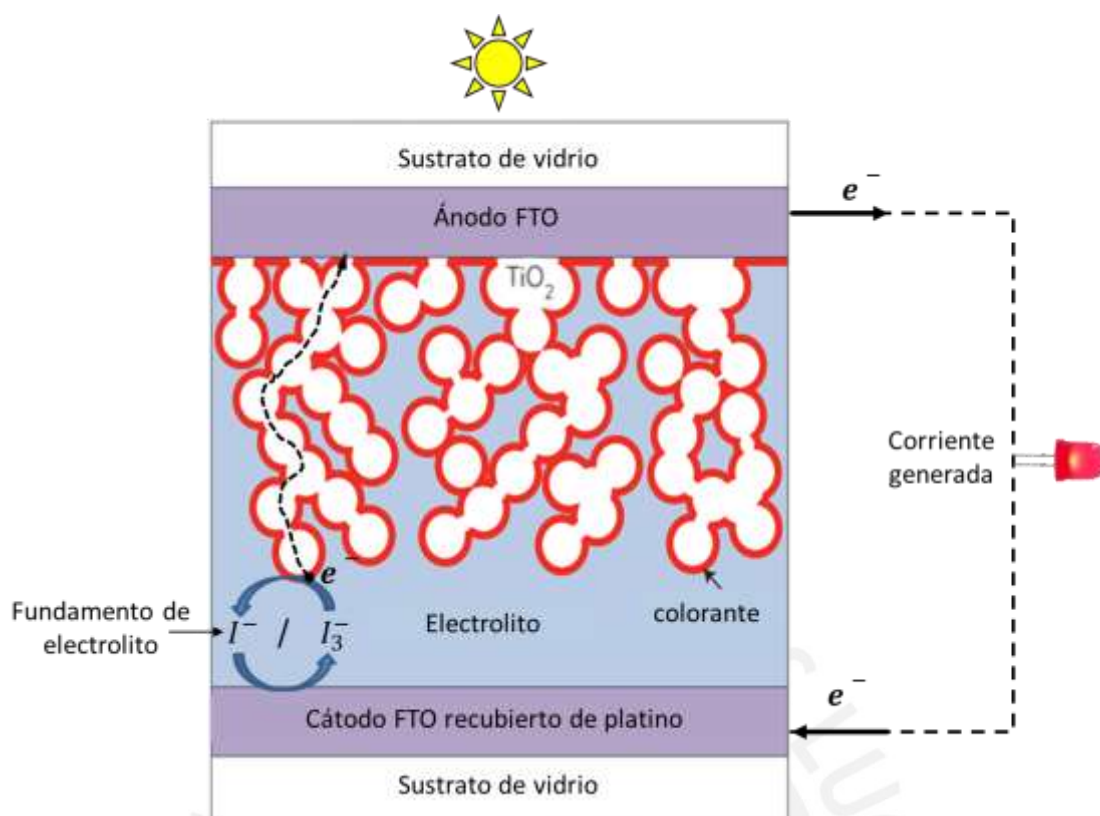


Figura 4. Diagrama esquemático del principio básico de funcionamiento de una celda solar sensibilizada por colorante (Singh *et al.* 2016). La energía solar llega a la celda y traspasa el electrodo ánodo FTO transparente hasta llegar a excitar al colorante, un electrón se desprende, viaja por el TiO₂ hasta el electrodo y luego pasa al cátodo. Los electrones perdidos inicialmente por el colorante son repuestos por el electrolito, mediante una reacción redox en contacto con el colorante.

1.3. Aplicaciones de los biocompuestos BC

1.3.1. Compuestos conductores de BC en dispositivos de energía

Se sintetizado muchos capacitores con una matriz de BC. Wang *et al.* (2012) fue el primer grupo en reportar un dispositivo energético basado en BC. Ellos obtuvieron

biocompuestos de BC/PANI mezclando nanofibras de BC dispersas con monómeros de anilina mediante polimerización in situ. Los biocompuestos presentaron una conductividad eléctrica sobresaliente de 5.1 S.cm^{-1} . Posteriormente, se reportó un biocompuesto conductor basado en polipirrol polimérico que alcanzó una capacitancia específica de 316 F/g como capacitor (Xu *et al.* 2013). Otro material, donde se mezcló BC con nanopartículas polipirrol mediante polimerización electroquímica, mostró 459 F/g (Wang *et al.* 2013). Por otro lado, también se encuentran reportes usando materiales cerámicos para dispositivos energéticos. Estos implican óxidos que superan la limitación de conductividad y capacitancia. Entre ellos, los sistemas basados en MnO_2 son particularmente atractivos debido a que el MnO_2 es un material abundante sobre la tierra y respetuoso con el medio ambiente, con una alta capacidad específica teórica de 1380 F/g (El-Kady *et al.* 2015). Un estudio de un material basado en la generación de nanopartículas de MnO_2 sobre una matriz de pirolizado BC alcanzó una capacitancia de 255 F/g (Chen *et al.* 2013). En cuanto a los nanomateriales derivados del carbono se han publicado trabajos donde obtienen materiales con alta conductividad y capacitancia. Li *et al.* (2014) mezclaron BC, PANI y MWCNT mediante el método de filtración y el material obtuvo una capacitancia de 656 F/g (Li *et al.* 2014) (Figura 5). Liu *et al.* (2015) desarrollaron PPy/BC/GO con una conductividad eléctrica tan alta como 13.2 S.cm^{-1} . El electrodo biocompuesto exhibió una capacitancia específica de masa de 556 F/g en un supercapacitor asimétrico con una retención de capacitancia del 95,2% sobre 5000 ciclos (Liu *et al.* 2015c).

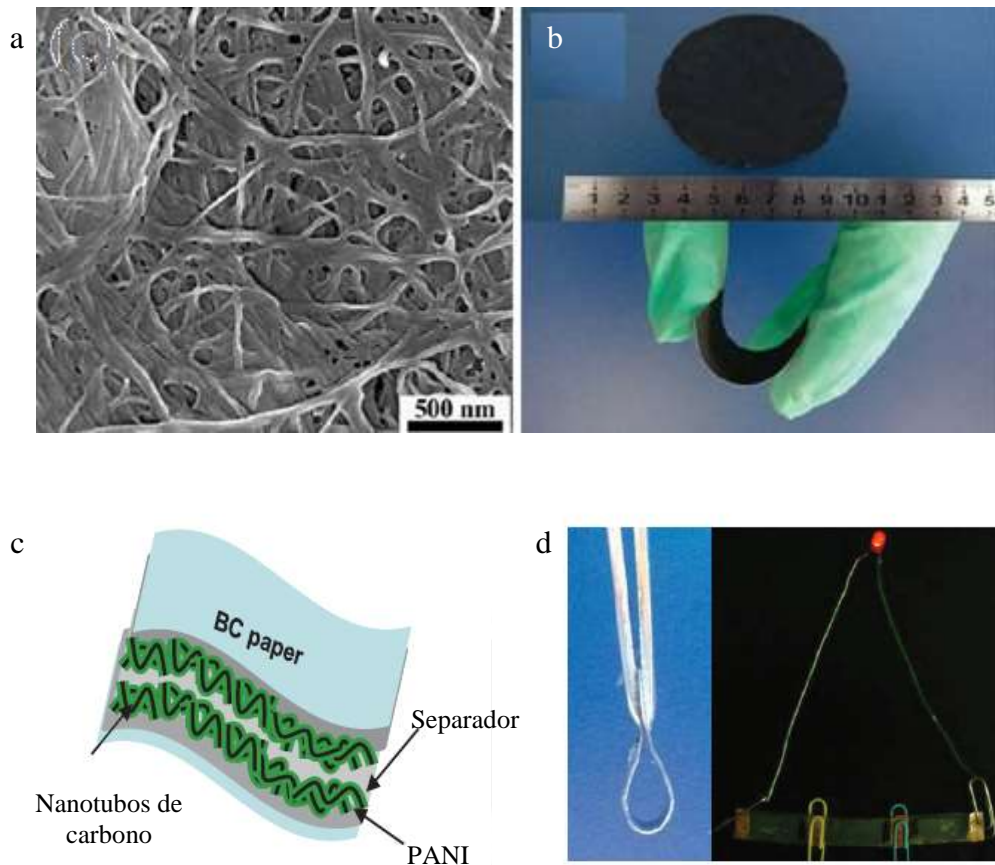


Figura 5. Imagen de microscopio de barrido de un film de BC-MWCNTs-PANI (a) y el film en macroescala (b). Estructura esquemática de un dispositivo supercapacitor sólido (c) y las imágenes del dispositivo en funcionamiento liberando energía y encendiendo un LED (d) (Li *et al.* 2014).

1.3.2. Compuestos conductores de BC para aplicaciones biomédicas

Un enfoque para controlar el crecimiento en cultivos celulares es la monitorización eléctrica. La monitorización eléctrica del sustrato de cultivos o impresión de órganos 3D permite controlar el crecimiento y la diferenciación de las células (Chen *et al.* 2016). Se ha reportado que los pulsos eléctricos controlan la diferenciación del axón en el cultivo neural (Gomez *et al.* 2007). Las características topográficas del sustrato biocompuesto conductor pueden usarse para ajustarse a una aplicación específica del. Por ejemplo, en

la ingeniería de tejidos se ha demostrado que la rugosidad superficial de los andamios afecta el comportamiento celular, incluyendo la unión celular, la proliferación y la diferenciación (Gomez *et al.* 2007). El comportamiento de las células cambian según la posición del epicentro del pulso eléctrico (Chortos, Liu and Bao 2016). En un biocompuesto reciente, un hidrogel de BC se secó al vacío a 60°C durante 1 h y se sumergió en una solución de monómero de PEDOT (dioxitiofeno etílico). Luego, una solución de GO se dejó caer sobre la película de BC/PEDOT por el método de pulverización por centrifugación (Chen *et al.* 2016). Se obtuvo una película conductora para la estimulación eléctrica de células neurales PC12 en un cultivo y para promover la orientación y diferenciación celular (Figura 6). Además, se logró un experimento de orientación celular estimulado por un campo eléctrico aplicado, es decir las células neurales PC12 crecieron en la dirección del campo (Chen *et al.* 2016).

Hay algunos informes sobre el uso de BC como biointerfaz. Shi et al. (2014) habían informado que BC podría ser reforzado con polianilina y polipirrol por polimerización electroquímica. Esta polimerización se produce en la superficie de un lado de una película de celulosa, dejando al otro lado libre para dirigir la conductividad iónica. La inmersión subsiguiente de electrolitos en la parte inferior no reforzada permitiría que el biocompuesto interactuara directamente con las células por impulso eléctrico (Shi *et al.* 2014).

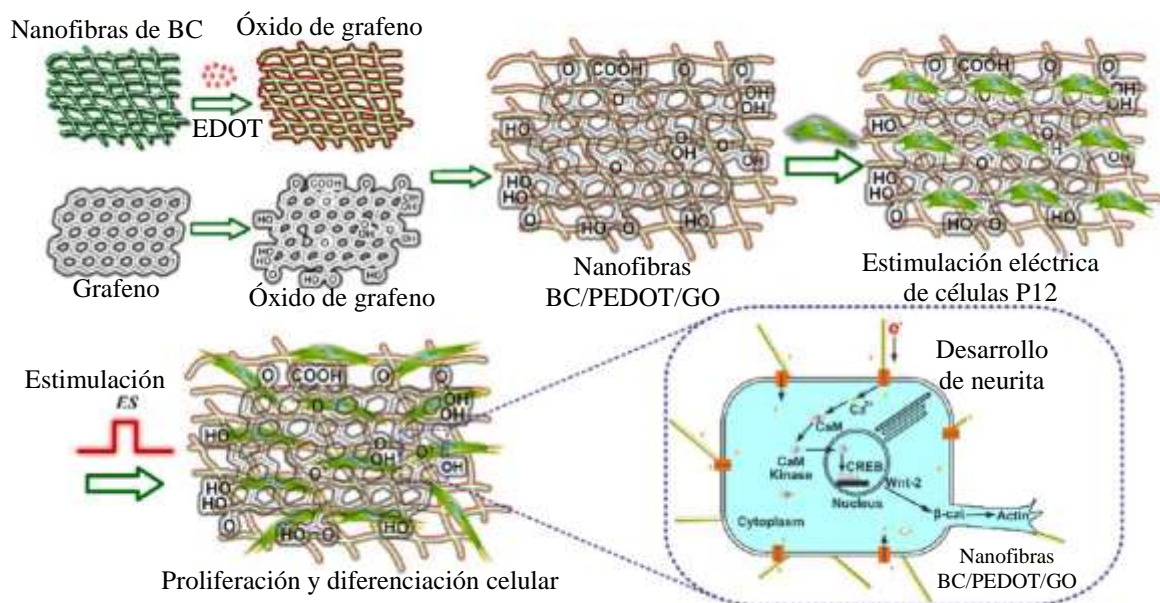


Figura 6. Representación de la preparación del film conductor a partir de nanofibras de BC, GO y un polímero conductor PEDOT. Después de preparar el film BC/PEDOT/GO se cultivan células neuronales tipo P12 sobre este. Mediante una estimulación eléctrica se promueve la diferenciación y proliferación celular (Chen *et al.* 2016).

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Producir y caracterizar las propiedades eléctricas de biocompuestos de celulosa bacteriana con grafeno y nanotubos de carbono.

2.2. Objetivos específicos

- Aislar películas de celulosa bacteriana (BC).
- Utilizar el método de filtración por vacío y reducción con hidracina para producir biocompuestos de celulosa con grafeno (BC-GO) y nanotubos de carbono (BC-CNT).
- Determinar la morfología de los biocompuestos BC/GO y BC/CNTs antes y después del tratamiento con hidracina.
- Determinar las propiedades eléctricas de los biocompuestos producidos.

3. Metodología (Materiales y métodos)

3.1. Aislamiento y síntesis de biocompuestos a partir de celulosa bacteriana

3.1.1. Aislamiento de la celulosa bacteriana

La bacteria *Gluconacetobacter xylinus* CECT 473 (Colección Española de Cultivos Tipo) fue cultivada en caldo de cultivo compuesto de 2% de D-gluocosa, 0.5% de extracto de levadura, 0.5% peptona, 0.27% NaHPO₄ y 0.115% ácido cítrico. Las células fueron inicialmente cultivadas en una cámara de Neubauer. En este punto, un inóculo fue obtenido y transferido a frascos que contenían 50 ml del medio de cultivo. Los frascos fueron incubados estáticamente por 14 días hasta que los geles de celulosa bacteriana tuvieron aproximadamente 50 mm de diámetro y 2mm de grosor (Figura 7b). Después de este periodo, los geles BC fueron removidos y lavados con agua desionizada. A fin de remover las bacterias y eliminar el cultivo remanente al interior de los geles, estos fueron lavados con NaOH 0.5 M a 70°C por 90 min (Figura 7c). Los geles se lavaron con agua destilada y el proceso se repitió una vez más. Algunos de los geles de BC purificados fueron secados a 40°C durante toda la noche y el peso seco fue obtenido. El resto fue mantenido en agua destilada hasta su uso.

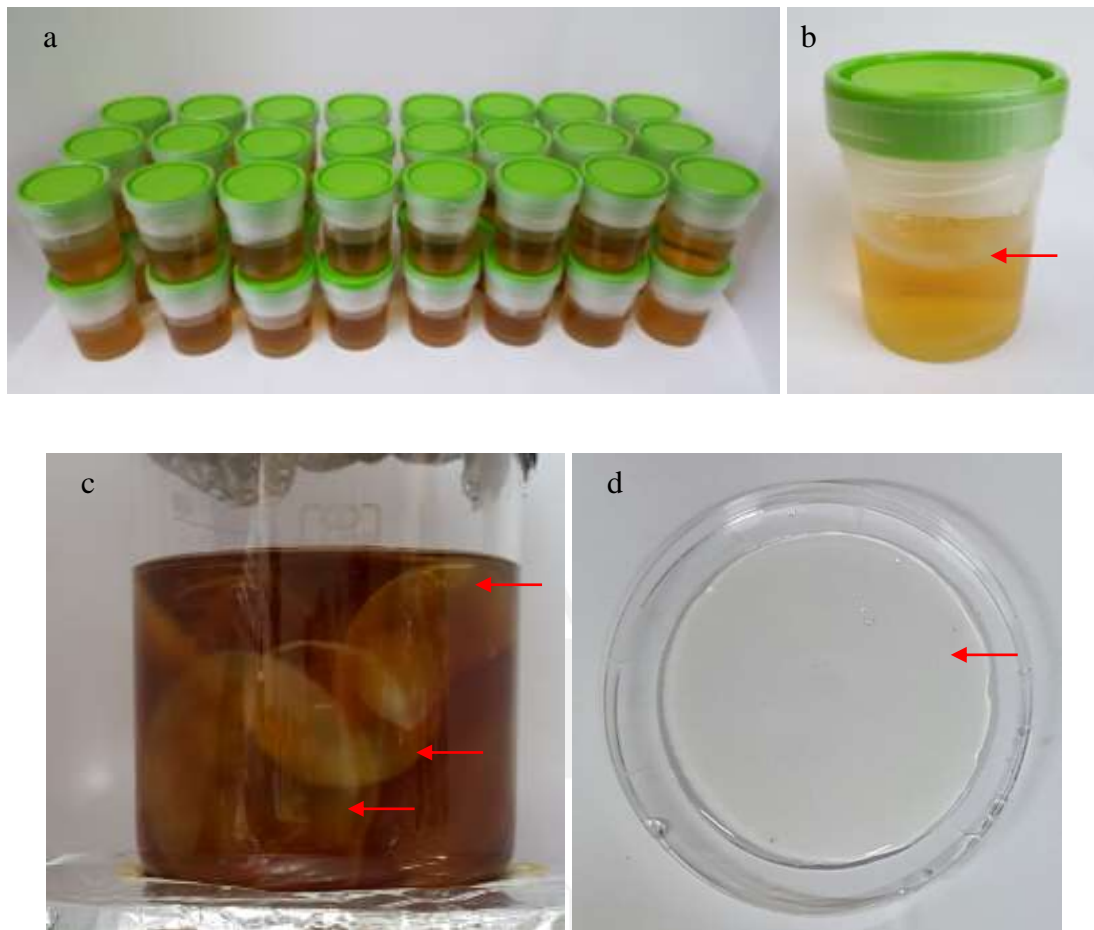


Figura 7. Frascos de cultivo de celulosa (a), un frasco de cultivo individual (b), donde se señala el gel de celulosa recién sintetizado por la bacteria, (c) el proceso de lavado de los geles y (d) un gel purificado.

