

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“INFLUENCIA DEL ÓXIDO DE GRAFENO EN LA SALIDA DE
VOLTAJE DE UN DISPOSITIVO TRIBOELÉCTRICO BASADO
EN PELÍCULAS TERMOPLÁSTICAS DE PVA/ALMIDÓN Y
PTFE”**

**PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN FÍSICA**

ELABORADA POR:

MIGUEL CARRASCO CHANTA

ASESORA:

DRA. MARÍA ESTHER QUINTANA CÁCEDA

LIMA-PERÚ

2021

Este trabajo es dedicado a:

A mis padres

Felicita y Palermo

A mi hermana y amiga

Teresa

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero empezar agradeciendo a mi asesora, la Dra. María Quintana por su apoyo incondicional, moral y científico en la culminación de este trabajo de investigación. Es digna de admiración su vocación por la ciencia, así como su paciencia y ganas de ayudar a los demás.

También quiero agradecer a la Universidad Privada Cayetano Heredia, en especial al Dr. Emir Vela y a su grupo de investigación por el apoyo brindado. Pero un agradecimiento aún más especial al M. Sc. Robert Ccorahua, quien me brindó un apoyo de forma desinteresada en este trabajo de investigación, contribuyendo con ideas y con su amplio conocimiento de los dispositivos triboeléctricos. Sus contribuciones fueron fundamentales.

Agradecer a todos los docentes y compañeros del grupo de investigación del Laboratorio de películas delgadas, gracias por su amistad y apoyo en todo momento. Así como también, un agradecimiento a los compañeros de la maestría.

Un agradecimiento especial a mi madre, a mi hermana y a mi padre por siempre estar apoyándome en todo momento, además de su paciencia y comprensión.

Finalmente, un agradecimiento al CONCYTEC, por la beca brindada. Gracias al programa de maestría en ciencias con mención en física 2da promoción, N° convenio 167-2015-FONDECYT. Así como agradecer al Dr. Héctor Loro y a los demás gestores de este convenio.

RESUMEN

En el presente trabajo se fabricó unos nanogeneradores triboeléctricos (TENGs) eco-amigables y de bajo costo de fabricación, primero se fabricó una película delgada de almidón la cual es comparada con una película delgada hecha de una mezcla de almidón y alcohol polivinílico (5% en peso). Luego, se obtuvo óxido de grafeno a partir de grafito mediante el uso del método de Hummers modificado. Luego, se tomó como matriz a la película delgada de almidón y alcohol polivinílico (PVA/almidón), y se fabricaron nuevas películas delgadas añadiéndoles distintas concentraciones de óxido de grafeno (OG), 0, 1, 2, 3 mg/ml (PVA/almidón/OG).

El óxido de grafeno fue caracterizado por los siguientes métodos: difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), y espectroscopia Raman.

Las películas delgadas obtenidas son de $60 \pm 4 \mu\text{m}$. Estas películas delgadas fueron caracterizadas por los métodos mencionados anteriormente para el OG, además de microscopía electrónica de barrido (SEM). También se estudiaron eléctricamente usando distintas frecuencias, 1, 2, 4, 8 Hz y distintas fuerzas de choque 3, 6, 9, 12 N. Primero, se estudió los voltajes de salida de la película de almidón y de la película de PVA/almidón, donde la película de PVA/almidón tiene una mejor respuesta de salida. En las películas de PVA/almidón/OG, la de concentración de 2 mg/ml es la de mayor eficacia en cuanto a salida de voltaje. Al realizar las mediciones de corriente para las películas de PVA/almidón/OG al igual que en el caso de la salida de voltaje, la película de concentración de 2 mg/ml tiene una mayor eficacia. Finalmente, se hizo una prueba de biodegradación a las películas de PVA/almidón/OG, siguiendo la norma ASTM D5247-92.

Contenido

Agradecimientos	II
Resumen.....	III
1. Introducción	1
1.1 Objetivos	4
1.1.1 Objetivos generales.....	4
1.1.2 Objetivos específicos.....	4
2. Marco teórico.....	5
2.1 Carbono.....	5
2.1.1 Grafito	6
2.1.2 Óxido de grafeno.....	7
2.2 Polímeros.....	9
2.2.1 Polímeros sintéticos	10
2.2.2 Polímeros semisintéticos.....	11
2.2.3 Biopolímeros	11
2.2.4 Polímero termoplástico.....	14
2.2.5 Combinación de polímeros	17
2.2.6 Degradación de los polímeros sintéticos	17
2.3 Triboelectrificación.....	19
2.3.1 Nano y mega energía	19
2.3.2 Efecto triboeléctrico.....	20
2.3.3 Materiales triboeléctricos	22
2.3.4 Nanogeneradores.....	23
2.3.5 Corriente de desplazamiento de Maxwell para entender los nanogeneradores	26
2.3.6 Principio de funcionamiento de los TENGs.....	27
2.3.7 Fundamento del choque triboeléctrico.....	29
2.3.8 Modelo Capacitivo	32
2.3.9 Relación entre la fuerza de contacto y la carga triboeléctrica.....	33
3. Técnicas de caracterización.....	37
3.1 Difracción de rayos X.....	37
3.2 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier.....	38
3.3 Espectroscopía Raman	38
3.4 Microscopía electrónica de barrido	40
3.5 Caracterización eléctrica	41
4. Procedimiento experimental	42

4.1	Síntesis de óxido de grafeno (OG)	42
4.1.1	Materiales	42
4.1.2	Procedimiento	42
4.2	Fabricación de películas de PVA/almidón/OG	43
4.2.1	Materiales	43
4.2.2	Procedimiento	43
4.3	Diseño y construcción del equipo de caracterización eléctrica	45
5.	Resultados y discusiones	46
5.1	Síntesis de óxido de grafeno	46
5.1.1	Difracción de rayos X	46
5.1.2	Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier	47
5.1.3	Espectroscopía Raman	48
5.2	Síntesis de películas de PVA/almidón/OG	49
5.2.1	Difracción de rayos X	50
5.2.2	Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier	51
5.2.3	Microscopía electrónica de barrido	53
5.2.4	Caracterizaciones eléctricas	55
6.	Conclusiones	64
7.	Recomendaciones y sugerencias	65
8.	Referencias bibliográficas	65
9.	Anexos	74
	Anexo 1	74
	Anexo 2	74
	Anexo 3	75
	Anexo 4	76
	Anexo 5	77

1. INTRODUCCIÓN

Las películas de plásticos provenientes del petróleo son usadas ampliamente desde hace mucho tiempo debido a su baja densidad, bajo costo y buena elasticidad. Sin embargo, cuando consideramos sus sostenibilidades con el ecosistema nos damos cuenta que son perjudiciales, por lo que durante los últimos años la población está prefiriendo los materiales biodegradables [1]. Por otro lado, el petróleo es un material no renovable que está acabándose debido a sus usos excesivos. Entre los biopolímeros con los cuales se pueden producir películas biodegradables se encuentra el almidón, el cual es ampliamente usado debido a sus varias fuentes de obtención, bajo costo y rápida biodegradabilidad. Sin embargo, debido a las deficiencias que posee, es usualmente modificado o combinado con otros polímeros para mejorar sus propiedades [2]. Uno de estos polímeros es el alcohol polivinílico (PVA), el cual también es un polímero biodegradable además de ser polar, soluble en agua, no tóxico y posee una excelente resistencia química, resistencia mecánica y otras propiedades físicas interesantes [1]. Al mezclar el almidón y el PVA se obtienen unas propiedades físicas y mecánicas aceptables, además posee un bajo costo de manufacturación y posee una buena biodegradabilidad [3].

Durante los últimos años, se vienen realizando estudios sobre la adición de nanomateriales a estas películas de PVA/almidón para mejorar aún más sus propiedades. Por lo que se han hecho estudios con la adición de nanopartículas de SiO_2 , TiO_2 , Ag, nanocristales de celulosa, entre otros [4]. Estas adiciones pueden mejorar la resistencia al agua, estabilidad térmica, y dar propiedades antibacterianas.

El óxido de grafeno (OG) tiene un gran número de grupos hidroxilos, grupos epoxis, grupos carbonilos y grupos carboxilos los cuales pueden interactuar con algunas moléculas orgánicas polares y con los polímeros [5] para así obtener películas compuestas modificadas. Al hacer la mezcla PVA/almidón/OG las nuevas propiedades van a depender de la concentración del OG y del espesor de la película. Una de las propiedades más importante para nuestro estudio es, su propiedad triboeléctrica.

Los nanogeneradores triboeléctricos (TENGs) se han convertido en uno de los métodos más prometedores en cuanto a la conversión de energía mecánica en energía eléctrica debido a la capacidad de triboelectrificación de sus materiales. A diferencia de otros

métodos, como el efecto piezoeléctrico, el efecto electrostático y la inducción electromagnética, el efecto triboeléctrico aprovecha casi todas las formas de energía mecánica tales como el movimiento humano, la rotación, el viento, el caminar, y muchos más [6]. Esto ha permitido la implementación de los TENGs como fuentes de energía flexibles mediante el uso de materiales flexibles y estructuras de estiramiento, especialmente para aplicaciones de electrónica flexible [7].

Hasta ahora, la mayoría de los investigadores se han centrado en el estudio y desarrollo de los TENGs, tomando como prioridad el diseño de superficies nanoestructuradas para poder elevar la capacidad de triboelectrificación. Sin embargo, las variaciones de las propiedades fisicoquímicas de los dieléctricos aún no son muy bien conocidas para muchos de los materiales y no se sabe cuál es la manera correcta para mejorar su rendimiento. A pesar de que los materiales que se usan en los TENGs son muy amplios tanto para los electrodos como para los dieléctricos, se ha puesto muy poco interés en los materiales o en los dispositivos renovables. Los polímeros más usados en los TENGs son el PTFE, PDMS, PET y Kapton, los cuales no se degradan en su totalidad e incluso pueden liberar químicos que perjudiquen al medio ambiente [6]. Por lo que, el uso de materiales degradables, especialmente los renovables y de fácil elaboración son los que se buscan.

Entre ellos, se vienen usando recientemente biomateriales, tales como los termoplásticos, como dieléctricos en los TENGs y así reemplazar los polímeros sintéticos y otros materiales no biocompatibles. La mayoría de los biopolímeros usados tienen nanoestructuras intrínsecas ventajosas en las superficies de sus películas, los cuales son positivas para aumentar la triboelectrificación. A la fecha, ninguno de los biopolímeros ha podido elevar su rendimiento sin realizar ninguna combinación o adición de algún otro material, modificando así la forma, el tamaño o la morfología de la superficie en las películas dieléctricas usadas en los TENGs. Recientemente, se ha demostrado que los cationes, con una carga positiva, y los aniones, con una carga negativa, tienen el potencial para modificar significativamente las propiedades triboeléctricas de un material [8].

En este contexto, sería aconsejable usar materiales abundantes y renovables. Por lo que, el biopolímero natural de almidón ha recibido un mayor interés, debido a sus propiedades reológicas inherentes y la posibilidad de mejorar sus propiedades eléctricas con la adición de algún material. Sin embargo, el almidón tiene un estudio casi nulo en

cuanto a sus propiedades triboeléctricas, es así que Ccorahua y colaboradores (2019) hacen un estudio de estas propiedades logrando observar que la combinación de almidón y sal generan una mayor salida de voltaje que el almidón solo.

Esta tesis presenta el desarrollo de un TENG de bajo costo y eco-amigable con base en una película termoplástica de PVA/almidón/OG, con un rendimiento mejorado en primera instancia gracias al PVA y luego a las distintas concentraciones de OG. Este trabajo se estructuró de la siguiente manera: se fabricaron y caracterizaron los TENGs usando (PVA/almidón)//PTFE y (PVA/almidón/OG)//PTFE como los dieléctricos y en ambos casos se usó aluminio como electrodo. Se compararon los resultados y se estudió la influencia de las concentraciones de OG en la mejora del voltaje de salida de estos dispositivos. Además, se estudió la biodegradabilidad del termoplástico PVA/almidón/OG.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos generales

Fabricar y analizar las propiedades triboeléctricas de películas delgadas de PVA/almidón/OG en contacto con PTFE.

1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar óxido de grafeno por el método de Hummers.
- Obtener almidón a partir de papa amarilla peruana.
- Fabricar películas delgadas de almidón
- Caracterizar las películas delgadas de almidón
- Fabricar películas delgadas de PVA/almidón/OG.
- Caracterizar las películas de PVA/almidón/OG.
- Analizar la influencia de la fuerza aplicada en el choque triboeléctrico.
- Analizar la biodegradabilidad de la película de PVA/almidón/OG.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Carbono

El carbono es uno de los elementos más abundantes en la tierra, es un componente esencial en todos los organismos vivos y es uno de los principales pilares de la química orgánica [9].

El carbono tiene un número atómico de 6, lo que indica que posee 6 protones. Por lo que, un átomo de carbono en su estado neutro posee 6 electrones. Debido a que su configuración electrónica es la siguiente, $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, cada átomo de carbono tiene 4 electrones de valencia y puede compartir electrones con hasta 4 átomos distintos. Por lo que, los átomos de carbono pueden combinarse con otros elementos al igual que con otros átomos de carbono. Esto permite que el carbono forme muchos compuestos distintos de estructura distinta, al igual que varios alótropos de carbono puro, lo último quiere decir que existe de distintas formas (diferentes arreglos de sus átomos) de carbono puro que dependen de la temperatura y la presión. Estos alótropos muestran propiedades materiales considerablemente distintas [10]. De los cuales se conocen 2 desde hace mucho tiempo, los cuales son el diamante y el grafito. Años más tarde se han descubierto algunos nuevos alótropos, con lo que se llega a al menos 5: fullerenos, nanotubos de carbono, y grafenos [11]. Sin embargo, se estima que se pueden seguir encontrando más.

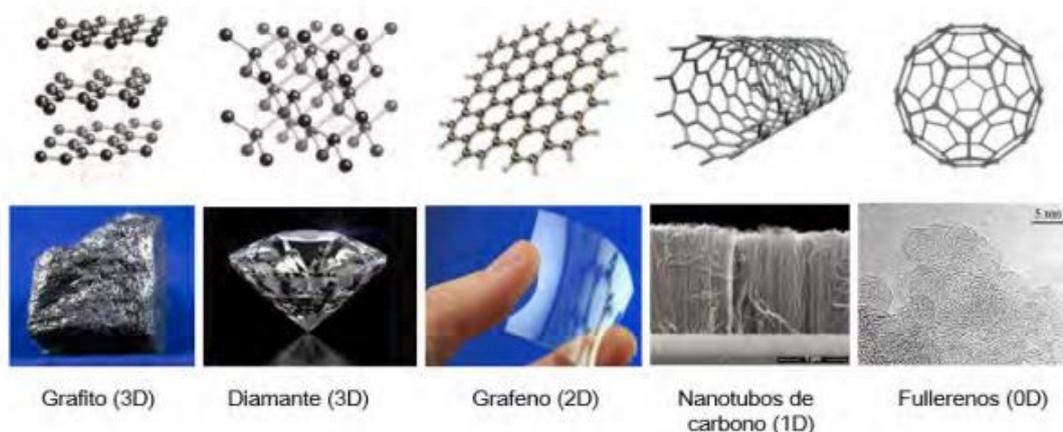


Figura 2. 1 Alótropos de carbono puro y sus estructuras [12].

En la Figura 2. 1 se pueden observar los 5 alótropos del carbono más conocidos durante los últimos años. En este caso nos centraremos en el grafito.

2.1.1 Grafito

Grafito proviene del griego “graphein” que significa escribir, esto se debe a que se le suele usar en la punta de los lápices.

El grafito se puede obtener de manera natural o de manera sintético, el segundo es esencialmente carbono producido a partir de coque de petróleo calcinado. El grafito es un mineral suave, de color gris a negro, brillo metaloide, cristaliza en el sistema hexagonal, estable y químicamente inerte a temperatura ambiente, inodoro, no tóxico, resistente al calor y excelente conductor de calor y electricidad [13]. Los electrones que se encuentran entre capa y capa son los que conducen la electricidad y también son los que le dan el brillo al grafito ya que la luz se refleja sobre la nube electrónica. El grafito no es soluble en agua y no se derrite a altas temperaturas, sino que pasa al estado gaseoso directamente (sublimación) a temperaturas mayores a 3800°C.

Cuando los átomos de carbono adoptan una hibridación del tipo sp_2 , es cuando se habla de los materiales grafiticos, en general del grafito. En la Tabla 2. 1 se puede observar los tipos de hibridación y sus características. Donde los enlaces sigma (σ) son fuertes enlaces covalentes con una cierta orientación espacial, es simétrico respecto al eje internuclear. Los enlaces pi (π) son más débiles que lo enlaces sigma, por lo tanto, están sujetos a la atracción de núcleo.

Tabla 2. 1 Tipos de Hibridación y sus características [14]

Tipo de Hibridación	Tipo de enlace	Geometría	Ángulo	Enlace	Ejemplos
sp^3	Simple	Tetraédrica	109.5°	1 sigma	Alcano, metano
sp^2	Doble	Triangular	120°	1 sigma, 1 pi	Alqueno, eteno
sp	Triple	Lineal	180°	1 sigma, 2 pi	Alquino, etino

Cuando el grafito es expuesto o sometido a ciertas condiciones, cambia su estructura, dándole paso al óxido de grafito y posteriormente al óxido de grafeno.

2.1.2 Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (OG) es una lámina de grafeno funcionalizada que se puede emplear como precursor del grafeno o como un material grafénico en sí mismo. Entre los métodos más conocidos y usados para su obtención tenemos los métodos químicos como los de Brodie, Staudenmaier y Hummers. El proceso de oxidación del grafito por los métodos mencionados se da en la presencia de fuertes ácidos y oxidantes, por lo que el óxido de grafito puede ser convertido fácilmente en óxido de grafeno por sonicación.

Estructura y modelos del óxido de grafeno

Hasta el día de hoy no se ha podido llegar a un consenso sobre la forma molecular y la estructura del óxido de grafeno debido a que es un compuesto químico no estequiométrico del carbono, oxígeno e hidrógeno en proporciones variables que van a depender del proceso o metodología al cual fue sometido el grafito inicial [16], así como también del material grafitico usado. Por lo que a lo largo de los años se ha ido proponiendo diversos modelos para la estructura del OG, los cuales se han ido adaptando según los nuevos descubrimientos que se vienen realizando. En la Figura 2. 2 se muestran algunos de estos modelos, los cuales empiezan en el año 1939. En la Figura 2. 2 se muestran 7 de los modelos del OG que van desde el año 1939 hasta el año 2018. En el año 1939, Hofmann y Rudolf [19] propusieron un modelo estructural (Figura 2. 2 (a)) en el cual varios grupos epoxi están distribuidos aleatoriamente en la capa del grafito. En el año 1946, Ruess [20] actualizó este modelo con la incorporación de grupos hidroxilos y la alternancia de la estructura del plano basal (hibridación sp^2) con la hibridación sp^3 , Figura 2. 2 (b). Por el contrario, en el año 1969, Scholz and Boehm [21] propusieron una estructura menos ordenada con enlaces dobles de carbono $C = C$ y con enlaces simples de carbono $C - C$ periódicos dentro de las capas de carbono, además de los grupos hidroxilos, grupos carbonilos en diferentes entornos, libres de oxígeno, Figura 2. 2 (c). En el año 1994, Nakajima y Matsuo [22] no estuvieron de acuerdo en que los átomos de oxígeno de los grupos epoxi unan capas adyacentes [17], Figura 2. 2 (d). En el año 1998, Lerf y Klinowski [23] propusieron un modelo (conocido como el modelo L-K) que presenta una estructura de rejilla de carbono casi plana con regiones aromáticas distribuidas al azar con anillos de benceno no oxidados y regiones con

alifáticos de 6 miembros [18], Figura 2. 2 (e). Llegaron a ese modelo debido a que caracterizaron su OG mediante una resonancia magnética nuclear (NMR). En la cual encontraron que los átomos de carbono unidos a los grupos hidroxilos distorsionaron ligeramente su estructura tetraédrica, lo que resultó en una arruga parcial de las capas. Este modelo es muy bien aceptado para muestras moderadamente oxidadas [24]. En el año 2006, Szabó y Dékány [25] retomaron, pero con unas pequeñas variaciones, el modelo de Scholz-Boehm y otros más, Figura 2. 2 (f), con lo que propusieron un modelo libre de ácido carboxílico que comprende 2 dominios distintos: especies de ciclohexilo trans-enlazadas intercaladas con alcoholes terciarios y 1,3 éteres, y una red corrugada de especies ceto/quinooidales. Llegaron a este modelo luego que volvieron a realizar las caracterizaciones esenciales: microscopia electrónica de transmisión, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y una NMR. En el año 2018, Liu y Hassenkam [26] lograron observar experimentalmente el enlace de oxígeno y evidenciaron los enlaces $C = O$ en el borde y en el plano del OG, con lo que logró confirmar partes de los modelos propuestos anteriormente, especialmente el modelo L-K.

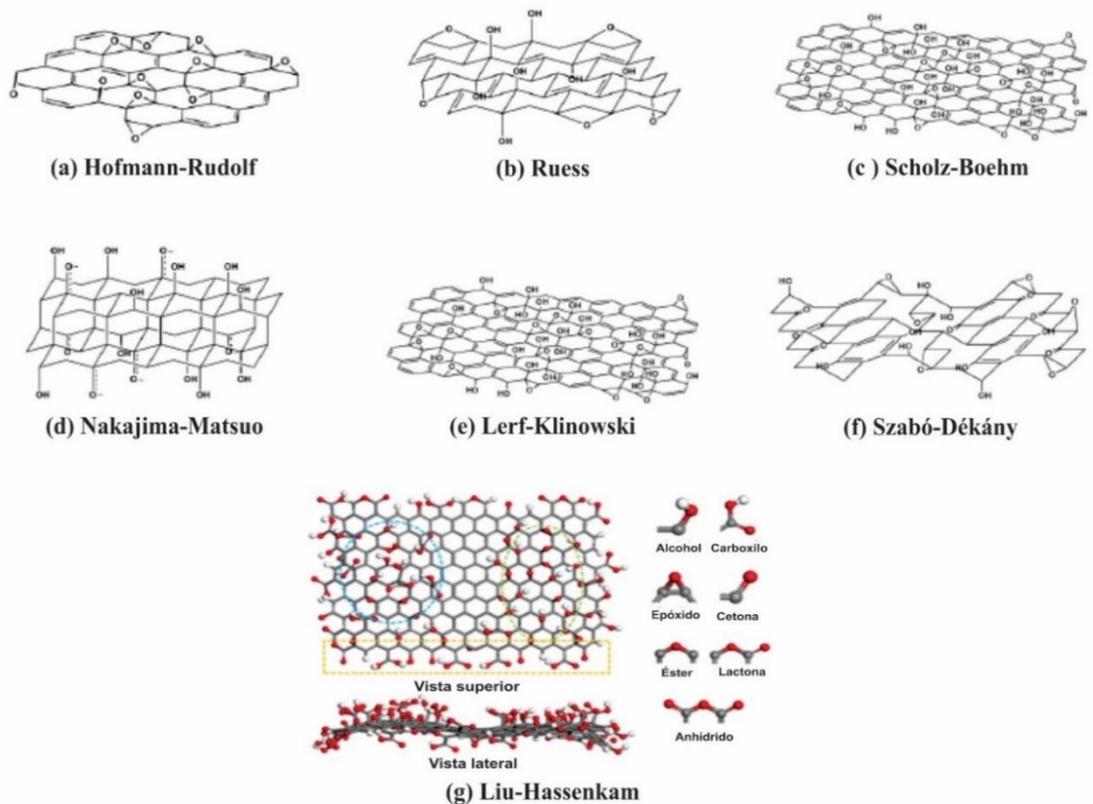


Figura 2. 2 Modelos propuestos para la estructura del óxido de grafeno [17, 18].

El modelo L-K es el modelo más utilizado debido a la excelente interpretabilidad sobre los demás [18] además de ser la base para los modelos siguientes.

Propiedades del óxido de grafeno

El OG no sólo es el precursor de los materiales grafénicos por ser susceptible a ser reducido y funcionalizado, sino que también es un material bidimensional al igual que el grafeno, con muchas propiedades interesantes y posibles aplicaciones derivadas de ellas, como, por ejemplo:

Los grupos hidroxilo, epoxi y carbonilo presentes en la estructura del OG hacen que éste sea muy hidrofílico, de tal forma que las moléculas de agua adsorbidas tienden a acumularse entre las láminas del OG incluso después de largos periodos de secado. Esto puede dar lugar a la formación de enlaces puentes de hidrogeno entre los grupos oxigenados y las moléculas de agua, lo que influirá en sus propiedades electrónicas, mecánicas y estructurales [27].

