



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA ELÉCTRICA – SISTEMAS ELECTRÓNICOS

MALLAS PIEZOELÉCTRICAS ELECTROHILADAS
PARA COSECHA DE ENERGÍA MECÁNICA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
JIMENA CASTRO GUTIÉRREZ

TUTOR PRINCIPAL
MARGARITA NAVARRETE MONTESINOS
Coordinación De Mecánica Y Energía
Laboratorio De Pruebas No Destructivas
Instituto De Ingeniería, UNAM.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DRA. ELSI VIOLETA MEJÍA URIARTE

Secretario: DR. PABLO ROBERTO PEREZ ALCÁZAR

Vocal: DRA. MARGARITA NAVARRETE MONTESINOS

1^{er} Suplente: DR. RICARDO VERA GRAZIANO

2^{do} Suplente: DRA. FATIMA MOUMTADI

Lugar donde se realizó la tesis:
COORDINACIÓN DE MECÁNICA Y ENERGÍA/LABORATORIO DE PRUEBAS NO
DESTRUCTIVAS
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

TUTOR DE TESIS:

Margarita Navarrete Montesinos



FIRMA

A mi familia, Angelitos, Chevito, Nere y Aris.
Por siempre preguntar ¿qué sigue? ¿cómo vas?,
ayudándome a plantear nuevas metas y a cumplirlas.
Ustedes son el corazón y la base sobre la que
descansa todo lo que hago.

A César.
Por ser esa persona que nunca deja de soñar en grande,
curiosa y con ansias de aprender.
Eres impulso cuando siento que no puedo más y
equilibrio cuando pierdo la perspectiva.
Eres espíritu e inspiración.

Los quiero y adoro con todo el corazón.

Jimena

AGRADECIMIENTOS

A *Eduardo Fernández Domínguez*, por compartir toda esta experiencia conmigo: las pláticas académicas y personales, las comidas, las discusiones acaloradas, las risas, el tiempo, el café y mucho más. Gracias por ser mi compañero y amigo incansable.

A *Gabriel Aranda y Óscar Pilloni*, mis compañeros de generación, equipo de trabajo y, sobre todo, amigos, sin los cuales esta experiencia no hubiera sido la misma, probablemente hubiera sido mucho más difícil y ni la mitad de divertida.

A *Carlitos, Hibra e Ivonne*, mis amigos y parte de mi segunda familia, por hacer del tiempo fuera de la escuela amena y divertida, y por las palabras de aliento que me ayudaron a terminar este trabajo.

A mis compañeros de cubículo, por los comentarios y sugerencias, el tiempo compartido en el laboratorio, las frases de apoyo, los ánimos y su amistad.

A todos los miembros del jurado, en particular a mi tutora *Dra. Margarita Navarrete* por sus comentarios y revisiones y al *Dr. Ricardo Vera Graziano* por sus aportaciones en lo referente al tema de electrohilado.

A la Corporación Mexicana de Polímeros S. A. de C. V., en particular a David Trujillo Martínez, y a Minerales Gosa S. A. de C. V. por el material proporcionado.

A la Coordinación de Estudios de Posgrado por la beca recibida durante mis estudios de maestría (2013-1 al 2014-2).

Al Posgrado de Ingeniería Eléctrica por apoyarme en el pago de viáticos, estancia e inscripción a los congresos: XXII Congreso Internacional de Investigación en Materiales y 21° Simposio sobre Materiales Metaestables, Amorfos y Nanoestructurados.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme, una vez más, continuar con mi formación académica.

Esta investigación fue realizada gracias al:

Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM: *Rompimiento de hidrocarburos de alta viscosidad Inducidos por cavitación hidrodinámica rotatoria*. IN105212-3.

Proyecto conjunto Instituto de Ingeniería-Facultad de Ingeniería, UNAM:

- a) *Estudio y seguimiento de la temporalidad de los fenómenos físicos y químicos involucrados en la emisión de frentes de choque*. II-3130.
- b) *Estudio de las ondas acústicas generadas por pulsos láser en bancos de burbujas; refracción y reflexión en la acumulación de energía*. FI-114-2013.

CONTENIDO

Índice de figuras	vii
Índice de tablas	x
Resumen	xi
Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	
1.2. Justificación	6
1.3. Objetivo	
1.3.1. Objetivos particulares	
1.4. Metodología	7
Capítulo 2. Marco teórico	8
2.1. El proceso de electrohilado	
2.1.1. Modelo de Taylor	
2.1.2. Inestabilidades electrostáticas	10
2.2. El efecto piezoeléctrico	13
Capítulo 3. Electrohilado de mallas	16
3.1. Caracterización de la solución	
3.2. Diseño del dispositivo de electrohilado	18
3.3. Proceso de electrohilado	22
3.3.1. Calibración del dispositivo	23
3.3.2. Cambio de solvente	26
3.3.3. Mallas con agregados de cuarzo	27
3.3.4 Caracterización de las mallas	31

Capítulo 4. Dispositivos para cosecha de energía	35
4.1. Pruebas preliminares a volumen constante	38
4.2. Caracterización piezoeléctrica	42
4.3. Análisis y discusión de resultados	48
4.3.1. Pruebas de impacto	
4.3.2. Constante dieléctrica	50
Conclusiones	53
Recomendaciones	54
Apéndice A. Cristalografía y propiedades del cuarzo	55
Apéndice B. Máxima transferencia de potencia	57
Apéndice C. Uso del dispositivo de electrohilado	59
Referencias	60
Anexo 1	64
Anexo 2	65
Anexo 3	69
Anexo 4	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Configuración de un dispositivo de electrohilado vertical.	2
Figura 1.2	Metodología para el desarrollo de las mallas y dispositivos piezoeléctricos.	7
Figura 2.1	Esquema del dispositivo experimental utilizado por Taylor en [35] para la formación de jets líquidos. El detalle superior izquierdo indica el ángulo que forma la gota respecto al eje del tubo.	9
Figura 2.2	Deformación de la gota y formación del jet para a) glicerina, b) 95% glicerina/5% agua y c) agua destilada [35].	
Figura 2.3	Interacción entre tres cargas electrostáticas en un jet de líquido electrohilado.	10
Figura 2.4	Izquierda, diagrama que ilustra las inestabilidades de curvatura que aparecen en un jet de líquido electrohilado. Derecha, fotografía de las inestabilidades de curvatura observadas en el jet de PEO durante el electrohilado [36].	11
Figura 2.5	Izquierda, arriba sección transversal del jet cilíndrico y con oscilaciones axiales; abajo, vista en perspectiva de las oscilaciones en la superficie del jet. Derecha, ramificaciones del segmento recto de un jet de policaprolactona (PCL) en solución con acetona a una concentración del 15% w/w [40].	
Figura 2.6	Geometría de las fibras variando la viscosidad de una solución de PEO en agua desde 13 cP (A) hasta 1835 cP (H). Se observa que al aumentar la viscosidad disminuye el número de gránulos en las fibras [30].	12
Figura 2.7	Fibras agregando NaCl desde 0.0015 g (A) hasta 1.5 g (F) a una solución de PEO en agua. Se observa que los gránulos desaparecen para soluciones con mayor cantidad de NaCl [30].	12
Figura 2.8	Generación de fibras con gránulos debido a la neutralización de cargas por medio de una descarga de corona (0-18 kV). Para el electrohilado se utilizó PEO en solución del 3.85% w/w en agua y un campo eléctrico de 0.4 kV/m. El eje horizontal de cada imagen equivale a 20 μm [30].	13
Figura 2.9	Modos de operación de los cristales piezoeléctricos: (a) modo 33, (b) modo 31.	15
Figura 2.10	Circuito para carga de un capacitor utilizando una malla piezoeléctrica. El puente de diodos rectifica la señal, mientras que al variar la resistencia de carga se encuentra el punto de máxima transferencia de potencia.	
Figura 3.1	Para encontrar la tensión superficial con el método de la gota colocada se mide la altura (h) y el radio (r) de la gota del líquido en cuestión.	16
Figura 3.2	Viscosidad como función de la concentración de PEO de diferentes pesos moleculares en solución acuosa [29]. El área sombreada indica la zona en la que se tienen las viscosidades necesarias para el proceso de electrohilado (entre 800 y 4000 cP [20]).	17
Figura 3.3	Gotas sobre un portaobjetos de vidrio para medir la tensión superficial de la solución al 1% w/w de PEO301 en agua (a) y de la solución al 4% w/w de PEO750 en agua (b).	18
Figura 3.4	Relación entre las variables del modelo de Taylor (naranja) y los factores de diseño del dispositivo de electrohilado (azul).	
Figura 3.5	Cambio del voltaje crítico como función de la distancia de separación para diferentes valores de la longitud del capilar L (cm). Tensión superficial de 7.61 dina/cm para la solución al 1% w/w de PEO301 y de 14.11 dina/cm para la solución al 4% w/w de PEO750, R=0.045 cm en ambos casos.	19
Figura 3.6	Voltaje crítico como función de la distancia de separación. Tensión superficial de 7.61 dina/cm para la solución al 1% w/w de PEO301 y de 14.11 dina/cm para la solución al 4% w/w de PEO750, R=0.045 cm en ambos casos.	20
Figura 3.7	Soporte del dispositivo de electrohilado. Piezas elaboradas en PVC: (A) pieza móvil que se usa para sostener el capilar, (B) guía para fijar la distancia de separación y con la que se mantiene alineado el capilar con el colector, (C) base sobre la cual se mantiene fijo el colector. Electrodo de aluminio: (D) colector y (E) disco para sostener el capilar.	21
Figura 3.8	Caja de madera y acrílico para aislar el dispositivo de electrohilado.	
Figura 3.9	Montaje del dispositivo de electrohilado. El soporte se introduce en la caja, los electrodos se conectan a la fuente de alto voltaje por medio de cables que salen por los orificios laterales. Se observa la disposición del soporte, la fuente de alto voltaje y la bomba de jeringas.	22

Figura 3.10	Programa Syringe Pump Pro (proporcionado por New Era Pump Systems Inc.). En esta ventana se fija el diámetro de la jeringa, la velocidad de bombeo y el volumen de líquido a suministrar. La comunicación de la bomba con la computadora se lleva a cabo con un protocolo RS232.	23
Figura 3.11	Electrohilado con una solución de PEO750 a una concentración de 4 % w/w en agua, se forman gotas en la región central del colector que no permiten obtener una malla uniforme.	24
Figura 3.12	Electrohilado con una solución de PEO750 a una concentración de 5 % w/w en agua, se observa como el goteo en la región central del colector no permite obtener una malla uniforme.	25
Figura 3.13	En el proceso de electrohilado con una solución de PEO750 a una concentración de 6 % w/w en agua, se observa cómo la formación de gotas en la región central del colector no permite obtener una malla uniforme. En la fotografía de la izquierda la distancia de separación es de 15 cm, mientras que en la de la derecha es de 19 cm.	26
Figura 3.14	Mallas electrohiladas con una solución de PEO750 a una concentración de 6 % w/w en etanol/agua. Izquierda, proporción de 50/50 de etanol/agua y 15 cm de separación; derecha, proporción 80/20 de etanol/agua y 24 cm de separación, se observa que no hay formación de gotas y que la malla es uniforme.	27
Figura 3.15	Distribución porcentual de los tamaños de partícula presentes en el polvo de cuarzo después de la molienda (Pulverisette 23, marca Fritsch).	29
Figura 3.16	Polvo de cuarzo después de 10 y 30 min de molienda (Pulverisette 23, marca Fritsch) izquierda y derecha respectivamente. Se observa la disminución en el tamaño de partícula.	
Figura 3.17	Mallas electrohiladas con una solución de PEO750 a una concentración del 6 % w/w en etanol/agua (80/20) y una dispersión de cuarzo al 20% w/w respecto al polímero. Izquierda, velocidad de bombeo de 1 ml/hr; derecha, velocidad de bombeo es de 0.5 ml/hr, se observa una mayor formación de cúmulos.	30
Figura 3.18	Imágenes SEM de una malla electrohilada utilizando una solución de PEO750 a una concentración del 6 % w/w en etanol/agua (80/20) y una dispersión de cuarzo (respecto al polímero) de 0, 20, 50 y 80 % w/w, (a), (b), (c) y (d), respectivamente.	32
Figura 3.19	Imágenes SEM utilizadas para determinar la distribución de diámetros de las mallas (a) sin cuarzo, (b) 20 % w/w, (c) 50 % w/w y (d) 80 % w/ de cuarzo respecto al polímero.	33
Figura 3.20	Método para medir la porosidad y el tamaño promedio de los poros de la mallas electrohiladas utilizando el programa ImageJ.	34
Figura 4.1	Esquema del ensamble de la celda piezoeléctrica: (a) la malla se coloca entre dos electrodos rectangulares, que a su vez se colocan entre dos capas protectoras plásticas; (b) la malla piezoeléctrica se encuentra en la región sombreada, para la conexión de la celda con otros componentes se extienden electrodos rectangulares.	35
Figura 4.2	Celda piezoeléctrica, malla de PEO750 al 6% w/w en etanol/agua (80/20) con partículas de cuarzo (20% w/w respecto al PEO750), electrodos de pintura de grafito y encapsulado de Mylar.	36
Figura 4.3	Celdas piezoeléctricas, malla de PEO750 al 6% w/w en etanol/agua (80/20) con partículas de cuarzo (50% w/w respecto al PEO750), electrodos de aluminio (izquierda 6x2 cm, derecha 3x2 cm) y encapsulado en Mylar.	
Figura 4.4	Proceso de manufactura de las celdas piezoeléctricas: (a, b) cortar y limpiar los electrodos; (c, d) manufactura de la malla de forma tal que permanezca entre los dos electrodos; (e, f) cortar el Mylar y rociarlo con el adhesivo; (g) encapsulado de la celda; (h) celda piezoeléctrica.	37
Figura 4.5	Celdas piezoeléctricas, malla de PEO750 al 6% w/w en etanol/agua (80/20) con partículas de cuarzo (50% w/w respecto al PEO750), electrodos de cobre (izquierda 6x2 cm, derecha 3x2 cm) y encapsulado de Mylar.	38
Figura 4.6	Arreglo experimental utilizado durante las pruebas preliminares. El generador de señales suministra una señal de referencia (10 Vpp, 10 Hz) al transductor piezoeléctrico (PZT de disco), mismo que se pone en contacto con la celda piezoeléctrica manufacturada. Las señales (referencia y celda) se registraron usando un osciloscopio.	39

Figura 4.7	Señal de ruido adquirida de la celda usando electrodos de pintura de grafito (cuarzo/PEO750, 20% w/w) en respuesta a la señal cuadrada proveniente del transductor piezoeléctrico.	
Figura 4.8	Señal adquirida de la celda usando electrodos de aluminio (cuarzo/PEO750, 50% w/w), a) 6x2 cm y b) 3x2 cm, en respuesta a la señal cuadrada proveniente del transductor piezoeléctrico.	40
Figura 4.9	Voltaje máximo como función del área de los electrodos. Cada punto es un promedio de tres celdas con las mismas dimensiones, tipo de electrodos y una concentración de 50% w/w de cuarzo respecto al polímero.	41
Figura 4.10	Voltaje máximo como función de la concentración de cuarzo en la malla. Cada punto es un promedio de tres celdas con electrodos de cobre con dimensiones de 3x2 y 6x2 cm.	42
Figura 4.11	Espesor de las mallas piezoeléctricas (80% w/w de cuarzo respecto al PEO750) como función del volumen suministrado durante su elaboración.	43
Figura 4.12	Equipo para pruebas de impacto. Izquierda, arreglo que sostiene el sensor (en conjunto tiene una masa de 1.2 kg), mismo que al soltarse se desliza por los rieles una distancia de 5 cm hasta la celda piezoeléctrica. Derecha, arreglo experimental, el sensor de fuerza se conecta a un acondicionador de señal, el osciloscopio registra tanto la señal proveniente del sensor como la proveniente de la celda conectada directamente a éste.	44
Figura 4.13	Ejemplo de dos señales adquiridas en pruebas de impacto sobre una celda con electrodos de cobre de 3x2 cm, proporción cuarzo/PEO750 80% w/w, volumen suministrado 0.25 ml, a) sensor de fuerza; b) respuesta piezoeléctrica.	46
Figura 4.14	Voltaje máximo promedio (normalizado respecto a la presión aplicada) como función del volumen suministrado. Para cada punto se promedió sobre 5 celdas con electrodos de cobre (3x2 cm) y mismo volumen suministrado.	49
Figura 4.15	Coeficiente de correlación promedio como función del volumen suministrado. Cada punto es un promedio de 5 celdas con electrodos de cobre (3x2 cm) y mismo volumen suministrado.	
Figura 4.16	Constante dieléctrica del material compuesto (PEO y cuarzo) como función de la concentración de cuarzo respecto al polímero (% w/w).	50
Figura 4.17	Constante dieléctrica relativa promedio como función del volumen suministrado durante de la manufactura de las mallas. Para una solución de PEO750 con concentración del 6 % w/w en etanol/agua (80/20) y una proporción de 80% w/w de cuarzo respecto al polímero.	51
Figura 4.18	Constante dieléctrica como función de la porosidad para diferentes proporciones de cuarzo en las mallas electrohiladas.	52
Figura Ap.A.1	Ejemplos de celdas unitarias, se muestran los vectores que forman el sistema de coordenadas del vector y los ángulos que forman entre ellos.	55
Figura Ap.B.1	Equivalente de Thevenin para un circuito arbitrario. Se tiene una fuente de voltaje V , una resistencia equivalente o interna R_0 y una resistencia variable de carga RL .	57
Figura An.3.1	Señal adquirida de la celda usando electrodos de cobre (cuarzo/PEO750, 50% w/w), a) 6x2 cm y b) 3x2 cm, en respuesta a la señal cuadrada proveniente del transductor piezoeléctrico.	70
Figura An.3.2	Señal adquirida de la celda con electrodos de cobre (cuarzo/PEO750, 80% w/w), a) 6x2 cm y b) 3x2 cm, en respuesta a la señal cuadrada proveniente del transductor piezoeléctrico.	71
Figura An.4.1	Ejemplo de dos señales adquiridas en pruebas de impacto sobre una celda con electrodos de cobre de 3x2 cm, proporción cuarzo/PEO750 80% w/w, volumen suministrado 0.5 ml, a) sensor de fuerza; b) respuesta piezoeléctrica.	74
Figura An.4.2	Ejemplo de dos señales adquiridas en pruebas de impacto sobre una celda con electrodos de cobre de 3x2 cm, proporción cuarzo/PEO750 80% w/w, volumen suministrado 1 ml, a) sensor de fuerza; b) respuesta piezoeléctrica.	75

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Materiales piezoeléctricos usuales [3, 4, 7, 8].	1
Tabla 1.2	Parámetros que afectan el diámetro y la forma de las fibras electrohiladas [20, 21, 25].	2
Tabla 1.3	Trabajos publicados en el tema de electrohilado de fibras con PEO. Se enlistan los parámetros del experimento y los principales resultados.	3
Tabla 1.4	Trabajos publicados en el tema de fibras piezoeléctricas electrohiladas. Se enlistan los parámetros del experimento y los resultados alcanzados.	4
Tabla 1.5	Temas abordados en este capítulo, descripción breve y referencias correspondientes.	5
Tabla 2.1	Forma de la matriz dieléctrica para dos tipos de cristales [8].	14
Tabla 2.2	Coefficientes piezoeléctricos para distintos materiales [8, 32, 33].	
Tabla 3.1	Parámetros de electrohilado, realizados con la solución de PEO301 a una concentración de 1 % w/w en agua.	24
Tabla 3.2	Parámetros de electrohilado, realizados con la solución de PEO750 a una concentración de 5 % w/w en agua.	25
Tabla 3.3	Parámetros de electrohilado, realizados con la solución de PEO750 a una concentración de 6 % w/w en agua.	
Tabla 3.4	Parámetros de electrohilado, realizados con la solución de PEO750 a una concentración de 6 % w/w en etanol/agua.	27
Tabla 3.5	Distribución porcentual acumulada de los diámetros de las partículas presentes en el polvo de cuarzo (malla 325).	28
Tabla 3.6	Distribución porcentual acumulada de los diámetros de las partículas presentes en el polvo de cuarzo después de la molienda (Pulverisette 23, marca Fritsch).	
Tabla 3.7	Parámetros de electrohilado, realizados con la solución de PEO750 a una concentración de 6 % w/w en etanol/agua (80/20) y una dispersión de cuarzo al 20% w/w respecto al polímero.	30
Tabla 3.8	Diámetro promedio de las fibras electrohiladas al variar la concentración de cuarzo presente en la malla.	34
Tabla 3.9	Tamaño promedio del poro y área porosa de las mallas electrohiladas al variar la concentración de cuarzo presente en la misma.	
Tabla 4.1	Espesor de las mallas piezoeléctricas (80% w/w de cuarzo respecto al PEO750) en función de los volúmenes suministrados.	43
Tabla 4.2	Pruebas de impacto sobre las celdas con 0.25 ml de volumen suministrado, se enlista el área de contacto, la fuerza máxima aplicada y la presión aplicada ($P = F/A$) en cada caso.	45
Tabla 4.3	Pruebas de impacto sobre las celdas con 0.5 ml de volumen suministrado, se enlista el área de contacto, la fuerza máxima aplicada y la presión aplicada ($P = F/A$) en cada caso.	
Tabla 4.4	Pruebas de impacto sobre las celdas con 1 ml de volumen suministrado, se enlista el área de contacto, la fuerza máxima aplicada y la presión aplicada ($P = F/A$) en cada caso.	
Tabla 4.5	Capacitancias medidas de las celdas piezoeléctricas (C_m), para la quinta celda con volumen suministrado de 0.25 ml no hubo lectura en el medidor. Las capacitancias al vacío (C_0) se calculan usando la ecuación (9).	47
Tabla 4.6	Constante dieléctrica de las celdas manufacturadas, calculada usando la ecuación (8).	
Tabla Ap.A.1	Sistemas y clases cristalinas [8, 52, 53].	56
Tabla Ap.A.2	Propiedades del cuarzo α [8, 51].	

RESUMEN

El término “cosecha de energía” se utiliza para denotar al proceso que se encarga de captar la energía residual producida por fuentes externas (vibraciones de maquinaria en funcionamiento, movimiento de personas o automóviles, irradiación del calor del cuerpo humano, cambios de fase, etcétera), almacenarla y usarla en micro y nano dispositivos electrónicos (electrónica portátil, sensores inalámbricos, entre otros).

Bajo esta premisa, el objetivo de este trabajo es diseñar un material con características especiales de transformación de energía (mecánica-eléctrica) y usarlo para desarrollar una celda que sirva como base en el desarrollo de un dispositivo electrónico para cosechar energía mecánica.

Se elige diseñar una malla piezoeléctrica con la técnica de electrohilado, con la cual se producen fibras en escala micro y nanométrica que se van depositando para formar mallas con características de alta superficie por unidad de volumen. Después de un amplio análisis de la información en este tema, se decide elaborar mallas de óxido de polietileno (PEO) con partículas de cuarzo. El primero de esos materiales se escoge debido a su conductividad eléctrica y el segundo a que tiene propiedades piezoeléctricas en forma natural.

Inicialmente, se implementa el dispositivo de electrohilado y se establecen los parámetros de operación (considerando el peso molecular del polímero, la concentración de partículas, el voltaje aplicado, la velocidad de alimentación de la solución de hilado y la distancia de separación entre electrodos), los parámetros ambientales (temperatura y porcentaje de humedad) y las propiedades de la solución (concentración de partículas y tensión superficial). Se miden las propiedades geométricas de las fibras mediante microscopía electrónica de barrido. Así, se determina que la solución de PEO al 6% w/w en etanol/agua (80/20) y proporciones de 20, 50 y 80% w/w de cuarzo, respecto al polímero, produce mallas macroscópicamente uniformes.

Enseguida se diseña y se conforma la celda piezoeléctrica mediante un arreglo por capas. Se establece la metodología de manufactura de las celdas en la que se incluyen dos electrodos de cobre rectangulares de 3x2 cm, entre los cuales se compacta la malla piezoeléctrica con una proporción de 80% w/w de cuarzo respecto al polímero, y dos capas externas de tereftalato de polietileno (Mylar) para proteger las celdas de la humedad y las partículas contaminantes.

Posteriormente, se manufacturan celdas de diferentes espesores al cambiar el volumen suministrado durante su elaboración (0.25, 0.5 y 1 ml, 5 celdas distintas en cada caso) y se caracterizan mediante pruebas de impacto, recopilando la fuerza del impacto y la respuesta piezoeléctrica de cada celda. Los voltajes piezoeléctricos generados de este modo tienen un valor promedio ~350 mV. Además, se mide la constante dieléctrica de las celdas manufacturadas, la cual incrementa su magnitud al aumentar el espesor de la celda. También, se define la relación área/volumen (A/v) para asociar las dimensiones de las mismas con sus propiedades piezoeléctricas, se observa que las celdas piezoeléctricas con menores relaciones A/v son las que generan mayores voltajes.

Esta investigación es un primer avance en el desarrollo de un dispositivo para cosecha de energía mecánica. Para determinar la viabilidad de utilizarlas con este fin se requiere medir la corriente generada y encontrar curvas características, además de optimizar el diseño de las celdas.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

Los métodos usuales de producción de energía involucran la construcción de plantas termoeléctricas, hidroeléctricas, eólicas, entre otras. Sin embargo, también es viable captar pequeñas cantidades de energía de los alrededores, acumularla y almacenarla para su posterior uso, lo que se conoce como “cosechar energía” [1, 2].

En la literatura se proponen distintos métodos para cosechar energía que utilizan sistemas embebidos de distintos materiales ya sean generadores piezoeléctricos [3, 4] o termoeléctricos [4, 5], transductores electromecánicos [3], materiales electrostrictivos [6], generadores electromagnéticos o electrostáticos [3], celdas fotovoltaicas [5], tuberías y partículas conductoras [4] y materiales que cambian de fase, nanomateriales [4], entre otros. Los generadores piezoeléctricos destacan debido a que convierten energía mecánica en energía eléctrica directamente [1].

Existe una gran variedad de materiales piezoeléctricos tanto de origen natural como artificial con potencial de ser usados en la fabricación de los dispositivos, algunos ejemplos se enlistan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Materiales piezoeléctricos usuales [3, 4, 7, 8].

Naturales	Artificiales
Cuarzo (SiO ₂)	Titanato de bario (BaTiO ₃)
Sal de Rochelle (NaKC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O)	Titanato de plomo (PbTiO ₃)
Fosfato de aluminio (AlPO ₄) ó berlinita	Titanato de plomo circonio (Pb[Zr _x Ti _{1-x}]O ₃ , 0≤x≤1) ó PZT
Azúcar de caña (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁)	Fluoruro de polivinilo (-(C ₂ H ₂ F ₂) _n -) ó PVDF
	Niobato de litio (LiNbO ₃)

Los materiales piezoeléctricos poseen grandes ventajas como generadores de energía [3, 7]: no requieren una fuente externa de voltaje para su funcionamiento, son compactos, versátiles y generan mayores voltajes en comparación con otro tipo de transductores. Sin embargo, cabe destacar que la energía cosechada por éstos es discontinua pues se obtiene de las vibraciones mecánicas, por ejemplo por el paso de los autos o de personas en un lugar concurrido. Por lo anterior es necesario contar con un dispositivo de almacenamiento de energía en el aparato en cuestión. Con este fin, se han probado prototipos de circuitos de caracterización [9 - 11] y para encontrar los puntos óptimos de operación con el propósito de cargar capacitores y baterías [12 - 15].

Por otro lado, los piezoeléctricos tienen la desventaja de ser propensos a quebrarse bajo ciertas condiciones de carga [1, 3], lo cual ha llevado a la investigación de diversas técnicas para la manufactura de materiales flexibles. Entre dichas técnicas se encuentran la manufactura de mallas que se elaboran por distintos métodos, como son:

- Fusión por soplado. Partiendo de un polímero fundido se generan jets y se estiran por medio de un flujo de gas a alta velocidad [16, 17].
- Síntesis por plantilla. Se hace pasar el material a través de una plantilla con poros nanométricos, generando fibras largas con geometría cilíndrica o tubular. Existen diversos métodos (adaptados para su uso con las plantillas) de síntesis del material como deposición electrolítica de metales, síntesis electroquímica, deposición química de vapor, sol-gel o polimerización *in situ* [18, 19].
- Electrohilado. Consiste en aplicar una diferencia de potencial del orden de kV entre un capilar (aguja de jeringa) y un colector (generalmente una placa metálica) para generar jets de un polímero en solución [20].

Esta última técnica se ha popularizado debido a la variedad de materiales que utiliza y a que las fibras generadas tienen aplicaciones en biomedicina, textiles, óptica, electrónica, entre otras [21, 22]. La configuración de los dispositivos de electrohilado es sencilla y como resultado se obtienen fibras de diámetros en el orden de los micro-nanómetros [20]. En la Figura 1.1 se muestran los componentes de un dispositivo de electrohilado.

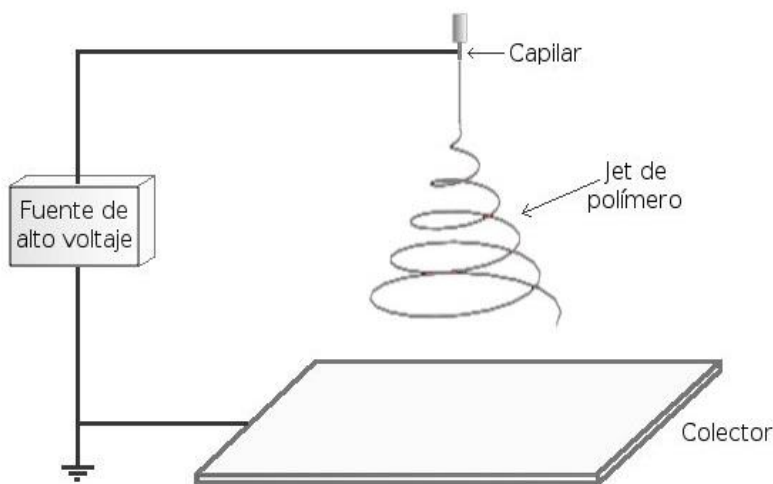


Figura 1.1. Configuración de un dispositivo de electrohilado vertical.

En la técnica de electrohilado, las características de las fibras varían de acuerdo a los parámetros que se enlistan en la Tabla 1.2. Dichos parámetros se clasifican en tres tipos: propiedades de la solución, condiciones de proceso y condiciones ambientales [20 - 23]. Cambiando uno o varios parámetros se controla su diámetro [20, 22, 24 - 26], morfología [24, 26, 27], alineación, estructura, propiedades mecánicas y eléctricas [22].

Tabla 1.2. Parámetros que afectan el diámetro y la forma de las fibras electrohiladas [20, 21, 25].

Propiedades de la solución	Condiciones de proceso	Condiciones ambientales
Polímero y solvente utilizado	Distancia de separación (se refiere a la distancia entre el capilar y el receptor)	Temperatura
Viscosidad y tensión superficial	Potencial eléctrico aplicado	Humedad
Conductividad eléctrica	Presión en el capilar	Velocidad del aire

La variedad de polímeros que se utilizan en el proceso de electrohilado es amplia, sin embargo, el óxido de polietileno (PEO, por sus siglas en inglés) es un polímero utilizado comúnmente para la manufactura de fibras conductoras para micro y optoelectrónica [21, 28] debido a su alta conductividad eléctrica ($\sim 10^{-8}$ S/cm) en comparación con otros polímeros ($\sim 10^{-12}$ – 10^{-15} S/cm) [29]. Su versatilidad permite la combinación con polímeros y solventes (agua y distintos alcoholes) y como portador de otras sustancias [21, 28].

Las propiedades de las fibras elaboradas con PEO han sido estudiadas en diversos trabajos (ver Tabla 1.3). De acuerdo con [20, 24, 25, 30], utilizar PEO en solución con agua y/o etanol genera fibras sin gránulos, con diámetros entre los 100 y 500 nm, trabajando a concentraciones de 4%, voltajes entre aguja y colector de aproximadamente 10kV y distancias de separación alrededor de los 15 cm.

Tabla 1.3. Trabajos publicados en el tema de electrohilado de fibras con PEO. Se enlistan los parámetros del experimento y los principales resultados.

Polímero y soluciones	Dispositivo	Resultados	Ref.
PEO PM = 1.45×10^6 g/mol Solvente: Agua.	Dispositivo horizontal. Tubo capilar: ϕ_i 1.5 mm, base móvil. Colectores de distintas formas, base fija. Voltaje aplicado = 0 - 12 kV.	Soluciones de viscosidad entre 800 y 4000 cP. Formación de fibras, a 4% w/w de concentración de la solución. A mayor concentración, mayor voltaje. A concentración fija, el diámetro de la fibra disminuye al aumentar la distancia de separación.	[20]
PEO PM = 9×10^5 g/mol Solvente: Agua.	Dispositivo horizontal. Aguja: ϕ_i = 0.6 mm. Velocidad de bombeo = 1 ml/h. Colector rectangular de Al. Separación = 15cm. Voltaje aplicado = 15kV.	Concentración de la solución a 4% w/w (viscosidad 1928 ± 39 cP) produce fibras sin gránulos de diámetros entre 100 y 275 nm.	[24]
PEO PM = 5×10^5 g/mol Solvente: Agua, etanol y mezclas de agua/etanol. T = 30°C HR = 48-70%	Dispositivo vertical. Aguja: ϕ_i = 0.55 mm, ϕ_e = 0.6 mm. Velocidad de bombeo = 0.2ml/h. Colector plano = 20x12cm. Separación = 15 - 30cm. Voltaje aplicado = 10 - 15kV (positivos y negativos).	HR = 70% y concentración de 4% w/w se logra formación de fibras usando agua/etanol como solvente. A separación y concentración fijas: voltajes positivos producen fibras con ϕ = 300 - 400 nm, voltajes negativos ϕ = 400 - 500 nm. HR = 48%, voltaje aplicado = 10 kV y concentración a 6%w/w: Formación de fibras ocurre para distancias de separación entre 20 y 30cm.	[25]
PEO PM = 9×10^5 g/mol Solvente: Agua, agua/NaCl y agua/etanol.	Dispositivo vertical. Orificio: ϕ = 0.3 mm. Colector de papel aluminio. Separación = 21.5cm. Campo eléctrico aplicado = 0.7 kV/cm (soluciones en agua y agua/NaCl), 0.5 kV/cm (soluciones en agua/etanol).	El número de gránulos en las fibras disminuye al aumentar la viscosidad (de 13 a 1835 cP), al agregar NaCl a la solución (de 0.0015 a 1.5 g) y al aumentar la cantidad de etanol en la solución (de 0 hasta 40 g), esto último también aumenta el diámetro de la fibra.	[30]

PM: peso molecular.
HR: humedad relativa.
T: temperatura.

ϕ : diámetro.
 ϕ_i : diámetro interno.
 ϕ_e : diámetro externo.

Respecto a los materiales piezoeléctricos empleados para la manufactura de mallas, la Tabla 1.4 enlista algunos experimentos realizados que utilizan PZT [31, 32]. El uso de PVDF como material piezoeléctrico y como polímero de electrohilado también ha sido propuesto, además de agregar partículas nanométricas de un material piezoeléctrico como el BaTiO₃ [33].

Tabla 1.4. Trabajos publicados en el tema de fibras piezoeléctricas electrohiladas. Se enlistan los parámetros del experimento y los resultados alcanzados.