3.1.2. Síntesis del biocompuesto de celulosa bacteriana con grafeno y nanotubos de carbono

Las nanoplaquetas de óxido de grafeno (GO) fueron obtenidas en forma de dispersión a una concentración de 2mg/ml de Cheeptubes (USA). Las dimensiones de GO fueron 300-800 nm de ancho y con 0.7-1.2 nm de grosor.

Un gel de BC purificado fue cuidadosamente extendido sobre una membrana de nitrocelulosa para minimizar el daño al que sería expuesto. El gel BC sobre la

nitrocelulosa fue colocada sobre un embudo de buchner instalado en un matraz kitasato. Luego, la dispersión de GO fue vertida sobre el gel BC y simultáneamente la bomba de vacío fue encendida (Figura 8). El GO fue insertado en la matriz de BC mientras el agua, tanto de la dispersión del GO y del gel, era filtrada durante 30 minutos. Las películas húmedas resultantes fueron secadas en horno a 80°C por 15 min. Luego, las películas fueron fijadas a una lámina de aluminio a fin de exponerlo contra vapores de hidracina (3% v/v) por 5 y 15 min. Finalmente, las películas fueron lavadas con agua destilada por 3 veces y secados en horno a 40°C por 24 horas. Las composiciones de las películas de BC fueron calculados sustrayendo el peso seco de películas de BC control de las películas secas de BC/RGO. Las muestras BC/RGO se obtuvieron en las composiciones de 10, 20 y 30%. El grosor de las películas fue de 10 a 20 μm .

Por otro lado, los nanotubos de carbono de múltiple pared (MWCNT) también se incorporaron en los geles de BC para sintetizar biocompuestos de BC/MWCNT. Los MWCNT (0,3% p/v de MWCNT en 0,5% p/v con dodecilsulfato sódico SDS) se filtraron a través del gel por el mismo método que para el GO. La exposición a hidracina y los procesos de lavado fueron idénticos a los utilizados para el BC/RGO. Las composiciones de los biocompuestos BC / MWCNT fueron 3, 6 y 9% p/p de MWCNT con respecto a la matriz.

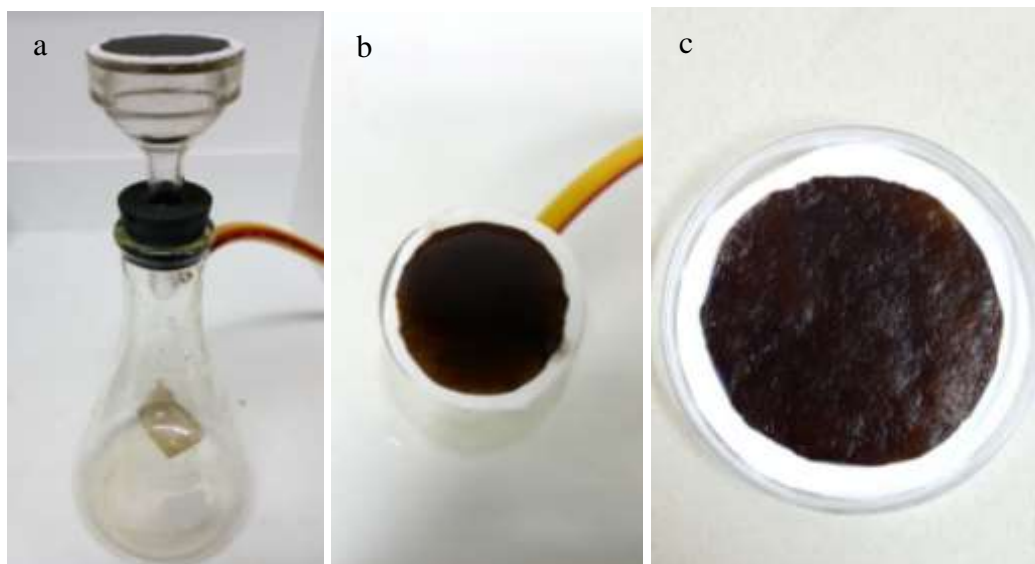


Figura 8. Incorporación de GO y MWCNT en el gel de celulosa purificado por el método de vacío, vista frontal (a) y vista desde arriba (b). Un gel BC/GO recién sintetizado (c).

3.1.3. Síntesis del electrolito polimérico de celulosa bacteriana con grafeno y nanotubos de carbono.

Los electrolitos poliméricos BC- NH_4I y BC/RGO- NH_4I fueron preparados sumergiendo las películas de BC y BC/RGO en diferentes soluciones de NH_4I a concentraciones de 0.5, 1, 2.5, 5 y 10% por 20 min a temperatura ambiente. A fin de no provocar la oxidación de la sal ni de los films, el procedimiento fue realizado cubriendo todos los recipientes con papel aluminio (Figura 9). Las películas rehidratadas de BC- NH_4I y BC/RGO- NH_4I fueron secadas a 40°C toda la noche. El peso seco fue obtenido y estos fueron almacenados en un desecador hasta la toma de las mediciones. La concentración de NH_4I fue calculada restando el peso final menos el peso inicial de las películas. Para el caso de los MWCNT, el procedimiento fue el mismo.

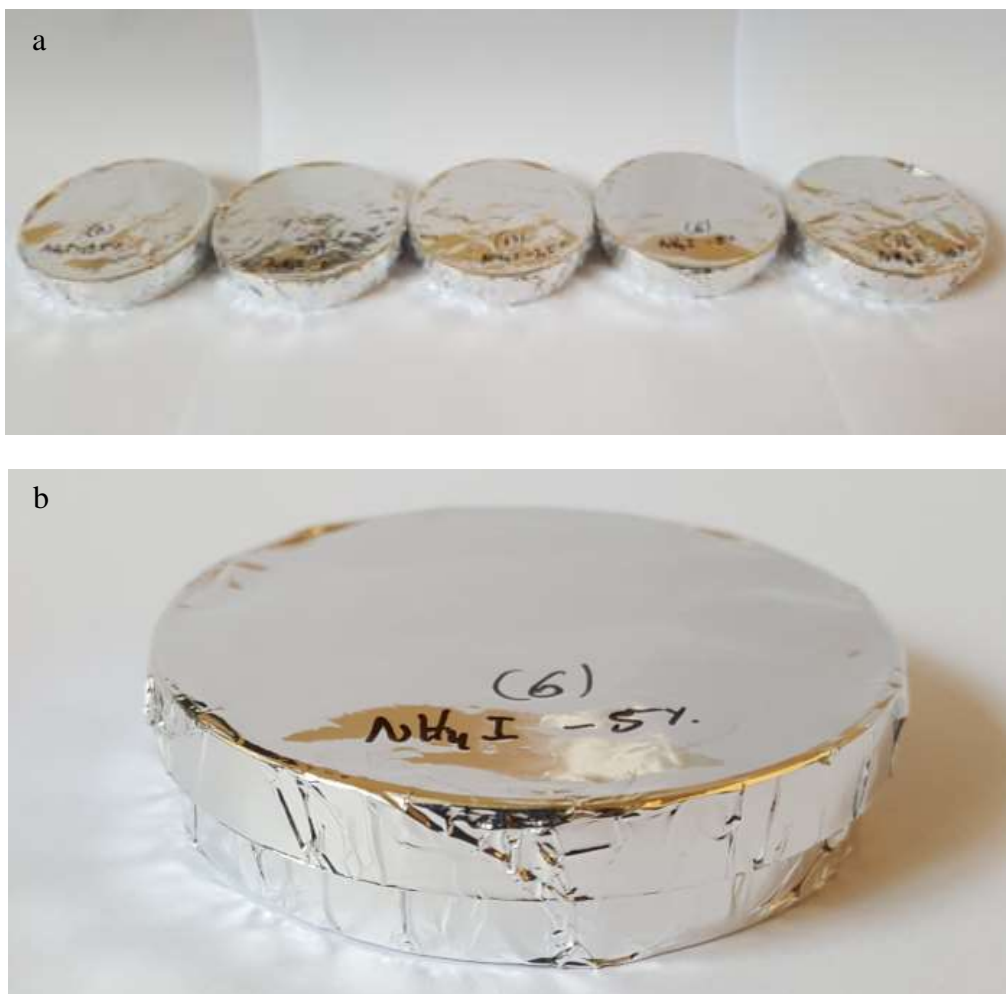


Figura 9. Recipientes donde se han sumergido los films de BC/RGO y BC/MWCNT en la solución con sal de NH_4I (a). Film de BC/RGO sumergido en 10 ml de la solución de 5% de NH_4I (b).

3.2. Caracterización de biocompuestos

3.2.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Las pruebas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflexión total atenuada (FTIR-ATR) fueron realizadas en un espectrofotómetro Lambda Scientific FTIR 7600 equipado con un accesorio de muestreo ATR. Se tomaron 8 puntos a una

resolución de 4cm^{-1} en el rango de 4000 a 560cm^{-1} . Los datos fueron analizados por el software Pyris.

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido

Para el análisis morfológico de las muestras se usó el microscopio de barrido electrónico (SEM) FEI Quanta 600 a una potencia de 30 kV. Para la visualización de los biocompuestos no conductores, las muestras fueron previamente recubiertas con oro usando el Polaron SC7640 Sputter Coater kit. Se visualizaron cortes transversales y vista superior de las películas.

3.2.3. Microscopía de fuerza atómica

Las imágenes para microscopía de fuerza atómica (AFM) fueron obtenidas en el modo dinámico usando un AFM Nanosurf Easyscan 2. El cantiléver usado tuvo una constante nominal de resorte de 42Nm^{-1} , se trabajó en el rango de frecuencia de 179 kHz y con un cantiléver con una punta de radio de 8 nm.

3.2.4. Espectroscopía de Raman

Para obtener los espectros de Raman se usó un sistema Renishaw InVia Reflex Raman acoplado con un microscopio óptico. El láser usado fue de 512 nm en el rango infrarrojo proveniente de un diodo. Los espectros de Raman fueron se tomaron en el rango de número de onda de 600 a 3000cm^{-1} usando un tiempo de exposición de 10 s y 3 acumulaciones.

3.2.5. Difracción de rayos X

Los espectros de difracción de rayos X fueron obtenidos con un difractómetro Bruker D8 con un láser de cobre en un detector Vantec-1. Se produjo una radiación $\text{CuK}\alpha$ filtrada con Ni (longitud de onda de 0.1542 nm) a 40kV y 40 mA. La radiación dispersada fue

detectada en el rango angular de 0-70°C a una tasa de 5°/min. Los datos fueron analizados usando programas especializados (ANALYZE and DRXWin).

3.2.6. Caracterización eléctrica de cuatro puntos

La resistencia eléctrica de los biocompuestos fue medida por el método de cuatro puntos (Figura 10). La configuración de la medición fue usando un equipo Metronix 532C como una fuente de poder y un multímetro Fluke 175 como un voltímetro. La resistencia fue calculada con la siguiente fórmula (1):

$$R = \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right) \left(\frac{V}{I}\right) t \dots (1)$$

donde V es el voltaje entre las puntas interiores, I es la corriente entre las puntas alejadas, t es el espesor de las películas y R es la resistencia de la lámina. La conductividad eléctrica(σ) de los biocompuestos fue hallada con la fórmula $\sigma=1/R$.

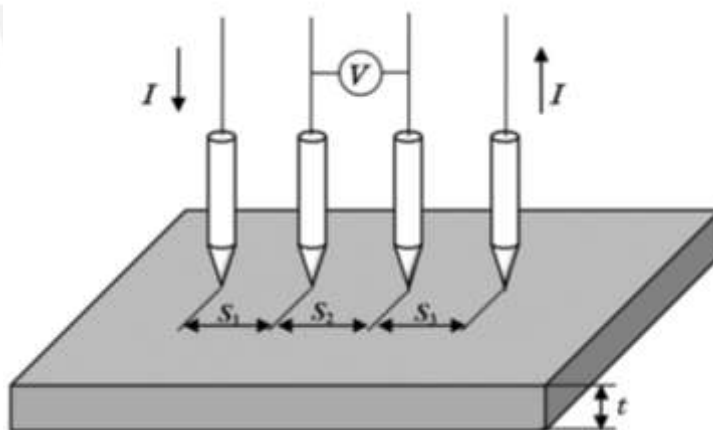


Figura 10. Fundamento de medición de conductividad por el método de las cuatro puntas. Donde I es corriente, V es el voltaje, S es la distancia entre las puntas y t es el espesor del film. La placa de color plomo representaría el *film* biocompuesto.

3.2.7. Ensayos de tracción mecánica

Los ensayos de tracción de los biocompuestos BC/GO, BC/RGO y BC/MWCNT fueron realizados en una máquina de tracción ESM Mark-10 equipada con una celda de carga de 10 N ($\pm 0.5\%$), con una velocidad de 10 mm/min. Las muestras para los ensayos fueron obtenidas en forma rectangular de dimensiones 4 mm x 40 mm. Se realizó tres mediciones paralelas para cada tipo de muestra y un promedio fue calculado. Las curvas mostradas representan curvas representativas. El grosor de los films fue obtenido con un medidor de espesor Elcometer 345. A partir de las curvas se calculó la resistencia a la tracción y el módulo de Young.

3.2.8. Espectroscopía de impedancia

Las mediciones de espectroscopía de impedancia fueron llevadas a cabo a 25°C con un potenciostato SP-200 (Bio-logic) acoplado con un Analizador de Respuesta a la Frecuencia. Las películas fueron intercaladas entre dos electrodos paralelos de oro de 12 mm de diámetro en una celda CESH (Bio-logic) (Figura 11). La impedancia de los electrolitos poliméricos fue medida bajo una atmosfera de N₂ y aplicando un potencial sinusoidal de 10mV entre los rangos de frecuencia de 1 Hz a 7 MHz y tomando 10 puntos por cada orden de frecuencia. Los datos de impedancia fueron procesados en un gráfico de impedancia compleja (Nyquist plot) donde la parte imaginaria, Z'' fue graficada contra su parte real Z'.

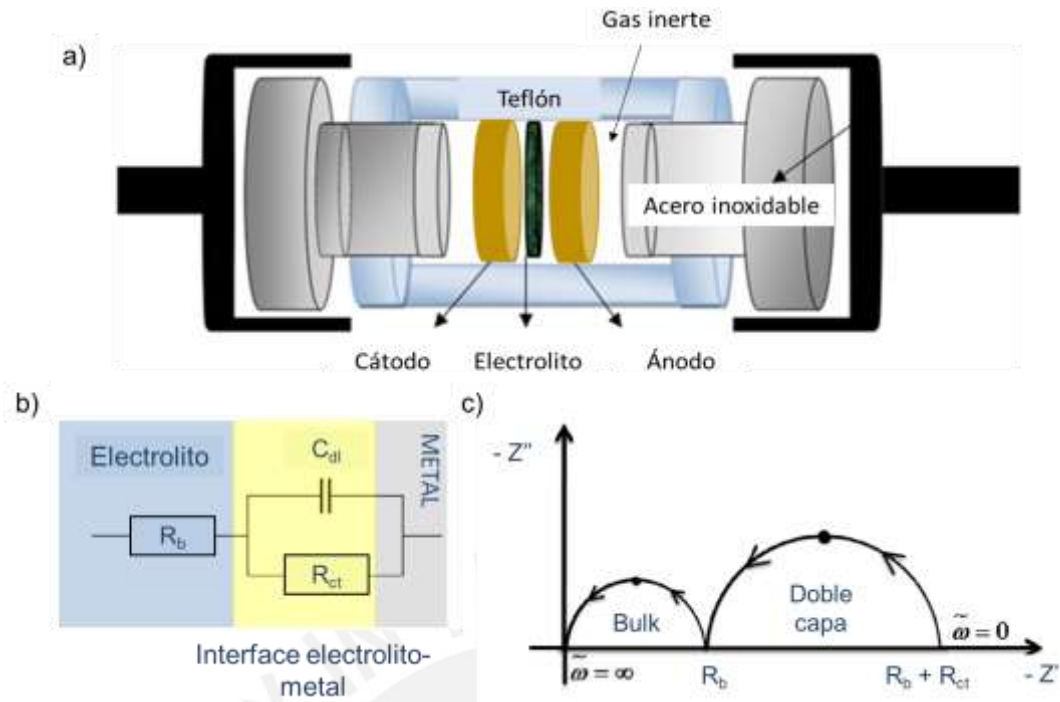


Figura 11. Esquema de colocación de la muestra y ensayo de impedancia en electrolito polimérico. a) Los electrodos, cátodo y ánodo, son de oro. La celda debe ser hermética para que circule un gas inerte (Adaptado de Sheha 2014). b) Esquema de un circuito que representa el contacto entre el electrolito y el electrodo (metal). c) Gráfico de impedancia que representa el esquema en b. Los diámetros de los semicírculos son las resistencias.

La conductividad iónica (σ) de las muestras fue calculada usando la siguiente ecuación (2):

$$\sigma = \frac{l}{R_b \times A} \dots (2)$$

Donde l es el grosor de la muestra. R_b es la resistencia del electrolito polimérico tomado del *fit* de la curva del gráfico Nyquist y A es el área de contacto entre el electrodo y el electrolito (Yusuf *et al.* 2016). El *fit* de la curva se halló con el software EC-Lab, utilizando los circuitos equivalentes a los biocompuestos.

Estudio dieléctrico

Las propiedades dieléctricas pueden ser representados por (3):

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \dots (3)$$

Donde ε' y ε'' son las partes reales e imaginarias de la permitividad dieléctrica. Estos son obtenidos de los datos de impedancia (4 y 5):

$$\varepsilon' = \frac{Z''}{(Z'^2 + Z''^2)\omega C} \dots (4) \quad \text{y} \quad \varepsilon'' = \frac{Z'}{(Z'^2 + Z''^2)\omega C} \dots (5)$$

Donde Z' y Z'' son las partes reales e imaginaria de la impedancia, ω es la frecuencia angular ($\omega=2\pi f$), C es la capacitancia de la celda vacía. Nosotros obtuvimos la capacitancia por (6):

$$C = \frac{\varepsilon_0 A}{l} \dots (6)$$

Donde A es el área del electrodo, l es el grosor y ε_0 es la permitividad en el vacío.

Estudio del Módulo eléctrico

El Módulo es representado por (7):

$$M^* = M' - jM'' \dots (7)$$

Este suprime la polarización del electrodo, resultando en una mejor figura de la relajación eléctrica existente. M^* puede ser estimado de los datos dieléctricos (8 y 9):

$$M' = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} \dots (8) \quad \text{y} \quad M'' = \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} \dots (9)$$

3.2.9. Polarización DC

La ventana de estabilidad eléctrica y la medición del número de transferencia de las películas BC se determinaron usando un potenciostato/galvanostato SP-200 (Bio-logic).