El OG es en general un aislante, aunque su conductividad va a depender de sus propiedades químicas y estructurales. Sin embargo, al reducirlo sus propiedades cambian, por lo que puede llegar a ser un semiconductor e incluso un semi-metal como el grafeno. Además, las láminas de OG se pueden depositar básicamente sobre cualquier sustrato para ser empleadas en la fabricación de elementos electrónicos flexibles, sensores químicos, celdas solares, ánodos, etc [28].

Se ha demostrado que las películas de OG son antibacterianas [29], por lo que podrían tener múltiples aplicaciones en el campo de la medicina o de la industria alimentaria, entre otros.

Se ha comprobado que las membranas hechas de OG son impermeables a todos los gases y líquidos, a excepción del agua. Por lo que puede emplearse para eliminar residuos radioactivos del agua [30].

2.2 Polímeros

La palabra polímero proviene de los griegos “poly” y “mers”, las cuales significan muchos y partes, respectivamente. Por lo que el significado de polímeros es muchas partes. Los polímeros son macromoléculas conformados por moléculas más pequeñas

(monómeros) que generalmente están unidas mediante enlaces covalentes. En general estos polímeros son derivados del petróleo [31].

Los polímeros se clasifican de distintas maneras, las cuales a su vez se vuelven a subclasificar.

Tabla 2. 2 Clasificación de los polímeros [32]

De acuerdo a su origen	De acuerdo a su composición química
<ul style="list-style-type: none"> • Biopolímeros (polímeros naturales) • Polímeros semisintéticos • Polímeros sintéticos 	<ul style="list-style-type: none"> • Homopolímeros • Copolímeros
De acuerdo con la estructura de las cadenas poliméricas	De acuerdo a su comportamiento térmico
<ul style="list-style-type: none"> • Cadenas lineales • Cadenas ramificadas 	<ul style="list-style-type: none"> • Termoplásticos <ul style="list-style-type: none"> - Termoplásticos amorfos - Termoplásticos parcialmente cristalinos • Elastómeros • Termoestables

2.2.1 Polímeros sintéticos

Los polímeros sintéticos son aquellos que son obtenidos de manera artificial por diversos tipos de síntesis a partir de monómeros naturales o biopolímeros. En un 99% los polímeros sintéticos son producidos a partir de combustibles fósiles [33]. Generalmente se obtienen por las industrias. Algunos de estos polímeros sintéticos son: vidrio orgánico, porcelana, nailon, adhesivos, poliésteres, alcohol de polivinilo.

Alcohol de polivinilo

El alcohol de polivinilo $(C_2H_4O)_n$, también conocido como poli (alcohol vinílico) o PVA es un polímero sintético soluble en agua, que se produce por la hidrólisis del acetato de polivinilo, ver Figura 2. 3. A diferencia de los polímeros vinílicos, este no proviene de un monómero. Debido a que el PVA puede ser asimilado por las enzimas y los microorganismos del entorno natural, se le considera como un

polímero biodegradable. Sin embargo, la tasa de biodegradabilidad es muy baja y posee un alto costo económico. Para poder superar este problema se suele combinar con algún biopolímero, como el almidón que además es de bajo costo económico. Hay que tener en cuenta que el PVA en agua fría se disuelve lentamente mientras que a partir de los 90°C lo hace más rápidamente.

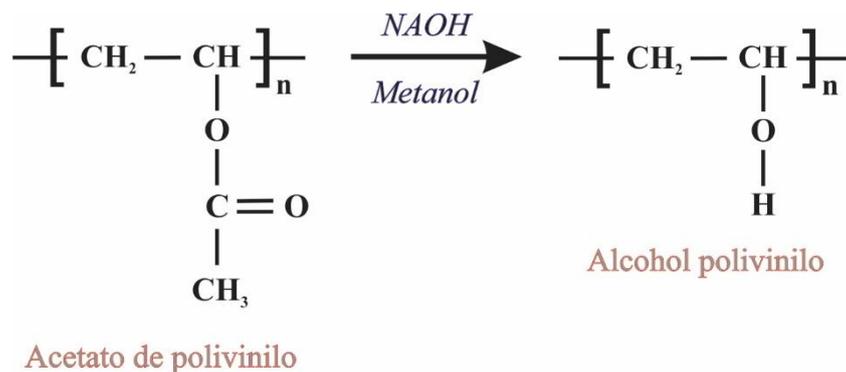


Figura 2. 3 Formación del alcohol polivinilo por la hidrólisis del acetato de polivinilo.

2.2.2 Polímeros semisintéticos

Los polímeros semisintéticos son aquellos que son obtenidos por la modificación química de los biopolímeros sin variar mucho su naturaleza molecular. Algunos de estos polímeros semisintéticos son: seda artificial, nitrocelulosa, ebonita.

2.2.3 Biopolímeros

Este término es generalmente designado a los materiales que se originan parcial o totalmente de fuentes renovables como microorganismos, plantas o árboles. Los biopolímeros en comparación con los polímeros sintéticos brindan una mayor biodegradabilidad, reciclabilidad prominente y reduce los requerimientos de los procesos de energía [34]. Algunos biopolímeros conocidos son: proteínas, celulosa (es el biopolímero más abundante en la corteza terrestre), almidón, polisacáridos y ácidos nucleicos.

Almidón

El almidón es un biopolímero biodegradable y biocompatible, es el segundo biopolímero más abundante en la corteza terrestre después de la celulosa. Es un polvo seco, blanco y suave que es insoluble en agua fría, alcohol y en la mayoría de

los disolventes orgánicos. Las cadenas poliméricas del almidón contienen unidades de glucosa. Posee 2 polisacáridos de glucosa químicamente distinguibles, las cuales son cadenas lineales de amilosa (varía entre 18-33%) y las cadenas ramificadas de amilopectina (varía entre 67-82%), la primera es la parte amorfa y la segunda es la parte cristalina del material [35-37]. Se puede obtener almidón de distintas fuentes, siendo las principales los cereales (maíz, arroz, trigo), tubérculos (papa, yuca) y leguminosas (haba, frijol), con un 30-80%, 60-90%, 25-50% de masa seca [38], respectivamente.

El almidón está conformado por gránulos de distintas formas y tamaños, cada gránulo está compuesto por una capa externa de amilopectina y una capa interna de amilosa [39]. La forma de los gránulos va a depender de su fuente de obtención. Además, las enzimas también influyen en la forma del gránulo y ayudan a establecer la estructura de las moléculas de amilopectina. Otros factores influyentes son las condiciones ambientales (humedad, tiempo de exposición a radiaciones solares, nutrientes y otros) [35,37]. Mientras se mantengan secos se mantendrán estables por largos periodos de tiempo. Sin embargo, a pesar de ser duraderos, estos gránulos se pueden romper con facilidad.

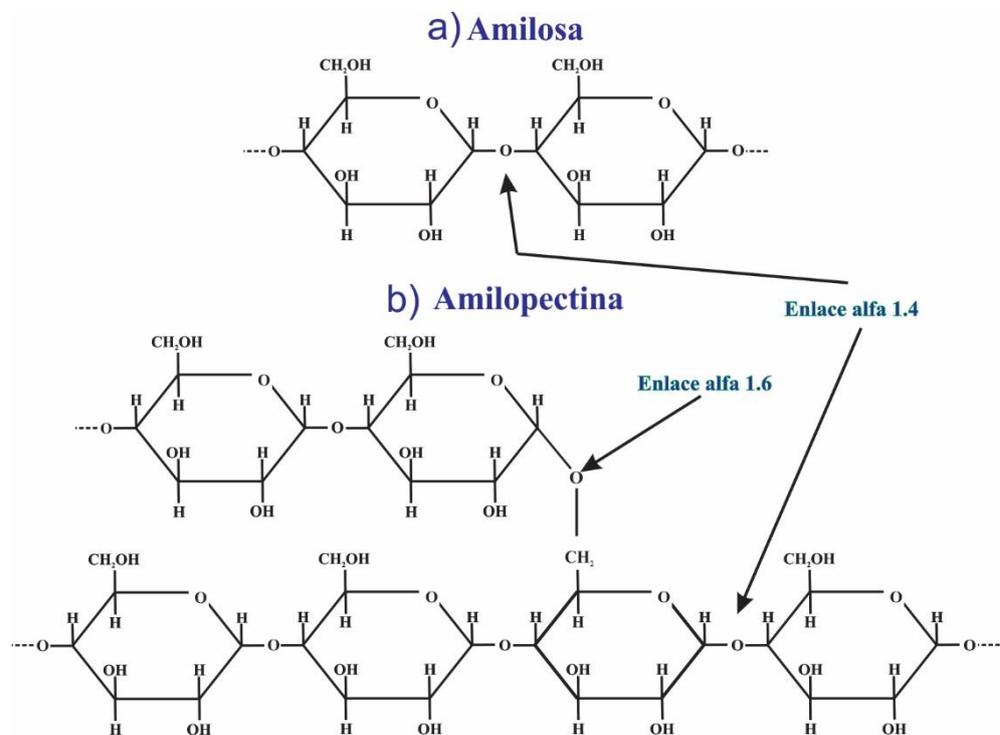


Figura 2. 4 Estructura de las moléculas de (a) amilosa y (b) amilopectina.

La amilosa es un biopolímero lineal conformado por entre 300 a 3000 unidades de glucosa unidas entre sí por enlaces α 1-4, ver Figura 2. 4 (a). Hay un gran número de enlaces hidrogeno entre los grupos hidroxilo [33]. Además, dependiendo del contenido de amilosa se pueden clasificar en: almidones cerosos (alrededor de 1%), almidones normales (15-30%) y almidones no cerosos (> 40%).

La amilopectina es un biopolímero ramificado conformado por entre 2000 a 200000 unidades de glucosa unidas entre sí por enlaces α 1-4 y las ramificaciones son enlaces α 1-6, ver Figura 2. 4 (b). Los monómeros están interconectados débilmente. Además, a la amilopectina se le responsabiliza de la pegajosidad y viscosidad del almidón [33].

Cuando el almidón es sometido a algunos cambios fisicoquímicos, tales como cambios de humedad o cambios de temperatura ocurren fenómenos como: la gelatinización, la gelación o la retrogradación [35].

Gelatinización

Este proceso ocurre cuando el almidón (los gránulos de este) en una suspensión de agua, es calentado a una cierta temperatura (ver Tabla 2. 3). Los gránulos tienden a absorber el agua, de esta manera se rompen los enlaces hidrógenos y el agua se asocia con los grupos hidroxilo libres, lo que conlleva a un aumento de tamaño, perdiendo de este modo su estructura inicial y produciendo así la fusión de los cristales de amilopectina [36] con lo que se disminuye la cristalinidad. Esto se logra observar mediante la formación de una pasta o gel. En la gelatinización, se observa un aumento de viscosidad hasta que se desintegran los gránulos por completo, una vez ocurrido esto se genera lo inverso (una disminución de viscosidad). Algunos factores importantes en la gelatinización son: la concentración del almidón, la humedad, velocidad de calentamiento.

Tabla 2. 3 Temperaturas de gelatinización de algunos tipos de almidón [33,40]

<i>Almidón</i>	T_i (°C)	T_m (°C)	T_f (°C)
<i>Amilosa</i>	65	71	---
<i>Maíz</i>	65	70.6	77
<i>Avena</i>	52	58.3	64
<i>Trigo</i>	52	59	65

<i>Arroz</i>	70	76.3	82
<i>Centeno</i>	49	54	61
<i>Papa</i>	61	65.1	71
<i>Maíz ceroso</i>	65	72.3	80

Temperatura inicial (T_i), temperatura máxima (T_m) y temperatura final (T_f)

Gelificación

El proceso de gelación es la formación de una pasta suave o gel que no se produce hasta que se deje enfriar el almidón luego del proceso de gelatinización, sin embargo, no se puede dejar a temperatura ambiente sino hasta unos valores determinados (Tabla 2. 4). El proceso de gelación de la amilosa es un proceso mucho más rápido que el de la amilopectina, debido a su naturaleza lineal, durando unas pocas horas para la amilosa mientras que la amilopectina puede durar hasta días.

Tabla 2. 4 Temperaturas de gelificación de algunos almidones [41]

<i>Almidón</i>	Temperatura de gelificación (°C)
<i>Trigo</i>	53-65
<i>Cebada</i>	56-62
<i>Papa</i>	58-66
<i>Arroz céreo</i>	55-65
<i>Maíz céreo</i>	63-72

Retrogradación

Se le llama retrogradación o recristalización al proceso en el cual la viscosidad empieza a aumentar nuevamente, esto ocurre luego de la gelatinización, una vez que se deje de suministrar calor y se deja enfriar. Este aumento de viscosidad se debe a la regeneración de los puentes hidrogeno y la reorientación de las cadenas moleculares [42]. Además, se incrementa la turbiedad y disminuye la solubilidad [31].

2.2.4 Polímero termoplástico

La palabra termoplástico proviene de los griegos “thermos” y “plastos” los cuales significan calor, cálido y moldeable, dúctil, respectivamente. Los termoplásticos al ser sometidos a calor disminuyen sus fuerzas intermoleculares, lo que los vuelve

materiales moldeables. Este tipo de plásticos generalmente están constituidos por cadenas lineales o ramificadas unidas mediante fuerzas intermoleculares. Las propiedades mecánicas varían, dependiendo del número de ramificaciones o cadenas laterales [43].

Termoplásticos amorfos y parcialmente cristalinos

Los termoplásticos amorfos son los que carecen de algún orden estructural, poseen cadenas poliméricas laterales largas fuertemente ramificadas, las que no les permiten estar en un estado compacto. Son transparentes en su estado natural. Por otro lado, los termoplásticos parcialmente cristalinos poseen cadenas laterales cortas, lo que les permite que algunas cadenas se ordenen. Estas partes son consideradas las partes cristalinas del termoplástico. A diferencia de los termoplásticos amorfos, estos no son transparentes en su forma natural, esto se debe a que la dispersión de la luz es mucho mayor en ellos.

Sin embargo, debemos tener presente que no existe cristalización perfecta en los polímeros, lo que lo impide es la longitud de las cadenas, inclusive durante la polimerización, cuando se inicia el entrecruzamiento de unas con otras [32].

Almidón termoplástico (TPS)

El almidón termoplástico, TPS por sus siglas en inglés “Termhoplactic starch”, o almidón plastificado ha tomado mucha importancia durante los últimos años debido a que es un material biodegradable, lo que conlleva a que sea eco-amigable (amigable con el medio ambiente). Estas características, además de que es flexible y tener facilidades para convertirse en un abono orgánico, hacen que se le considere como un candidato ideal para los polímeros sintéticos. Sin embargo, los TPS no poseen una adecuada estabilidad estructural debido a que los enlaces hidrógeno poseen una mayor fuerza entre las moléculas de almidón que con el agua, lo que genera nuevas cristalizaciones distintas a las originales entre la amilosa y la amilopectina. Otras desventajas son: bajas temperaturas de degradación, alta susceptibilidad al agua, pobres propiedades mecánicas, así como también la migración de sus agentes plastificantes al medio ambiente [31,44]. Por lo que, para solucionar estos pequeños inconvenientes, los TPS suelen mezclarse con otros polímeros o con agentes plastificantes.

Agentes plastificantes

Los agentes plastificantes son aquellos que generan flexibilidad en los polímeros, por lo que pueden convertir un material rígido en uno flexible y elástico. Las pequeñas moléculas de los plastificantes se introducen entre las grandes cadenas poliméricas actuando como separadores, de esta manera hacen que las fuerzas de cohesión disminuyan considerablemente, esto hace que se le otorgue la flexibilidad al material polimérico. Hablando termodinámicamente, el agente plastificador lo que hace es disminuir la temperatura de transición vítrea (Tg).

En general, los plastificantes suelen tener un bajo peso molecular y una baja presión de vapor [32]. Siempre hay que tener en cuenta que el plastificante debe ser compatible con el polímero, debido a que, si no lo es, el plastificante va a ser expulsado poco a poco y el polímero obtendrá nuevamente su rigidez. Uno de los plastificantes más usados es el glicerol.

Glicerol

El glicerol ($C_3H_8O_3$), conocido comercialmente como glicerina, es uno de los plastificantes más usados debido a que posee un alto punto de ebullición de 290 °C, es eco-amigable, abundante y fomenta la formación de los enlaces hidrógeno en los termoplásticos, como en los TPS. Generalmente, se suele usar el glicerol junto al plastificante principal, el agua. Además, es una molécula polar y absorbe fácilmente el agua [32]. Su estructura química es la que se muestra en la Figura 2. 5.

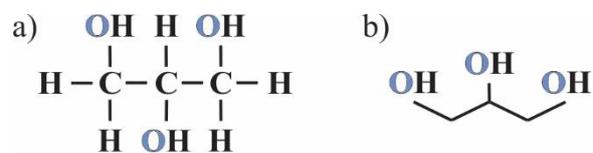


Figura 2. 5 Estructuras químicas del glicerol: a) completa y b) común

El almidón y el glicerol juntos generan mejores TPS que solamente con almidón y agua. Sin embargo, si las concentraciones de glicerol son menores al 25% se ha observado que ocurre un efecto opuesto al de la plastificación, denominado anti-plastificación del almidón, obteniéndose así una mayor resistencia a la tensión además que se disminuye la deformación a la rotura [45]. Tanto el glicerol como el agua, facilitan la movilidad de las cadenas poliméricas, lo que disminuye la retrogradación. El agua rompe los enlaces de cadena de hidrógeno, mientras que el

glicerol se encarga de la formación de los enlaces hidrógeno en los TPS, al mismo tiempo que se reduce la cristalinidad [44]. Siempre se debe tener en cuenta las cantidades de agua y glicerol en la formación de TPS.

2.2.5 Combinación de polímeros

Como se mencionó anteriormente, a los polímeros sintéticos para volverlos más eco-amigables se les suele combinar con biopolímeros. Se han realizado muchos estudios en los cuales destaca la buena compatibilidad existente entre el PVA y el almidón. Además, Cano y colaboradores (2016) nos dicen que debido a que el PVA tiene un amplio rango de pesos moleculares, el peso molecular del polímero se encarga de modificar las propiedades fisicoquímicas y estructurales del mismo [3].

Biopolímero de PVA/almidón/OG

En este nuevo biopolímero no cambia la composición en comparación con los biopolímeros de PVA/almidón, pero si puede cambiar la aglomeración en la matriz del material y aumentar la estabilidad termal de la película [4]. Por otro lado, tiene diferentes propiedades mecánicas como la transmitancia y la permeabilidad de vapor de agua. Dependiendo de la concentración puede aumentar o disminuir su resistencia a la tracción.

2.2.6 Degradación de los polímeros sintéticos

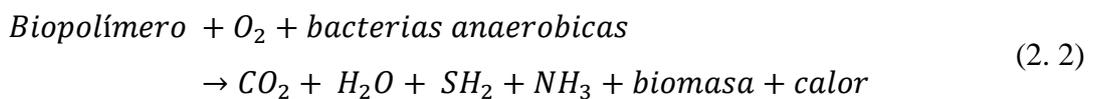
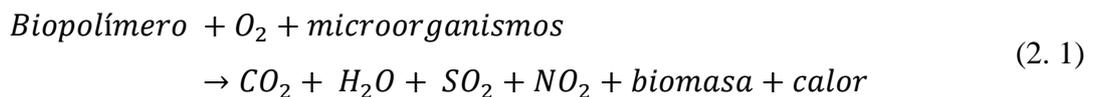
La degradación es el cambio en la estructura del material, por lo que se ven variaciones en las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas o dimensionales, y su interacción con el medio ambiente. Por lo que, en el caso de los polímeros, están involucrados las rupturas de los enlaces químicos y algunas reacciones más complejas, las que conllevan a un cambio en el peso molecular y como consecuencia un deterioro en la funcionalidad del material polimérico [33]. Los agentes que influyen en la degradación van a depender del tipo de exposición a la cual va a ser sometido el polímero. Para saber la degradación de los polímeros se siguen las normas ASTM (American Society for Testing and Materials). En la Tabla 2. 5 se muestran los tipos de degradación según el tipo de termoplástico que se use.

Tabla 2. 5 Tipos de degradación de los termoplásticos [33]

Tipo de degradación	Agente	Efecto	Restos en el medio	Alcance
<i>Termodegradación</i>	Temperatura	Pérdida de color y propiedades físicas	Compuestos fenólicos	Todos los plásticos
<i>Fotodegradación</i>	Luz (UV)	Cambios en las propiedades físicas	Óxidos de zinc, Fe, Mg, Ti, de los aditivos	PVC, PS, ésteres de celulosa y poliolefinas
<i>Degradación química</i>	Todos a la vez	Toxicidad en el medio no controlable	Compuestos químicos de toxicidad	Polímeros oxo-degradables
<i>Biodegradación</i>	Hongos, bacterias y algas	$CO_2+H_2O+Humus$	Residuo asimilable por plantas	Biopolímeros

Biodegradación

La biodegradación es un proceso natural, la cual permite la eliminación de compuestos nocivos, impidiendo así sus concentraciones. Este proceso se puede realizar en un medio aeróbico (presencia de oxígeno) o en un medio anaeróbico (sin presencia de oxígeno), donde el primero tiene una mayor energía liberada que el segundo, (ecuaciones 2.1 y 2.2, respectivamente). También, es indispensable para el reciclaje de los elementos al medio ambiente, permitiendo de esta manera la restitución de elementos esenciales en la formación y crecimiento de microorganismos.



Como podemos observar en la Tabla 2. 5 y en las ecuaciones (2. 1) y (2. 2), la biodegradación se da en los biopolímeros y los microorganismos encargados de la biodegradación son las bacterias, hongos y algas.

2.3 Triboelectrificación

2.3.1 Nano y mega energía

En general, cuando hablamos de energía nos referimos al poder que se requiere para hacer funcionar algo en base a la electricidad que puede ir desde un microchip hasta un país. Cuando se hace funcionar una fábrica, una ciudad o un país mediante la electricidad se hace referencia a la mega energía, la cual es medida en la escala de giga, mega o tera watts. Las características generales de una tecnología de energía a macro escala son la potencia de salida, la estabilidad, la eficiencia de conversión y el costo. En muchos casos, la medición más importante es el costo, como son el caso de las celdas solares. En la Figura 2. 6 se muestran las escalas de energía y sus usos más conocidos. Donde podemos ver que la energía a macro-escala se usa para alimentar una ciudad e incluso un país, mientras que la energía a nano-escala se usa para dispositivos electrónicos portátiles, en ambos casos tales aplicaciones son medidas con distintas características [46].

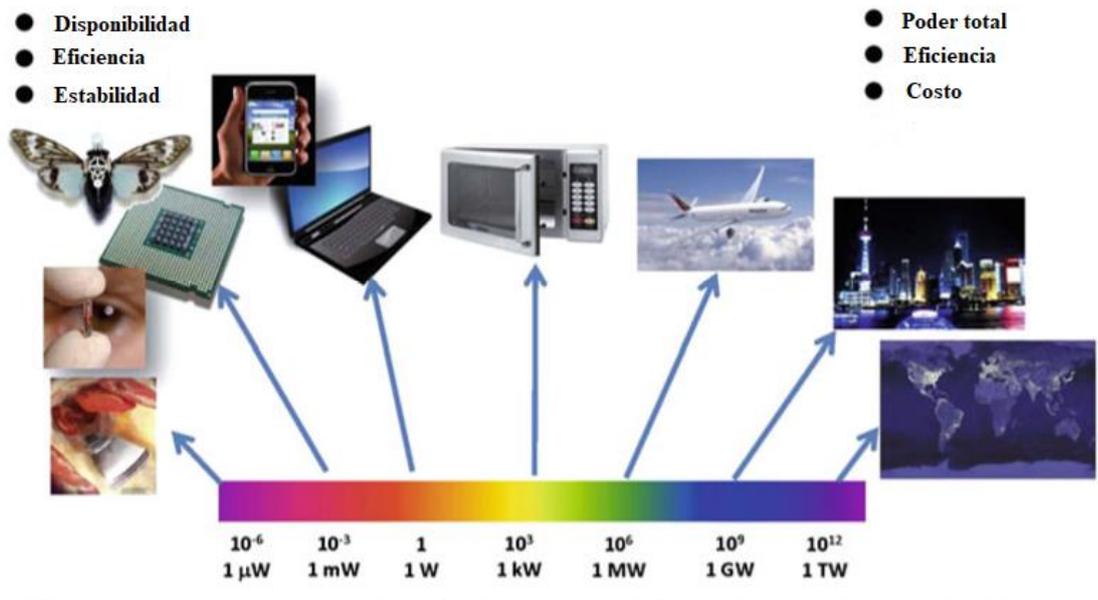


Figura 2. 6 Magnitudes de potencia y sus respectivas aplicaciones.

