

**DESARROLLO DE UN SUPERCAPACITOR BASADO
EN LAS PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS DE
LA BIOMELANINA**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO
ACADÉMICO DE

**MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA
EN LA ESPECIALIDAD DE
INGENIERÍA ÓPTICA**

PRESENTA

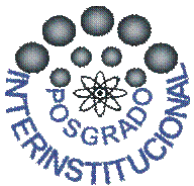
ING. LUIS ANGEL ALARCÓN BARAJAS

DIRECTOR

DR. EDEN MORALES NARVAEZ

CODIRECTOR

DR. EDUARDO DE JESÚS COUTIÑO GONZÁLEZ



LEÓN, GUANAJUATO, 11 de noviembre del 2022.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por todas las bendiciones que ha dado a mi vida.

A mis padres, que han sido mi apoyo para superar todas las dificultades que se me han presentado y por el amor que me han dado, a mis hermanos por sus consejos y cuidados, mi familia cercana que siempre han cuidado de mí y a los que han dejado este mundo, su recuerdo perdura en mi trabajo.

Al Centro de Investigaciones en Óptica, al PICYT por brindar un posgrado de calidad con retos que han mejorado mis capacidades de investigador, al CONACYT por la beca de maestría que me brindó estabilidad, a mis asesores: el Dr. Eden Morales Narváez y el Dr. Eduardo de Jesús Coutiño González por sus enseñanzas y por estar siempre al pendiente de los trabajos y avances. Al M. en C. Pedro Arturo Herrera Herrera y a la Dra. Rubí Reséndiz Ramírez por brindarme conocimientos tanto para el proyecto como para la vida y por su gran aporte a esta tesis.

Al Laboratorio de Caracterización de Materiales, del cual es responsable María Christian Albor. A mis compañeros del Biophotonic Nanosensors Laboratory, en especial a Diana, Tatiana, Karina, Dra. Erika, Cecilia y Mariana por sus consejos y apoyo moral, igualmente a mis compañeros del nanophotonics and functional materials laboratory.

A mis amigos, que siempre han estado para mí, en especial a Mónica, Sonia, Valeria Rodolfo, Yuli, Sussan, Stephanie y Dither, gracias por todo.

RESÚMEN

Debido a la dependencia de la humanidad hacia la tecnología, recientemente se ha buscado que los procesos de obtención y almacenamiento de energía sean amigables con el medio ambiente. Los supercapacitores (SC), debido a su alta densidad de potencia, largo ciclo de vida y alta velocidad de carga y descarga, han emergido como grandes candidatos para apoyar los sistemas de almacenamiento de energía verdes.

En este trabajo se diseñó y construyó un SC de doble capa donde sus electrodos fueron hechos de nanocelulosa bacteriana, nanoalambres de plata y óxido de grafeno reducido y como electrolito una solución en gel de PVA y ácido fosfórico. Este supercapacitor vio mejorada su eficiencia gracias a las propiedades optoelectrónicas de una alomelanina vegetal. El supercapacitor fue sometido a pruebas electroquímicas, donde el dispositivo mostró un ciclo de vida mayor a 1000 ciclos de carga y descarga, y alcanzó una capacitancia de 0.593 F/g en sombra, pero en presencia de la luz solar alcanzó los 3.876 F/g, aumentando su capacitancia 6.23 veces, ya que la melanina mejora sus propiedades oxido-reductoras bajo dicha condición.

El uso de un tipo de melanina diferente al de reportes anteriores, siendo un tipo de alomelanina vegetal obtenida en la región y su uso en el desarrollo de un sistema de estado sólido da un valor añadido al trabajo y una opción para el uso de esta biomolécula en el desarrollo de electrodos para distintos dispositivos de almacenamiento de energía y sensores que puedan aprovechar sus propiedades físico-químicas.

ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1.1 ANTECEDENTES.....	2
1.2 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.....	3
1.3 JUSTIFICACIÓN	3
1.4 OBJETIVO GENERAL	6
1.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
1.6 HIPÓTESIS.....	7
2. MARCO TEÓRICO	8
2.1 DISPOSITIVOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA	9
2.2 SUPERCAPACITORES	10
2.2.1 Principio de funcionamiento.....	11
2.2.2 Usos actuales.....	12
2.3 MELANINA	12
2.3.1 Tipos de melanina.....	13
2.3.2 Morfología	15
2.3.3 Características	16
2.3.4 Actividad redox.....	17
2.4 SUPERCAPACITORES BASADOS EN MELANINA.....	18
3. MATERIALES Y MÉTODOS	20
3.1 MATERIALES EMPLEADOS	21
3.2 EQUIPOS UTILIZADOS	21
3.3 SOFTWARE EMPLEADO	21
3.4 SÍNTESIS DE AGNWS	22
3.5 PREPARACIÓN DE LA MELANINA	23
3.6 ELECTRODO DE BNC, AGNWS Y RGO.....	23
3.6.1 Mejora en el método de drop cast.....	26
3.6.2 Reducción del GO.....	27
3.7 ELECTROLITO Y ARMADO DEL SC... ..	28

3.7.1 Método de estudio del SC...	29
3.8 PRUEBAS ÓPTICAS.....	29
3.9 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	30
4. RESULTADOS	32
4.1. PRUEBAS ÓPTICAS DE LA SÍNTESIS DE AGNWS.....	33
4.2. ELECTRODO DE BNC, AGNWS Y RGO (PRUEBAS ÓPTICAS).....	34
4.3. SEPARADOR Y ELECTROLITO A BASE DE PVA/H ₃ PO ₄	39
4.4. ENSAMBLE DEL SUPERCAPACITOR	41
4.5. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS DE LOS SUPERCAPACITORES.....	41
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	57
5.1. CONCLUSIONES	58
5.2. TRABAJO A FUTURO	58
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

ÍNDICE DE IMÁGENES

Figura 1.1. Diagrama de Venn de las aportaciones de los materiales del electrodo	6
Figura 2.1. Diagrama de Ragone para distintos tipos de ESS.....	10
Figura 2.2. Composición de un SC.....	11
Figura 2.3. Proceso de carga y descarga de un EDLC.....	12
Figura 2.4. Tipos de melanina	13
Figura 2.5. Representación 2D sugerida de la molécula de Melanina.....	15
Figura 2.6. Grupos quinona presentes en la melanina.....	17
Figura 3.1. Síntesis de AgNWs a a) 30 minutos, b) 1 hora, c) 1.5 horas y d) 2 horas.....	22
Figura 3.2. Síntesis completa de AgNWs.....	23
Figura 3.3. Metodología para el desarrollo del SC.....	25
Figura 3.4. Disposición de los materiales en el electrodo	26
Figura 3.5. Cambios en el método de filtración	27
Figura 3.6. Reducción con hidracina.....	28
Figura 3.7. Configuración cátodo/separador/ánodo	29
Figura 3.8. Diagrama NYQUIST representativos de A) Un capacitor ideal de 1 uF y B) un sistema de un capacitor de 1 uF, una resistencia en serie de 20 Ohm y una resistencia en paralelo de 100 Ohm	30

Figura 4.1 Espectro Uv-VIS de AgNWs.....	33
Figura 4.2 Microscopía SEM de AgNWs diluidos en etanol con aumentos x30000 y x5000	34
Figura 4.3. A) Aspecto de la BNC impregnada con GO a diferentes concentraciones. B) Espectro de transmitancia relativa (BNC como blanco) y C) Tendencia entre transmitancia a 550 nm y concentración de GO.....	35
Figura 4.4. A) Espectro Raman extendido del sustrato de BNC con AgNWs y GO incorporados por filtración. El inserto muestra una fotografía del sustrato. B) espectro Raman acotado sobre el cual se realizó el mapeo. El inserto muestra un recuadro en rojo con la intensidad relativa de la señal de la banda D+G	36
Figura 4.5. Espectros de difracción de rayos X extendidos (a) y acotados (b) de los sustratos de BNC con GO y AgNWs en diferentes configuraciones.....	37
Figura 4.6. a) Espectros de transmitancia total de los sustratos de BNC con GO y AgNWs en diferentes configuraciones, B) Porcentaje de transmitancia de los sustratos a 550 nm.....	38
Figura 4.7. Espectros Raman de los sustratos BNC/GO/AgNWs/GO y BNC/rGO/AgNWs/rGO	39
Figura 4.8. a) fotografía del separador y electrolito a base de PVA/H ₃ PO ₄ y b) espectro de transmitancia del separador y del composite de nanocelulosa con PVA.....	40
Figura 4.9. Gráfica de pérdida de peso del PVA.....	40
Figura 4.10. Supercapacitor armado con configuración BNC/AgNWs/rGO/Emel	41
Figura 4.11. Gráfica NYQUIST de un SC a desde las 21 hasta las 72 horas.....	42
Figura 4.12. Gráfica NYQUIST de 2 supercapacitores BNC/AgNWs/rGO/Emel.....	42
Figura 4.13. Cronopotenciometría cíclica de 2 supercapacitores BNC/AgNWs/rGO/Emel	43
Figura 4.14. Diagrama NYQUIST de 2 supercapacitores BNC/AgNWs/rGO/Emel impregnados por Deep coating	44
Figura 4.15. Diagrama NYQUIST de 2 supercapacitores BNC/AgNWs/rGO/Emel impregnados por spin coating.....	44
Figura 4.16. Diagrama NYQUIST de 2 supercapacitores BNC/AgNWs/rGO/Emel impregnados por spin coating y sometidos a presión	45
Figura 4.17. Diagrama NYQUIST de los supercapacitores BNC/AgNWs/rGO/Emel y BNC/AgNWs/rGO/Smel en condiciones de luz y sombra. Circuito simulado para ajustes del SC	46

Figura 4.18. CPV a 400 ciclos de un SC BNC/AgNWs/rGO/Emel en A) luz, B) sombra. CPV a 4 ciclos del mismo SCC) en luz y D) en sombra	48
Figura 4.19. CVC de un SC BNC/AgNWs/rGO/Smel en luz y sombra	48
Figura 4.20. CVC de un SC BNC/AgNWs/rGO/Smel y BNC/AgNWs/rGO/Emel en periodos de luz y sombra	49
Figura 4.21. A) Diagrama NYQUIST de SC BNC/AgNWs/Rgo, CPM del SC BNC/AgNWs/rGO en B) sombra a 60°C, C) sombra y D) luz	51
Figura 4.22. A) Diagrama NYQUIST de SC BNC/AgNWs/rGO/Smel, B) CPM del SC BNC/AgNWs/rGO/Smel en sombra a 60°C, C) luz y D) en sombra	52
Figura 4.23. A) Diagrama NYQUIST de SC BNC/AgNWs/rGOEmel. B), C) Y D) CPM del SC BNC/AgNWs/rGO/Smel en sombra 60°C, sombra y luz	54
Figura 4.24. CPM a 4 ciclos del SC BNC/AgNWs/rGO/Smel en A) sombra 60°C, B) sombra y C) luz	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Trabajos sobre SC que utilizan melanina	18
Tabla 4.1 Diferencia de resistencia del separador entre los métodos de impregnación	45
Tabla 4.2 Ajuste de los datos obtenidos de la EIS potencioestática para los SC	46
Tabla 4.3 Capacitancia específica por ciclos para cada SC	49
Tabla 4.4 Capacitancia específica por periodos de luz y sombra para cada SC	50
Tabla 4.5 Capacitancia específica por periodos de luz y sombra para BNC/AgNWs/rGO	52
Tabla 4.6 Ajuste de los datos obtenidos de la EIS potencioestática para el SC BNC/AgNWs/rGO/Smel	53
Tabla 4.7 Capacitancia específica por periodos de luz y sombra para BNC/AgNWs/rGO/Smel	53
Tabla 4.8 Ajuste de los datos obtenidos de la EIS potencioestática para el SC BNC/AgNWs/rGO/Emel	55
Tabla 4.9 Capacitancia específica por periodos de luz y sombra para BNC/AgNWs/rGO/Smel	56

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

Los supercapacitores (SC) son dispositivos de almacenamiento de energía con una vida útil muy larga, se pueden cargar en segundos, son livianos y tienen muy alta eficiencia pero baja densidad de energía. Se utilizan principalmente como sistemas de almacenamiento de electricidad, en vehículos como trenes y automóviles en su sistema de frenos y también en sistemas de soporte de energía (UPS).

Desde su creación y posterior patente en 1957 por la General Electric, el primer SC comercial salió a la venta en 1969 para proporcionar un respaldo de energía para las memorias de las computadoras y en la actualidad, los SC comerciales han evolucionado al punto de poder superar los 1000 faradios (F). Los supercapacitores se han establecido como unos de los más importantes dispositivos de almacenamiento de energía. En este contexto, en la última década se han intentado implementar materiales verdes y biomoléculas que permitan mejorar los procesos electroquímicos que se producen en estas tecnologías. Como ejemplo de lo anterior, Kumar *et al* [1] informaron sobre un microsupercapacitor plano sin aglomerante donde incorporaron melanina comercial en sustratos de polietilentereftalato (PET) flexibles que lograron una capacitancia específica de 167 F/g (faradios sobre gramos). Xu *et al*, 2019 [2], investigaron el efecto de la luz solar en las propiedades de almacenamiento de energía electroquímica de un SC compuesto de eumelanina y papel carbón, operando en electrolitos acuosos en el que el dispositivo obtuvo un mayor rendimiento bajo luz de sol. Dedujeron la capacitancia por voltametría cíclica, obteniendo $3.8 - 5.3 \text{ mF/cm}^2$ (microfaradios sobre centímetro cuadrado). Por otra parte, Paulin *et al* [3] desarrollaron su SC en una configuración preparada con melanina, nanotubos de carbono, vidrio y óxido de estaño dopado con flúor (FTO), depositando la melanina en el FTO utilizando drop casting. Explicaron en sus resultados que sus dispositivos demostraron una capacitancia específica de 57.7 mF/g (microfaradios sobre gramo) proponiendo que la melanina soluble podría usarse para sistemas de energía biocompatibles en estado sólido, dispositivos portátiles ecológicamente sostenibles y tecnologías de almacenamiento amigables con el medio ambiente.

1.2 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

Durante las primeras dos décadas del nuevo milenio, el calentamiento global, el cambio climático, la contaminación del aire, suelo y el agua y los impactos en la salud que estos problemas conllevan han sido tópicos recurrentes para la migración al uso de materiales verdes tanto en su síntesis como en su degradación. La energía, como un recurso valioso y primordial para la sociedad actual requiere que para su obtención, almacenamiento y aprovechamiento se implementen tecnologías amigables con el ambiente, tanto en procesos de fabricación como en materiales, capaces de obtener y almacenar energía, esto se ha convertido en el foco de atención de los científicos durante los últimos 15 años [4].

Así mismo, la tendencia de los dispositivos electrónicos a la portabilidad, aunado con la mejora de sus capacidades, ha causado que su necesidad energética sea cada vez mayor, por lo que se ha requerido de mejores baterías y sistemas de almacenamiento con la suficiente capacidad para suplir esta necesidad. Para no comprometer la portabilidad y para la incorporación en sistemas vestibles, se requiere que estos sistemas energéticos sean flexibles, biodegradables y de tamaño reducido. Además, los sistemas de estado sólido se pueden utilizar para evadir problemas de dispositivos que utilizan electrolitos líquidos.

Entre los parámetros más importantes para el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía están: la energía específica, potencia específica, vida útil, confiabilidad y protección [5]. Partiendo de estas características también se ha buscado abundar en biomateriales como la melanina, al ser uno de estos materiales biodegradables y no contaminantes en su producción, lo que aporta a disminuir el impacto ambiental cumpliendo la misma función que sus antecesores sintéticos.

1.3 JUSTIFICACIÓN

Los SC poseen ventajas que complementan las deficiencias de otros dispositivos de almacenamiento de energía; por ejemplo, son capaces de proveer densidades de potencia más altas que las baterías y celdas de combustible, así como mayores densidades de energía que los capacitores convencionales, por lo que han despertado gran interés científico y tecnológico. El uso de materiales redox-activos, tales como la

melanina en supercapacitores permiten explotar procesos faradaicos para lograr una mayor capacidad específica que la mostrada en sistemas que no utilizan dichos materiales.

La melanina como material de desarrollo de electrodos para SC parece ser una opción viable. Esta biomolécula presenta una serie de propiedades fisicoquímicas, además de la actividad redox que aumenta bajo la luz solar, también entre sus características importantes están su absorción que va desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo cercano, fotoconductividad, conductividad eléctrica dependiente de la hidratación, afinidad de unión a metales (quelación), antioxidante y captación de radicales libres, esto combinado con la biocompatibilidad y biodegradabilidad que presenta, la convierten en un material atractivo para soluciones de almacenamiento de energía amigables con el medio ambiente y la salud pública [1].

La Secretaría de Innovación, Ciencia y Educación Superior concedió el financiamiento al Biophotonic Nanosensors Laboratory, perteneciente al Centro de Investigaciones en Óptica en León Guanajuato, para el desarrollo de un dispositivo optobioelectrónico de última generación, el cual consta de un supercapacitor que utilizará las características optoelectrónicas de la melanina producida por la empresa Evogenia S.A. de C.V. El apoyo a estos proyectos donde se implementan el uso de biomoléculas para el desarrollo de tecnologías de almacenamiento energético es muy importante, ya que en todas las investigaciones se hace hincapié en la importancia de desarrollar estudios y procesos para el desarrollo de estos, para mejorar sus características y poder reducir costos, haciéndolos comercialmente más viables y con ello llevarlos a una mayor presencia en las tecnologías futuras.

Se propuso que el supercapacitor, aparte de las características típicas de estos sistemas de almacenamiento de energía (ESS por sus siglas en inglés), fuera un dispositivo flexible, ligero y de estado sólido. Se ideó un SC compuesto por dos placas de composición similar que fueron pensadas como electrodos flexibles a base de materiales de bajo costo, asimismo se buscó emplear electrolitos en estado sólido o gel con el fin de evitar los problemas relacionados a los electrolitos líquidos, tales como pérdida de capacitancia y ciclo de vida reducido por posibles fugas o evaporación causada por temperaturas altas.

Para poder cumplir las características mecánicas anteriormente señaladas se utilizó una membrana de nanocelulosa bacteriana (BNC), un biopolímero biocompatible cuyas nanofibras tienen un diámetro de $45 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$, resistencia media a la tracción de 345 mega pascales (MPa) y tensión a la rotura del 7% [6], lo que nos da un material ultraporoso y resistente que brindará un soporte estable para nuestros electrodos.