El número de transferencia iónica se midió mediante el método de polarización de

Wagner (polarización DC) aplicando 0,5 V. El valor del número de transferencia iónica (ión) se evaluó a partir de la curva de polarización en función del gráfico de tiempo utilizando la siguiente ecuación (10):

$$\% \text{ Número de transferencia iónica } (t_{ion}) = \frac{I_{initial} - I_{final}}{I_{initial}} \dots (10)$$

El resto de la conductividad corresponde al número de transferencia iónica ($t_e = 1 - t_{ion}$).

3.2.10. Voltametría lineal de barrido

La ventana de estabilidad eléctrica de las películas fue evaluada a 25°C por voltametría lineal de barrido. La prueba se realizó intercalando la muestra entre dos electrodos paralelos de oro en una celda CESH (Bio-logic). Los datos fueron obtenidos a una tasa de barrido de 1 mV.s⁻¹ y en el rango de voltaje de 0 a 3V. Los datos fueron obtenidos con un potenciostato/galvanostato SP-200 (Bio-logic).

4. Resultados y Discusión

La ruta de procesamiento descrita es un método sencillo para incorporar nanomateriales como el óxido de grafeno (GO) y nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNT). Con este procedimiento se prepararon biocompuestos conductores con matriz BC sin necesidad de un tratamiento previo de esta (Figura 12). Se han reportado numerosos biocompuestos con BC donde la matriz de celulosa se ha desintegrado previamente, resultando en la pérdida de las propiedades de la BC, y luego se ha mezclado con otra fase del nanomaterial (Hu *et al.* 2011; Feng *et al.* 2012; Xu *et al.* 2013). En este estudio, como los geles de BC no se desintegran previamente, se conservan las propiedades físicas y químicas de las nanofibras de celulosa. Además, los biocompuestos pudieron ser sometidos al tratamiento con hidracina, que redujo el GO a óxido de grafeno reducido (RGO) (Park *et al.* 2011, 2012; Stuart and Pumera 2011; Lin and Grossman 2015). Este cambio fue revelado por el cambio de color de las películas. Antes del tratamiento con hidracina, las películas GO-BC eran de color marrón. Después del tratamiento con hidracina, el color de las películas cambió a negro, lo que correspondió al color del óxido de grafeno reducido (Figura 12).

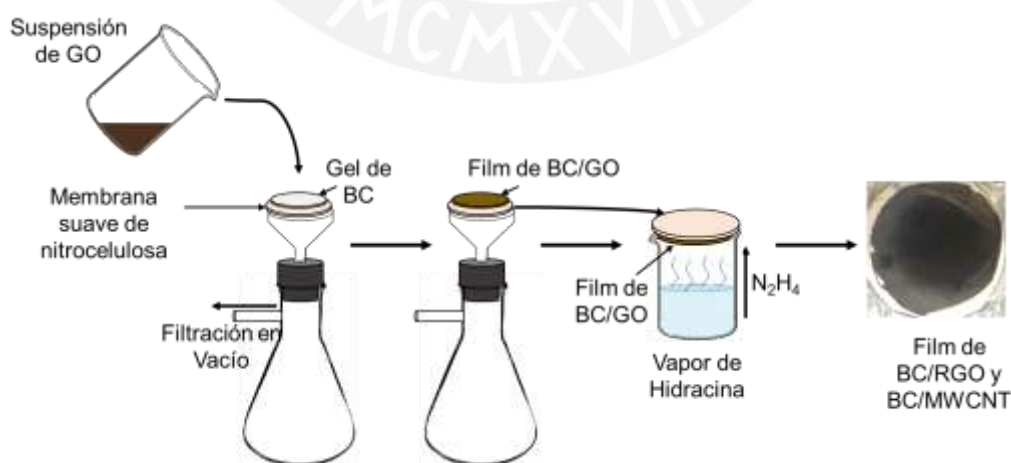
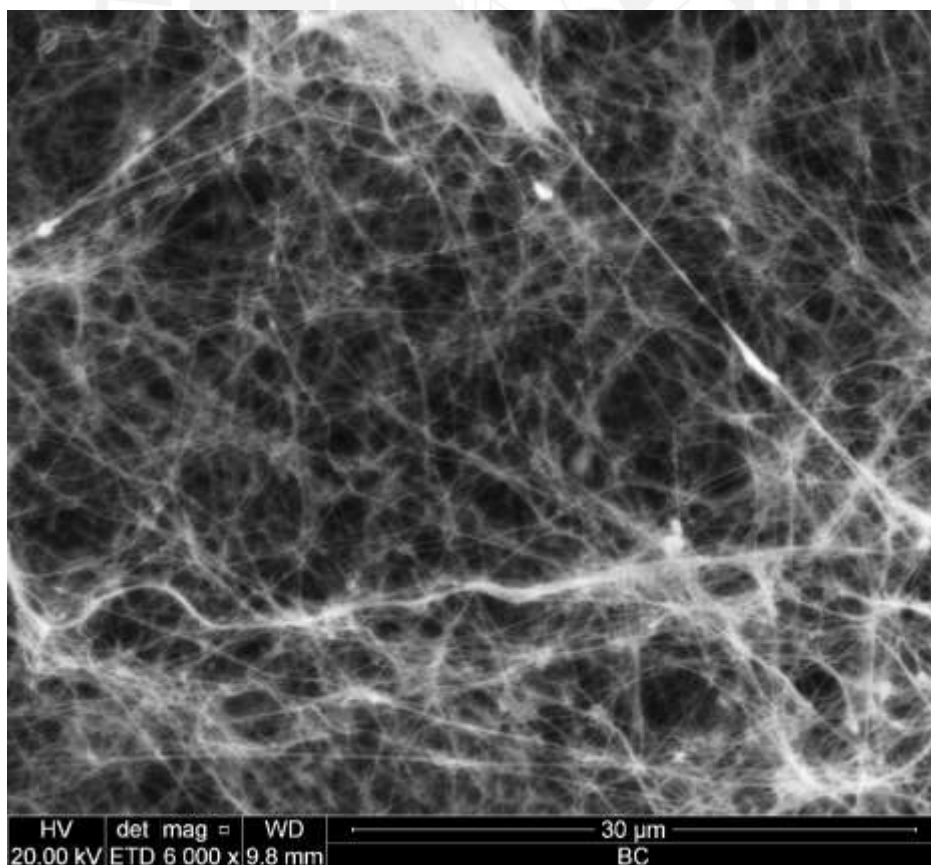


Figura 12. Esquema del procedimiento para la generación de los films biocompuestos de BC/RGO y BC/MWCNT. (Ccorahua *et al.* 2017).

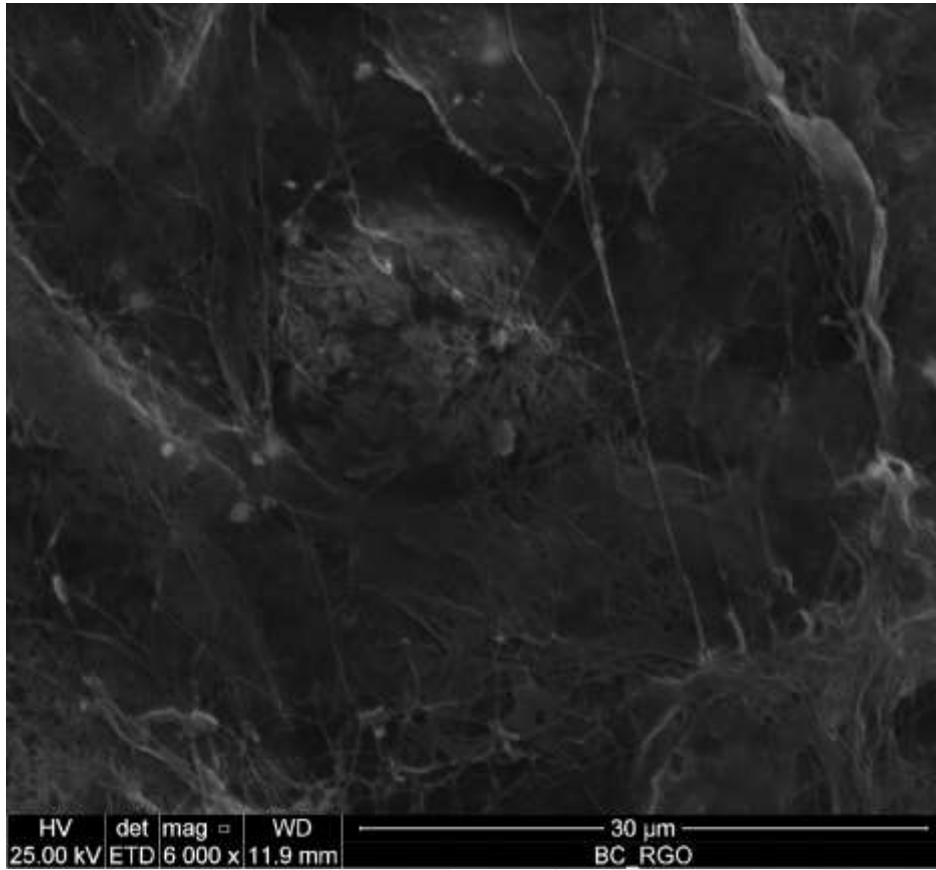
4.1. Caracterización morfológica

La morfología de las muestras de los biocompuestos de BC/RGO y BC/MWCNT se observan en la Figura 13. La red coherente típica de las fibras de celulosa bacterianas se puede observar tanto en muestras BC puras, tanto como en las reforzadas con RGO (Figura 13b, c y d) y MWCNT (Figura 13e y f). Las aglomeraciones asociadas con la presencia de plaquetas GO (Zhu *et al.* 2015) se observan en la sección transversal de la muestra BC/RGO (Figura 13c). Esto demuestra que GO fue incorporado con éxito en la red BC. En el caso de los biocompuestos BC/MWCNT, se observa aglomeraciones de la red de celulosa en la vista inferior del gel y una superficie lisa en la vista superior.

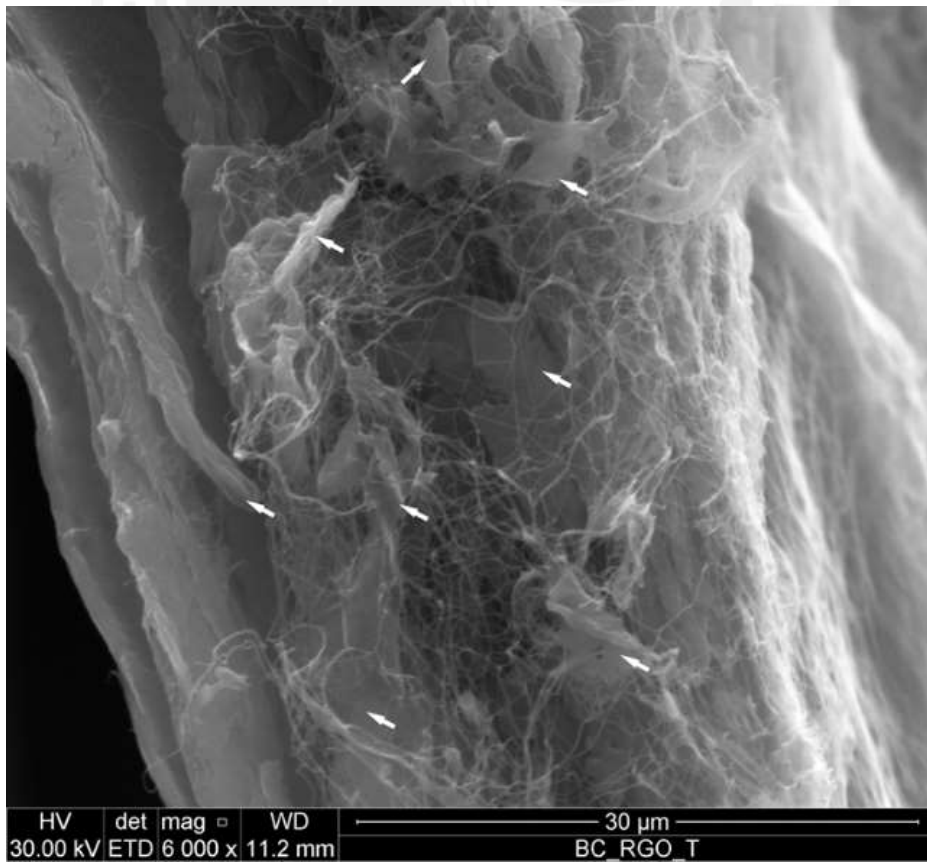
a



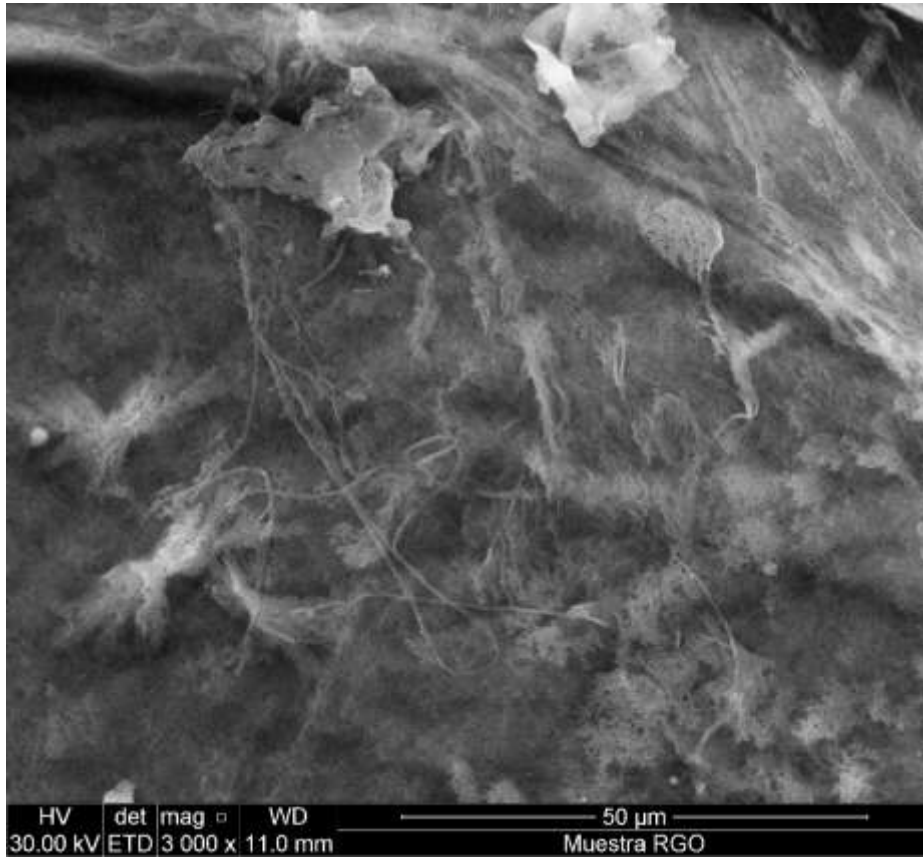
b



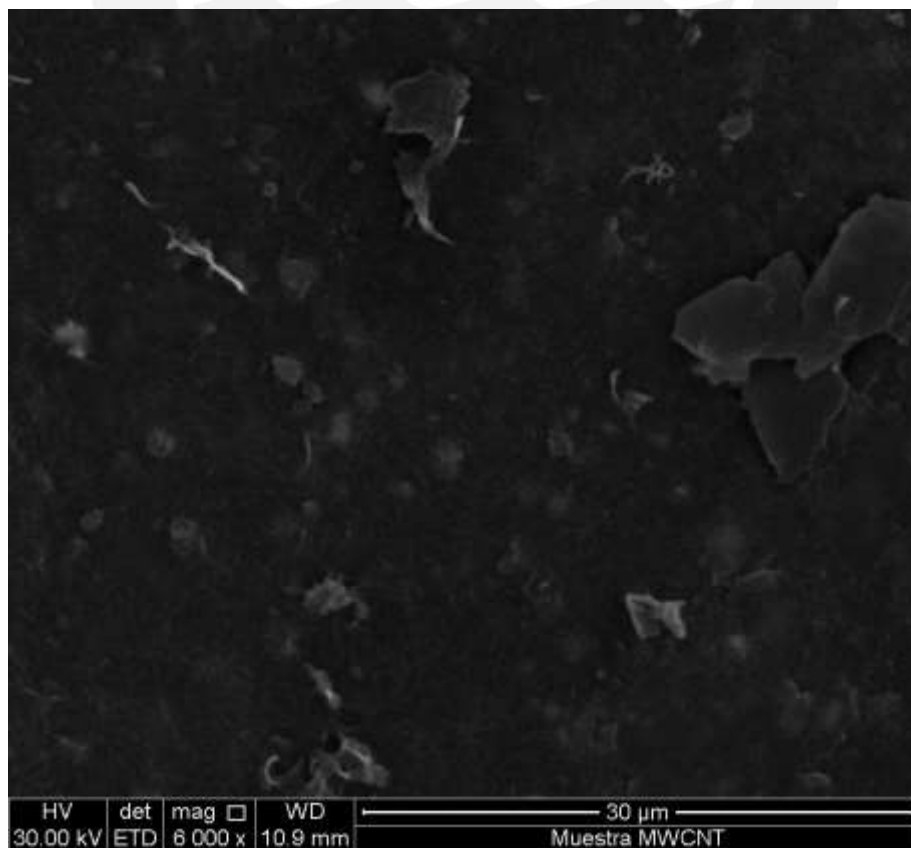
c



d



e



f

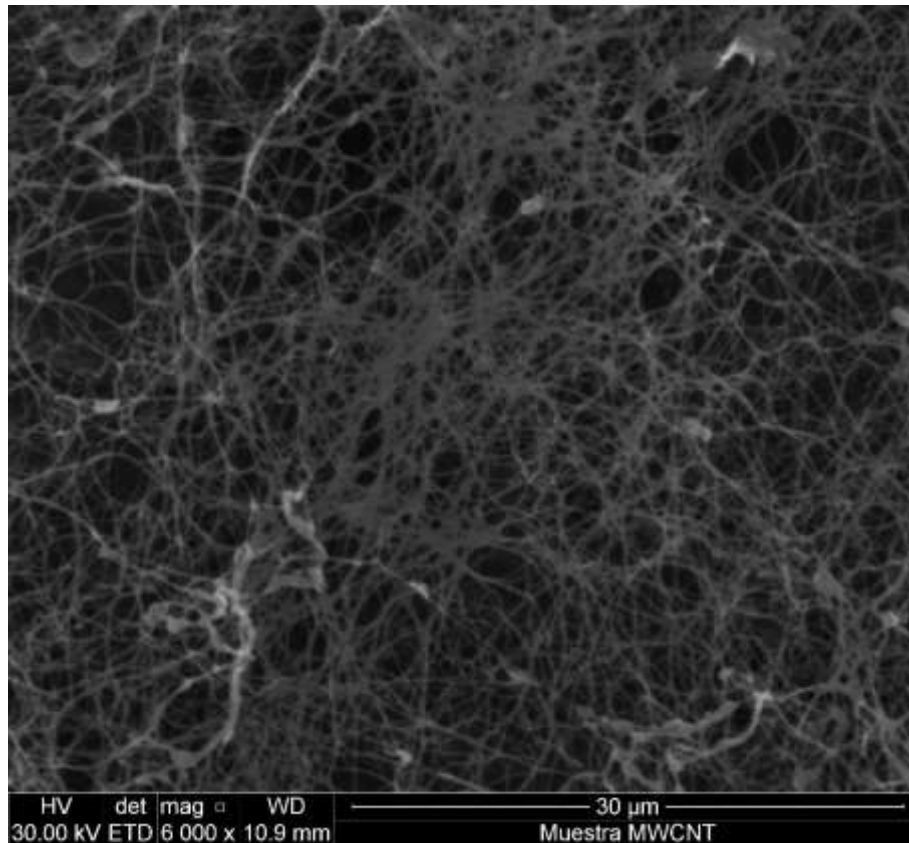


Figura 13. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los films biocompuestos. (a) Red de la BC pura, (b) vista superior, (c) transversal e (d) inferior de BC/RGO, y (e) vista superior e (f) inferior de BC/MWCNT. (Ccorahua *et al.* 2017).