Por otro lado, con el increíble aumento de los dispositivos electrónicos portátiles, el desarrollo de las tecnologías relacionadas al almacenamiento de energía tiene una vital importancia, dado que la mayoría de estos dispositivos funcionan en base a baterías. Aunque el consumo realizado por estos dispositivos es pequeño, el número total de estos dispositivos es extremadamente grande, alrededor de 3 billones de personas en todo el planeta usan celulares por citar un ejemplo. Con la implementación de redes de sensores alrededor del planeta, se empieza a necesitar una cantidad enorme de sensores los cuales serían imposibles alimentar solamente con baterías debido a que serían en mucha mayor cantidad que las baterías mismas y además debido a que las baterías necesitarían ser inspeccionadas de vez en cuando. Por lo que una opción de solución es la obtención de energía del mismo medio donde se use. Este es el campo de la nano-energía, la cual tiene el poder para que se dé un desarrollo sostenible, mantiene el funcionamiento libre y autoalimentado de los micro y nano sistemas [46]. Las características generales de las fuentes de nano-energía son la disponibilidad, la eficiencia y la estabilidad (ver Figura 2. 6). En el caso que un dispositivo sea usado al aire libre, el uso de la energía solar sería una buena opción debido a que es una energía natural, la cual requiere únicamente del sol. En cuanto a la aplicación biológica, la energía de deformación del estiramiento muscular sería un buen enfoque. Esta es la razón por la cual se busca desarrollar tecnologías en micro/nano escala que puedan convertir energía mecánica en electricidad.

2.3.2 Efecto triboeléctrico

El prefijo “tribo” proviene del verbo frotar, por lo que el efecto triboeléctrico es una electrificación inducida por contacto (fricción), en el cual algún material empieza a cargarse eléctricamente después de haber sido friccionado con algún otro material. El efecto triboeléctrico es una causa general de la electrostática de todos los días. El signo de la carga que va a ser transportada por un material va a depender de su polaridad relativa en comparación con el material que se pondrá en contacto (ver Tabla 2. 6).

El efecto triboeléctrico probablemente es uno de los pocos efectos que se conoce desde hace miles de años, sin embargo, aunque es uno de los efectos que se experimenta con mayor frecuencia y cada uno de nosotros lo experimentamos

inevitablemente todos los días, el mecanismo detrás de la triboelectrificación aún está siendo estudiado posiblemente con algo de debate [47, 48]. Es generalmente conocido que cuando 2 distintos materiales se ponen en contacto, un enlace químico es formado entre algunas partes de las 2 superficies, lo que es conocido como adhesión, y las cargas se mueven desde un material hacia el otro para equilibrar su potencial electroquímico. La transferencia de cargas pueden ser electrones o quizá iones/moléculas. Cuando separamos los 2 materiales, algunos de los enlaces de los átomos tienen una tendencia a quedarse con electrones extras mientras que algunos tienen una tendencia a ceder sus electrones, produciendo posiblemente cargas triboeléctricas en las superficies [49].

Los materiales que usualmente tienen un fuerte efecto de triboelectrificación son los que son menos conductores o aislantes, por lo tanto, usualmente capturan las cargas transferidas y las retienen por un mayor periodo de tiempo, generando así las cargas electrostáticas las cuales son normalmente atribuidas a un efecto negativo en el ámbito de los desarrollos tecnológicos, en nuestros días. Podemos usar el siguiente ejemplo para demostrar los daños que pueden generarse debido a la electrificación. El vuelo de una aeronave generará cargas estáticas debido a la fricción del aire con su estructura, las cuales interferirán con la comunicación de radio frecuencia. Las cargas electrostáticas son una preocupación importante para la seguridad, debido al hecho de que puede causar una explosión y/o encender vapores inflamables. Carros que quizá contengan líquidos volátiles, gases inflamables, o explosivos químicos tienen que ser correctamente descargados para evitar el fuego. Algunos dispositivos electrónicos, sobre todo semiconductores complementarios de óxido-metal (CMOS) circuitos integrados y transistores MOSFET, pueden ser destruidos accidentalmente por una descarga estática de alto voltaje que pueden ser llevados por ejemplo por unos guantes. Por lo tanto, la triboelectrificación es mayormente tomada como un efecto negativo en nuestra vida diaria, en la fabricación industrial y en el transporte. Por lo tanto, para sorpresa, aunque la triboelectrificación es conocida desde hace miles de años, no se ha sabido usar para darle aplicaciones positivas. Es hasta hace poco que el efecto triboeléctrico ha sido usado extensamente para convertir energía mecánica en electricidad, así como en sensores mecánicos activos autoalimentados [49].

2.3.3 Materiales triboeléctricos

Tabla 2. 6 Lista de materiales triboeléctricos [49]

	Cabello
	Poliformaldehído 1.3-1.4
	Etilcelulosa
	Poliamida 11
	Melamina
	Lana
	Celulosa
	Acetato de celulosa
	Aluminio
	Papel
	Madera
	Ebonita
	Cobre, níquel
	Polimetilmetacrilato (PMMA)
	Polivinil alcohol (PVA)
	Poliéster (dacron)
	Tereftalato de polietileno
	Caucho natural
	Poliestireno
	Acrílico
	Polietileno
	Polipropileno
	Poliimida (kapton)
	Policloruro de vinilo (PVC)
	Polidimetilsiloxano (PDMS)
	Politetrafluoroetileno (PTFE)



Los materiales triboeléctricos son los materiales que se usan para la generación el efecto triboeléctrico, por ende, obtención de energía, casi todos los materiales que conocemos poseen triboelectrificación, desde los metales hasta los polímeros, pasando por la seda y la madera. Por lo que casi todos los materiales pueden ser

candidatos para la fabricación de triboeléctricos, con los que se obtiene un gran universo de TENGs. Sin embargo, la manera en la que un material gana o pierde electrones va a depender de su polaridad. En la Tabla 2. 6 se puede observar un grupo de materiales, se colocan los más conocidos y estudiados, así como los que se van a estudiar en esta presente tesis, los cuales están ordenados según su tendencia a ganar o perder electrones.

Se puede observar en negrita que el politetrafluoroetileno, más conocido por su nombre comercial teflón (PTFE), es el material más negativo mientras que la celulosa es uno de los materiales más positivos, además el polivinil alcohol (PVA) tiende a ser algo positivo.

Como se puede observar en la Tabla 2. 6, seleccionando un par de materiales se puede predecir las características de carga y las características de la salida del TENG. Los materiales que se encuentran en los extremos son el PTFE y el cabello en el negativo y positivo, respectivamente. El cabello y el vidrio son mecánicamente inestables y complejos, pero el PTFE es mecánicamente estable y tiene una alta afinidad electrónica [50], por lo que los dispositivos TENGs basados en fluopolímeros que pueden extraer muchos electrones de su contraparte son los que se estudian en mayor cantidad [51, 52].

2.3.4 Nanogeneradores

Se propuso la idea de autoalimentación en el año 2006 gracias al resultado que se obtuvo con el descubrimiento de los nanogeneradores piezoeléctricos (PENGs) [53,5], el cual utiliza el efecto piezoeléctrico para convertir una energía mecánica en electricidad. Esto inspiró a continuar con los estudios en el campo de la nanoenergía, producto de estos estudios en el año 2012 fueron inventados los nanogeneradores triboeléctricos (TENGs) por Wang [49]. Usando las cargas electrostáticas creadas en las superficies de 2 materiales distintos (dieléctricos) cuando han sido puestos en contacto, el contacto induce cargas triboeléctricas que pueden generar una caída de potencial en el momento que las 2 superficies de los materiales están separadas, la cual puede hacer que los electrones fluyan entre los 2 electrodos, los cuales se encuentran en la superficie superior e inferior del material inferior y superior, respectivamente. La investigación de los nanogeneradores está teniendo el interés de todo el mundo debido a su importancia, no solo por ser una

fuelle de poder sino también por ser sensores de autoalimentación con aplicaciones que van desde el internet de las cosas (IoT), que en los últimos años está teniendo gran acogida, monitoreo ambiental, cuidado de la salud, ciencia médica, monitoreo de infraestructura y seguridad [49].

Tabla 2. 7 Formas de obtención de energía [57].

Fuente de energía	Solar	Termal	Mecánica
<i>Principio de la generación de energía</i>	Fotovoltaica	Termoeléctrica	Electromagnética, electrostática, piezoeléctrica, triboeléctrica
<i>Densidad de potencia aproximada</i>	5-30 mWcm ⁻²	0.001 – 0.1 mWcm ⁻²	10-100 mWcm ⁻²
<i>Ventajas</i>	Tiene una tecnología que es compatible a la micro-fabricación, larga vida útil, corriente continua DC, alta salida	No se requieren piezas móviles, larga vida útil, alta fiabilidad, corriente continua	Se encuentra en todas partes y en abundancia, amplios rangos de frecuencia y potencia, alta salida
<i>Desventajas</i>	Tiene limitaciones debido a las condiciones del ambiente, no se puede usar de noche	Baja eficiencia, dimensiones grandes, se requiere un gran y sostenible gradiente térmico	Corriente alterna AC, las salidas de voltaje no son continuas
<i>Aplicaciones</i>	Teledetección y monitoreo ambiental	Salud estructural, monitoreo de máquinas y motores, dispositivos biomédicos portátiles	Teledetección y monitoreo, sistemas portátiles, internet de las cosas

En nuestro entorno podemos encontrar algunas formas importantes de energía para un sistema de autoalimentación, en las cuales podemos mencionar a la energía solar, termal, mecánica y bioquímica. Cada una de estas energías tiene sus propias singularidades, ventajas y desventajas, al momento de la obtención de energía, las cuales se pueden observar en la Tabla 2. 7. Así como también se pueden ver el rango de las densidades de energía que se genera con cada tipo de energía y sus

aplicaciones, cabe mencionar que estas no son las únicas aplicaciones y que va a depender de cada uno la aplicación que le queramos dar.

En algunos casos, lo que se busca es un dispositivo que pueda generar simultáneamente muchas formas de energías, estas son llamadas las tecnologías de energía híbrida [55,56].

En la Tabla 2. 8 podemos observar la comparación de las características en la obtención de energía mecánica por los efectos de inducción electromagnética, electrostática, piezoeléctrica y triboeléctrica. Además, podemos conocer el tipo de impedancia que maneja cada forma de energía, sumando a esto las ventajas y desventajas de cada uno nos ayudan a poder elegir la mejor opción en cuanto a lo que busquemos.

Tabla 2. 8 Tipos de energía mecánica [57].

Generación de energía mecánica	Electromagnética	Electrostática	Piezoeléctrica	Triboeléctrica
<i>Principio de la generación de energía</i>	Inducción electromagnética	Inducción electrostática	Efecto piezoeléctrico e inducción electrostática	Efecto triboeléctrico e inducción electrostática
<i>Tipo de impedancia</i>	Resistiva	Capacitiva	Capacitiva	Capacitiva
<i>Ventajas</i>	Alta eficiencia, fácil de ampliar	Peso ligero	Fácil de disminuir el tamaño hasta la escala nano	Alta energía de salida, alta eficiencia, peso muy ligero, simple fabricación
<i>Desventajas</i>	Un metal pesado es requerido, cuando se usa dispositivos pequeños se tiene una salida pequeña	Se requiere una precarga, baja salida, alta impedancia	Baja salida y baja eficiencia, salida en forma de pulso, alta impedancia	Salida en forma de pulsos, alta impedancia

2.3.5 Corriente de desplazamiento de Maxwell para entender los nanogeneradores

Empezamos partiendo de las ecuaciones fundamentales de Maxwell, las cuales unifican el electromagnetismo:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f \quad (\text{Ley de Gauss}) \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{Ley de Gauss para magnetismo}) \quad (2.4)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{Ley de Faraday}) \quad (2.5)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_f + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (\text{Ley de Ampere – Maxwell}) \quad (2.6)$$

Donde \mathbf{E} nos indica el campo eléctrico, \mathbf{B} el campo magnético inducido, \mathbf{H} es el campo magnético, ρ_f es la densidad libre de carga, \mathbf{J}_f es la densidad de corriente libre, \mathbf{D} es el desplazamiento del campo eléctrico, además:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.7)$$

Y \mathbf{P} es el campo polarizado, con una permitividad del vacío ϵ_0 . Además, para un medio isotrópico $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$, donde ϵ es la permitividad del dieléctrico.

En la ecuación (2.6), el segundo término de la ecuación es la corriente de desplazamiento de Maxwell definida como:

$$\mathbf{J}_D = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \quad (2.8)$$

El desplazamiento de corriente fue el primer postulado de Maxwell en 1861 [58], y se introdujo con una buena consistencia entre la ley de Ampere y la ecuación de continuidad para cargas eléctricas.

La primera componente de la ecuación (2.8), $\epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$, nos habla de la existencia de ondas electromagnéticas y de la teoría de la luz. Lo que nos da como resultado las antenas, radios, TV, y las más recientes tecnologías inalámbricas. El segundo término de esta ecuación está relacionado con la polarización, del cual se puede derivar las características fundamentales tanto de los nanogeneradores piezoeléctricos como de los nanogeneradores triboeléctricos. Además, este segundo término, $\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}$, da luz a nuevas tecnologías de energía y sensores de autoalimentación [57].

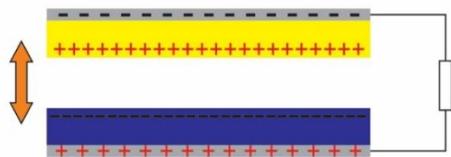
2.3.6 Principio de funcionamiento de los TENGs

Desde que se inició a hacer los reportes de los TENGs por Wang y colaboradores (2012), las densidades de potencia por metro cuadrado de los TENGs han alcanzado valores de hasta 50 W [59], con una eficiencia de conversión instantánea de aproximadamente 50% [60]. Por lo que es muy importante saber cómo se logran generar este tipo de energías mediante los TENGs, a continuación, en la Figura 2. 7, se muestran los 4 modos de operación de los TENGs:

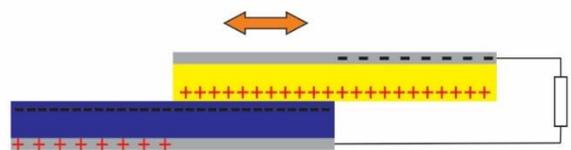
Modo contacto-separación vertical

Al juntar 2 películas dieléctricas con distinta afinidad electrónica hace que se genere densidades de carga opuestas en las 2 superficies en contacto. Luego, al alejar una distancia d' una de las superficies de la otra y manteniendo fija al segundo, se genera una caída de potencial entre los 2 electrodos que se encuentran encima y debajo de los dieléctricos, respectivamente, como se muestra en el ítem I de la Figura 2. 7. Si estos 2 electrodos están conectados mediante una resistencia, los electrones libres de uno de los electrodos fluirán hacia el otro para así realizar un balance del campo electrostático.

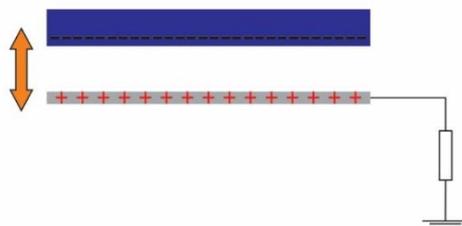
I. Contacto-separación vertical



II. Deslizamiento lineal



III. Electrodo simple



IV. Capa triboeléctrica independiente

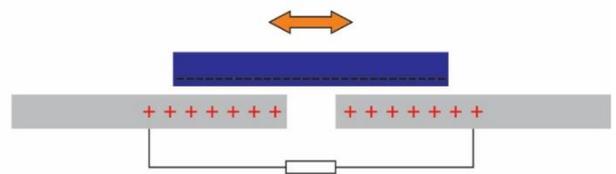


Figura 2. 7 Los 4 modos fundamentales de los nanogeneradores triboeléctricos [57].

Una vez que se juntan las superficies, la caída de potencial creada por las cargas triboeléctricas desaparece, los electrones que fueron inducidos regresaran a sus condiciones iniciales. Por lo que al realizar un contacto y separación de los dieléctricos a una frecuencia determinada hará que los electrones fluyan en “un ida y vuelta” por los electrodos, resultando así una señal de salida potencial AC en el circuito externo [61,62]. Este método es el que se realizó en el trabajo de esta tesis. Más adelante se muestra más detalladamente este proceso.

Modo desplazamiento lineal

Cuando 2 materiales con polaridades triboeléctricas opuestas están puestos en contacto, la transferencia de carga superficial se realiza debido al efecto de triboelectrificación, como se muestra en el ítem II de la Figura 2. 7 [63]. Cuando 2 superficies están totalmente en contacto no se genera ninguna corriente, debido a que las cargas positivas de una de las partes están compensadas con las cargas negativas de la otra parte. Una vez que un pequeño desplazamiento es ejercido mediante una fuerza externa en la dirección paralela a la interface, las cargas triboeléctricas ya no están compensadas en el área en la cual se genera el desplazamiento, lo que resulta en la generación de una polarización paralela a la dirección del desplazamiento. Por lo que, se genera una diferencia de potencial entre los electrodos. Este modo se puede realizar completamente empaquetado o incluso en modo rotación para que pueda funcionar en vacío [57].

Modo electrodo simple

En el caso de un dieléctrico y un metal, como se muestra en el ítem III de la Figura 2. 7, la corriente de inducción se crea si el dieléctrico cargado se acerca para equilibrar el campo. Una vez que el dieléctrico se aleja del metal, la corriente regresa a tierra. Este modo funciona de una manera que depende del intercambio de carga entre la tierra y el metal [64]. Este modo es muy útil para utilizar la energía de un objeto en movimiento sin necesidad de ninguna conexión eléctrica, tales como los pasos humanos, tipeos con los dedos y muchos más.

Modo capa triboeléctrica independiente

Consiste en tener 2 electrodos simétricos y un dieléctrico, los 3 en el mismo orden de tamaño con un pequeño espacio entre el dieléctrico y los electrodos. Al acercar

el dieléctrico y/o partiendo de los electrodos se crea una distribución de cargas asimétrica, siempre y cuando el dieléctrico se haya cargado previamente por una carga triboeléctrica, el cual hace que los electrones fluyan entre los electrodos para lograr el balance de la distribución de potencial, como se puede ver en el ítem IV de la Figura 2. 7 [65]. Este movimiento oscilatorio que tienen los electrones en los electrodos como respuestas a los movimientos de “ida y vuelta” debido al movimiento del dieléctrico nos genera una salida de corriente alterna AC. Este modo nos da la ventaja de obtener energía de un objeto en movimiento mediante un sistema móvil sin ninguna conexión a tierra.

2.3.7 Fundamento del choque triboeléctrico

Previamente se mencionó los 4 modos de operación de los nanogeneradores triboeléctricos, y debido a que en la presente tesis se realizó el modo de contacto-separación nos enfocaremos en describir de una manera un poco más detallada este modo.

En el ítem I de la Figura 2. 8 podemos observar que se encuentran 4 capas delgadas, las cuales 2 son dieléctricos y 2 son electrodos. Los dieléctricos tienen un espesor d_1 y d_2 , y una permitividad ϵ_1 y ϵ_2 , respectivamente.

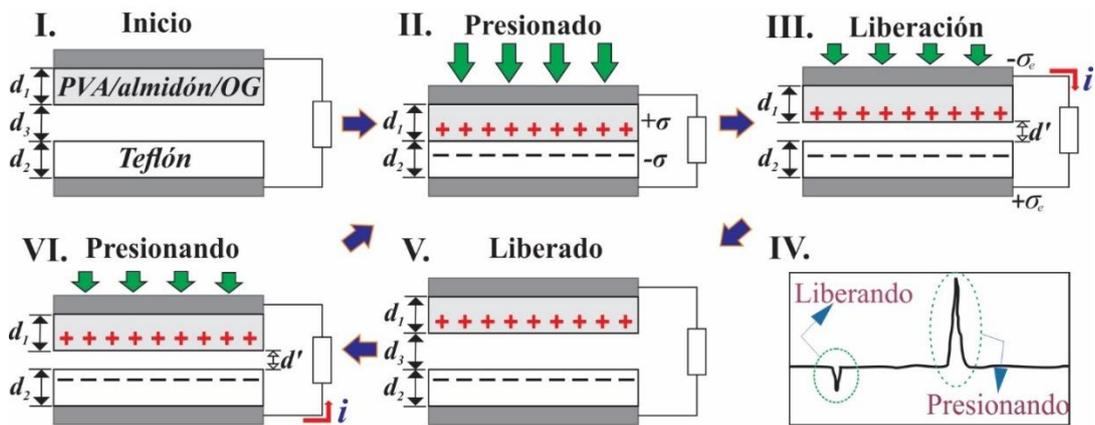


Figura 2. 8 Principio de los dispositivos triboeléctricos [6, 62]

En el ítem II vemos que los 2 dieléctricos son puestos en contacto, lo que ocasiona que las cargas electrostáticas sean transferidas a las superficies debido al efecto de la electrificación de contacto (triboelectricidad), generándose así una densidad superficial de carga σ . En el ítem III, cuando se empieza a separar los 2 dieléctricos,

el campo electrostático que se generó por el contacto previo hace que los electrones fluyan por la resistencia externa para así poder recuperar el equilibrio eléctrico [66], lo que genera una corriente que fluye del electrodo negativo hacia el electrodo positivo [67-69], lo que nos lleva a la acumulación de electrones libres σ_e , la cual es una función de la distancia que haya entre los dieléctricos, por lo que $\sigma_e = \sigma_e(z)$, pero a su vez z es una función que depende del tiempo por lo que $z = z(t)$, con lo que $\sigma_e = \sigma_e(z(t))$, sin embargo para fines prácticos solo usaremos la siguiente notación $\sigma_e = \sigma_e(z)$. En el ítem V, se ve que una vez liberado (cuando se vuelve a la posición inicial), las cargas alcanzan el equilibrio, pero los dieléctricos mantienen una densidad de carga superficial. En el ítem VI, cuando se vuelven a poner en contacto los dieléctricos, se crea una diferencia de potencial negativo, lo cual lleva a que el flujo de electrones en esta ocasión sea en el sentido contrario [62,69]. Como se observa en la Figura 2. 8 este es un proceso cíclico. El número de ciclos va a depender de cuánto tiempo se quiera usar y de la frecuencia que se use. La densidad superficial de carga σ va aumentando de valor, mientras mayor sea el número de contactos o choques entre los dieléctricos mayor será el valor de la densidad superficial, sin embargo, este aumento llega a un nivel de saturación en el cual la densidad superficial llega a un máximo [57].

En el ítem IV de la Figura 2. 8 nos muestra como es la generación de los pulsos, tanto de corriente como de voltaje en el proceso explicado previamente. En los ítems a) y b) de la Figura 2. 9 podemos ver que el pulso de salida va a depender del tipo de conexión que se realice, así como también de los dieléctricos usados (su tendencia a ganar o a perder electrones, ver tabla 2.6). Además, los pulsos dependen del periodo usado por un ciclo.

Como se muestra en el ítem III de la Figura 2. 8, el campo eléctrico en los dieléctricos 1 y 2 están dados por $E_{1z} = \sigma_e(z)/\epsilon_1$ y $E_{2z} = \sigma_e(z)/\epsilon_2$, respectivamente. Mientras que en la separación de los dieléctricos está dado por $E_z = (\sigma_e(z) - \sigma)/\epsilon_0$. La diferencia de potencial o voltaje entre los 2 electrodos es el siguiente:

$$V = \sigma_e(z) \left[\frac{d_1}{\epsilon_1} + \frac{d_2}{\epsilon_2} \right] + z \left[\frac{\sigma_e(z) - \sigma}{\epsilon_0} \right] \quad (2.9)$$

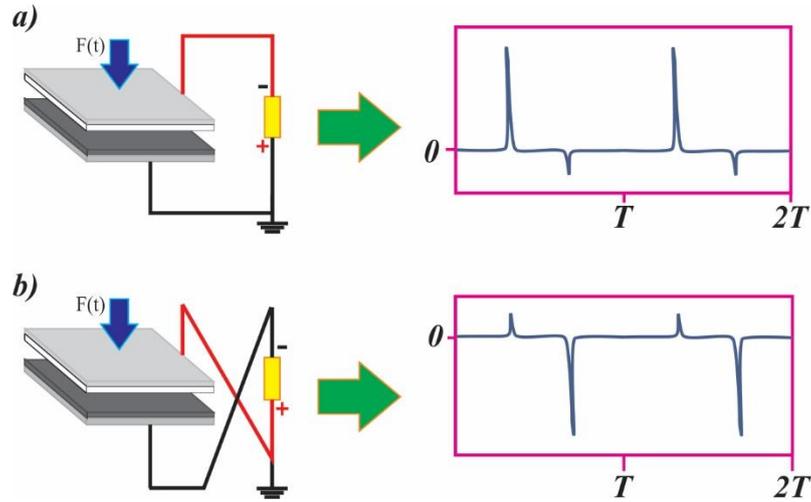


Figura 2. 9 Generación de pulsos dependiendo de la conexión [62].