Debido a que la BNC es un material no conductor, se tiene que impregnar de un material metálico que le brinde de esta característica. Los nanoalambres de plata (AgNWs) presentan una muy alta conductividad eléctrica y térmica. Su arquitectura en forma de alambres alargados (de 10 - 200nm de diámetro y llegando hasta los milímetros de largo) les permite crear rutas de percolación que permite un flujo de carga eléctrica. Su alta relación de aspecto le confiere además características ópticas deseables (alta transparencia), razón por la cual se usan ampliamente en dispositivos optoelectrónicos. Su síntesis es fácil, amigable con el medio ambiente y permite una preparación a gran escala [7], se han usado en diferentes aplicaciones como catálisis, SERS, cristales fotónicos, microelectrónica y nanosensores biológicos. Se han usado además en dispositivos SC, sin embargo, su uso en esta área se limita debido a problemas de oxidación de la plata, ya que en condiciones electroquímicas los átomos de plata pueden ser oxidados o disolverse rápidamente en contacto con iones tales como: S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , H^+ razón por la cual se utilizan ventanas electroactivas cortas, limitando con ello el rango de potencial del dispositivo [7]. Además, en condiciones atmosféricas la plata puede sufrir sulfidación espontánea para formar sulfuro de plata (Ag_2S) por contacto con sulfuro de carbonilo (OCS).

Afortunadamente, recientemente se ha comenzado a explorar el uso de grafeno oxidado (GO) y grafeno oxidado reducido (rGO) como agentes protectores contra la degradación química de la red de nanoalambres, además de que una configuración tipo “sándwich” donde los alambres se encuentran en medio de películas de óxido de grafeno permite potenciar el contacto físico entre los alambres de la red, eliminando la necesidad de un tratamiento térmico para aumentar su conductividad eléctrica [8]–[11].

Debido a la alta concentración de grupos hidroxilo (-OH) en las unidades monoméricas y su arquitectura de fibras, la BNC representa un andamio estructural idóneo para los AgNWs, que se adhieren con firmeza. Gracias a las funcionalidades de oxígeno del GO,

este interacciona fuertemente mediante enlaces de hidrógeno con las unidades de glucosa de la nanocelulosa pudiendo recubrirla en la totalidad de su superficie.

La figura 3.1 muestra un diagrama de Venn con los materiales sugeridos para el desarrollo del supercapacitor con las características que aportan dichos materiales al electrodo, partiendo de este capacitor se le añadirá melanina para investigar su rendimiento con y sin luz solar.

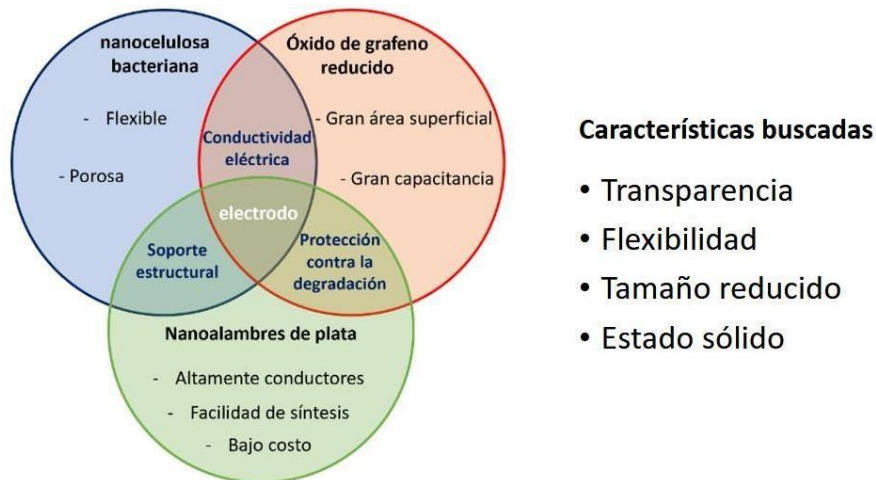


Figura 1.1 Diagrama de Venn de los materiales del electrodo

1.4 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un supercapacitor de estado sólido que utilice las capacidades redox de la melanina y comprobar que el rendimiento del supercapacitor mejora en términos de eficiencia de carga/descarga y capacitancia con respecto a un supercapacitor similar sin melanina.

1.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar las características ópticas y eléctricas de la melanina en un supercapacitor.
- Investigar literatura referente al uso de melanina en sistemas de almacenamiento de energía
- Desarrollar un SC basado en bionanomateriales que incorpore melanina.
- Desarrollar un método reproducible de ensamble del supercapacitor.
- Estudiar el efecto optoelectrónico que tiene la melanina en el dispositivo.

- Reducir la resistencia en el electrolito.
- Determinar la capacitancia del dispositivo a lo largo de diferentes ciclos de carga y descarga.

1.6 HIPÓTESIS

La capacitancia de un supercapacitor flexible de estado sólido que se compone de dos electrodos idénticos de nanocelulosa bacteriana, nanoalambres de plata y grafeno oxidado reducido, unidos a un separador electrolítico de alcohol polivinilo y ácido fosfórico, se verá mejorada bajo la luz solar al integrar melanina como material de los electrodos, esto gracias a sus características redox que mejoran en dicha condición.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1 DISPOSITIVOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

La energía es un pilar del bienestar, economía y desarrollo de las sociedades. Una parte tan importante como la obtención de este recurso es su almacenamiento, los ESS han existido durante cientos de años, han evolucionado y con ello, permitido a la humanidad un uso más inteligente de la energía, lo que conlleva beneficios tanto ambientales como económicos [12].

Dehghani-Sanij *et. al.* [13] en su artículo del 2019 “Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries” enlista 5 grandes grupos de ESS:

1. Sistemas mecánicos, dentro de los que se encuentran los sistemas hidroeléctricos por bombeo y los de almacenamiento por aire comprimido.
2. Sistemas químicos, por ejemplo, sistemas de gas natural sintético y aquellos que llevan reacciones químicas reversibles.
3. Sistemas electroquímicos, siendo las baterías y capacitores electroquímicos de doble capa (EDLCs por sus siglas en inglés) los ejemplos predominantes de este grupo.
4. Sistemas eléctricos como capacitores, supercapacitores (SC) y superconductores de almacenamiento de energía magnética.
5. Sistemas térmicos, tales como los de almacenamiento de calor sensible, almacenamiento de calor latente, así como sistemas de absorción y adsorción térmica.

En cuanto a los sistemas 3 y 4, en la figura 2.1 se muestra un diagrama de Ragone donde se ubican diferentes ESS dispuestos en términos de energía específica contra potencia específica, así como su tiempo de carga en segundos.

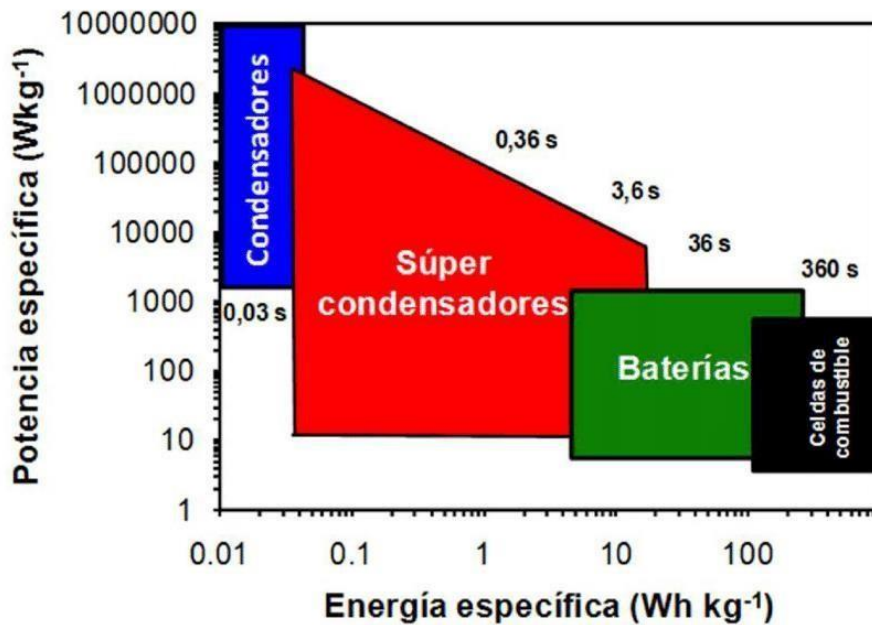


Figura 2.1. Diagrama de Ragone para distintos tipos de ESS (extraído de [14]).

Tomando en cuenta estos cuatro ESS, sería sencillo pensar que alguno de estos sistemas es mejor que otro, pero realmente no se puede pensar en algún ESS como reemplazo del otro, sino como un apoyo o complemento, dependiendo de la necesidad se pueden requerir potencias o densidades mayores, tiempos de carga y descarga altos para sistemas que requieran un corte abrupto o una demanda energética alta para suministrar un sistema o puede que se requiera que esta energía se libere en un largo tiempo para mantener en constante funcionamiento un equipo. Por lo que dependiendo la necesidad energética del dispositivo se tendrá que estudiar el tipo de ESS que cumpla de mejor manera los requerimientos del sistema.

2.2 SUPERCAPACITORES

Los supercapacitores, como ESS, son un tipo especial de capacitores basados en procesos electroquímicos, electrostáticos o faradaicos de alta velocidad. Son utilizados como acumuladores de carga, los cuales tienen un gran número de ciclos de carga y descarga, una rápida liberación de energía, alta densidad energética, y muestran capacidades de varios órdenes de magnitud mayores que las obtenidas en los capacitores tradicionales y con respecto a las baterías, exhiben una mayor densidad de potencia y una vida útil más larga [1].

Estos ESS están basados en la carga y descarga en la interfase electrodo-electrolito de materiales de alta área superficial como carbones porosos o algunos óxidos metálicos. Dependiendo del modo de almacenamiento de energía, pueden ser divididos en capacitores electroquímicos de doble capa (EDLC, en inglés), pseudocapacitores (basados en procesos redox) e híbridos (una combinación de los anteriores) [15].

En general, todas las categorías de supercapacitores electroquímicos comparten elementos comunes, los cuales son: electrodos (ánodo y cátodo, ambos cuentan con un colector de corriente metálico), electrolito y un separador permeable a los iones que se localiza entre los electrodos para prevenir su contacto eléctrico, esta configuración se puede ver en la figura 2.2 [16].

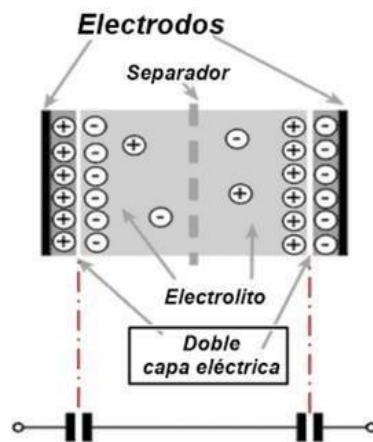


Figura 2.2. Composición de un SC (Extraído de [11]).

2.2.1 Principio de funcionamiento

Cuando al SC se le suministra de energía este se carga, los aniones y cationes que se encuentran en el electrolito se mueven hacia el electrodo positivo y negativo, respectivamente, lo que da lugar a la formación de dos dobles capas (cada una en la interfase electrodo-electrolito). La separación de iones resulta en una diferencia de potencial a través de la celda, generando capacitancia y cuando la energía almacenada se desea aprovechar el SC se descarga (figura 2.3) [16].

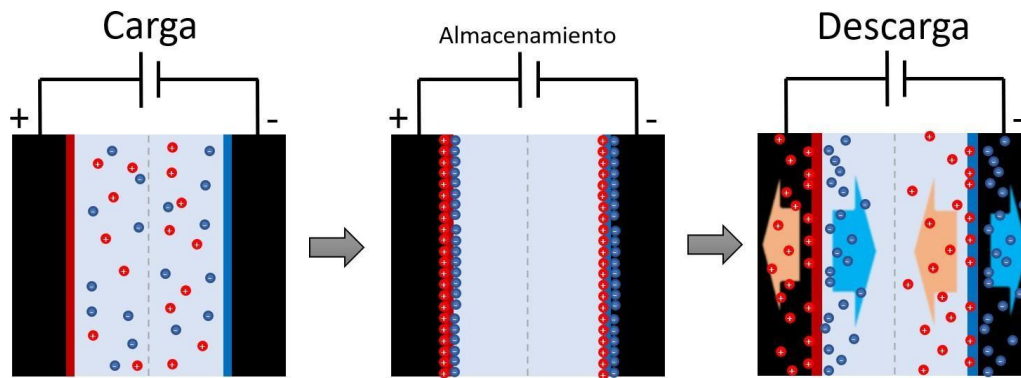


Figura 2.3. Proceso de carga y descarga de un EDLC.

2.2.2 Usos actuales

Debido a las características antes mencionadas de este tipo de ESS, se han utilizado en la industria integrándolos para el desarrollo de convertidores, aplicando los principios de la electrónica de potencia. De igual manera, se utilizan para desarrollar sistemas que permitan disponer de un back-up de energía. Por su construcción con elementos no tóxicos son grandes exponentes de la tendencia de la energía verde, pues tienen la propiedad de absorber energía de manera eficaz y rápida; esta propiedad es aplicada en el freno regenerativo, sustituyendo a las pilas. Esto se ve mucho en los autos eléctricos y elevadores, ya que estos requieren una regulación eficaz de la energía [18]. Para almacenamiento de energía han sido ampliamente utilizados en memorias de computadora, relojes, y microelectrónicos de alta precisión, con el objetivo de mantener su correcto funcionamiento durante periodos largos de tiempo.

2.3 MELANINA

El diccionario médico de Dorland [19] ha descrito la melanina como "el pigmento oscuro y amorfo de la piel, el cabello y presente en varios tumores, la capa coroidea del ojo y la sustancia negra del cerebro". La melanina pertenece a un grupo de pigmentos negros u oscuros ubicuos en naturaleza, y se encuentra en bacterias, hongos, plantas y animales [20]. Es el pigmento responsable de darle el color marrón oscuro característico de la piel, cabello e iris de los ojos, así como proteger estos tejidos y órganos de la radiación ultravioleta (UV) proveniente del sol.

La biogénesis de la melanina en animales ocurre por un proceso de oxidación que comienza con el aminoácido L-tirosina. El paso principal es la oxidación de la tirosina a

dopaquinona por la enzima tirosinasa. Los siguientes pasos implican la desprotonación de dopaquinona, que implica la ciclación espontánea para producir ácido indoleno-2-carboxílico-5,6-quinona (dopacromo), seguido de la tautomerización catalizada por una proteína relacionada con la tirosinasa (TRP-2) denominado dopacromo tautomerasa, y seguido de la oxidación de la resultante 5,6-dihidroxiindol-ácido carboxílico (posiblemente catalizado por otra proteína relacionada con la tirosinasa, TRP-1) [21].

2.3.1 Tipos de melanina

La melanina se clasifica en 4 grandes grupos de acuerdo a su medio de síntesis y estructura, la figura 2.4 muestra esta clasificación, siendo las naturales en naranja y con sus versiones sintéticas en verde, de las cuales, las clasificaciones naturales son:

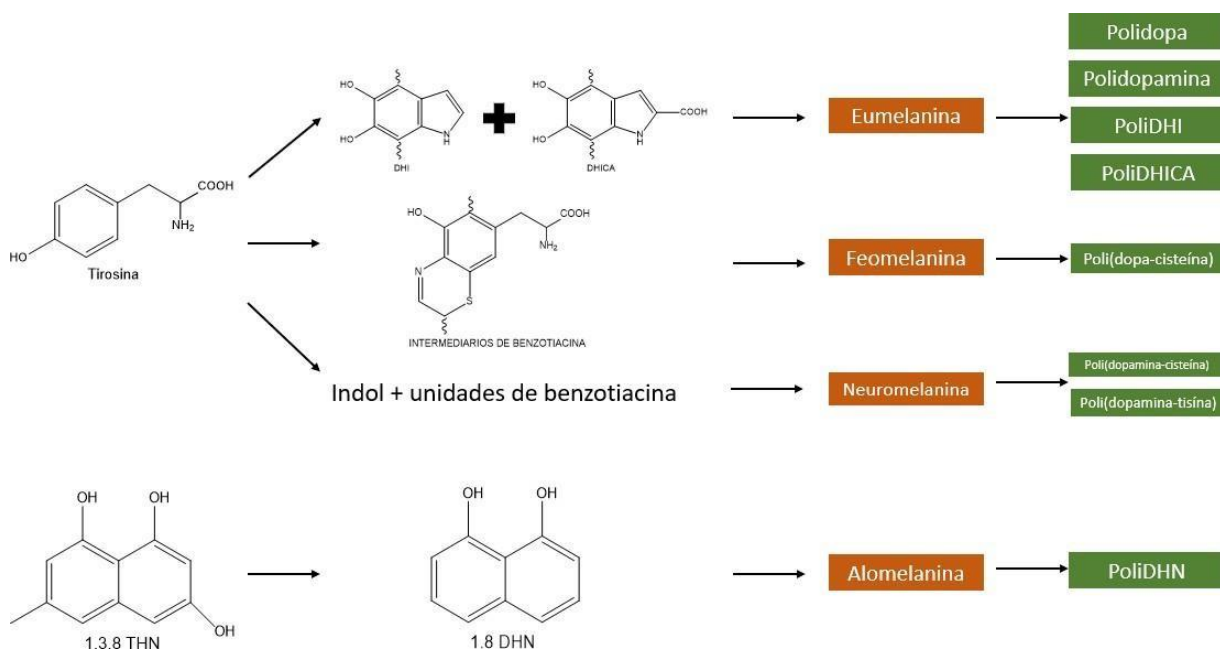


Figura 2.4. Tipos de melanina [20].

- Eumelanina

Es el pigmento característico de los tonos más oscuros de la piel y el cabello, con una mayor absorción de rayos UV, es bien conocido que la eumelanina es una macromolécula heterogénea de 5,6-dihidroxiindol (DHI) y su 2-carboxilato forma ácido 5,6-dihidroxiindol-2-carboxílico (DHICA) [22].

Aparte de la pigmentación de la piel, cabello e iris de los ojos, puede absorber energía luminosa y disiparla en forma de calor, también puede apagar los estados excitados de

varias moléculas como el oxígeno singlete y elimina los radicales reactivos en la piel, protegiéndola de daño oxidativo [23].