A fin de analizar la morfología de los films BC/RGO y BC/MWCNT a menor escala se obtuvieron por microscopía de fuerza atómica para los nanomateriales óxido de grafeno y MWCNT (Figura 14). El tamaño del grafeno en el plano de las nanoláminas, según la imagen, está entre 50 a 1000 nm de extensión y un grosor de 1.45 nm. El tamaño de los MWCNT hallado fue de 20 nm de diámetro y más de 700 nm de largo. Con respecto a las imágenes en AFM de BC pura se observan las nanofibras apiladas (Figura 15a). En cuanto a las imágenes de BC/RGO, se observan las fibras BC pero con una superficie rugosa y algunas fibras tensionadas (Figura 15b). En cuanto a las imágenes BC/MWCNT, no se observan las nanofibras BC y se observa una superficie más lisa que las anteriores.

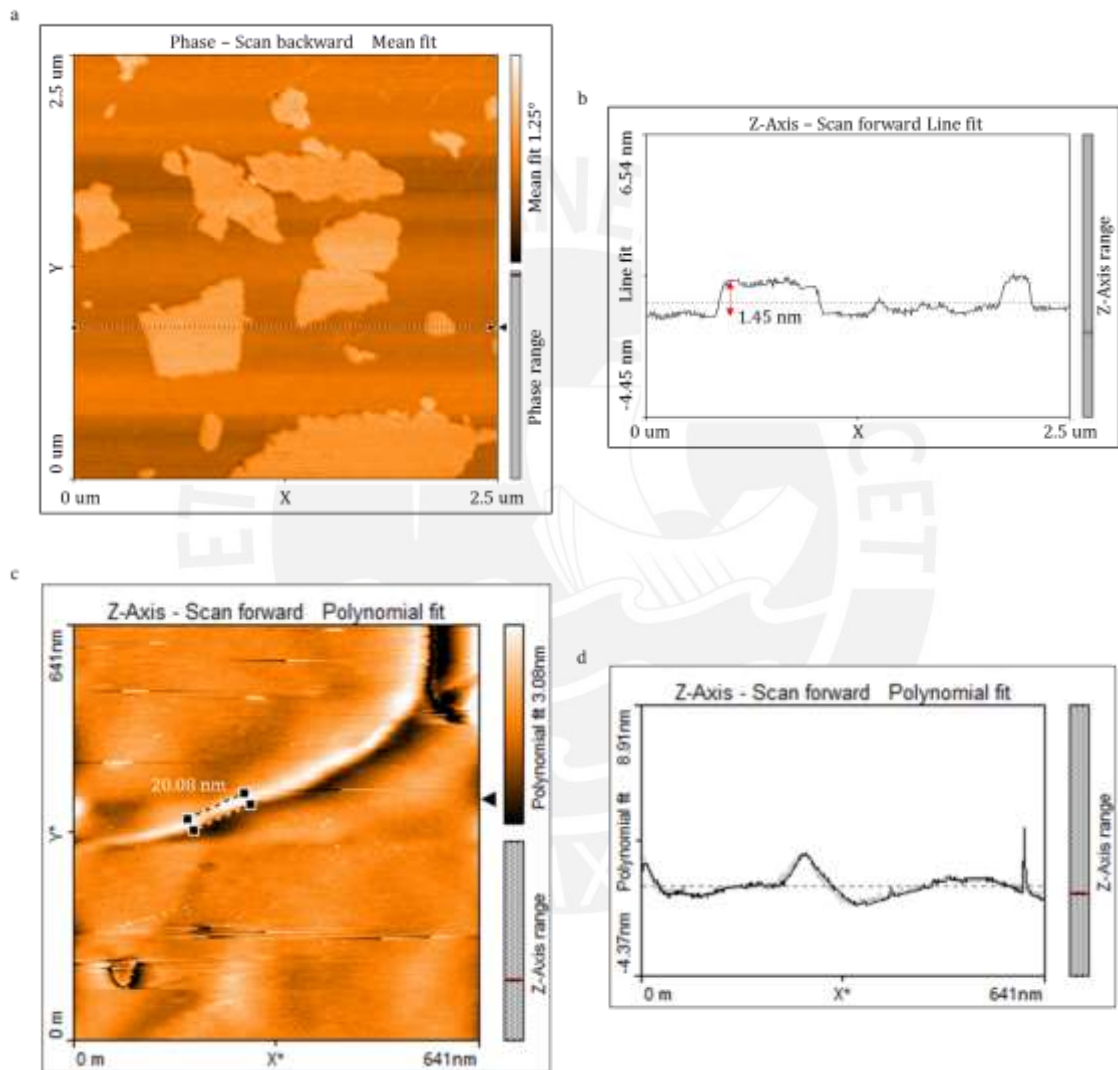


Figura 14. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de los nanomateriales. (a y b) óxido de grafeno y (c y d) MWCNT. (Ccorahua *et al.* 2017).

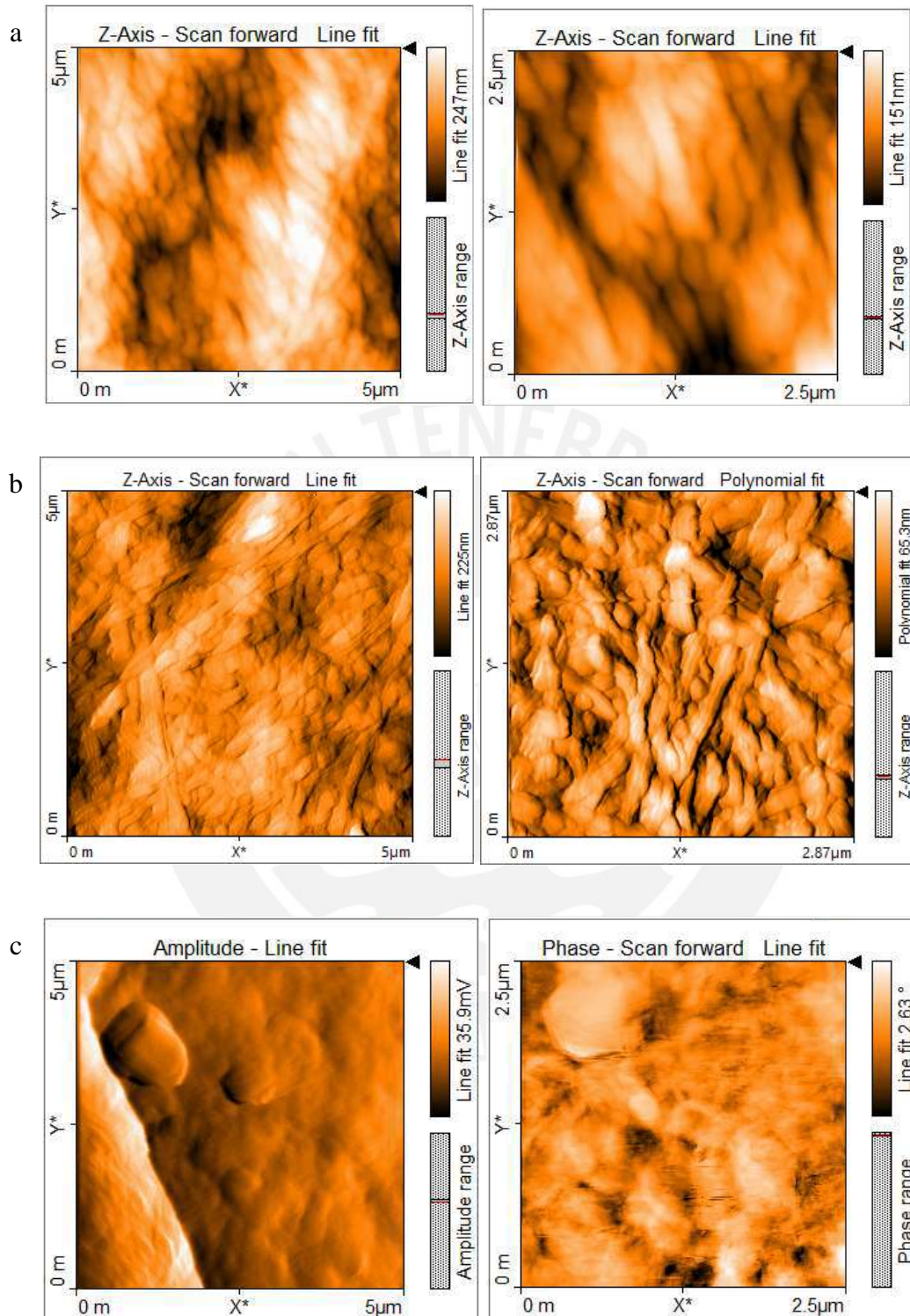


Figura 15. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de los films biocompuestos. (a) Red de la BC pura, (b) BC/RGO y (c) BC/MWCNT en imágenes de 5 μm (columna de la izquierda) y 2.5 μm (columna de la derecha).

4.2. Caracterización mecánica

Los resultados de los ensayos mecánicos de los biocompuestos mostraron que el refuerzo de óxido de grafeno eleva la resistencia mecánica, la deformación máxima y el módulo de Young cuando la concentración es de 30%. Sin embargo, a menores concentraciones se observó propiedades mecánicas aminoradas con respecto a BC pura (Tabla 1). Después del tratamiento con hidracina, la resistencia cayó por debajo de la resistencia de la BC pura (Figura 16). A diferencia de otros reportes, donde se han utilizado otros métodos de incorporar el grafeno (3 MPa (Jin *et al.* 2016); 20 MPa (Liu *et al.* 2015c); 0.7 MPa (Si *et al.* 2014)), este biocompuesto conserva una resistencia mecánica cercana a la propia matriz en su estado prístino de 121 MPa. Con respecto a los biocompuestos de BC/MWCNT, los resultados mostraron una mejora de las propiedades mecánicas al agregar 9% de MWCNT (Tabla 2). Además, la deformación máxima aumentó el doble de su valor normal en BC pura (Figura 17). A todas las concentraciones, excepto a 9%, el módulo se redujo. Se sugiere que a bajas concentraciones de MWCNT, estos promueven mayor elasticidad, conectando algunas fibras de BC en la matriz, sin embargo a altas concentraciones, los MWCNT forman una red entre ellos, aumentando la rigidez.

Tabla 1. Propiedades mecánicas de los biocompuestos BC/GO y BC/RGO (Ccorahua et al. 2017).

	Tracción Max. (MPa)	Elongación Máx. (%)	Módulo de Young (GPa)
BC-GO10	140.29 ± 11.53	1.44 ± 0.23	12.56 ± 0.37
BC-GO20	77.73 ± 6.39	1.04 ± 0.00	9.65 ± 2.18
BC-GO30	184.85 ± 7.92	2.04 ± 0.01	14.36 ± 2.30
BC-RGO10	85.04 ± 11.42	0.88 ± 0.00	11.27 ± 1.39
BC-RGO20	70.92 ± 15.65	1.16 ± 0.00	7.04 ± 0.37
BC-RGO30	121.71 ± 19.04	1.26 ± 0.00	13.21 ± 2.10
BC	151.81 ± 13.96	1.61 ± 0.00	11.37 ± 1.70

Tabla 2. Propiedades mecánicas de los biocompuestos BC/MWCNT.

	Tracción Max. (MPa)	Elongación Máx. (%)	Módulo de Young (GPa)
BC-MWCNT3	133.67 ± 2.36	1.88 ± 0.42	7.79 ± 1.66
BC-MWCNT6	150.00 ± 19.80	2.07 ± 0.01	8.94 ± 3.71
BC-MWCNT9	184.85 ± 7.92	2.04 ± 0.01	14.36 ± 2.30
BC	151.81 ± 13.96	1.61 ± 0.00	11.37 ± 1.70

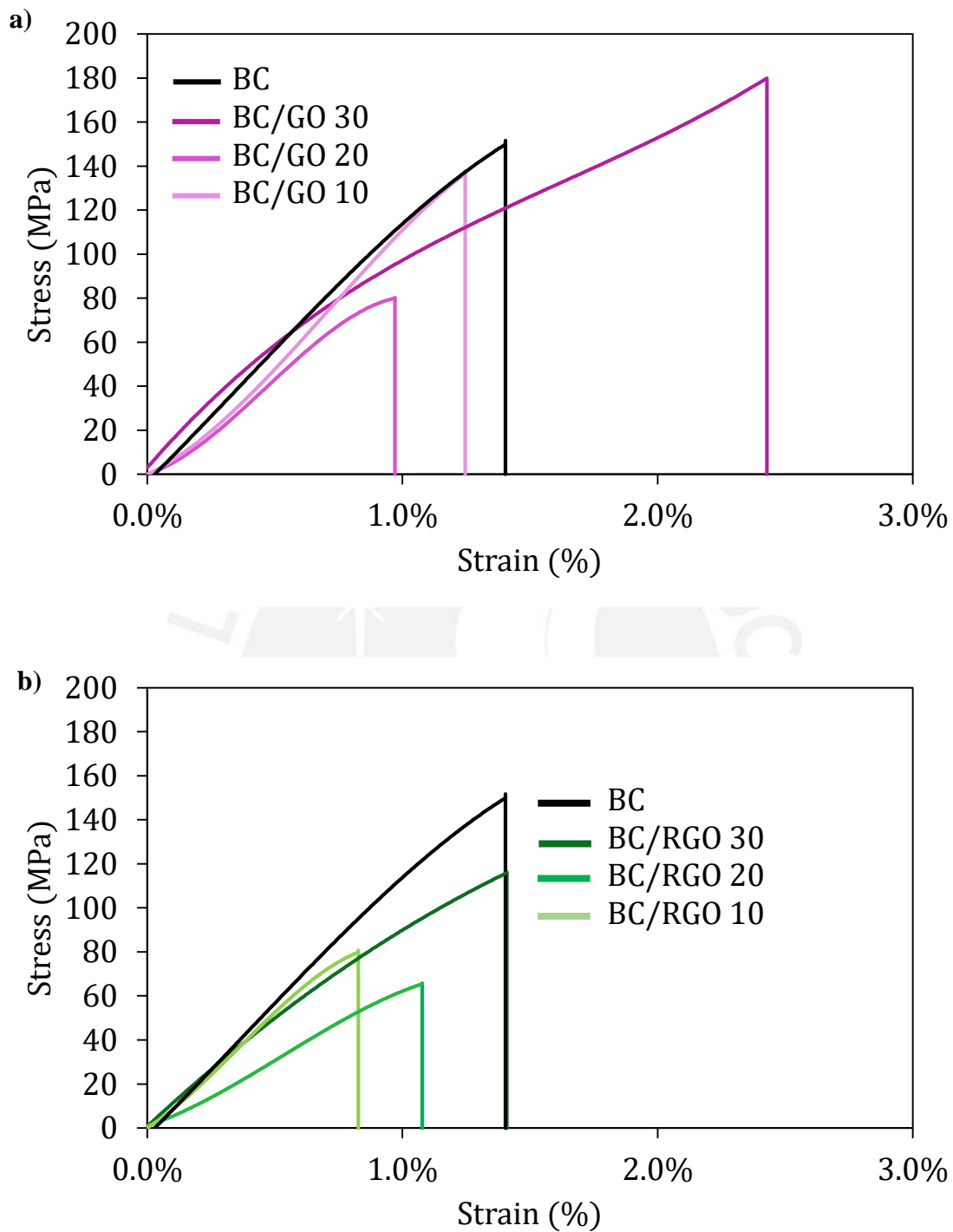


Figura 16. Curvas de tracción de las películas de biocompuestos (a) BC/GO y (b) BC/RGO después de un tiempo de exposición 15 minutos de vapor de hidracina.