Cuando se toma la condición $V = 0$ en la ecuación (2.9), obtenemos que la densidad de superficie generada en los electrodos es la siguiente:

$$\sigma_e(z) = \frac{z\sigma}{d_1 \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1} + d_2 \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_2} + z} \quad (2.10)$$

Tomando como referencia la ecuación 2.5, la densidad de corriente de desplazamiento es la siguiente:

$$J_D = \frac{\partial D_z}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_e(t)}{\partial t} = \sigma \frac{dz}{dt} \frac{d_1 \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1} + d_2 \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_2}}{\left[d_1 \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1} + d_2 \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_2} + z \right]^2} \quad (2.11)$$

Mediante esta ecuación podemos ver que la densidad de desplazamiento de corriente es proporcional a la densidad de carga en la superficie de los dieléctricos y a la velocidad del proceso de contacto entre ellos. Este es el voltaje de salida característico del TENG.

Si consideramos la presencia de una resistencia externa R como se muestra en la figura 2.8, la ecuación que se genera para el TENG es la siguiente:

$$RA \frac{d\sigma_e(z)}{dt} = \frac{z\sigma}{\varepsilon_0} - \sigma_e(z) \left[\frac{d_1}{\varepsilon_1} + \frac{d_2}{\varepsilon_2} + \frac{z}{\varepsilon_0} \right] \quad (2.12)$$

Mediante la ecuación 2.12 se ha establecido la teoría para los 4 modos de operación de los TENGs conectados a una resistencia.

2.3.8 Modelo Capacitivo

Tanto los nanogeneradores piezoeléctricos como los nanogeneradores triboeléctricos son conocidos por su conducción capacitiva, en los cuales el desplazamiento de corriente es el único mecanismo de conducción para el transporte de electricidad. Basados en el modelo del capacitor, la corriente de salida de un nanogenerador se puede representar por

$$I = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} + V \frac{dC}{dt} \quad (2.13)$$

Donde Q es la carga almacenada en el capacitor, el primer término es la corriente introducida por un cambio en el voltaje aplicado mientras que el segundo término es la corriente introducida por la variación en la capacitancia.

Como para un PENG, el cambio en la capacitancia es bastante pequeño debido a que el cambio generado por la tensión en el espesor y tamaño del cristal es extremadamente pequeño, de esta manera, la corriente se debe principalmente al cambio en el voltaje generado por la tensión, por lo que

$$I \approx C \frac{dV}{dt} = \left(\varepsilon \frac{A}{z} \right) \frac{d}{dx} \left(\frac{\sigma z}{\varepsilon} \right) \approx A \frac{d\sigma}{dt} \quad (2.14)$$

Donde A es el área del electrodo. En las condiciones de corto circuito, $\sigma = \sigma_p(z)$, de la ecuación 2.14 nos queda la derivada del desplazamiento de corriente de la ecuación 2.8.

$$I = A \frac{d\sigma_p}{dz} \frac{dz}{dt} \quad (2.15)$$

En el caso de un TENG, debido a que el cambio entre la distancia de separación entre los dieléctricos es muy grande (en comparación al tamaño del dieléctrico), ambos términos de la ecuación 2.13 contribuyen a observar la corriente de salida, por lo que

$$I = \frac{dQ}{dt} = A \frac{d\sigma_e}{dt} \quad (2.16)$$

Lo que nos lleva al mismo resultado que se obtuvo en la ecuación 2.11 para el desplazamiento de corriente. Por lo tanto, la base del modelo capacitivo es la corriente de desplazamiento de Maxwell [57].

2.3.9 Relación entre la fuerza de contacto y la carga triboeléctrica

Si bien es cierto que el efecto triboeléctrico posee 4 modos de uso, los cuales ya fueron explicados anteriormente, así como también el funcionamiento en el modo vertical de contacto, por lo que la ecuación 2.9 es muy bien aceptada. Sin embargo, la fuerza de contacto, así como el tiempo de contacto durante el choque de los dieléctricos juega un papel importante en el proceso de la generación de carga y por ende la salida de voltaje y corriente, notamos que la ecuación 2.9 no la incluye. De los 4 modos de operación de los TENGs el modo de contacto vertical es en el cual se aprecia mejor esta influencia. Por lo que es necesario conocer una relación entre la carga generada (Q) y la fuerza de contacto (F). Seguiremos el modelo que propone Valsandani y alumnos [70], para lo cual seguimos con los siguientes conceptos.

Carga por contacto

Cuando se ponen en contacto 2 materiales ocurre una transferencia, la cual va a depender de distintos factores como variaciones en la estructura y morfología. Este intercambio entre las superficies que están en contacto cuando al menos uno de los 2 materiales es un aislante, es uno de los problemas más antiguos sin resolver por la física [70, 71]. Por otro lado, el contacto entre 2 metales es muy bien conocido. La transferencia en este caso se explica mediante el mecanismo de transferencia de electrones la cual resulta de la diferencia de las funciones trabajo (ϕ) entre las superficies metálicas en contacto para igualar sus niveles de energía. Esto también se usa para explicar la carga de contacto entre el metal y el aislante asignándole una función trabajo al aislante. Se propone que la transferencia de los electrones ocurre entre el nivel de fermi de los metales y los niveles de energía localizados en el band gap del aislante [72]. La teoría del estado de la superficie es usada para explicar la transferencia de carga entre los estados de las superficies de los 2 materiales en contacto. Sin embargo, esta teoría tiene 2 limitaciones. En el límite de nivel de baja densidad, un número finito de estados de la superficie del dieléctrico están vacíos o llenos. En el límite de nivel de alta densidad, se crea un campo eléctrico entre las superficies de los dieléctricos mediante el intercambio de cargas para igualar los niveles de fermi de los materiales en contacto.

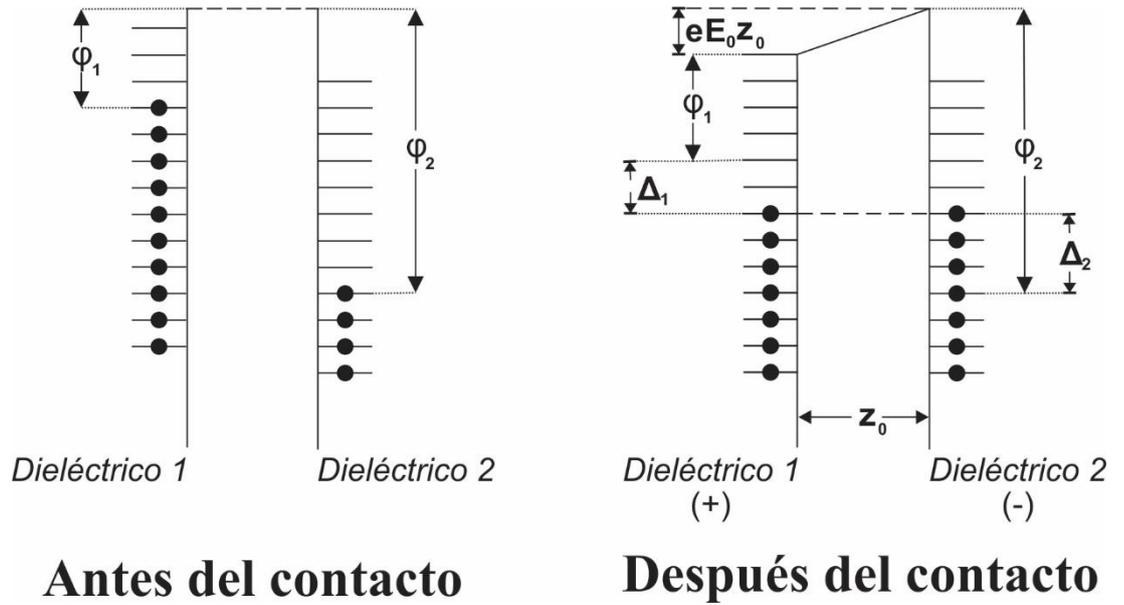


Figura 2. 10 Diagrama de nivel de energía entre 2 dieléctricos [70,73]

En la Figura 2. 10 se muestra un diagrama del nivel de energía antes y después del contacto, antes del contacto se tiene un estado de baja densidad mientras que después del contacto se tiene un estado de alta densidad. Los estados de superficie llenos están representados mediante líneas con puntos negros mientras que los estados de superficie vacíos solo poseen líneas. Una vez que se produce el contacto, los electrones se mueven desde los estados llenos del dieléctrico 1 hacia los estados vacíos del dieléctrico 2 hasta igualar los niveles de fermi de los 2 materiales, por lo que nos queda la siguiente ecuación [73].

$$\varphi_1 + \Delta_1 + eE_0z_0 = \varphi_2 + \Delta_2 \quad (2.17)$$

Donde φ_1 y φ_2 son las funciones trabajo de las superficies de dieléctrico 1 y del dieléctrico 2, respectivamente; Δ_1 y Δ_2 son los cambios en las energías de fermi de los dieléctricos 1 y 2 debido a la transferencia de carga, respectivamente; E_0 es el campo eléctrico en el punto de contacto entre los dieléctricos; z_0 es la separación crítica que hay entre los dieléctricos cuando cesa la transferencia de carga; e es la carga del electrón.

Mecánica de contacto

Como se sabe, todas las superficies tienen un cierto grado de rugosidad. Por lo que cuando 2 superficies son presionadas la una con contra la otra, las asperezas de estas tienen contacto [74]. Por lo tanto, el área real de contacto (A_r) no es la misma que

el área nominal (A), lo que nos indica que A_r es la que se encarga de la generación de la corriente que pasa por la resistencia externa. Estas rugosidades se pueden modelar como una distribución de probabilidad gaussiana, gracias a esto se las puede analizar estadísticamente.

Tomamos el modelo estadístico de Bush y alumnos [75], donde el contacto elástico de una superficie rugosa con un plano se aproxima a un modelo de proceso aleatorio de paraboloides con la misma curvatura principal y se le aplica la solución hertziana para su solución. La solución asintótica de este modelo de contacto está dada por:

$$A_r = \frac{F}{E'} \sqrt{\frac{\pi}{m_2}} \quad (2.18)$$

Donde E' es el módulo elástico equivalente, y m_2 es el parámetro llamado RMS (media cuadrática), y está definido de la siguiente manera:

$$m_2 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_n^2 \quad (2.19)$$

Donde N es el número total de puntos de la data del escaneo del perfil en la superficie, y x es la altura de la superficie en relación con su media.

Derivación

Los cambios en las energías de fermi Δ_1 y Δ_2 pueden expresarse de la siguiente manera:

$$\sigma_1 = e\Delta_1 N_1 \quad (2.20a)$$

$$\sigma_2 = e\Delta_2 N_2 \quad (2.20b)$$

Donde σ_1 y σ_2 son las densidades de cargas triboeléctricas de los dieléctricos 1 y 2, respectivamente; N_1 y N_2 son los números de los estados de las superficies por unidad de área por unidad de energía (asumiendo energía constante) en los dieléctricos 1 y 2, respectivamente. Usando el principio de superposición, el campo E_0 se puede aproximar de la siguiente manera:

$$E_0 \approx \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{\epsilon_0} \quad (2.21)$$

Donde ε_0 es la permitividad del vacío. Combinando las ecuaciones 2.17, 2.20 y 2.21 tenemos:

$$\frac{\sigma_1}{eN_1} + \frac{\sigma_2}{eN_2} = \varphi_2 - \varphi_1 - \frac{ez_0}{\varepsilon_0}(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (2.22)$$

Debido a que las cargas se intercambian para neutralizar el campo eléctrico creado debido a la diferencia de las funciones trabajo de los dieléctricos, las densidades de carga de las superficies deberían ser iguales, con lo que $|\sigma_1| = |\sigma_2| = |\sigma|$, aplicándola a la ecuación 2.22 tenemos:

$$\sigma = e \left(\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \right) (\varphi_2 - \varphi_1) - \left(\frac{2\sigma e^2 z_0}{\varepsilon_0} \right) \left(\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \right) \quad (2.23)$$

De acuerdo a Schein y alumnos (1992), el límite de la alta densidad debería ocurrir cuando $e^2 z_0 N_1 N_2 / \varepsilon_0 (N_1 + N_2) = 1$, y como luego del contacto entre los dieléctricos consideramos como un estado de alta densidad se puede usar esta aproximación. Sin embargo, se necesita hacer otra aproximación la cual es $N_1 = N_2 = N_e$, esta última aproximación se realiza para llegar a un mismo orden de magnitud entre las transferencias de cargas teóricas y experimentales [70]. Al realizar las aproximaciones mencionadas anteriormente, tenemos:

$$\sigma = \frac{(\varphi_2 - \varphi_1)\varepsilon_0}{3ez_0} \quad (2.24)$$

Dado que $\sigma = q/A$, y reemplazando en la ecuación 2.24:

$$q = \frac{A(\varphi_2 - \varphi_1)\varepsilon_0}{3ez_0} \quad (2.25)$$

Como mencionamos anteriormente, el área real de contacto (A_r) no es el mismo que el área aparente A , en la ecuación 2.25 debemos hacer cambiar A_r por A , pero a su vez conocemos el valor de A_r gracias a la ecuación 2.18. Por lo que la carga en función de la fuerza quedaría expresada de la siguiente manera:

$$q = \frac{\left(\frac{F}{E'} \sqrt{\frac{\pi}{m_2}} \right) (\varphi_2 - \varphi_1)\varepsilon_0}{3ez_0} \quad (2.26)$$

De esta ecuación se puede concluir que al mantener un material triboeléctrico fijo ($m_2 = const$) la carga triboeléctrica es directamente proporcional a la fuerza aplicada en el contacto e inversamente proporcional a la máxima separación entre los materiales dieléctricos.

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X es una técnica útil para poder conocer la estructura cristalina de algún material. Estos materiales generalmente están en polvo, aunque también se puede usar en películas delgadas.

La difracción es un fenómeno en la cual una onda o un haz se desvía de su trayectoria al interactuar con algún otro material cuyas dimensiones son comparables a su longitud de onda. Los rayos X son ondas electromagnéticas del orden de los angstroms (Å). Cuando un haz de rayos X incide sobre una estructura cristalina, este es difractado de tal manera que se cumple la ley de Bragg.

A partir de la Figura 3. 1 se puede deducir la conocida ley de Bragg, la cual nos da la condición para producir una interferencia constructiva de un haz incidente cuyo ángulo de incidencia es θ , la ecuación es la siguiente:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.1)$$

Donde: n es un número entero, λ es la longitud de onda del rayo incidente, d es la distancia entre los planos paralelos, $(h\ k\ l)$ son los índices de Miller los cuales nos indican la dirección del plano y θ es el ángulo de incidencia del haz incidente.

Cuando se cumple la ecuación 3.1, se observa un diagrama de difracción de rayos X o un difractograma. Además, con esta técnica se puede encontrar los parámetros de red y hasta se podría determinar el porcentaje de la estructura cristalina en la muestra mediante las intensidades de difracción.

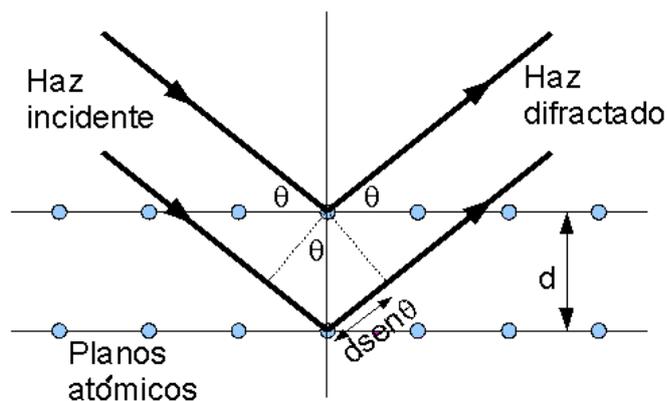


Figura 3. 1 Esquema de difracción de rayos X.

3.2 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja (IR) es una herramienta la cual se aplica en la determinación cualitativa y cuantitativa de las muestras, independientemente del estado en el cual se encuentren: líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, películas. Aunque, se suele usar más en los análisis cualitativos [76].

Esta espectroscopía usa una parte de toda la zona del infrarrojo (0.7 – 1000 μm). Debido a que el rango infrarrojo es dividido en 3 categorías, la que más se usa es el infrarrojo medio (2,5 – 50 μm), las cuales son expresados con unos números de onda de entre 400 y 4000 cm^{-1} aproximadamente. Al emitir una radiación infrarroja a través de la muestra, esta sufre los procesos de absorción, transmisión y reflexión. La espectroscopía IR suele usar la absorción como referencia en sus espectros. Como en otros procesos de absorción de radiación electromagnética, la interacción de la radiación infrarroja con la materia provoca en ésta alguna alteración. En este caso, esta alteración guarda relación con los cambios en el estado vibracional de las moléculas. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única, y por lo tanto característica de cada molécula, considerándola, como una “huella dactilar” [77].

Por lo que, un espectro IR se obtiene al pasar radiación de una fuente (como se puede ver en la Figura 3. 2) a través de una muestra y así determinar que fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida mediante un detector. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula [77].

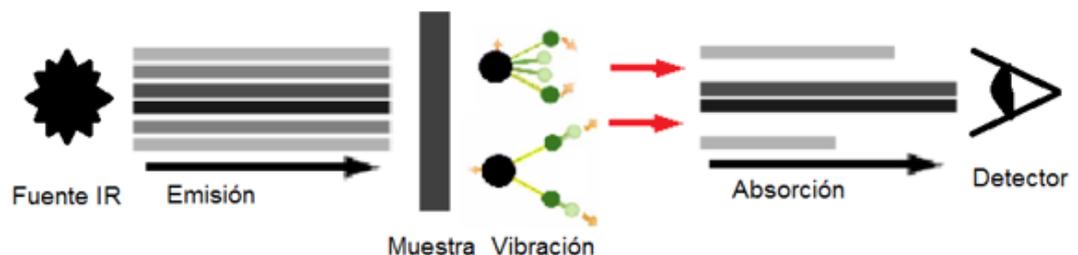


Figura 3. 2 Diagrama del principio de operación de la espectroscopía IR [78].

3.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una de las técnicas que mayor interés ha generado en los últimos años. Es una técnica no destructiva y de alta resolución que se emplea

para el análisis cuantitativo y cualitativo de prácticamente cualquier material, ya sea orgánico o inorgánico, utilizado con mayor dedicación en la identificación y caracterización de los distintos alótropos del carbono [79]. El análisis cuantitativo está basado en la medida de la intensidad de las bandas Raman que forman el espectro mientras que el análisis cualitativo se basa en la comparación de entre un espectro obtenido experimentalmente y otros que forman parte de una base de datos de referencia, por lo que de esta manera se puede identificar los materiales [14]. El fundamento de la técnica está basado en el efecto Raman, el cual consiste en la dispersión inelástica de una fracción de la luz incidente en la muestra, la cual sufre entonces un cambio de frecuencia debido al intercambio de energía con la materia en dicha colisión, la cual sigue la ecuación de energía de los fotones $\Delta E = h\Delta\nu$, donde h es la constante de Planck, y ν es la frecuencia de la luz incidente.

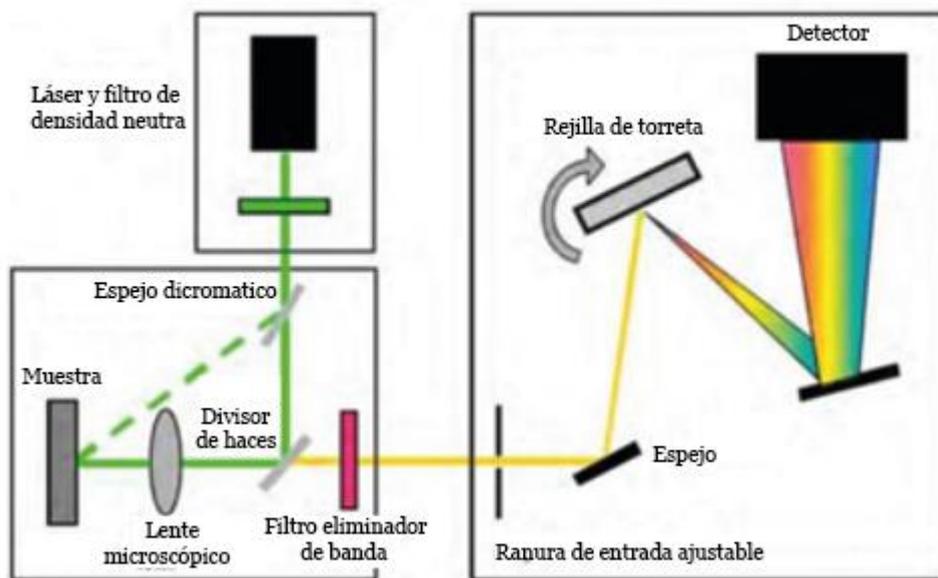


Figura 3. 3 Configuración del funcionamiento de un equipo Raman [80].

El proceso de medición consiste en la emisión de un haz monocromático, el cual incide con la muestra, ocurriendo dispersiones elásticas (en su gran mayoría) e inelásticas, manteniendo y variando de frecuencia inicial, respectivamente. Las dispersiones elásticas son conocidas como dispersión de Rayleigh y las dispersiones inelásticas como dispersión Raman, la cual es muy débil (10-5 del haz incidente). Los cambios de frecuencia son característicos de la muestra (naturaleza química y estado físico), y por lo tanto son los que permiten identificar a los compuestos. En

la Figura 3. 3 podemos observar una configuración de como ocurre el proceso anteriormente mencionado.

3.4 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (MEB por sus siglas en español o SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy) es un instrumento que nos permite explorar y analizar las propiedades morfológicas y/o composiciones químicas hasta en una escala nanométrica.

El funcionamiento de un MEB se puede observar en la Figura 3. 4, se hace incidir un haz de electrones acelerados, con una energía comprendida entre 1 y 50 keV sobre la superficie de la muestra, de tal forma que se realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. El haz de electrones es generado por emisión termoiónica Wolframio (W) o de un hexaboruro de lantano (LaB6), o por emisión de campo a partir de un cátodo frío o Schottky. El ánodo se encarga de atraer y acelerar a los electrones aplicando un voltaje positivo. Las lentes magnéticas crean un campo magnético rotacional y simétrico que actúa sobre el haz de electrones, la intensidad de la lente varía según la corriente que pasa por ella. En el caso de la lente condensadora, ésta expande o condensa el haz mientras que el lente objetivo enfoca y determina el tamaño final del haz. Las bobinas de barrido mueven el haz sobre la muestra en los ejes X e Y, éstas están sincronizadas con el monitor en el cual se registra la imagen. En cuanto a los detectores de electrones, los electrones secundarios se producen a partir de la emisión de electrones de valencia de los átomos de la muestra y como son de muy baja energía (<50 eV) solo logran salir de la muestra los más superficiales. Estos nos proporcionan información acerca de la topografía de la superficie. Los electrones retro dispersados también llamados electrones reflejados, son los que interactúan con la muestra, poseen mayor energía que los electrones secundarios, por lo tanto, nos proporcionan información de regiones más profundas de la muestra. Son muy sensibles a la composición de la muestra: a mayor número atómico, será mayor la emisión de electrones retro dispersados, por lo tanto, las áreas con elementos pesados aparecen brillantes en la imagen [81].