- Feomelanina

Es la molécula relacionada al color rojo o amarillo del cabello, relacionado a los tonos claros de la piel debido a que es un pigmento que contiene azufre, su espectro de absorción es menor que el de la eumelanina y su síntesis requiere la presencia de compuestos que contienen -SH, generalmente cisteína o glutatión. Estos reaccionan rápidamente con la dopaquinona para producir principalmente 5-cisteinildopa y cantidades más pequeñas de 2-cisteinildopa [24].

- Neuromelanina

Es un pigmento localizado principalmente en regiones del cerebro enriquecidas en neuronas dopaminérgicas o noradrenérgicas y en la sustancia negra; pero también en menor grado en otras regiones del sistema nervioso central y periférico. Por su composición podría considerarse como una mezcla de eumelanina y feomelanina, sin embargo, frente a estas moléculas cuya síntesis depende de la enzima tirosinasa que lleva a cabo la oxidación inicial de L-tirosina, la síntesis de neuromelanina en las neuronas no está regulada enzimáticamente. Así, su composición y estructura están incluso menos definidas [24].

- Alomelanina

Se caracteriza por ser de color negro o café, incluyen un grupo heterogéneo de polímeros carentes de nitrógeno, siendo esta la característica que más la diferencia de sus contrapartes, siendo común en plantas y hongos, es formada a partir de precursores de catecol, se sintetizan a través de la oxidación/polimerización de 1,8-dihydroxynaphthaleno (DHN) o tetrahidroxinaftaleno, a través de la vía pentaketida que conduce a través de flaviolina a varios colores, polímeros de DHN-melaninas, ácido homogentísico, γ -glutamínil-4-hidroxibenceno, catecoles, así como del ácido 4-hidroxifenilacético [25].

2.3.2. Morfología

Desde su descubrimiento, la caracterización estructural de la molécula de melanina ha sido bastante compleja de resolver al no ser soluble en agua, tener un tamaño bastante grande para una molécula orgánica y por su arreglo estructural irregular. Sin embargo, se ha podido demostrar que la melanina se compone principalmente de subunidades DHI unidas en las posiciones 2, 3, 4 y 7 (figura 2.5) [26]. La L-tirosina se oxida a L-dopa (L-3,4- dihidroxifenilalanina), que se auto oxida para formar DHI y DHICA (ácido 5,6- dihidroxiindol-2-carboxílico). Tanto el DHI como el DHICA pueden oxidarse aún más, lo que lleva a la generación de pirroles oxidativos (ácido pirrol-2,3-di-carboxílico y ácido pirrol-2,3,5-tricarboxílico). Además, DHI y DHICA existen cada uno en tres estados redox, lo que da como resultado una irregularidad en la estructura polimérica.

Además de L-dopa, DHI, DHICA y sus diversos estados redox producen una estructura de largo alcance altamente amorfa. En la figura 2.5 podemos observar una representación en 2D de la molécula de melanina, en la cual se denotan las distintas estructuras en orden: DHI (U1, U4 y U6), DHICA (U2 y U5), IQ (5,6 indolquinona, U3), L-dopa (U7) y pirroles carboxilados (U8) [26].

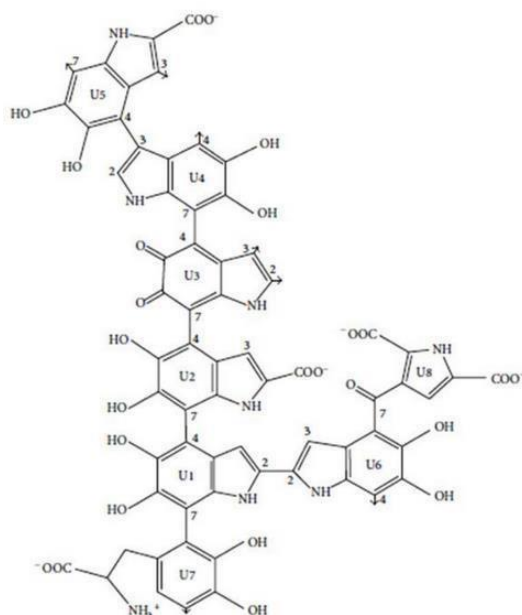


Figura 2.5 Representación 2D sugerida de la molécula de melanina [20].

2.3.3. Características

La melanina ha sido un “hot topic” desde hace ya varios años por sus características que la convierte en una de las biomoléculas más recurrentes en el desarrollo de biomateriales ya sea para uso biomédico y energético, entre tantos otros.

Características tales como su capacidad de unir átomos de diferentes metales (llamado efecto quelante) y de conducir electricidad lo hacen considerarse como un excelente material semiconductor amorfo. También puede manipularse para formar películas delgadas realmente uniformes y adherentes, que es un requisito previo para aplicaciones en dispositivos electrónicos [26]. Aporta resistencia mecánica y puede proteger a las proteínas de la degradación.

De igual manera, en la biomelanina, los restos hidroxilo, carboxilo, amina, quinona y semiquinona sirven como sitios potenciales para el intercambio de cationes metálicos, esto hace sinergia entre la actividad redox y la capacidad para unir cationes de forma reversible y constituye la base para el uso de la biomelanina en sistemas de almacenamiento de energía pseudocapacitivos [1].

En cuanto a sus propiedades ópticas es algo ya característico de las melaninas su función fotoprotectora, ya que su principal función en los seres vivos es protegerlos de los efectos dañinos de los rayos UV provenientes del sol, esto gracias a su amplio rango de absorción del espectro electromagnético, que va desde los rayos UV, el espectro visible hasta el infrarrojo cercano, esto es muy marcado porque es de las pocas biomoléculas que tiene un rango tan amplio, siendo lo común en las biomoléculas solo tener picos característicos en zonas específicas de este espectro.

Se demostró que la melanina es capaz de disipar el 99% de la radiación UV y visible absorbida por medios no radiantes, lo que la convierte en un fotoprotector óptimo [27]. La absorción de banda ancha uniformemente alta que ha sido observada para las melaninas surge de cada uno de los diversos componentes de la melanina que absorben diferentes longitudes de onda, lo que lleva a una absorción en un amplio rango [1].

También se ha informado que la melanina es un material fluorescente bajo luz UV como en luz visible, sin embargo, con una emisión extremadamente débil. El espectro de

fluorescencia de la melanina depende de su concentración en solución y de la longitud de onda de excitación [28].

2.3.4. Actividad redox

Las diferentes formas oxidadas y reducidas de los bloques de construcción que forman la molécula de melanina (hidroquinona, semiquinona y quinona), coexisten en la estructura macromolecular que es resultado de las interacciones no covalentes de nano-agregados, que a su vez resultan del apilamiento $\pi - \pi$ de hojas planas de los bloques de construcción. La estructura macromolecular de la melanina estabiliza las formas oxidadas y reducidas de semiquinona y quinona (oxidada) de los componentes básicos [1]. La figura 2.5 muestra los grupos quinona y sus diferentes estados de oxidación/reducción.

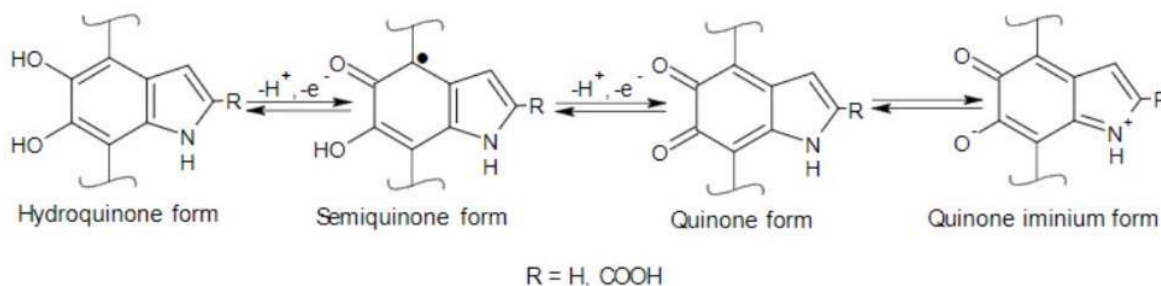


Figura 2.6 Grupos quinona presentes en la melanina [1]

Existe una sinergia entre la actividad redox de los bloques de construcción y la capacidad de algunas de sus funcionalidades para unir cationes de manera reversible y esto constituye la base para el uso de melanina en sistemas de almacenamiento de energía pseudocapacitivos. Los materiales con actividad redox (o pseudocapacitivos) permiten aprovechar los procesos faradaicos para lograr una mayor capacitancia específica [26]. Los procesos redox van acompañados de un movimiento de iones desde/hacia el electrolito hacia/desde el material activo redox.

En la melanina, los restos carboxilo, amina, hidroxilo (fenólico), quinona y semiquinona pueden servir como sitios potenciales para la acomodación de los cationes metálicos. Así se puede decir que la capacidad de la melanina para reducir y oxidar otras moléculas está determinada, en gran medida, por las propiedades redox de sus unidades monoméricas.

También cabe destacar que la melanina percibe mejoras en su capacidad oxidoreductiva conforme se encuentra en soluciones con un pH ácido, así como en la presencia de luz solar, o bien, radiación UV. El valor pKa de los protones ácidos pertenecientes a los diferentes grupos funcionales de eumelanina es 4.2 para el grupo carboxílico en el bloque de construcción DHICA, 6.3. El pH del medio también afecta las interacciones entre los iones metálicos y los grupos carboxílico, amina (imina) y catecol [29].

2.4 SUPERCAPACITORES BASADOS EN MELANINA.

Durante la última década se ha utilizado la melanina para el desarrollo de SC que utilicen tanto sus capacidades redox, como sus características ópticas y quelantes para mejorar o añadir funciones a estos ESS, en la tabla 2.1 podemos observar un cuadro comparativo de 5 trabajos que han utilizado diferentes tipos de melanina con sus capacitancias obtenidas, materiales utilizados, separador empleado y la técnica de caracterización electroquímica utilizada.

Tabla 2.1 Trabajos sobre SC que utilizan melanina.

Fuente de Melanina	Capacidad específica	Materiales usados	Separador y electrolito	Técnica	Ref.
Tinta calamar	329 F/g	Espuma de níquel y nano esferas de carbón activado	Fibra de NKK KOH 6M	Prueba a 2 electrodos EIS a 5A/g	[30]
Cabello humano	340 F/g 126 F/g	Melanina cabello calcinado, ácido hidroclorehídrico, PVDF, NMP	KOH 6M	Prueba a 3 electrodos	[31]
Eumelanina	167 F/g	Melanina y papel carbón, PET *MSC	NH ₄ C ₂ H ₃ O ₂ (aq) pH 5.5 a 5mV/s	Prueba 3 electrodos en solución	[1]
Derivados de melanina soluble	57.7 mF/g	Nanotubos de carbón, FTO	PVA-H ₃ PO ₄	Prueba a 2 electrodos en celda	[2]

Estos trabajos presentan supercapacitores que utilizan distintos materiales conductores y electrolitos ácidos con la finalidad de aprovechar de mejor manera las características de los diferentes tipos de eumelanina empleados. Un punto a considerar es que la caracterización electroquímica del SC varía en cada trabajo, con pruebas de 2 o 3 electrodos en medios acuosos. Lo que reduce las referencias comparables y por lo que

no ha habido un amplio reporte de sistemas de SC sólidos basados en melanina, otra observación es que los trabajos que existen solo utilizan eumelanina, por lo que un desarrollo de un dispositivo de estado sólido, ecológico y flexible que utilice distintos tipos de melanina, tales como la Alomelanina, tendría un impacto considerable en el estudio de esta biomolécula para usos energéticos.

CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 MATERIALES EMPLEADOS

Todos los materiales son de grado reactivo.

- Nanocelulosa bacteriana (BNC) (Nano Novin Polymer Co., (Mazandaran, Irán)).
- Etilenglicol (Sigma-Aldrich, referencia: 324558-L1).
- Polivinilpirrolidona (PVP) (Sigma-Aldrich, referencia: 4437190-25G).
- Alcohol polivinílico (PVA) (Sigma-Aldrich, referencia: 10851-250G).
- Nitrato de plata (AgNO_3) (Sigma-Aldrich, referencia: 209139-25G).
- Alcohol etílico (Karal, S.A. de C.V., CAS 64-17-5, 7732-18-5).
- Acetona (J. T. Baker, CAS 67-64-1).
- Solución de grafeno (GO) (Global Graphene Group).
- Hidracina (Sigma-Aldrich, referencia 30490-0).
- Melanina (Sigma Aldrich, CAS 108-78-1).
- Melanina (Evogenia, lote evme21-03).

3.2 EQUIPOS UTILIZADOS

- Centrífuga marca HERMLE, modelo Labnet Z206A.
- Bomba de vacío marca Rocker 400.
- Simulador solar marca Oriel, modelo Sol 3.
- Campana de extracción marca IsaacLab.
- Microscopio Raman marca Renishaw, modelo inVia.
- Potenciostato/galvanostato marca Gamry, modelo reference 600.
- Potenciostato galvanostato marca BIO LOGIC, modelo VSP300-CHAS.
- Espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV-VIS) marca BioTek, modelo Synergy H1.
- Difractómetro de Rayos X (DRx) marca Bruker, modelo D2 PHASER.
- Spin coater marca Laurell, modelo WS-650HZB23NPPB.
- Cámara infrarroja marca Seek thermal.

3.3 SOFTWARE EMPLEADO

- Gamry echem analyst.
- EC-Lab
- Zview
- OriginPro 9

3.4 SÍNTESIS DE AgNWs

Generalmente, la síntesis de AgNWs se lleva a cabo mediante el método del poliol [33]. A este se le hicieron cambios que permitieron obtener alambres largos y extrafinos para su deposición en el sustrato.

Primero, se colocaron en un matraz Erlenmeyer 25 mL de etilenglicol como disolvente, después se vertieron lentamente 0.2 g de PVP de manera lenta en la solución y se mantuvo en agitación hasta que se convirtió en una mezcla homogénea, después se añadieron 250 mg de nitrato de plata.

A la mezcla anterior se le vertieron 3.5 g de una solución salina de 1.572 mL de FeCl_3 diluida en etilenglicol y se mantuvo en agitación magnética durante 2 minutos. La solución se vertió en un reactor precalentado a 130°C y se esperaron 2 horas hasta que la mezcla tuvo un tono gris con estelas plateadas (Fig. 3.1, d), fue importante no agitar en este paso y controlar que la temperatura permaneciera constante, ya que estos parámetros influyen directamente en la morfología de los alambres formados, si no se tiene cuidado pueden tender a la formación de nanopartículas en lugar de filamentos.



Figura 3.1. Proceso de síntesis de AgNWs. a) 30 minutos, b) 1 hora, c) 1.5 horas y d) 2 horas.

Al obtener nuestros nanoalambres se limpiaron con lavados en etanol y acetona por centrifugación a 5000 rpm durante 5 minutos. Después se creó una solución madre disolviéndolos en etanol (Fig. 3.2).



Figura 3.2. Síntesis completa de AgNWs.

Para determinar el punto exacto donde se formaron los alambres se realizó la medición en UV-VIS y para conocer la morfología de los alambres se midieron en SEM una vez terminado el proceso.

3.5 PREPARACIÓN DE LA MELANINA.

La melanina utilizada para este proyecto fue brindada por la empresa Evogenia S.A. de C.V., también fue utilizada melanina sintética comercial de Sigma Aldrich como referencia.

Debido a que es una sustancia compleja en su composición, solo es posible disolverla en hidróxido de sodio (NaOH) o dimetilsulfóxido (DMSO). Para impregnar los dos tipos de melanina fue requerido disolverla en DMSO mediante agitación mecánica, obteniendo una solución de 0.1 mg/ml para cada una.

3.6 ELECTRODO

Durante la planeación del proyecto se determinó que el dispositivo presentara características tales como flexibilidad, transparencia, ligereza y ser de estado sólido. Por lo que se pensó en un biomaterial que cumpliera los primeros tres requisitos para ser utilizado como base, al descartar propuestas tales como el uso de polipirrol, papel carbón o tela de carbón, una membrana de nanocelulosa bacteriana (BNC) resultó el sustrato ideal para depositar los demás materiales.

Tal material se compone de miles de nanofibras, cada una con un diámetro de $45 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$, presenta una tensión a la rotura del 7% y una resistencia media a la tracción de 345 mega pascales (MPa) [6], lo que lo hace un material lo suficientemente resistente para este proyecto y al componerse solo de fibras presenta una porosidad que puede ser aprovechada para ampliar el área superficial del electrodo.

En contraste de las características mecánicas del sustrato de BNC un problema de este material al momento de ser utilizado es que no presenta conductividad eléctrica, por lo que requiere ser combinada con otro material para brindar dicha propiedad. Se trabajó con polipirrol, grafeno oxidado (GO) y nanoalambres de plata (AgNWs), siendo estos últimos los que menor resistencia presentaron. Los AgNWs, de una síntesis ampliamente reportada, poseen unas dimensiones de 10 – 200 nm de diámetro y de largo alcanzan un orden de magnitud que llega hasta los milímetros de largo, esto les permite crear rutas de percolación donde ocurre un flujo de carga eléctrica. Su alta relación de aspecto le confiere además alta transparencia [7].

Se utilizó grafeno oxidado como material capacitivo, este es ampliamente utilizado en la literatura para su uso en electrodos de supercapacitores, ya que, al presentar una estructura porosa brinda una gran área superficial a nuestro electrodo.

Al determinar que el electrodo en base BNC/AgNWs/rGO era la propuesta más viable, se determinaron los pasos mostrados en la figura 3.3 para la realización del proyecto. Primeramente, se propusieron diferentes métodos de impregnación de los materiales, tales como la síntesis in situ de los AgNWs o la impregnación del GO mediante agitación magnética. Al probar diferentes métodos, el más viable en consideración de tiempo y calidad de la impregnación fue la filtración con ayuda de una bomba de vacío. Al definir nuestro electrodo se procedió a mejorar el desarrollo del SC, para ello se hicieron pruebas electroquímicas de los materiales (Sección 3.9.1) y se buscó la mejor configuración de los materiales para conseguir el mejor rendimiento.