Material de electrohilado	Dispositivo	Resultados	Ref.
Acetato de polivinilio (PVAc) en solución al 18% w/w en agua/metanol (80/20). PZT en proporción de 0.8:1 respecto a la solución de PVAc.	Dispositivo inclinado a 25°. Colector de aluminio. Separación = 17 cm. Voltaje aplicado = 17 kV.	Fibras con geometría cilíndrica, $\varnothing = 300 - 400$ nm. Al calcinar las fibras (550 °C) se forman cristales piezoeléctricos. Al calcinar a 650 y 700°C la formación de cristales piezoeléctricos es casi completa. Fibras de $\varnothing = 200 - 300$ nm.	[31]
Polivinil pirrolidona (PVP), concentración de 0.03 g/ml en metanol/ácido acético. PZT, concentración molar de 0.3 M respecto a la solución de PVP.	Dispositivo horizontal. Aguja, $\varnothing_i = 200$ μ m. Velocidad de bombeo = 0.5 ml/h. Placa de acero inoxidable con distintos sustratos como colector. Separación = 10 cm.	Fibras con geometría cilíndrica, con diámetros desde decenas hasta centenas de nm. Al hornear las fibras el diámetro se reduce, se extrae el PVP y se forman cristales piezoeléctricos. Coeficiente piezoeléctrico de ~ 83.4 pm/V, mayor que el películas de PZT (< 55 pm/V).	[32]
PVDF y PVDF trifluoretileno (PVDF-TrFE, 70/30) en solución con dimetilformamida y metiletilcetona. Partículas de BaTiO ₃ , de 10, 100 y 500 nm. Solución: concentración de 15% w/w de polímero más cerámico. Concentración relativa de cerámico respecto al polímero: 0 - 20% w/w.	Aguja, $\varnothing = 0.5 - 1.7$ mm. Velocidad de bombeo = 0.5 - 8 ml/h. Placa o tambor rotatorio como colector. Separación = 10 - 30 cm. Voltaje aplicado = 20 - 35 kV.	Incremento en el diámetro de las fibras con el incremento en el diámetro de la aguja y la velocidad de bombeo. Las partículas de BaTiO ₃ no afectan el diámetro promedio de las fibras, que oscila entre 377 y 543 nm. Sometiendo las muestras a oscilaciones de 1 - 1000 Hz, se genera una diferencia de potencial de ~ 100 mV con las fibras con partículas de BaTiO ₃ (10 nm). Potencia máxima de salida, ~ 0.02 μ W, se obtuvo con las fibras de PVDF. Golpeando la muestra con un dedo se logra un voltaje y una potencia máxima de 5.02 V y 25 μ W, respectivamente.	[33]

$\varnothing$: diámetro.

$\varnothing_i$: diámetro interno.

Con base en la revisión bibliográfica realizada, se concluye que el electrohilado es una técnica cuya versatilidad, en cuanto a los parámetros del dispositivo y a las soluciones de polímeros utilizadas, permite la generación de fibras de radios nanométricos con propiedades piezoeléctricas. En el presente trabajo de tesis, se parte de los parámetros y los resultados mencionados anteriormente (Tabla 1.3 y 1.4) para emplear partículas de cuarzo (piezoeléctrico natural) y PEO como matriz de las mismas con el fin de generar mallas piezoeléctricas para la cosecha de energía.

Finalmente, en la Tabla 1.5 se presentan, a manera de recopilación, los temas discutidos en este capítulo, una breve descripción de los mismos y sus referencias respectivas.

Tabla 1.5. Temas abordados en este capítulo, descripción breve y referencias correspondientes.

Cosecha de energía	Revisiones	Compendio de información sobre cosecha de energía en distintas áreas.	[1 - 5, 7]
	Generadores piezoeléctricos	Uso de materiales piezoeléctricos para la generación de energía.	[1 -, 3, 9 - 11, 33]
	Circuitos para carga de baterías	Desarrollo de circuitos para optimizar la carga de baterías usando generadores piezoeléctricos.	[12 - 15]
Manufactura de nanofibras		Distintos métodos para la manufactura de nano y microfibras.	[16 - 20]
Electrohilado	Fundamentos	Proceso de electrohilado, principios de funcionamiento.	[20, 34]
		Parámetros de control en el proceso.	[21, 22, 24]
		Polímeros utilizados y sus diversas aplicaciones	[22, 27]
	Diámetro	Variación de parámetros para controlar el diámetro de las fibras.	[20 - 22, 24, 25, 30]
	Morfología	Variación de parámetros para controlar la morfología de las fibras.	[22, 26, 27, 31]
	Alineación	Variación de parámetros para controlar la alineación de las fibras depositadas.	[21, 22, 24]
	Fibras piezoeléctricas	Uso de PZT para generar mallas piezoeléctricas.	[22, 32, 33]
		Uso de PVDF y agregados de titanato de bario para generar mallas piezoeléctricas.	[33]

1.2. JUSTIFICACIÓN

La cosecha de energía es actualmente uno de los retos tecnológicos que guiarán la próxima década, por lo que se estudian, diseñan y desarrollan dispositivos recolectores de energía residual, como el calor o vibraciones para convertirla en energía eléctrica.

En particular, los generadores piezoeléctricos se utilizan para la cosecha de energía proveniente de vibraciones de maquinaria en funcionamiento o ambientales. La manufactura de mallas piezoeléctricas se presenta como una alternativa para producir dispositivos flexibles y ligeros capaces de generar y almacenar energía. La técnica de electrohilado permite el uso de distintos materiales para la fabricación de mallas piezoeléctricas, en particular con materiales cerámicos como los PZT. Sin embargo, dichos materiales requieren un tratamiento posterior al electrohilado para presentar propiedades piezoeléctricas.

En este proyecto, para la manufactura de las mallas se utilizará la técnica de electrohilado utilizando óxido de polietileno (PEO) como matriz de partículas de cuarzo, ya que este último es un material piezoeléctrico abundante y natural, por lo que no es necesario un proceso de calcinación o polarización como es el caso de otros materiales.

1.3. OBJETIVO

Desarrollar mallas piezoeléctricas electrohiladas usando partículas de cuarzo dispersas en fibras de óxido de polietileno (PEO) para la manufactura de celdas piezoeléctricas y evaluar su viabilidad en la cosecha de energía mecánica.

1.3.1. OBJETIVOS PARTICULARES

1. Diseño, manufactura, montaje y calibración de un dispositivo para electrohilado con base en modelos electrostáticos.
2. Desarrollar mallas macroscópicamente homogéneas variando la concentración tanto de polímero como de los agregados de cuarzo.
3. Diseñar y caracterizar celdas piezoeléctricas utilizando las mallas electrohiladas.
4. Caracterizar las celdas piezoeléctricas.
5. Determinar la viabilidad de utilizar las mallas como generadores eléctricos para la cosecha de energía mecánica.
6. Probar un circuito utilizando las celdas piezoeléctricas.

1.4. METODOLOGÍA

1. Realizar una revisión del material publicado sobre la técnica y los sistemas de electrohilado, buscando en artículos de revistas indizadas.
2. Con base en la revisión, plantear el marco teórico. Estudiar la teoría sobre la técnica de electrohilado, su modelo teórico, sus parámetros y cómo afectan a las propiedades de las fibras. Revisión de las ecuaciones que rigen el efecto piezoeléctrico y cómo se relacionan con la cosecha de energía.
3. Utilizando el modelo teórico, diseñar, montar y calibrar un equipo que permita realizar el proceso de electrohilado en el laboratorio. Con base en la revisión del material publicado elegir el polímero de trabajo.
4. Elaborar mallas con distintas concentraciones de polímero y cuarzo, con la finalidad de conocer la estabilidad del material compuesto.
5. Establecer un proceso de manufactura de celdas piezoeléctricas a partir de las mallas electrohiladas. Considerando el material de los electrodos y la protección de la malla; además del modo de operación de la celda, seleccionado con base en las propiedades piezoeléctricas del cuarzo.
6. Caracterizar las celdas manufacturadas usando pruebas de impacto y calculando su constante dieléctrica.
7. Aplicar la regla de las mezclas para relacionar los parámetros de manufactura con las propiedades y características de las mallas.
8. Determinar si es viable la cosecha de energía con los dispositivos manufacturados y probar un circuito eléctrico.

La metodología para el desarrollo de las mallas y dispositivos piezoeléctricos se resume en el diagrama de la Figura 1.2.

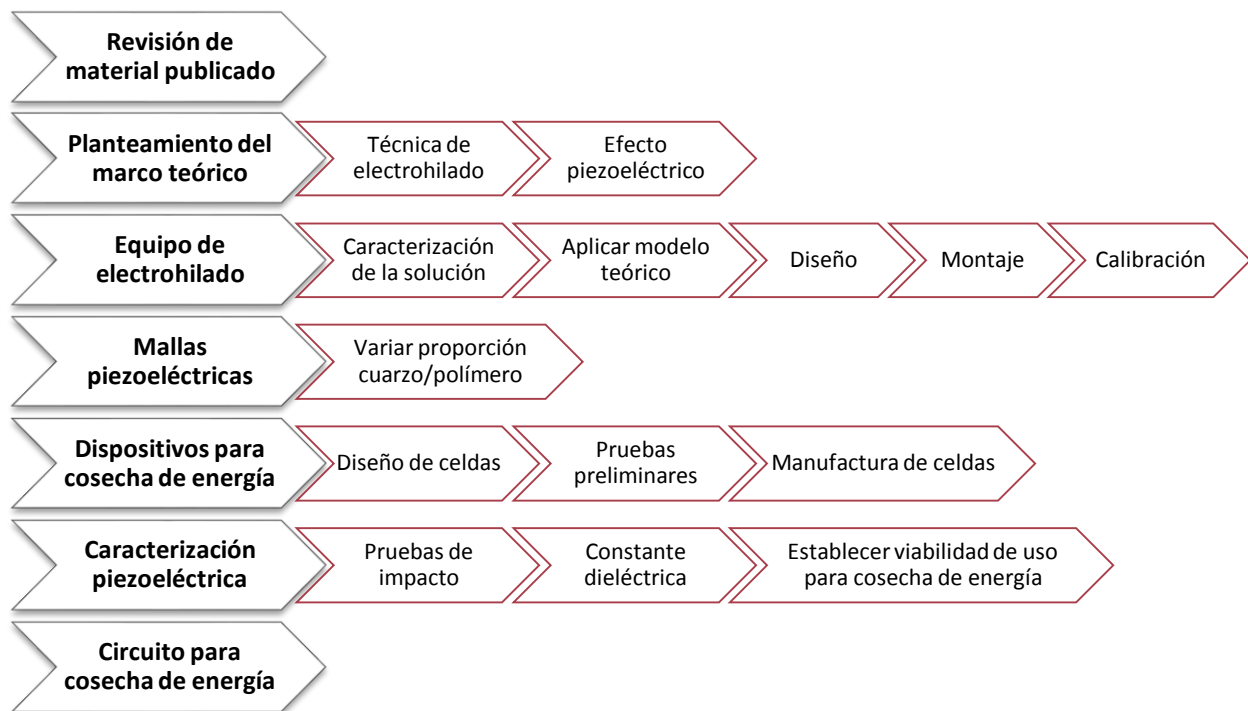


Figura 1.2. Metodología para el desarrollo de las mallas y dispositivos piezoeléctricos.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se hace una revisión de la teoría referente a los fenómenos involucrados en el proceso de electrohilado de mallas nano/micrométricas y de las ecuaciones que modelan el efecto piezoeléctrico.

2.1. EL PROCESO DE ELECTROHILADO

En el proceso de electrohilado se forman fibras poliméricas con diámetros en un intervalo que abarca desde los nano a los micrómetros al aplicar alto voltaje entre la salida de un tubo capilar y un colector, ambos metálicos. En el proceso se usa un polímero en solución líquida, la cual se suministra mediante una jeringa cuya aguja (tubo capilar) se alinea con el colector (ver Figura 1.1).

La metodología del proceso de electrohilado se explica brevemente como sigue:

- A la salida del capilar se induce por presión una gota de solución, la cual queda fija por tensión superficial.
- Al aplicar una diferencia de potencial ($\sim$ kV), la gota se carga electrostáticamente y se deforma debido a la repulsión entre cargas.
- Se aumenta el voltaje hasta superar la tensión superficial, y se forma lo que se conoce como el “cono de Taylor”, del cual sale un jet de solución que se dirige al colector. Durante su viaje, el solvente de la solución se evapora y el hilo polimerizado incide formando una malla de un solo hilo [20, 35 - 37].

2.1.1. MODELO DE TAYLOR

Para el estudio del proceso de electrohilado, Geoffrey Taylor utiliza un dispositivo de dos placas paralelas como el esquematizado en la Figura 2.1 [35]. Ambas placas se encuentran separadas una distancia H y se mantiene una diferencia de potencial V entre ellas. A través de una de las placas se coloca un tubo metálico de radio R que sobresale una distancia L , el líquido se suministra a presión utilizando una jeringa. La fuerza que se ejerce sobre el tubo debido a la presencia de la placa opuesta está dada por:

$$P = \frac{V^2 L^2}{4H^2} \frac{1}{\ln\left(\frac{2L}{R}\right) - \frac{3}{2}} \quad (1)$$

La gota que sobresale del tubo se considera plana, así:

$$2\pi R\gamma \cos \phi + W = P + \pi R^2 p \quad (2)$$

Donde γ es la tensión superficial, ϕ es el ángulo que forma la gota respecto al eje del tubo, W es el peso de la gota y p es la presión ejercida sobre el líquido. Ahora bien, conforme se va incrementando el voltaje entre las placas la forma de la gota comienza a variar. Taylor encontró que aproximando el ángulo ϕ a un valor de 49.3° , despreciando el peso de la gota y asumiendo que la presión sobre el líquido es cero, el voltaje mínimo o voltaje crítico V_c (en kV) entre las placas para que se genere un jet se calcula como:

$$V_c^2 = \frac{4H^2}{L^2} \left[\ln\left(\frac{2L}{R}\right) - \frac{3}{2} \right] (1.30\pi R\gamma)(0.09) \quad (3)$$

Donde H , L y R están dados en centímetros y γ en dinas/cm, el factor 0.09 se agrega para que el voltaje crítico se obtenga en kV.

En la Figura 2.2 se muestran imágenes de algunos de los jets generados en el experimento de Taylor. A pesar de que el cono no se forma en todos los fluidos analizados y que en algunos casos la presión sobre el líquido es diferente de cero, el valor de V_c calculado difiere del observado experimentalmente en menos de ± 0.5 kV en la mayoría de los casos.

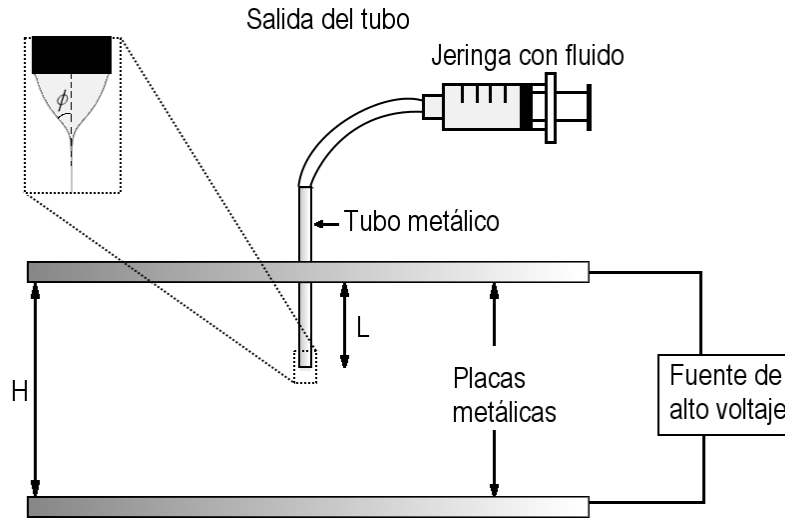


Figura 2.1. Esquema del dispositivo experimental utilizado por Taylor en [35] para la formación de jets líquidos. El detalle superior izquierdo indica el ángulo que forma la gota respecto al eje del tubo.

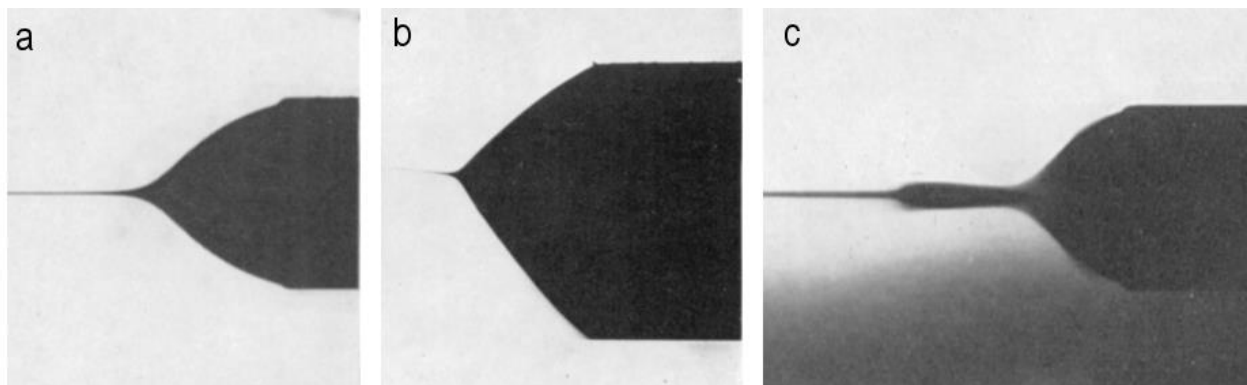


Figura 2.2. Deformación de la gota y formación del jet para a) glicerina, b) 95% glicerina/5% agua y c) agua destilada [35].

2.1.2. INESTABILIDADES ELECTROSTÁTICAS

Se ha observado que el jet en la punta del cono de Taylor sigue un camino recto, paralelo al eje de alineación por unos cuantos centímetros (la longitud del segmento recto aumenta con el voltaje aplicado [36, 38]), después aparecen inestabilidades electrostáticas que provocan un movimiento aleatorio que continúa hasta que el material se deposita en el colector [36 - 39]. Se reconocen tres tipos de inestabilidades: *curvatura*, *ramificación* y *capilar* [36].

Principalmente, las *inestabilidades de curvatura* se producen a causa de la interacción entre cargas eléctricas en el polímero [36, 38]. En [38], Reneker *et al.* la modelan del siguiente modo: se tienen tres cargas electrostáticas A, B y C inicialmente alineadas como se muestra en la Figura 2.3. Ya que las cargas tienen el mismo signo existe una repulsión coulombiana entre ellas, por lo que este sistema es inestable de acuerdo con el teorema de Earnshaw [38]; si una perturbación actúa sobre la carga en B y la mueve una distancia d hasta el punto B', entonces una fuerza neta F actúa sobre la carga B en dirección perpendicular al eje del jet. Debido a que las cargas A, B y C se encuentran ligadas al jet polimérico, las perturbaciones son contrarrestadas por las fuerzas f_l asociadas al mismo, como la tensión superficial. Sin embargo, la perturbación ocasionada por la fuerza F continúa creciendo hasta superar los esfuerzos y fuerzas longitudinales en el jet, f_l , y la inestabilidad de curvatura se presenta.

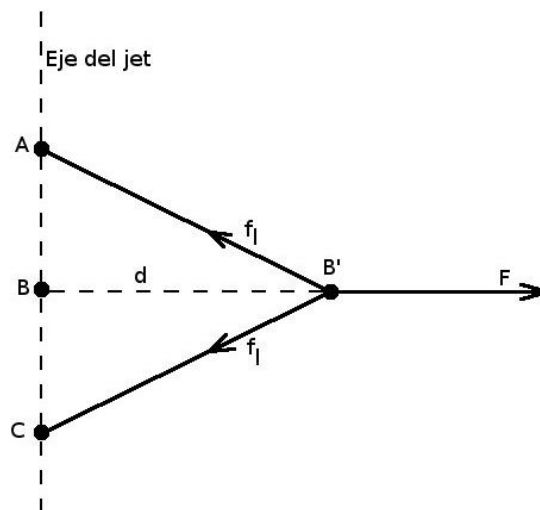


Figura 2.3. Interacción entre tres cargas electrostáticas en un jet de líquido electrohilado.

El análisis anterior se extiende a tres dimensiones dando como resultado que la inestabilidad de curvatura forma espirales con una envolvente cónica [38], además se observan inestabilidades de orden superior, en las que el jet forma espirales en sí mismo como se muestra en la Figura 2.4, lo que ocurre debido a la repulsión entre cargas en el polímero y a la presencia del campo eléctrico aplicado entre el capilar y el colector [36].

Cabe destacar que las inestabilidades de curvatura estiran el jet e incrementan el camino recorrido del mismo al colector por lo que el diámetro de las fibras se reduce [36 - 38]. Sin embargo, debido al comportamiento y variabilidad de estas inestabilidades el intervalo de diámetros de las fibras producidas por electrohilado suele ser amplio [36].

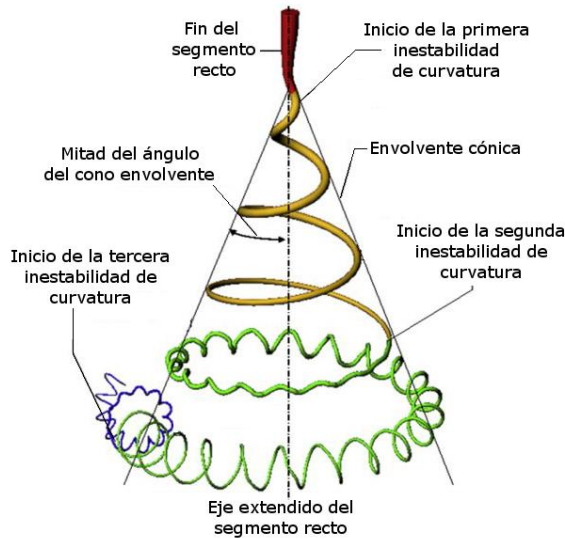


Figura 2.4. Izquierda, diagrama que ilustra las inestabilidades de curvatura que aparecen en un jet de líquido electrohilado. Derecha, fotografía de las inestabilidades de curvatura observadas en el jet de PEO durante el electrohilado [36].

Por otro lado, la generación de jets secundarios o *ramificación* durante el proceso de electrohilado se debe a un exceso en la densidad de carga en la superficie del jet cilíndrico [36, 40]. Este exceso de carga genera ondulaciones, las cuales crecen hasta volverse inestables provocando ramificación. En [40], Yarin *et al.* desarrollan un modelo matemático en donde se establece que el número de ramificaciones aumenta con el voltaje aplicado y la distancia entre las ramas disminuye al aumentar el diámetro del jet inicial. Dicha tendencia coincide con lo observado experimentalmente, sin embargo, no hay una coincidencia concluyente con los valores predichos por su modelo. La Figura 2.5 muestra las oscilaciones que generan la inestabilidad de ramificación y una imagen de las inestabilidades observadas experimentalmente en [40].

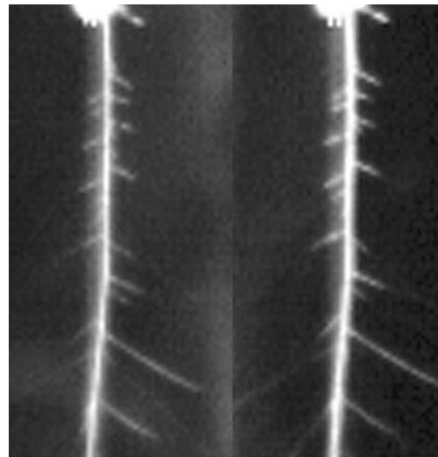
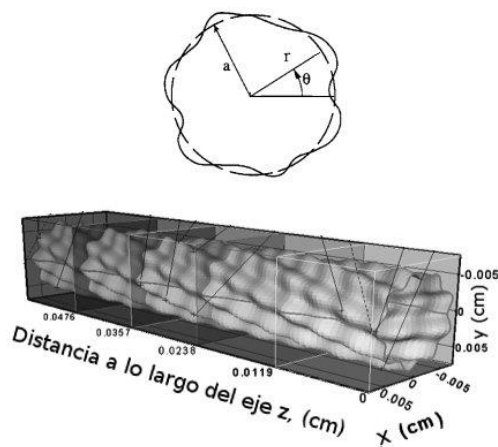


Figura 2.5. Izquierda, arriba sección transversal del jet cilíndrico y con oscilaciones axiales; abajo, vista en perspectiva de las oscilaciones en la superficie del jet. Derecha, ramificaciones del segmento recto de un jet de policaprolactona (PCL) en solución con acetona a una concentración del 15% w/w [40].

Ahora bien, la repulsión entre cargas tiende a estirar el jet con lo que se incrementa su superficie, mientras que la tensión superficial tiende a reducirla [37]. Esto se debe a que la energía superficial de un volumen de fluido en forma cilíndrica es mayor que la del mismo volumen dividido en gotas. Entonces, si se reduce la densidad de carga en la superficie del jet se produce la inestabilidad *capilar* o inestabilidad de Rayleigh [36], en donde la tensión superficial supera a la repulsión entre cargas y deforma el jet produciendo fibras con gránulos o incluso la separación del jet en gotas.

En [30], Fong *et al.* observaron que aumentar la viscosidad o agregar NaCl a una solución de PEO en agua produce fibras sin gránulos (Figuras 2.6 y 2.7), también que al neutralizar las cargas en el jet con iones de polaridad opuesta por medio de una descarga de corona se obtienen fibras con gránulos (Figura 2.8).

La teoría y los resultados experimentales descritos anteriormente sobre los fenómenos involucrados en el proceso de electrohilado y el tipo de inestabilidades que se presentan en el mismo permiten contar con un punto de partida para el diseño del dispositivo de electrohilado.

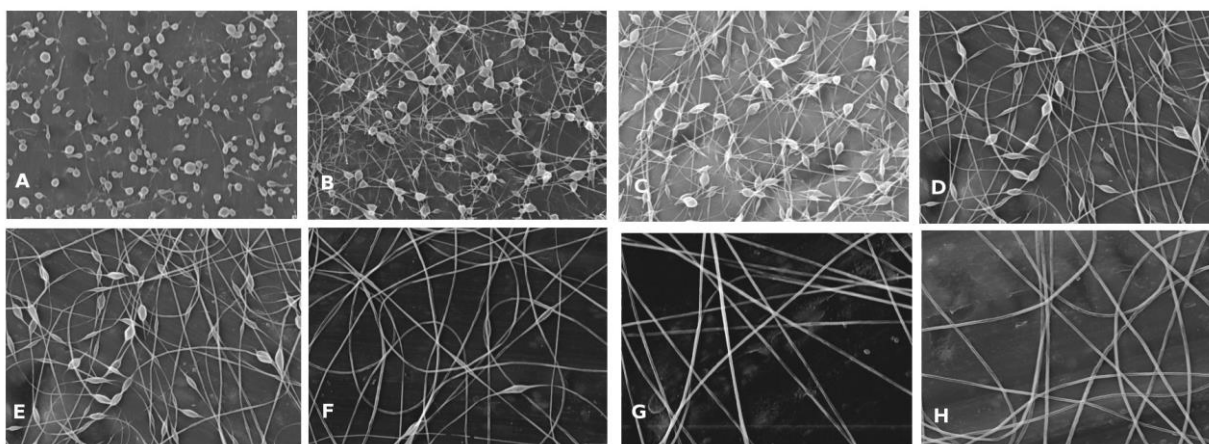


Figura 2.6. Geometría de las fibras variando la viscosidad de una solución de PEO en agua desde 13 cP (A) hasta 1835 cP (H). Se observa que al aumentar la viscosidad disminuye el número de gránulos en las fibras [30].

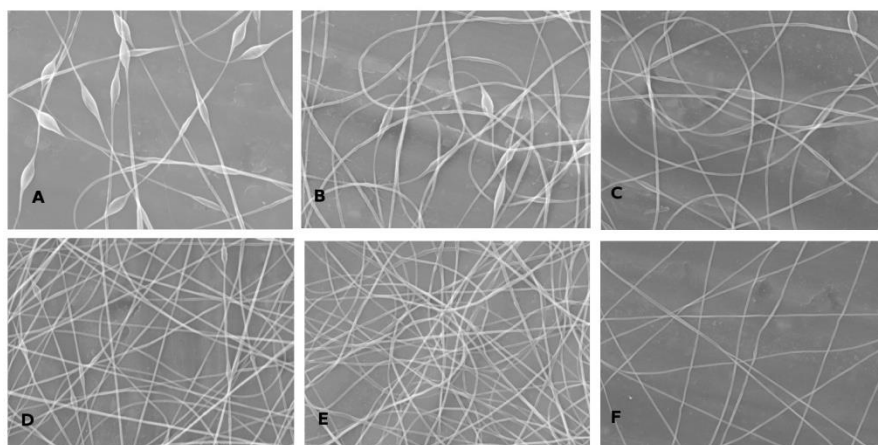


Figura 2.7. Fibras agregando NaCl desde 0.0015 g (A) hasta 1.5 g (F) a una solución de PEO en agua. Se observa que los gránulos desaparecen para soluciones con mayor cantidad de NaCl [30].

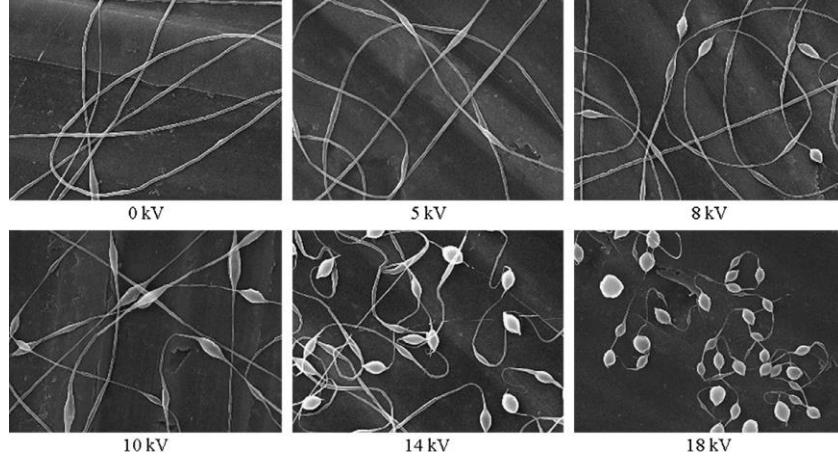


Figura 2.8. Generación de fibras con gránulos debido a la neutralización de cargas por medio de una descarga de corona (0-18 kV). Para el electrohilado se utilizó PEO en solución del 3.85% w/w en agua y un campo eléctrico de 0.4 kV/m. El eje horizontal de cada imagen equivale a 20 μm [30].

2.2. EL EFECTO PIEZOELÉCTRICO

El efecto piezoeléctrico es la generación de un potencial eléctrico debido a un esfuerzo mecánico y viceversa, llamado efecto directo e inverso respectivamente. Este efecto lo presentan materiales cristalinos, en particular aquellos cuya estructura es asimétrica [8] (algunos conceptos básicos sobre cristalografía se incluyen en el Apéndice A).

Ahora bien, el comportamiento piezoeléctrico de un material se encuentra caracterizado por las siguientes ecuaciones constitutivas [8, 41]:

$$\{D\} = [d]^T \{T\} + [\epsilon^T] \{E\} \quad (4)$$

$$\{S\} = [s^E] \{T\} - [d] \{E\} \quad (5)$$

Donde $\{D\}$ es el vector de desplazamiento eléctrico, $\{S\}$ es el vector de deformación, $\{E\}$ es el vector de campo eléctrico, $\{T\}$ es el vector de esfuerzos, $[d]$ es la matriz piezoeléctrica, $[\epsilon^T]$ es la matriz de permitividad eléctrica bajo esfuerzo constante y $[s^E]$ es la matriz de coeficientes elásticos a campo eléctrico constante; la ecuación (4) corresponde al efecto piezoeléctrico directo mientras que la ecuación (5) al inverso.

Para el estudio del efecto piezoeléctrico directo, se asume que el vector de campo eléctrico es nulo y la ecuación (4) se reduce a:

$$\{D\} = [d]^T \{T\} \quad (6)$$

De este modo, con la ecuación (6) se encuentra el vector de desplazamiento eléctrico $\{D\}$ sólo como función de los esfuerzos aplicados sobre el material $\{T\}$ y de la matriz piezoeléctrica $[d]$ [8, 41].

El material se deforma por compresión, extensión o esfuerzos cortantes dando como resultado 6 componentes de deformación y 3 estados de polarización, así la matriz piezoeléctrica $[d]$ consiste de 18

constantes piezoeléctricas independientes y distintas de cero. Sin embargo, en la mayoría de los casos, debido a la simetría de la estructura del material y a la forma en que son aplicadas las fuerzas algunas constantes se igualan e incluso se anulan [8, 41]; por ejemplo, la Tabla 2.1 muestra los coeficientes de la matriz $[d]$ para dos clases de cristales: trigonal trapezoédrica, a la que pertenece el cuarzo α y el hexagonal trapezoédrica, a la que pertenece el cuarzo β (ver Apéndice A). En los coeficientes de la matriz, d_{ij} , el primer subíndice ($i = 1, 2, 3$) corresponde a la dirección del campo eléctrico y el segundo ($j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) a la componente del esfuerzo respecto de los ejes de coordenadas, en particular $j = 1, 2, 3$ indica un esfuerzo longitudinal en la dirección de los ejes respectivos y $j = 4, 5, 6$ indica que los esfuerzos son cortantes [7, 8].

Tabla 2.1. Forma de la matriz dieléctrica para dos tipos de cristales [8].

Clase de cristal	Forma de la matriz
Trigonal trapezoédrica (cuarzo α)	$\begin{bmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
Hexagonal trapezoédrica (cuarzo β)	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$

Por otro lado, en la Tabla 2.2 se comparan los valores de los coeficientes piezoeléctricos del cuarzo α con los coeficientes de otros materiales piezoeléctricos. Como se observa, los coeficientes del cuarzo no son altos como los de las películas delgadas de PZT o los del BaTiO_3 ; sin embargo, sí son del mismo orden de magnitud que los correspondientes al PVDF o PVDF-TrFE.

Tabla 2.2. Coeficientes piezoeléctricos para distintos materiales [8, 32, 33].

Material	Coefficiente piezoeléctrico (pm/V)
Cuarzo α	$d_{11}=2.3$ $d_{14}=0.66$
PZT*	$d_{33}<55$
BaTiO_3	$d_{31}=-34$ $d_{33}=125$
PVDF	$d_{31}=23$ $d_{33}=-33$
PVDF-TrFE	$d_{31}=6$ $d_{33}=-15$

*Para películas delgadas.

Para realizar mediciones del voltaje generado por los materiales piezoeléctricos se utilizan, principalmente, dos modos de operación conocidos como 33 y 31 [2, 3, 7], los cuales se muestran en la Figura 2.9. El primer número indica la dirección del campo eléctrico mientras que el segundo indica la dirección de la deformación, tomando como referencia un sistema cartesiano con direcciones 1, 2 y 3.

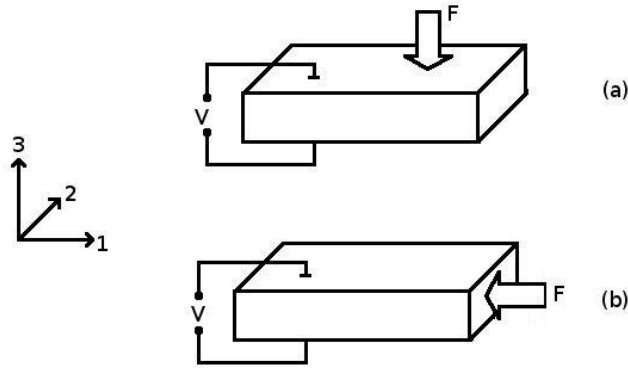


Figura 2.9. Modos de operación de los cristales piezoeléctricos: (a) modo 33, (b) modo 31.

Finalmente, debido a que la producción de energía por medio de materiales piezoeléctricos es intermitente debe buscarse una forma de almacenar dicha energía para uso posterior. Como se mencionó en la introducción, existen ya diversos estudios de circuitos que tienen esta finalidad, el más sencillo consta de un puente de diodos para la rectificación de la señal, un capacitor para almacenar la energía y una resistencia de carga, ver Figura 2.10 [11]. Esta configuración también es utilizada para encontrar el punto de máxima transferencia de potencia, midiendo el voltaje y la corriente de salida al variar la resistencia de carga. Con la curva de voltaje contra corriente se encuentra el punto para el cual la potencia es máxima, lo que equivale al punto en el que la resistencia de carga iguala a la resistencia equivalente del circuito (ver Apéndice B).