La señal emitida por los electrones resultantes del impacto se recoge mediante los detectores y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la

intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barren la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

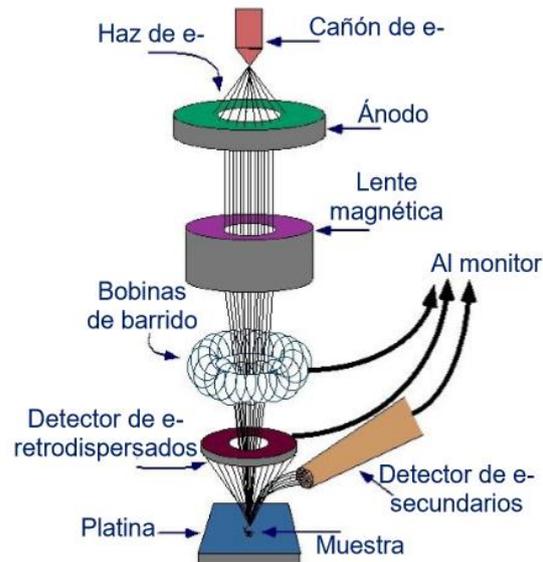


Figura 3. 4 Diagrama de principio de operación del MEB [81].

3.5 Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica es la principal herramienta para determinar la performance de los dispositivos triboeléctricos (voltajes y corrientes). Debido a que el efecto triboeléctrico se produce mediante el choque de 2 materiales dieléctricos (distintos), cada uno de ellos es conectado a un terminal distinto para así poder medir los voltajes y corrientes obtenidos de este choque. Debido a que se generan pulsos de voltaje y corriente (un choque genera un pulso) y lo que se busca es que sea un proceso repetitivo, es que se usa un motor lineal a una cierta frecuencia.

Los instrumentos encargados de las mediciones de los voltajes y corrientes suelen ser voltímetros y amperímetros de alta precisión debido a que las tomas son de pulsos de muy corto periodo de tiempo, además que generalmente la corriente obtenida es muy pequeña como para ser detectada por un instrumento convencional. El método empleado es el modo contacto-separación, mostrado en la Figura 2. 7.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Síntesis de óxido de grafeno (OG)

4.1.1 Materiales

- Grafito (pp. $\geq 98\%$, MERCK)
- Nitrato de sodio NaNO_3 (pp. $\geq 99\%$, Sigma Aldrich)
- Ácido sulfúrico H_2SO_4 (pp. 98%, MERCK)
- Permanganato de potasio KMnO_4 (pp. 97%, MERCK)
- Peróxido de hidrogeno (30%, MERCK)
- Ácido clorhídrico HCl (30%)
- Etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- Agua destilada

4.1.2 Procedimiento

Esta síntesis de óxido de grafeno (OG) se desarrolló en los ambientes del laboratorio de películas delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI). Se usó el método de Hummers modificado.

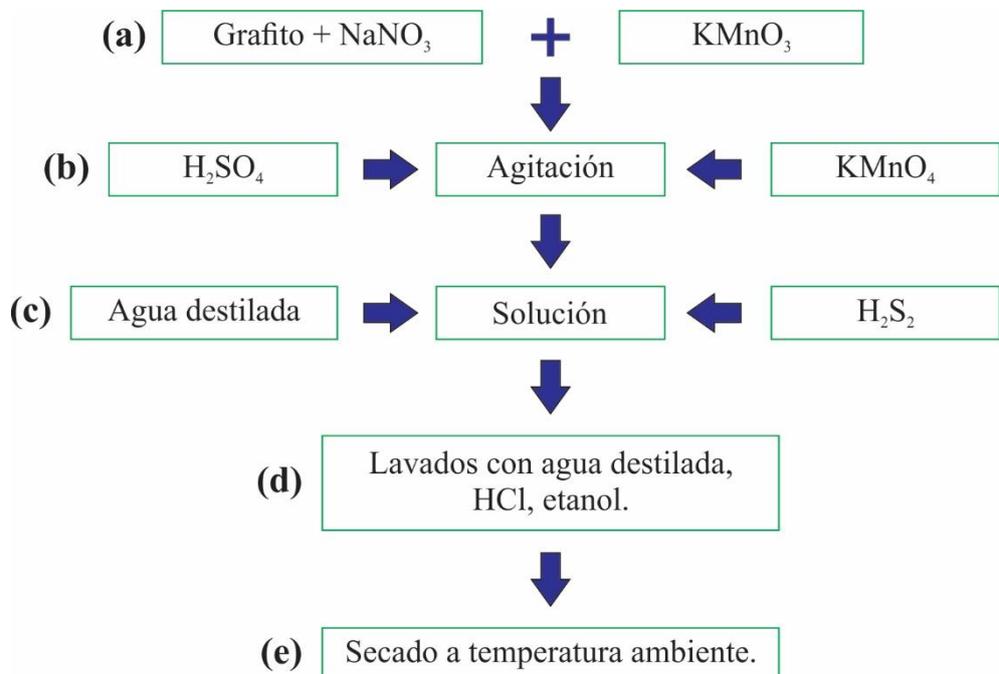


Figura 4. 1 Diagrama de flujo de la síntesis del óxido de grafeno.

Se empieza (a) mezclando el grafito con el nitrato de sodio (NaNO_3), (b) luego bajo agitación constante se adiciona ácido sulfúrico (H_2SO_4). Luego, se añade lentamente permanganato de potasio (KMnO_4). Luego de 30 minutos, (c) se añade agua destilada, lo cual genera un aumento en la temperatura la cual se debe establecer entre 90°C y 98°C durante unos 15 minutos. La suspensión obtenida es enfriada a temperatura ambiente y se le añade peróxido de hidrogeno (H_2S_2) bajo agitación constante.

El sólido sedimentado es lavado, (d) se realizan lavados con agua destilada, lavados con ácido clorhídrico (HCl) y finalmente lavados con etanol, a 5000 rpm, cada lavado durante 40 minutos.

Finalmente, se filtró la nueva suspensión y se dejó (e) secar a temperatura ambiente.

4.2 Fabricación de películas de PVA/almidón/OG

4.2.1 Materiales

- Papa amarilla peruana
- Metanol
- Placas Petri
- Ácido clorhídrico HCL
- Hidróxido de Sodio NaOH
- Glicerol (85%, MERCK)
- Papel aluminio
- Cinta doble contacto
- Alcohol polivinílico (PVA) Mowiol M_w 61000

4.2.2 Procedimiento

Obtención de almidón

Esta obtención de almidón se realizó en los ambientes de los laboratorios de investigación y desarrollo (LID) de la Universidad Peruana Cayetano Heredia (UPCH), se usó el método de Torres (Torres et al, 2015) adaptándolo a nuestros propósitos.

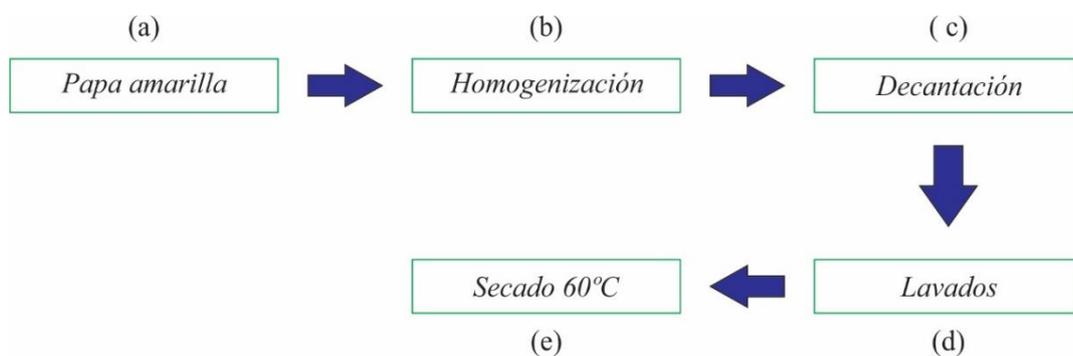


Figura 4. 2 Diagrama de flujo de la obtención de almidón.

Se comienza seleccionando, pelando y lavando la papa amarilla peruana, (a) y se continúa con el siguiente procedimiento: (b) se realiza el licuado de la papa amarilla, en un medio acuoso, hasta su homogenización, (c) decantación por 4 horas aproximadamente, (d) retiro del sobrenadante y lavados con agua destilada cada 20 minutos hasta que se haga transparente y se vea el precipitado. Además, se realiza un último lavado en la relación 1:1 agua destilada: metanol, dejándose decantar nuevamente. (e) el almidón obtenido se deja secar a 60 °C por 24 horas.

Preparación de películas de almidón

Esta preparación de películas de almidón se desarrolló de los laboratorios de investigación y desarrollo (LID) de la Universidad Peruana Cayetano Heredia (UPCH).

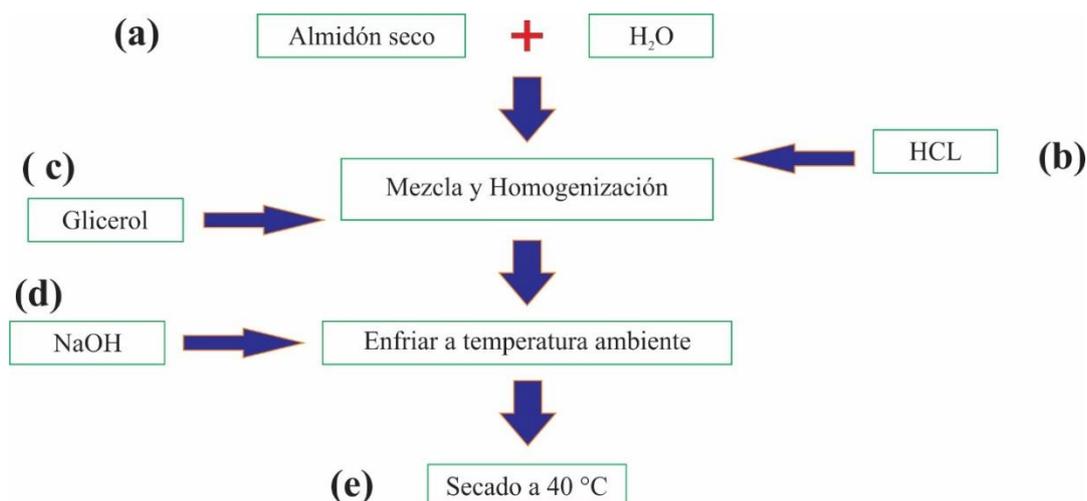


Figura 4. 3 Diagrama de flujo de la preparación de películas delgadas de almidón.

(a) El almidón fue diluido en agua destilada hasta formar una solución al 5% en peso de almidón. (b) esta nueva solución fue diluida con ácido clorhídrico (HCL), de tal

manera que el pH de la solución sea de 2.0, (c) una vez que se obtuvo este pH se añadió glicerol, en una relación de 2:5 Glicerol:almidón, luego se homogenizó mediante agitación durante media hora a 85 °C. (d) la solución obtenida se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se luego se agregó hidróxido de sodio (NaOH) de tal manera que el pH de la nueva solución suba hasta 10.0. (e) Finalmente, se colocan en placas Petri y se deja secar a 40 °C por 48 horas.

Preparación de películas de PVA/almidón/OG

Esta preparación de películas de almidón con PVA y OG se desarrolló en los ambientes del laboratorio de películas delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI).

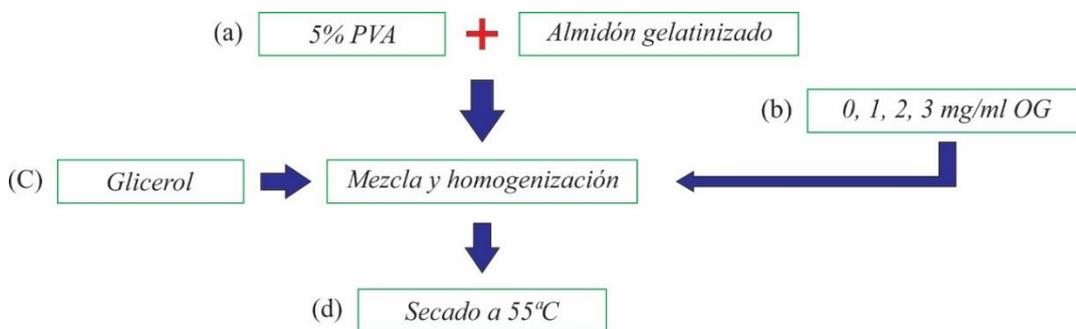


Figura 4. 4 Diagrama de flujo de la preparación de películas delgadas de PVA/almidón/OG

El PVA (a) es diluido en agua destilada a 95°C hasta formar una solución 5% en peso, a esta solución se le añade un poco de almidón gelatinizado a 90°C y se agita durante 30 minutos, (b) se preparan distintas concentraciones de OG, (c) se le añade OG y glicerina y se deja agitando por 30 minutos, (d) finalmente, se coloca la solución obtenida en placas petri con un smash #1000 y se dejan secar a 55°C durante 5 horas.

4.3 Diseño y construcción del equipo de caracterización eléctrica

En la Figura 4. 5 se muestra el sistema diseñado e implementado para la caracterización eléctrica de los nanogeneradores triboeléctricos.

Para la implementación de este equipo se usaron los materiales mencionados en el anexo 1, mediante la laptop se carga un código al Arduino, el cual hace que las electroválvulas se abran y cierren a una determinada frecuencia. Por medio de estas

electroválvulas pasa aire comprimido (el cual fue generado por la compresora) hacia el pistón neumático. El pistón neumático es el encargado de generar el choque entre los dieléctricos a una determinada fuerza. Esta fuerza es controlada por medio del regulador de presión.

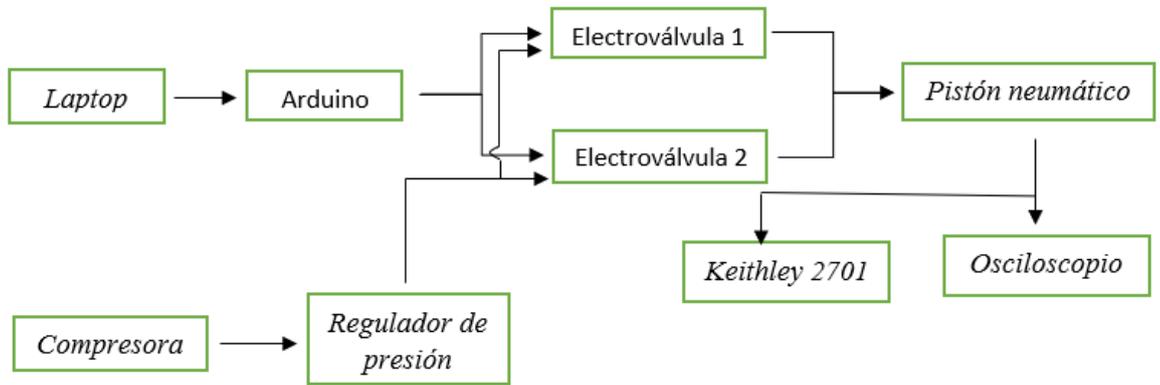


Figura 4. 5 Diagrama esquemático del sistema de caracterización eléctrica de los TENGs

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Síntesis de óxido de grafeno

5.1.1 Difracción de rayos X

Se realizó una caracterización estructural mediante la difracción de rayos X debido a que los materiales poseen un patrón de difracción característico, y así poder ver la variación ocurrida en el proceso de obtención de óxido de grafeno a partir del grafito. Para este fin el equipo empleado fue un difractómetro Bruker D8 Advance, el cual emplea una radiación Cu-K α ($\lambda=1.5418$ Å), se hizo un barrido del ángulo 2θ desde 5 a 65° .

La abreviación u.a. en la Figura 5. 1 representan unidades arbitrarias.

Para el grafito se puede observar un pico en el ángulo $2\theta = 26.6^\circ$. Este pico nos confirma la presencia de una estructura de capa bien organizada correspondiente al plano (0 0 2) (archivo ICCD 9012230) [82], con una distancia interplanar de 0.3346 nm, calculada mediante la ecuación 3.1. Por otro lado, el plano (0 0 2) del grafito se traslada a un ángulo de $2\theta = 10.2^\circ$ cuando se oxida y se convierte en óxido de grafeno. Lo que nos implica que casi todo el grafito fue convertido en óxido de

grafeno [83]. Además, la distancia interplanar aumenta a 0.8672 nm, calculada mediante la ecuación 3.1. Este incremento es resultado de la intercalación de los grupos funcionales en el plano basal del carbono, tales como los grupos epoxis, hidroxilos, carbonilos y carboxilos durante la reacción química de oxidación [84, 85]. Por lo que la distancia entre las distancias de las capas consecutivas aumenta. Otro pico característico del OG es el $2\theta = 42.5^\circ$ correspondiente al plano (1 0 0), con una distancia interplanar de 0.2081 nm, calculada con la ecuación 3.1. Además, en el difractograma del OG de la Figura 5. 1 se puede observar un pico aproximadamente en $2\theta = 26^\circ$, el cual se le puede atribuir a alguna sustancia sulfurosa debido a que se usó ácido sulfúrico en el proceso de oxidación.

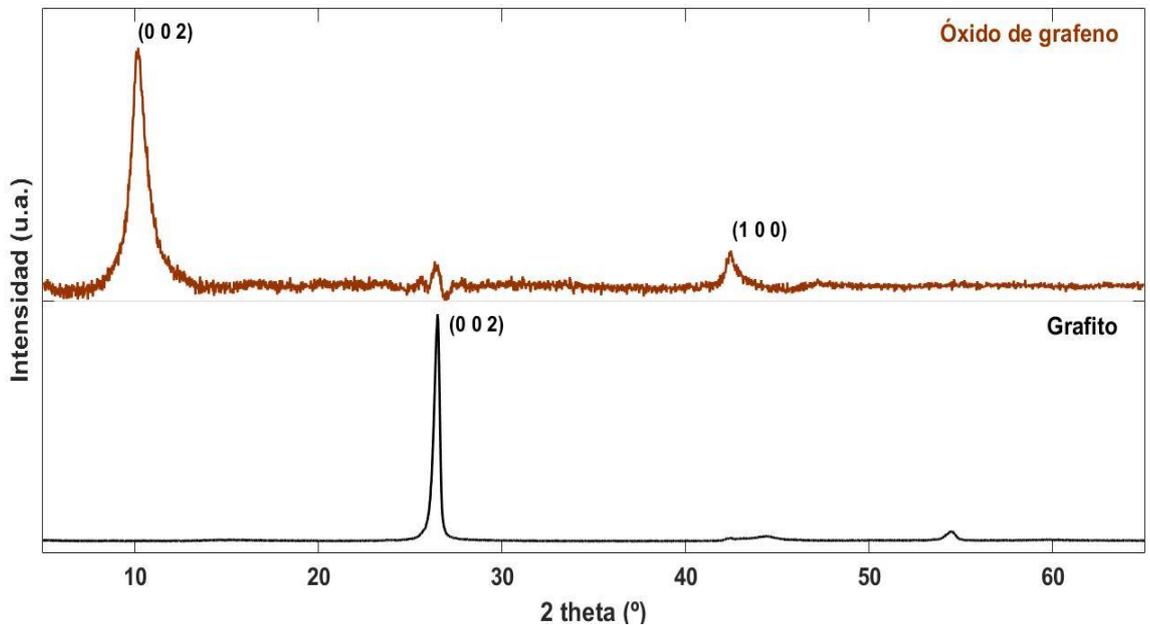


Figura 5. 1 Difractograma del grafito y del óxido de grafeno.

5.1.2 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier

Debido a que al realizar la síntesis del OG, en un inicio se oxida el grafito y se obtiene óxido de grafito hasta llegar al OG. Debemos realizar una caracterización que nos garantice la obtención del OG, teniendo en cuenta que tomaremos como referencia el modelo L-K de los modelos de óxido de grafeno mencionados anteriormente en el capítulo 2. Para este fin el equipo empleado fue un FTIR Thermo Scientific NICOLET iS10 en el modo ATR.

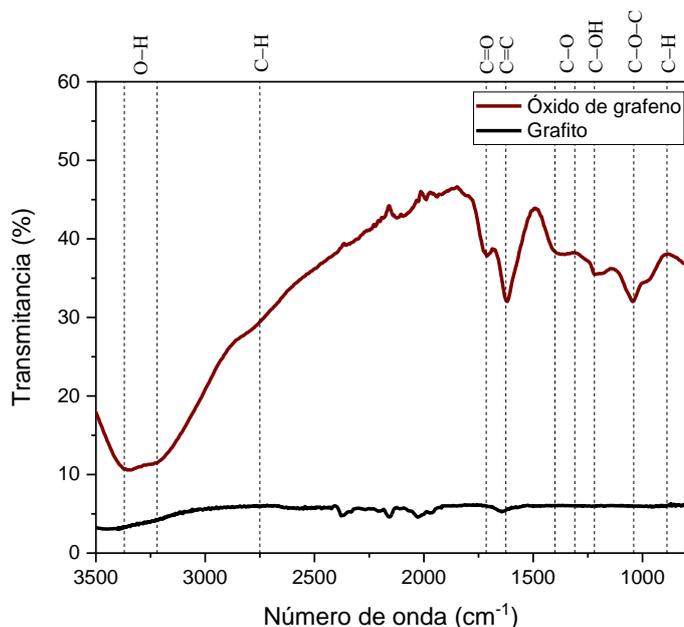


Figura 5. 2 Espectros FTIR del grafito y del óxido de grafeno.

En la Figura 5. 2 se muestran los espectros FTIR en el modo ATR del grafito (color negro) y del óxido de grafeno (color vino). La oxidación del grafito y obtención del OG se puede evidenciar por la presencia de varias bandas atribuidas a los grupos funcionales del oxígeno. La banda ubicada en 1625 cm^{-1} , es atribuida a las vibraciones del enlace doble C=C de los dominios grafiticos no oxidados [87].

La banda ubicada entre $3220\text{-}3370\text{ cm}^{-1}$, es atribuida a una banda muy intensa y amplia, y a las vibraciones de estiramiento del enlace simple O-H. Así como también 2 bandas en $1310\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ y 1220 cm^{-1} a las vibraciones de flexión y estiramiento de los grupos hidroxilo del enlace simple C-O [87]. La presencia de los grupos epoxis se evidencian por la aparición del pico en 1040 cm^{-1} perteneciente al enlace simple C-O-C [88]. La presencia del pico en 1715 cm^{-1} corresponde al enlace doble C=O, son vibraciones de estiramiento de los grupos carboxilos. La presencia de los grupos aromáticos se evidencia con la presencia de los picos en 860 y 2750 cm^{-1} correspondientes al enlace simple C-H.

5.1.3 Espectroscopía Raman

Debido a que el grafito es un alótropo del carbono debemos usar una espectroscopia Raman, debido a que es una herramienta ampliamente usada para la caracterización

de productos de carbono, en gran medida porque los enlaces conjugados y dobles del carbono-carbono conducen a altas intensidades de Raman.

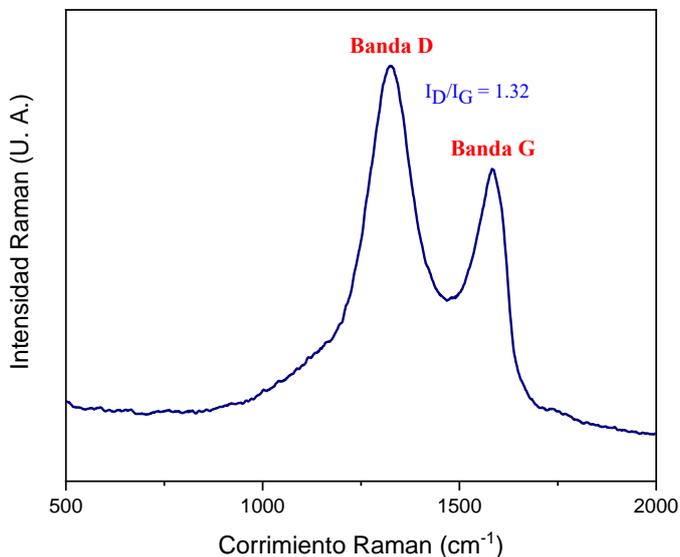


Figura 5. 3 Espectro Raman del óxido de grafeno.

En la Figura 5. 3, se puede observar las 2 vibraciones fundamentales para el OG, las cuales se encuentran en el rango de 1100 a 1700 cm^{-1} . La banda de vibración D se puede observar con la presencia del pico en 1326 cm^{-1} del corrimiento Raman, la cual se forma a partir de la simetría A_{1g} de los fotones punto-j [89]. Por otro lado, la banda de vibración G se puede observar con la presencia del pico en 1583 cm^{-1} , la cual se debe a la dispersión de primer orden de los fonones E_{2g} por la presencia de la hibridación sp^2 del carbono [89]. Además, la banda de vibración G también contribuyó con la presencia del enlace simple C-C, el cual es común en los derivados del carbono [90].