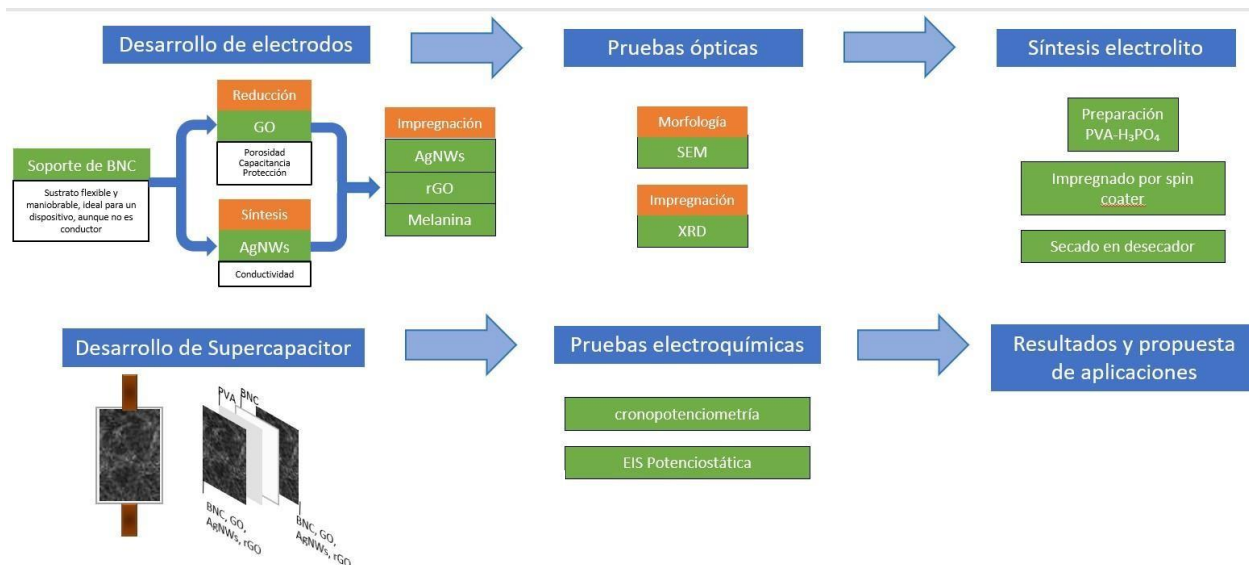


Fig. 3.3. Metodología para el desarrollo del SC.

Para determinar la concentración mínima de nanoalambres de plata que permiten la conducción eléctrica, se llevaron a cabo una serie de experimentos donde se filtraron diferentes volúmenes de la solución de AgNWs (desde 0.04 mg/mL hasta 0.5 mg/mL) sobre nanocelulosa.

Integrando los resultados anteriores, como primera propuesta de composición de electrodo, se utilizaron los sustratos de BNC impregnados con una concentración de GO de 0.2 mg/mL para filtrar sobre ellos 4 mL de solución de nanoalambres de plata (0.04 mg/mL). El paso siguiente consistió en filtrar de nuevo 2 mL de una solución 0.025 mg/mL de óxido de grafeno (0.05 mg). La configuración generó problemas tales como un sustrato demasiado opaco y quebradizo, por lo que se buscaron nuevas propuestas.

El método que resultó ser el indicado para la elaboración del electrodo consiste en la filtración de nanoalambres de plata y óxido de grafeno sobre la superficie de la BNC (sección 3.6.1). Una vez definido que tanto los nanoalambres de plata, el grafeno oxidado y la melanina serían impregnados por filtración quedaba determinar la concentración de los materiales y la disposición de estos. La propuesta que se valoró fue una disposición que lleva BNC/AgNWs/rGO/Mel, dispuestos como lo marca la figura 3.4. Se realizaron pruebas con diferentes concentraciones y se determinó utilizar concentraciones similares

de 0.2 mg para cada material dispuestos en una lámina de BNC de 2 cm. x 2.5 cm. mediante filtración.

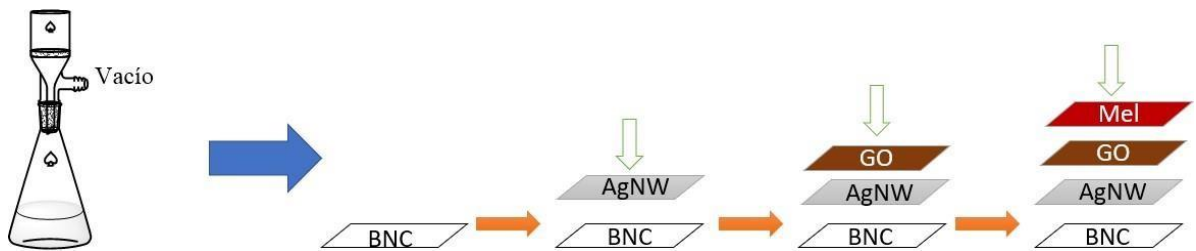


Figura 3.4. Disposición de los materiales en el electrodo.

Ya una vez depositados, se secaron los sustratos durante 24 horas, se utilizó el método descrito en la sección 3.6.2 para reducir el GO.

3.6.1 Mejora en el método de filtración.

El método de deposición de los materiales en la BNC consiste en colocar la película base en un embudo de filtración, donde se le dejaron caer gotas de la solución, de modo que permanezca el material en la BNC y el solvente caiga hasta el fondo del matraz de filtración, esto con ayuda del vacío que se aplicó dentro del mismo.

En las primeras impregnaciones se notó que el material no permanecía en la celulosa y con ello se perdía gran parte de este, por lo que se ideó un método para asegurar que todo el material que se filtrara fuera directo a la BNC, por lo que primero se realizó un molde de plástico dónde se colocó la película, pero al ver que el efecto de borde se amplió bastante se optó por crear una capa de papel acetato con un orificio de la forma y tamaño de nuestras películas (2 x 2.5 cm), se colocó entre el filtro y la BNC, después se ubicó el molde antes utilizado y se ejerció presión desde arriba, así se depositó el material sin riesgos de lixiviación. La figura 3.5 ilustra estos cambios en el método.

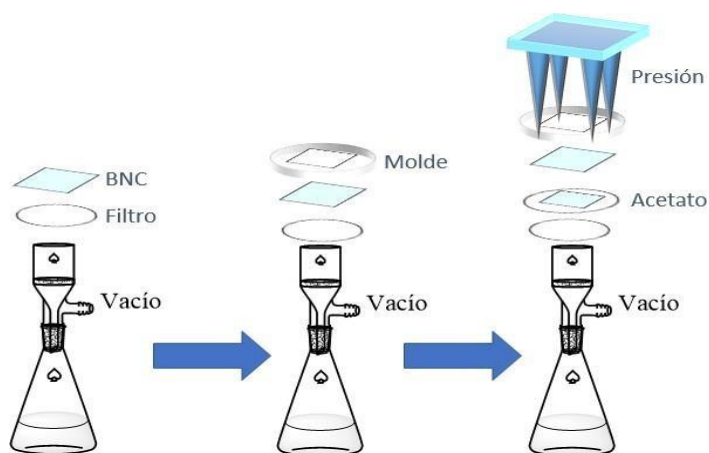


Figura 3.5. Cambios en el método de filtración.

3.6.2 Reducción del GO

Posterior a la impregnación de AgNWs y GO, se llevó a cabo la reducción química del GO con hidracina. Para ello se colocaron dos sustratos impregnados dentro de un pesafiltros de vidrio de un volumen de 15 mL, se agregaron 5 mL de una solución acuosa de agua ultrapura e hidracina al 3% y se calentó a 80 °C durante 17 horas. Finalmente, los sustratos a base de BNC/AgNWs/GO se limpiaron con agua destilada y se secaron a temperatura ambiente colocándolos entre dos papeles filtros presionados por dos portaobjetos de vidrio.

A medida que se perfeccionó la impregnación y la cantidad de los materiales del electrodo fue necesario reducir la concentración de hidracina y el tiempo de reducción. De acuerdo al comportamiento del sustrato de BNC/AgNWs/GO/Mel, la opción que mejores resultados ofreció en términos del comportamiento electroquímico buscado (ver Capítulo IV), fue reducir los sustratos en 10 mL de una solución acuosa de hidracina al 0.03% diluida en agua ultra pura a temperatura de 80°C durante 1.5 horas dentro de la campana de extracción, por seguridad ante los vapores tóxicos de la hidracina. La figura 3.6 muestra la reducción de dos sustratos.



Fig. 3.6. Imagen del electrodo en proceso de reducción con hidracina.

3.7 ELECTROLITO Y ARMADO DEL SC.

El electrolito y separador empleado es una membrana de BNC impregnada con alcohol polivinílico (PVA). Para la síntesis de la membrana se colocaron 250 mg de PVA en un vaso de precipitados de 10 mL, se vertieron 2.5 mL de agua ultra pura y se calentó en una parrilla IKA C-MAG HS7 a 90°C durante 1.5 horas a una agitación mecánica en el nivel 3. A 10 minutos de terminar el proceso, se vierten 297 uL de H₃PO₄ (85 wt. % en H₂O). Para eliminar las burbujas creadas durante la síntesis se centrifugó a 6000 rpm durante 30 segundos.

Al ensamblar los primeros SC solo se impregnaba la BNC de PVA con ayuda de una espátula (figura 3.7a), pero con la necesidad de controlar la resistencia del electrolito y homogeneizar su espesor, se mejoró la técnica al impregnar el PVA en el ánodo y el cátodo mediante spin coating, a 1000 rpm durante 3 minutos. Al tener los 2 sustratos impregnados se colocó con cuidado la BNC seca entre ellos, como lo muestra la figura 3.9 b) y posterior a ello se colocaron en una prensa hecha de 2 portaobjetos apretados con unas pinzas.

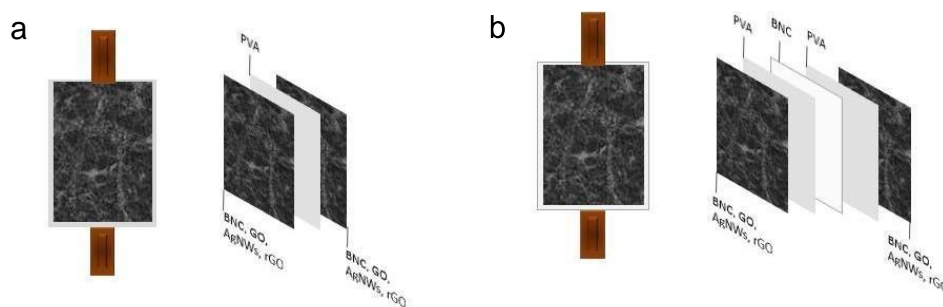


Figura 3.7. Diagrama de la configuración del supercapacitor compuesto por cátodo/separador/ánodo.

3.7.1 Método de estudio del SC

Para que los resultados sean comparables y generar una discusión adecuada, se realizaron 3 SC para su comparación, siendo un supercapacitor sin melanina (BNC/AgNWs/rGO), uno con melanina de EVOGENIA (BNC/AgNWs/rGO/EMel), y un último con melanina comercial (Sigma-Aldrich) ((BNC/AgNWs/rGO/SMel), esto con el fin de determinar que tanto mejora la capacitancia de nuestro SC al agregar la melanina y también para compararla con la opción comercial de esta biomolécula.

3.8 PRUEBAS ÓPTICAS

La biomelanina fue caracterizada utilizando el equipo Raman marca Renishaw modelo inVia, perteneciente a laboratorio de microscopía óptica del CIO.

Para conocer la morfología de los AgNWs y la topografía de nuestro electrodo fue utilizado el microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) modelo JSM-7800F de la marca JEOL, perteneciente al CIO, se colocaron 10 microlitros (μL) en cinta de cobre y se observaron con aumentos de 5000, 10000, 20000, 25000 y 30000 con un voltaje de polarización de 15 kilovoltios (kV) y una distancia de trabajo (WD) de 10 milímetros (mm).

También para corroborar que los materiales se unieran de manera adecuada fue requerido el difractómetro de Rayos X (XRD por sus siglas en inglés) modelo D2 PHASER de la Marca Bruker, pertenecientes al Laboratorio de Caracterización de Materiales, del CIO.

El equipo de UV-VIS utilizado para la caracterización de los AgNWs fue el modelo Cytation 5 de la marca BioTek, perteneciente al Biophotonic Nanosensors Laboratory en el CIO.

3.9 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Se realizaron tres pruebas a cada SC armado, siendo estas la medición de potencial de circuito abierto (OCP), que es la medición del voltaje presente cuando los extremos terminales de un circuito están desconectados y no hay carga externa, esto se mide para determinar que el sistema sea estable en el tiempo. La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS Potenciostática) es un procedimiento potenciostático donde se induce un potencial realizando un barrido de frecuencias para determinar los procesos electroquímicos que se generan en las interfaces del supercapacitor. En la figura 3.8 A) se observa el diagrama NYQUIST del circuito anexo con un capacitor ideal de 1 uF en serie con una resistencia de 20 Ohms, el cual se representa como una línea vertical, característica de los procesos capacitivos. Así mismo, en la figura 3.8 B) se observa un semicírculo, el cuál es representativo de los sistemas de transferencia de carga, en este caso del circuito anexo que representa el sistema donde R1 es la resistencia del separador y R2 es la resistencia de transferencia de cargas.

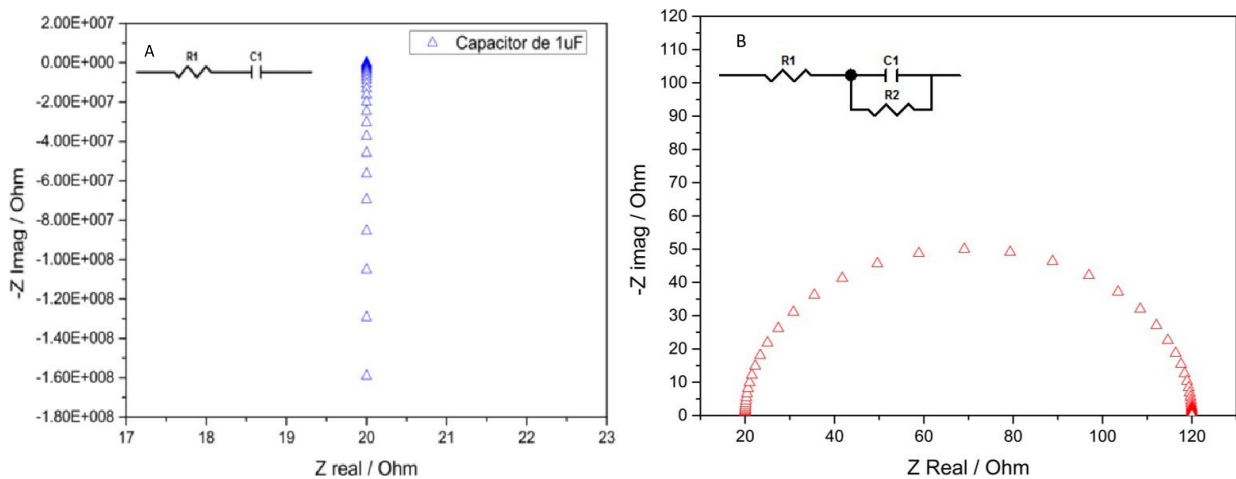


Figura 3.8. Diagrama NYQUIST representativos de A) Un capacitor ideal de 1 uF y B) un sistema de un capacitor de 1 uF, una resistencia en serie de 20 Ohm y una resistencia en paralelo de 100 Ohm.

Por último, la técnica de cronopotenciometría (CPM), en la que se induce una corriente definida, se usa para observar su comportamiento con ciclos de carga y descarga rápidas. Los procedimientos fueron realizados en el potenciostato perteneciente al nanophotonics

and functional materials laboratory del CIO y se contrastaron con el potencióstato galvanostato del Laboratorio de espectroscopia biomédica y nanomateriales del CIO. El OCP fue medido durante 120 segundos, la EIS Potenciostática EIS se realizó tomando los siguientes parámetros; frecuencias: de 10 kiloHertz (kHz) a 0.1 Hz; amplitud: 10 milivolts (mV) y 7 puntos por década a potencial de circuito abierto. El CPM se realizó con una corriente de 100 microAmpers (uA) con ciclos de carga y descarga de 1 segundo cada uno.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

4.1. PRUEBAS ÓPTICAS DE LA SÍNTESIS DE AGNWS

Durante la síntesis de los nanoalambres de plata, la espectroscopía UV-Vis se realizó para determinar el momento donde se formaron los nanoalambres de una manera adecuada. En la figura 4.1 se pudo observar el espectro donde sobresalen dos señales en UV-Vis, que corresponden con los picos de resonancia de plasmón superficial cuadrupolar (350 nm (nanómetros)) y transversal (378 nm) que son parámetros de referencia relacionados a la síntesis de este nanomaterial [41 – 42].

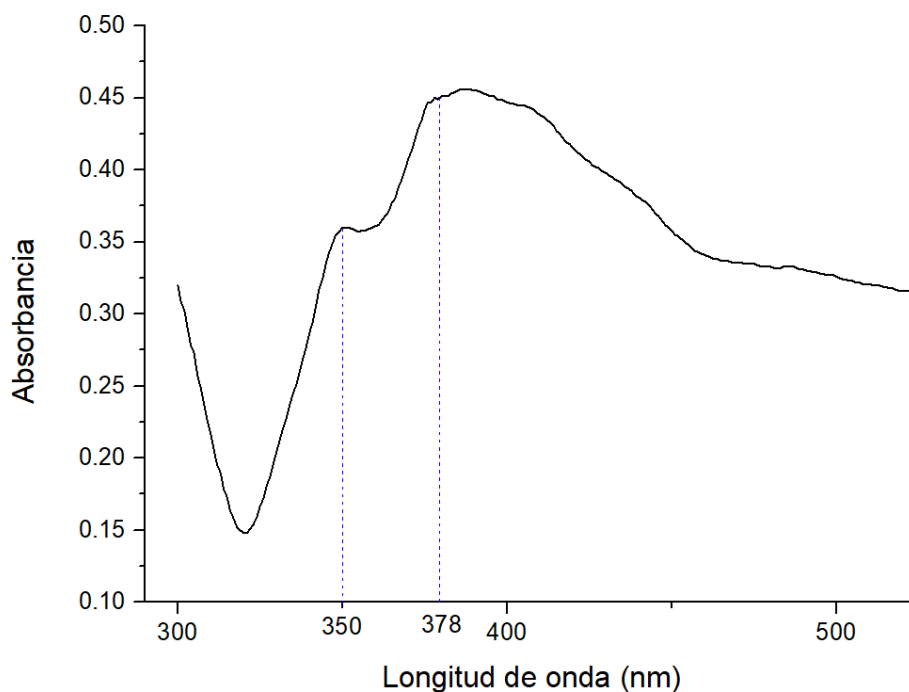


Figura 4.1 Espectro UV-Vis de AgNWs

Al tener la síntesis preparada y diluida en etanol, la imagen obtenida en SEM (figura 4.2) mostró alambres cuyo diámetro va desde los 86.2 micrómetros (μm) hasta los 138 μm , así como una longitud desde los pocos micrómetros hasta inclusive 1 milímetro (mm). Aunque en uno de los resultados se observa una solución con nanovarillas y nanopartículas, estas son mínimas y los alambres son lo suficientemente largos para poder unirse entre sí y crear redes conductoras necesarias para el electrodo.