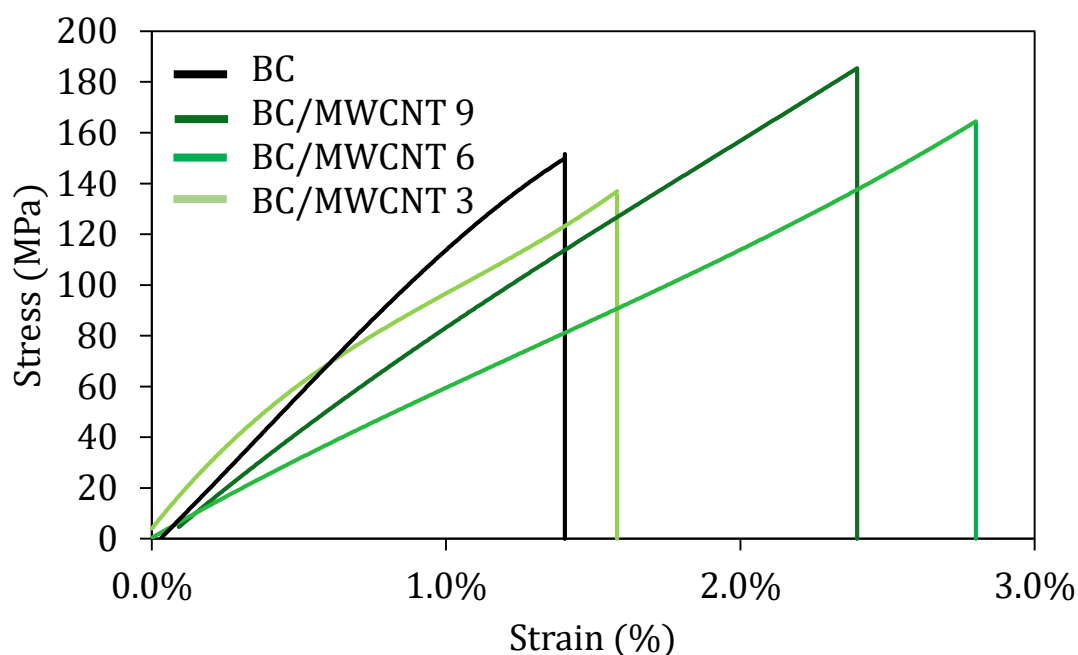


Figura 17. Curvas de tracción de las películas de biocompuestos BC/MWCNT.

4.3. Caracterización espectroscópica y estructural

Para revelar los cambios en la estructura cristalina de BC en los biocompuestos, se realizó análisis de XRD. Los patrones de XRD típicos de BC muestran picos que corresponden a los planos de cristal de la celulosa de tipo I ($1\bar{1}0$), (110) y (200) (VanderHart and Atalla 1984). Los difractogramas de las muestras mostraron los mismos picos característicos de BC a $14,8^\circ$, 17° y $22,8^\circ$ (Figura 18). Un pico adicional que corresponde a los rayos X reflejados ortogonalmente respecto a la orientación de las fibras BC apareció a $34,5^\circ$ (Garvey, Parker and Simon 2005). Este pico estaba presente para las muestras de BC/GO que no estaban expuestas a hidracina, pero ausentes de aquellas que habían experimentado exposición a hidracina. Los difractogramas de los biocompuestos BC/MWCNT al 9% presentaron picos a $14,4^\circ$, $16,9^\circ$ y $22,5^\circ$ (Figura 19); mientras que un pico adicional se observó a $34,5^\circ$, esto desapareció a medida que aumentaba la duración de la exposición

a la hidracina. La disminución de intensidad a $34,5^\circ$ puede indicar la pérdida de órdenes de espaciamiento cristalino en la dirección del eje de cristales. Se cree que los nanotubos se agregan atrapando algunas fibras de BC y crean una tensión molecular cuando tiran de ellas. El cambio de cristalinidad causado por la adición de sustancias extrañas se informó previamente en la literatura (Taokaew *et al.* 2013; Luo *et al.* 2014). Después del tratamiento con vapor de hidracina, las tensiones moleculares se relajaron y esto permitió el aumento de la cristalinidad (tabla 3). Se sugiere que al aumentar la concentración de refuerzo, estos se apilaron y dejaron de interactuar con BC. En particular, la intensidad de los dos picos iniciales para ambas muestras BC/RGO y BC/MWCNT sin tratamiento con hidracina fue similar.

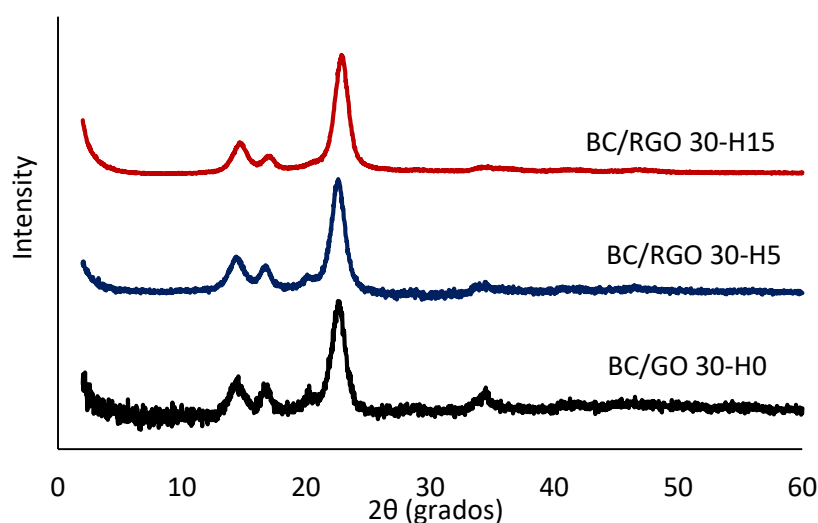


Figura 18. Difractogramas de los biocompuestos de BC/RGO 30% expuestos a distintos tiempos de vapor de hidracina (Ccorahua *et al.* 2017).

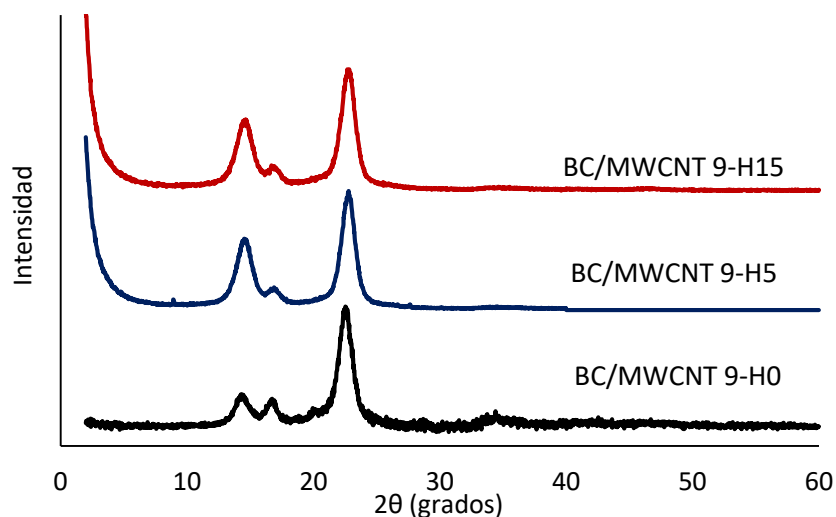


Figura 19. Difractogramas de los biocompuestos de BC/MWCNTs 9% expuestos a distintos tiempos de vapor de hidracina (Ccorahua *et al.* 2017).

Tabla 3. Porcentajes de cristalinidad de los biocompuestos BC/MWCNT y BC/RGO

Exposición a Hidracina	BC/MWCNT			BC/RGO		
	3%	6%	9%	10%	20%	30%
0 min	55.10	75.89	83.07	36.17	34.45	54.09
5 min	55.45	79.23	84.64	46.00	51.80	71.87
15 min	57.04	85.75	87.29	46.01	62.73	72.50

La presencia de RGO y MWCNT en los films biocompuestos preparados se confirmó con espectros Raman. Las Figura 20 y Figura 21 muestran el pico típico D y G asociado a defectos en nanomateriales de carbono y C = C conjugado respectivamente (Abdolhosseinzadeh, Asgharzadeh and Seop Kim 2015). Además, el análisis de los espectros Raman muestra el efecto del tratamiento con hidracina. Los vapores de hidracina se han utilizado en el pasado para reducir los defectos químicos de MWCNT y GO (Feng *et al.* 2012; Lin and Grossman 2015). Con el fin de determinar la magnitud de los defectos en los biocompuestos, la intensidad del pico D se dividió por la intensidad del pico G (I_D/I_G) (Prud, Aksay and Car 2008). En ambos casos, la relación I_D/I_G aumenta con una mayor duración del tratamiento con hidracina. La relación de intensidad en los

biocompuestos de grafeno no fue comparable con otros reportes de óxido de grafeno reducido en BC donde el pico de D fue considerablemente menor que el pico de G (Prud, Aksay and Car 2008). Por otro lado, en los biocompuestos de nanotubos la relación de intensidad fue mayor que otros reportes (Su *et al.* 2010; Wang *et al.* 2012a). Li *et al.* (2014) informaron las intensidades similares de bandas D y G, donde los MWCNTs se mezclaron con nanofibras BC. Además, otros informes han mostrado el proceso de funcionalización en el grafeno mediante la aplicación de hidracina (Yokoi *et al.* 2005; Park *et al.* 2012; Zhang *et al.* 2014). Estas relaciones I_D/I_G para RGO y MWCNTs podrían atribuirse al incremento de defectos de grupos amina sobre la restauración de grupos carboxilo, epoxi y cetona en las redes de grafeno y nanotubos (Wang *et al.* 2012c; Lin and Grossman 2015).

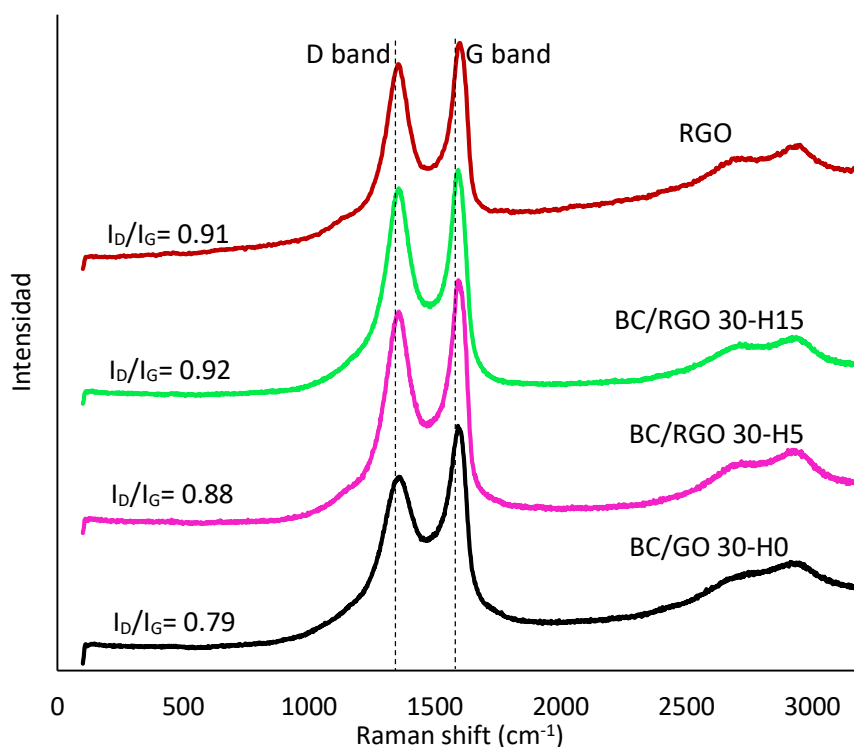


Figura 20. Espectros Raman de los biocompuestos BC/RGO 30% expuestos a distintos tiempos de vapor de hidracina (Ccorahua *et al.* 2017).

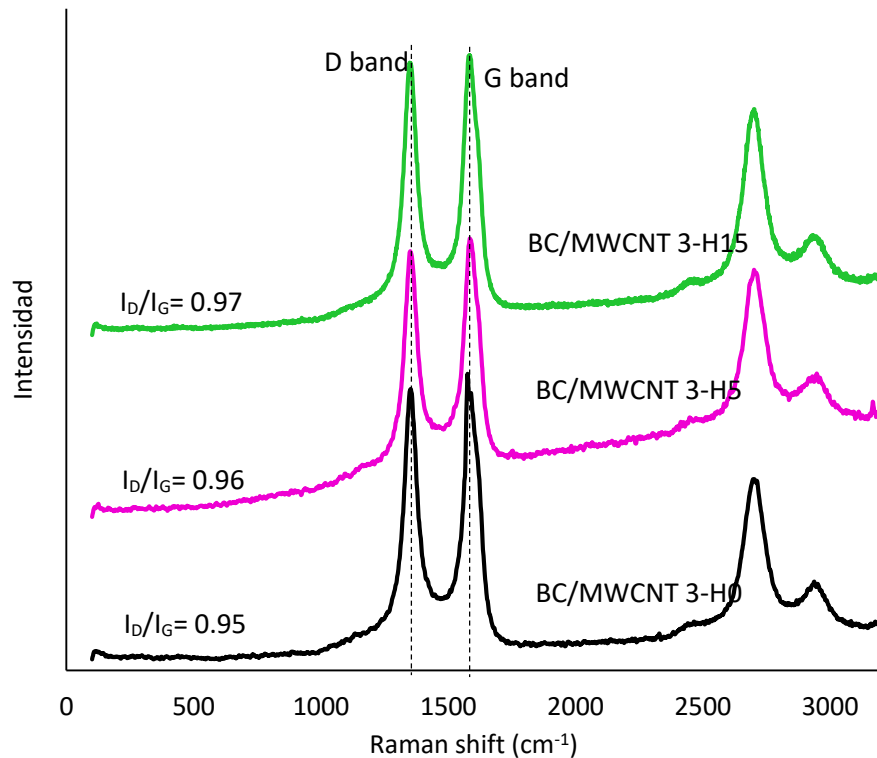


Figura 21. Espectros Raman de los biocompuestos BC/MWCNTs 3% expuestos a distintos tiempos de vapor de hidracina (Ccorahua *et al.* 2017).

4.4. Conductividad eléctrica

A continuación se evaluó la conductividad de las muestras. La Figura 22 muestra que la conductividad de las películas BC/RGO aumentó con el tratamiento con hidracina hasta 5 órdenes de magnitud en comparación con las películas sin tratamiento. En contraste, no se consigue ningún efecto para los biocompuestos de BC/MWCNT, ya que los valores de conductividad son similares para todos los tiempos de tratamiento. Sin embargo, en ambos casos la conductividad del material aumentó con un mayor porcentaje de refuerzo (RGO o MWCNT). El tratamiento con hidracina es muy eficiente para aumentar la conductividad de los biocompuestos BC/RGO. Se ha sugerido que el restablecimiento de anillos de carbono hexagonal y la unión π - π en el grafeno es bastante eficiente a través

del tratamiento con la hidracina (Park *et al.* 2012; Lin and Grossman 2015). Aquí hemos implementado un método sencillo para reducir los biocompuestos de grafeno BC utilizando una baja concentración de hidracina (3%) y un breve período de exposición. Los biocompuestos BC/RGO 30% alcanzaron la conductividad más alta de 0.12 S/cm (Figura 22a). Por otro lado, la conductividad de biocompuestos de BC/MWCNTs fue de 12 S/cm con 9% de MWCNT, 2 órdenes mayores que con refuerzo de RGO (Figura 22b). Se sugiere que la alta conductividad fue debido a la ausencia de defectos C-C en los nanotubos, a comparación del RGO. Sin embargo, la conductividad se redujo a la mitad después del tratamiento con hidracina (6 S/cm). El incremento de los grupos amina, debido a la incorporación del radical amidógeno dentro de los nanotubos de carbono podría disminuir el enlace C-C conjugado (Yokoi *et al.* 2005; Wang *et al.* 2012c, 2012d). Además, Su *et al.* (2010) informaron que los defectos incorporados por 1h de vapor de hidracina podrían ser los responsables de la reducción de la conductividad por 5 veces. En nuestros resultados, la conductividad disminuyó 2 veces. Sin embargo, a pesar de la ligera conductividad decreciente, estos defectos tuvieron un efecto beneficioso para la interacción de nanotubos con fibras BC.