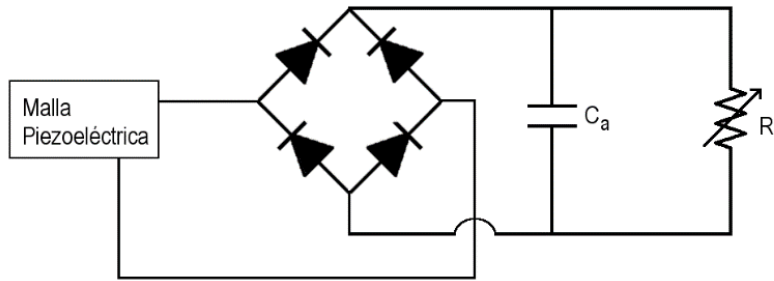


Figura 2.10. Circuito para carga de un capacitor utilizando una malla piezoeléctrica. El puente de diodos rectifica la señal, mientras que al variar la resistencia de carga se encuentra el punto de máxima transferencia de potencia.

CAPÍTULO 3. ELECTROHILADO DE MALLAS

En este capítulo se describe el diseño del dispositivo de electrohilado y la caracterización de las soluciones para posteriormente aplicar el modelo de Taylor. Se describen las consideraciones que, junto con el modelo, se utilizan para establecer las dimensiones y los materiales de manufactura. Se describe el procedimiento de calibración del dispositivo para la generación de las mallas con y sin agregados de cuarzo.

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN

Como se ha visto hasta el momento, uno de los parámetros que más afecta las propiedades de las fibras electrohiladas es la solución utilizada. De la ecuación (3) se tiene que la tensión superficial de la solución determina el voltaje mínimo (o voltaje crítico) para la formación del jet cuando el resto de los parámetros (distancia de separación, radio y longitud del tubo capilar) están fijos.

En esta sección se presenta un método con el cual se mide la tensión superficial de la solución de PEO. A partir de estos datos se realizan simulaciones con la finalidad de determinar los parámetros de diseño del dispositivo experimental.

Existen diferentes métodos para medir la tensión superficial o interfacial de un fluido, entre los cuales se encuentran el de placa, anillo, capilar, presión de burbuja, gota pendiente, sobre una superficie o giratoria [42]. Sin embargo, debido a su simplicidad se optó por el método de la gota sobre una superficie, el cual permite medir la tensión superficial sin utilizar equipo o material especial.

El método consiste en dejar caer una gota del fluido sobre una superficie plana, un portaobjetos de vidrio, posteriormente se toma una fotografía lateral de la gota y con la imagen se mide el radio y la altura de la misma, como se muestra en la Figura 3.1. Finalmente, para encontrar la tensión superficial se usa la siguiente ecuación [42]:

$$\gamma = \frac{1}{2} \rho g h^2 \left[1 + 0.61 \frac{h}{r} \left(1 - \frac{4h^2}{r^2} \right) \right] \quad (7)$$

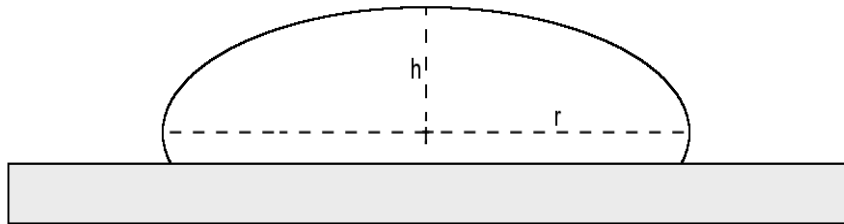


Figura 3.1. Para encontrar la tensión superficial con el método de la gota colocada se mide la altura (h) y el radio (r) de la gota del líquido en cuestión.

Se cuenta con PEO de dos tipos PolyoxTM WSR 301 (peso molecular de 4×10^6 g/mol) y WSR N750 (peso molecular de 3×10^5 g/mol), de la marca Dow, a los que se referirá de ahora en adelante como PEO₃₀₁ y como PEO₇₅₀. De acuerdo con el fabricante, la viscosidad de la solución aumenta con la concentración de polímero, Figura 3.2. Así, las viscosidades requeridas para el proceso de electrohilado (entre 800 y 4000 cP [20]) se obtienen al preparar soluciones con concentraciones de aproximadamente 1% w/w¹ para el PEO₃₀₁ y 4% w/w para PEO₇₅₀ usando agua como solvente, las cuales son el punto de partida para la determinación de los parámetros de diseño del dispositivo de electrohilado.

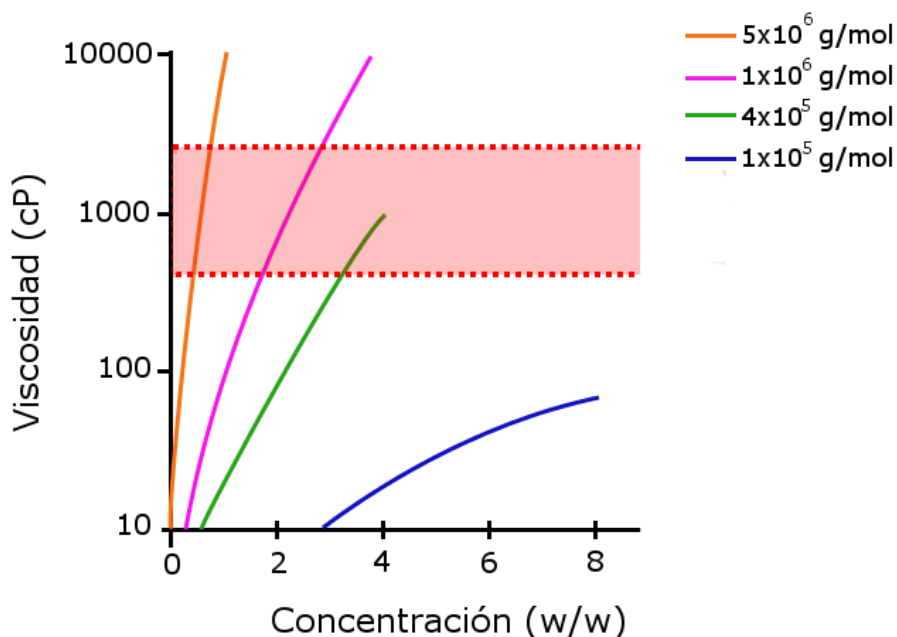


Figura 3.2. Viscosidad como función de la concentración de PEO de diferentes pesos moleculares en solución acuosa [29]. El área sombreada indica la zona en la que se tienen las viscosidades necesarias para el proceso de electrohilado (entre 800 y 4000 cP [20]).

Ahora bien, en cada caso se calcula la densidad de la solución, colocando gotas sobre un portaobjetos de vidrio y tomando fotografías laterales de la gota. Sobre las imágenes se mide la altura y el radio de la gota, ver Figura 3.3. La tensión superficial para cada gota se calcula usando la ecuación (7) y se promedia sobre 5 gotas para cada tipo de solución, dando como resultado una tensión superficial de 14.11 ± 0.36 dina/cm y de 7.61 ± 0.46 dina/cm para la solución al 1% y al 4%, respectivamente.

¹ Concentración por peso, dada por la siguiente ecuación:

$$\% \frac{w}{w} = \frac{m_s}{m_s + m_d}$$

Donde m_s es la masa del soluto y m_d es la masa del solvente, cabe destacar que aunque se conoce como “concentración por peso” se tiene en realidad una relación de las masas.

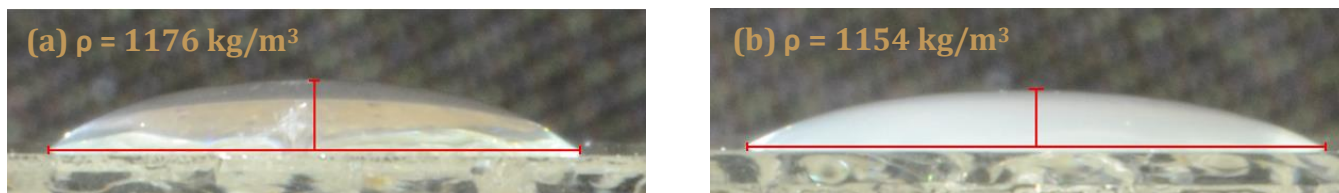


Figura 3.3. Gotas sobre un portaobjetos de vidrio para medir la tensión superficial de la solución al 1% w/w de PEO₃₀₁ en agua (a) y de la solución al 4% w/w de PEO₇₅₀ en agua (b).

3.2. DISEÑO DEL DISPOSITIVO DE ELECTROHILADO

Como se mencionó anteriormente, aunque la configuración de un dispositivo de electrohilado es sencilla para su diseño deben tomarse en cuenta diversos factores, principalmente [43]:

- Características de la fuente de potencia.
- Solución polimérica a electrohilar.
- Control de flujo de la solución.
- Tipo de colector.
- Características de seguridad.

En la Figura 3.4 se muestra un diagrama de bloques que relaciona los factores de diseño con las variables del modelo de Taylor con la finalidad de establecer los parámetros de diseño del dispositivo de electrohilado.

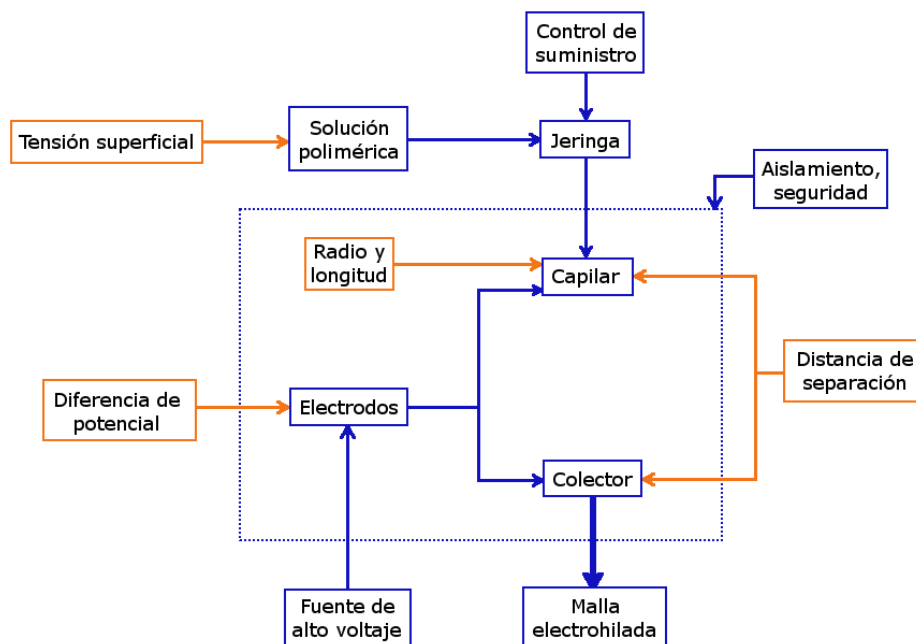


Figura 3.4. Relación entre las variables del modelo de Taylor (naranja) y los factores de diseño del dispositivo de electrohilado (azul).

En el caso de la fuente de potencia se cuenta con una fuente de alto voltaje de la marca Bertan, modelo 210-30R que tiene un voltaje de salida de hasta 50 kV; sin embargo, por cuestiones de disponibilidad de material y manejo, la conexión entre el dispositivo y la fuente se establece con un cable que no soporta más de 20 kV. A pesar de esto, de acuerdo con la literatura, los potenciales utilizados para el proceso de electrohilado no rebasan dicho voltaje por lo que la fuente y la conexión se adecúan a las necesidades del dispositivo.

Por otro lado, se cuenta con soluciones de PEO₃₀₁ y PEO₇₅₀ las cuales se utilizan como portadoras de partículas de cuarzo, por lo que el diámetro de los capilares debe ser tal que la solución fluya sin taparse. Las jeringas cuentan con agujas que, comúnmente, tienen diámetros que varían entre los 0.5 y los 0.9 mm; se elige utilizar una aguja de 0.9 mm de diámetro.

Para establecer el resto de los parámetros del dispositivo de electrohilado se usa la ecuación (3) y los valores medidos de la tensión superficial de las soluciones². La gráfica de la Figura 3.5 muestra el cambio de la pendiente del voltaje crítico respecto a la distancia de separación para diferentes longitudes del capilar y para las soluciones de polímero con que se cuenta, y de ella se tiene que para grandes longitudes la pendiente disminuye. Para evitar el uso de voltajes mayores a 20 kV, lo ideal es fijar la longitud del capilar a 2.5 cm ya que es la longitud para la cual el voltaje crítico es menor para cualquier valor de la distancia de separación, sin embargo, debido a la disponibilidad de jeringas y agujas se fija este parámetro en 1.5 cm.

Ahora bien, en la Figura 3.6 se grafica el voltaje crítico como función de la distancia de separación para la longitud del capilar previamente establecida (1.5 cm), como es de esperarse, el voltaje requerido para la generación del jet aumenta con la distancia de separación y se observa que, para mantener los voltajes críticos dentro del límite establecido (< 20 kV), la distancia de separación no debe exceder los 25 cm.

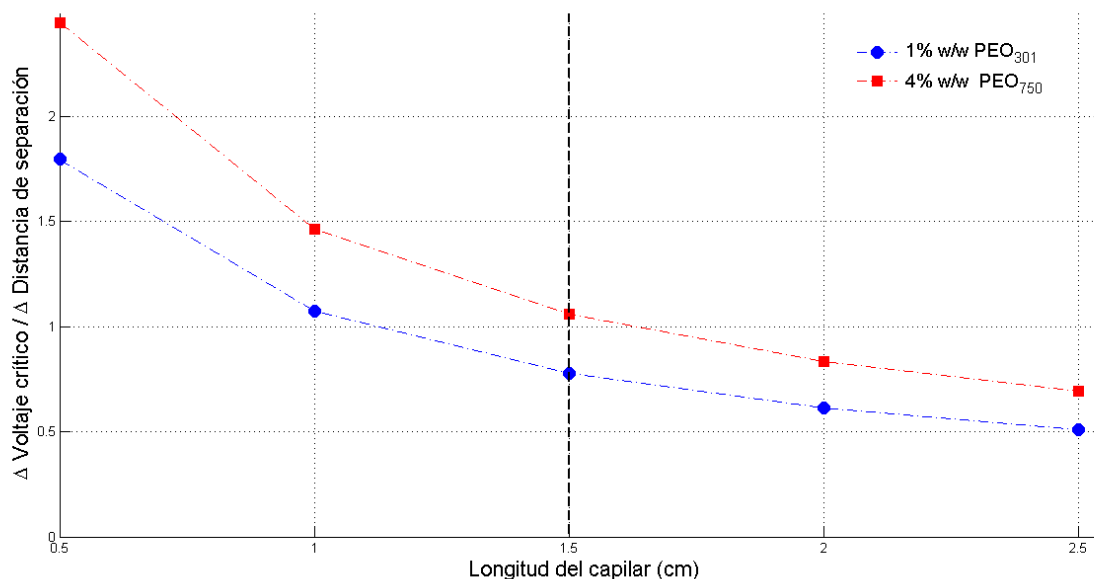


Figura 3.5. Cambio del voltaje crítico como función de la distancia de separación para diferentes valores de la longitud del capilar L (cm). Tensión superficial de 7.61 dina/cm para la solución al 1% w/w de PEO₃₀₁ y de 14.11 dina/cm para la solución al 4% w/w de PEO₇₅₀, $R=0.045$ cm en ambos casos.

² El análisis de los datos se llevó a cabo utilizando el programa Matlab con las rutinas que se incluyen en el Anexo 1.

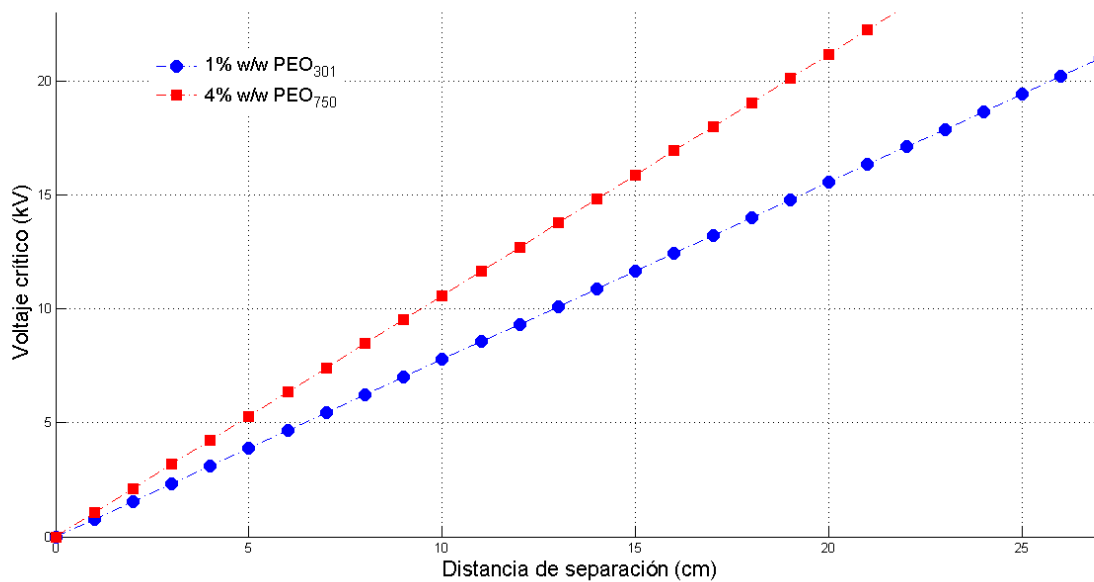


Figura 3.6. Voltaje crítico como función de la distancia de separación. Tensión superficial de 7.61 dina/cm para la solución al 1% w/w de PEO₃₀₁ y de 14.11 dina/cm para la solución al 4% w/w de PEO₇₅₀, R=0.045 cm en ambos casos.

Una vez establecidos los parámetros (voltaje aplicado, distancia de separación, radio y longitud del tubo capilar) se diseña una estructura considerando la menor: a) cantidad de piezas metálicas, por razones de seguridad (evitar la generación de arcos por la presencia del alto voltaje) y b) deformación del campo eléctrico producido para el proceso de electrohilado.

La Figura 3.7 muestra el diagrama y la fotografía del soporte y sus distintas piezas (los detalles y medidas de cada pieza se incluyen en el Anexo 2). Se cuenta con tres piezas de cloruro de polivinilo o PVC: una base (pieza C), una guía (pieza B) para la pieza móvil (A) con la que se establece la distancia de separación y se alinea el capilar con el colector; y dos piezas de aluminio (piezas D y E) como electrodos, uno de ellos se conecta con el capilar (pieza E) y se coloca sobre la pieza móvil, mientras que el otro funciona como colector manteniéndose fijo sobre la base.

Para el control de suministro de la solución se cuenta con una bomba para jeringas con control por computadora (marca New Era Pump Systems Inc., modelo NE-500) donde se coloca la jeringa y se conecta al capilar por medio de una manguera plástica. Finalmente, para mantener el sistema aislado del polvo y otros contaminantes externos, se manufactura una caja de madera y acrílico (éste último para permitir la visibilidad de las pruebas) con entradas para los cables de la fuente y la manguera de la bomba, pues ésta última no irá dentro de la caja debido a que tiene componentes metálicos. La Figura 3.8 muestra el diagrama de la caja y la fotografía de la misma.

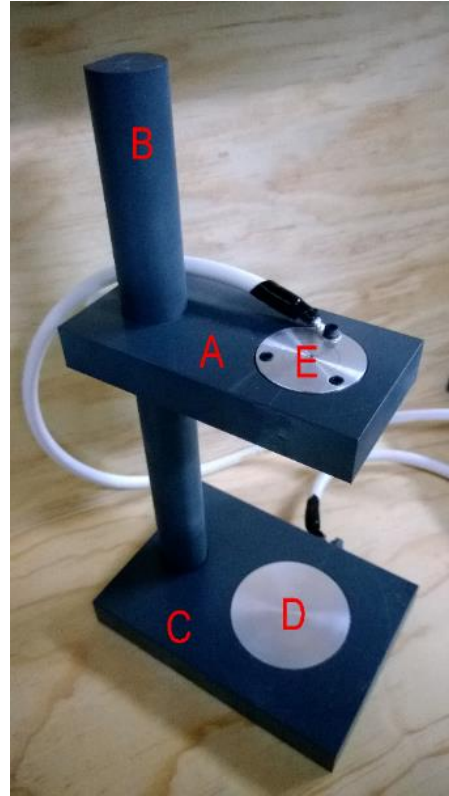
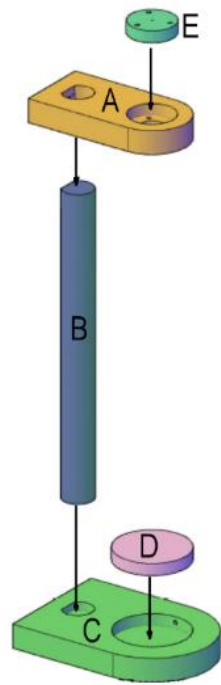


Figura 3.7. Soporte del dispositivo de electrohilado. Piezas elaboradas en PVC: (A) pieza móvil que se usa para sostener el capilar, (B) guía para fijar la distancia de separación y con la que se mantiene alineado el capilar con el colector, (C) base sobre la cual se mantiene fijo el colector. Electrodo de aluminio: (D) colector y (E) disco para sostener el capilar.

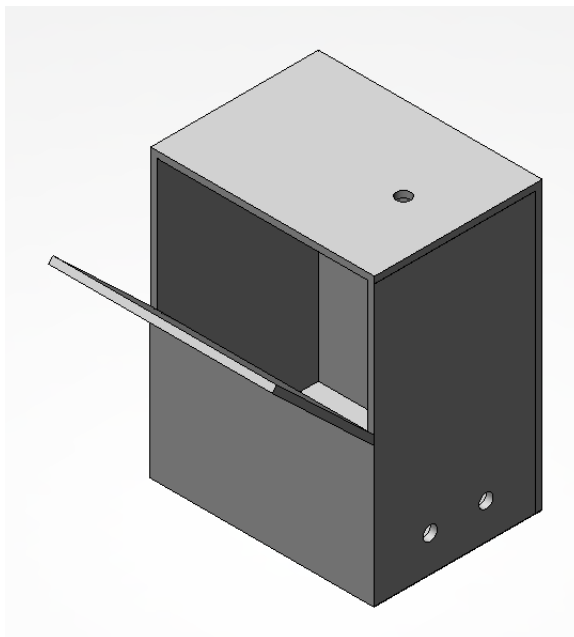


Figura 3.8. Caja de madera y acrílico para aislar el dispositivo de electrohilado.

3.3. PROCESO DE ELECTROHILADO

Una fotografía del montaje final del dispositivo para el electrohilado se despliega en la Figura 3.9. El soporte se introduce en la caja, los electrodos se conectan a la fuente de alto voltaje por medio de cables que salen por orificios laterales; la bomba de jeringas se coloca en la parte superior de la caja y se utiliza una manguera para suministrar la solución de polímero al sistema; sobre el electrodo conectado a tierra física se coloca una hoja de papel aluminio que se utiliza como colector de la malla; por último, la computadora controla la bomba de jeringas, se cuenta con un software (proporcionado por el fabricante) en el cual se introducen las medidas de la jeringa, la velocidad de bombeo y el volumen a suministrar, la ventana de control de la bomba se muestra en la Figura 3.10.

En el Apéndice C se explica paso a paso la metodología a seguir para el uso correcto del equipo.

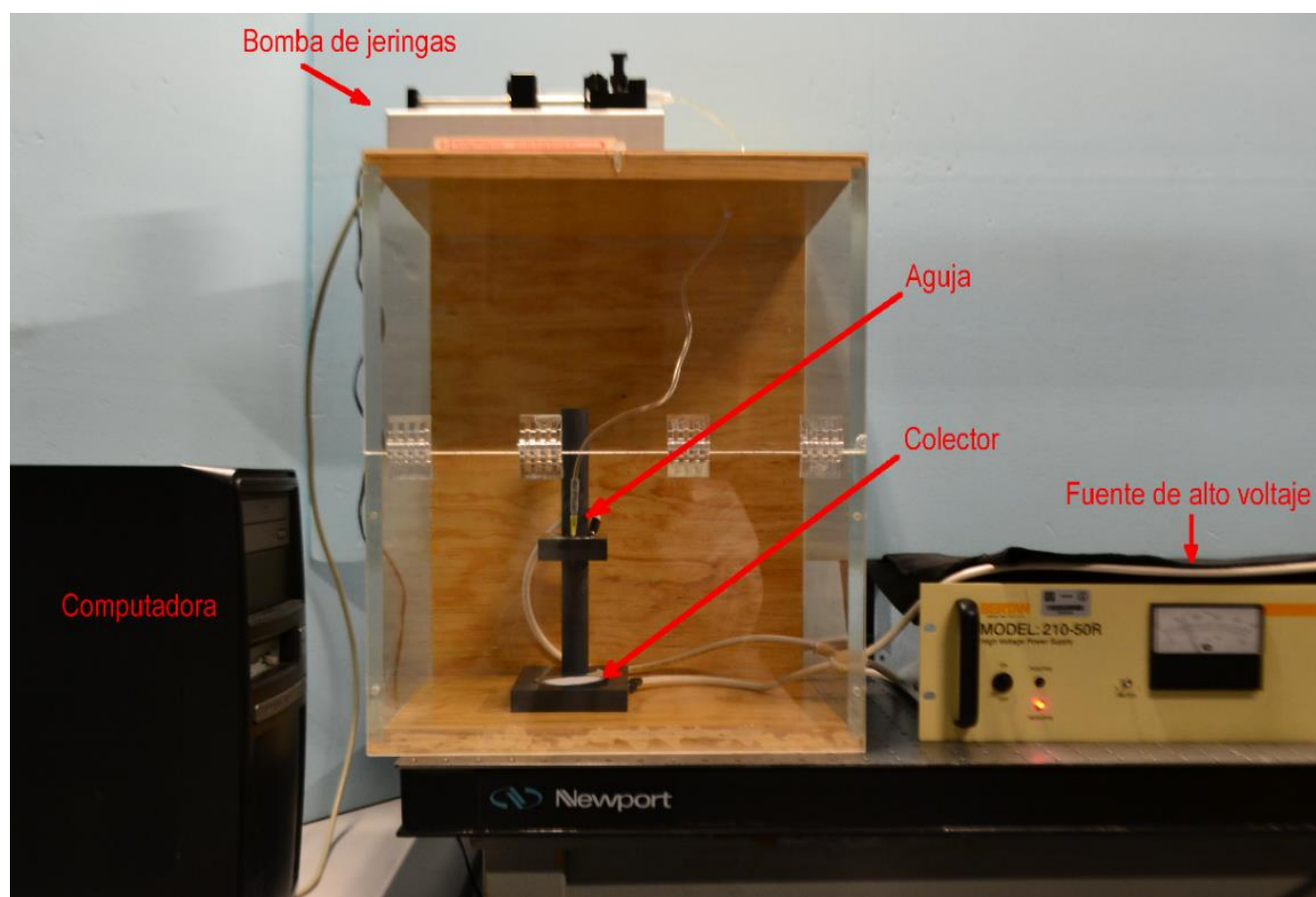


Figura 3.9. Montaje del dispositivo de electrohilado. El soporte se introduce en la caja, los electrodos se conectan a la fuente de alto voltaje por medio de cables que salen por los orificios laterales. Se observa la disposición del soporte, la fuente de alto voltaje y la bomba de jeringas.

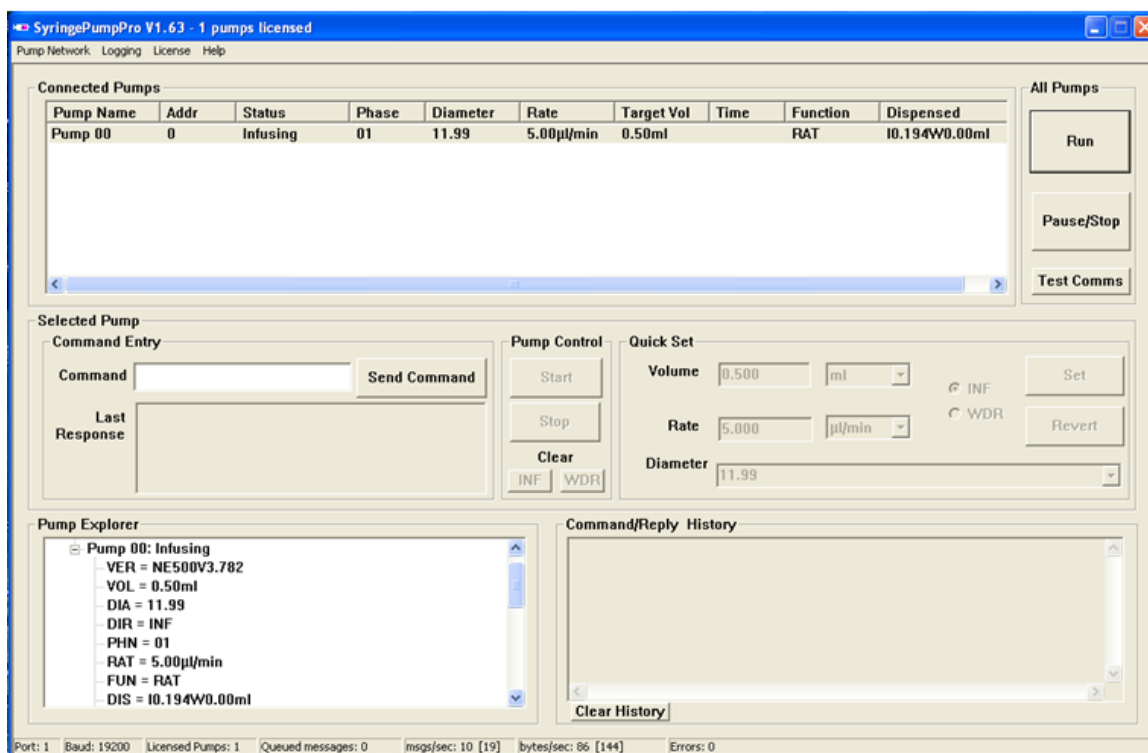


Figura 3.10. Programa *Syringe Pump Pro* (proporcionado por New Era Pump Systems Inc.). En esta ventana se fija el diámetro de la jeringa, la velocidad de bombeo y el volumen de líquido a suministrar. La comunicación de la bomba con la computadora se lleva a cabo con un protocolo RS232.

3.3.1. CALIBRACIÓN DEL DISPOSITIVO

Para calibrar el sistema se realizaron pruebas de electrohilado con soluciones a diferentes concentraciones para cada tipo de polímero con que se cuenta, es decir, PEO₃₀₁ y PEO₇₅₀.

En primer lugar, se toma el PEO₃₀₁ en solución al 1 % w/w en agua y se prueba con los parámetros mostrados en la Tabla 3.1. Con esta solución no se logra generar el jet a distancias mayores a los 4 cm e incluso a ésta distancia se tiene un goteo de la solución.

Posteriormente, se preparó una solución al 2 % w/w en agua con la cual no se logra generar el jet con los voltajes permitidos por su tensión superficial de 14.87 ± 3.37 dina/cm (calculada usando el método de la gota sobre una superficie descrito anteriormente) y al aumento en su viscosidad, nótese que, de la Figura 3.2, la pendiente de la curva de viscosidad para el PEO₃₀₁ es pronunciada por lo que un aumento del 1% en la concentración incrementa la viscosidad aproximadamente dos órdenes de magnitud.

Tabla 3.1. Parámetros de electrohilado, realizados con la solución de PEO₃₀₁ a una concentración de 1 % w/w en agua.

Distancia de separación (cm)	Velocidad de bombeo (ml/hr)	Voltaje aplicado (-kV)	Observaciones
10	0.5	20	No se genera jet.
8	0.5	20	No se genera jet.
6	0.5	20	No se genera jet.
4	0.5	7.2	Se genera jet, sin embargo no se logra obtener una malla.

La calibración del dispositivo utilizando una solución de PEO₇₅₀ se realiza a una concentración de 4 % w/w en agua. Para este caso, se logra la generación del jet, sin embargo, no se genera una malla uniforme debido a un goteo excesivo de la solución (como se observa en las fotografías de la Figura 3.11) incluso disminuyendo la velocidad de bombeo hasta 0.03 ml/hr (5 µl/min).

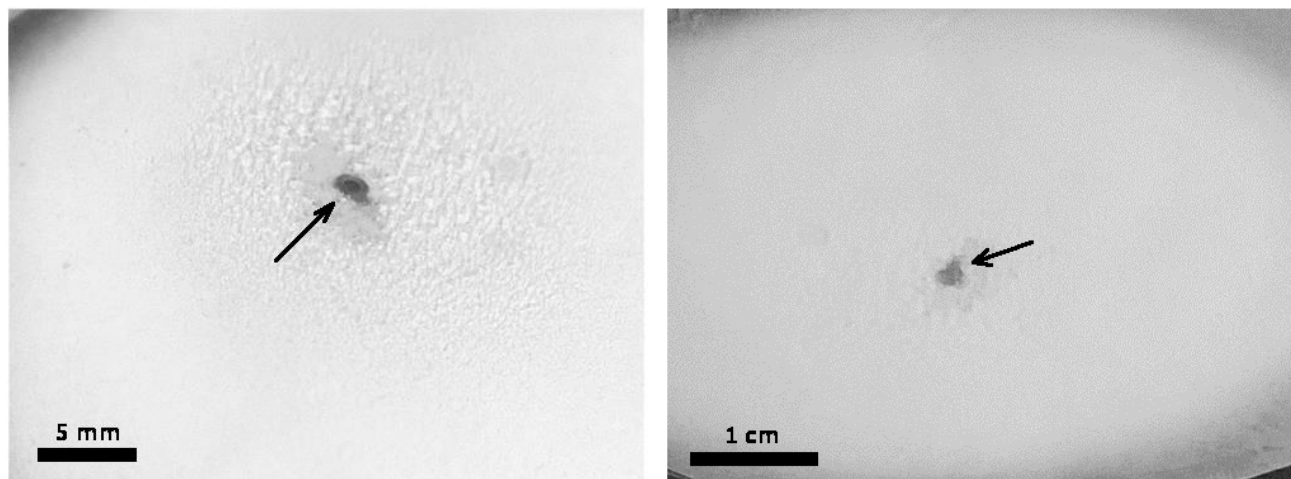


Figura 3.11. Electrohilado con una solución de PEO₇₅₀ a una concentración de 4 % w/w en agua, se forman gotas en la región central del colector que no permiten obtener una malla uniforme.

Para solucionar el problema del goteo, se aumenta la concentración de polímero a 5% w/w en agua, incrementando su viscosidad (ver Figura 3.2). Los parámetros de las pruebas realizadas con esta solución se muestran en la Tabla 3.2, a pesar de que se logra generar el jet, no se logra producir una malla uniforme, pues continúa la formación de gotas en la región central del colector como se observa en las fotografías de la Figura 3.12.

Lo anterior se debe a dos factores, uno de ellos es que la solución se acumula en la punta del capilar, formando una gota que eventualmente cae por su propio peso; el segundo factor es que el agua contenida en el jet no se evapora en su trayecto desde el capilar hasta el colector, por lo que al depositarse la fibra continúa siendo una solución que al acumularse en el colector forma las gotas sobre el mismo.

Tabla 3.2. Parámetros de electrohilado, realizados con la solución de PEO₇₅₀ a una concentración de 5 % w/w en agua.