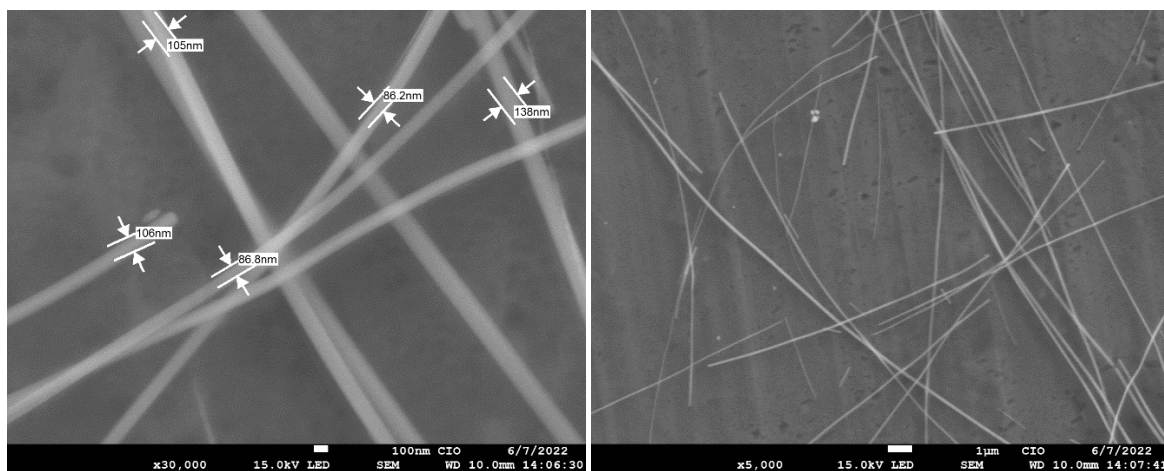


Figura 4.2 Micrografías SEM de AgNWs diluidos en etanol con aumentos x30000 y x5000

4.2. ELECTRODO DE BNC, AGNWS Y RGO (PRUEBAS ÓPTICAS)

En la impregnación de la BNC con GO, la figura 4.3 a), muestra el aspecto de los sustratos de celulosa en su forma de hidrogel (hinchados) con GO impregnado a diferentes concentraciones. En los sustratos se puede observar el color café típico del óxido de grafeno, mismo que se encuentra uniformemente distribuido en la superficie. Luego de secar los sustratos, se midió la transmitancia empleando celulosa sin impregnar como blanco. Es posible apreciar en la figura 4.3 b) que la transmitancia fue la misma para los sustratos impregnados en concentraciones de óxido de grafeno de 200 a 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Un análisis de la transmitancia a 550 nm (figura 4.3, C) mostró que hay una disminución importante al pasar de 100 a 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Por otro lado, la transmitancia se mantuvo constante desde 200 a 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$, indicando la saturación de la celulosa desde los 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Con estos resultados, se empleó esta última concentración para continuar con la siguiente parte de la elaboración.

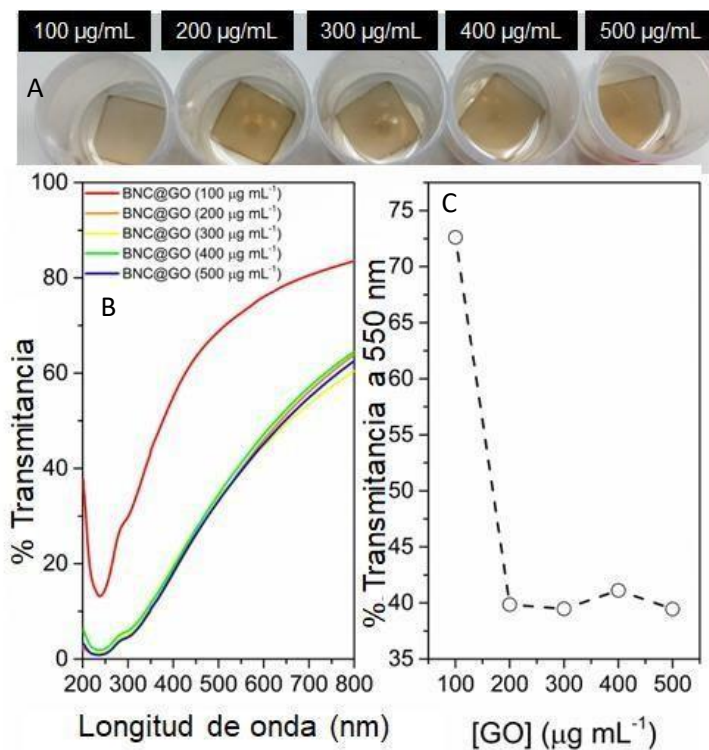


Figura 4.3. A) Aspecto de la BNC impregnada con GO a diferentes concentraciones. B) Espectro de transmitancia relativa (BNC como blanco) y C) Tendencia entre transmitancia a 550 nm y concentración de GO

La figura 4.4 a) muestra el espectro Raman extendido del sustrato bajo el microscopio Raman. En él se puede apreciar las bandas D, G, 2D, D+D' (D+G) Y 2D' típicas del GO (grafeno defectuoso) [43], [44]. En el espectro Raman, las bandas atribuidas a la PVP que recubre los nanoalambres no fueron observadas, lo que indica que efectivamente las hojuelas de óxido de grafeno recubren a los nanoalambres. Experimentalmente se ha encontrado que la posición de las bandas 2D y D+G es sensible al número de hojuelas de óxido de grafeno apiladas [43], [45]. Por esta razón se llevó a cabo un mapeo en esta región (1900 – 3000 cm⁻¹), figura 4.4 b)). De acuerdo con el inserto de la figura 4.4 b), el óxido de grafeno se encuentra relativamente bien distribuido sobre la superficie de los nanoalambres.

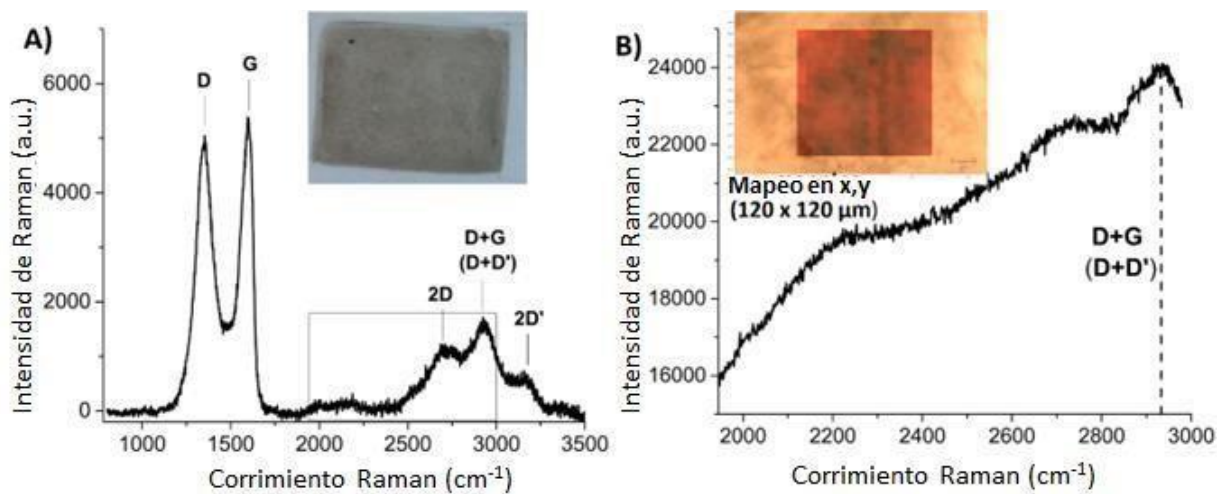


Figura 4.4. A) Espectro Raman extendido del sustrato de BNC con AgNWs y GO incorporados por filtración. El inserto muestra una fotografía del sustrato. B) espectro Raman acotado sobre el cual se realizó el mapeo. El inserto muestra un recuadro en rojo con la intensidad relativa de la señal de la banda D+G.

Los patrones de difracción de rayos X de los sustratos (figura 4.5 a) mostraron que los AgNWs y GO se incorporaron satisfactoriamente a la BNC. En todas las muestras sobresalieron los picos representativos de la BNC 14.6° , 17° y 22.8° [46]. Es posible apreciar que, tras la incorporación de los diferentes elementos, la posición de estos picos no cambió, indicando preliminarmente que la cristalinidad de la BNC no se vio afectada. Las señales de los AgNWs sobresalieron ligeramente, mientras que las del GO fueron apenas perceptibles (10° , figura 4.5 b). Un punto para destacar fue que la muestra del electrodo BNC/rGO/AgNWs/rGO no presentó el pico del GO, el cual se espera moverse a 25° [44] pero su señal se solapó con la de la BNC en 22.8° .

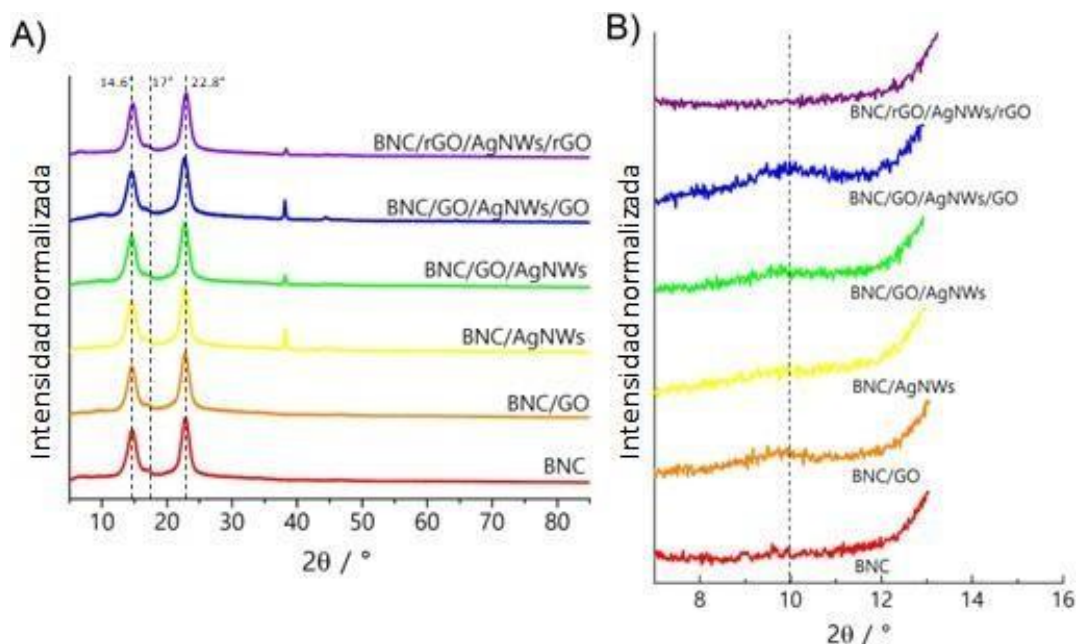


Figura 4.5. Difractogramas de rayos X extendidos (A) y acotados (B) de los sustratos de BNC con GO y AgNWs en diferentes configuraciones.

Los espectros de transmitancia total de los sustratos mostraron que a medida que se agregaron componentes a la BNC, su transmitancia disminuyó (Figura 4.6 A). En el sustrato correspondiente a la BNC/AgNWs, se observó la señal típica del plasmón superficial de los nanoalambres, la cual disminuye a medida que se incorporó el GO (BNC/GO/AgNWs y BNC/GO/AgNWs/GO), lo que indicó que las hojuelas de GO recubrieron satisfactoriamente a los nanoalambres. Por otro lado, el sustrato compuesto BNC/rGO/AgNWs/rGO, mostró una importante disminución en su transmitancia respecto a su contraparte oxidada (Figura 4.5 b). Esto debido al oscurecimiento del sustrato durante el proceso de reducción.

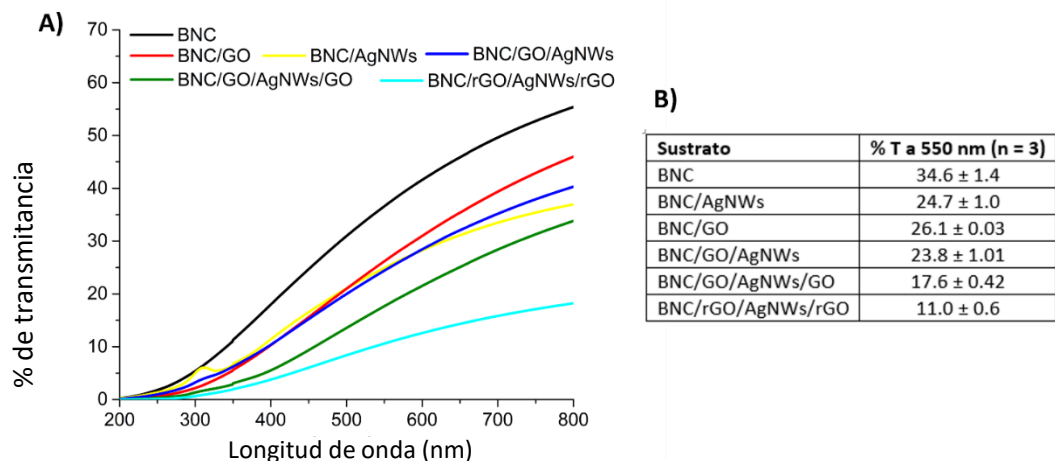


Figura 4.6. a) Espectros de transmitancia total de los sustratos de BNC con GO y AgNWs en diferentes configuraciones, B) porcentaje de transmitancia de los sustratos a 550 nm

La reducción del GO pudo comprobarse mediante espectroscopia Raman (figura 4.7). La intensidad de la banda D respecto a la banda G (I_D/I_G) en el sustrato BNC/rGO/AgNWs/rGO aumentó considerablemente respecto al sustrato BNC/GO/AgNWs/GO (1.35 a 0.94). Esto indicó la restauración de la red hexagonal de átomos de carbono en el óxido de grafeno reducido y que además presentó menos defectos que el óxido de grafeno [44]. Adicionalmente, el cambio de color del sustrato de café a negro fue un indicador visual que la reducción se llevó a cabo (insertos figura 4.6).

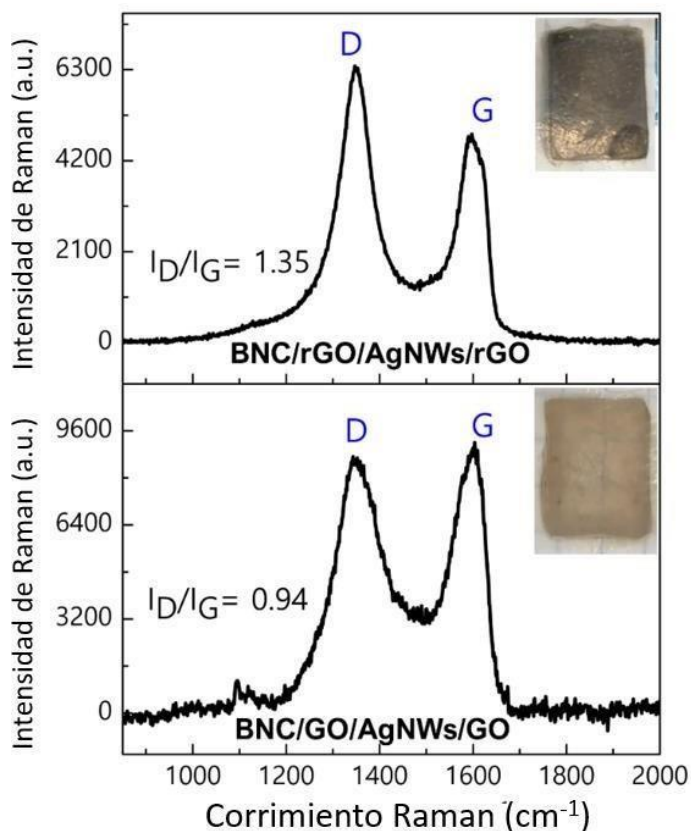


Figura 4.7. Espectros Raman de los sustratos BNC/GO/AgNWs/GO y BNC/rGO/AgNWs/rGO.

4.3. SEPARADOR Y ELECTROLITO A BASE DE PVA/H₃PO₄

El separador y electrolito obtuvo forma de película delgada, transparente y flexible (figura 4.7 a). Con el fin de evaluar el aspecto de la BNC con PVA, se llevó a cabo un experimento preliminar donde la celulosa fue inmersa en una solución de PVA y se secó a temperatura ambiente por 24 horas. Estudios han demostrado que las cadenas de alcohol polivinílico penetran en la estructura fibrilar de la BNC [47-48]. Como resultado, las propiedades ópticas de la nanocelulosa mejoran, pues su transmitancia pasa de 34.6 ± 1.4 a 74 ± 3.2 %, sin y con PVA, respectivamente (Figura 4.8 b). Aunado a lo anterior, sus propiedades mecánicas mejoraron considerablemente pues el PVA funciona también como agente plastificante [49].