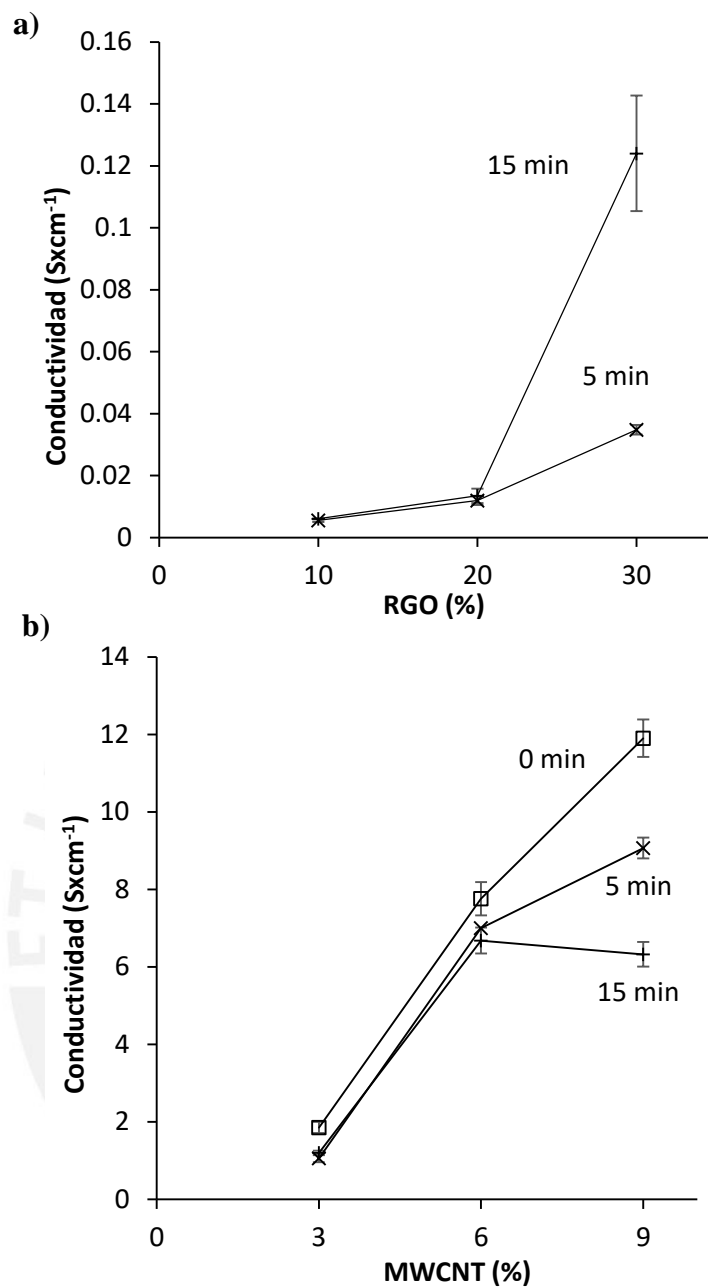


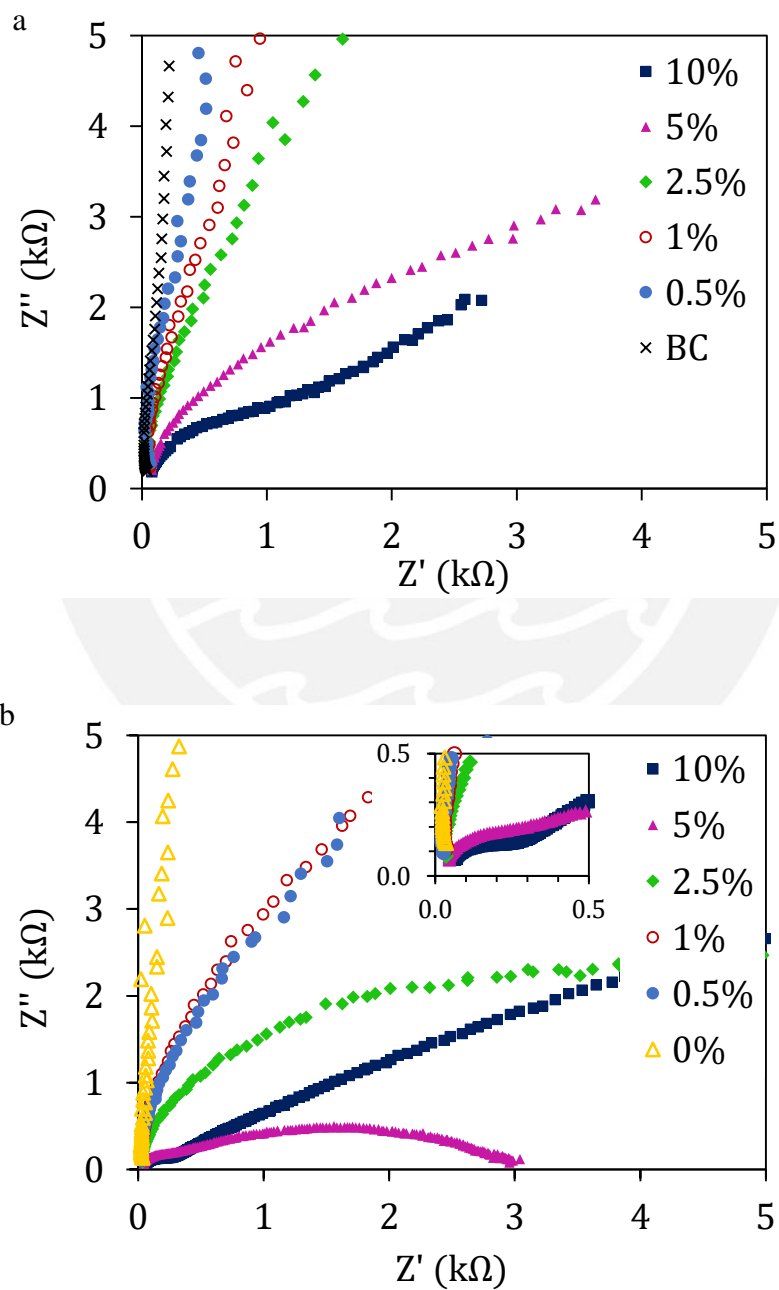
Figura 22. Conductividad eléctrica de cuatro puntos de las películas de biocompuestos (a) BC/RGO y (b) BC/MWCNTs después de un tiempo de exposición de 0, 5 y 15 minutos de vapor de hidracina (Ccorahua *et al.* 2017).

4.5. Conductividad iónica

Se obtuvieron electrolitos poliméricos acomplejados con una sal iónica rédox para la caracterización de impedancia. Los gráficos de Nyquist plot de los films BC y biocompuestos BC/RGO acomplejados con el yoduro de amonio mostraron el gráfico semejante a un semicírculo a altas frecuencias que correspondía a la resistencia del polímero (Figura 23). Antes de la acomplejación de BC con la sal, se introdujo el óxido de grafeno en red BC por el método ya descrito. El óxido de grafeno fue convertido en óxido de grafeno reducido mediante el tratamiento con hidracina de 15 min, con el que se obtenía mejores propiedades de conductividad eléctrica. Mediante el método de filtración, un lado de los films (por el lado que se filtra) es rico en RGO y MWCNT, respectivamente según el biocompuesto; mientras que el otro lado es rico en fibras BC para ambos biocompuestos. Tanto el RGO como los MWCNT crearon una estructura porosa que puede actuar como colector de carga en la película y a la vez es un medio de interacción de alta superficie con el electrolito polimérico.

Se caracterizó la conductividad iónica de las películas de biocompuesto BC utilizando la configuración: lado BC en contacto con el electrodo de oro y la capa RGO o MWCNT en contacto con otro contraelectrodo de oro (oro|BC/RGO|oro, oro|BC/MWCNT|oro). Los gráficos de nyquist plot de los biocompuestos BC y BC pura se instalaron en un circuito para calcular el volumen de resistencia y luego la conductividad iónica. En todas las concentraciones, se encontró que la conductividad de los biocompuestos BC aumentó en una o tres órdenes de magnitud en contraste con las películas de BC. La conductividad iónica obtenida para los electrolitos poliméricos biocompuestos mostró la mayor conductividad de 1×10^{-4} para los biocompuestos BC/MWCNT con la mayor cantidad de sal. Los biocompuestos BC/RGO alcanzaron una conductividad de 1×10^{-5} S/cm a la

mayor concentración de sal mientras que para los films de BC puro la conductividad iónica alcanzó una conductividad de 1×10^{-6} S/cm a la mayor concentración (Figura 24).



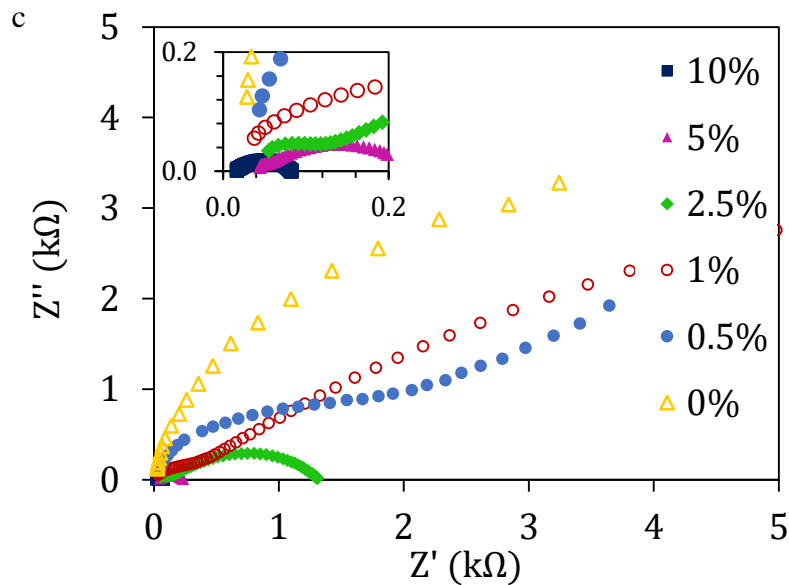


Figura 23. Los espectros de impedancia Nyquist plot en el rango de 1Hz a 7MHz de (a) los films de BC puro, los biocompuestos BC/RGO (b) y (c) los biocompuestos BC/MWCNT sumergidos en distintas concentraciones de solución de yoduro de amonio. Los recuadros internos muestran rangos cortos para visualizar el cambio a altas frecuencias.

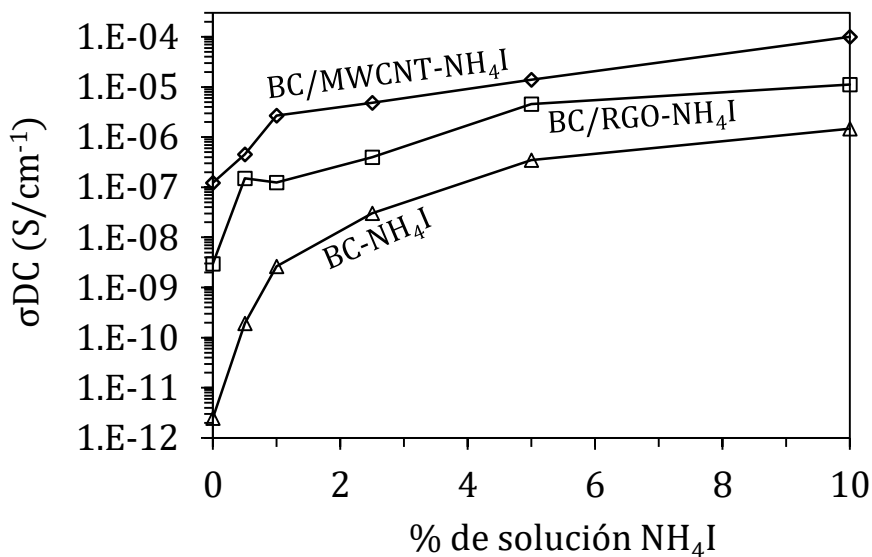
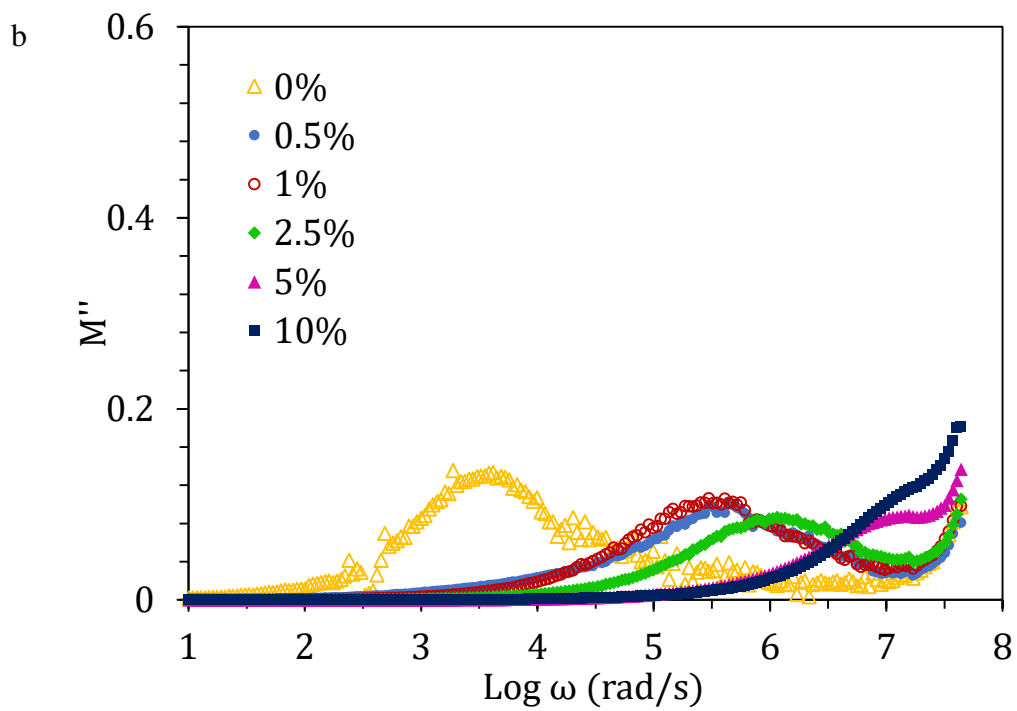
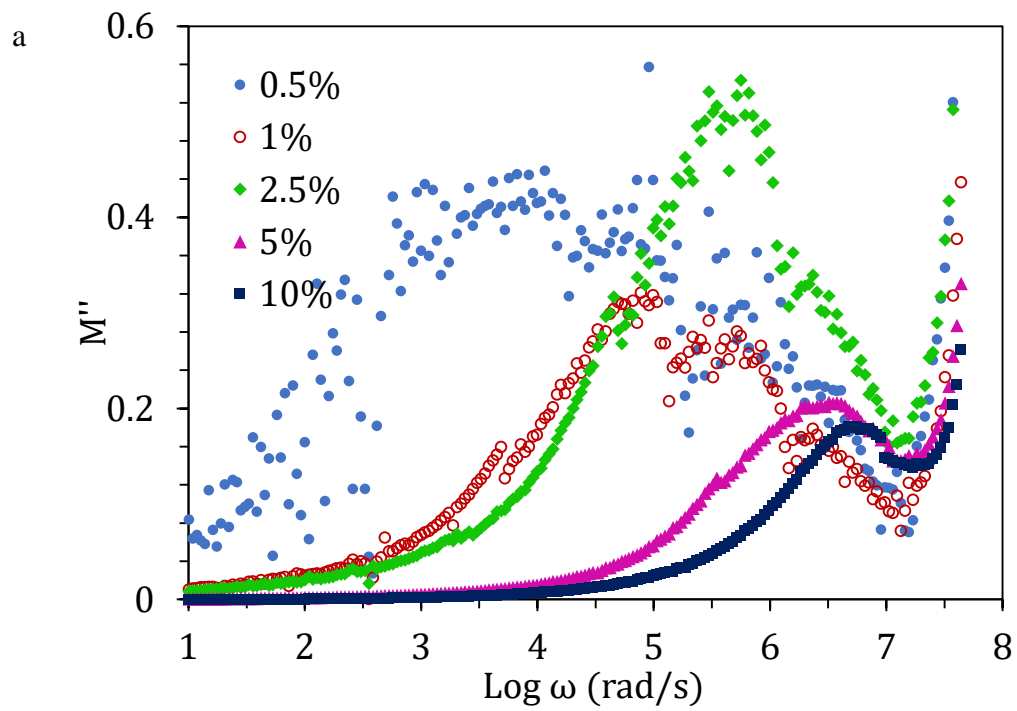


Figura 24. Conductividad de los films de BC y los biocompuestos de BC/RGO y BC/MWCNT sumergidos en distintas concentraciones de NH_4I .

Con el fin de discernir el comportamiento de conductividad iónica de largo alcance entre el polímero electrolítico BC, BC/RGO y BC/MWCNT evaluamos su módulo eléctrico. Los resultados mostraron el aumento correlacionado de la concentración de sal con el desplazamiento del pico a frecuencias más altas en ambos sistemas. Los picos de los espectros de módulo aparecen a bajas frecuencias para el biocompuesto BC/RGO con menor concentración de sal y los picos aparecen a frecuencias más altas para los biocompuestos con alta concentración de sal, alcanzando la mayor frecuencia (7MHz) con 5 y 10% de sal (Figura 25). Este comportamiento puede obedecer a que la conductividad en los biocompuestos se debe principalmente a un proceso de conductividad de salto iónico de largo alcance (Kumar and Srivastava 2015), como el mismo para BC prístino. Esto sugiere que la atribución al comportamiento de la conductividad en el biocompuesto BC/RGO no es diferente de BC, debido al aumento de la interacción de los iones con el momento dipolar de los grupos -OH en BC. La incorporación de RGO puede desempeñar un papel en el aumento de grupos funcionales ofrecidos en la interacción interfacial, de ahí el desplazamiento ligeramente creciente de M'' a frecuencias más altas con una alta concentración de sal.



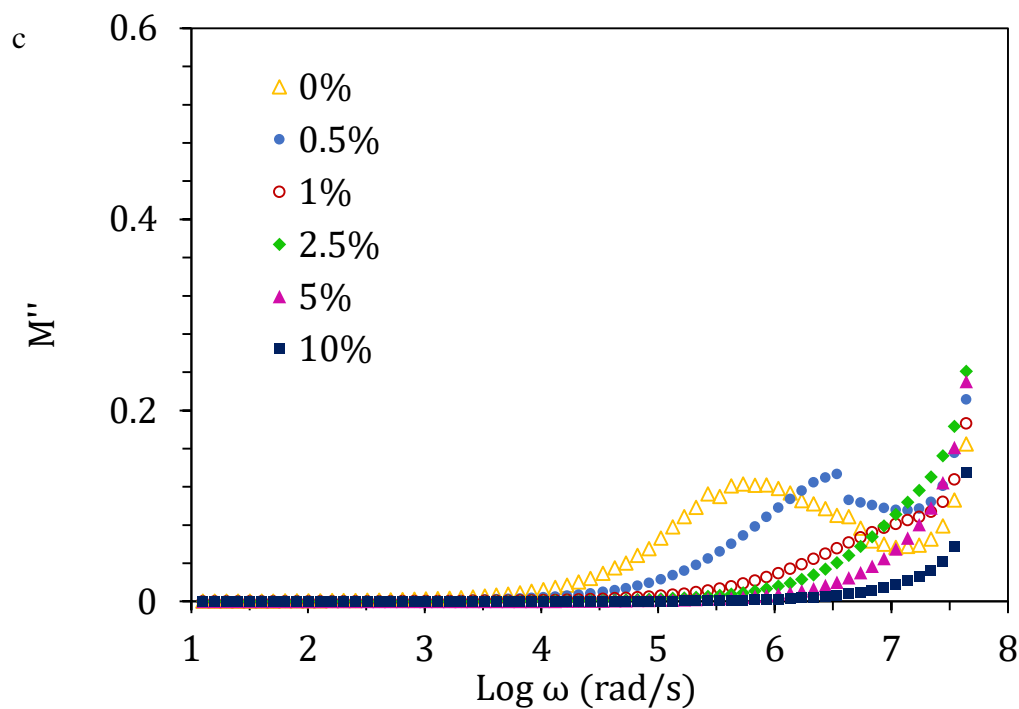
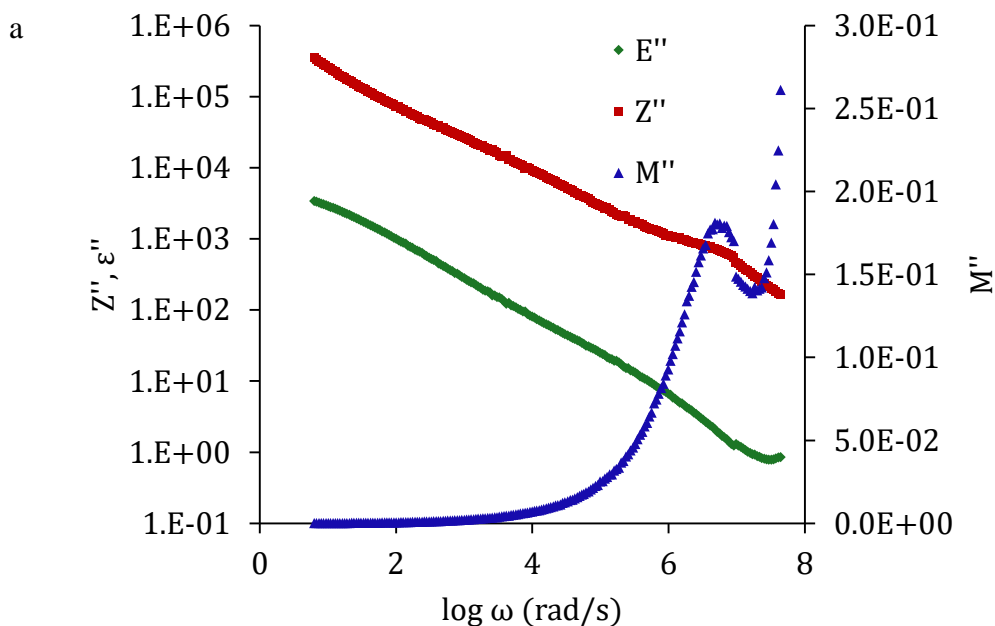


Figura 25. Modulo eléctrico complejo en el rango de 1Hz a 7MHz de BC (a), los biocompuestos BC/RGO (b) y los biocompuestos BC/MWCNT (c) sumergidos a distintas concentraciones de solución de ioduro de amonio.