Distancia de separación (cm)	Velocidad de bombeo (ml/hr)	Voltaje aplicado (-kV)	Volumen suministrado (ml)	Observaciones
10	0.6	13	0.5	Formación de gotas en la zona central del colector.
13	0.6	14	0.5	Formación de gotas en la zona central del colector.
15	0.6	16	0.5	Formación de gotas en la zona central del colector

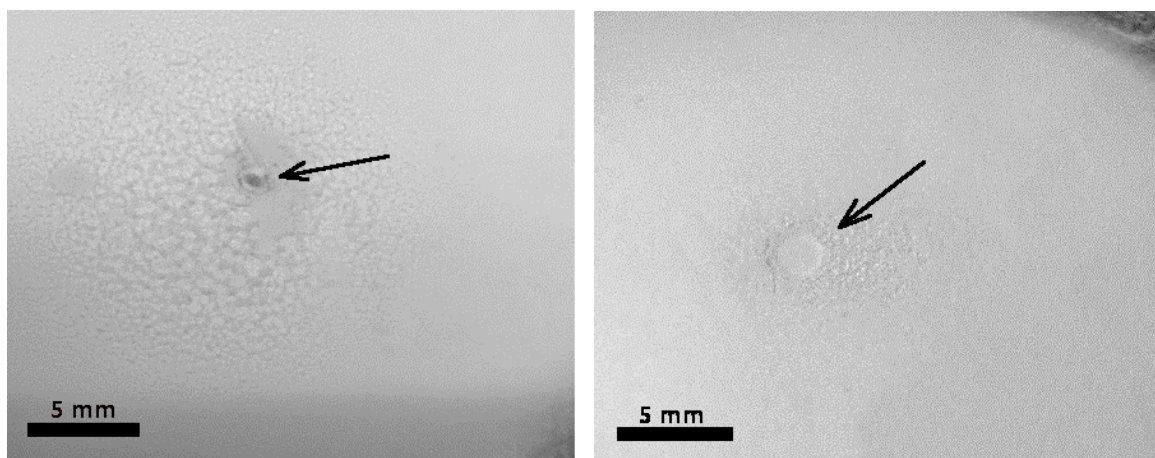


Figura 3.12. Electrohilado con una solución de PEO₇₅₀ a una concentración de 5 % w/w en agua, se observa como el goteo en la región central del colector no permite obtener una malla uniforme.

Una vez más, se procedió a aumentar la concentración de polímero a 6% w/w en agua y se aumentó la distancia de separación con la finalidad de aumentar el recorrido del jet y lograr una mayor evaporación del solvente. Los parámetros de las pruebas se muestran en la Tabla 3.3, nótese que también se redujo la velocidad de bombeo a 0.5 ml/hr para evitar la acumulación de solución en la punta del capilar; sin embargo, la formación de las gotas continúa, como se observa en las fotografías de la Figura 3.13.

Tabla 3.3. Parámetros de electrohilado, realizados con la solución de PEO₇₅₀ a una concentración de 6 % w/w en agua.

Distancia de separación (cm)	Velocidad de bombeo (ml/hr)	Voltaje aplicado (-kV)	Volumen suministrado (ml)	Observaciones
15	0.5	15	0.341	Formación de gotas en el colector.
17	0.5	17	0.319	Respecto a la prueba anterior, disminuye la formación de gotas en el colector.
19	0.5	19	0.508	Respecto a la prueba anterior, disminuye la formación de gotas en la zona central del colector.

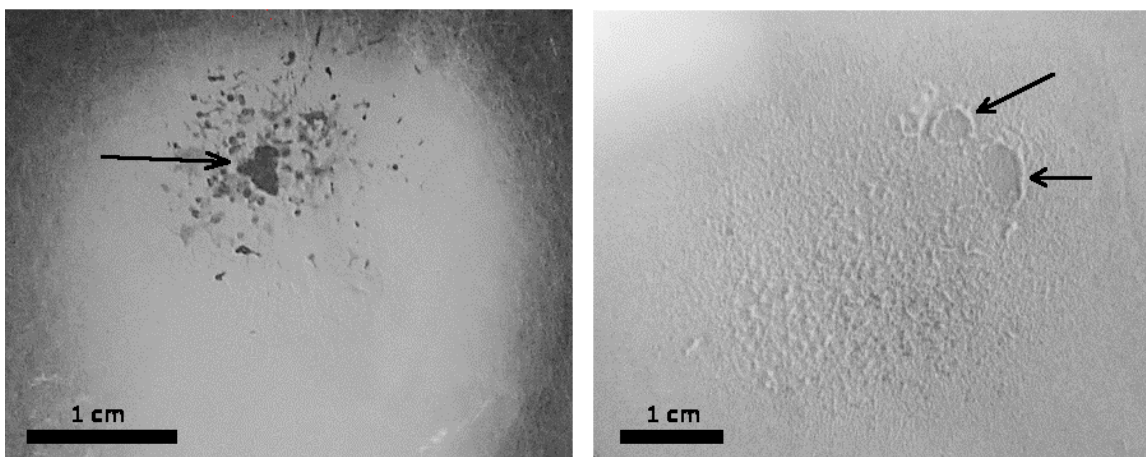


Figura 3.13. En el proceso de electrohilado con una solución de PEO₇₅₀ a una concentración de 6 % w/w en agua, se observa cómo la formación de gotas en la región central del colector no permite obtener una malla uniforme. En la fotografía de la izquierda la distancia de separación es de 15 cm, mientras que en la de la derecha es de 19 cm.

De acuerdo con lo observado en las pruebas realizadas, la formación de gotas en la región central del colector no se elimina aumentando la distancia de separación ni disminuyendo la velocidad de bombeo. Como se mencionó anteriormente, es necesario que el solvente se evapore por completo para que el jet que se deposita en el colector conste sólo del polímero, por lo que para las siguientes pruebas a realizar se hace un cambio de solvente a una sustancia más volátil que el agua y con esto lograr la formación de una malla macroscópicamente uniforme.

3.3.2. CAMBIO DE SOLVENTE

Ahora bien, de acuerdo con [25], utilizar una mezcla de agua y etanol como solvente contribuye a la formación de fibras pues el etanol, al ser más volátil que el agua, logra evaporarse por completo en el trayecto del capilar al colector. Tomando como referencia los experimentos realizados en [25, 30], primero se utiliza una mezcla de etanol/agua en partes iguales con lo que disminuyó considerablemente la formación de gotas, pero se observó que al utilizar una proporción de 80/20 se obtienen mallas uniformes y se elimina el problema del goteo. Además, debido a que aumentar la cantidad de etanol en la mezcla disminuye la tensión superficial [30], se reducen los voltajes que deben aplicarse para generar el jet (ecuación (3)). Los parámetros de las pruebas realizadas con estas soluciones se muestran en la Tabla 3.4 y en la Figura 3.14 se muestran fotografías de algunas de las mallas electrohiladas.

Hay que destacar que un problema que se presenta al utilizar la mezcla de etanol/agua es que la gota que se encuentra en la punta del capilar comienza a secarse y eventualmente se tapa, por lo que es necesario detener el procedimiento y volver a comenzar.

Finalmente, se estableció que utilizando una solución de PEO₇₅₀ con concentración de 6% w/w en una mezcla de etanol/agua en proporción de 80/20 y una distancia de separación de 24 cm se logra la generación de mallas macroscópicamente uniformes.

Tabla 3.4. Parámetros de electrohilado, realizados con la solución de PEO₇₅₀ a una concentración de 6 % w/w en etanol/agua.

Etanol/ agua	Distancia de separación (cm)	Velocidad de bombeo (ml/hr)	Voltaje aplicado (-kV)	Volumen suministrado (ml)	Observaciones
50/50	15	0.5	18	0.200	Formación de gotas en la parte central, en las orillas se observa la formación de fibras.
	17	0.5	15	0.153	Formación de gotas en la parte central, en las orillas se observa la formación de fibras.
	19	0.5	17	0.338	Formación de gotas en la parte central, en las orillas se observa la formación de fibras. Hay obstrucción del capilar.
80/20	18	0.8	12	0.300	Respecto a las pruebas anteriores, disminuye la formación de gotas en la zona central del colector. Hay obstrucción del capilar.
	20	0.8	13	0.300	Respecto a las pruebas anteriores, disminuye la formación de gotas en la zona central del colector. Hay obstrucción del capilar.
	22	0.8	14	0.200	Respecto a las pruebas anteriores, disminuye la formación de gotas en la zona central del colector, la malla se observa más uniforme. Hay obstrucción del capilar.
	24	0.5	14	0.330	No se observa formación de gotas en la zona central del colector. Hay obstrucción del capilar.

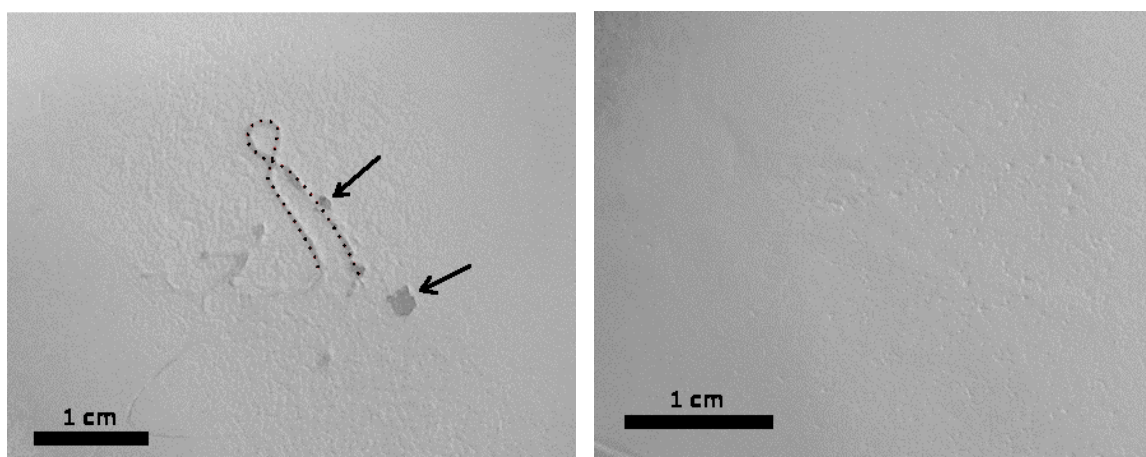


Figura 3.14. Mallas electrohiladas con una solución de PEO₇₅₀ a una concentración de 6 % w/w en etanol/agua. Izquierda, proporción de 50/50 de etanol/agua y 15 cm de separación; derecha, proporción 80/20 de etanol/agua y 24 cm de separación, se observa que no hay formación de gotas y que la malla es uniforme.

3.3.3. MALLAS CON AGREGADOS DE CUARZO

Utilizando los parámetros experimentales de las pruebas de calibración, tanto de la solución como del dispositivo de electrohilado, se procedió a agregar cuarzo a la solución con la finalidad de proveer de propiedades piezoeléctricas a la malla. Considerando que en el trabajo de Nunes *et al.* [33] se agregan partículas piezoeléctricas (titanato de bario, BaTiO₃) en proporciones desde 0 a 20% w/w respecto al

polímero en las fibras, y dado que el cuarzo tiene un menor coeficiente piezoeléctrico en comparación con el BaTiO_3 (Tabla 2.2), se optó por comenzar con proporciones mayores.

Se cuenta con polvo de cuarzo tamizado con malla 325, es decir, con un diámetro máximo de 37 μm . Utilizando un analizador de tamaño de partícula (Analysette 22 NanoTec plus, marca Fritsch) se examinó una muestra del cuarzo y se encontró la distribución de diámetros que se muestra en la Tabla 3.5 (en el Apéndice A, Tabla Ap.A.2 se enlistan algunas propiedades del cuarzo). Por otro lado, utilizando una trituradora de bolas (Pulverisette 23, marca Fritsch) se logra obtener polvo de cuarzo con una mayoría de partículas con diámetros menores a 10 μm , ver Tabla 3.6 y Figuras 3.15 y 3.16; sin embargo, debido a la disponibilidad del equipo no fue posible obtener suficiente cuarzo para la elaboración de las pruebas de calibración ni las mallas.

Tabla 3.5. Distribución porcentual acumulada de los diámetros de las partículas presentes en el polvo de cuarzo (malla 325).

Diámetro (<μm)	%
0.1	0.7
0.3	1.7
0.5	4.0
1.0	18.6
1.5	34.4
2.0	47.2
3.0	63.7
5.0	78.0
8.0	85.7
10.0	88.9
15.0	94.8
20.0	98.1
25.0	99.5
30.0	99.9

Tabla 3.6. Distribución porcentual acumulada de los diámetros de las partículas presentes en el polvo de cuarzo después de la molienda (Pulverisette 23, marca Fritsch).

Diámetro (<μm)	%
0.55	0.7
0.73	1.7
0.89	4.0
1.04	18.6
1.35	34.4
1.70	47.2
2.13	63.7
2.72	78.0
3.63	85.7
5.56	88.9
10.75	94.8
15.19	98.1
19.87	99.5
22.76	99.9

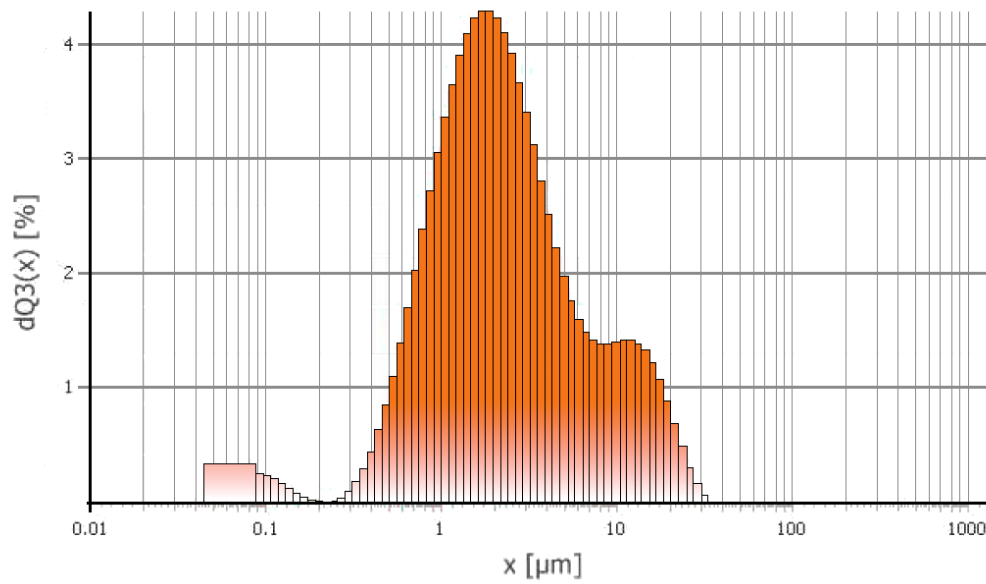


Figura 3.15. Distribución porcentual de los tamaños de partícula presentes en el polvo de cuarzo después de la molienda (Pulverisette 23, marca Fritsch).

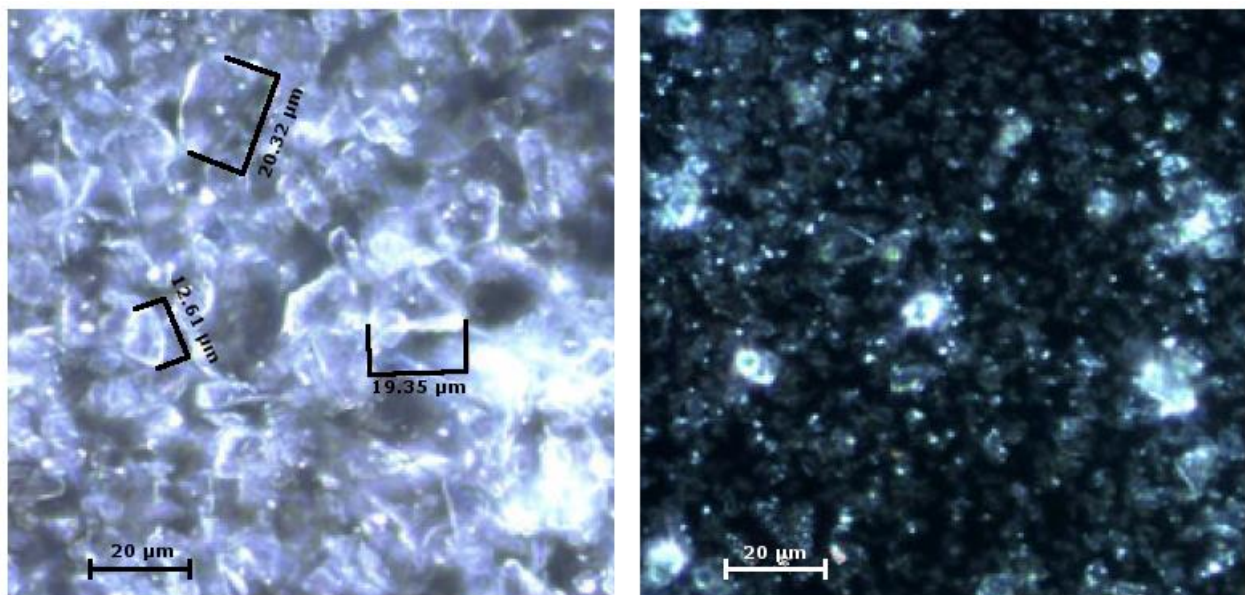


Figura 3.16. Polvo de cuarzo después de 10 y 30 min de molienda (Pulverisette 23, marca Fritsch) izquierda y derecha respectivamente. Se observa la disminución en el tamaño de partícula.

Así, se prepararon soluciones de PEO₇₅₀ al 6% w/w en etanol/agua (80/20) en las que se dispersaron partículas de cuarzo (diámetro < 37 µm) al 20, 50 y 80% w/w respecto al polímero.

Primeramente, se realizaron pruebas con 20% w/w de cuarzo dispersado para establecer la velocidad de bombeo que no produjera goteo sobre el colector, ni la obstrucción del tubo capilar. En la Tabla 3.7 se muestran los parámetros de dichas pruebas, en las que se observó la formación de cúmulos en el centro del colector, como se aprecia en las fotografías de la Figura 3.17. Por otro lado, si la velocidad de bombeo aumenta, se observa la disminución de cúmulos pero, como era de esperarse, también se observa un goteo de la solución; en cambio, si la velocidad es baja (0.3 ml/hr) el jet no logra mantenerse de forma constante. Así, la velocidad de bombeo se fija a 0.5 ml/hr ya que, a pesar de la obstrucción del capilar, se obtiene una malla uniforme.

Tabla 3.7. Parámetros de electrohilado, realizados con la solución de PEO₇₅₀ a una concentración de 6 % w/w en etanol/agua (80/20) y una dispersión de cuarzo al 20% w/w respecto al polímero.

Distancia de separación (cm)	Velocidad de bombeo (ml/hr)	Voltaje aplicado (-kV)	Volumen suministrado (ml)	Observaciones
24	0.3	13	0.100	El jet no se mantiene. Se observa la formación de cúmulos en el centro del colector.
	0.5	16	0.170	Formación de cúmulos. No hay obstrucción del capilar.
	0.5	12	0.500	Disminuye la formación de cúmulos. Hay obstrucción del capilar.
	0.8	17	0.211	Formación de cúmulos.
	1	13	0.200	Formación de cúmulos.
	1.2	15	0.200	Disminuye la formación de cúmulos.
	1.5	12	0.300	Disminuye la formación de cúmulos. Hay goteo.
	1.7	11	0.176	Goteo.
	2	11	0.207	Goteo.

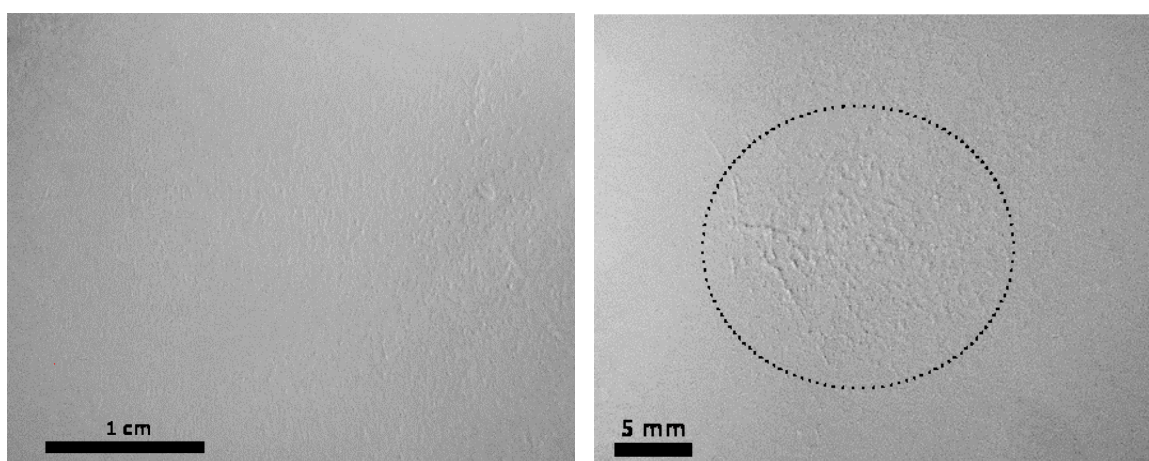


Figura 3.17. Mallas electrohiladas con una solución de PEO₇₅₀ a una concentración del 6 % w/w en etanol/agua (80/20) y una dispersión de cuarzo al 20% w/w respecto al polímero. Izquierda, velocidad de bombeo de 1 ml/hr; derecha, velocidad de bombeo es de 0.5 ml/hr, se observa una mayor formación de cúmulos.

Finalmente, se establecieron los parámetros del dispositivo, con los cuales se procede a la manufactura de las mallas con agregados de cuarzo:

- Distancia de separación: 24 cm.
- Velocidad de bombeo: 0.5 ml/hr.

Con estos parámetros se hilan mallas con las distintas dispersiones de cuarzo: 20, 50 y 80 % w/w, cambiando sólo el voltaje aplicado pues éste varía dependiendo de la cantidad de cuarzo dispersado en la solución. Cabe destacar que para las mallas hiladas con 50 y 80 % w/w de cuarzo, la formación de cúmulos desaparece, aunque no se elimina el problema de la obstrucción del capilar.

3.3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS MALLAS

Para observar la morfología de las fibras, su distribución y porosidad de la malla, se llevaron a cabo microscopías electrónicas de barrido (marca Leica-Cambridge Stereoscan 440) o SEMs, por sus siglas en inglés. Para lo cual, se hilaron 4 mallas con los parámetros preestablecidos: solución de PEO₇₅₀ a una concentración del 6 % w/w en etanol/agua (80/20), distancia de separación 24 cm, velocidad de bombeo 0.5 ml/hr y dispersión de cuarzo al 0, 20, 50 y 80% w/w respecto al polímero; en los cuatro casos el volumen suministrado es de 0.05 ml.

Ejemplos de las imágenes SEM se muestran de la Figura 3.18. Se observa que cuando no hay presencia de cuarzo las fibras se fusionan deformando la malla (Figura 3.18a), este comportamiento disminuye conforme aumenta la concentración de cuarzo. Además, se observa que la variedad en el tamaño de las partículas dispersadas (ver Tabla 3.5) no permite que el cuarzo se integre a las fibras completamente, como se observa en las imágenes (b), (c) y (d) de la Figura 3.18.

Además, se utilizó el programa ImageJ para medir los diámetros de las fibras y la porosidad de la malla. En la Figura 3.19 se muestran las imágenes utilizadas para medir los diámetros y la distribución correspondiente, mientras que en la Tabla 3.8 se presentan los diámetros promedio. Se encontró que el diámetro de las fibras disminuye al aumentar el porcentaje de cuarzo dispersado.

Para obtener una medida aproximada de la porosidad también se utilizó el programa ImageJ, con el cual es posible seleccionar y medir el tamaño promedio de los poros, así como el porcentaje de área de la imagen que corresponde a los mismos, es decir, el área porosa, ver Figura 3.20. Los datos obtenidos de este modo se enlistan en la Tabla 3.9, se encontró que la porosidad tiende a disminuir al aumentar la concentración de cuarzo.

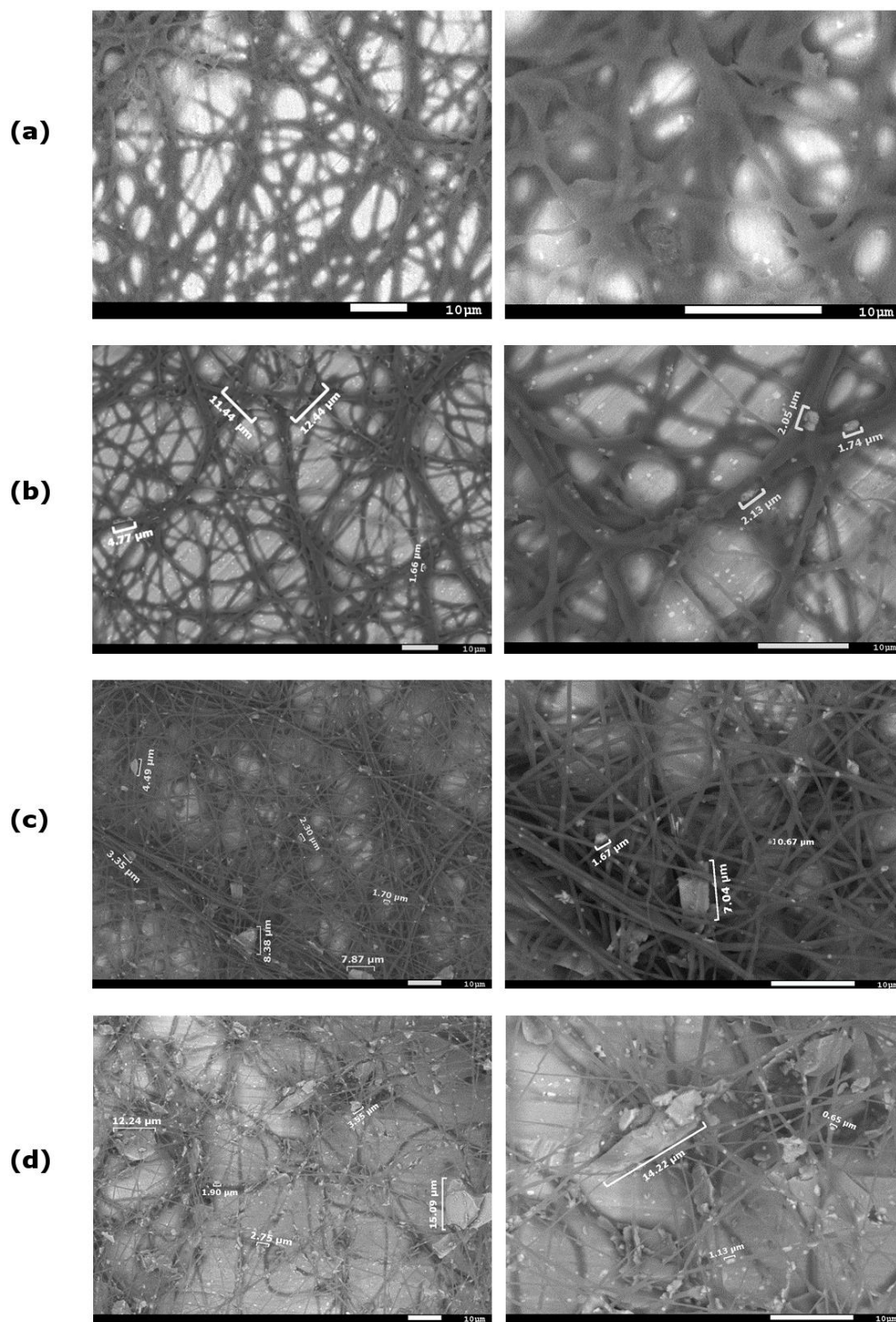


Figura 3.18. Imágenes SEM de una malla electrohilada utilizando una solución de PEO₇₅₀ a una concentración del 6 % w/w en etanol/agua (80/20) y una dispersión de cuarzo (respecto al polímero) de 0, 20, 50 y 80 % w/w, (a), (b), (c) y (d), respectivamente.

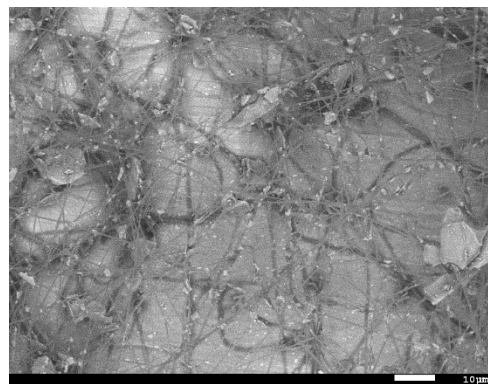
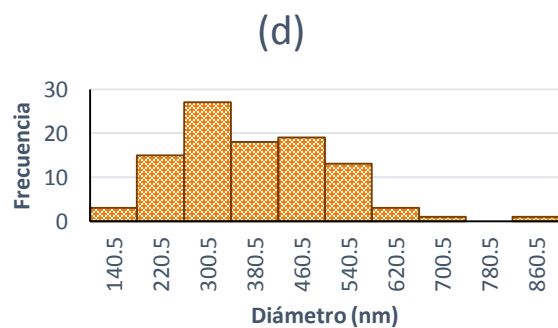
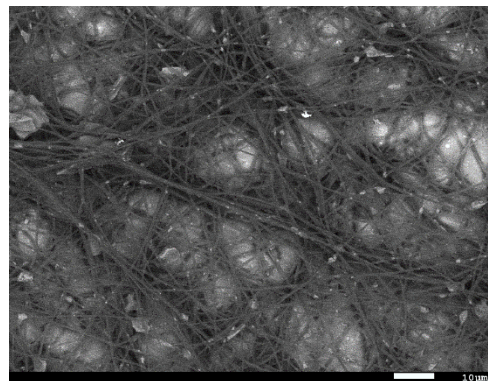
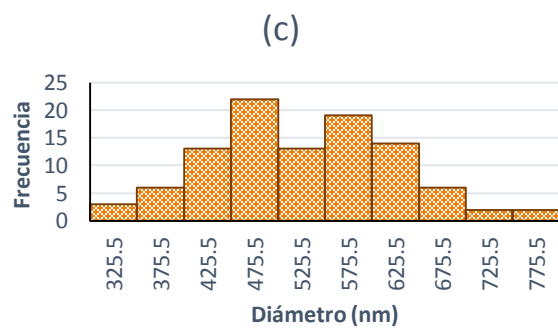
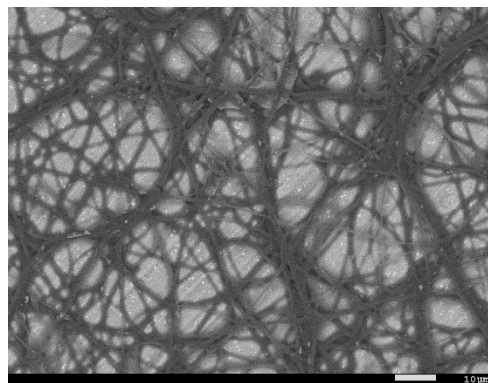
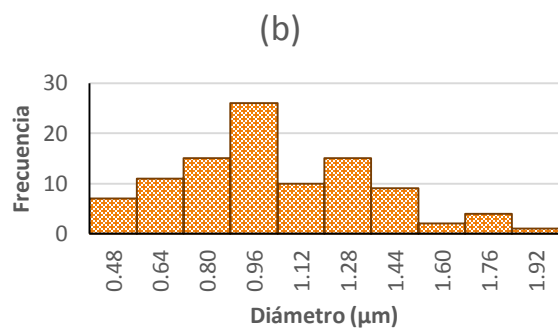
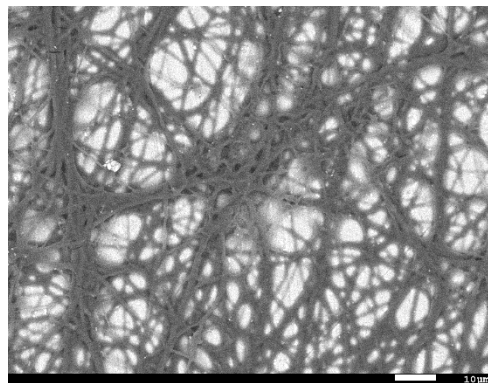
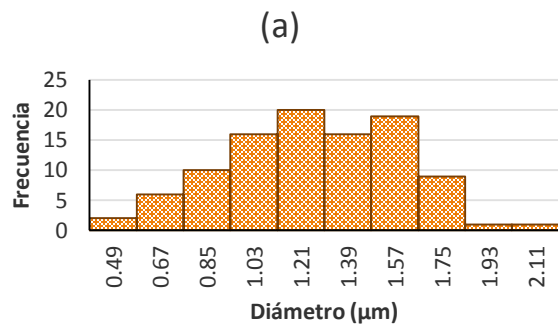


Figura 3.19. Imágenes SEM utilizadas para determinar la distribución de diámetros de las mallas (a) sin cuarzo, (b) 20 % w/w, (c) 50 % w/w y (d) 80 % w/ de cuarzo respecto al polímero.

Tabla 3.8. Diámetro promedio de las fibras electrohiladas al variar la concentración de cuarzo presente en la malla.

Cuarzo/PEO ₇₅₀ (% w/w)	Diámetro promedio de las fibras
0	1.27 ± 0.33 μm
20	1.03 ± 0.33 μm
50	525.50 ± 95.64 nm
80	384.25 ± 127.11 nm

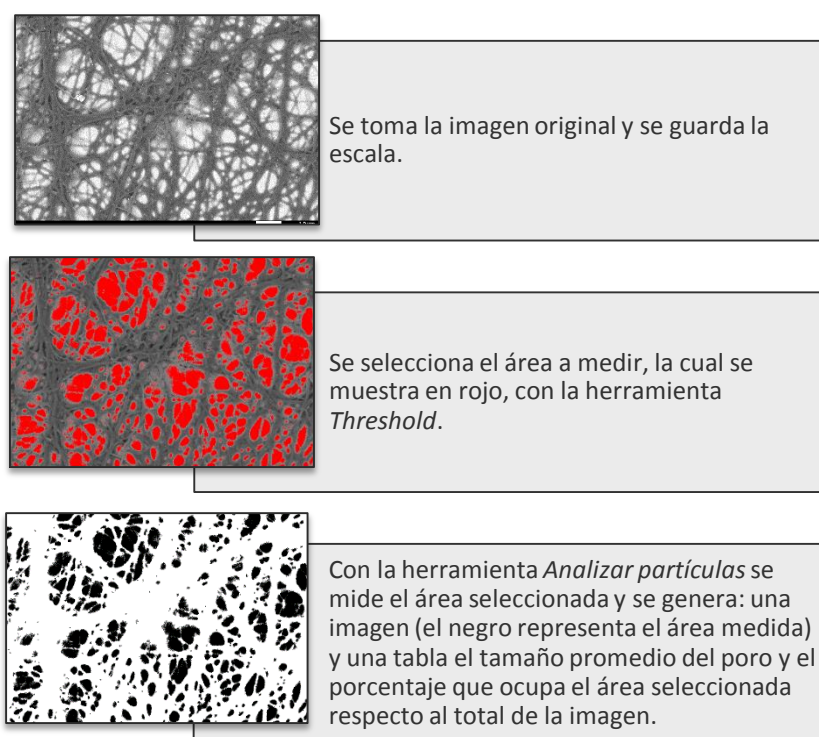


Figura 3.20. Método para medir la porosidad y el tamaño promedio de los poros de la mallas electrohiladas utilizando el programa ImageJ.

Tabla 3.9. Tamaño promedio del poro y área porosa de las mallas electrohiladas al variar la concentración de cuarzo presente en la misma.

Cuarzo/PEO ₇₅₀ (% w/w)	Tamaño promedio del poro (μm ²)	Área porosa (%)
0	1.48	26.92
20	1.27	25.47
50	1.05	16.64
80	3.90	18.23

CAPÍTULO 4. DISPOSITIVOS PARA COSECHA DE ENERGÍA

Una vez establecidos los parámetros para el hilado de las mallas con agregados de cuarzo se procedió a diseñar los dispositivos piezoeléctricos. Dado que el coeficiente piezoeléctrico del cuarzo con mayor magnitud es el d_{11} (Tabla 2.2), se requiere que el diseño sea tal que el dispositivo logre obtener la mejor respuesta piezoeléctrica.

Dicho lo anterior se optó por manufacturar una celda con un arreglo por capas, en la cual la malla piezoeléctrica se encuentra entre dos placas paralelas que funcionan como electrodos, toda la celda se encapsula para mantener aislada la malla de la humedad y los contaminantes. Un esquema de este diseño se muestra en la Figura 4.1. Además, con este diseño se tendrían arreglos de celdas en serie/paralelo para obtener distintos valores de corriente y/o voltaje.