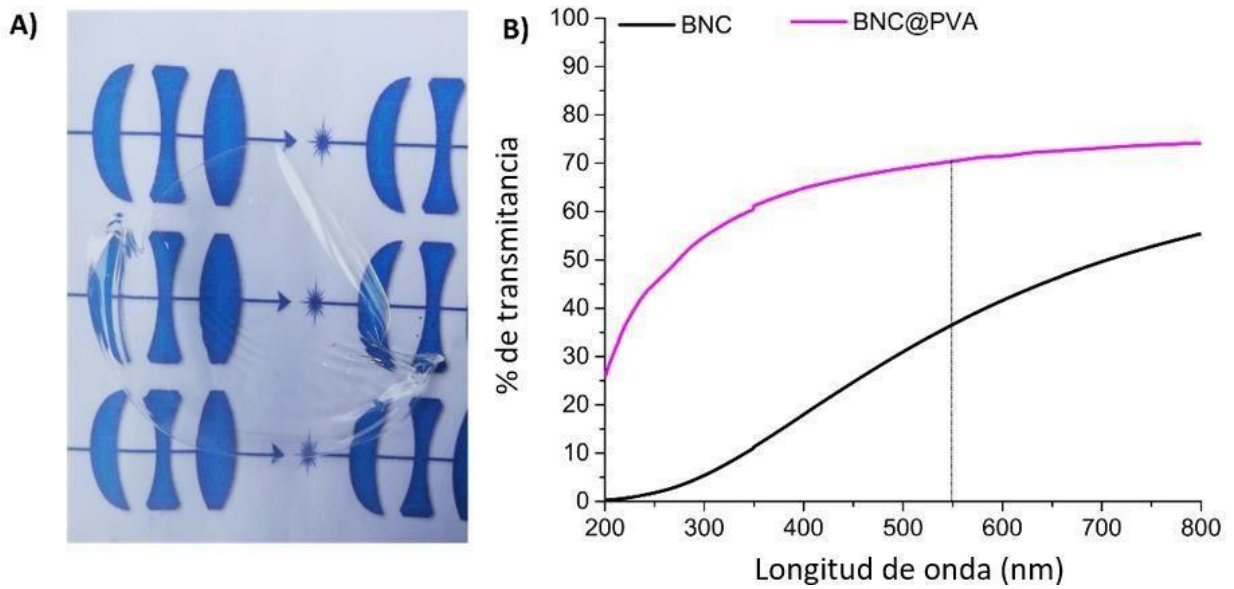


Figura 4.8. a) Fotografía del separador y electrolito a base de PVA/H₃PO₄ y b) espectro de transmitancia del separador y del composite de nanocelulosa con PVA.

Para utilizar el PVA en el SC, se tuvo que determinar el tiempo de secado, por lo que se sintetizó y se mantuvo en reposo a 23°C en diferentes condiciones, la figura 4.9 muestra las gráficas de pérdida de masa (gramos) en relación al tiempo (horas). Las mediciones se hicieron en el desecador y en horno de vacío a 500 milímetros de mercurio (mmHg) y en ambiente del laboratorio (23°C, con humedad de 30%), obteniendo que dentro del desecador y en ambiente la pérdida de peso es prácticamente constante, siendo de menos 0.015 g por hora, en cambio, la opción más rápida es en el horno de vacío, dónde la pérdida de peso oscila entre 0.052 y 0.024 g, ya estabilizándose.

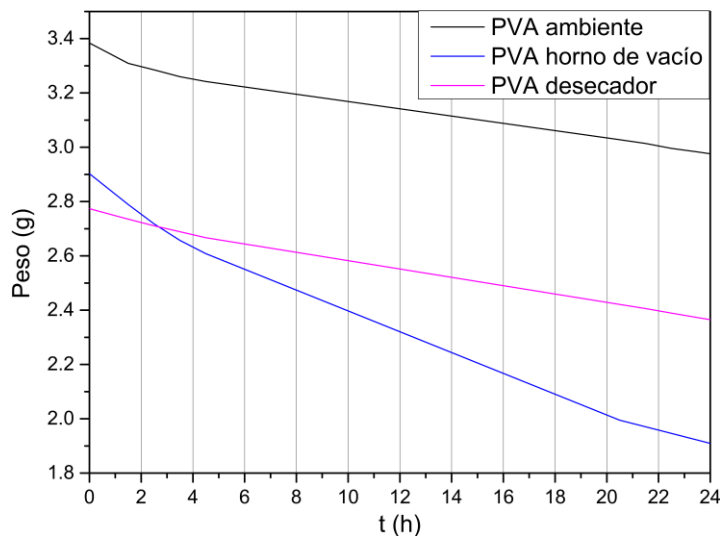


Figura 4.9. Gráfica de pérdida de peso del PV

4.4. ENSAMBLE DEL SUPERCAPACITOR

Se constituyeron dos tipos de supercapacitores de un tamaño de 2.5 cm x 2 cm compuestos por dos electrodos semejantes formados por nanocelulosa bacteriana, nanoalambres de plata, grafeno oxidado reducido y una última capa que varía entre melanina de Evogenia y melanina de Sigma Aldrich (nombrados como BNC/AgNWs/rGO/Emel y BNC/AgNWs/rGO/Smel respectivamente), Como contacto se utilizó cinta de cobre unida a la parte conductora. Estos electrodos fueron unidos por un electrolito en gel con la configuración PVA-H₃PO₄/BNC/PVA-H₃PO₄, la placa de BNC aporta una barrera física porosa que permite la transferencia de cargas en el electrolito evitando que los electrodos entren en contacto. La figura 4.10 muestra un supercapacitor ensamblado.

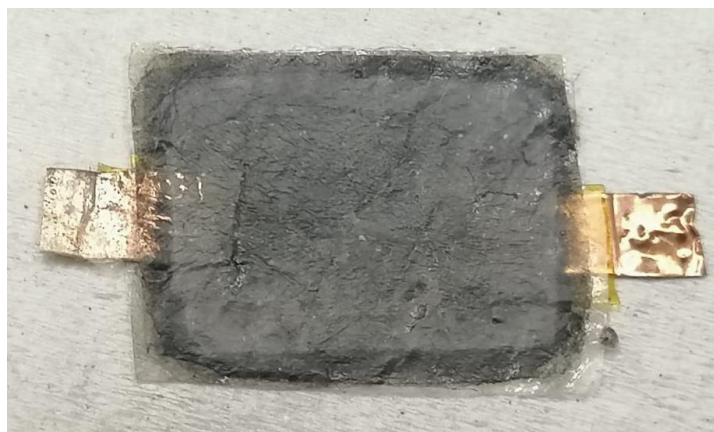


Figura 4.10. Supercapacitor ensamblado con configuración BNC/AgNWs/rGO/Emel.

4.5. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS DE LOS SUPERCAPACITORES

Se realizaron pruebas electroquímicas conforme la sección 3.9, el diagrama NYQUIST de la figura 4.11 se realizó con un SC (BNC/AgNWs/rGO/Smel) armado para determinar el momento en el que estos experimentos se realizarían tras ensamblar el supercapacitor, con ello se determinó que el mejor intervalo para medirlo es entre las 21 y 24 horas, ya que presentan menos resistencia y no existe una variación considerable, siendo que la resistencia del separador crece hasta permanecer constante llegadas las 48 horas, la resistencia de transferencia de carga continúa aumentando hasta las 69 horas. Sin embargo, conforme pasa el tiempo la resistencia de carga ya es tan alta que nuestro sistema actúa como resistencia en vez de como un capacitor.

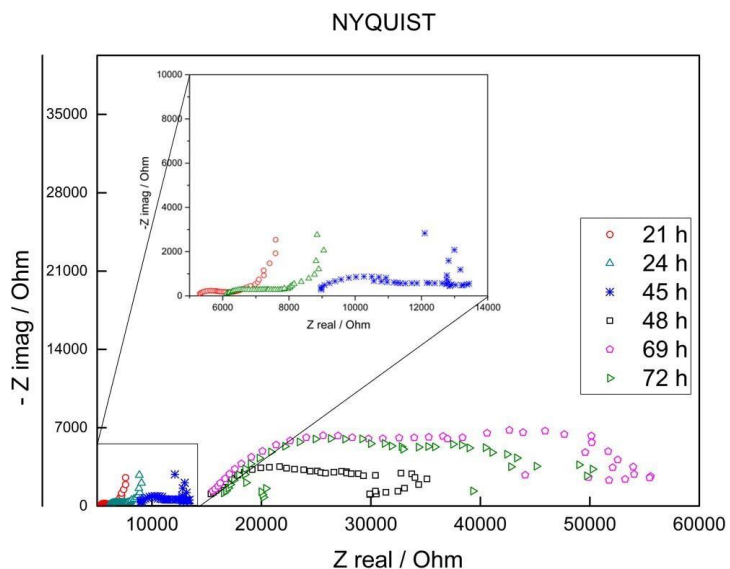


Figura 4.11. Gráfica NYQUIST de un SC a desde las 21 hasta las 72 horas

Al definir el intervalo de tiempo para todas las mediciones, en nuestros primeros SC se realizó una medición EIS para dos SC idénticos de la configuración formada por BNC/AgNWs/rGO/Emel. Las mediciones de la figura 4.12 no fueron las esperadas ya que, en principio el SC 1 presentó un comportamiento esperado de un supercapacitor, el cual consta de un semicírculo para las frecuencias más altas y una diagonal para las frecuencias más bajas, comportamiento característico de los sistemas con procesos de transporte de cargas y supercapacitores. El SC 2 no mostró la misma tendencia que permitiera su correcto análisis. Esto demostró que aún no se obtenía reproducibilidad entre supercapacitores de un mismo lote.

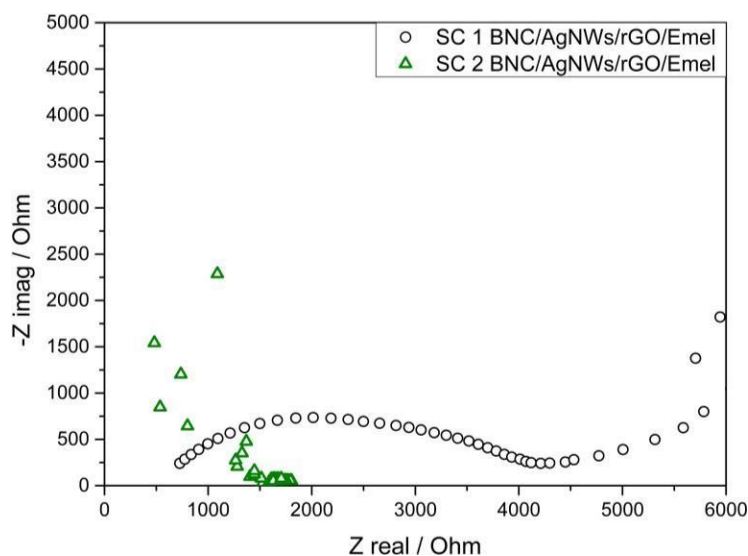


Figura 4.12. Gráfica NYQUIST de 2 supercapacitores BNC/AgNWs/rGO/Emel

Al realizar los primeros experimentos de CPM para determinar los parámetros con los que se realizaría esta prueba se observó también que los SC no resistían una corriente tan alta como los 100 μA . Por lo que se inició con 50 μA con ciclos de carga de 10 segundos por 50 segundos de descarga. En la figura 4.13 se muestran las cronopotenciometrías de los dos SC, en principio se puede ver que, aunque los SC se armaron de manera similar, presentaron valores muy diferentes. Con estos resultados se reafirmó que no existió reproducibilidad en este lote. Para obtener un sistema de rápida acción, los SC de este lote no cumplieron todavía las expectativas.

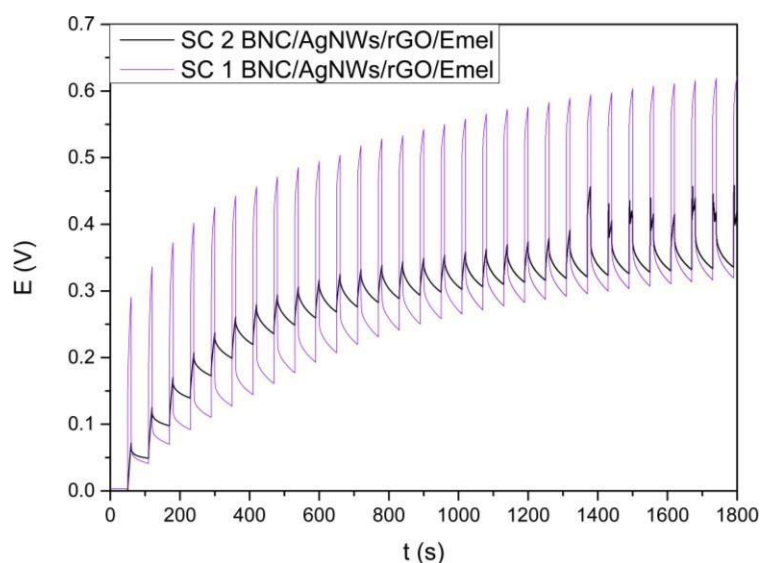


Figura 4.13. Cronopotenciometría cíclica de 2 supercapacitores BNC/AgNWs/rGO/Emel.

Para indagar en la reproducibilidad, dado que la composición de los electrodos y su secado fue similar, se supuso que el problema de la reproducibilidad se debía al electrolito. Por lo tanto, se buscó como impregnar de mejor manera el electrolito. Para ello se llevaron a cabo dos experimentos, uno con impregnación por deep coating y otro por spin coating, los parámetros de los experimentos se encuentran descritos en la sección 3.7.

De acuerdo a las gráficas de las figuras 4.14, 4.15 y la tabla 4.1, los SC con electrolito depositado por spin coating tienen una resistencia de 1404 ohms, 240 ohms menos que el par impregnado por deep coating. Estos últimos presentaron una resistencia de transferencia de carga (definida por el radio del semicírculo en las frecuencias altas) aún mayor a la que presentan los sustratos impregnados por spin coating. Esto en conjunto

con la dificultad de ensamblar el SC en el método de deep coating hicieron que se optara por seguir añadiendo el electrolito por spin coating. Aunque aún habría que trabajar la problemática de la repetibilidad entre sustratos.

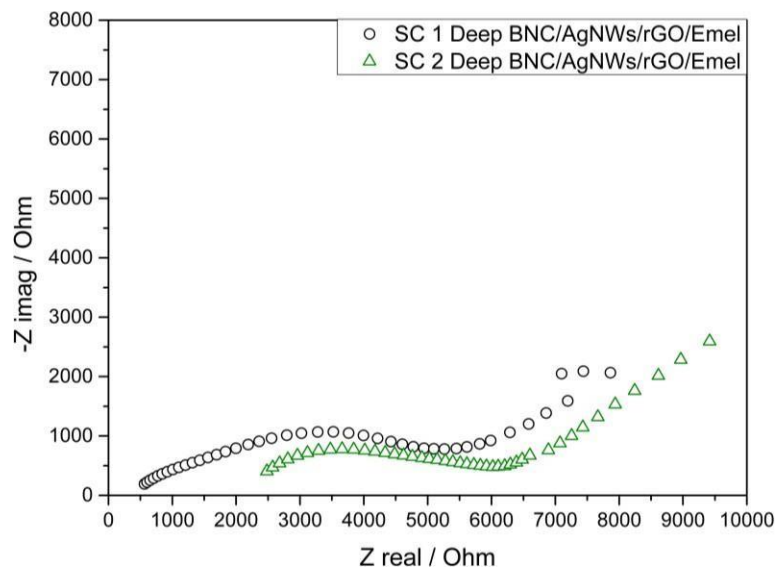


Figura 4.14. Diagrama NYQUIST de 2 supercapacitores BNC/AgNWs/rGO/Emel impregnados por deep coating

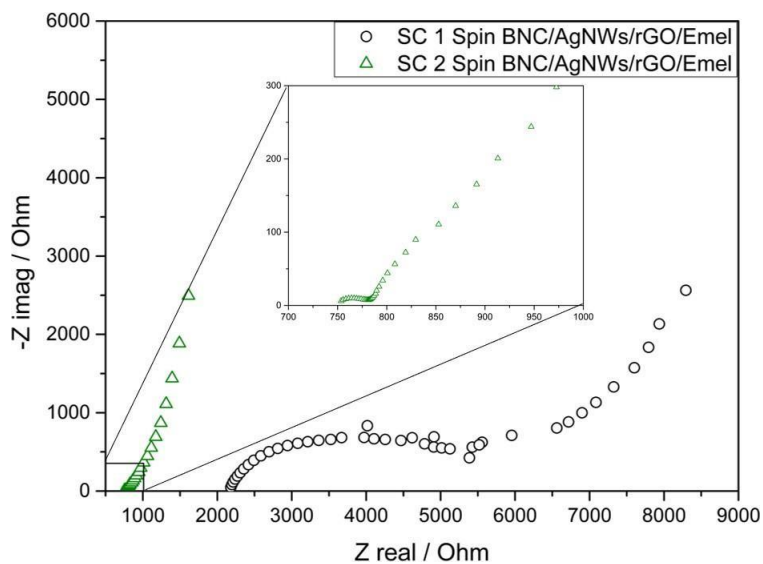


Figura 4.15. Diagrama NYQUIST de 2 supercapacitores BNC/AgNWs/rGO/Emel impregnados por spin coating.

Tabla 4.1 Diferencia de resistencia del separador entre los métodos de impregnación

Dispositivo	Resistencia (separador) (Ohms)	Diferencia (Ohms)
Spin coater 1	2155	1404
Spin coater 2	750.6	
Deep coating 1	488.3	1644
Deep coating 2	2132	

Al determinar que, si se ejercía presión conocida al SC recién construido y húmedo, se podría controlar el espesor del dispositivo final, se realizaron mediciones con esta nueva idea en marcha. La figura 4.16 muestra el diagrama NYQUIST del par de supercapacitores sometidos a presión, aunque las resistencias resultaron bastante altas, la resistencia del separador para el SC 1 fue de 8536 ohms, siendo 6383 ohms la de su par. También se pudo observar que el par tuvo una actividad similar, por lo que la repetibilidad fue conseguida.

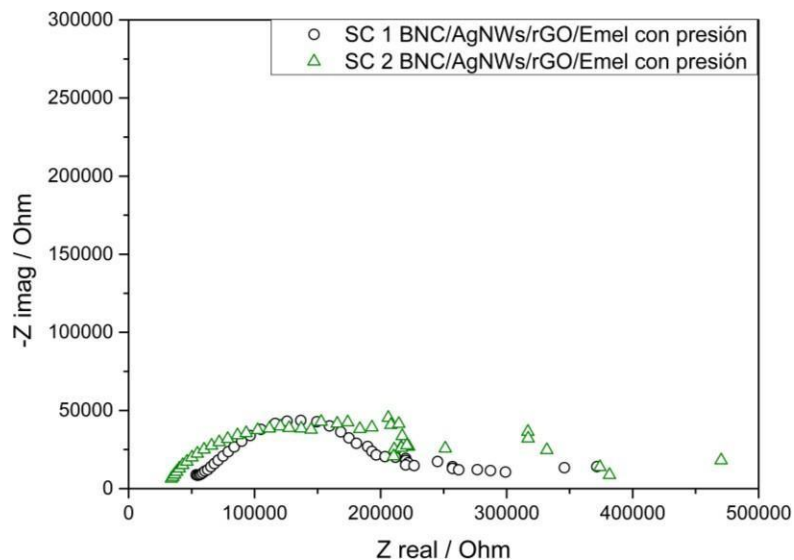


Figura 4.16. Diagrama NYQUIST de 2 supercapacitores BNC/AgNWs/rGO/Emel impregnados por spin coating y sometidos a presión.