La relación entre las intensidades de las bandas (I_D/I_G) nos indica la extensión de los defectos estructurales en los materiales grafénicos [91] por lo que al tener un valor mayor a 1 (1.32), nos indica que el grado de desorden o defectos es relativamente alto.

5.2 Síntesis de películas de PVA/almidón/OG

Como se puede observar en los métodos de preparación de las películas de PVA/almidón, se usa una concentración de 5 % en peso de PVA, esto se debe a que

diversos estudios, siendo el más destacado el de Heejeong Jeong y colaboradores (2017) [92], nos dicen que la concentración de PVA, al ser mezclado para generar una película TPS de almidón, debe variar entre 0,5 % y 5 % obteniendo de este modo unas buenas propiedades mecánicas, así como, unas buenas propiedades eléctricas y un material eco-amigable con el medio ambiente.

Se han sintetizado una película de almidón y películas de PVA/almidón/OG, los cuales serán usados como los dieléctricos de un nanogenerador triboeléctrico. Por lo que se ve conveniente el desarrollo de las siguientes caracterizaciones.

5.2.1 Difracción de rayos X

Se realizó una caracterización de difracción de rayos X para ver la cristalinidad de las películas de PVA/almidón/OG. La Figura 5. 4 nos muestra estos difractogramas, donde se puede observar que se han variado las concentraciones de óxido de grafeno en cada película, color negro (0%), color rojo (1%), color azul (2%) y color verde (3%). Así como también el de un film de almidón, representado por el color lila. Además, los picos con (◆) indican los picos del sustrato, papel aluminio en este caso. Para este fin el equipo empleado fue un difractómetro Bruker D8 Advance, el cual emplea una radiación Cu-K α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), se hizo un barrido del ángulo 2θ desde 8 a 70°.

La abreviación u.a. en la Figura 5. 4 representan unidades arbitrarias.

Comenzaremos con el difractograma del almidón (color lila), nos muestra un pico en 13.9°, el cual es un pico característico de esta película [6]. Ahora analizaremos los demás difractogramas tomando como matriz al PVA/almidón, figura 5.4 (negro), nos muestra picos en $2\theta = 17.4^\circ$, 19.9° y 22.7° . Hay que tener en cuenta que el PVA es un polímero semi cristalino en el cual existen altas interacciones físicas entre las cadenas del polímero, debido a los enlaces hidrógenos entre los grupos hidroxilos existentes. Tiene como pico característico de difracción el $2\theta = 19.4^\circ$ y posee una estructura ortorrómbica. Por su parte el almidón posee varios picos que se superponen, formando como una joroba amorfa [93] en un rango de $2\theta = 17^\circ - 30^\circ$ [93]. Al ver estos nuevos picos se deduce que la cristalinidad del PVA disminuyó, lo que a su vez indica que su estructura cristalina cambió al mezclarse con el almidón. Cuando se forma la película, la interface creada entre el almidón y el PVA puede generar una disminución en el número de enlaces hidrógeno. Por lo que, la

disminución de la cristalinidad del PVA nos indica que hay una fuerte interacción entre las cadenas del nuevo polímero.

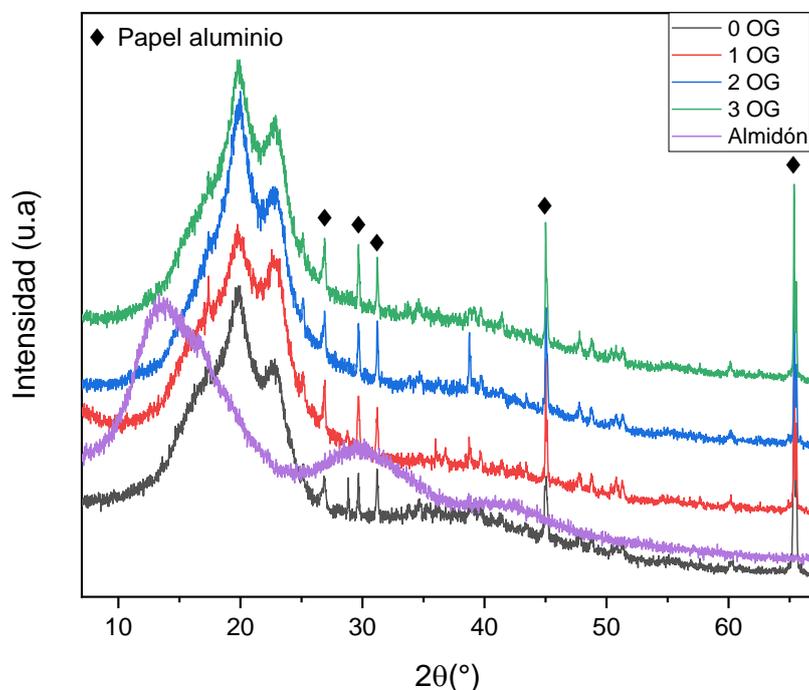


Figura 5. 4 Difracción de rayos X de películas delgadas de PVA/almidón/OG. Usando distintas concentraciones de OG.

Al añadir distintas concentraciones de OG a la matriz PVA/almidón, observamos los difractogramas de la Figura 5. 4 (rojo, azul y verde). Se observa que los picos de difracción se mantienen igual al de la matriz con unos pequeños aumentos en intensidad, este aumento de intensidad es un poco más notorio en el difractograma de 2% de OG. Por lo que, el aumento de OG no varía la cristalinidad de la matriz y el aumento de la intensidad de los picos se le puede atribuir a la incorporación del OG.

5.2.2 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier

Se realizó una espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier para ver los tipos de enlaces que se encuentran en la película de almidón y en las películas de PVA/almidón/OG. Para este fin se empleó un FTIR Thermo Scientific NICOLET iS10.

En la Figura 5. 5 se pueden observar los espectros FTIR en el modo ATR de la película de almidón y de las películas de PVA/almidón/OG, con distintas concentraciones de OG, 0, 1, 2, 3 mg/ml. Donde (u.a) nos indican unidades arbitrarias.

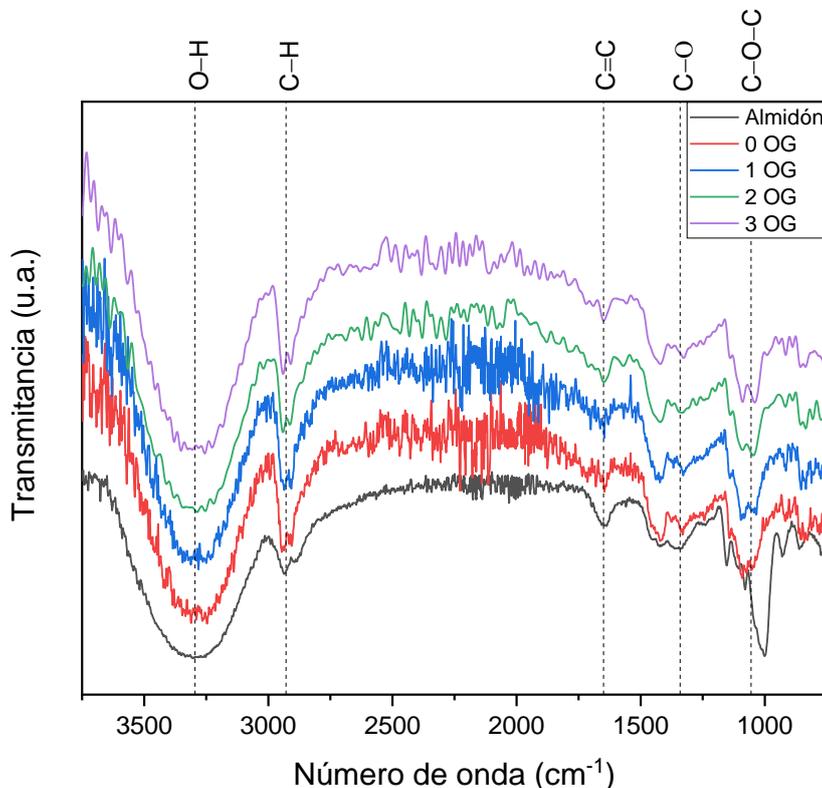


Figura 5. 5 Espectros FTIR de películas delgadas de PVA/almidón/OG. Usando distintas concentraciones de OG.

Como se conoce, los picos que se encuentran en el rango de 3000 a 3500 cm^{-1} pertenecen a los grupos hidroxilo, en el caso de las películas de PVA/almidón/OG ese pico se encuentra en un valor aproximado de 3300 cm^{-1} . El cual es causado por el enlace simple O-H que se genera entre el PVA y el agua [4], mientras que en el caso de la película de almidón tiene un valor aproximado de 3350 cm^{-1} la cual es debida a los enlaces puente hidrógeno. Con el incremento de la concentración de OG, podemos observar un pequeño aumento en este pico. El pico que se encuentra en un valor aproximado de 2910 cm^{-1} se debe a al enlace simple C-H [4]. El pico que se encuentra en un valor aproximado de 1720 cm^{-1} pertenece al enlace doble de carbono C=C [87], en el cual se puede observar un pequeño aumento conforme se aumenta la concentración de OG. El pico que se encuentra en un valor

aproximado de 1055 cm^{-1} y 996 cm^{-1} , películas de PVA/almidón/OG y película de almidón, respectivamente, pertenecen al enlace C-O-C [88].

Podemos observar que al aumentar la concentración de OG en la película también aumentan ciertos picos, los cuales fueron mencionados en el párrafo anterior. Sin embargo, estos aumentos son pequeños debido al poco aumento de OG. Además, podemos ver que los enlaces C-O-C de la película de almidón tienen una mayor intensidad, el cual es una característica de esta película.

5.2.3 Microscopía electrónica de barrido

Se procede a realizar una microscopía electrónica de barrido para ver la superficie obtenida, teniendo en cuenta que para la preparación de la película se usaron lijas #1000. Para este fin se usó un microscopio electrónico de barrido HITACHI SU8230.

Las imágenes SEM de la Figura 5. 7 nos muestran que todas las películas tienen los mismos patrones en su superficie, esto se debe a que todas ellas han sido expuestas al mismo patrón, el patrón es el de la lija #1000, el cual se encuentra en el anexo 1. Además, se muestran sus representaciones en 3-D, las cuales son representadas mediante el programa Gwyddion 2.47.

La película de PVA/almidón tiene un cierto grado de rugosidad, al igual que las películas a las cuales se les añadió OG.

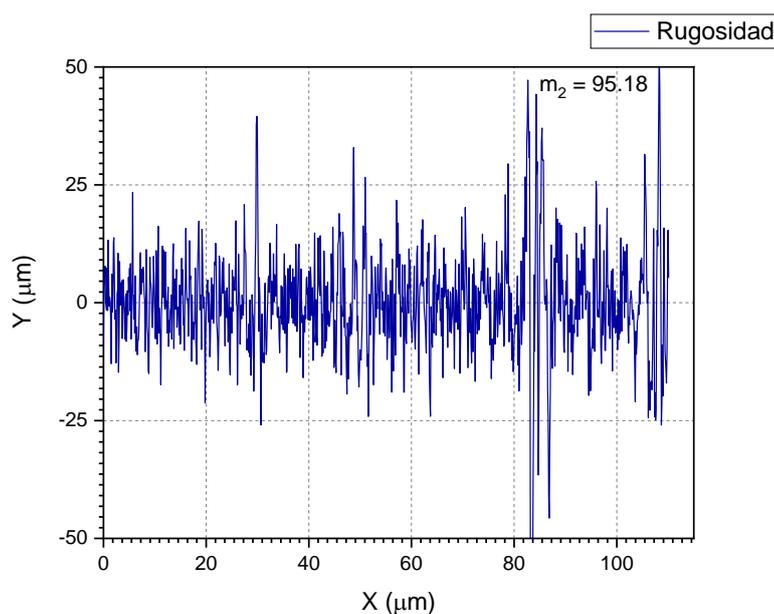


Figura 5. 6 Rugosidad de la película de PVA/almidón.

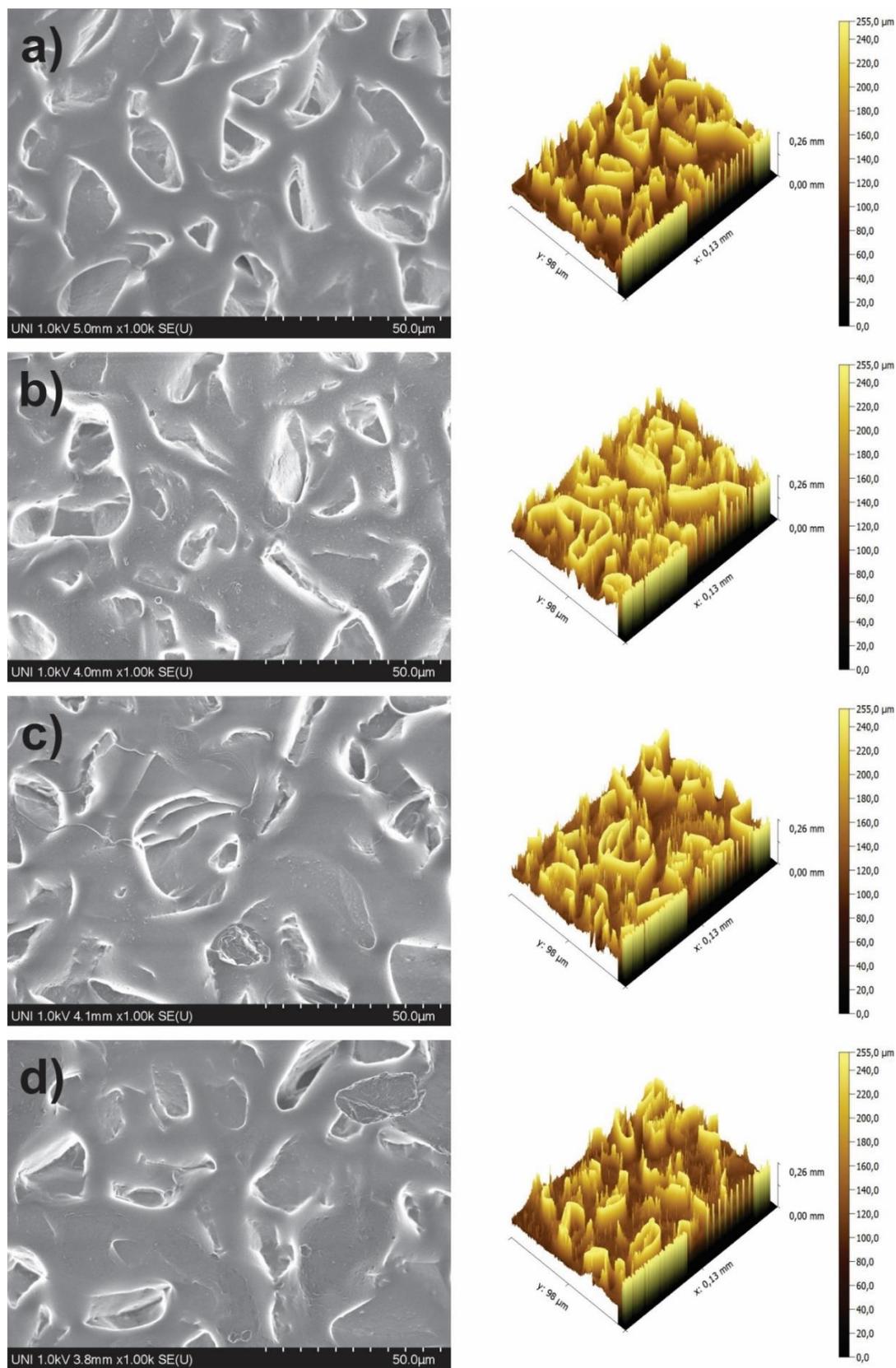


Figura 5. 7 Imágenes SEM de las películas de PVA/almidón/OG y sus respectivas representaciones 3-D. (a) 0 OG, (b) 1 OG, (c) 2 OG y (d) 3 OG.

La rugosidad de la película PVA/almidón se debe a un cierto grado de inmiscibilidad entre estos polímeros y la coexistencia de la fase del PVA y del almidón [94], en la Figura 5. 6 podemos observar la rugosidad de esta película, así como su parámetro RMS (m_2). Cuando se le añade OG, en un principio la rugosidad aumenta, pero como se puede observar en la Tabla 5. 1 conforme aumenta la concentración de OG esta rugosidad empieza a disminuir. Esto se debe a que el OG es capaz de dispersar adecuadamente el polímero para empezar a romper las partículas del almidón y el PVA y formar una fase continua [95]. Además, en la Tabla 5. 1 se puede observar que a partir de la concentración 2 mg/ml, la rugosidad no varía mucho, lo cual concuerda con las investigaciones realizadas por Z. Wu y colaboradores [4].

Tabla 5. 1 RMS de la película PVA/almidón/OG con distintas concentraciones de OG.

Concentración (mg/ml)	Rugosidad (RMS)
0	68.4 ± 4.7
1	107.2 ± 12.0
2	92.6 ± 12.0
3	90.5 ± 13.3

5.2.4 Caracterizaciones eléctricas

Sabemos que el principio de funcionamiento de un TENG se basa en la triboelectrificación y la inducción electrostática. Además, hay que tener en cuenta que la potencia de salida de los TENGs depende en gran medida de la selección de los materiales en contacto. Por lo que, para un alto rendimiento, elegimos el politetrafluoroetileno (PTFE) como el dieléctrico negativo, debido a que como se puede observar en la Tabla 2. 6 los fluoro plásticos como el PTFE son los más adecuados para el contacto negativo.

Por lo que para estas caracterizaciones se usaron películas de almidón y de PVA/almidón/OG como el dieléctrico positivo y PTFE (teflón) comercial como el dieléctrico negativo, los cuales fueron puestas en las partes opuestas del motor lineal y posteriormente puestas en contacto mediante una fuerza periódica. Las fuerzas de

contacto usadas variaron entre 3 y 12 N. Se usó papel aluminio como el electrodo de ambos dieléctricos. El área de contacto fue de 2cm x 2cm.

Las mediciones de salida de voltaje fueron realizadas con un osciloscopio SDS1102X (SIGLENT) el cual fue soportado por el software EasyScopeX.

Para poder entender las propiedades de estos nuevos TENGs basados en una película termoplástica de PVA/almidón/OG, así como también en una película de almidón, estudiamos la influencia de la fuerza, así como la frecuencia de trabajo y el tiempo de contacto.

Comenzaremos analizando la influencia de la frecuencia en la obtención de la salida de voltaje. Como se puede observar en la Figura 5. 8, se usaron 4 distintas frecuencias de choque (1, 2, 4 y 8 Hz), las cuales tienen una relación de 1 a 2 entre el tiempo de choque y el tiempo de separación.

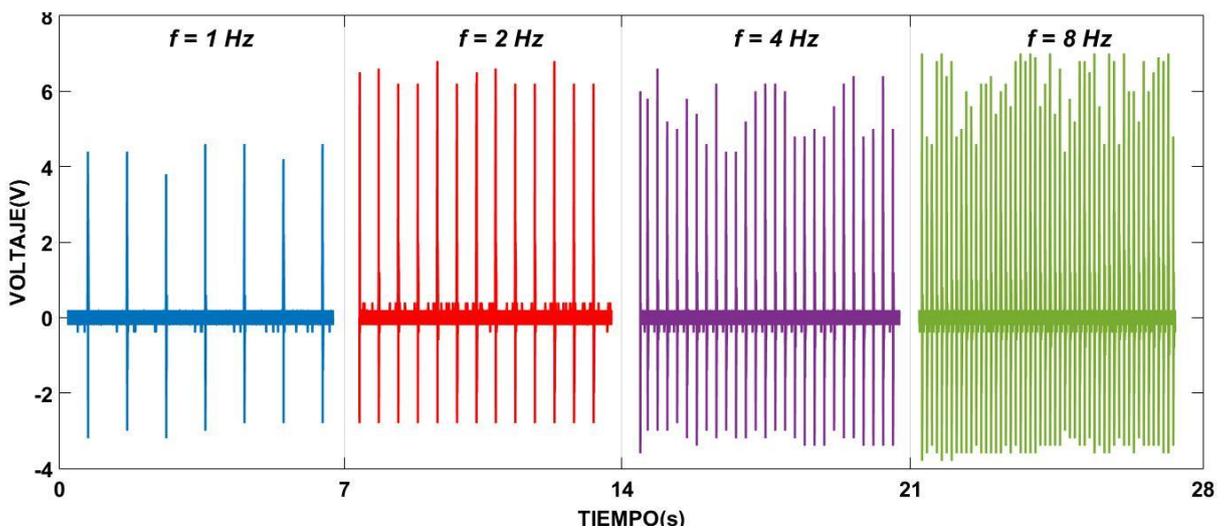


Figura 5. 8 Variación de frecuencias usando una fuerza de 9 N

Se puede observar que a partir de 2 Hz los picos positivos de voltaje de salida obtenidos se mantienen constantes, mientras que los negativos no. Sin embargo, los picos negativos tienen valores muy próximos. Por lo que se presenta el comportamiento eléctrico deseado, a mayor frecuencia se obtendrá una mayor salida de voltaje [6]. Además, en la Figura 5. 8 también se puede observar que a 2 Hz la salida de voltaje es más uniforme que a frecuencias mayores. Una posible explicación a este fenómeno es que tanto las cargas positivas como negativas en las

superficies de fricción se neutralizan en menor proporción bajo la deformación de frecuencias mayores o iguales a 2 Hz que bajo 1 Hz, resultando así una mayor cantidad de carga en los electrodos.

Debido a lo mencionado en el último párrafo, consideramos conveniente trabajar con una frecuencia de 2 Hz, el cual tiene un tiempo de choque de 0.167 segundos y un tiempo de separación de 0.333 segundos.

En el párrafo anterior se mencionó que la relación entre el tiempo de choque y el tiempo de separación está en la relación de 1 a 2, respectivamente, en la parte superior de la Figura 5. 9 (boceto color azul) se puede confirmar lo mencionado debido a que tenemos un tiempo de choque de (168 ± 2) ms y un tiempo de separación de (336 ± 3) ms, al realizar la suma entre estos tiempos obtenemos un tiempo total de (504 ± 5) ms, lo que nos da un valor de frecuencia de (1.98 ± 0.02) Hz, lo cual nos permite afirmar que trabajamos a 2 Hz.

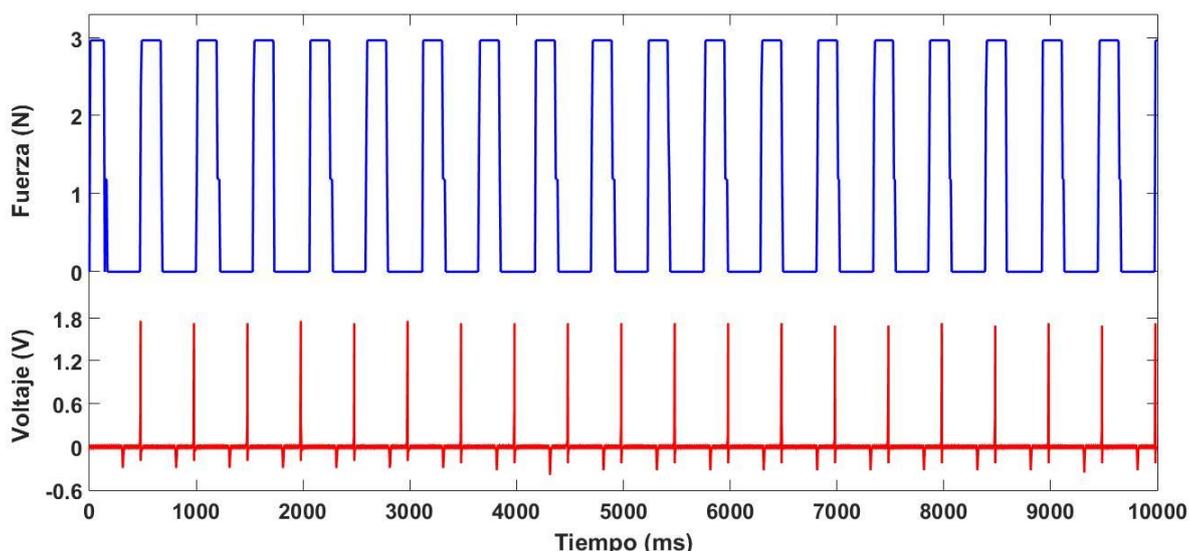


Figura 5. 9 Voltaje generado en una película de almidón cuando se le ejerce una fuerza de 3 N.