A veces es difícil interpretar si la relajación se debe a la conductividad de largo alcance (relajación deslocalizada) o a la relajación de dipolo (relajación localizada) en la mayor parte del electrolito polimérico. Como las relajaciones localizadas y deslocalizadas son procesos del polímero, esto dará lugar a la misma capacitancia geométrica. Por lo tanto, el trazado de los datos de la espectroscopía en términos de impedancia, módulo eléctrico y permitividad dieléctrica simultáneamente es extremadamente ventajoso para distinguir los diferentes procesos de relajación que ocurren dentro de los materiales (Pradhan, Choudhary and Samantaray 2008; Kumar and Srivastava 2015). Por lo tanto, la comparación de los datos experimentales en el formalismo M^* y ϵ^* es útil para distinguir el proceso de conducción de largo alcance de la relajación dieléctrica localizada. Para

visualizar esto, hemos trazado la parte imaginaria de la impedancia (Z''), la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica (ϵ'') y la parte imaginaria del módulo eléctrico (M'') como una función de la frecuencia para diferentes complejos BC (Figura 26). La relajación dieléctrica es el resultado del proceso de reorientación de dipolos en las cadenas poliméricas (Alegria and Colmenero 2016). En este caso, los espectros para BC, BC/RGO y BC/MWCNT no muestran ningún pico en ϵ'' , lo que sugiere que la reorientación de dipolos no está ocurriendo a temperatura ambiente en BC. La anchura de los picos de M'' y Z'' de los tres tipos de films analizados sugiere que hay una distribución de los tiempos de relajación, lo que indica la naturaleza no Debye del electrolito polimérico. Para el caso de BC y BC/RGO en la M'' , se observa un pico de relajación (para los procesos de conductividad), mientras que no se observa pico en los espectros dieléctricos. Esto sugiere que el movimiento segmentario iónico y polimérico está fuertemente acoplado (Jeevanandam and Vasudevan 1998).



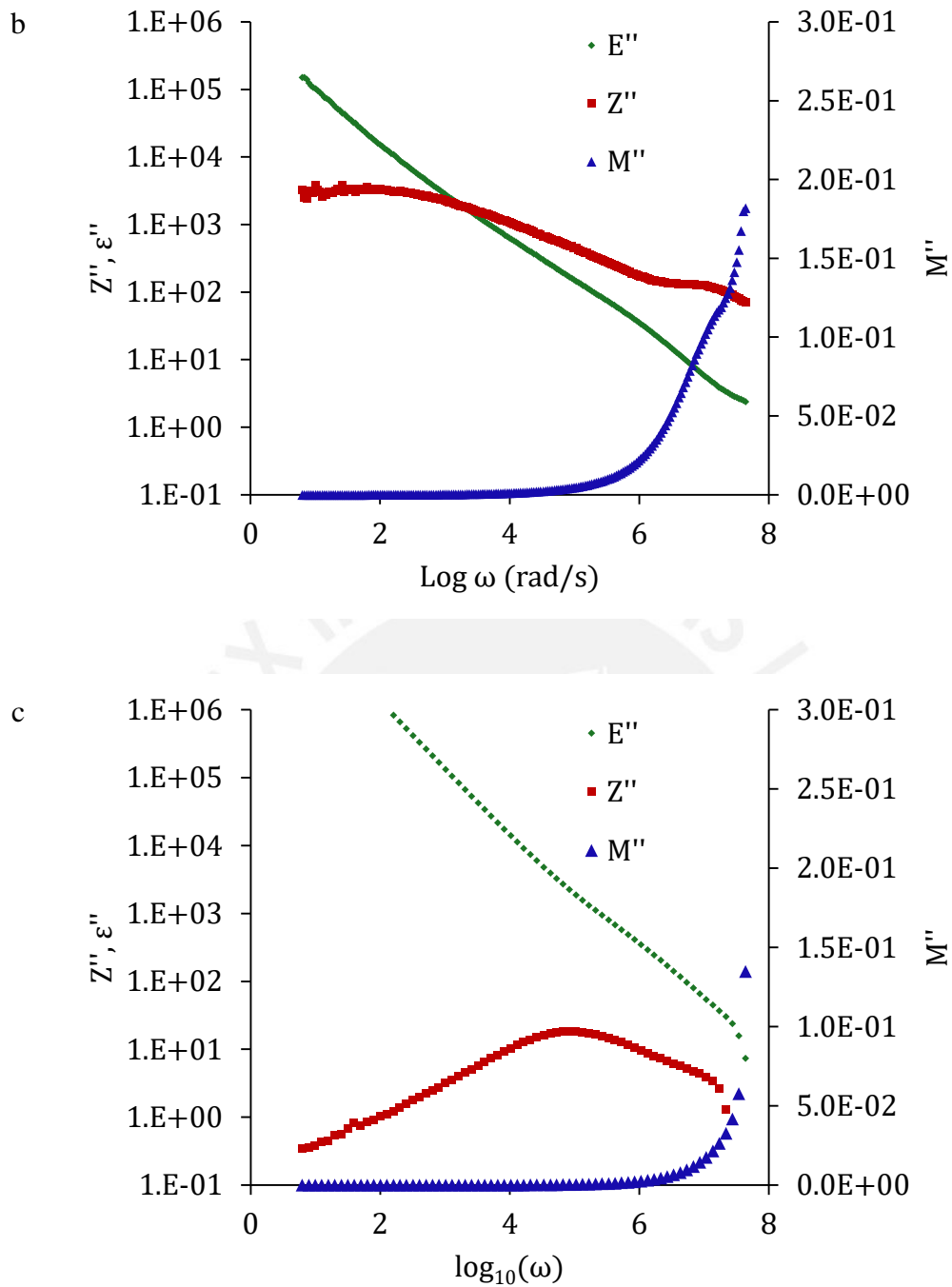


Figura 26. Espectro de impedancia, dieléctrico y modulo eléctrico de los films BC-NH₄I 10% (a), y los films biocompuestos BC/RGO-NH₄I 10% (b) y BC/MWCNT-NH₄I 10%.

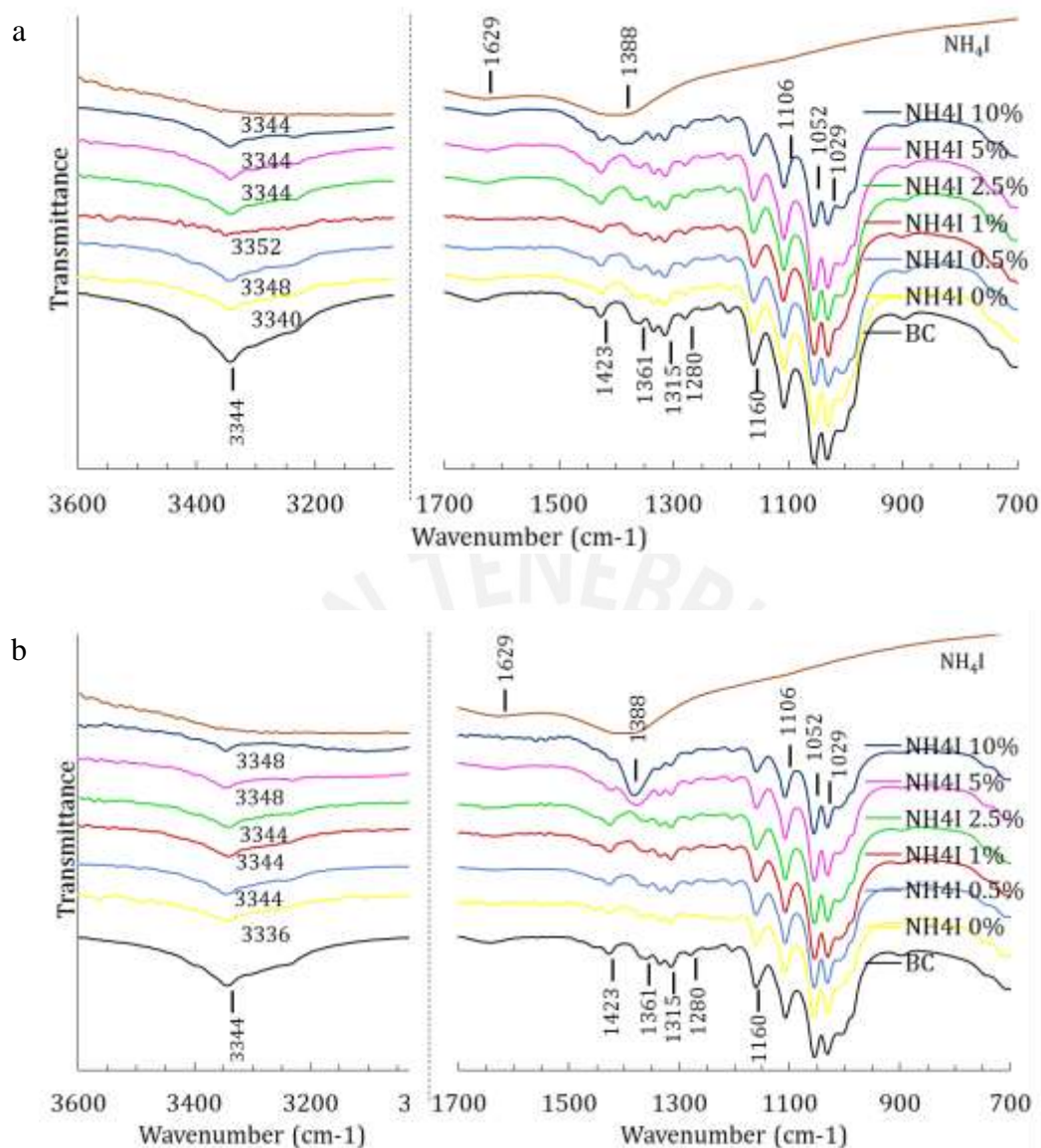


Figura 27. Espectros de FT-IR de films de biocompuestos de (a) BC/RGO y (b) BC/MWCNT acomplejados con distintos porcentajes de NH₄I. Los espectros en líneas negras y marrones representan la BC pura y el NH₄I respectivamente.

Los espectros FTIR de las películas se compararon para verificar la interacción de los films BC, BC/RGO y BC/MWCNT con la sal (Figura 27). Las bandas a 3344, 1642, 1423, 1361, 1315, 1280, 1160, 1106, 1052 y 1029 están asociadas con BC nativo y permanecieron sin modificación para toda la concentración (Oh *et al.* 2005). Las bandas

1629 y 1388, que corresponden al NH_4I , desaparecieron en todos los espectros de los films biocompuestos, excepto en la de BC/RGO 10%, y las de BC/MWCNT 5 y 10%. La banda de OH en 3340 del biocompuesto BC/RGO con 0% de NH_4I se desplazó a números de onda después de adquirir la sal a 3348 (NH_4I al 1%) y 3352 (NH_4I al 2.5%). Esta banda se vuelve menos intensa al 2.5% de sal. Esto implica que existen interacciones entre los iones NH_4^+ con los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo BC en el biocompuesto BC/RGO (Figura 28) (Rudhzhiah *et al.* 2015). La banda 3340 en los biocompuestos BC/RGO con 2.5%, 5% y 10% se desplazó a 4 números de onda hasta 3344, probablemente debido a que la sal encontró un punto de saturación para su solubilidad en BC. Las bandas de la sal en el biocompuesto sumergido en 10% NH_4I apoyan esta hipótesis.

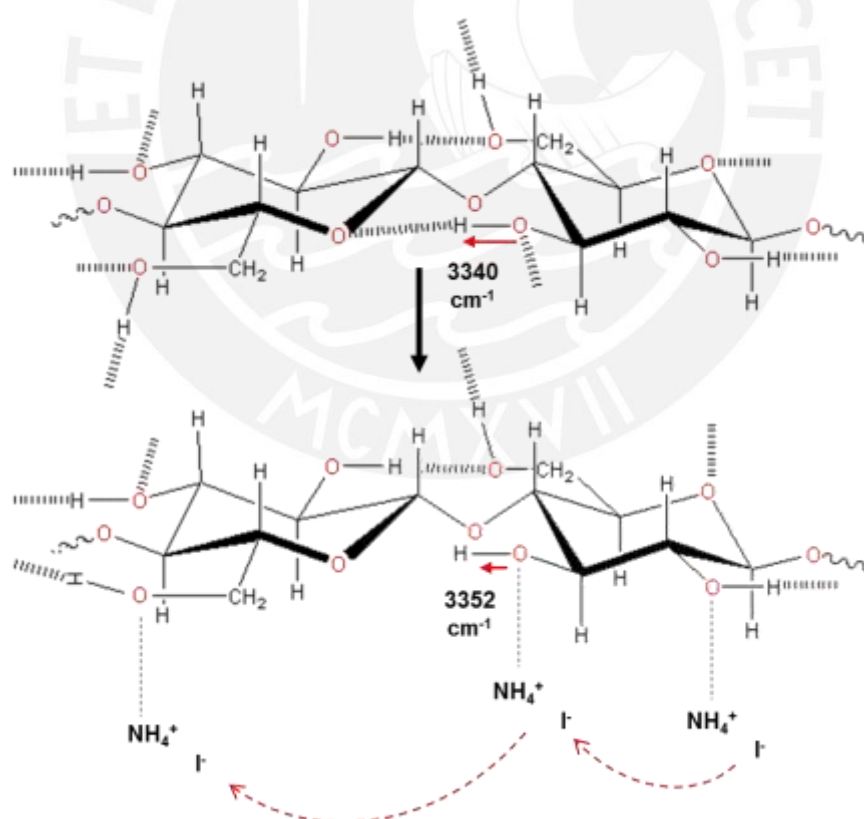


Figura 28. Posible interacción de los grupos hidroxilo con los iones de la sal NH_4I .

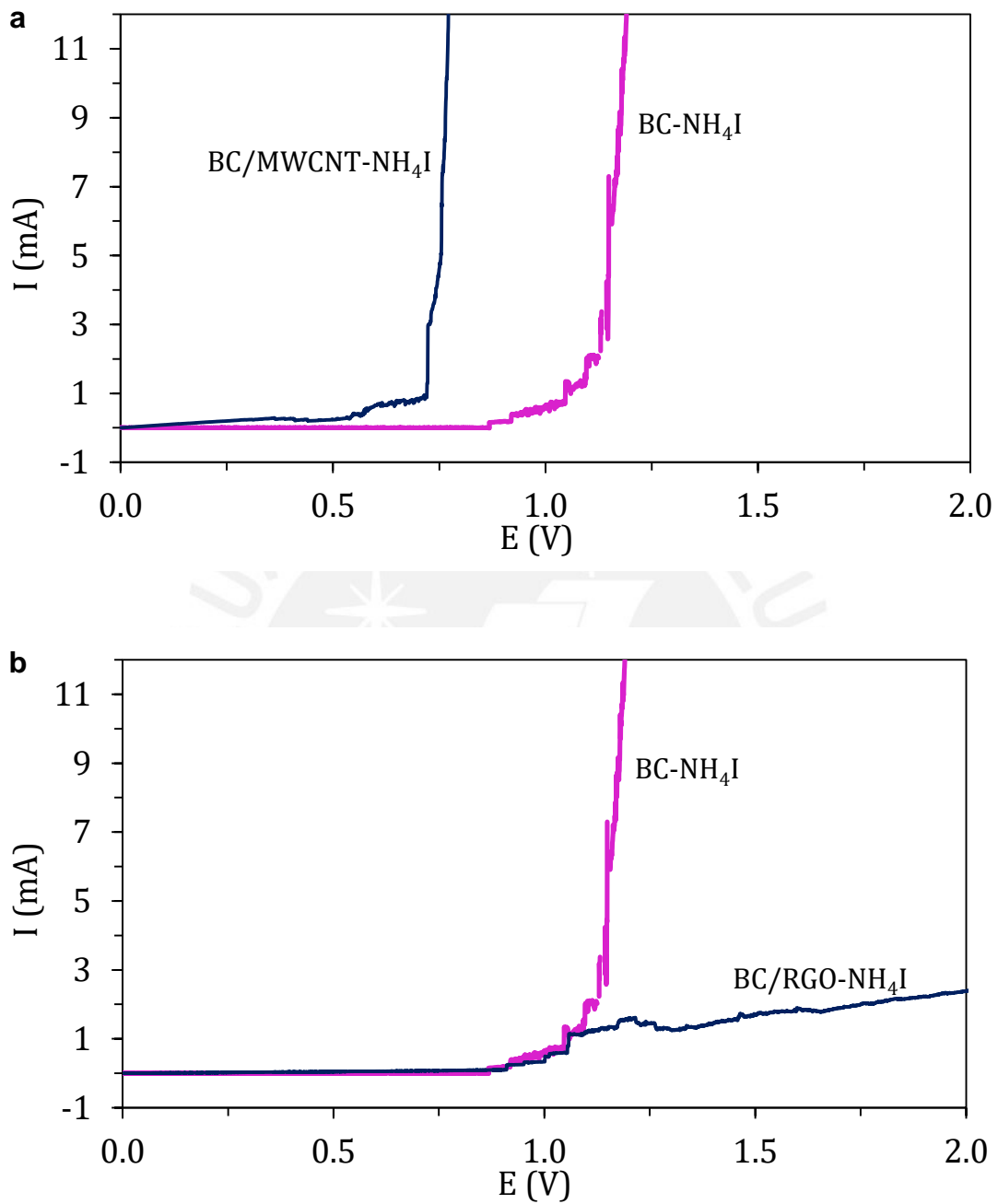


Figura 29. Voltametría lineal de barrido de los films biocompuestos BC (a) y BC/RGO (b) acomplejados con NH₄I después de sumergirlos en la solución 10%.