Al tener reproducibilidad entre sustratos, se determinó la diferencia entre cada SC con los dos tipos de melanina empleadas para su comparación. La figura 4.17 y la tabla 4.2

son resultado de las mediciones de la EIS potenciostática de estos dos sustratos en condiciones de sombra y luz (1000 Watts/m²). Mediante el programa Zview, simulando el circuito anexo de la figura 4.17 se realizó el ajuste del sistema, donde Rs es la resistencia del separador, el valor de CPE es un elemento para representar una capacitancia de un sistema electroquímico, ya que nunca se comportan como un capacitor ideal, el valor en n entre más cerca de 1 asemejaría el comportamiento de un capacitor ideal, mientras que CPE T es un valor asociado a la capacitancia.

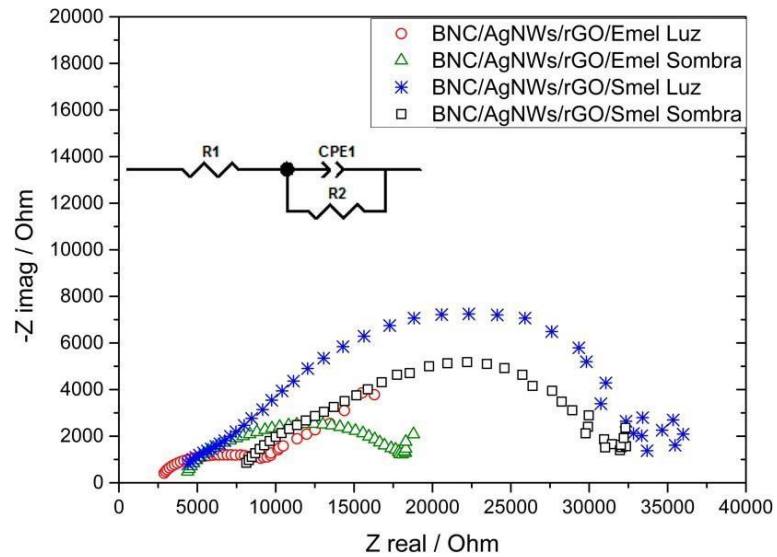


Figura 4.17. Diagrama NYQUIST de los supercapacitores BNC/AgNWs/rGO/Emel y BNC/AgNWs/rGO/Smel en condiciones de luz y sombra. Circuito simulado para ajustes del SC.

Tabla 4.2 Ajuste de los datos obtenidos de la EIS potenciostática para los SC.

Dispositivo	Rs (Ohms)	CPE T (F/CPE _n)	CPE n
BNC/AgNWs/rGO/Emel Sombra	3390	1.02x10 ⁻⁵	0.5481
BNC/AgNWs/rGO/Emel Luz	2399	3.99x10 ⁻⁶	0.5263
BNC/AgNWs/rGO/Smel Sombra	6764	8.71x10 ⁻⁶	0.5811
BNC/AgNWs/rGO/Smel Luz	5104	8.22x10 ⁻⁶	0.5041

De acuerdo con los datos obtenidos, la resistencia del separador, para el mismo dispositivo se redujo en condiciones de luz con respecto a la sombra 991 Ohms y 1660 Ohms para los capacitores con la melanina de Evogenia y la de Sigma, respectivamente. Aunque según el valor CPE n, en sombra ambos capacitores tuvieron un mejor comportamiento.

Al someter los capacitores a una cronopotenciometría (figuras 4.18 y 4.19), se realizaron las mediciones en condiciones de luz y sombra. Mediante la fórmula 4.1 se pudo obtener la capacitancia específica por ciclos, donde i es la corriente aplicada, t es el tiempo entre carga y descarga, m es la masa del electrodo y V es el voltaje. Teniendo ciclos de 1 segundo de carga, 1 segundo de descarga y una corriente de 100 μ A para estas mediciones se tomaron los datos de diferencia de voltaje cada 50 ciclos, obteniendo los datos de la tabla 4.2.

$$C_s = \frac{i\Delta t}{m\Delta V}$$

Fórmula 4.1 Capacitancia específica (capacitancia sobre masa).

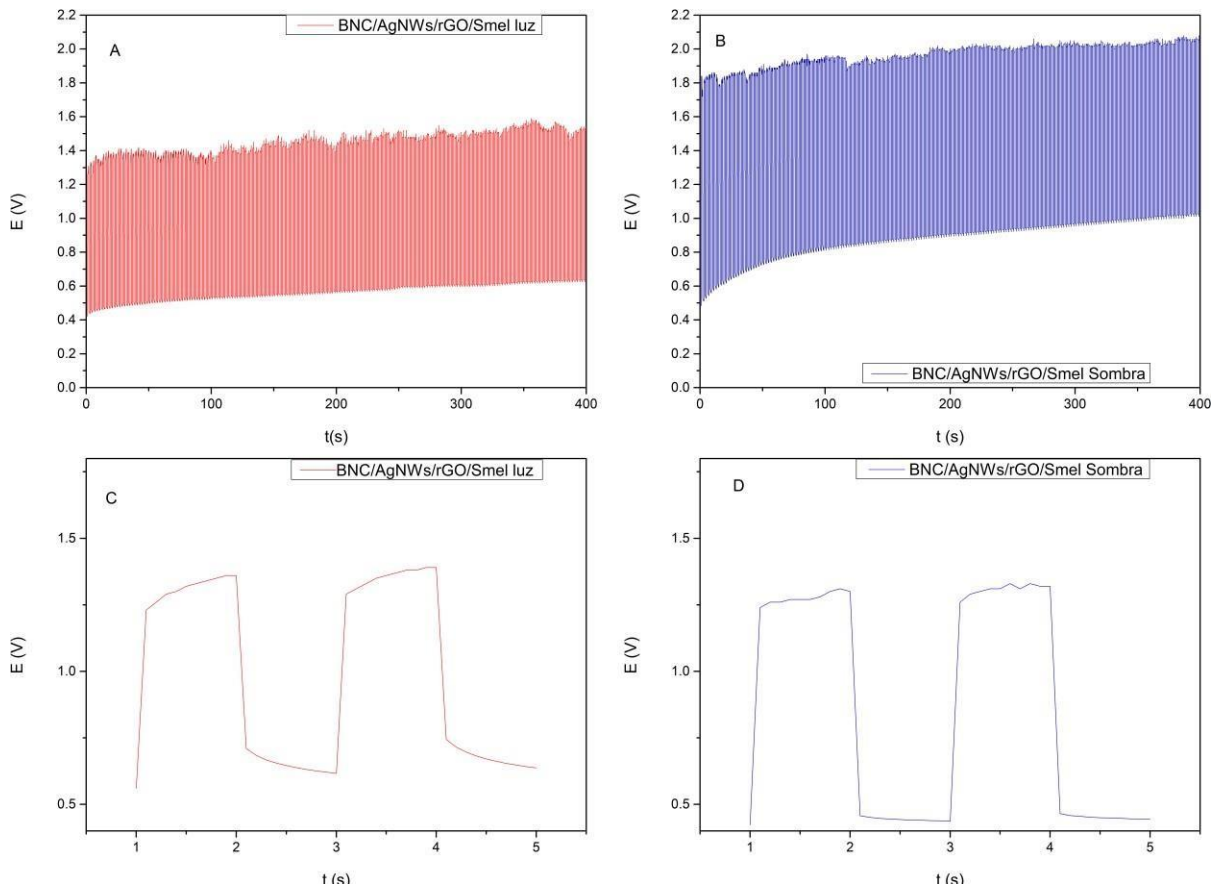


Figura 4.18. CPV a 400 ciclos de un SC BNC/AgNWs/rGO/Emel en A) luz, B) sombra. CPV a 4 ciclos del mismo SC C) en luz y D) en sombra.

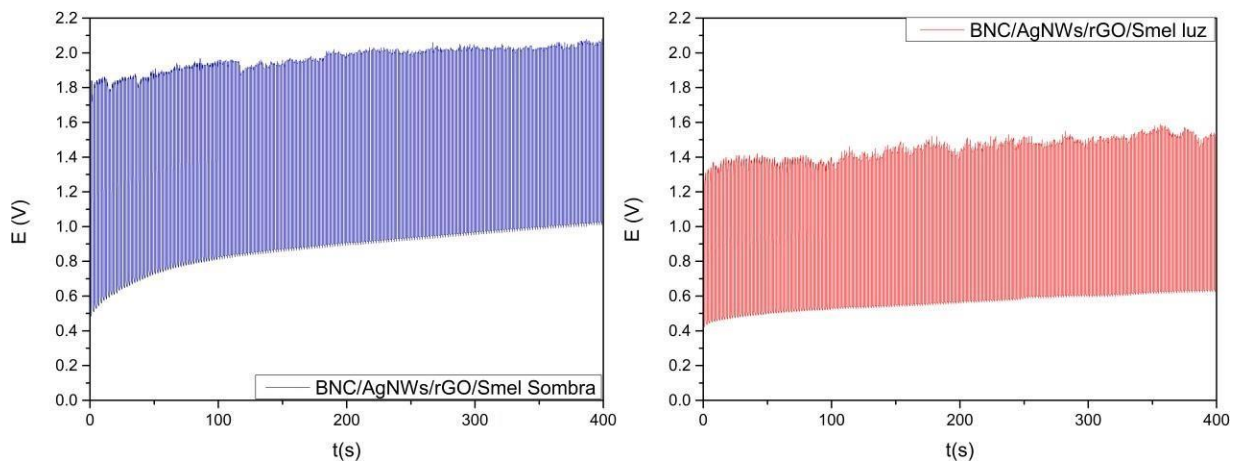


Figura 4.19. CPM de un SC BNC/AgNWs/rGO/Smel en luz y sombra.

Tabla 4.3 Capacitancia específica por ciclos para cada SC.

SC y Condición	Capacitancia por ciclos			
	50 c	100 c	150 c	200 c
BNC/AgNWs/rGO/Emel Sombra	0.083 F/g	0.095 F/g	0.077 F/g	0.076 F/g
BNC/AgNWs/rGO/Emel Luz	0.121 F/g	0.128 F/g	0.132 F/g	0.131 F/g
BNC/AgNWs/rGO/Smel Sombra	0.073 F/g	0.0755 F/g	0.079 F/g	0.080 F/g
BNC/AgNWs/rGO/Smel Luz	0.096 F/g	0.096 F/g	0.091 F/g	0.091 F/g

De esta manera, se obtuvieron SC que son capaces de conservar sus características durante más de 1000 ciclos y que, además, su capacitancia aumentó bajo efectos de luz solar, con la melanina de Evogenia se vio un aumento de 0.038 hasta 0.055 F/g. En tanto que el incremento fue de 0.011 a 0.023 F/g en el sistema que fue impregnado con melanina de Sigma Aldrich, reduciendo su diferencia con el paso de los ciclos.

También se sometieron estos mismos supercapacitores a cronopotenciometrías donde cada 20 ciclos (40 segundos) se cambiaba su estado de sombra a luz con el fin de descartar el efecto de la temperatura del sistema en su variación de capacitancia. La figura 4.20 muestra las gráficas obtenidas para cada SC, destacando que en los periodos de luz el voltaje que permanece en el sistema es mejor que el que se mantuvo en los ciclos de sombra, demostrando una mejor transferencia de carga. La tabla 4.4 muestra los valores de capacitancia específica por repetición, cada repetición constó de 40 ciclos (20 de sombra y 20 de luz), se pudo observar que, tras cada periodo de luz, el SC mejoraba su capacitancia específica en sombra.

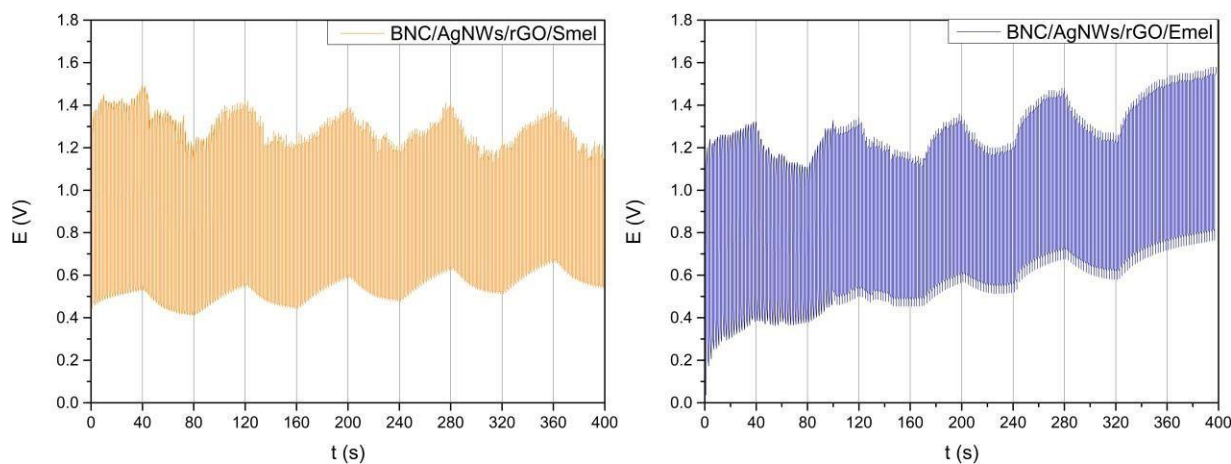


Figura 4.20. CPM de un SC BNC/AgNWs/rGO/Smel y BNC/AgNWs/rGO/Emel en periodos de luz y sombra.

Tabla 4.4 Capacitancia específica por periodos de luz y sombra para cada SC.

SC y Condición	Capacitancia por ciclos				
	1 repetición	2 repetición	3 repetición	4 repetición	5 repetición
BNC/AgNWs/rGO/Emel Sombra	0.089 F/g	0.099 F/g	0.107 F/g	0.104 F/g	0.107 F/g
BNC/AgNWs/rGO/Emel Luz	0.114 F/g	0.117 F/g	0.118 F/g	0.123 F/g	0.103 F/g
BNC/AgNWs/rGO/Smel Sombra	0.086 F/g	0.095 F/g	0.104 F/g	0.107 F/g	0.113 F/g
BNC/AgNWs/rGO/Smel Luz	0.108 F/g	0.105 F/g	0.103 F/g	0.113 F/g	0.128 F/g

Al mejorar el sistema de filtrado y ensamble, se realizó una comparación entre tres configuraciones de supercapacitores distintas (BNC/AgNWs/rGO, BNC/AgNWs/rGO/Emel y BNC/AgNWs/rGO/Smel). La figura 4.21 A) muestra el diagrama NYQUIST de un SC BNC/AgNWs/rGO, sin melanina, el sistema fue muy inestable, por lo que no se pudo realizar su ajuste. En el SC en condiciones de luz, de igual manera vemos que la resistencia del separador y la resistencia de transferencia de carga superan los 10000 Ohms.

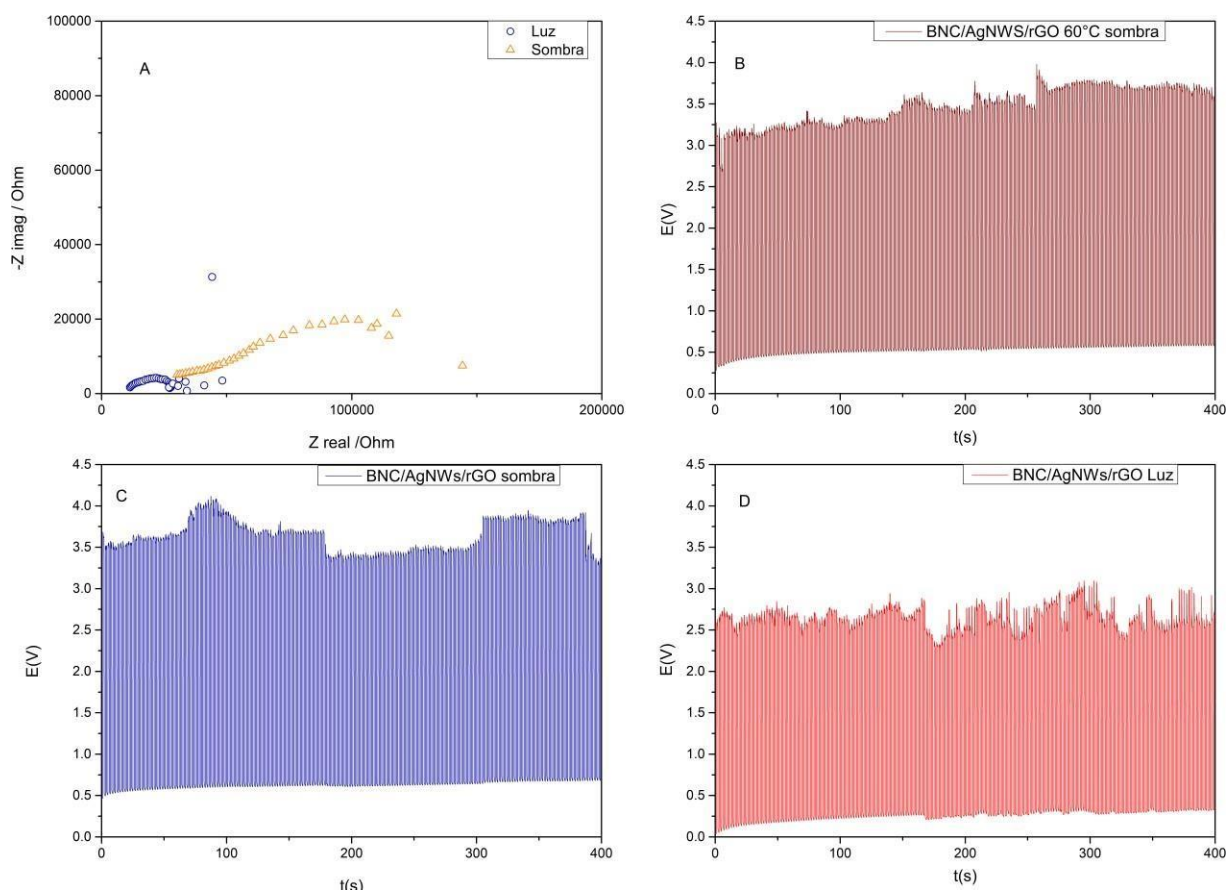


Figura 4.21. A) Diagrama NYQUIST de SC BNC/AgNWs/rGO, CPM del SC BNC/AgNWs/rGO en B) sombra a 60°C, C) sombra y D) luz

Para este SC, se realizaron cronopotenciometrías en condiciones de sombra, luz y sombra cuando el SC se encuentra a 60°C (figura 4.21 B), C) Y D). Es de señalar la ligera mejoría que mostró el sistema en presencia de luz solar, ya que su carga fue ~0.5 V menor en comparación a las otras dos condiciones de sombra, siendo que la transferencia de carga fue mayor. Con la medición de la diferencia de voltaje por periodos se obtuvo la tabla 4.5 con las capacitancias específicas por cada 50 ciclos, no hubo una diferencia apreciable en la capacitancia de las mediciones en sombra, por lo se descartó que la temperatura jugara un factor que propiciara un cambio. Sin embargo, aunque en luz hubo un aumento de capacitancia de alrededor de 0.005 F/g en puntos máximos, esto no es significativo para considerar que por sí sola, la condición de luz mejora el rendimiento del supercapacitor.