Además, en la parte inferior de la Figura 5. 9 (boceto color rojo) podemos observar cómo se genera el voltaje (boceto color rojo) al aplicar una fuerza periódica de 3 N (boceto color azul) en la película de almidón. Esto nos permite corroborar experimentalmente la generación de voltaje debido al choque de triboeléctricos mediante alguna fuerza aplicada.

Ahora analizaremos la influencia del tiempo. Como se puede observar en la Figura 5. 10, para el caso particular de una película de PVA/almidón, al primer choque o

contacto entre los dieléctricos se obtiene un valor inicial en el voltaje de salida. Este valor se mantiene durante unos pocos segundos, luego de esto, va aumentando poco a poco hasta estabilizarse en un valor un poco mayor del voltaje de salida inicial. En este caso en particular, el tiempo de estabilización del voltaje de salida fue de 15 segundos, por lo que a partir de este tiempo el voltaje de salida ya no aumenta más. La explicación a este fenómeno es que mediante el primer contacto de los dieléctricos se genera una densidad de carga superficial inicial, la cual va a depender de la distancia de separación entre los dieléctricos. Debido a los constantes contactos o choques de los dieléctricos, la densidad de carga superficial va aumentando de valor hasta llegar a un nivel de saturación en el cual llega a su máximo [57]. Hay que tener presente que en el párrafo anterior se mencionó que el tiempo de estabilización para ese caso en particular es de 15 segundos, sin embargo, este tiempo varía según los dieléctricos que se usen. Debido a lo mencionado en el párrafo anterior, en adelante se muestran los resultados cuando ya se ha estabilizado el voltaje de salida.

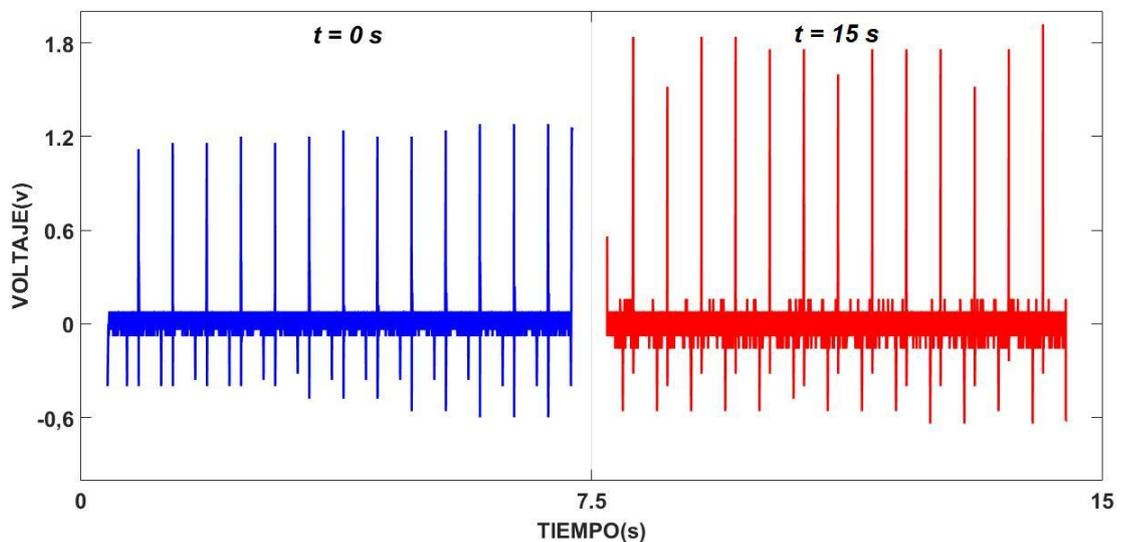


Figura 5. 10 Influencia del tiempo en la salida de voltaje de una película de PVA/almidón, la cual fue sometida a una fuerza de 3 N.

En el caso de la película de almidón se tiene un tiempo de 12 segundos, mientras que en los casos de las películas de PVA/almidón/OG el tiempo varía entre 15 y 40 segundos, estos tiempos van a depender de la concentración de OG que se use en la película. Se observó que a una mayor concentración de OG en el dieléctrico positivo,

mayor es el tiempo en el que se realice esta estabilización. Este fenómeno se puede deber a que el OG en general es un aislante [28] por lo que ayudaría en gran medida a una mayor neutralización, obteniendo como resultado una menor carga en los electrodos.

Ahora analizaremos la influencia de la fuerza aplicada en las películas de almidón y las películas de PVA/almidón. Más adelante solo se realizará el análisis de la matriz de PVA/almidón con las distintas concentraciones de OG. Comenzaremos mostrando los pulsos obtenidos al aplicar una fuerza de 3 N (Figura 5. 11).

En la Figura 5. 11 podemos observar que tanto la película de almidón como la película de PVA/almidón tienen voltajes de salida positivos muy cercanos, sin embargo, la película de almidón tiene unos mayores voltajes de salida negativos. Esto se podría deber a que la película de almidón vuelve a su forma inicial indirectamente debido a su elasticidad estructural en lugar de debido a la fuerza de choque generada por el motor lineal [6].

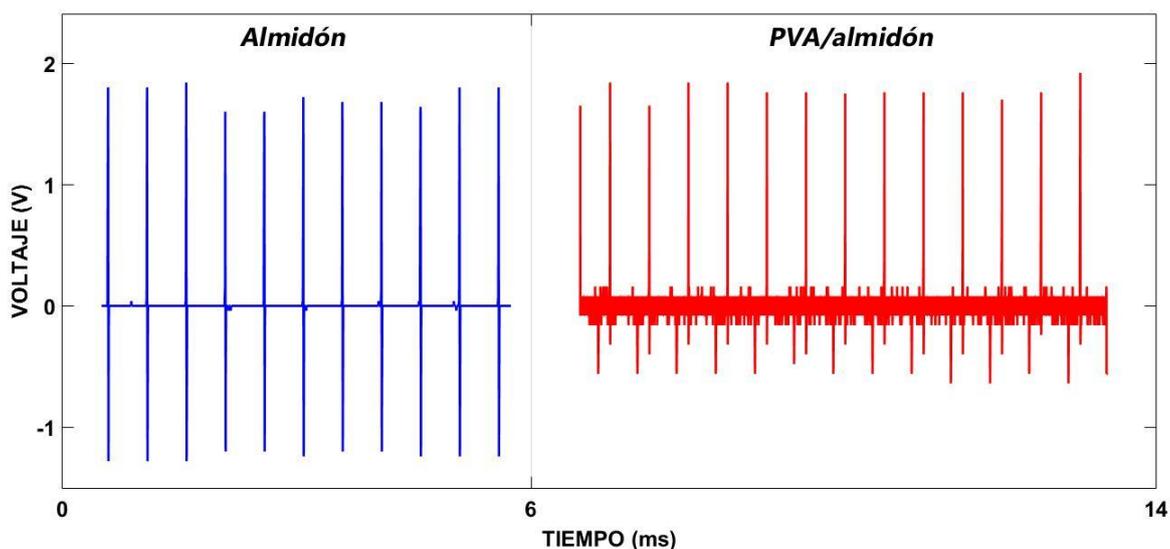


Figura 5. 11 Voltajes de salida de una película de almidón y de una película de PVA/almidón, las cuales fueron sometidas a una fuerza de 3 N.

Ahora veremos mediante la Figura 5. 12 la influencia de la fuerza en las películas de almidón y de PVA/almidón. Hay que tener presente que los valores mostrados en la Figura 5. 12 son los picos positivos de los voltajes de salida.

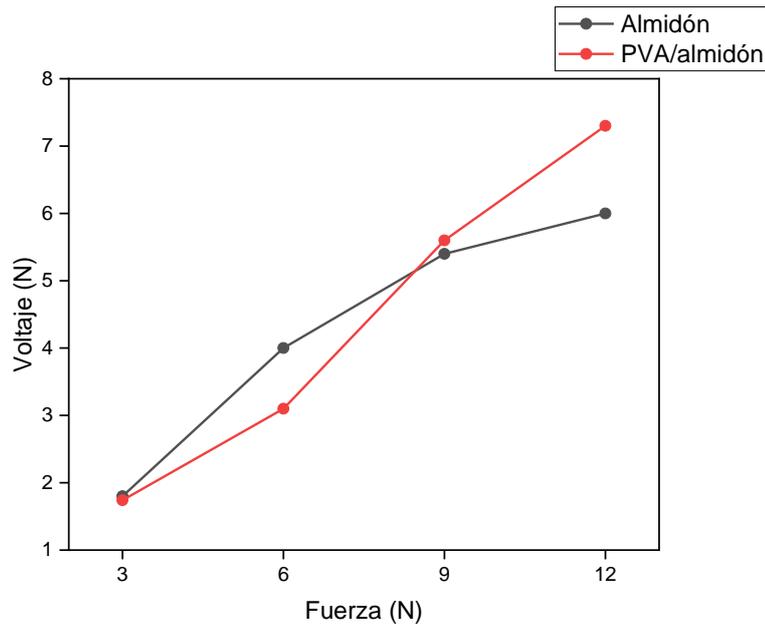


Figura 5. 12 Voltaje de salida obtenido para unas películas de almidón y PVA/almidón aplicando distintas fuerzas.

Podemos observar que, a una mayor fuerza aplicada, independientemente de si se la aplica a la película de almidón o a la película de PVA/almidón, el voltaje de salida aumenta, esto se debe a que como se explicó en la deducción de la ecuación 2.26 la fuerza aplicada guarda una relación directa con la carga y esta a su vez una relación directa con el voltaje mediante la ecuación (ecuación 2.9).

También se puede observar que, al aplicar las fuerzas de 3 y 6 N, las películas de almidón muestran un mejor voltaje de salida que las películas de PVA/almidón mientras que para las fuerzas de 9 y 12 N ocurre el caso contrario. Además, se puede observar que los voltajes de salida de las películas de almidón no tienden a crecer mucho, es más, tienen una tendencia a que por más que se le aplique alguna fuerza mayor a 12 N no aumentará el voltaje de salida, caso contrario a la película de PVA/almidón que tiende a aumentar. Una posible explicación es que, si bien es cierto que, al combinar el glicerol con el almidón, se forma una película más estable y con mejores propiedades mecánicas que si fuese de solo almidón con agua, sin embargo, aún posee propiedades mecánicas y eléctricas bajas, además, de seguir siendo frágil [35]. Al aumentar el PVA entre un 0,5 % y 5%, se obtienen unas mejores propiedades mecánicas y eléctricas, además, de corregir el problema de fragilidad [92].

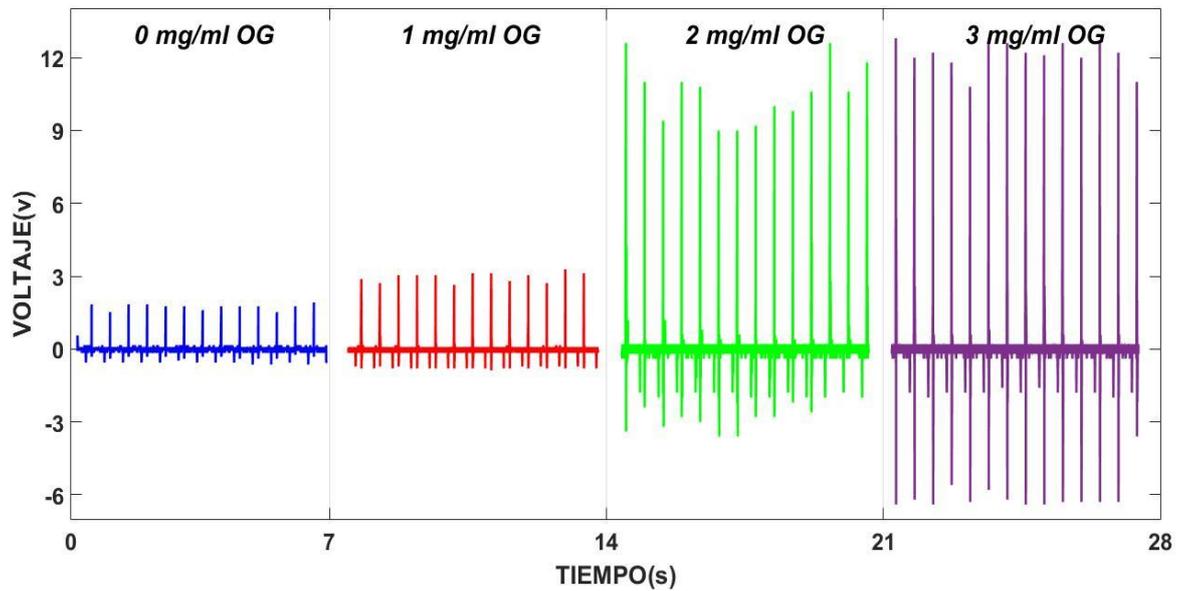


Figura 5. 13 Voltajes obtenidos aplicando una fuerza de 3 N a películas delgadas de PVA/almidón/OG con distintas concentraciones de OG.

En la figura 5.13 se puede observar el voltaje de salida obtenido para la película de PVA/almidón/OG, donde se variaron las concentraciones de OG, las cuales fueron sometidas a 3 N. En el caso de que solo se encuentre la matriz PVA/almidón, el voltaje de salida obtenido es de (1.74 ± 0.12) V, mientras que para cuando se le añade 1 mg/ml de OG a la matriz, el voltaje de salida obtenido es (2.96 ± 0.20) V, podemos ver que hay un aumento en el voltaje de salida. Sin embargo, al aumentar 2 mg/ml de OG a la matriz podemos observar que hay un aumento considerable (10.53 ± 1.27) V respecto a los 2 anteriores, y finalmente al aumentar 3 mg/ml a la matriz también podemos observar un aumento considerable (12.10 ± 0.61) V respecto a los 2 primeros (0 y 1 mg/ml de OG) pero un valor muy cercano al último (2 mg/ml de OG). Una posible explicación es que según la ecuación 2.26, al mantener constante la fuerza y los demás parámetros, para lo cual asumimos que los valores de las funciones trabajo de la matriz PVA/almidón con las distintas concentraciones de OG (1, 2, 3 mg/ml) son los mismos, el voltaje de salida va a guardar una relación inversa con la rugosidad del material. Y como podemos observar en la Tabla 5. 1, la rugosidad de cuando hay 1mg/ml de OG en la matriz es mayor a la de 2 y 3 mg/ml de OG, por lo que le corresponde un menor voltaje de salida. En el caso de 2 y 3 mg/ml, sus rugosidades son valores muy cercanos, pero

al tener el de 3 mg/ml una menor rugosidad de entre los 2 hace que posea un mayor voltaje de salida.

Ahora, en la figura 5.14, podemos observar los voltajes obtenidas para distintas concentraciones de OG en la matriz y distintas fuerzas aplicadas. La figura 5.14 está basada en los datos de la tabla 5.2.

Tabla 5. 2 Voltajes de salida para las distintas concentraciones de OG en la matriz de PVA/almidón, sometidas a distintas fuerzas.

	0 mg/ml	1 mg/ml	2 mg/ml	3 mg/ml
<i>Fuerza (N)</i>	<i>Voltaje de salida (V)</i>			
<i>3.0 ± 0.1</i>	1.74 ± 0.12	2.96 ± 0.20	10.53 ± 1.27	12.01 ± 0.61
<i>6.0 ± 0.1</i>	3.12 ± 0.15	3.93 ± 0.50	12.91 ± 2.00	16 ± 1.61
<i>9.0 ± 0.1</i>	5.62 ± 0.35	7.55 ± 1.57	15.57 ± 1.22	17.85 ± 2.61
<i>12.0 ± 0.1</i>	7.32 ± 0.83	9.51 ± 1.51	17.57 ± 1.22	18.78 ± 3.12

Al igual que cuando hicimos la comparación entre la película de almidón y la de PVA/almidón (figura 5.12), al aumentar la fuerza de choque, la salida de voltaje aumenta independientemente del dieléctrico, lo cual se puede observar en la tabla 5.2 y en la figura 5.14.

De la figura 5.13, para el caso particular de la fuerza de 3 N, hay un gran salto en la generación de voltaje cuando se pasa de 1 mg/ml de OG a 2 mg/ml de OG, como se puede observar en la figura 5.14 este mismo proceso vuelve a ocurrir al aplicar las otras fuerzas. Una posible explicación a que ocurra este mayor aumento se debe a que según los estudios realizados por Wu y colaboradores [4], al fabricar las películas de PVA/almidón/OG, se obtiene el mejor performance al usar una concentración de 2 mg/ml. Sin embargo, podemos ver que aún sigue habiendo un aumento para la concentración de 3 mg/ml, pero este aumento es pequeño. Esto se podría deber a que ya se está llegando a un nivel de saturación en el cual ya no podría aumentar más el voltaje de salida, sino por el contrario podría empezar a disminuir como se ha demostrado en el estudio de distintos materiales, siendo uno de ellos el estudio de almidón con sal [6], en el cual se muestra que a una concentración mayor a 0.5% el voltaje generado empieza a disminuir.

También podemos observar que a una concentración de 2 mg/ml la salida de voltaje genera una curva más lineal comparada con los demás, los cuales corresponden una mejor respuesta a la curva de la ecuación 2.26.

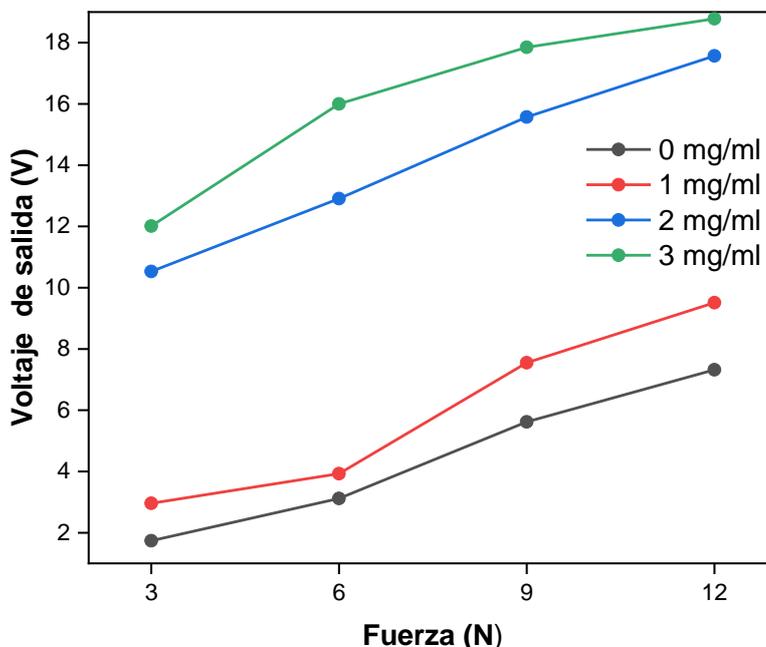


Figura 5. 14 Voltajes de salida para las distintas concentraciones de OG en la matriz de PVA/almidón, sometidas a distintas fuerzas.

Finalmente, las películas fueron sometidas a una prueba de biodegradabilidad. Las películas fueron sumergidas en una solución, la cual contenía hongos fungi. Y se realizaron las mediciones siguiendo las normas ASTM D5247-92.

Las películas al hidrolizarse, hacen que sus cadenas poliméricas se empiecen a romper, haciendo que se conviertan en monómeros, y estos monómeros son más propensos a ser descompuestos por las actividades microbianas como los hongos fungi.

Como podemos observar en la figura 5.15, en todas las películas, independientemente de la concentración de OG que contengan, se tiene una fuerte caída en la pérdida de masa, menor al 50 %, en los primeros 2 días de exposición a los hongos fungi, a partir de este día, las pérdidas son menores. Estos resultados

están en contraste con los resultados reportados para los TENGs biopolímeros, en el cual debe haber una pérdida significativa estar dentro de los primeros 5 días. Además, se puede observar que pasado los 2 días las pérdidas de masa son muy similares, con lo que se podría decir que no influye mucho la concentración de OG, debido a que estas concentraciones son muy cercanas entre sí.

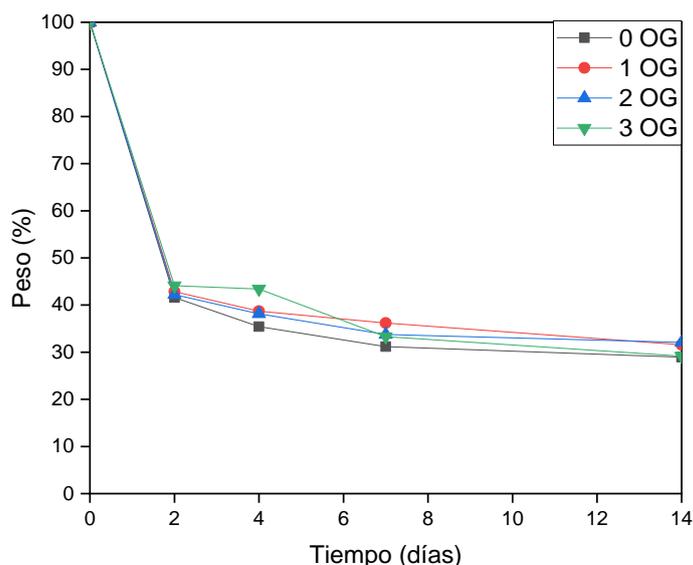


Figura 5. 15 Pérdida de masa de las películas delgadas. Matriz de PVA/almidón con distintas concentraciones de OG, durante 2 semanas de mediciones.

6. CONCLUSIONES

Se logró obtener óxido de grafeno por el método de Hummers modificado, lo cual es corroborado por las caracterizaciones presentadas, espectroscopía Raman, DRX y FTIR.

A través de los análisis DRX y FTIR se puede ver que fueron fabricadas las películas delgadas de almidón y las películas de PVA/almidón/OG. Además, con estos análisis y el análisis SEM podemos ver que al aumentar la concentración de OG en la matriz de PVA/almidón no cambian ni la cristalinidad ni la composición de la película, sin embargo, si puede cambiar la rugosidad de la película.

Se lograron obtener películas delgadas de un grosor de $(60 \pm 4) \mu\text{m}$, amigables con el medio ambiente y que nos pueden generar salidas de voltaje de hasta casi 20 V. Estas

películas al ser puestas en contacto con PTFE mediante un choque, a una mayor fuerza de choque mayor es la salida de voltaje obtenida.

Se logró probar que al aumentar PVA en la película de almidón se mejoran sus salidas de voltaje, así como al aumentar OG a la película PVA/almidón se logra mejorar aún más estas salidas de voltaje. Se logra obtener un mayor incremento en la salida de voltaje para la película de 2 mg/ml de OG en comparación con las demás.

Se demostró que, al variar la frecuencia de choque, las salidas de voltaje son casi inalterables, siendo la más recomendable la de 2 Hz, además se observó que el tiempo de estabilización de las cargas aumenta conforme haya una mayor concentración de OG en la película.

Los TENGs que hemos fabricado a un costo económico resultan tan bio-desechables como los TENGs de alto costo.

7. RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS

Al momento de realizar las caracterizaciones eléctricas, medición de salida de voltaje, se debe tener cuidado al colocar los dieléctricos (evitar tocarlos), por lo que se recomienda usar pinzas. Luego, esperar unos minutos para empezar a hacer las mediciones debido a las cargas estáticas que pueda haber en los dieléctricos.

Aunque el presente trabajo se basó en el estudio de las propiedades triboeléctricas de la película PVA/almidón/OG, solo se usó el politetrafluoroetileno (PTFE) como el otro dieléctrico, por lo que se podría usar algún otro material, como dieléctrico negativo, para próximos estudios.

Adicionalmente, para trabajos futuros se podría realizar estudios variando otros parámetros, tales como variar el tiempo de choque y el de separación, así como la distancia de separación máxima entre los dieléctricos y el espesor de la película.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Marvdashti, L. M., Koocheki, A., & Yavarmanesh, M. (2017). Alyssum homocarpum seed gum-polyvinyl alcohol biodegradable composite film: Physicochemical, mechanical, thermal and barrier properties. *Carbohydrate polymers*, 155, 280-293.