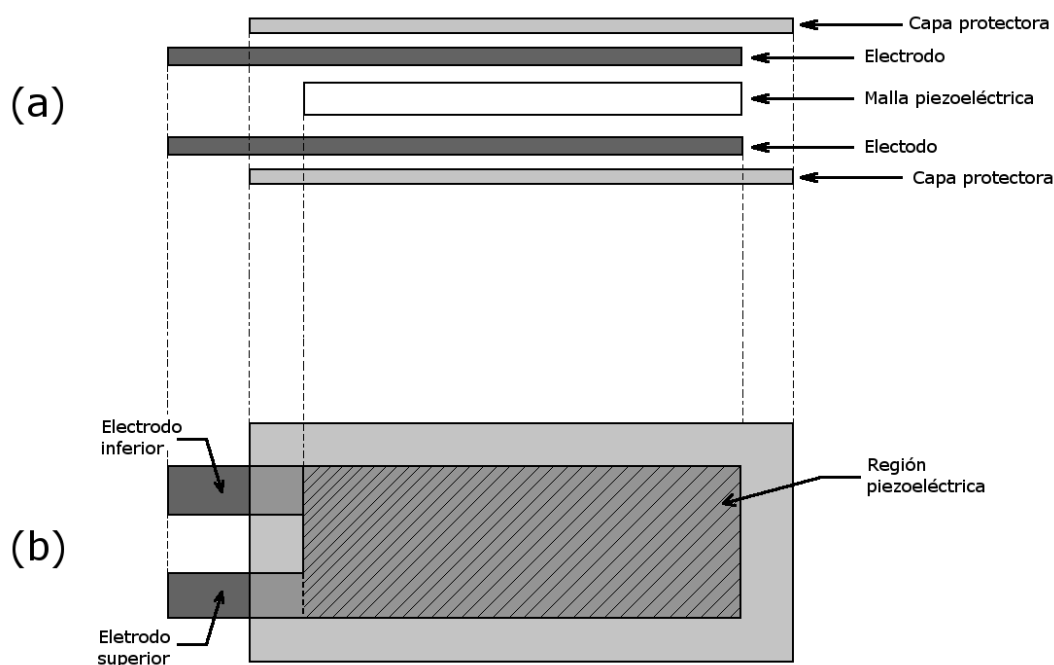


Figura 4.1. Esquema del ensamble de la celda piezoeléctrica: (a) la malla se coloca entre dos electrodos rectangulares, que a su vez se colocan entre dos capas protectoras plásticas; (b) la malla piezoeléctrica se encuentra en la región sombreada, para la conexión de la celda con otros componentes se extienden electrodos rectangulares.

Para los electrodos se probaron distintos materiales, en primer lugar se utilizó pintura conductora de grafito que se colocó sobre Mylar (tereftalato de polietileno), mismo que se usa para proteger la malla, ver Figura 4.2. El hilado de la malla (20% w/w de cuarzo respecto al PEO_{750} , 0.5 ml de volumen suministrado) se llevó a cabo sobre la pintura y posteriormente se encapsuló adhiriendo las capas de Mylar con pegamento de cianoacrilato (Kola Loka). Sin embargo, la pintura no se adhiere al Mylar y se desprende por lo que no es adecuado para la aplicación.



Figura 4.2. Celda piezoeléctrica, malla de PEO₇₅₀ al 6% w/w en etanol/agua (80/20) con partículas de cuarzo (20% w/w respecto al PEO₇₅₀), electrodos de pintura de grafito y encapsulado de Mylar.

Para evitar el problema de la pintura, se hicieron electrodos con lámina de aluminio para repujado que se adhirió al Mylar y esto, en conjunto, se usó como colector para el hilado de la malla (50% w/w de cuarzo respecto al PEO₇₅₀, 0.5 ml de volumen suministrado) que posteriormente se encapsuló, una vez más adhiriendo el Mylar con el pegamento de contacto. Se hicieron 6 celdas, tres con electrodos rectangulares de 6x2 cm y tres más con electrodos rectangulares de 3x2 cm, como se muestra en la Figura 4.3.



Figura 4.3. Celdas piezoeléctricas, malla de PEO₇₅₀ al 6% w/w en etanol/agua (80/20) con partículas de cuarzo (50% w/w respecto al PEO₇₅₀), electrodos de aluminio (izquierda 6x2 cm, derecha 3x2 cm) y encapsulado en Mylar.

Ahora bien, se presentan dos inconvenientes: uno es que después de cierto tiempo (par de días) el adhesivo utilizado no mantiene unidas las capas de Mylar; el segundo inconveniente es que el aluminio no suelda con estaño, por lo que se dificulta la manufactura de un dispositivo que contenga varias celdas.

El pegamento de cianoacrilato se sustituyó con un adhesivo industrial en aerosol (elastómero sintético Súper 77, marca 3M), facilitando la aplicación y haciendo la unión duradera. La lámina de aluminio se sustituyó por lámina de cobre para repujado con la finalidad de tener electrodos para soldarse con estaño y mejor conductividad eléctrica. El proceso de manufactura se describe a continuación y se muestra en las fotografías de la Figura 4.4:

- (a) Se toma la lámina de cobre, se miden y recortan los electrodos.
- (b) Los electrodos se lijan y limpian con alcohol etílico.
- (c) Se colocan los electrodos sobre el colector del equipo de electrohilado para el depósito de la malla.
- (d) Una vez terminado el hilado se remueven con cuidado los excesos de malla, es decir, la malla que se depositó fuera de los electrodos y se “doblan” los electrodos de modo que la malla quede entre éstos.
- (e) Para el encapsulado se cortan dos cuadrados de Mylar y se limpian con alcohol etílico.
- (f) Ambos cuadrados de Mylar se rocían con el adhesivo en aerosol y se coloca uno de cada lado de la celda.
- (g) Finalmente se recortan los excedentes.

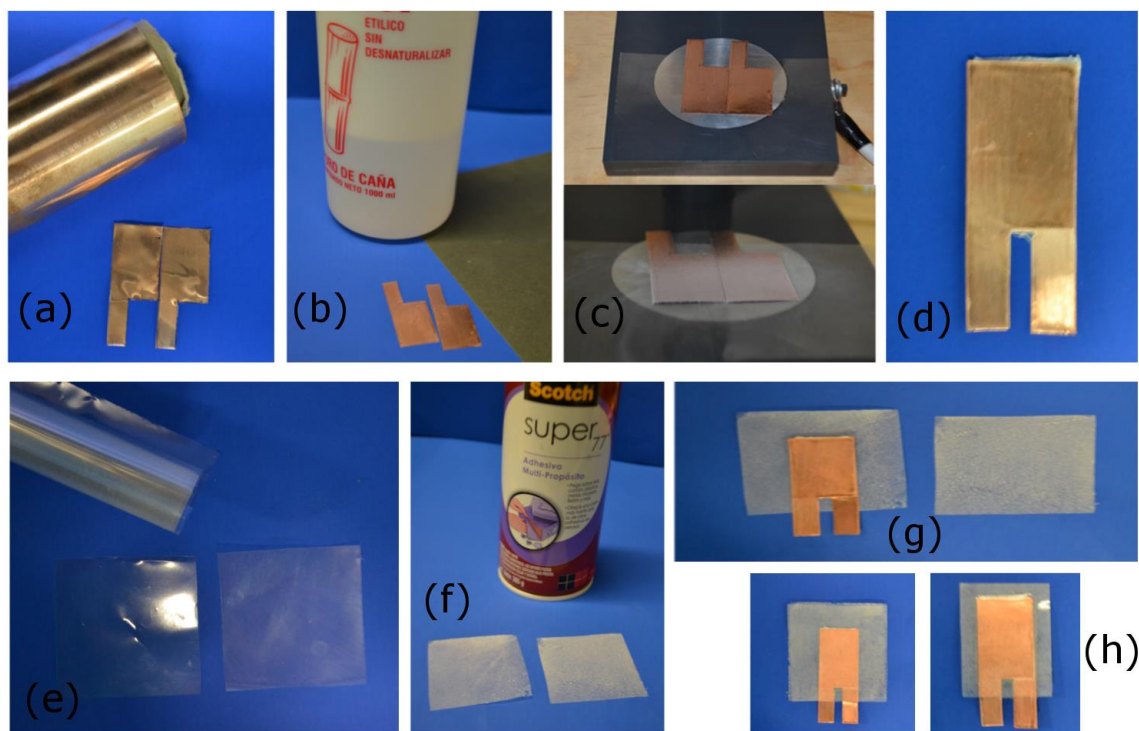


Figura 4.4. Proceso de manufactura de las celdas piezoeléctricas: (a, b) cortar y limpiar los electrodos; (c, d) manufactura de la malla de forma tal que permanezca entre los dos electrodos; (e, f) cortar el Mylar y rociarlo con el adhesivo; (g) encapsulado de la celda; (h) celda piezoeléctrica.

Con el proceso descrito anteriormente, se manufacturaron 3 celdas con electrodos rectangulares de 3x2 cm y 3 con electrodos rectangulares de 6x2 cm, hilando una malla con 50% w/w de cuarzo respecto al PEO_{750} y 0.5 ml de volumen suministrado, mismas que se muestran en la Figura 4.5. Además, se elaboraron 6 celdas con las mismas características de manufactura, con la diferencia de que en este caso se hiló con una solución con 80% w/w de cuarzo respecto al PEO_{750} .

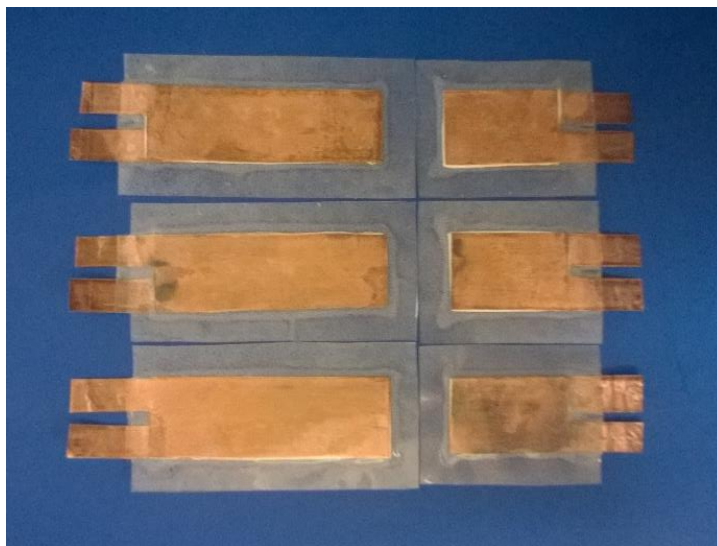


Figura 4.5. Celdas piezoeléctricas, malla de PEO₇₅₀ al 6% w/w en etanol/agua (80/20) con partículas de cuarzo (50% w/w respecto al PEO₇₅₀), electrodos de cobre (izquierda 6x2 cm, derecha 3x2 cm) y encapsulado de Mylar.

4.1. PRUEBAS PRELIMINARES A VOLUMEN CONSTANTE

Ahora bien, para establecer los parámetros de manufactura (material de los electrodos y concentración de cuarzo) cuya respuesta piezoeléctrica sea la mejor se realizaron pruebas en las que las celdas se pusieron en contacto con un transductor piezoeléctrico comercial (PZT de disco) al que se suministró una señal cuadrada de amplitud $10 V_{pp}$ y frecuencia de 10 Hz. El voltaje generado por la celda se midió con un osciloscopio (Agilent Technologies, DSO-X 3024A, impedancia $1 M\Omega$), un esquema del arreglo experimental se muestra en la Figura 4.6. La señal obtenida para la celda con electrodos de pintura de grafito se muestra en la Figura 4.7 y en la Figura 4.8 se muestra la respuesta de las celdas con electrodos de aluminio³.

De las gráficas se observa que para la celda de electrodos con pintura de grafito (Figura 4.7) no hay una respuesta notoria ante la señal proporcionada obteniendo sólo una señal de ruido, esto debido a que la pintura es quebradiza y al desprenderse no se logra un buen contacto con la malla ni con los cables del osciloscopio. El resto de las celdas piezoeléctricas tienen una respuesta de la misma periodicidad que la señal suministrada pero no de la misma forma (señal cuadrada), un ejemplo se muestra en la Figura 4.8. Lo anterior, probablemente se deba a que el acoplamiento entre el piezoeléctrico comercial y la celda no es adecuado por lo que no se mantiene la forma cuadrada de la señal.

³ Las señales de respuesta de las celdas con electrodos de cobre se incluyen en el Anexo 3, junto con ejemplos de las rutinas de Matlab utilizadas para el análisis de las mismas.

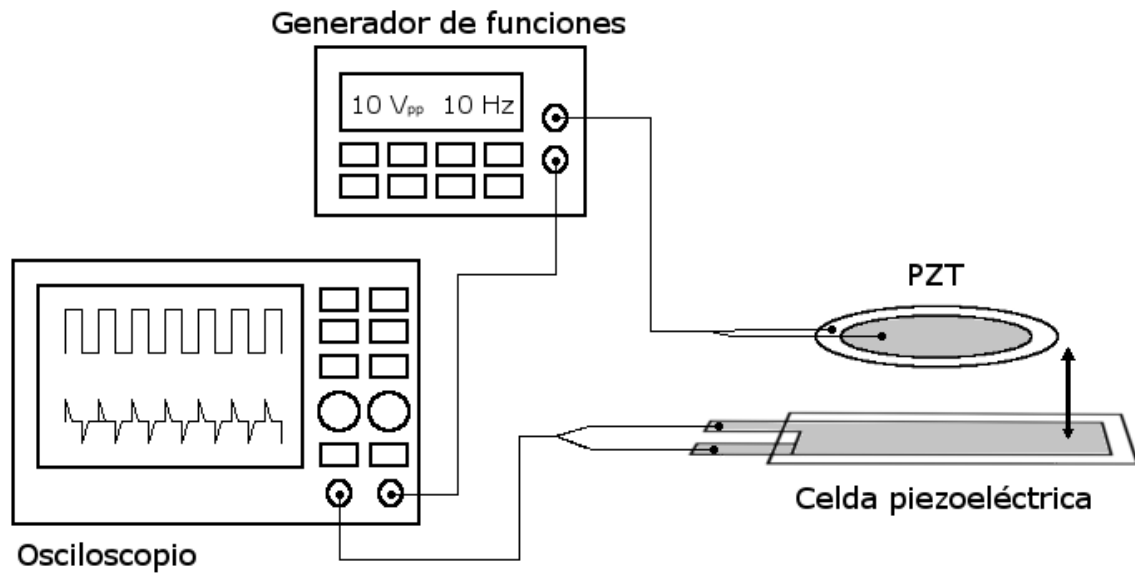


Figura 4.6. Arreglo experimental utilizado durante las pruebas preliminares. El generador de señales suministra una señal de referencia (10 V_{pp}, 10 Hz) al transductor piezoeléctrico (PZT de disco), mismo que se pone en contacto con la celda piezoeléctrica manufacturada. Las señales (referencia y celda) se registraron usando un osciloscopio.

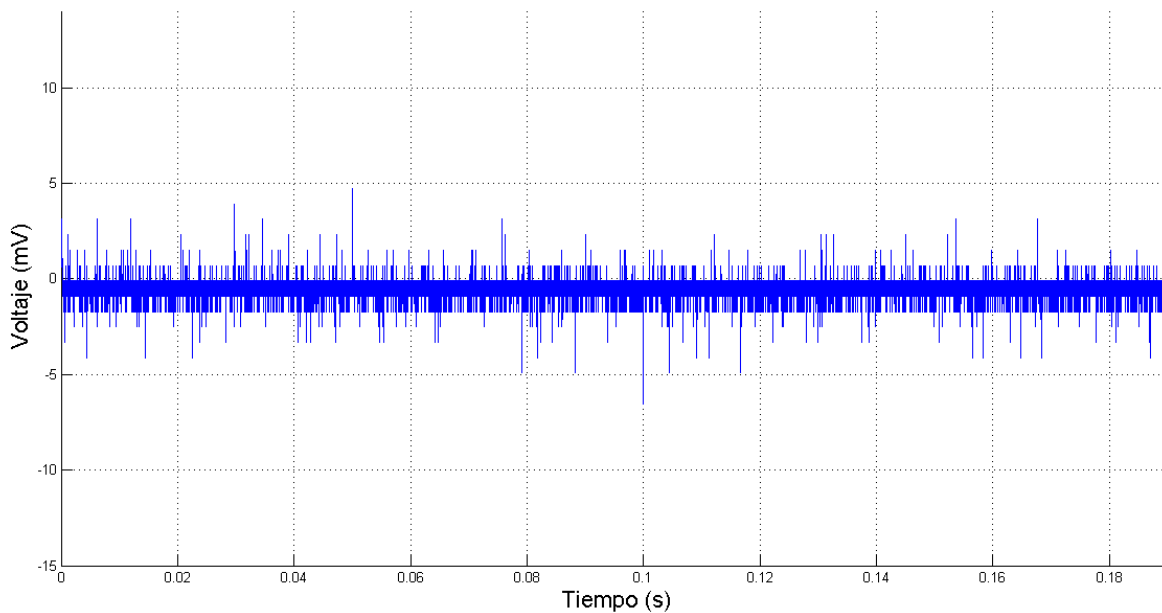


Figura 4.7. Señal de ruido adquirida de la celda usando electrodos de pintura de grafito (cuarzo/PEO₇₅₀, 20% w/w) en respuesta a la señal cuadrada proveniente del transductor piezoeléctrico.

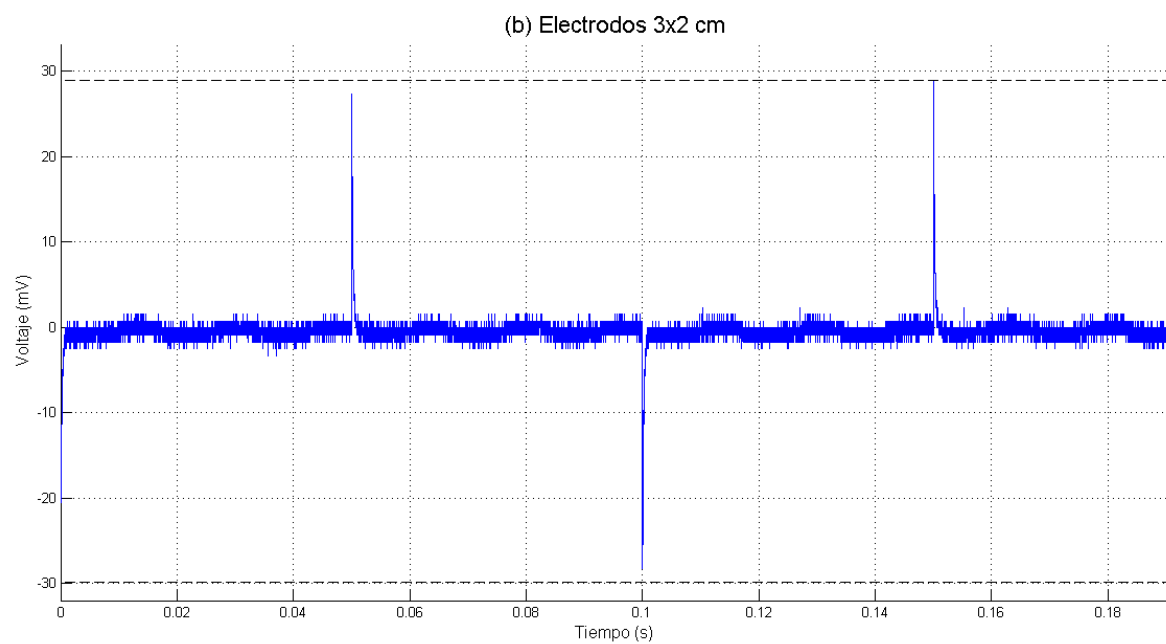
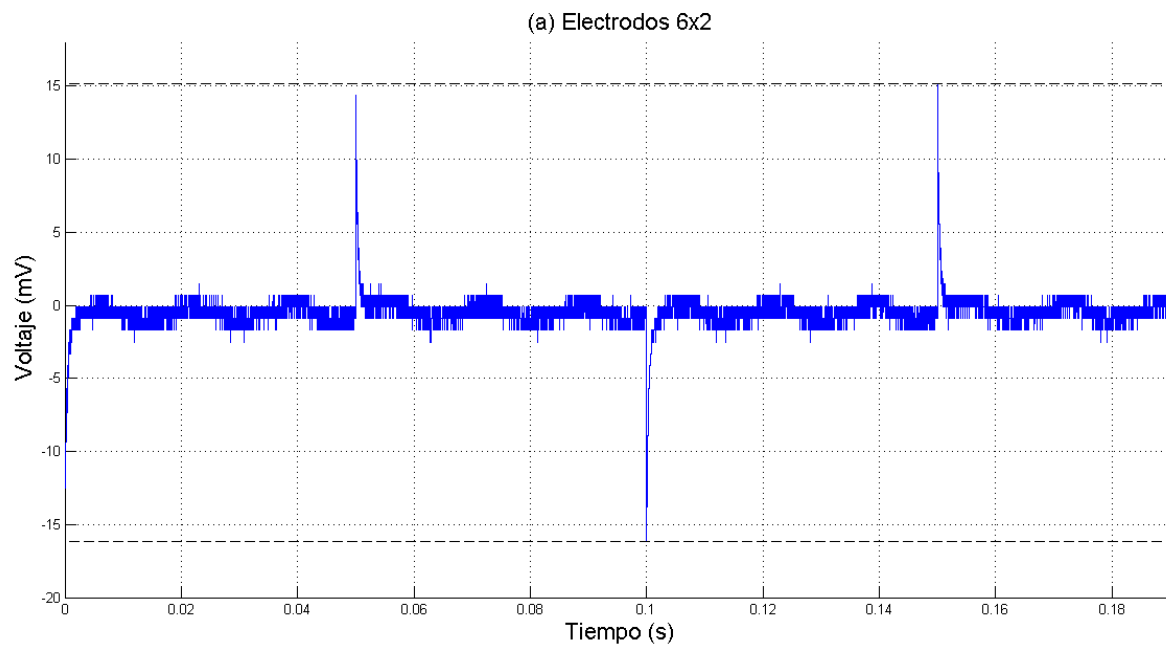


Figura 4.8. Señal adquirida de la celda usando electrodos de aluminio (cuarzo/PEO₇₅₀, 50% w/w), a) 6x2 cm y b) 3x2 cm, en respuesta a la señal cuadrada proveniente del transductor piezoeléctrico.

Se encontró que, para una concentración de cuarzo de 50% w/w respecto al polímero, el voltaje máximo promedio (en valor absoluto) para los electrodos de 3x2 cm es mayor cuando se utiliza aluminio, mientras que para los electrodos de 6x2 cm es mayor para el cobre, sin embargo, el error en la medición no permite establecer una tendencia, ver Figura 4.9.

Por otro lado, se observa que, en promedio, la respuesta de las celdas que contienen una malla con mayor concentración de cuarzo respecto al PEO₇₅₀, 80% w/w, es mayor que la de las celdas que contienen una malla con concentración del 50% w/w, ver Figura 4.10. Además, las celdas de menor tamaño, 3x2 cm, en promedio, tienen una respuesta de mayor magnitud que las celdas de 6x2 cm (ver también Figura 4.10), probablemente debido a que la malla en el primer caso es más gruesa que en el segundo, pues se depositó la misma cantidad de polímero (0.5 ml) sobre un área menor.

Con estas pruebas preliminares se establecieron los parámetros de manufactura de las celdas piezoeléctricas para la cosecha de energía. Se contará con electrodos de cobre, pues a pesar de que los resultados mostrados en la Figura 4.9 no son determinantes se escogieron éstos debido a las facilidades de soldadura que proporcionan y a la mejor conductividad eléctrica del cobre; se utilizarán electrodos rectangulares de 3x2 y una proporción de 80% w/w de cuarzo respecto al polímero ya que son las características para las cuales se obtuvieron mayores voltajes promedio de acuerdo con lo mostrado en la Figura 4.10.

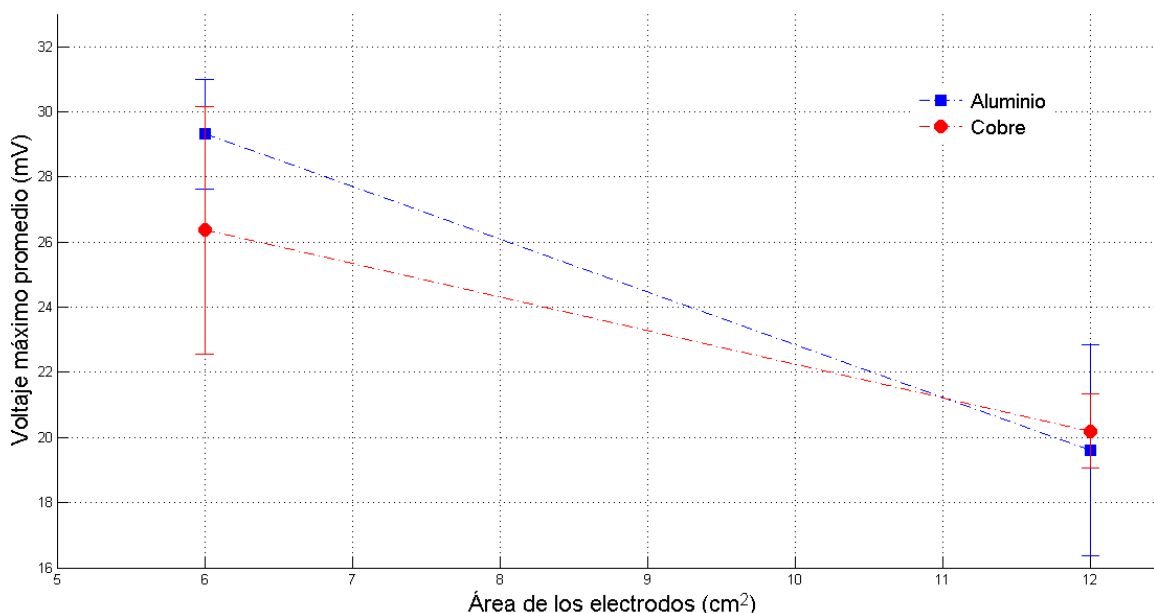


Figura 4.9. Voltaje máximo como función del área de los electrodos. Cada punto es un promedio de tres celdas con las mismas dimensiones, tipo de electrodos y una concentración de 50% w/w de cuarzo respecto al polímero.

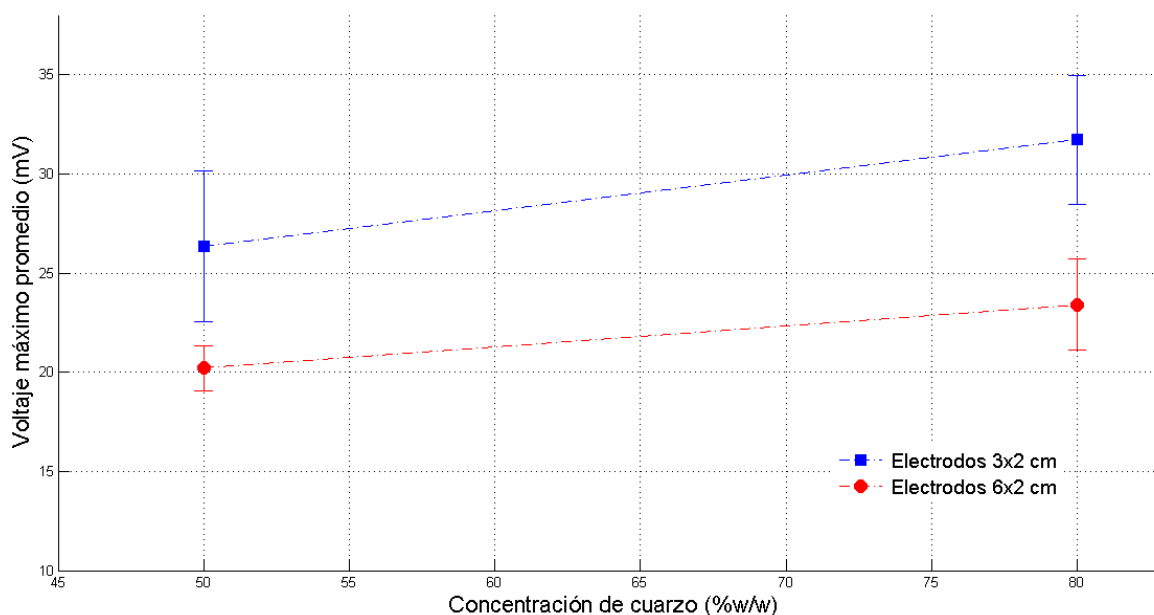


Figura 4.10. Voltaje máximo como función de la concentración de cuarzo en la malla. Cada punto es un promedio de tres celdas con electrodos de cobre con dimensiones de 3x2 y 6x2 cm.

4.2. CARACTERIZACIÓN PIEZOELÉCTRICA

Para establecer una relación del espesor de la celda con la respuesta piezoeléctrica de la misma se elaboraron celdas utilizando electrodos de cobre rectangulares de 3x2 y se varió el volumen suministrado, 0.25, 0.5 y 1 ml, durante la elaboración de la malla piezoeléctrica (80% w/w de cuarzo respecto al PEO_{750}) con la finalidad de obtener mallas y, en consecuencia, celdas de diferentes espesores.

Se manufacturaron 5 celdas para cada uno de los volúmenes mencionados y se calculó el espesor de la malla correspondiente a cada volumen, ver Tabla 4.1. Dichos valores se obtuvieron restando los espesores de los electrodos y del Mylar a los espesores medidos de cada celda; como era de esperarse, el espesor aumenta con el volumen suministrado, ver Figura 4.11.

Tabla 4.1. Espesor de las mallas piezoeléctricas (80% w/w de cuarzo respecto al PEO_{750}) en función de los volúmenes suministrados.

	Volumen suministrado 0.25 ml	Volumen suministrado 0.5 ml.	Volumen suministrado 1 ml.
	Espesor de la malla (mm)	Espesor de la malla (mm)	Espesor de la malla (mm)
Celda 1	0.25	0.40	0.55
Celda 2	0.20	0.30	0.75
Celda 3	0.15	0.50	0.75
Celda 4	0.10	0.50	0.55
Celda 5	0.10	0.35	0.55
Promedio	0.16	0.41	0.63

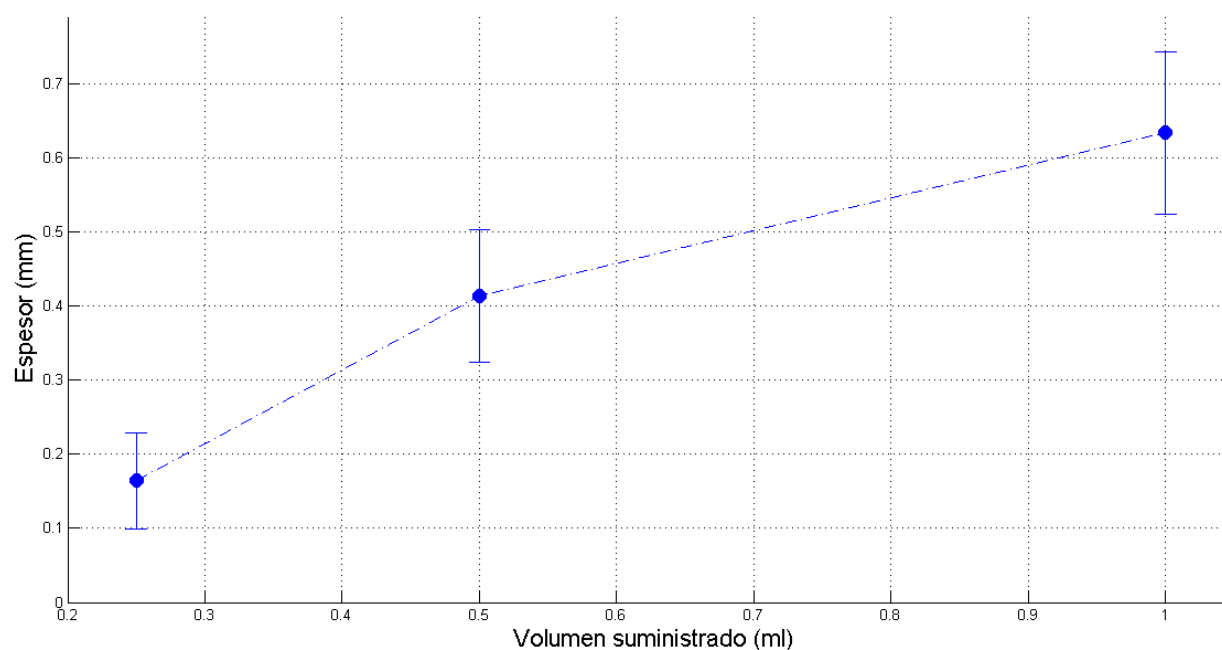


Figura 4.11. Espesor de las mallas piezoeléctricas (80% w/w de cuarzo respecto al PEO_{750}) como función del volumen suministrado durante su elaboración.

Para caracterizar las celdas piezoeléctricas y encontrar cómo se relaciona el voltaje generado respecto al espesor de las mallas se aplicaron pruebas de impacto:

- Cada celda fue sometida a tres perturbaciones mecánicas pulsadas, dejando caer una masa de 1.2 kg sobre la misma desde una altura de 5 cm, como se observa en la fotografía de la Figura 4.12.
- Se midió la fuerza del impacto utilizando un sensor de fuerza (PCB Piezotronics, modelo 208A 35) y un acondicionador de señal (PCB Piezotronics, modelo 442B104); además, se midió el área de contacto. Dichos datos se enlistan en las Tablas 4.2 a 4.4.
- Con el osciloscopio (Agilent Technologies, DSO-X 3024A, impedancia 1M Ω) se registraron tanto la señal proveniente del sensor (*trigger*) como la respuesta de la celda. Un ejemplo de las señales obtenidas se muestra en la Figura 4.13⁴.

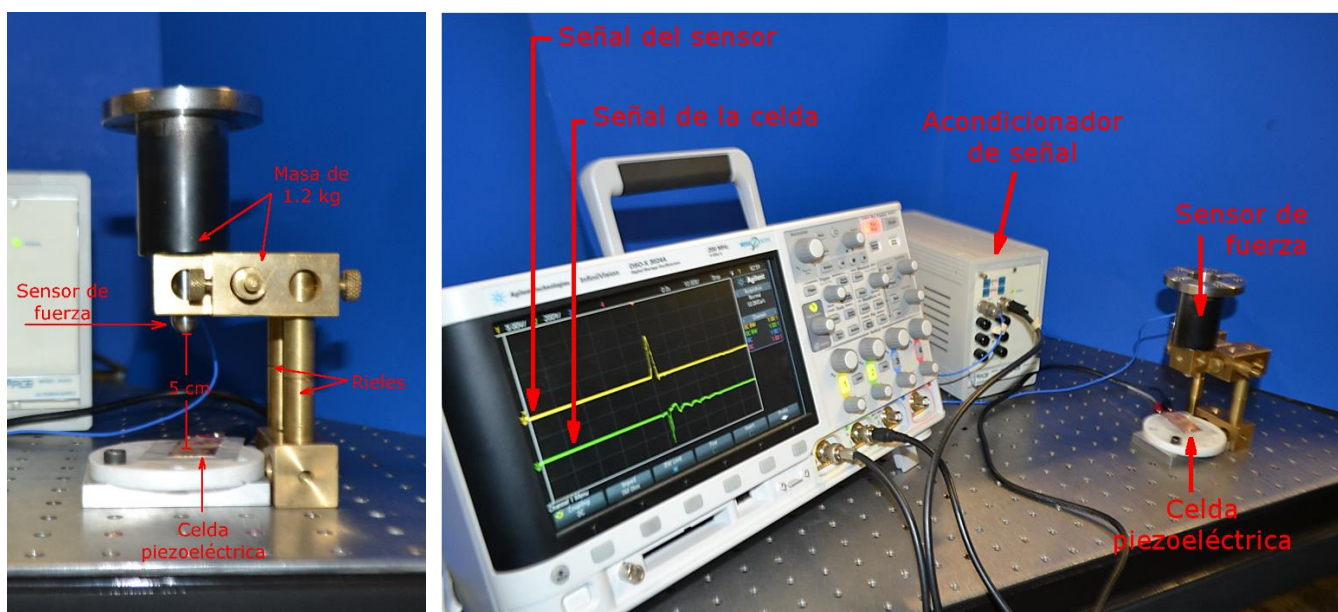


Figura 4.12. Equipo para pruebas de impacto. Izquierda, arreglo que sostiene el sensor (en conjunto tiene una masa de 1.2 kg), mismo que al soltarse se desliza por los rieles una distancia de 5 cm hasta la celda piezoeléctrica. Derecha, arreglo experimental, el sensor de fuerza se conecta a un acondicionador de señal, el osciloscopio registra tanto la señal proveniente del sensor como la proveniente de la celda conectada directamente a éste.