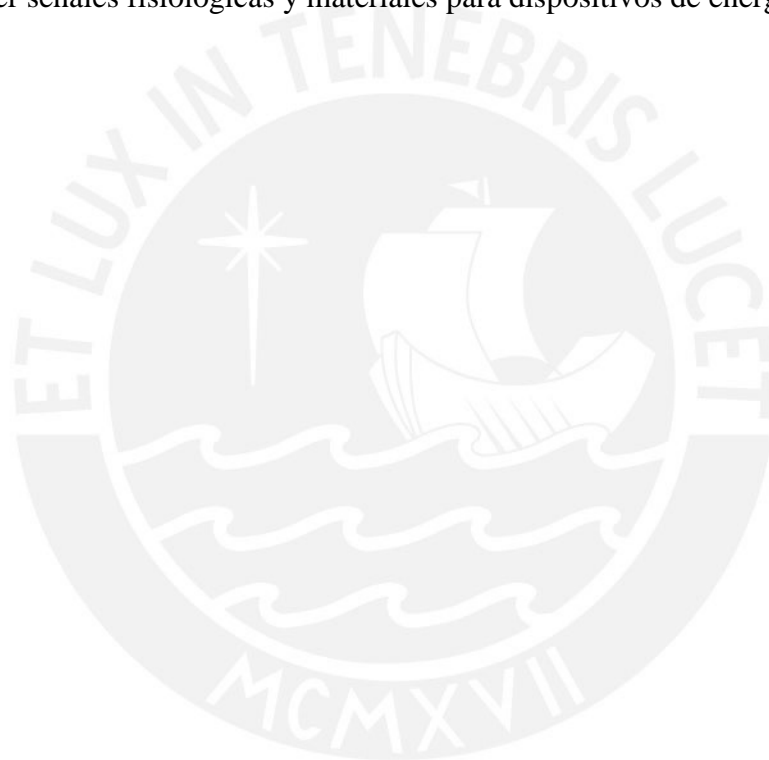
La estabilidad eléctrica del biocompuesto se caracterizó por LSV (voltametría lineal de barrido) (Figura 29). El pico a 1,15 V indica que el electrolito prístino del polímero BC se oxida a alto potencial inducido. A diferencia de BC, el biocompuesto BC / RGO mostró una alta estabilidad de la ventana eléctrica de 2V.



5. Conclusiones

- Se reporta un nuevo método para obtener films biocompuestos de BC/RGO y BC/MWCNT con conductividad eléctrica mejorada y conservando la red tridimensional de la BC.
- Se ha demostrado que los refuerzos de óxido de grafeno incorporados en la red BC se reducen in situ mediante un tratamiento con vapores de hidracina para formar óxido de grafeno reducido y elevar su conductividad eléctrica hasta 0.12 S/cm. La conductividad de los biocompuestos BC/MWCNT más alta (12 S/cm) fue alcanzada sin tratamiento químico.
- Mediante el tratamiento con hidracina se eliminó los grupos hidroxilo, epoxi y cetonas presentes en el grafeno oxidado, así se redujo el contenido de carbono oxigenado y se aumentó la conductividad de las películas basadas en BC.
- La incorporación de grafeno en la matriz BC elevó la conductividad iónica en dos órdenes en magnitud. Además, la incorporación de MWCNT elevó la conductividad en tres órdenes de magnitud, alcanzando un valor de 10^{-4} S/cm. La formación de una nanoestructura de grafeno o MWCNT en un lado del contraelectrodo del electrolito polimérico desempeñó un papel clave en el aumento de la conductividad iónica del electrolito polimérico biocompuesto de BC.
- Las altas conductividades de los biocompuestos BC/RGO y BC/MWCNT acomplejadas con la sal NH_4I promueve estudios posteriores y su aplicación para electrolitos poliméricos en células solares sensibilizadas por colorantes.

- La configuración de las nanofibras BC en un biocompuesto sugiere que la conductividad iónica se debe principalmente a un salto iónico de largo alcance. Además, el polímero muestra ser muy estable frente a los potenciales inducidos.
- Debido a la alta conductividad eléctrica y iónica de los films de BC/RGO y BC/MWCTN preparadas mediante esta técnica, estos pueden encontrar varias aplicaciones potenciales. Por ejemplo como sustratos para andamios modificados para estimulación eléctrica, biosensores, biointerfaces eléctricas para transmitir o recoger señales fisiológicas y materiales para dispositivos de energía.



6. Bibliografía

- Abdolhosseinzadeh S, Asgharzadeh H, Seop Kim H. Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. *Sci Rep* 2015;**5**:10160.
- Alegria A, Colmenero J. Dielectric relaxation of polymers: segmental dynamics under structural constraints. *Soft Matter* 2016;**12**:7709–25.
- Bella F, Bongiovanni R. Photoinduced polymerization: An innovative, powerful and environmentally friendly technique for the preparation of polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev* 2013;**16**:1–21.
- Bella F, Galliano S, Falco M *et al.* Unveiling iodine-based electrolytes chemistry in aqueous dye-sensitized solar cells. *Chem Sci* 2016;**7**:4880–90.
- Bella F, Mobarak NN, Jumaah FN *et al.* From seaweeds to biopolymeric electrolytes for third generation solar cells: An intriguing approach. *Electrochim Acta* 2015;**151**:306–11.
- Buraidah MH, Teo LP, Majid SR *et al.* Characterizations of chitosan-based polymer electrolyte photovoltaic cells. *Int J Photoenergy* 2010;**2010**:1–7.
- Ccorahua R, Troncoso OP, Rodriguez S *et al.* Hydrazine treatment improves conductivity of bacterial cellulose/graphene nanocomposites obtained by a novel processing method. *Carbohydr Polym* 2017;**171**:68–76.
- Chai MN, Isa MIN. Novel Proton Conducting Solid Bio-polymer Electrolytes Based on Carboxymethyl Cellulose Doped with Oleic Acid and Plasticized with Glycerol. *Sci*

Rep 2016;**6**:27328.

Chen C, Zhang T, Zhang Q *et al.* Biointerface by Cell Growth on Graphene Oxide Doped Bacterial Cellulose/poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) Nanofibers. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016:acsami.6b01243.

Chen LF, Huang ZH, Liang HW *et al.* Bacterial-cellulose-derived carbon nanofiber@MnO₂ and nitrogen-doped carbon nanofiber electrode materials: An asymmetric supercapacitor with high energy and power density. *Adv Mater* 2013;**25**:4746–52.

Chortos A, Liu J, Bao Z. Pursuing prosthetic electronic skin. *Nat Mater* 2016:1–14.

El-Kady MF, Ihms M, Li M *et al.* Engineering three-dimensional hybrid supercapacitors and microsupercapacitors for high-performance integrated energy storage. *Proc Natl Acad Sci* 2015;**112**:4233–8.

Feng Y, Zhang X, Shen Y *et al.* A mechanically strong, flexible and conductive film based on bacterial cellulose/graphene nanocomposite. *Carbohydr Polym* 2012;**87**:644–9.

Garvey CJ, Parker IH, Simon GP. On the interpretation of X-ray diffraction powder patterns in terms of the nanostructure of cellulose I fibres. *Macromol Chem Phys* 2005;**206**:1568–75.

Gelin K, Bodin A, Gatenholm P *et al.* Characterization of water in bacterial cellulose using dielectric spectroscopy and electron microscopy. *Polymer (Guildf)* 2007;**48**:7623–31.

Gomez N, Lee JY, Nickels JD *et al.* Micropatterned polypyrrole: A combination of electrical and topographical characteristics for the stimulation of cells. *Adv Funct*

Mater 2007;**17**:1645–53.

Grande CJ, Torres FG, Gomez CM *et al.* Morphological Characterisation of Bacterial Cellulose-Starch Nanocomposites. *Polym Polym Compos* 2008;**16**:181–5.

Hernandez-Jaimes C, Lobato-Calleros C, Sosa E *et al.* Electrochemical characterization of gelatinized starch dispersions: Voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy on platinum surface. *Carbohydr Polym* 2015;**124**:8–16.

Hu W, Chen S, Yang Z *et al.* Flexible electrically conductive nanocomposite membrane based on bacterial cellulose and polyaniline. *J Phys Chem B* 2011;**115**:8453–7.

Iguchi M, Yamanaka S, Budhiono A. Bacterial cellulose - a masterpiece of nature's arts. *J Mater Sci* 2000;**35**:261–70.

Jeevanandam P, Vasudevan S. Arrhenius and non-Arrhenius conductivities in intercalated polymer electrolytes. *J Chem Phys* 1998;**109**:8109–17.

Jin L, Zeng Z, Kuddannaya S *et al.* Biocompatible, Free-Standing Film Composed of Bacterial Cellulose Nanofibers-Graphene Composite. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;**8**:1011–8.

Jumaah FN, Mobarak NN, Ahmad A *et al.* Derivative of iota-carrageenan as solid polymer electrolyte. *Ionics (Kiel)* 2015;**21**:1311–20.

Khair ASA, Majid SR, Idris NH *et al.* Ionic Hopping Transport in Chitosan-Based Polymer Electrolytes. *Mater Sci Forum* 2006;**517**:237–41.

Kim JW, Ji KS, Lee JP *et al.* Electrochemical characteristics of two types of PEO-based composite electrolyte with functional SiO₂. *J Power Sources* 2003;**119–121**:415–21.

- Klemm D, Kramer F, Moritz S *et al.* Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angew Chemie - Int Ed* 2011;**50**:5438–66.
- Kumar B, Scanlon LG. Polymer-ceramic composite electrolytes: conductivity and thermal history effects. *Solid State Ionics* 1999;**124**:239–54.
- Kumar M, Srivastava N. Conductivity and dielectric investigation of NH₄⁺ I-doped synthesized polymer electrolyte system. *Ionics (Kiel)* 2015;**21**:1301–10.
- Lee KY, Buldum G, Mantalaris A *et al.* More than meets the eye in bacterial cellulose: Biosynthesis, bioprocessing, and applications in advanced fiber composites. *Macromol Biosci* 2014;**14**:10–32.
- Li S, Huang D, Zhang B *et al.* Flexible Supercapacitors based on bacterial cellulose paper electrodes. *Adv Energy Mater* 2014;**4**:1–7.
- Lin L-C, Grossman JC. Atomistic understandings of reduced graphene oxide as an ultrathin-film nanoporous membrane for separations. *Nat Commun* 2015;**6**:8335.
- Liu C, Yu Z, Neff D *et al.* Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density. *Nano Lett* 2010;**10**:4863–8.
- Liu L, Yu Y, Yan C *et al.* Wearable energy-dense and power-dense supercapacitor yarns enabled by scalable graphene–metallic textile composite electrodes. *Nat Commun* 2015a;**6**:7260.
- Liu W, Liu N, Sun J *et al.* Ionic Conductivity Enhancement of Polymer Electrolytes with Ceramic Nanowire Fillers. *Nano Lett* 2015b;**15**:2740–5.
- Liu Y, Zhou J, Zhu E *et al.* A facile synthesis of bacterial cellulose fibers covalently intercalated graphene oxide by one-step cross-linking for robust supercapacitors. *J Mater Chem C* 2015c;**3**:1011–7.

- Luo H, Xiong G, Yang Z *et al.* A novel three-dimensional graphene/bacterial cellulose nanocomposite prepared by in situ biosynthesis. *RSC Adv* 2014;**4**:14369–72.
- Mathur G, Dua A, Das AR *et al.* Bacteria Cellulose: Biopolymer from *Gluconacetobacter Xylinus*. *Macromol Symp* 2015;**347**:27–31.
- Oh SY, Yoo D Il, Shin Y *et al.* FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. *Carbohydr Res* 2005;**340**:417–28.
- Park S-H, Lim J, Song IY *et al.* Physically Stable Polymer-Membrane Electrolytes for Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells with Long-Term Stability. *Adv Energy Mater* 2014;**4**:n/a.
- Park S, An J, Potts JR *et al.* Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon N Y* 2011;**49**:3019–23.
- Park S, Hu Y, Hwang JO *et al.* Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping. *Nat Commun* 2012;**3**:638.
- Perez S, Samain D. *Structure and Engineering of Celluloses.*, 2010.
- Petrov I, Kalinkevich O, Pogorielov M *et al.* Dielectric and electric properties of new chitosan-hydroxyapatite materials for biomedical application: Dielectric spectroscopy and corona treatment. *Carbohydr Polym* 2016;**151**:770–8.
- Pradhan DK, Choudhary RNP, Samantaray BK. Studies of dielectric relaxation and AC conductivity behavior of plasticized polymer nanocomposite electrolytes. *Int J Electrochem Sci* 2008;**3**:597–608.
- Prud RK, Aksay I a, Car R. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Lett* 2008;**8**:36–41.

- Rudhziah S, Ahmad A, Ahmad I *et al.* Biopolymer electrolytes based on blend of kappa-carrageenan and cellulose derivatives for potential application in dye sensitized solar cell. *Electrochim Acta* 2015;**175**:162–8.
- Sanchis MJ, Carsí M, Gómez CM *et al.* Monitoring molecular dynamics of bacterial cellulose composites reinforced with graphene oxide by carboxymethyl cellulose addition. *Carbohydr Polym* 2017;**157**:353–60.
- Shamsudin IJ, Ahmad A, Hassan NH *et al.* Biopolymer electrolytes based on carboxymethyl ??-carrageenan and imidazolium ionic liquid. *Ionics (Kiel)* 2016;**22**:841–51.
- Shao Y, El-Kady MF, Wang LJ *et al.* Graphene-based materials for flexible supercapacitors. *Chem Soc Rev* 2015;**44**:3639–65.
- Sheha E. Studies on TiO₂/Reduced Graphene Oxide Composites as Cathode Materials for Magnesium-Ion Battery. *Graphene* 2014;**3**:36–43.
- Shi Z, Li Y, Chen X *et al.* Double network bacterial cellulose hydrogel to build a biology-device interface. *Nanoscale* 2014;**6**:970–7.
- Shoda M, Sugano Y. Recent advances in bacterial cellulose production. *Biotechnol Bioprocess Eng* 2005;**10**:1–8.
- Si H, Luo H, Xiong G *et al.* One-step in situ biosynthesis of graphene oxide-bacterial cellulose nanocomposite hydrogels. *Macromol Rapid Commun* 2014;**35**:1706–11.
- Singh R, Polu AR, Bhattacharya B *et al.* Perspectives for solid biopolymer electrolytes in dye sensitized solar cell and battery application. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;**65**:1098–117.
- Srivastava N, Kumar M. Ion dynamics behavior in solid polymer electrolyte. *Solid State*

Ionics 2014;**262**:806–10.

Stuart EJE, Pumera M. Impurities within carbon nanotubes govern the electrochemical oxidation of substituted hydrazines. *Phys Chem Chem Phys* 2011;**13**:10818–22.

Su'ait MS, Rahman MYA, Ahmad A. Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Sol Energy* 2015;**115**:452–70.

Su C-Y, Lu A-Y, Chen Y-L *et al.* Chemically-treated single-walled carbon nanotubes as digitated penetrating electrodes in organic solar cells. *J Mater Chem* 2010;**20**:7034.

Sulaeva I, Henniges U, Rosenau T *et al.* Bacterial cellulose as a material for wound treatment: Properties and modifications. A Review. *Biotechnol Adv* 2015;**33**:1547–71.

Taokaew S, Seetabhawang S, Siripong P *et al.* Biosynthesis and characterization of nanocellulose-gelatin films. *Materials (Basel)* 2013;**6**:782–94.

Torres FG, Commeaux S, Troncoso OP. Biocompatibility of bacterial cellulose based biomaterials. *J Funct Biomater* 2012;**3**:864–78.

Valentini L, Bittolo Bon S, Fortunati E *et al.* Preparation of transparent and conductive cellulose nanocrystals/graphene nanoplatelets films. *J Mater Sci* 2014;**49**:1009–13.

VanderHart DL, Atalla RH. Studies of microstructure in native celluloses using solid-state carbon-13 NMR. *Macromolecules* 1984;**17**:1465–72.

Wang H, Bian L, Zhou P *et al.* Core–sheath structured bacterial cellulose/polypyrrole nanocomposites with excellent conductivity as supercapacitors. *J Mater Chem A* 2012a;**1**:578–84.

Wang H, Bian L, Zhou P *et al.* Core–sheath structured bacterial cellulose/polypyrrole

- nanocomposites with excellent conductivity as supercapacitors. *J Mater Chem A* 2013;**1**:578–84.
- Wang H, Zhu E, Yang J *et al.* Bacterial cellulose nanofiber-supported polyaniline nanocomposites with flake-shaped morphology as supercapacitor electrodes. *J Phys Chem C* 2012b;**116**:13013–9.
- Wang PC, Liao YC, Lai YL *et al.* Thermally induced variation in redox chemical bonding structures of single-walled carbon nanotubes exposed to hydrazine vapor. *Carbon N Y* 2012c;**50**:1650–8.
- Wang PC, Liao YC, Lai YL *et al.* Conversion of pristine and p-doped sulfuric-acid-treated single-walled carbon nanotubes to n-type materials by a facile hydrazine vapor exposure process. *Mater Chem Phys* 2012d;**134**:325–32.
- Xu J, Zhu L, Bai Z *et al.* Conductive polypyrrole-bacterial cellulose nanocomposite membranes as flexible supercapacitor electrode. *Org Electron physics, Mater Appl* 2013;**14**:711–8.
- Yano H. Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers. *Sustain Humanosph* 2005:11.
- Yokoi T, Iwamatsu S, Komai S *et al.* Chemical modification of carbon nanotubes with organic hydrazines. *Carbon N Y* 2005;**43**:2869–74.
- Yoon SH, Kang M, Park W-I *et al.* Electrically Conductive Polymeric Membranes by Incorporation of Carbon Nanotubes. *Mol Cryst Liq Cryst* 2007;**464**:103/[685]-108/[690].
- Yusuf SNF, Azzahari a. D, Yahya R *et al.* From crab shell to solar cell: a gel polymer electrolyte based on N-phthaloylchitosan and its application in dye-sensitized solar

cells. *RSC Adv* 2016;**6**:27714–24.

Zhang Z, Peng B, Chen W *et al.* Nitrogen-doped carbon nanotubes with hydrazine treatment as cathode materials for lithium-oxygen batteries. *J Solid State Electrochem* 2014;**19**:195–200.

Zhou T, Chen D, Jiu J *et al.* Electrically conductive bacterial cellulose composite membranes produced by the incorporation of graphite nanoplatelets in pristine bacterial cellulose membranes. *Express Polym Lett* 2013;**7**:756–66.

Zhu W, Li W, He Y *et al.* In-situ biopreparation of biocompatible bacterial cellulose/graphene oxide composites pellets. *Appl Surf Sci* 2015;**338**:22–6.