- [2] Jayasekara, R., Harding, I., Bowater, I., Christie, G. B. Y., & Lonergan, G. T. (2004). Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films. *Polymer testing*, 23(1), 17-27.
- [3] Cano, A., Fortunati, E. L. E. N. A., Cháfer, M., Kenny, J. M., Chiralt, A., & González-Martínez, C. (2015). Properties and ageing behaviour of pea starch films as affected by blend with poly (vinyl alcohol). *Food Hydrocolloids*, 48, 84-93.
- [4] Wu, Z., Huang, Y., Xiao, L., Lin, D., Yang, Y., Wang, H., ... & Qin, W. (2019). Physical properties and structural characterization of starch/polyvinyl alcohol/graphene oxide composite films. *International journal of biological macromolecules*, 123, 569-575.
- [5] Pei, S., Wei, Q., Huang, K., Cheng, H. M., & Ren, W. (2018). Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation. *Nature communications*, 9(1), 145.
- [6] Ccorahua, R., Huaroto, J., Luyo, C., Quintana, M., & Vela, E. A. (2019). Enhanced-performance bio-triboelectric nanogenerator based on starch polymer electrolyte obtained by a cleanroom-free processing method. *Nano Energy*, 59, 610-618.
- [7] Wang, Y., Yang, Y., & Wang, Z. L. (2017). Triboelectric nanogenerators as flexible power sources. *npj Flexible Electronics*, 1(1), 1-10.
- [8] Ryu, H., Lee, J. H., Kim, T. Y., Khan, U., Lee, J. H., Kwak, S. S., ... & Kim, S. W. (2017). High-Performance Triboelectric Nanogenerators Based on Solid Polymer Electrolytes with Asymmetric Pairing of Ions. *Advanced Energy Materials*, 7(17), 1700289.
- [9] McDonough, W. F., & Sun, S. S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical geology*, 120(3-4), 223-253.
- [10] Askeland, R. M., Fulay, P. P. & Wright, W. J., (2012). *Ciencia e ingeniería de materiales, sexta edición*. Boston: Cengage learning
- [11] Martín, N. (2011). Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos. *Arbor*, 187 (Extra_1), 115-131.
- [12] Manquian, C. A. (2017). *Síntesis de grafeno usando agentes naturales aplicadas a celdas solares sensibilizadas en colorante* (Tesis de pregrado). Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.
- [13] Berry, L. G. & Mason, B. (1983). *Mineralogy: concepts, descriptions, determinations*. San Francisco, California: W. H. Freeman and company.

- [14] Ramos P. G., (2019). *Nanoestructuras híbridas electrohiladas de ZnO modificado con TiO₂ y C para aplicaciones fotocatalíticas: Influencia de los parámetros operacionales en las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y actividad fotocatalítica* (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.
- [15] Ghany, N. A. A., Elsherif, S. A., & Handal, H. T. (2017). Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art. *Surfaces and Interfaces*, 9, 93-106.
- [16] Dimiev, A. M., Alemany, L. B., & Tour, J. M. (2012). Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. *ACS nano*, 7(1), 576-588.
- [17] García, V. (2013). *Estudio del óxido de grafeno con el tiempo* (Tesis de maestría). Universidad de Oviedo, Oviedo, España.
- [18] Sun, L. (2019). Structure and synthesis of graphene oxide. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(10), 2251-2260.
- [19] Hofmann, U., & Holst, R. (1939). Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 72(4), 754-771.
- [20] Ruess, G. (1947). Über das graphitoxhydroxyd (graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 76(3-5), 381-417.
- [21] Scholz, W., & Boehm, H. P. (1969). Untersuchungen am graphitoxid. VI. Betrachtungen zur struktur des graphitoxids. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 369(3-6), 327-340.
- [22] Nakajima, T., & Matsuo, Y. (1994). Formation process and structure of graphite oxide. *Carbon*, 32(3), 469-475.
- [23] Lerf, A., He, H., Forster, M., & Klinowski, J. (1998). Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477-4482.
- [24] Savazzi, F., Risplendi, F., Mallia, G., Harrison, N. M., & Cicero, G. (2018). Unravelling some of the structure–property relationships in graphene oxide at low degree of oxidation. *The journal of physical chemistry letters*, 9(7), 1746-1749.
- [25] Szabó, T., Berkesi, O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., & Dékány, I. (2006). Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chemistry of materials*, 18(11), 2740-2749.

- [26] Liu, Z., Nørgaard, K., Overgaard, M. H., Ceccato, M., Mackenzie, D. M., Stenger, N., ... & Hassenkam, T. (2018). Direct observation of oxygen configuration on individual graphene oxide sheets. *Carbon*, 127, 141-148.
- [27] Buchsteiner, A., Lerf, A., & Pieper, J. (2006). Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(45), 22328-22338.
- [28] Eda, G., Fanchini, G., & Chhowalla, M. (2008). Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature nanotechnology*, 3(5), 270.
- [29] Hu, W., Peng, C., Luo, W., Lv, M., Li, X., Li, D., ... & Fan, C. (2010). Graphene-based antibacterial paper. *ACS nano*, 4(7), 4317-4323.
- [30] Romanchuk, A. Y., Slesarev, A. S., Kalmykov, S. N., Kosynkin, D. V., & Tour, J. M. (2013). Graphene oxide for effective radionuclide removal. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(7), 2321-2327.
- [31] Seymour, R.B. & J. Carraher C.E (1995). *Introducción a la química de los polímeros*. Barcelona, España: Editorial REVERTÉ S.A.
- [32] Miranda, J. L. (2015). *Reacciones y mecanismos en la degradación de polímeros* (Tesis de pregrado). Instituto Politécnico Nacional, ciudad de México, México.
- [33] Salgado, D. (2017). *Efecto del peso molecular del alcohol de polivinilo en mezcla con almidón durante la biodegradación de sus películas* (Tesis de maestría). Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México.
- [34] Banu, J. R., Kavitha, S., Kannah, R. Y., Devi, T. P., Gunasekaran, M., Kim, S. H., & Kumar, G. (2019). A review on biopolymer production via lignin valorization. *Bioresource technology*, 121790.
- [35] Velázquez, T. X. (2016). *Preparación y caracterización de nanocompuestos de almidón/óxido de grafeno en el estado fundido* (Tesis de maestría). Centro de investigación en química aplicada, Coahuila, México.
- [36] Waterschoot, J., Gomand, S. V., Fierens, E., & Delcour, J. A. (2015). Starch blends and their physicochemical properties. *Starch-Stärke*, 67(1-2), 1-13.
- [37] Bocanegra, F. J. A., & Sáez, J. A. L. (2012). Caracterización morfológica de almidones de los géneros Triticum y Hordeum en la Península Ibérica. *Trabajos de prehistoria*, 69(2), 332-348.

- [38] Tovar, T. (2008). *Caracterización morfológica y térmica del almidón de maíz (Zea mays L) obtenido por diferentes métodos de aislamiento* (Tesis de pregrado). Universidad Autónoma del estado de Hidalgo, Hidalgo, México.
- [39] Meneses, J., Corrales, C. M., & Valencia, M. (2007). Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Revista EIA*, (8), 57-67.
- [40] Eberstein, K., Höpcke, R., Konieczny-Janda, G., & Stute, R. (1980). DSC-Untersuchungen an Stärke Teil I. Möglichkeiten thermoanalytischer Methoden zur Stärkecharakterisierung. *Starch-Stärke*, 32(12), 397-404.
- [41] Aguilar Chávez, C. (2007). Optimización del proceso de modificación del almidón de maíz ceroso por extrusión y el uso de mezclas de almidones modificados con mucílago de nopal para la encapsulación de aceite esencial de naranja empleando el secado por aspersión.
- [42] Meré, J. (2009). *Estudio del procesado de un polímero termoplástico basado en almidón de patata amigable con el medio ambiente* (Tesis de pregrado). Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, España.
- [43] Callister D. (1996). *Introducción a la ciencia de los materiales*. Barcelona, España: Editorial REVETÉ S.A.
- [44] Kaseem, M., Hamad, K., & Deri, F. (2012). Thermoplastic starch blends: A review of recent works. *Polymer Science Series A*, 54(2), 165-176.
- [45] Zhang, Y., & Han, J. H. (2010). Crystallization of high-amylose starch by the addition of plasticizers at low and intermediate concentrations. *Journal of food science*, 75(1), N8-N16.
- [46] Wang, Z. L., & Wu, W. (2012). Nanotechnology-enabled energy harvesting for self-powered micro-/nanosystems. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(47), 11700-11721.
- [47] Niu, S., Liu, Y., Wang, S., Lin, L., Zhou, Y. S., Hu, Y., & Wang, Z. L. (2014). Theoretical investigation and structural optimization of single-electrode triboelectric nanogenerators. *Advanced Functional Materials*, 24(22), 3332-3340.
- [48] Niu, S., Liu, Y., Chen, X., Wang, S., Zhou, Y. S., Lin, L., ... & Wang, Z. L. (2015). Theory of freestanding triboelectric-layer-based nanogenerators. *Nano Energy*, 12, 760-774.
- [49] Wang, Z. L., Lin, L., Chen, J., Niu, S., & Zi, Y. (Eds.). (2016). Triboelectric nanogenerators. doi: 10.1007/978-3-319-40039-6

- [50] Dolbier Jr, W. R. (2005). Fluorine chemistry at the millennium. *Journal of Fluorine Chemistry*, 126(2), 157-163.
- [51] Zhong, J., Zhong, Q., Fan, F., Zhang, Y., Wang, S., Hu, B., ... & Zhou, J. (2013). Finger typing driven triboelectric nanogenerator and its use for instantaneously lighting up LEDs. *Nano Energy*, 2(4), 491-497.
- [52] Zhang, H., Yang, Y., Su, Y., Chen, J., Hu, C., Wu, Z., ... & Wang, Z. L. (2013). Triboelectric nanogenerator as self-powered active sensors for detecting liquid/gaseous water/ethanol. *Nano Energy*, 2(5), 693-701.
- [53] Wang, Z. L., & Song, J. (2006). Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, 312(5771), 242-246.
- [54] Wang, Z. L. (2011). Nanogenerators for self-powered devices and systems.
- [55] Xu, C., Wang, X., & Wang, Z. L. (2009). Nanowire structured hybrid cell for concurrently scavenging solar and mechanical energies. *Journal of the American Chemical Society*, 131(16), 5866-5872.
- [56] Xu, C., & Wang, Z. L. (2011). Compact hybrid cell based on a convoluted nanowire structure for harvesting solar and mechanical energy. *Advanced Materials*, 23(7), 873-877.
- [57] Wang, Z. L. (2017). On Maxwell's displacement current for energy and sensors: the origin of nanogenerators. *Materials today*, 20(2), 74-82.
- [58] Maxwell, J. C. (1861). Xxv. on physical lines of force: Part i.—the theory of molecular vortices applied to magnetic phenomena. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 21(139), 161-175.
- [59] Zhu, G., Zhou, Y. S., Bai, P., Meng, X. S., Jing, Q., Chen, J., & Wang, Z. L. (2014). A shape-adaptive thin-film-based approach for 50% high-efficiency energy generation through micro-grating sliding electrification. *Advanced materials*, 26(23), 3788-3796.
- [60] Xie, Y., Wang, S., Niu, S., Lin, L., Jing, Q., Yang, J., ... & Wang, Z. L. (2014). Grating-structured freestanding triboelectric-layer nanogenerator for harvesting mechanical energy at 85% total conversion efficiency. *Advanced materials*, 26(38), 6599-6607.
- [61] Fan, F. R., Tian, Z. Q., & Wang, Z. L. (2012). Flexible triboelectric generator. *Nano energy*, 1(2), 328-334.

- [62] Zhu, G., Pan, C., Guo, W., Chen, C. Y., Zhou, Y., Yu, R., & Wang, Z. L. (2012). Triboelectric-generator-driven pulse electrodeposition for micropatterning. *Nano letters*, 12(9), 4960-4965.
- [63] Zhu, G., Lin, Z. H., Jing, Q., Bai, P., Pan, C., Yang, Y., ... & Wang, Z. L. (2013). Toward large-scale energy harvesting by a nanoparticle-enhanced triboelectric nanogenerator. *Nano letters*, 13(2), 847-853.
- [64] Yang, Y., Zhang, H., Chen, J., Jing, Q., Zhou, Y. S., Wen, X., & Wang, Z. L. (2013). Single-electrode-based sliding triboelectric nanogenerator for self-powered displacement vector sensor system. *Acs Nano*, 7(8), 7342-7351.
- [65] Wang, S., Xie, Y., Niu, S., Lin, L., & Wang, Z. L. (2014). Freestanding triboelectric-layer-based nanogenerators for harvesting energy from a moving object or human motion in contact and non-contact modes. *Advanced materials*, 26(18), 2818-2824.
- [66] Zhang, X. S., Han, M. D., Wang, R. X., Zhu, F. Y., Li, Z. H., Wang, W., & Zhang, H. X. (2013). Frequency-multiplication high-output triboelectric nanogenerator for sustainably powering biomedical microsystems. *Nano letters*, 13(3), 1168-1172.
- [67] Wang, Z. L. (2013). Triboelectric nanogenerators as new energy technology for self-powered systems and as active mechanical and chemical sensors. *ACS nano*, 7(11), 9533-9557.
- [68] Wang, Z. L. (2015). Triboelectric nanogenerators as new energy technology and self-powered sensors—Principles, problems and perspectives. *Faraday discussions*, 176, 447-458.
- [69] Zhu, G., Lin, Z. H., Jing, Q., Bai, P., Pan, C., Yang, Y., ... & Wang, Z. L. (2013). Toward large-scale energy harvesting by a nanoparticle-enhanced triboelectric nanogenerator. *Nano letters*, 13(2), 847-853.
- [70] Vasandani, P., Mao, Z. H., Jia, W., & Sun, M. (2017). Relationship between triboelectric charge and contact force for two triboelectric layers. *Journal of Electrostatics*, 90, 147-152.
- [71] McCarty, L. S., & Whitesides, G. M. (2008). Electrostatic charging due to separation of ions at interfaces: contact electrification of ionic electrets. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(12), 2188-2207.

- [72] Hogue, M. D., Buhler, C. R., Calle, C. I., Matsuyama, T., Luo, W., & Groop, E. E. (2004). Insulator–insulator contact charging and its relationship to atmospheric pressure. *Journal of electrostatics*, *61*(3-4), 259-268.
- [73] Matsusaka, S., Maruyama, H., Matsuyama, T., & Ghadiri, M. (2010). Triboelectric charging of powders: A review. *Chemical Engineering Science*, *65*(22), 5781-5807.
- [74] Jackson, R. L., & Streater, J. L. (2006). A multi-scale model for contact between rough surfaces. *Wear*, *261*(11-12), 1337-1347.
- [75] Bush, A. W., Gibson, R. D., & Thomas, T. R. (1975). The elastic contact of a rough surface. *Wear*, *35*(1), 87-111.
- [76] B. Smith. *Fundamentals of FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY*, second edition, Tylor & Francis Group (2011)
- [77] J. L. Serrano. Espectroscopía infrarroja 1 – Fundamentos [archivo PDF]. Recuperado de https://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf
- [78] J. Guerrero & J. Caballero (2015). *Síntesis de óxido de grafeno como plataforma nanoscópica para materiales funciones* (Tesis doctoral), Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México.
- [79] Smith, E., & Dent, G. (2019). *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons.
- [80] Gutierrez, V. C., & Otero, J. M. (2014). Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones. *Caracterización de materiales*, 1-2.
- [81] Universidad de Alicante. (2012, noviembre 04). SEM: Microscopía electrónica de barrido. [Dispositivas de PowerPoint]
- [82] Hidayah, N. M. S., Liu, W. W., Lai, C. W., Noriman, N. Z., Khe, C. S., Hashim, U., & Lee, H. C. (2017, October). Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1892, No. 1, p. 150002). AIP Publishing.
- [83] Cui, P., Lee, J., Hwang, E., & Lee, H. (2011). One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures. *Chemical Communications*, *47*(45), 12370-12372.
- [84] Zeng, F., Sun, Z., Sang, X., Diamond, D., Lau, K. T., Liu, X., & Su, D. S. (2011). In situ one-step electrochemical preparation of graphene oxide nanosheet-modified electrodes for biosensors. *ChemSusChem*, *4*(11), 1587-1591.
- [85] Wojtoniszak, M., Chen, X., Kalenczuk, R. J., Wajda, A., Łapczuk, J., Kurzewski, M., ... & Borowiak-Palen, E. (2012). Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of

graphene oxide and reduced graphene oxide. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 89, 79-85.

[86] Shanmugam, M., Alsalmeh, A., Alghamdi, A., & Jayavel, R. (2016). In-situ microwave synthesis of graphene–TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic properties for the degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 163, 216-223.

[87] Acik, M., Lee, G., Mattevi, C., Pirkle, A., Wallace, R. M., Chhowalla, M., ... & Chabal, Y. (2011). The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(40), 19761-19781.

[88] Valencia, C., Valencia, C., Zuluaga, F., Valencia, M., Mina, J., & Grande-Tovar, C. (2018). Synthesis and application of scaffolds of chitosan-graphene oxide by the freeze-drying method for tissue regeneration. *Molecules*, 23(10), 2651.

[89] Thakur, S., & Karak, N. (2012). Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts. *Carbon*, 50(14), 5331-5339.

[90] S. kalyan, Versatile photoluminescence from graphene and its derivatives, *Carbon* 88. 86-112 (2015).

[91] Pandey, A., & Qureshi, A. (2017). Surface modified graphene oxide nanosheets by gold ion implantation as a substrate for surface enhanced Raman scattering. *Journal of Alloys and Compounds*, 703, 500-507

[92] Jeong, H., Baek, S., Han, S., Jang, H., Kim, S. H., & Lee, H. S. (2018). Novel Eco-Friendly Starch Paper for Use in Flexible, Transparent, and Disposable Organic Electronics. *Advanced Functional Materials*, 28(3), 1704433.

[93] Sedaghat, E., Rostami, A. A., Ghaemy, M., & Rostami, A. (2019). Characterization, thermal degradation kinetics, and morphological properties of a graphene oxide/poly (vinyl alcohol)/starch nanocomposite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 136(2), 759-769.

[94] Yin, J., Zhu, G., & Deng, B. (2016). Graphene oxide (GO) enhanced polyamide (PA) thin-film nanocomposite (TFN) membrane for water purification. *Desalination*, 379, 93-101.

[95] Hejri, Z., Seifkordi, A. A., Ahmadpour, A., Zebarjad, S. M., & Maskooki, A. (2013). Biodegradable starch/poly (vinyl alcohol) film reinforced with titanium dioxide

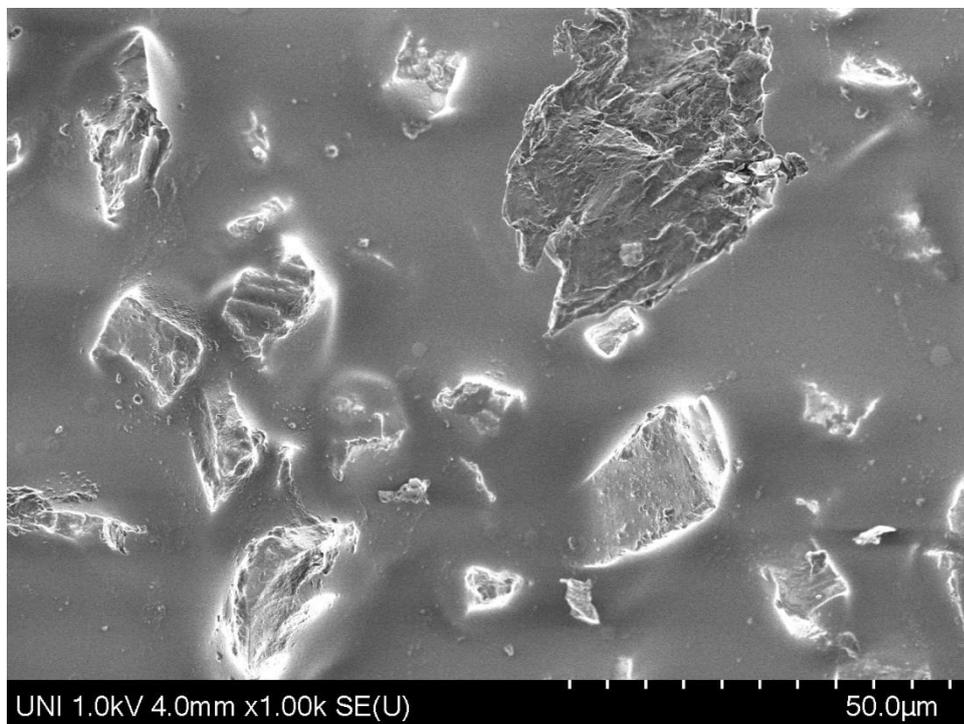
nanoparticles. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 20(10), 1001-1011.

[96] Taylor, J. (1997). *Introduction to error analysis, the study of uncertainties in physical measurements*.

9. ANEXOS

Anexo 1

Imagen SEM de la lija usada como patrón de las películas.



Anexo 2

Sistema de medición eléctrica (voltajes y corrientes)

Materiales:

- 2 electroválvulas Airtac 3V110-06-NO
- 1 compresora de aire
- 1 fuente de voltaje
- 1 pistón neumático MAL16x50-CA

- 1 regulador de presión Airtac GR300-08
- 1 arduino UNO
- 1 multímetro KEITHLEY 2701
- 1 osciloscopio SIGLENT SDS1102CML
- Sensor SingleTact de 45N/10 lb

Anexo 3

Código Arduino del control del equipo

```
int sg_1 = 7;
int sg_2 = 8;
int s_1;
int s_2;
int t1;
int t2;

void setup() {
  pinMode(sg_1, OUTPUT);
  pinMode(sg_2, OUTPUT);
  Serial.begin(250000);
}

void loop() {
  digitalWrite(sg_1, HIGH);
  digitalWrite(sg_2, LOW);
  t1 = 400;
  t2 = 100;
  delay(t1);
  s_1=digitalRead(sg_1);
  Serial.print(s_1);
  digitalWrite(sg_1, LOW);
  digitalWrite(sg_2, HIGH);
  s_1=digitalRead(sg_1);
```

```
    delay(t2);
    Serial.print(s_1);
}
```

Anexo 4

Código Arduino del sensor de fuerza

```
#include <Wire.h>

void setup(){
    Wire.begin();
    Serial.begin(57600);
    Serial.flush();

    while (!Serial) {
        ;
    }
    Serial.println("PPS UK: SingleTact sensor value in PSI. \n(resembles PC executable
display)");
    Serial.println("Refer manual for any other calculation.");
    Serial.println("-----");
}

void loop(){
    byte i2cAddress = 0x04;
    short data = readDataFromSensor(i2cAddress);

    int y=map(data,255,767,0,45);
    Serial.print("I2C Sensor Data:");
    Serial.print(y);
    Serial.print("\n");
    delay(5);
}

short readDataFromSensor(short address)
{
    byte i2cPacketLength = 6;
    byte outgoingI2CBuffer[3];
    byte incomingI2CBuffer[6];

    outgoingI2CBuffer[0] = 0x01;
    outgoingI2CBuffer[1] = 128;
```

```
outgoingI2CBuffer[2] = i2cPacketLength;
```

```
Wire.beginTransaction(address);  
Wire.write(outgoingI2CBuffer, 3);  
byte error = Wire.endTransmission();  
if (error != 0) return -1;  
Wire.requestFrom(address, i2cPacketLength);
```

```
byte incomeCount = 0;  
while (incomeCount < i2cPacketLength)  
{  
  if (Wire.available())  
  {  
    incomingI2CBuffer[incomeCount] = Wire.read();  
    incomeCount++;  
  }  
  else  
  {  
    delayMicroseconds(10);  
  }  
}  
  
short rawData = (incomingI2CBuffer[4] << 8) + incomingI2CBuffer[5];  
  
return rawData;  
}
```

Anexo 5

Tratamiento de los errores

- Al hacer una medición tenemos un valor X que tiene la siguiente forma.

$$x = x_0 \pm \delta x$$

Donde x_0 es el valor medido y δx es el error de la medida.

- Al multiplicarlo por una constante A obtenemos z, el nuevo error es:

$$\delta z = |A| * \delta x$$

- Sea $f = f(x)$, donde x es el valor medido.

$$\delta f = \left| \frac{df}{dx} \right| \delta x$$

Donde $\frac{df}{dx}$ es la derivada de f en función de x.

- Fórmula general de error de propagación para una función $f = f(x, \dots, z)$

$$\delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \delta x\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \delta z\right)^2}$$

- Definición estadística

Si se realiza una cantidad de mediciones N de una cantidad dada x , entonces:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

Donde \bar{x} es la media y x_i es la medición i -ésima.

$$\sigma_x = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2$$

Donde σ_x es la desviación estándar de la medición.

El valor de x sería $x = \bar{x} \pm \sigma_x$, donde se esperaría que el 68% de nuestros valores estén en este rango y mientras que para $x = \bar{x} \pm 2\sigma_x$ se esperaría que el 95% de nuestros valores se encuentren en este rango [96].