⁴ Para importar los datos se utilizó una rutina similar a la presentada en el Anexo 3. Por otro lado, ejemplos de señales de respuesta del resto de las celdas y rutinas de ejemplo usadas para el análisis de las señales se incluyen en el Anexo 4.

Tabla 4.2. Pruebas de impacto sobre las celdas con 0.25 ml de volumen suministrado, se enlista el área de contacto, la fuerza máxima aplicada y la presión aplicada ($P = F/A$) en cada caso.

		Área de contacto (m ²)	Fuerza máxima aplicada (N)	Presión aplicada (MPa)
Celda 1	Prueba 1	4.91x10 ⁻⁶	312.92	63.7
	Prueba 2	4.91 x10 ⁻⁶	366.57	74.7
	Prueba 3	7.55 x10 ⁻⁶	411.27	54.5
Celda 2	Prueba 1	9.62x10 ⁻⁶	375.51	39.0
	Prueba 2	7.31 x10 ⁻⁶	411.27	56.3
	Prueba 3	8.55 x10 ⁻⁶	375.51	43.9
Celda 3	Prueba 1	8.04 x10 ⁻⁶	375.51	46.7
	Prueba 2	7.55 x10 ⁻⁶	473.86	62.8
	Prueba 3	9.62 x10 ⁻⁶	384.45	40.0
Celda 4	Prueba 1	4.91 x10 ⁻⁶	295.04	60.1
	Prueba 2	6.83 x10 ⁻⁶	303.98	44.5
	Prueba 3	9.35 x10 ⁻⁶	366.57	39.2
Celda 5	Prueba 1	4.15 x10 ⁻⁶	268.22	64.6
	Prueba 2	8.04 x10 ⁻⁶	420.21	52.2
	Prueba 3	3.63 x10 ⁻⁶	438.09	121

Tabla 4.3. Pruebas de impacto sobre las celdas con 0.5 ml de volumen suministrado, se enlista el área de contacto, la fuerza máxima aplicada y la presión aplicada ($P = F/A$) en cada caso.

		Área de contacto (m ²)	Fuerza máxima aplicada (N)	Presión aplicada (MPa)
Celda 1	Prueba 1	8.04 x10 ⁻⁶	176.03	21.9
	Prueba 2	6.60 x10 ⁻⁶	256.50	38.8
	Prueba 3	8.04 x10 ⁻⁶	256.50	31.9
Celda 2	Prueba 1	4.52 x10 ⁻⁶	256.50	56.7
	Prueba 2	2.69 x10 ⁻⁶	256.50	95.4
	Prueba 3	6.38 x10 ⁻⁶	238.62	37.4
Celda 3	Prueba 1	1.16 x10 ⁻⁵	292.26	25.1
	Prueba 2	1.13 x10 ⁻⁵	372.73	32.9
	Prueba 3	1.26 x10 ⁻⁵	408.49	32.5
Celda 4	Prueba 1	9.90 x10 ⁻⁶	426.37	43.1
	Prueba 2	1.29 x10 ⁻⁵	497.90	38.6
	Prueba 3	3.98 x10 ⁻⁶	301.20	75.8
Celda 5	Prueba 1	4.71 x10 ⁻⁶	274.38	58.2
	Prueba 2	1.13 x10 ⁻⁵	354.85	31.3
	Prueba 3	1.02 x10 ⁻⁵	202.86	19.9

Tabla 4.4. Pruebas de impacto sobre las celdas con 1 ml de volumen suministrado, se enlista el área de contacto, la fuerza máxima aplicada y la presión aplicada ($P = F/A$) en cada caso.

		Área de contacto (m ²)	Fuerza máxima aplicada (N)	Presión aplicada (MPa)
Celda 1	Prueba 1	1.52 x10 ⁻⁵	408.49	26.9
	Prueba 2	1.07 x10 ⁻⁵	238.62	22.2
	Prueba 3	1.10 x10 ⁻⁵	220.74	20.0
Celda 2	Prueba 1	6.83 x10 ⁻⁶	193.91	28.4
	Prueba 2	1.32 x10 ⁻⁵	247.56	18.8
	Prueba 3	8.55 x10 ⁻⁶	310.14	36.3
Celda 3	Prueba 1	1.89 x10 ⁻⁵	345.91	18.3
	Prueba 2	2.04 x10 ⁻⁵	381.67	18.7
	Prueba 3	1.63 x10 ⁻⁵	283.32	17.4
Celda 4	Prueba 1	4.52 x10 ⁻⁶	247.56	54.7
	Prueba 2	5.11 x10 ⁻⁶	238.62	46.7
	Prueba 3	7.07 x10 ⁻⁶	256.50	36.3
Celda 5	Prueba 1	1.45 x10 ⁻⁵	363.79	25.1
	Prueba 2	1.42 x10 ⁻⁵	417.43	29.4
	Prueba 3	7.07 x10 ⁻⁶	301.20	42.6

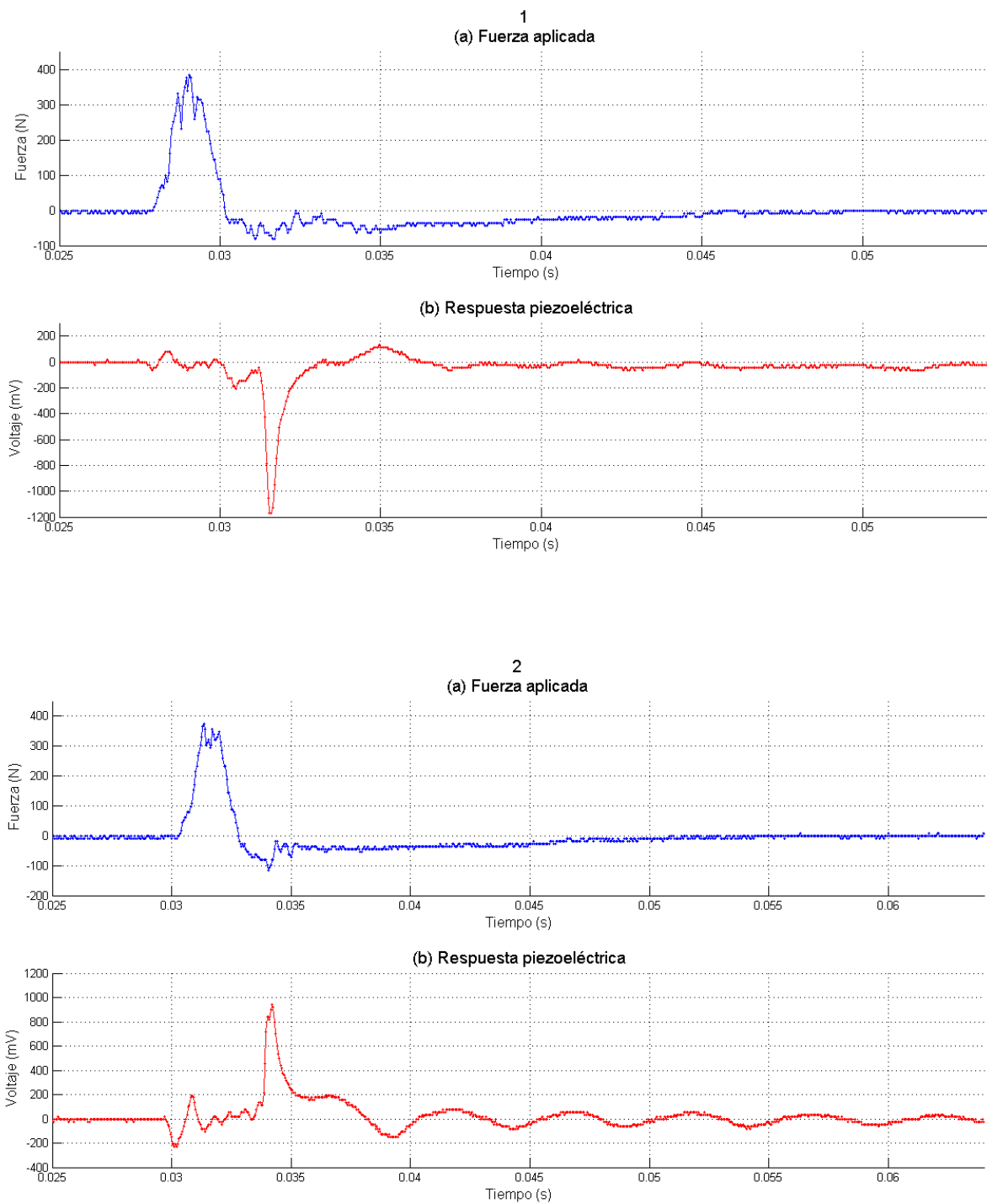


Figura 4.13. Ejemplo de dos señales adquiridas en pruebas de impacto sobre una celda con electrodos de cobre de 3x2 cm, proporción cuarzo/PEO₇₅₀ 80% w/w, volumen suministrado 0.25 ml, a) sensor de fuerza; b) respuesta piezoeléctrica.

Además, para relacionar las dimensiones de la celda con su respuesta piezoeléctrica se calculó la constante dieléctrica de las mallas, ϵ_r , utilizando la siguiente ecuación:

$$\epsilon_r = \frac{C_m}{C_0} \quad (8)$$

Donde C_m es la capacitancia de la celda y C_0 es la capacitancia de un capacitor de las mismas dimensiones (electrodos de 3x2 cm y los espesores de la Tabla 4.1) asumiendo vacío entre las placas, mismo que se calcula con la siguiente ecuación:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (9)$$

Con A el área de los electrodos, d la distancia entre estos y ϵ_0 la permitividad eléctrica del vacío. Los resultados se muestran en las Tablas 4.5 y 4.6.

Tabla 4.5. Capacitancias medidas de las celdas piezoeléctricas (C_m), para la quinta celda con volumen suministrado de 0.25 ml no hubo lectura en el medidor. Las capacitancias al vacío (C_0) se calculan usando la ecuación (9).

	Volumen suministrado 0.25 ml		Volumen suministrado 0.5 ml		Volumen suministrado 1 ml	
	C_m (pF)	C_0 (pF)	C_m (pF)	C_0 (pF)	C_m (pF)	C_0 (pF)
Celda 1	62	20.9	95	13.1	70	9.59
Celda 2	68	26	77	17.5	48	7.1
Celda 3	87	34.5	100	10.5	44	7.1
Celda 4	86	5.11	58	10.5	44	9.6
Celda 5	---	5.11	61	15	30	9.6

Tabla 4.6. Constante dieléctrica de las celdas manufacturadas, calculada usando la ecuación (8).

	Volumen suministrado 0.25 ml	Volumen suministrado 0.5 ml	Volumen suministrado 1 ml
	ϵ_r	ϵ_r	ϵ_r
Celda 1	2.96	2.96	7.30
Celda 2	2.61	2.61	6.81
Celda 3	2.52	2.52	6.20
Celda 4	1.68	1.68	4.58
Celda 5	---	2.96	3.13

4.3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.3.1. PRUEBAS DE IMPACTO

Se observa que en general la celda piezoeléctrica responde acorde con el estímulo mecánico proporcionado, aunque en algunos casos la señal de respuesta está invertida respecto del estímulo, lo que indica que la polaridad es distinta para diferentes puntos de la misma celda. Esto también sugiere que los cristales de cuarzo no están distribuidos ni alineados uniformemente en la malla.

Para comparar la respuesta de las celdas como función del volumen suministrado, se encontró el voltaje máximo (en valor absoluto) obtenido para cada prueba de impacto en cada celda y se normalizó respecto a la presión aplicada sobre la misma (ver Tabla 4.2 a 4.4); los valores promedio se muestran en la Figura 4.14. Se observa que para las celdas de 0.25 y 0.5 ml de volumen suministrado se tiene un menor voltaje en comparación con las celdas de 1 ml de volumen; sin embargo, el error en los valores promedio no permite establecer una tendencia de forma confiable.

Por otro lado, se calculó el coeficiente de correlación entre una señal de referencia (respuesta sin malla) y la señal obtenida para cada celda. Ya que las respuestas de las celdas son variadas debido a la no homogeneidad de la malla y a la diferencia entre los impactos recibidos, se optó por analizar las señales en el dominio de la frecuencia, para lo cual se encontró la transformada rápida de Fourier (utilizando el software OriginPro) y con los resultados se calculó la correlación de dichas señales. Los valores promedio se muestran en la Figura 4.15⁵. Aunque se observa una disminución de la correlación al aumentar el volumen suministrado, la tendencia no es confiable debido a la magnitud del error.

A pesar de que los voltajes generados por las celdas durante las pruebas parecen bajos, en promedio son de ~350 mV, estos valores son comparables con, e incluso mayores que, los obtenidos por Nunes et al. en [33] que reportan voltajes promedio de ~150 mV para mallas electrohiladas de PVDF y de ~100 mV para mallas de PVDF con partículas de BaTiO₃. Lo cual representa un resultado alentador para los materiales y métodos utilizados en este trabajo.

⁵ Las señales se analizaron utilizando Matlab, la rutina para el cálculo del voltaje máximo normalizado a la presión, un ejemplo de la rutina para el cálculo de la correlación entre señales, así como la rutina para la obtención de las gráficas (Figura 4.14 y 4.15) se incluyen en el Anexo 4.

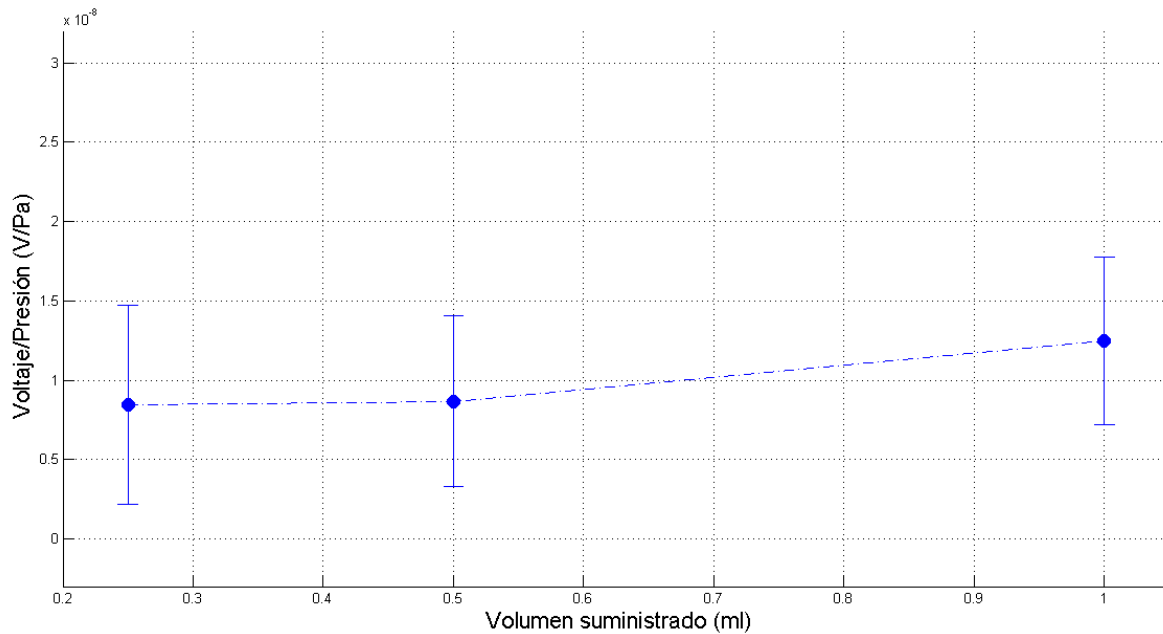


Figura 4.14. Voltaje máximo promedio (normalizado respecto a la presión aplicada) como función del volumen suministrado. Para cada punto se promedió sobre 5 celdas con electrodos de cobre (3x2 cm) y mismo volumen suministrado.

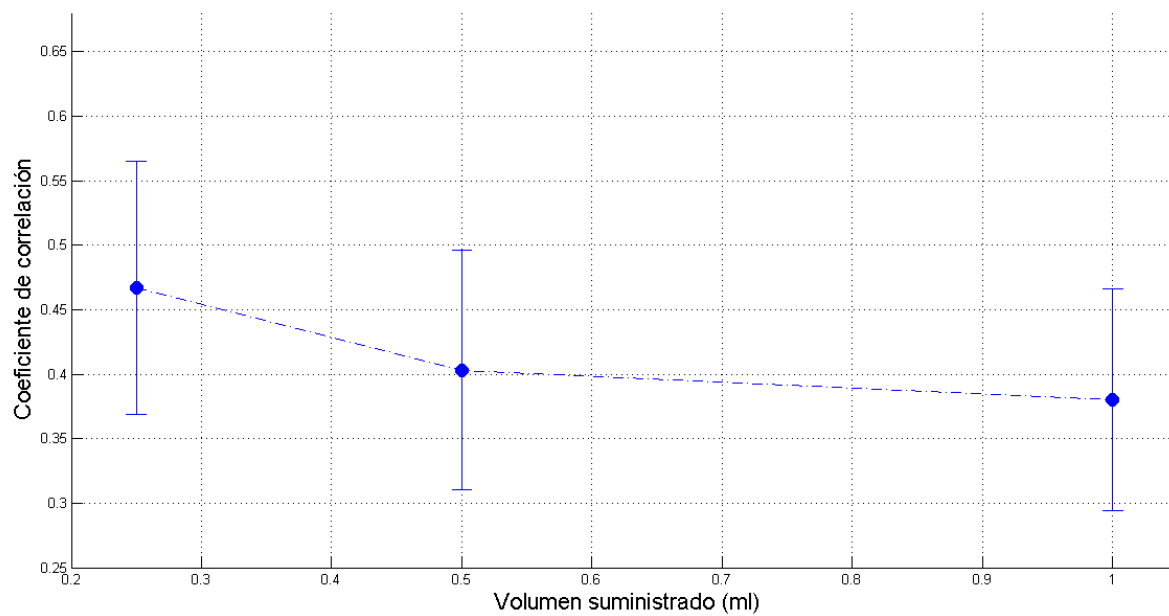


Figura 4.15. Coeficiente de correlación promedio como función del volumen suministrado. Cada punto es un promedio de 5 celdas con electrodos de cobre (3x2 cm) y mismo volumen suministrado.

4.3.2. CONSTANTE DIELECTRICA

Ahora bien, de acuerdo con la regla lineal de las mezclas [44], la constante dieléctrica, ϵ_r , de un compuesto es función de la constante dieléctrica de cada material que lo compone y de la proporción en que se encuentran dentro del mismo, es decir:

$$\epsilon_r = \epsilon_c C_c + \epsilon_{PEO}(1 - C_c) \quad (10)$$

Donde ϵ_c y ϵ_{PEO} son las constantes dieléctricas del cuarzo y del PEO, respectivamente, y C_c es la concentración de cuarzo en la mezcla. Tomando en cuenta que la constante dieléctrica del PEO es de ~ 5 [45] y la del cuarzo es de 4.54 en promedio [46 - 49], se esperaría un aumento en la constante dieléctrica del material, ver Figura 4.16. Sin embargo, dicho comportamiento sólo se observa, en promedio, para las celdas de mayor espesor (1 ml de volumen suministrado) como se muestra en la Figura 4.17; nótese también, que la constante dieléctrica promedio para estas celdas es mayor que el reportado para el PEO lo que indica que el PEO₇₅₀ debe tener una constante dieléctrica distinta (mayor) que la reportada en [45].

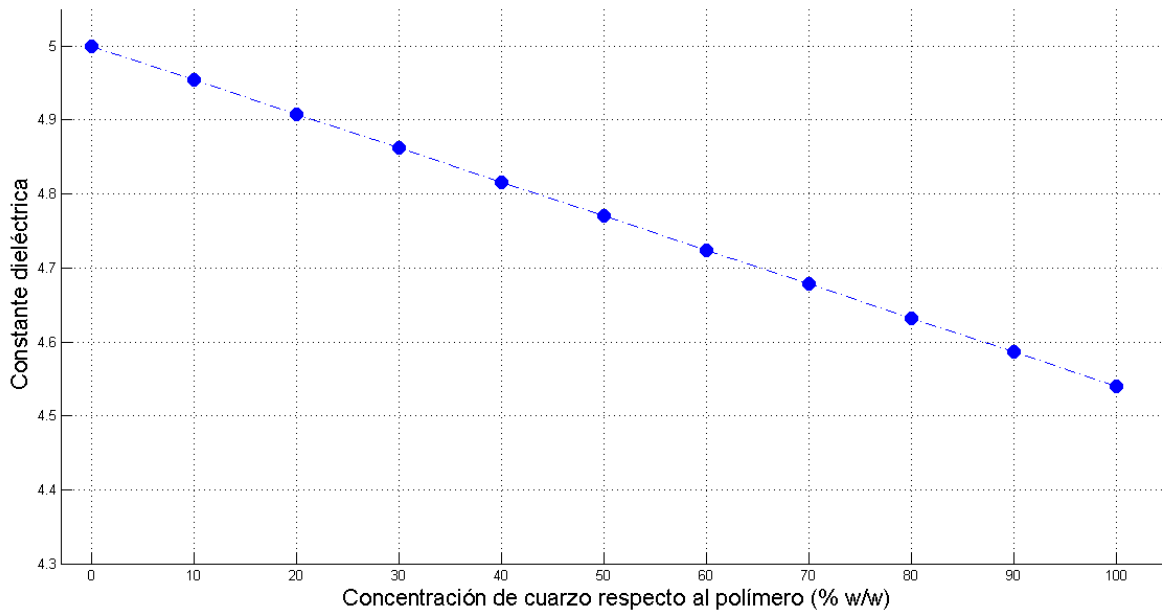


Figura 4.16. Constante dieléctrica del material compuesto (PEO y cuarzo) como función de la concentración de cuarzo respecto al polímero (% w/w).

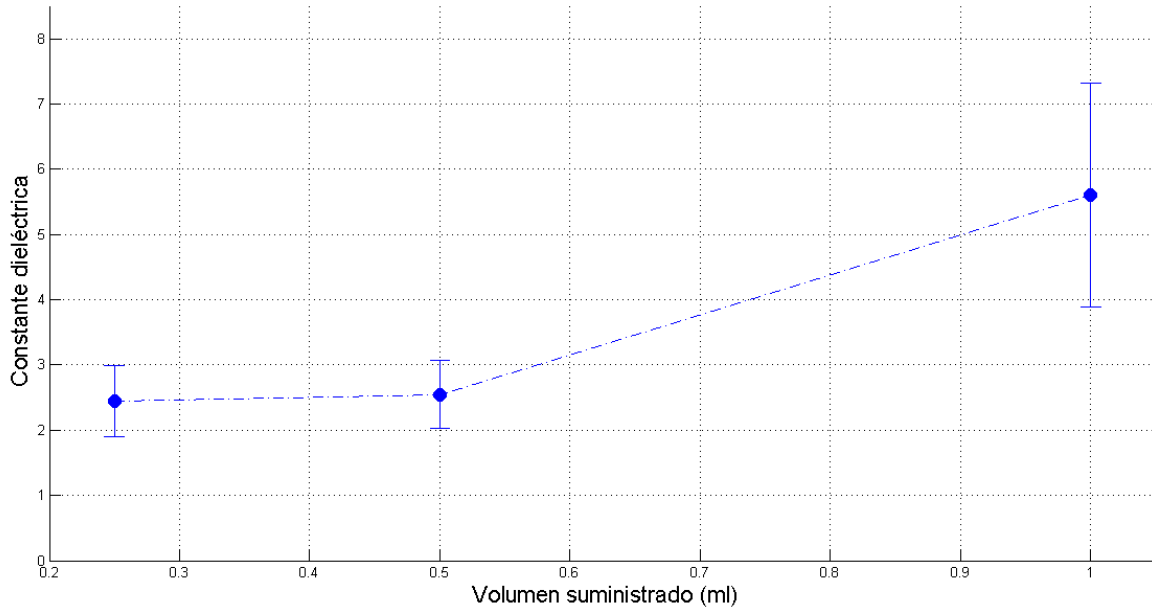


Figura 4.17. Constante dieléctrica relativa promedio como función del volumen suministrado durante de la manufactura de las mallas. Para una solución de PEO₇₅₀ con concentración del 6 % w/w en etanol/agua (80/20) y una proporción de 80% w/w de cuarzo respecto al polímero.

Lo anterior se explica tomando en cuenta que el material fabricado es una malla, por lo que la porosidad de la misma disminuye la constante dieléctrica del compuesto debido a la presencia de aire [50]. Escribiendo la regla de las mezclas para los tres componentes (PEO, cuarzo y aire) se tiene que:

$$\varepsilon_r = (1 - P)[\varepsilon_c C_c + \varepsilon_{PEO}(1 - C_c)] + P\varepsilon_a \quad (11)$$

Donde P es la porosidad de la malla y $\varepsilon_a = 1.0006$ es la constante dieléctrica del aire; así, al aumentar la porosidad, la constante dieléctrica disminuye, ver Figura 4.18. De la Tabla 4.6 y la Figura 4.17 se tiene que cuando el volumen suministrado es menor (0.25 y 0.5 ml) se tienen menores constantes dieléctricas, lo que sugiere que la porosidad para estas mallas es mayor, esto es notorio durante la manufactura de las celdas pues para estos volúmenes los electrodos son visibles a través de la malla, lo que no ocurre para las mallas de 1 ml.

Cabe destacar que los resultados de esta prueba son consistentes con los de las pruebas de impacto, pues las mallas de 1 ml son las que presentan mayores constantes dieléctricas y son aquellas con las cuales se generan mayores voltajes (normalizados con la presión).

Además, como se observó en las imágenes SEM de las mallas electrohiladas (Figura 3.18), a menores concentraciones de cuarzo la porosidad es mayor (Tabla 3.9) lo que también contribuye a disminuir su respuesta piezoeléctrica.

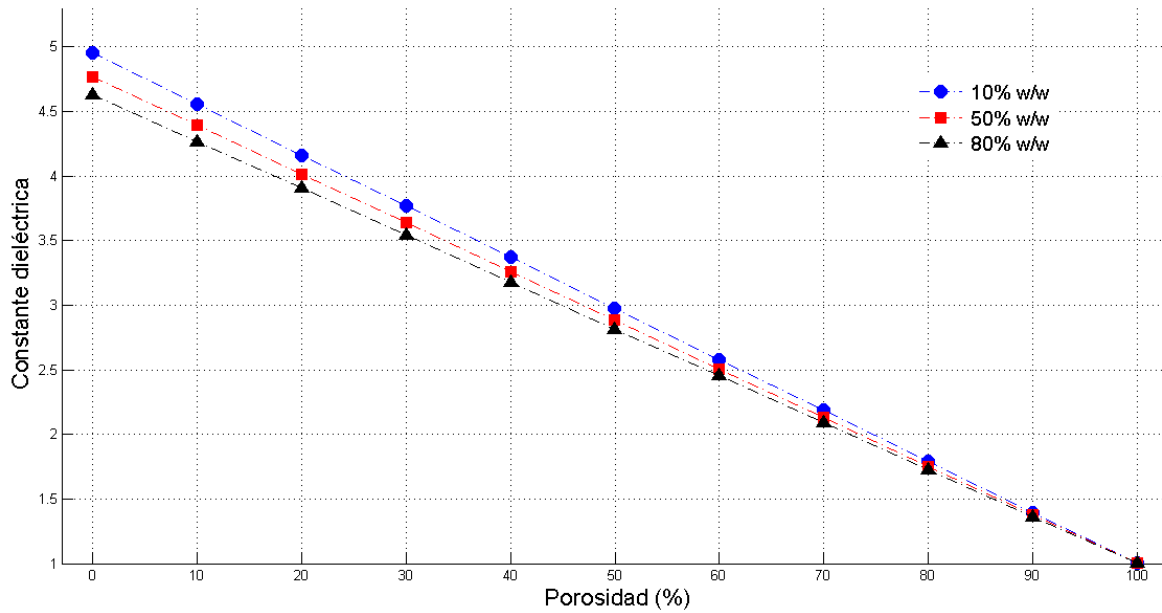


Figura 4.18. Constante dieléctrica como función de la porosidad para diferentes proporciones de cuarzo en las mallas electrohiladas.

Ahora bien, con lo anterior se define la siguiente relación:

$$\frac{A}{v} = \frac{\text{Área de los electrodos (cm}^2\text{)}}{\text{Volumen de la celda (cm}^3\text{)}} \quad (12)$$

El volumen de la celda estará determinado por el espesor de la misma. Esta relación A/v permite asociar las dimensiones de la celda con su constante dieléctrica y el voltaje generado por la misma.

Así, tomando los valores promedio del espesor de la malla (Tabla 4.1) y el área de los electrodos se encuentra que la relación A/v es de 62.5, 24.39 y 15.87 cm^{-1} para las celdas con volumen suministrado de 0.25, 0.5 y 1 ml, respectivamente. Nótese que en este caso, al disminuir la relación área/volumen el voltaje generado por la celda aumenta y también lo hace la constante dieléctrica. Este comportamiento, es decir, el aumento en el voltaje generado al disminuir la relación A/v también se observa durante las pruebas preliminares a volumen constante, en las que las celdas con electrodos de 3x2 cm generan mayores voltajes que las celdas con electrodos de 6x2, los cuales tienen una mayor relación área/volumen.

CONCLUSIONES

Durante la elaboración de este trabajo de tesis se logró desarrollar una metodología para la manufactura de mallas piezoeléctricas por medio de la técnica de electrohilado, con las cuales se diseñaron celdas y se evaluó la viabilidad de utilizarlas como dispositivos para la cosecha de energía.

Así, se diseñó, manufacturó y montó un dispositivo de electrohilado con el cual se obtienen mallas de óxido de polietileno (PEO) con peso molecular de 3×10^5 g/mol a partir de una solución al 6% w/w utilizando etanol/agua en una proporción de 80/20, y dispersando partículas de cuarzo ($< 37 \mu\text{m}$ de diámetro) en diferentes proporciones (20, 50 y 80% w/w respecto al polímero).

Una vez que se logró elaborar mallas macroscópicamente homogéneas, se obtuvieron imágenes SEM con las que se midieron los diámetros promedio y la porosidad de las mallas. Se encontró que el diámetro promedio de las fibras disminuye al aumentar la concentración de cuarzo desde $\sim 1 \mu\text{m}$ hasta $\sim 300 \text{ nm}$, el mismo comportamiento se observa con la porosidad que disminuye de $\sim 28\%$ hasta $\sim 16\%$.

Posteriormente, se diseñaron y manufacturaron distintas celdas para la cosecha de energía. Se llevaron a cabo pruebas preliminares de caracterización con las que se corrobora que añadir partículas de cuarzo provee de propiedades piezoeléctricas a las mallas, observando una mayor diferencia de potencial para las mallas piezoeléctricas con mayor contenido de cuarzo, que era el comportamiento esperado.

Se probaron distintos materiales para la elaboración de los electrodos y se establece que las láminas de cobre presentan mayores ventajas respecto a la pintura de carbono que es quebradiza y a las láminas de aluminio que, al no poderse soldar con estaño, dificultan la posible manufactura de un dispositivo que incluya celdas en conexiones serie/paralelo. Se encontró que, para un mismo volumen suministrado, los electrodos de cobre rectangulares de $3 \times 2 \text{ cm}$ proporcionan una mayor respuesta en voltaje respecto a los electrodos de $6 \times 2 \text{ cm}$, pues al tener la misma cantidad de material depositado sobre un área menor disminuye su relación A/v .

Como resultado de la caracterización piezoeléctrica por pruebas de impacto se observó que las celdas generan voltajes en el orden de los 350 mV. Además, las celdas de mayor espesor tienen una mayor respuesta piezoeléctrica en comparación con las de menor espesor debido a su menor relación A/v y a sus mayores constantes dieléctricas.

Por otro lado, los voltajes generados por las celdas piezoeléctricas son de decenas o centenas de mV al medir en el osciloscopio con una impedancia de $1 \text{ M}\Omega$, es decir, cuando no hay una demanda de corriente. Al medir con una impedancia menor, 50Ω , la demanda de corriente se incrementa y, en este caso, los impactos sobre las celdas no logran mantener el voltaje al no generar suficiente corriente para obtener una lectura en el osciloscopio; este comportamiento fue consistente en todas las pruebas efectuadas.

Cabe destacar que para fines de la cosecha de energía, utilizando materiales como los desarrollados en este trabajo, los circuitos y sus componentes deben ser adecuados para su uso en micro y nano dispositivos electrónicos, debido a que los voltajes y corrientes generados se encuentran en el orden de los mV y los nA.

Esta investigación es un primer avance en el desarrollo de un dispositivo para cosecha de energía mecánica. Los resultados son alentadores al respecto de los materiales y métodos de manufactura presentados en este trabajo, principalmente en lo referente al uso del PEO como matriz de las partículas de cuarzo. Así, se tiene la metodología a seguir para la manufactura de las mallas y, posteriormente, de las celdas piezoeléctricas para continuar realizando pruebas.

RECOMENDACIONES

- Mejorar la manufactura de las celdas en diversos aspectos:
 - Escoger un material y espesor para los electrodos que presente mayor conductividad eléctrica respecto a los materiales probados en este trabajo. En la mayoría de los sensores de película se utiliza pintura de plata.
 - Reducir el tamaño de la celda para que existan menos pérdidas en cuanto al transporte de cargas a lo largo de la misma. Aunque esto implicaría hacer modificaciones al dispositivo de electrohilado, en particular el colector pues el depósito de la malla se lleva a cabo en áreas del orden de cm^2 .
 - Someter la malla a un proceso de secado antes del encapsulamiento para eliminar la humedad en la misma y los restos de solvente que no alcancen a evaporarse durante el hilado de la malla.
 - Someter el polvo de cuarzo a un proceso de molienda para establecer si existe un cambio en la respuesta piezoeléctrica debido al cambio en el tamaño de partícula.
 - Probar materiales con mejores propiedades piezoeléctricas como coeficiente piezoeléctrico, constante piezoeléctrica, factor de acoplamiento electromecánico, etcétera.
- Continuar con la caracterización de las celdas piezoeléctricas:
 - Medir la corriente generada.
 - Encontrar curvas características de voltaje y corriente.
 - Encontrar valores óptimos de la relación A/v .

APÉNDICE A. CRISTALOGRAFÍA Y PROPIEDADES DEL CUARZO

Un cristal idealmente consiste de una celda unitaria que se repite hasta formar lo que se conoce como red cristalina; la celda unitaria es el paralelepípedo más pequeño que contiene los átomos que componen al material y cuyas dimensiones específicas proporcionan las propiedades estructurales y físicas del mismo [8].

La celda unitaria queda definida de acuerdo con tres vectores que forman un sistema coordenado en el cristal, así se tiene que las dimensiones y la geometría de la celda unitaria quedan determinados por la magnitud de dichos vectores y el ángulo que forman entre ellos, como se observa en la Figura Ap.A.1. De acuerdo con la simetría de la celda unitaria, los cristales se clasifican en 32 clases, mismas que se agrupan en 7 sistemas cristalinos (ver Tabla Ap.A.1).

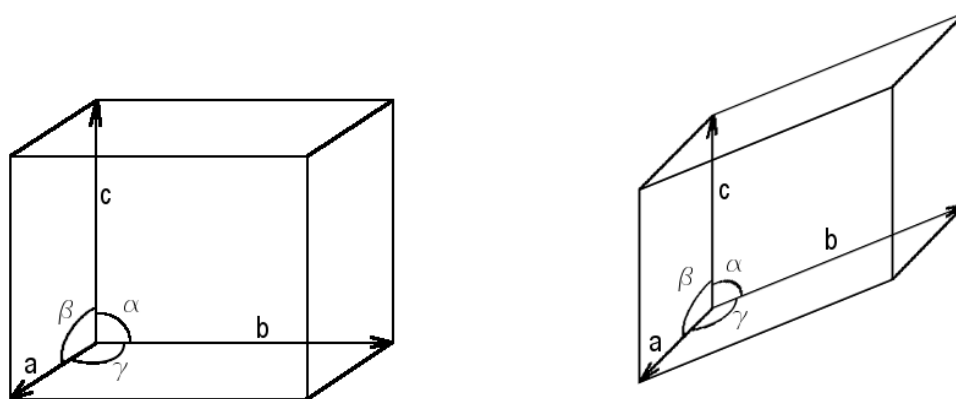


Figura Ap.A.1. Ejemplos de celdas unitarias, se muestran los vectores que forman el sistema de coordenadas del vector y los ángulos que forman entre ellos.

El cuarzo u óxido de silicio (SiO_2) es un cristal transparente⁶ que se presenta naturalmente en dos formas principales, ambas piezoeléctricas [8, 51]:

- Cuarzo α si la cristalización ocurre a temperaturas menores a los 573°C , dando como resultado un cristal que pertenece a la clase trigonal trapezoédrica.
- Cuarzo β si la cristalización ocurre entre los 573 y los 870°C , dando como resultado un cristal que pertenece a la clase hexagonal trapezoédrica.

En la Tabla Ap.A.2 se presentan algunas de las propiedades del cuarzo α que es el más abundante y, en general, el más utilizado.

⁶ También presenta otros colores (rosa, violeta, blanco, gris, etc.) dependiendo del tipo de impurezas que contenga el cristal.

Tabla Ap.A.1. Sistemas y clases cristalinas [8, 52, 53].

Sistema	Clases
Triclínico	Asimétrica*
	Central
	Esfenoidal*
Monoclínico	Plana*
	Prismática
	Esfenoidal*
Ortorrómbico	Piramidal*
	Bipiramidal
	Esfenoidal*
	Piramidal*
	Escalenoédrica*
Tetragonal	Trapezoédrica*
	Bipiramidal
	Ditetragonal piramidal*
	Ditetragonal bipiramidal
	Piramidal*
Trigonal	Romboédrica
	Trapezoédrica*
	Ditrigonal piramidal*
	Ditrigonal escalenoédrica
	Trigonal bipiramidal*
	Ditrigonal bipiramidal*
	Piramidal*
Hexagonal	Trapezoédrica*
	Bipiramidal
	Dihexagonal piramidal*
	Dihexagonal bipiramidal
	Tetraédrica pentagonal dodecaédrica*
Isométrico	Icositetraédrica pentagonal
	Pentagonal hemiédrica
	Hextetraédrica*
	Hexoctaédrica

*Presenta piezoelectricidad.

Tabla Ap.A.2. Propiedades del cuarzo α [8, 51].

Proporción axial	a:a:c= 1:1:1.10013
Dimensiones de la celda unitaria	a=4.9133 Å, c=5.4053 Å $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$
Densidad media	2.62 g/cm ³
Índice de refracción	1.55
Peso molecular	60.08 g
Dureza	7*
Reactividad	Baja, compuesto estable

*En la escala de Mohs, que mide la resistencia al rayado de los materiales.

APÉNDICE B. MÁXIMA TRANSFERENCIA DE POTENCIA

El teorema de máxima transferencia de potencia, como su nombre lo indica, proporciona las condiciones necesarias para extraer el máximo de potencia de un circuito. La Figura Ap.B.1 muestra el equivalente de Thevenin, para un circuito arbitrario, en el cual se tiene la fuente de voltaje, V_0 , la resistencia equivalente o interna, R_0 , y una resistencia de carga, R_L .

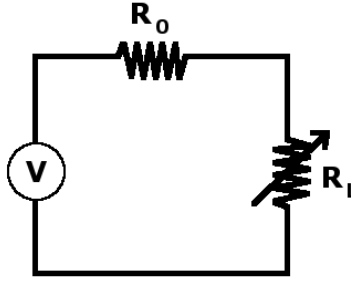


Figura Ap.B.1. Equivalente de Thevenin para un circuito arbitrario. Se tiene una fuente de voltaje V , una resistencia equivalente o interna R_0 y una resistencia variable de carga R_L .

Ahora bien, en la resistencia de carga R_L , la potencia está dada por:

$$P_L = I_L^2 R_L = \frac{V_0^2 R_L}{(R_0 + R_L)^2}$$

Variando la resistencia de carga y manteniendo constante V_0 y R_0 , se tendrá un máximo (o un mínimo) cuando:

$$\begin{aligned} \frac{dP_L}{dR_L} &= 0 \\ \frac{dP_L}{dR_L} &= \frac{(R_0 + R_L)^2 V_0^2 - 2V_0^2 R_L (R_0 + R_L)}{(R_0 + R_L)^4} = 0 \end{aligned}$$

La ecuación anterior se cumple cuando:

$$\begin{aligned} (R_0 + R_L)^2 V_0^2 &= 2V_0^2 R_L (R_0 + R_L) \\ R_0 + R_L &= 2R_L \\ R_0 &= R_L \end{aligned}$$

Este punto corresponde a un máximo ya que $d^2 P_L / dR_L^2$ evaluada en $R_L = R_0$ es negativa.

Así, la potencia entregada es máxima cuando la resistencia de carga es igual a la resistencia interna del circuito en cuestión, lo que marca el punto de máxima transferencia de potencia o MPPT (por sus siglas en inglés). Sustituyendo $R_L=R_0$ en la ecuación para P_L se tiene que:

$$P_{\max} = \frac{V_0 R_L}{(R_0 + R_L)^2} = \frac{V_0 R_L}{(2R_L)^2}$$

$$P_{\max} = \frac{V_0^2}{4R_L} = \frac{V_0^2}{4R_0}$$

Ahora bien, al modelar un material o transductor piezoeléctrico como una fuente de voltaje la corriente máxima que entrega varía dependiendo de la perturbación mecánica a la que es sometido. Por otro lado, la corriente extraída de esta fuente depende de la resistencia de carga. Para extraer la máxima energía del transductor piezoeléctrico se utilizan circuitos específicos cuya función es la de variar la resistencia de carga de forma tal que iguale la resistencia interna manteniendo el circuito en el punto de máxima transferencia de potencia.

APÉNDICE C. USO DEL DISPOSITIVO DE ELECTROHILADO

Metodología a seguir para la elaboración de pruebas en el dispositivo de electrohilado:

1. Asegurarse que tanto la bomba de jeringas como la fuente de alto voltaje se encuentren desconectadas de la línea eléctrica.
2. Limpiar el dispositivo: jeringa, manguera, aguja, soporte, electrodos y colector.
3. Cargar el polímero:
 - a. Llenar la jeringa a utilizar con la solución de polímero y asegurarse que no haya burbujas de aire.
 - b. Colocar la manguera de plástico a la salida de la jeringa y llenarla lentamente, también asegurándose que no entre aire.
 - c. Colocar la aguja en el extremo libre de la manguera e insertarla en el orificio correspondiente de la pieza móvil del soporte (electrodo superior).
 - d. Dejar salir lentamente el polímero de forma tal que se observe la gota en la punta de la jeringa sin que escurra.
4. Colocar la jeringa en la bomba sin hacer presión para evitar la salida del polímero por la aguja.
5. Colocar el colector correspondiente sobre la base del soporte (electrodo inferior).
6. Conectar la bomba a la computadora utilizando el cable RJ11 (bomba) a DB9 (computadora).
7. Conectar la bomba a la línea.
8. Iniciar en la computadora el programa de control de la bomba (*Syringe Pump Pro*) e introducir los parámetros de bombeo:
 - a. Diámetro de la jeringa.
 - b. Volumen a suministrar.
 - c. Velocidad de bombeo.
9. Conectar la fuente de alto voltaje a la línea, asegurándose de que la perilla de control se encuentre en 0 V y que el interruptor de encendido se encuentre en la posición de apagado.
10. Iniciar el bombeo del polímero.
11. Encender la fuente de alto voltaje e incrementar el voltaje aplicado, cuando se observe que la gota comienza a deformarse seguir incrementándolo lentamente hasta que se genere el jet.
12. Una vez que la bomba se detiene cuando ha terminado de inyectar el volumen especificado:
 - a. Se disminuye el voltaje de la fuente hasta que llegue a cero y se apaga.
 - b. Se retira el colector del sistema.

REFERENCIAS

- [1] H. S. Kim, J.-H. Kim y J. Kim, «A Review of Piezoelectric Energy Harvesting Based on Vibration,» *International journal of precision engineering and manufacturing*, vol. 12, nº 6, pp. 1129-1141, Diciembre 2011.
- [2] H. A. Sodano, D. J. Inman y G. Park, «A Review of Power Harvesting from Vibration using Piezoelectric Materials,» *The Shock an Vibration Digest*, vol. 36, nº 3, pp. 197-205, Mayo 2004.
- [3] F. Cottone, «Introduction to Vibration Energy Harvesting,» Agosto 2011. [En línea]. Disponible: <http://www.nipslab.org/5F02A04C-BDE8-4CF1-97FF-F378D5931D3D/FinalDownload/DownloadId-7FB26E810F38DBED132955BDEE0558D4/5F02A04C-BDE8-4CF1-97FF-F378D5931D3D/files/file/nipssummerschool2011/CottoneIntroductiontovibrationharvesting.pdf>.
- [4] A. Symeoni, «A review on energy harvesting from roads,» [En línea]. Disponible: <http://kth.diva-portal.org/smash/get/diva2:549685/FULLTEXT01>.
- [5] K. W. Lee y S. C. Yang, «Novel Methods of Harvesting Solar Energy from Asphalt Pavements,» [En línea]. Disponible: <http://www.uri.edu/5F02A04C-BDE8-4CF1-97FF-F378D5931D3D/FinalDownload/DownloadId-A86A76E63B56F25F9B0B9ABEB5B7D2FB/5F02A04C-BDE8-4CF1-97FF-F378D5931D3D/smile/documents/12SolarEnergyHarvesting11-30b.pdf>.
- [6] M. Lallart, P.-J. Cottinet, D. Guyomar y L. Lebrun, «Electrostrictive Polymers for Mechanical Energy Harvesting,» *Journal of Polymer Science. Polymer Physics*, nº 50, pp. 523-535, 6 Febrero 2012.
- [7] L. Mateu y F. Moll, «Review of Energy Harvesting Techniques and Applications for Microelectronics,» *Proceedings of SPIE*, vol. 5837, pp. 359-373, 2005.
- [8] W. G. Cady, Piezoelectricity. An Introduction to the Theory and Applications of Electromechanical Phenomena in Crystals, vol. I, Nueva York, Nueva York: Dover Publications, Inc., 1964.
- [9] M. Okayasu, D. Sato, Y. Sato, M. Konno y T. Shiraishi, «A study of the effects of vibration on the electric power generation properties of lead zirconate titanate piezoelectric ceramic,» *Ceramics International*, nº 38, pp. 4445-4451, 15 Febrero 2012.
- [10] S. Hyun-Cheol, K. Hyung-Chan, K. Chnog-Yun, K. Hyun-Jai, Y. Seok-Jin y J. Dae-Yong, «Multilayer piezoelectric energy scavenger for large current generation,» *Journal of Electroceramics*, nº 23, pp. 301-304, 18 Marzo 2008.
- [11] Y. Jiang-bo, X. Tao y C. Wei-shan, «Energy harvesting with piezoelectric cantilever,» de *IEEE International Ultrasonics Symposium Proceedings*, 2008.
- [12] H. A. Sodano, G. Park, D. J. Leo y D. J. Inman, «Use of piezoelectric energy harvesting devices for charging batteries,» de *SPIE 10th Annual International Symposium on Smart Structures and Materials*, San Diego, CA, 2003.

- [13] G. K. Ottman, G. F. Hofmann, A. C. Bhatt y G. A. Lesieutre, «Adaptative Piezoelectric Energy Harvesting Circuit for Wireless Remote Power Supply,» *IEEE Transactions on power electronics*, vol. 17, nº 5, pp. 669-676, Septiembre 2002.
- [14] G. K. Ottman, H. F. Hofmann y G. A. Lesieutre, «Optimized Piezoelectric Energy Harvesting Circuit Using Step-Down Converter in Discontinuous Conduction Mode,» *IEEE Transactions on power electronics*, vol. 18, nº 2, pp. 696-703, Marzo 2003.
- [15] E. Lefeuvre, G. Sebald, D. Guyomar, M. Lallart y C. Richard, «Materials, structures and power interfaces for efficient piezoelectric energy harvesting,» *Journal of Electroceramics*, nº 22, p. 171–179, 22 Noviembre 2007.
- [16] S. Sinha-Ray, A. L. Yarin y B. Pourdeyhi, «Meltblowing: I-basic physical mechanisms and threadline model,» *Journal of applied physics*, nº 108, pp. 34912-1 - 34912-12, 13 Agosto 2010.
- [17] A. L. Yarin, S. Sinha-Ray y B. Pourdeyhi, «Meltblowing: Multiple polymer jets and fiber-size distribution and lay-down patterns,» *Polymer*, nº 52, pp. 2929-2938, 23 Abril 2011.
- [18] C. R. Martin, «Template Synthesis of Electronically Conductive Polymer Nanostructures,» *Accounts of chemical research*, nº 28, pp. 61-68, Febrero 1995.
- [19] G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher y R. S. Ruoff, «Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method,» *Chemistry of materials*, nº 10, pp. 260-267, Enero 1998.
- [20] J. Doshi y D. H. Reneker, «Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers,» *Journal of Electrostatics*, nº 35, pp. 151-160, 1995.
- [21] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki y S. Ramakrishna, «A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites,» *Composites Science and Technology*, nº 63, pp. 2223-2253, 2003.
- [22] A. Baji, Y.-W. Mail, S.-C. Wong, M. Abtahi y P. Chen, «Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties,» *Composites Science and Technology*, nº 70, pp. 703-718, 20 Enero 2010.
- [23] Z. Dong, S. J. Kennedy y Y. Wu, «Electrospinning materials for energy-related applications and devices,» *Journal of Power Sources*, nº 196, pp. 4886-4904, 24 Febrero 2011.
- [24] T. Uyar y F. Besenbacher, «Electrospinning of cyclodextrin functionalized polyethylene oxide (PEO) nanofibers,» *European Polymer Journal*, nº 45, pp. 1032-1037, 2009.
- [25] Y. Yang, Z. Jia, Q. Li y Z. Guan, «Experimental Investigation of the Governing Parameters in the Electrospinning of Polyethylene Oxide Solution,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 13, nº 3, pp. 580-585, 2006.
- [26] M. M. Demir, I. Yilgor, E. Yilgos y B. Erman, «Electrospinning of polyurethane fibers,» *Polymer*, nº 43, pp. 3303-3309, 2002.

- [27] C. Wang, H.-S. Chien, K.-W. Yan, C.-L. Hung, K.-L. Hung, S.-J. Tsai y H.-J. Jhang, «Correlation between processing parameters and microstructure of electrospun poly(D,L-lactic acid) nanofibers,» *Polymer*, n° 50, pp. 6100-6110, 2009.
- [28] A. Frenot y I. S. Chronakis, «Polymer nanofibers assembled by electrospinning,» *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, n° 8, pp. 64-75, 2003.
- [29] DOW. Dowwolff cellulose, «Polyox^(TM) Overview,» 2011.
- [30] H. Fong, I. Chun y D. H. Reneker, «Beaded nanofibers formed during electrospinning,» *Polymer*, n° 40, pp. 4585-4592, 1999.
- [31] N. Dharmaraj, C. H. Kim y H. Y. Kim, «Pb(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O₃ nanofibers by electrospinning,» *Materials letters*, n° 59, pp. 3085-3089, 5 Julio 2005.
- [32] M. Fan, W. Hui, Z. Li, Z. Shen, H. Li, A. Jiang y Y. Chen, «Fabrication and piezoresponse of electrospun ultra-fine Pb(Zr_{0.3}, Ti_{0.7})O₃ nanofibers,» *Microelectronic Engineering*, n° 98, pp. 371-373, 20 Julio 2012.
- [33] J. Nunes-Pereira, V. Sencadas, V. Correia, J. G. Rocha y S. Lanceros-Méndez, «Energy harvesting performance of piezoelectric electrospun polymer fibers and polymer/ceramic composites,» *Sensors and Actuators A: Physical*, n° 196, pp. 55-62, 28 Marzo 2013.
- [34] A. L. Yarin, S. Koombhongse y D. H. Reneker, «Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers,» *Journal of applied physics*, vol. 90, n° 9, pp. 4836-4846, 1 Noviembre 2001.
- [35] G. Taylor y M. D. Van Dyke, «Electrically driven jets,» *Proceedings of the Royal Society of London A*, n° 313, pp. 453-475, 1969.
- [36] D. H. Reneker y A. L. Yarin, «Electrospinning jets and polymer nanofibers,» *Polymer*, n° 49, pp. 2387-2425, 7 Febrero 2008.
- [37] K. Garg y G. L. Bowlin, «Electrospinning jets and nanofibrous structures,» *Biomicrofluidics*, n° 5, pp. 13403-1 - 13403-19, 30 Marzo 2011.
- [38] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong y S. Koombhongse, «Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning,» *Journal of applied physics*, vol. 87, n° 9, pp. 4531-4547, 1 Mayo 2000.
- [39] J. M. Deitzel, J. D. Kleinmeyer, J. K. Hirvonen y N. C. Beck Tan, «Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers,» *Polymer*, n° 42, pp. 8163-8170, Mayo 2001.
- [40] A. L. Yarin, W. Kataphinan y D. H. Reneker, «Branching in electrospinning of nanofibers,» *Journal of Applied Physics*, n° 98, pp. 64501-1 - 64501-12, 16 Septiembre 2005.
- [41] Standards Committee of the IEEE Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control Society, «ANSI/IEEE Standard on Piezoelectricity,» The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc, Nueva York, 1988.

- [42] J. L. Salager y R. Anton, Métodos de medición de la tensión superficial o interfacial, Mérida: Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, 2005.
- [43] E. Y. Gómez Pachón, R. Montiel Campos, E. V. Moreno Rondón y R. Vera Graziano, «Diseño de un equipo de electrospinning para la fabricación de andamios de nanofibras para aplicaciones biomédicas,» *Memorias del XVI Congreso Internacional Anual de la SOMIM*, Septiembre 2010.
- [44] A. Klaus, A. Herrmann, P. Lothar y G. Klaus, «The dielectric properties of aqueous solutions of poly(ethylene glycol) and their influence on membrane structure,» *Biochimica et Biophysica Acta*, n° 815, pp. 515-518, 1985.
- [45] M. Kumar y S. S. Sekhon, «Role of plasticizer's dielectric constant on conductivity modification of PEO-NH₄F polymer electrolytes,» *European Polymer Journal*, n° 38, pp. 1297-1304, 2002.
- [46] A. Chossrow Akhavan, «The Quartz Page,» 4 Septiembre 2011. [En línea]. Available: http://www.quartzpage.de/gen_phys.html. [Último acceso: Marzo 2014].
- [47] Kyocera Corporation, «Fine ceramics world,» [En línea]. Disponible: <http://global.kyocera.com/fcworld/charact/elect/dielectric.html>. [Último acceso: Abril 2014].
- [48] V. E. Bottom, «Dielectric constants of quartz,» *Journal of Applied Physics*, vol. 43, n° 4, pp. 1493-1494, Abril 1972.
- [49] CSG, Computer Support Group, Inc. and CSGNetwork.Com , «Dielectric constants of various materials,» 1973 - 2014. [En línea]. Disponible: <http://www.csgnetwork.com/dieconstantstable.html>. [Último acceso: Mayo 2014].
- [50] Y. Li, X. Lu, X. Liu, C. Zhang, X. Li, W. Zhang y C. Wang, «Ultra-low dielectric performance of polymer electrospun nanofiber mats,» *Applied Physics A*, n° 100, pp. 207-212, 10 Febrero 2010.
- [51] Universidad Autónoma de Madrid, «Museo de Mineralogía,» 14 Enero 2010. [En línea]. Disponible: <http://www.uam.es/cultura/museos/mineralogia/especifica/mineralesAZ/Cuarzo/cuarzo.html>. [Último acceso: 2013].
- [52] D. Barthelmy, «Mineralogy Database,» [En línea]. Disponible: <http://webmineral.com/crystall.shtml#.Uv5xevl5NK->. [Último acceso: 2014].
- [53] F. C. Phillips, Introducción a la cristalografía, Madrid: Paraninfo, 1972.

ANEXO 1

Rutina utilizada para obtener las gráficas de las Figuras 3.5 y 3.6.

```
%% Partiendo de la ecuación (3) se generan diferentes gráficos variando
%% parámetros como la distancia de separación y la longitud del capilar.

L = 0.5:0.5:2.5; %Longitud del tubo capilar (cm)
T = [7.61 14.11]; %Tensión superficial (dinas/cm=(103)N/m=(10-3)J/m2)
H = 0:1:30; %Distancia de separación (cm)
R = 0.045; %Radio del capilar (cm)

%% Cálculo de Vc y su derivada respecto a H
for i = 1:5
    l = L(1,i);
    Tj = T(1,1);
    Vcj = sqrt(4*(H.^2/l^2)*(log(2*l/R)-1.5)*0.117*pi*R*Tj);
    Vj(i,:) = polyfit(H,Vcj,1);
end

for i = 1:5
    l = L(1,i);
    Tj = T(1,2);
    Vck = sqrt(4*(H.^2/l^2)*(log(2*l/R)-1.5)*0.117*pi*R*Tj);
    Vk(i,:) = polyfit(H,Vck,1); %Ajuste lineal
end

DVj = Vj(:,1); DVk = Vk(:,1); %Valores de las pendientes

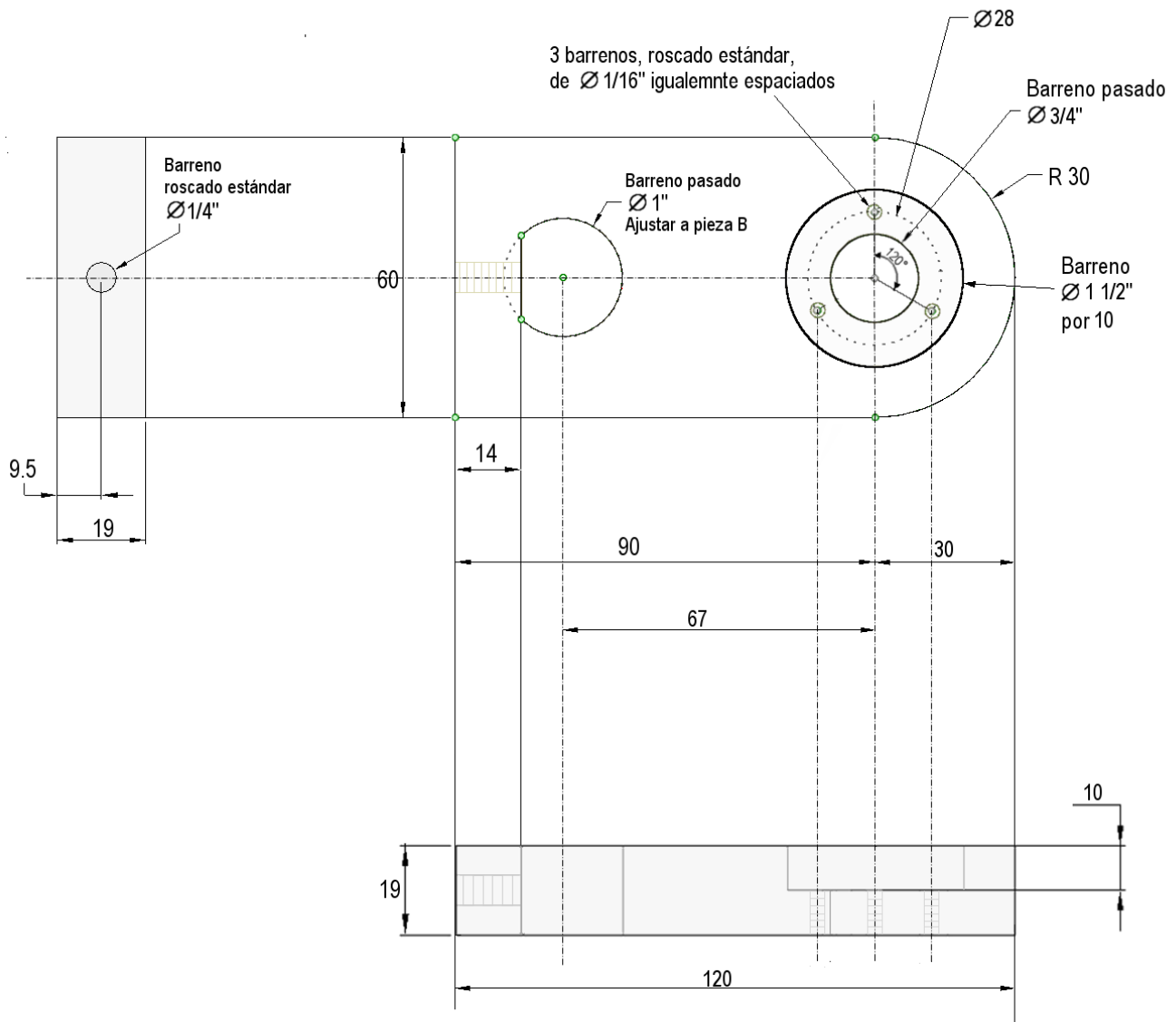
%% Vc como función de H, para L = 1.5 cm
l3 = L(1,3);
Tj = T(1,1); Tk=T(1,2);
Vcj3 = sqrt(4*(H.^2/l3^2)*(log(2*l3/R)-1.5)*0.117*pi*R*Tj);
Vck3 = sqrt(4*(H.^2/l3^2)*(log(2*l3/R)-1.5)*0.117*pi*R*Tk);

%% Graficar
figure(1)
hold on
plot(L,DVj,'o-.k','markersize',7,'markeredgecolor','k','markerfacecolor',[0.3 0.3 0.3])
plot(L,DVk,'s-.k','markersize',7,'markeredgecolor','k','markerfacecolor',[0.3 0.3 0.3])
hold off
legend('\fontsize{14} 1% w/w PEO_3_0_1','\fontsize{14} 4% w/w PEO_7_5_0',1);
axis ([0.5 2.55 0 2.49])
grid on;
box off;
xlabel('\fontsize{16} Longitud del capilar (cm)')
ylabel('\fontsize{16} \Delta Voltaje crítico / \Delta Distancia de separación')

figure(2)
hold on
plot(H,Vcj3,'o-.k','markersize',7,'markeredgecolor','k','markerfacecolor',[0.3 0.3 0.3])
plot(H,Vck3,'s-.k','markersize',7,'markeredgecolor','k','markerfacecolor',[0.3 0.3 0.3])
hold off
grid on;
box off;
xlabel('\fontsize{16} Distancia de separación (cm)')
ylabel('\fontsize{16} Voltaje crítico (kV)')
axis ([0 27 0 23])
legend('\fontsize{14} 1% w/w PEO_3_0_1','\fontsize{14} 4% w/w PEO_7_5_0',2)
```

ANEXO 2

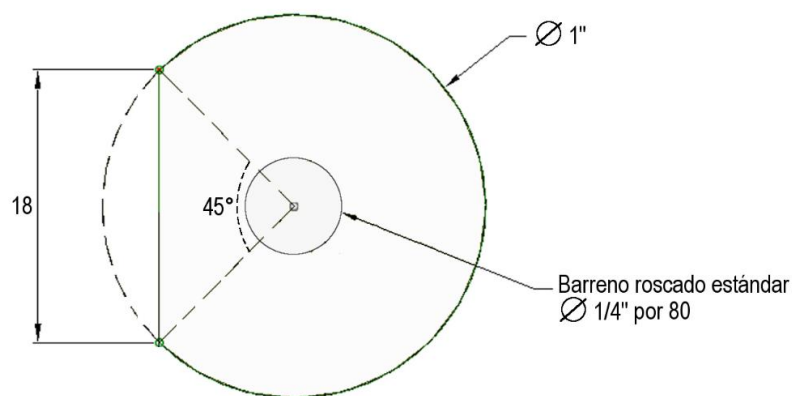
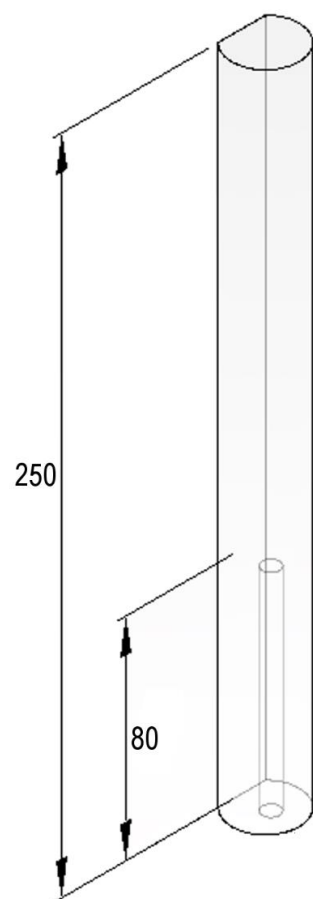
Pieza A



ACOTACIONES: Milímetros

MATERIAL: PVC

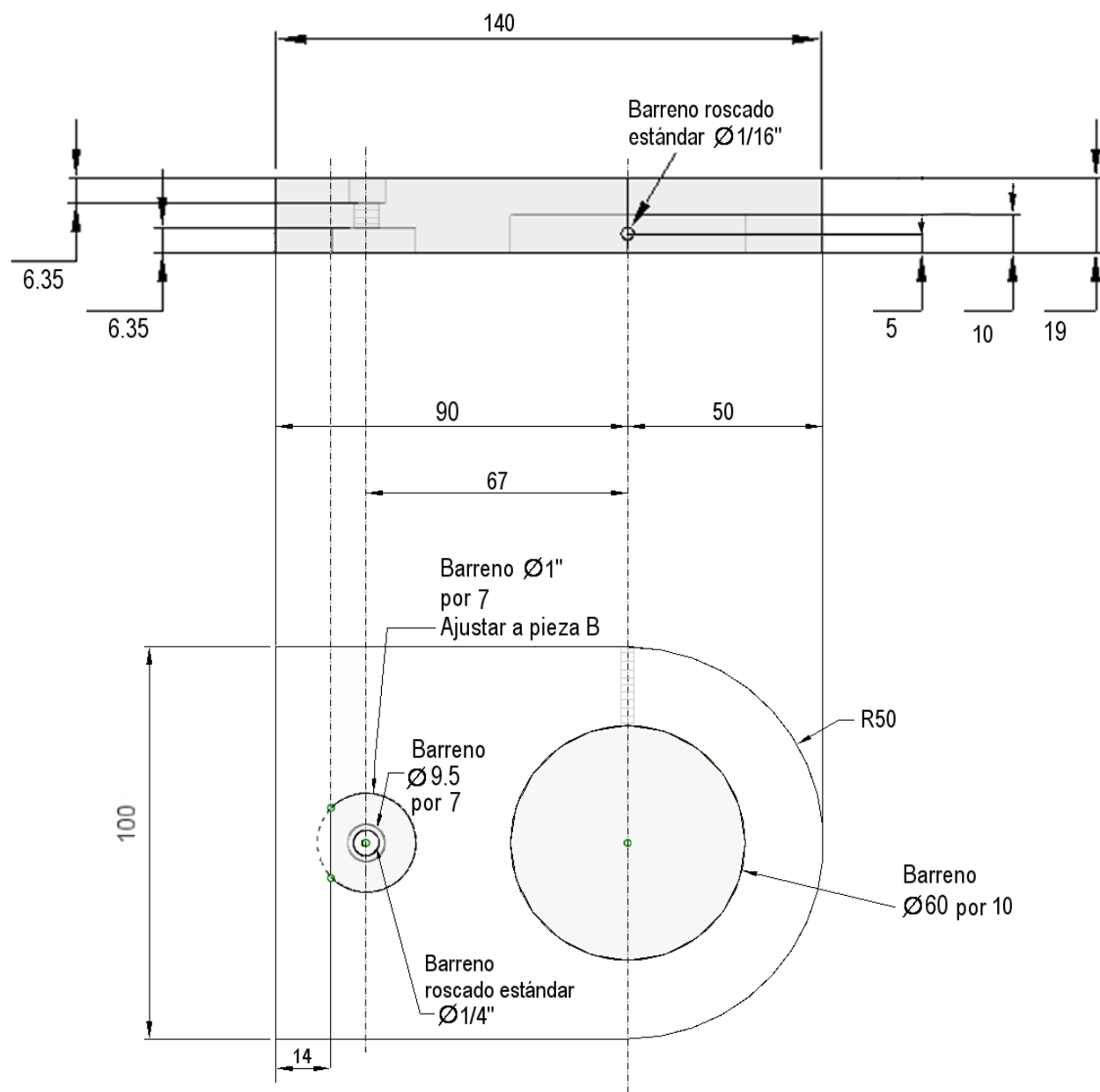
Pieza B



ACOTACIONES: Milímetros

MATERIAL: PVC

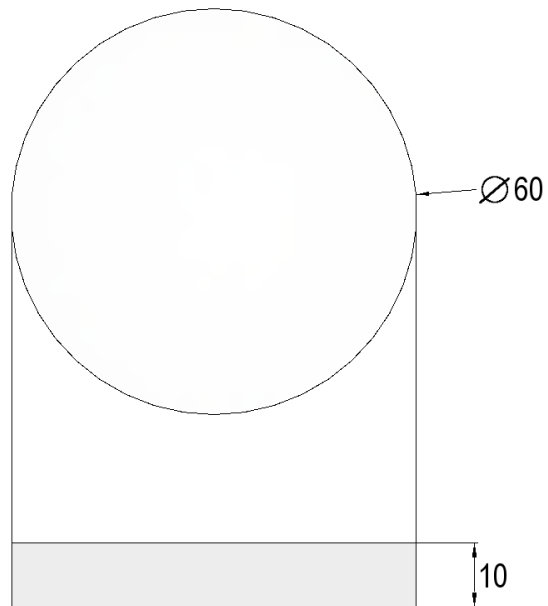
Pieza C



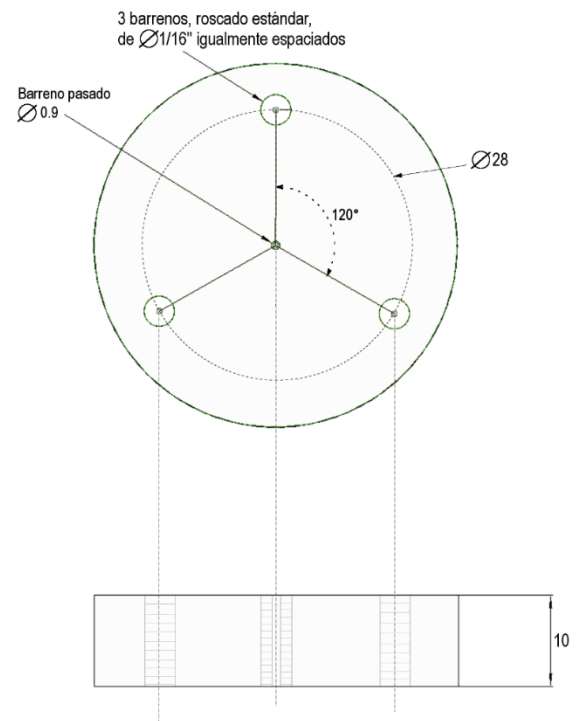
ACOTACIONES: Milímetros

MATERIAL: PVC

Pieza D



Pieza E



ACOTACIONES: Milímetros

MATERIAL: Aluminio

ANEXO 3

Importar datos del formato proporcionado por el osciloscopio a vectores columna en Matlab

Rutina de ejemplo

```
%% Importar datos
% Inicializar variables.
filename1 = 'C:\Users\Jimena\...\pruebas\alg1_1.csv';
filename2 = 'C:\Users\Jimena\...\pruebas\alg1_2.csv';
delimiter = ',';
startRow = 3;
formatSpec = '%f%f%[\n\r]'; %Cadena de formato para cada línea de texto.

% Abrir archivos de texto.
fileID1 = fopen(filename1, 'r');
fileID2 = fopen(filename2, 'r');

% Leer las columnas de datos.
dataArray1 = textscan(fileID1, formatSpec, 'Delimiter', delimiter, 'EmptyValue',
, NaN, 'HeaderLines', startRow-1, 'ReturnOnError', false);
dataArray2 = textscan(fileID2, formatSpec, 'Delimiter', delimiter, 'EmptyValue',
, NaN, 'HeaderLines', startRow-1, 'ReturnOnError', false);

% Cerrar archivos de texto.
fclose(fileID1);
fclose(fileID2);

% Separar los datos en vectores columna.
talglch1 = dataArray1{:, 1};
Valglch1 = dataArray1{:, 2};

talglch2 = dataArray2{:, 1};
Valglch2 = dataArray2{:, 2};

% Borrar variables temporales
clearvars filename1 filename2 fileID1 fileID2 dataArray1 dataArray2;
clearvars delimiter startRow formatSpec ans;
```

Pruebas preliminares

Ejemplo de señales de respuesta adquiridas con las celdas usando electrodos de cobre.

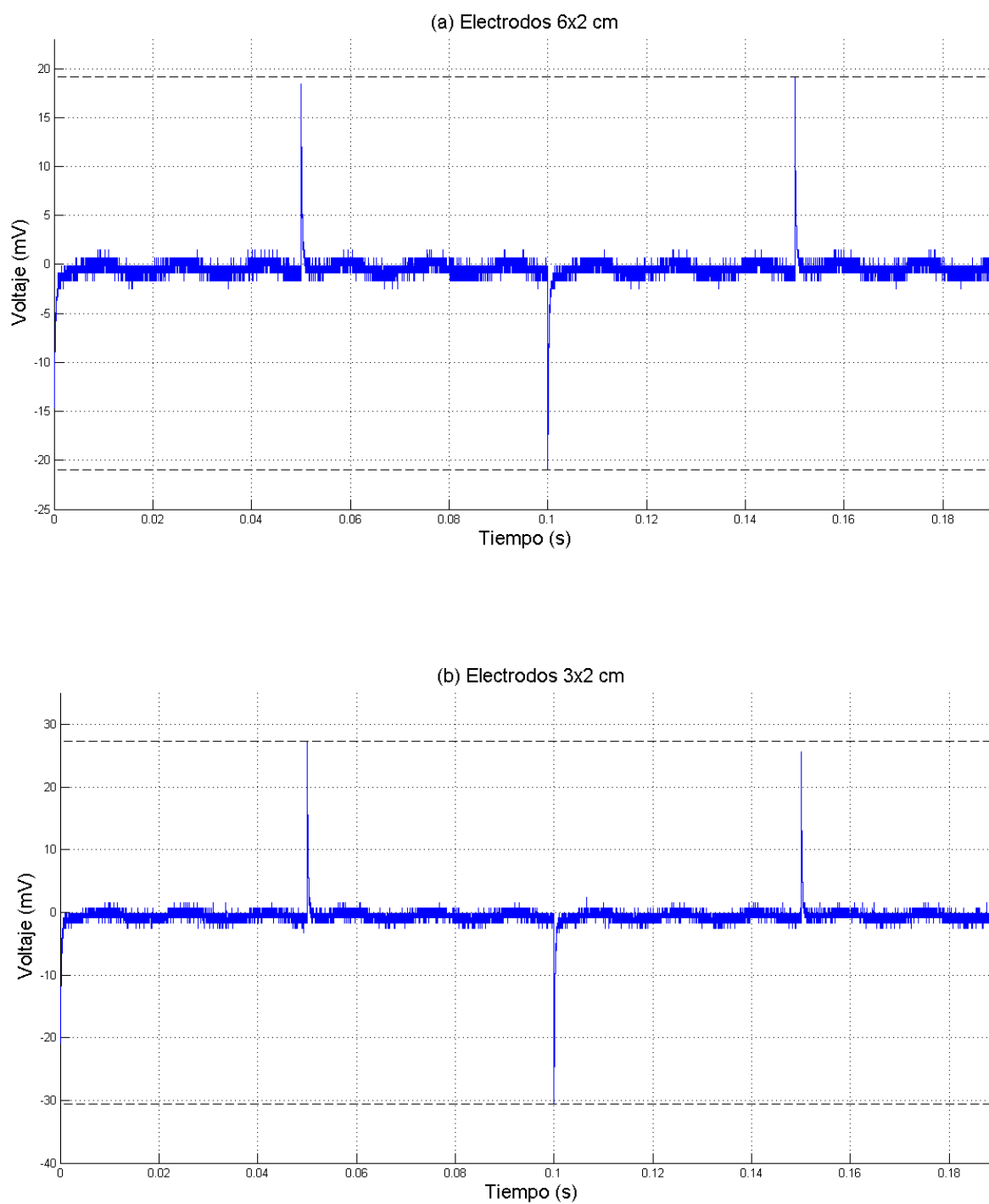


Figura An.3.1. Señal adquirida de la celda usando electrodos de cobre (cuarzo/ PEO_{750} , 50% w/w), a) 6x2 cm y b) 3x2 cm, en respuesta a la señal cuadrada proveniente del transductor piezoeléctrico.

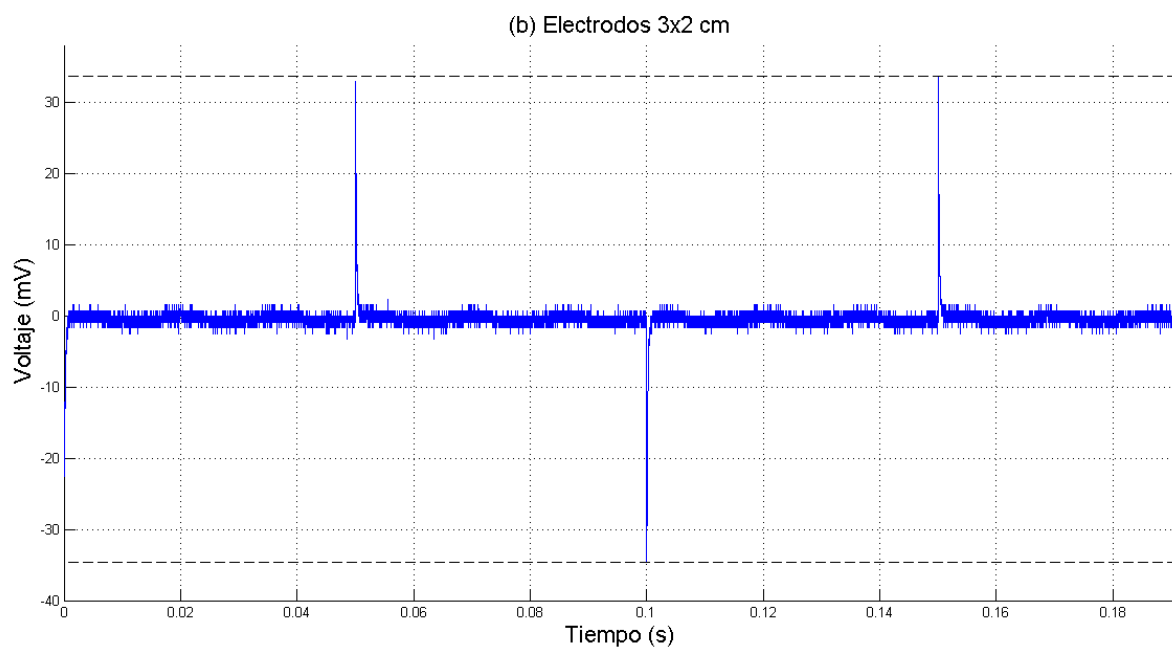
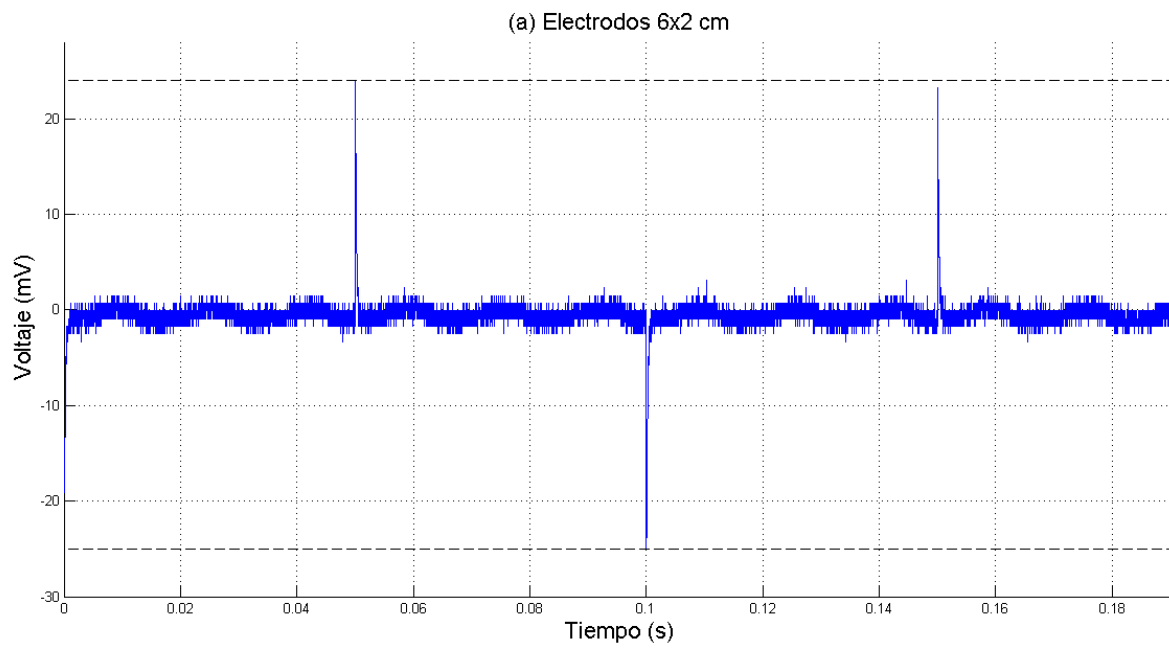


Figura An.3.2. Señal adquirida de la celda con electrodos de cobre (cuarzo/PEO₇₅₀, 80% w/w), a) 6x2 cm y b) 3x2 cm, en respuesta a la señal cuadrada proveniente del transductor piezoeléctrico.

Rutina utilizada para obtener la gráfica de la Figura 4.9.

```
%% Voltaje máximo promedio como función del área de los electrodos.

electrodos= [6 12]; %Área de los electrodos (cm^2)

% Encontrar el voltaje máximo para cada celda.
Vmaxalp1 = max(abs(Valp1ch2)); % Vmáx, electrodos de aluminio, 3x2cm
Vmaxalp2 = max(abs(Valp2ch2));
Vmaxalp3 = max(abs(Valp3ch2));

Vmaxalg1 = max(abs(Valg1ch2)); % Vmáx, electrodos de aluminio, 6x2cm
Vmaxalg2 = max(abs(Valg2ch2));
Vmaxalg3 = max(abs(Valg3ch2));
Vmaxcup1 = max(abs(Vcup1ch2)); % Vmáx, electrodos de cobre, 3x2cm
Vmaxcup2 = max(abs(Vcup2ch2));
Vmaxcup3 = max(abs(Vcup3ch2));

Vmaxcug1 = max(abs(Vcug1ch2)); % Vmáx, electrodos de cobre, 6x2cm
Vmaxcug2 = max(abs(Vcug2ch2));
Vmaxcug3 = max(abs(Vcug3ch2));

alp = [Vmaxalp1 Vmaxalp2 Vmaxalp3];
alg = [Vmaxalg1 Vmaxalg2 Vmaxalg3];

cup = [Vmaxcup1 Vmaxcup2 Vmaxcup3];
cug = [Vmaxcug1 Vmaxcug2 Vmaxcug3];

%Cálculo de promedios y errores
alp_prom = mean(alp); % Electrodos de aluminio, 3x2cm
alp_desv = std(alp);

alg_prom = mean(alg); % Electrodos de aluminio, 6x2cm
alg_desv = std(alg);

al = [alp_prom alg_prom];
al_er = [alp_desv alg_desv];

cup_prom = mean(cup); % Electrodos de cobre, 3x2cm
cup_desv = std(cup);

cug_prom = mean(cug); % Electrodos de cobre, 6x2cm
cug_desv = std(cug);

cu = [cup_prom cug_prom];
cu_er = [cup_desv cug_desv];

%% Graficar
figure(1)
hold on
errorbar(electrodos, al, al_er, 's-
.k', 'markersize', 7, 'markeredgecolor', 'k', 'markerfacecolor', [0.3 0.3 0.3])
errorbar(electrodos, cu, cu_er, 'o-
.k', 'markersize', 7, 'markeredgecolor', 'k', 'markerfacecolor', [0.3 0.3 0.3])
```

```

hold off
grid on
box off
axis([5 12.5 0.016 0.033])
legend('\fontsize{14} Aluminio', '\fontsize{14} Cobre')
xlabel('\fontsize{16} Área de los electrodos (cm^2)')
ylabel('\fontsize{16} Voltaje máximo promedio (V)')

```

Rutina utilizada para obtener la gráfica de la Figura 4.10.

```

%% Voltaje máximo promedio como función de la concentración de cuarzo en la malla.
C = [50 80]; %Concentración de cuarzo

Cup = [Vmaxcup1 Vmaxcup2 Vmaxcup3]; % Vmáx, electrodos de 3x2 cm
Cup80 = [Vmaxcup801 Vmaxcup802 Vmaxcup803];

Cug = [Vmaxcug1 Vmaxcug2 Vmaxcug3]; % Vmáx, electrodos de 6x2 cm
Cug80 = [Vmaxcug801 Vmaxcug802 Vmaxcug803];

%Cálculo de valores promedio y errores correspondientes.
Cup_prom = mean(Cup);
Cup_desv = std(Cup);

Cup80_prom = mean(Cup80);
Cup80_desv = std(Cup80);

Cug_prom = mean(Cug);
Cug_desv = std(Cug);

Cug80_prom = mean(Cug80);
Cug80_desv = std(Cug80);

P = [Cup_prom Cup80_prom];
Per = [Cup_desv Cup80_desv];

G = [Cug_prom Cug80_prom];
Ger = [Cug_desv Cug80_desv];

%% Graficar
figure(1)
hold on
errorbar(C,P,Per,'s-.k','markersize',7,'markeredgecolor','k','markerfacecolor',[0.3 0.3 0.3])
errorbar(C,G,Ger,'o-.k','markersize',7,'markeredgecolor','k','markerfacecolor',[0.3 0.3 0.3])
hold off
grid on
box off
axis([45 83 0.01 0.038])
xlabel('\fontsize{16} Concentración de cuarzo (%w/w)')
ylabel('\fontsize{16} Voltaje máximo promedio (V)')
h=legend('\fontsize{14} Electrodos 3x2 cm', '\fontsize{14} Electrodos 6x2 cm',4);
set(h,'Interpreter');

```

ANEXO 4

Caracterización piezoeléctrica.

Ejemplo de señales de respuesta adquiridas con las celdas con volúmenes suministrados de 0.5 y 1 ml.

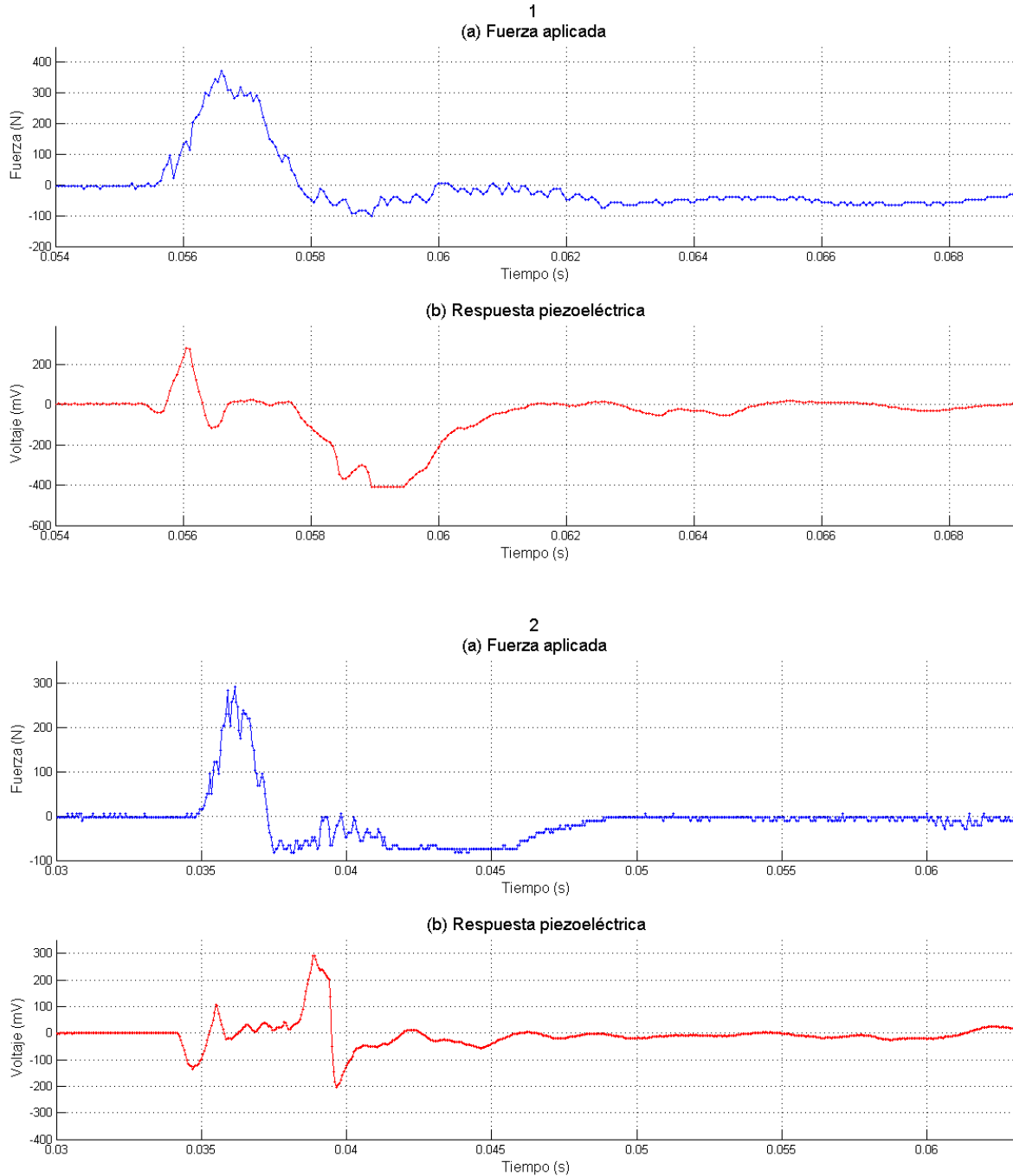


Figura An.4.1. Ejemplo de dos señales adquiridas en pruebas de impacto sobre una celda con electrodos de cobre de 3x2 cm, proporción cuarzo/PEO₇₅₀ 80% w/w, volumen suministrado 0.5 ml, a) sensor de fuerza; b) respuesta piezoeléctrica.

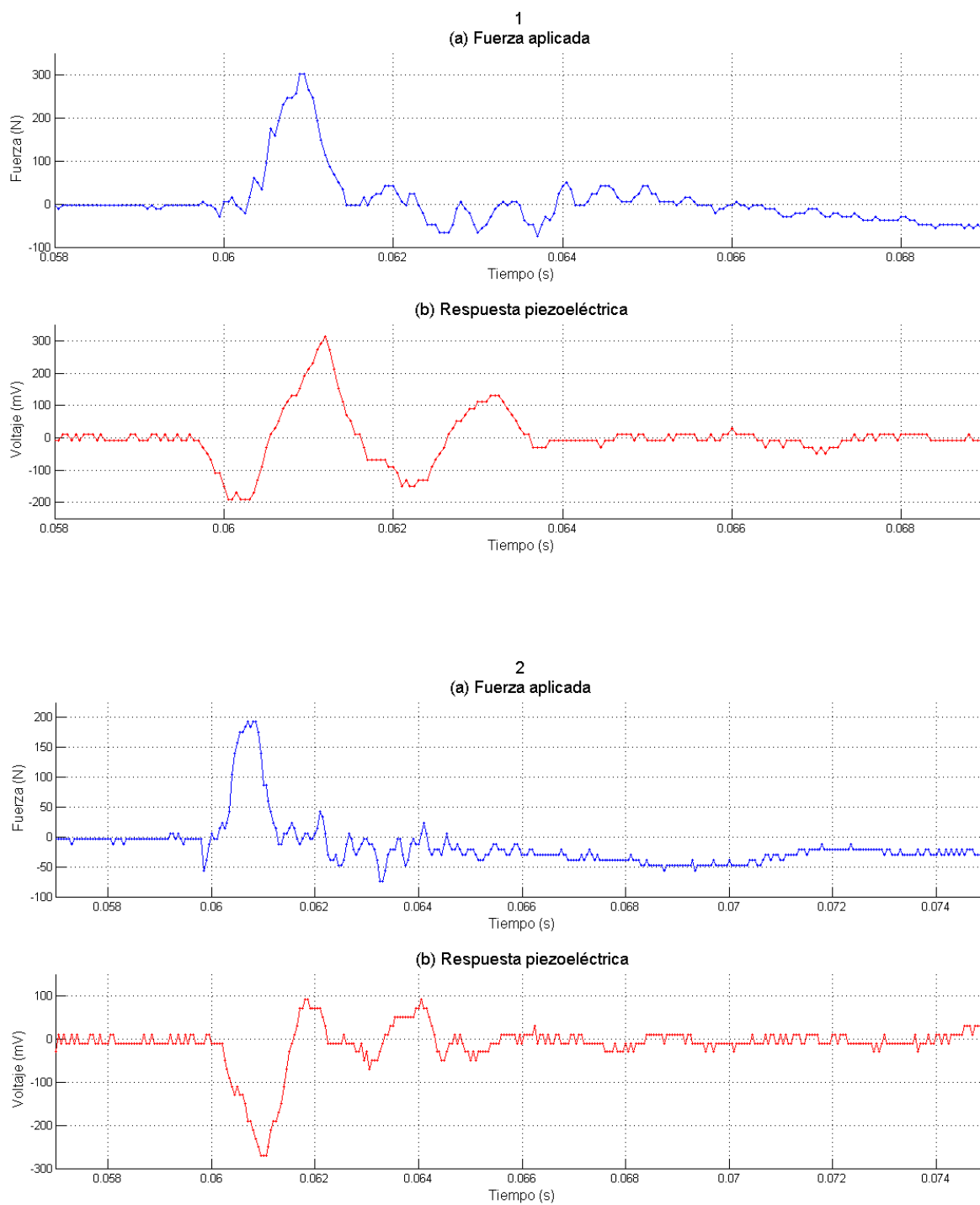


Figura An.4.2. Ejemplo de dos señales adquiridas en pruebas de impacto sobre una celda con electrodos de cobre de 3x2 cm, proporción cuarzo/PEO₇₅₀ 80% w/w, volumen suministrado 1 ml, a) sensor de fuerza; b) respuesta piezoeléctrica.

Rutina para normalizar el voltaje generado respecto a la presión aplicada a la celda con 0.25 ml de volumen suministrado

```
% Normalización respecto a la presión.  
%Encontrar valores máximos de fuerza, voltaje y calcular la presión partiendo del  
%área de contacto para cada caso.
```

```
%Muestra 1
```

```
Fmax_M1P1cuarto = max(F_M1P1cuarto); Pmax_M1P1cuarto = max(P_M1P1cuarto);  
Acon_M1P1cuarto = 4.90874e-06; % Área de contacto  
Pres_M1P1cuarto = Fmax_M1P1cuarto/Acon_M1P1cuarto;
```

```
Fmax_M1P2cuarto = max(F_M1P2cuarto); Pmax_M1P2cuarto = max(P_M1P2cuarto);  
Acon_M1P2cuarto = 4.90874e-06; % Área de contacto  
Pres_M1P2cuarto = Fmax_M1P2cuarto/Acon_M1P2cuarto;
```

```
Fmax_M1P3cuarto = max(F_M1P3cuarto); Pmax_M1P3cuarto = max(P_M1P3cuarto);  
Acon_M1P3cuarto = 7.54768e-06; % Área de contacto  
Pres_M1P3cuarto = Fmax_M1P3cuarto/Acon_M1P3cuarto;
```

```
PF_M1cuarto = [Pmax_M1P1cuarto/Pres_M1P1cuarto; Pmax_M1P2cuarto/Pres_M1P2cuarto;  
Pmax_M1P3cuarto/Pres_M1P3cuarto];  
PFprom_M1cuarto = mean(PF_M1cuarto); PFdesv_M1cuarto = std(PF_M1cuarto);
```

```
%Muestra 2
```

```
Fmax_M2P1cuarto = max(F_M2P1cuarto); Pmax_M2P1cuarto = max(P_M2P1cuarto);  
Acon_M2P1cuarto = 9.62113e-06; % Área de contacto  
Pres_M2P1cuarto = Fmax_M2P1cuarto/Acon_M2P1cuarto;
```

```
Fmax_M2P2cuarto = max(F_M2P2cuarto); Pmax_M2P2cuarto = max(P_M2P2cuarto);  
Acon_M2P2cuarto = 7.30617e-06; % Área de contacto  
Pres_M2P2cuarto = Fmax_M2P2cuarto/Acon_M2P2cuarto;
```

```
Fmax_M2P3cuarto = max(F_M2P3cuarto); Pmax_M2P3cuarto = max(P_M2P3cuarto);  
Acon_M2P3cuarto = 8.55299e-06; % Área de contacto  
Pres_M2P3cuarto = Fmax_M2P3cuarto/Acon_M2P3cuarto;
```

```
PF_M2cuarto = [Pmax_M2P1cuarto/Pres_M2P1cuarto; Pmax_M2P2cuarto/Pres_M2P2cuarto;  
Pmax_M2P3cuarto/Pres_M2P3cuarto];  
PFprom_M2cuarto = mean(PF_M2cuarto); PFdesv_M2cuarto = std(PF_M2cuarto);
```

```
%Muestra 3
```

```
Fmax_M3P1cuarto = max(F_M3P1cuarto); Pmax_M3P1cuarto = max(P_M3P1cuarto);  
Acon_M3P1cuarto = 8.04248e-06; % Área de contacto  
Pres_M3P1cuarto = Fmax_M3P1cuarto/Acon_M3P1cuarto;
```

```
Fmax_M3P2cuarto = max(F_M3P2cuarto); Pmax_M3P2cuarto = max(P_M3P2cuarto);  
Acon_M3P2cuarto = 7.54768e-06; % Área de contacto  
Pres_M3P2cuarto = Fmax_M3P2cuarto/Acon_M3P2cuarto;
```

```
Fmax_M3P3cuarto = max(F_M3P3cuarto); Pmax_M3P3cuarto = max(P_M3P3cuarto);  
Acon_M3P3cuarto = 9.62113e-06; % Área de contacto  
Pres_M3P3cuarto = Fmax_M3P3cuarto/Acon_M3P3cuarto;
```

```

PF_M3cuarto = [Pmax_M3P1cuarto/Pres_M3P1cuarto; Pmax_M3P2cuarto/Pres_M3P2cuarto;
Pmax_M3P3cuarto/Pres_M3P3cuarto];
PFprom_M3cuarto = mean(PF_M3cuarto); PFdesv_M3cuarto = std(PF_M3cuarto);

%Muestra 4
Fmax_M4P1cuarto = max(F_M4P1cuarto); Pmax_M4P1cuarto = max(P_M4P1cuarto);
Acon_M4P1cuarto = 4.90874e-06; % Área de contacto
Pres_M4P1cuarto = Fmax_M4P1cuarto/Acon_M4P1cuarto;

Fmax_M4P2cuarto = max(F_M4P2cuarto); Pmax_M4P2cuarto = max(P_M4P2cuarto);
Acon_M4P2cuarto = 6.83493e-06; % Área de contacto
Pres_M4P2cuarto = Fmax_M4P2cuarto/Acon_M4P2cuarto;

Fmax_M4P3cuarto = max(F_M4P3cuarto); Pmax_M4P3cuarto = max(P_M4P3cuarto);
Acon_M4P3cuarto = 9.3482e-06; % Área de contacto
Pres_M4P3cuarto = Fmax_M4P3cuarto/Acon_M4P3cuarto;

PF_M4cuarto = [Pmax_M4P1cuarto/Pres_M4P1cuarto; Pmax_M4P2cuarto/Pres_M4P2cuarto;
Pmax_M4P3cuarto/Pres_M4P3cuarto];
PFprom_M4cuarto = mean(PF_M4cuarto); PFdesv_M4cuarto = std(PF_M4cuarto);

%Muestra 5
Fmax_M5P1cuarto = max(F_M5P1cuarto); Pmax_M5P1cuarto = max(P_M5P1cuarto);
Acon_M5P1cuarto = 4.15476e-06; % Área de contacto
Pres_M5P1cuarto = Fmax_M5P1cuarto/Acon_M5P1cuarto;

Fmax_M5P2cuarto = max(F_M5P2cuarto); Pmax_M5P2cuarto = max(P_M5P2cuarto);
Acon_M5P2cuarto = 8.04248e-06; % Área de contacto
Pres_M5P2cuarto = Fmax_M5P2cuarto/Acon_M5P2cuarto;

Fmax_M5P3cuarto = max(F_M5P3cuarto); Pmax_M5P3cuarto = max(P_M5P3cuarto);
Acon_M5P3cuarto = 3.6305e-06; % Área de contacto
Pres_M5P3cuarto = Fmax_M5P3cuarto/Acon_M5P3cuarto;

PF_M5cuarto = [Pmax_M5P1cuarto/Pres_M5P1cuarto Pmax_M5P2cuarto/Pres_M5P2cuarto
Pmax_M5P3cuarto/Pres_M5P3cuarto];
PFprom_M5cuarto = mean(PF_M5cuarto); PFdesv_M5cuarto = std(PF_M5cuarto);

```

Rutina utilizada para obtener la gráfica de la Figura 4.14.

```

%% Voltaje máximo promedio (normalizado respecto a la presión aplicada) como
función del volumen suministrado.

```

```

vol = [0.25 0.5 1]; %Volumen suministrado.

```

```

PFcuarto = [PFprom_M1cuarto PFprom_M2cuarto PFprom_M3cuarto PFprom_M4cuarto
PFprom_M5cuarto];
PFprom_cuarto = mean(PFcuarto); PError_cuarto = std(PFcuarto);
PFmedio = [PFprom_M1medio PFprom_M2medio PFprom_M3medio PFprom_M4medio
PFprom_M5medio];
PFprom_medio = mean(PFmedio); PError_medio = std(PFmedio);

```

```

PFuno = [PFprom_M1uno PFprom_M2uno PFprom_M3uno PFprom_M4uno PFprom_M5uno];
PFprom_uno = mean(PFuno); PFerror_uno = std(PFuno);

%Vector de valores promedio y errores.
PF = [PFprom_cuarto PFprom_medio PFprom_uno];
erPF = [PFdesv_cuarto PFdesv_medio PFdesv_uno];

%% Graficar
figure(1)
errorbar(vol,PF,erPF,'-o','MarkerSize',8,'MarkerFaceColor','b')
axis([0.2 1.05 -0.3e-3 2.5e-3])
ylabel('\fontsize {14} Voltaje/Fuerza (V/N)')
xlabel('\fontsize {14} Volumen suministrado (ml)')
grid on

```

Rutina para obtener la correlación entre la señal de referencia y las señales de las celdas con 0.25 ml de volumen suministrado

```

%% Correlación
%Muestra 1
M1cuarto = [ARef_cuarto APcuarto_M1P1 APcuarto_M1P2 APcuarto_M1P3];
M1matrizCor_cuarto = corrcoef(M1cuarto);
M1vectorCor_cuarto = [M1matrizCor_cuarto(1,2) M1matrizCor_cuarto(1,3)
M1matrizCor_cuarto(1,4)]; %Vector de correlaciones [RP1 RP2 RP3]
M1corProm_cuarto = mean(M1vectorCor_cuarto);
M1corDesv_cuarto = std(M1vectorCor_cuarto);

%Muestra 2
M2cuarto = [ARef_cuarto APcuarto_M2P1 APcuarto_M2P2 APcuarto_M2P3];
M2matrizCor_cuarto = corrcoef(M2cuarto);
M2vectorCor_cuarto = [M2matrizCor_cuarto(1,2) M2matrizCor_cuarto(1,3)
M2matrizCor_cuarto(1,4)]; %Vector de correlaciones [RP1 RP2 RP3]
M2corProm_cuarto = mean(M2vectorCor_cuarto);
M2corDesv_cuarto = std(M2vectorCor_cuarto);

%Muestra 3
M3cuarto = [ARef_cuarto APcuarto_M3P1 APcuarto_M3P2 APcuarto_M3P3];
M3matrizCor_cuarto = corrcoef(M3cuarto);
M3vectorCor_cuarto = [M3matrizCor_cuarto(1,2) M3matrizCor_cuarto(1,3)
M3matrizCor_cuarto(1,4)]; %Vector de correlaciones [RP1 RP2 RP3]
M3corProm_cuarto = mean(M3vectorCor_cuarto);
M3corDesv_cuarto = std(M3vectorCor_cuarto);

%Muestra 4
M4cuarto = [ARef_cuarto APcuarto_M4P1 APcuarto_M4P2 APcuarto_M4P3];
M4matrizCor_cuarto = corrcoef(M4cuarto);
M4vectorCor_cuarto = [M4matrizCor_cuarto(1,2) M4matrizCor_cuarto(1,3)
M4matrizCor_cuarto(1,4)]; %Vector de correlaciones [RP1 RP2 RP3]
M4corProm_cuarto = mean(M4vectorCor_cuarto);
M4corDesv_cuarto = std(M4vectorCor_cuarto);

%Muestra 5
M5cuarto = [ARef_cuarto APcuarto_M5P1 APcuarto_M5P2 APcuarto_M5P3];

```

```

M5matrizCor_cuarto = corrcoef(M5cuarto);
M5vectorCor_cuarto = [M5matrizCor_cuarto(1,2) M5matrizCor_cuarto(1,3)
M5matrizCor_cuarto(1,4)]; %Vector de correlaciones [RP1 RP2 RP3]
M5corProm_cuarto = mean(M5vectorCor_cuarto);
M5corDesv_cuarto = std(M5vectorCor_cuarto);

```

Rutina para obtener la gráfica de la Figura 4.15.

```

%%Correlación promedio y error correspondiente para cada volumen suministrado
vol = [0.25 0.5 1] %Volumen suministrado

Cuarto_corProm = mean([M1corProm_cuarto M2corProm_cuarto M3corProm_cuarto
M4corProm_cuarto M5corProm_cuarto]);
Cuarto_corError = std([M1corProm_cuarto M2corProm_cuarto M3corProm_cuarto
M4corProm_cuarto M5corProm_cuarto]);

Medio_corProm = mean([M1corProm_medio M2corProm_medio M3corProm_medio
M4corProm_medio M5corProm_medio]);
Medio_corError = std([M1corProm_medio M2corProm_medio M3corProm_medio
M4corProm_medio M5corProm_medio]);

Uno_corProm = mean([M1corProm_uno M2corProm_uno M3corProm_uno M4corProm_uno
M5corProm_uno]);
Uno_corError = std([M1corProm_uno M2corProm_uno M3corProm_uno M4corProm_uno
M5corProm_uno]);

Correl = [Cuarto_corProm Medio_corProm Uno_corProm];
Error = [Cuarto_corError Medio_corError Uno_corError];

%% Graficar
figure(1)
errorbar(vol,Correl>Error,'-o','MarkerSize',8,'MarkerFaceColor','b')
axis([0.2 1.1 0.25 0.65])
ylabel('\fontsize {14} Coeficiente de correlación')
xlabel('\fontsize {14} Volumen suministrado (ml)')
grid on

```