Tabla 4.5 Capacitancia específica por periodos de luz y sombra para BNC/AgNWs/rGO.

Condición	Capacitancia por ciclos			
	50 c	100 c	150 c	200 c
Sombra	0.0255 F/g	0.0300 F/g	0.0285 F/g	0.0320 F/g
Luz	0.0360 F/g	0.0372 F/g	0.0350 F/g	0.0360 F/g
Sombra a 60°C	0.0305 F/g	0.0290 F/g	0.0260 F/g	0.0295 F/g

De igual manera se hizo la misma medición para un SC de composición BNC/AgNWs/rGO/Smel, del diagrama NYQUIST de la figura 4.22 se realizó el ajuste de la tabla 4.6, el valor de R_s se redujo 6739 Ohms al exponer el supercapacitor a la luz del simulador solar. Su valor de resistencia de transferencia de carga también disminuyó una orden de magnitud, el valor de CPE n fluctuó 0.0666 entre cada experimento.

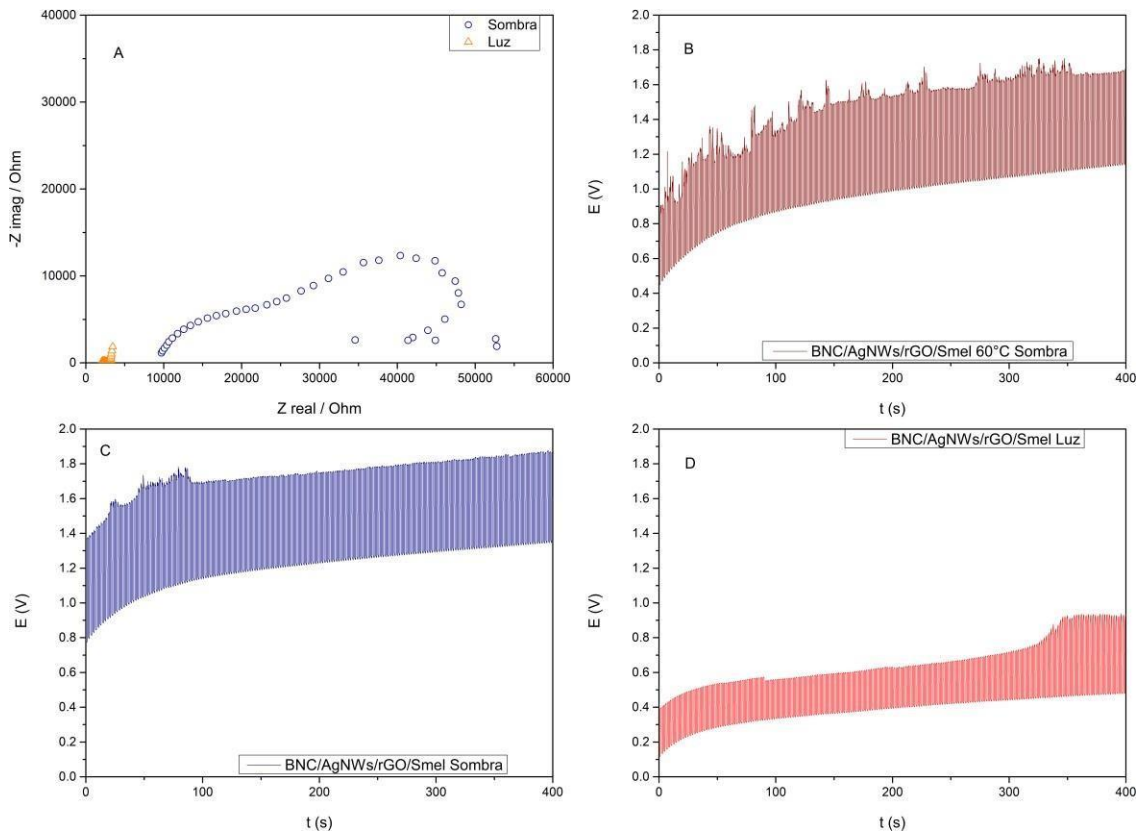


Figura 4.22. A) Diagrama NYQUIST de SC BNC/AgNWs/rGO/Smel, B) CPM del SC BNC/AgNWs/rGO/Smel en sombra a 60°C, C) luz y D) en sombra.

Tabla 4.6 Ajuste de los datos obtenidos de la EIS potencioestática para el SC BNC/AgNWs/rGO/Smel.

DISPOSITIVO	Rs (Ohms)	CPE T (F/CPE _n)	CPE N
BNC/AgNWs/rGO/Smel Sombra	8521	9.36×10^{-7}	0.5847
BNC/AgNWs/rGO/Smel Luz	1782	6.87×10^{-6}	0.5181

Las cronopotenciometrías del supercapacitor BNC/AgNWs/rGO/Smel (figura 4.22) mostraron que tuvo una mayor capacitancia que el SC sin melanina. Bajo luz solar aumentó el doble su capacidad, demostrando que, bajo dicha condición, las características redox de la melanina, amplificadas por el efecto de la luz solar, mejoran el rendimiento del supercapacitor. También es visible el efecto de la luz solar al notar que el voltaje se mantiene por debajo de 1 V, por lo que libera de mejor manera la energía.

Tabla 4.7 Capacitancia específica por periodos de luz y sombra para BNC/AgNWs/rGO/Smel.

Condición	Capacitancia por ciclos			
	50 c	100 c	150 c	200 c
Sombra	0.152 F/g	0.160 F/g	0.162 F/g	0.160 F/g
Luz	0.369 F/g	0.353 F/g	0.301 F/g	0.184 F/g
Sombra a 30°C	0.184 F/g	0.153 F/g	0.148 F/g	0.154 F/g

Por último, bajo las mismas condiciones de los dispositivos anteriores, se realizó la EIS potencioestática del SC de composición BNC/AgNWs/rGO/Emel (figura 4.23), con el cual se realizó el ajuste de la tabla 4.8. Se pudo observar que aún con resistencias altas, bajo luz solar el valor de Rs disminuyó 13029 Ohms con respecto al SC en sombra y después de eso permaneció en el mismo orden de magnitud, aunque aumentando considerablemente su resistencia en sombra con temperatura. También el valor de CPE n para el entorno en luz permaneció similar al de sombra a 60°C, manteniendo reproducibilidad con los SC anteriores. Sin embargo, este dispositivo fue el que en luz alcanzó el mayor valor de CPE n, en comparación a experimentos anteriores.

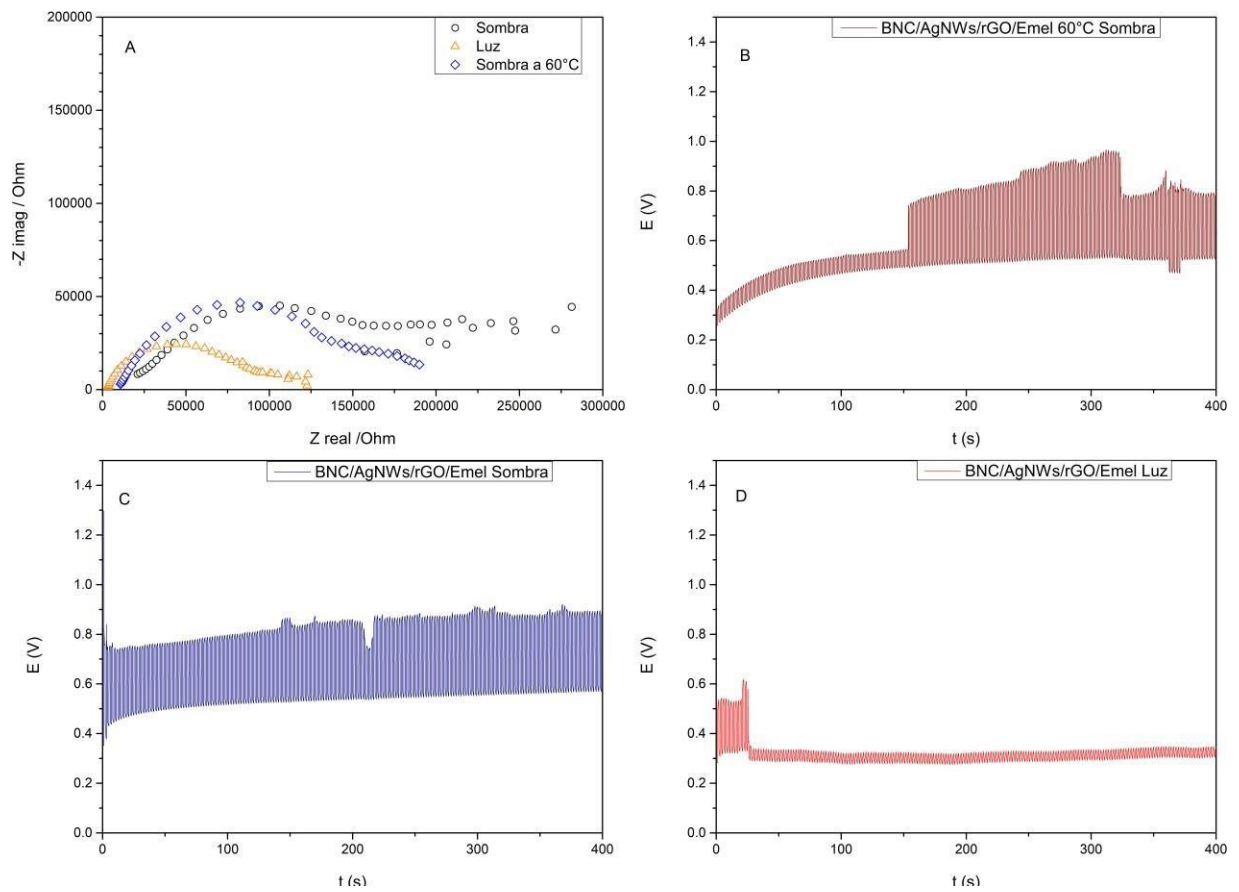


Figura 4.23. A) Diagrama NYQUIST de SC BNC/AgNWs/rGOEmel. B), C) Y D) CPM a 400 ciclos del SC BNC/AgNWs/rGO/Smel en sombra 60°C, sombra y luz

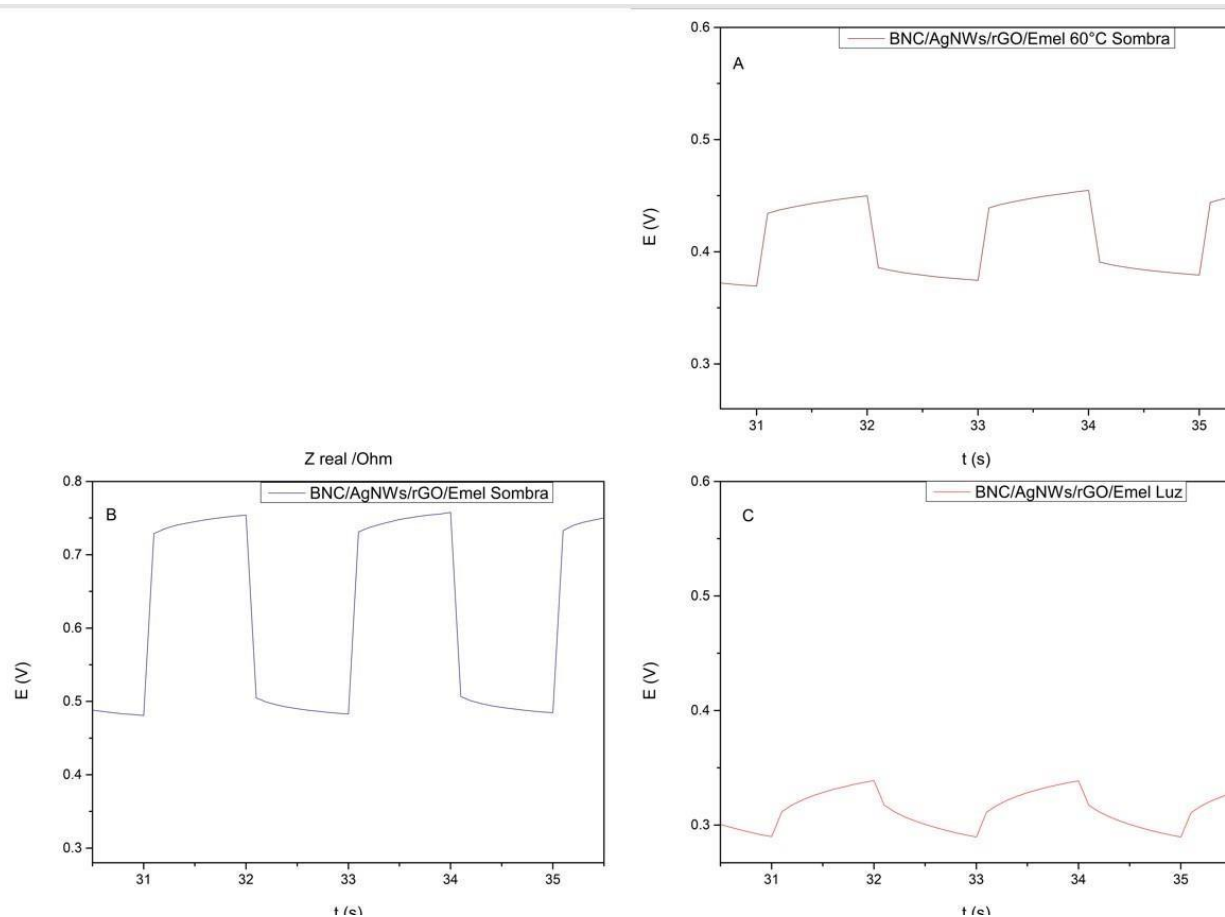


Figura 4.24. CPM a 4 ciclos del SC BNC/AgNWs/rGO/Emel en A) sombra 60°C, B) sombra y C) luz

Tabla 4.8 Ajuste de los datos obtenidos de la EIS potenciostática para el SC BNC/AgNWs/rGO/Emel.

Dispositivo	R_s (Ohms)	CPE T (F/CPE n)	CPE n
BNC/AgNWs/rGO/Emel Sombra	15298	2.46×10^{-7}	0.55
BNC/AgNWs/rGO/Emel Luz	2269	2.6×10^{-7}	0.7
BNC/AgNWs/rGO/Emel Sombra a 60°C	9461	1.22×10^{-7}	0.71

La figura 4.23 en los incisos B), C) y D) muestra las cronopotenciometrías del SC AgNWs/rGO/Emel en sombra, luz y sombra a 60°C y la tabla 4.9 los valores de sus

respectivas capacitancias. En primera instancia se pudo observar que el voltaje que se mantuvo en el SC en presencia de luz solar fue menor que sus contrapartes en sombra. La capacitancia específica tuvo un aumento de 0.297 F/g hasta 1.862 F/g, siendo que en luz su capacitancia fue 6.24 veces mayor con respecto al entorno en sombra. En la figura 4.24 se aprecia la misma CPM para el mismo SC en las mismas condiciones, donde se aprecia un triángulo más definido en el SC en luz, mostrando un comportamiento más capacitivo que en en sombra. Aunque en sombra aún a 60°C mantuvo un poco más de un tercio de la capacitancia máxima alcanzada, al ciclo 75 (150 segundos) regresó al comportamiento habitual del dispositivo en sombra.

Tabla 4.9 Capacitancia específica por periodos de luz y sombra para BNC/AgNWs/rGO/Smel.

Condición	Capacitancia por ciclos			
	50 c	100 c	150 c	200 c
Sombra	0.297 F/g	0.259 F/g	0.233 F/g	0.258 F/g
Luz	1.862 F/g	1.181 F/g	1.391 F/g	1.938 F/g
Sombra a 30°C	1.191 F/g	0.252 F/g	0.201 F/g	0.312 F/g

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

El presente trabajo demostró, mediante el desarrollo de un supercapacitor flexible de estado sólido con materiales de bajo costo, el efecto positivo que tienen la melanina en la mejora de la capacitancia de tales dispositivos. Tras mejorar el método de impregnación de los materiales y controlar el espesor del separador se obtuvieron dispositivos reproducibles para hacer un estudio comparativo en términos de composición (ej. con y sin melanina).

Los resultados mostraron que un supercapacitor con configuración BNC/AgNWs/rGO, el cual sin melanina en condiciones de sombra y luz solar permaneció constante en su capacitancia. En cambio, al añadir melanina de Sigma Aldrich, esta característica aumentó al doble de su valor en condiciones al ser sometido a los efectos de la luz solar. Sin embargo, con la alomelanina de Evogenia consiguió una mejora de 6.24 veces la capacitancia específica del mismo dispositivo en sombra.

Al comparar los resultados en luz de los capacitores con la misma configuración con y sin melanina, el supercapacitor con melanina tuvo una capacitancia 53.8 veces mayor a su contraparte sin este material. Estos datos se complementan con los trabajos anteriores de la tabla 2.1, donde se pudo comprobar que la eumelanina, con su actividad redox mejora el rendimiento de supercapacitores. Este trabajo añade evidencia funcional de la alomelanina, un material poco documentado en el desarrollo de materiales para dispositivos de almacenamiento de energía y con ello, abrir una potencial aplicación en este rubro.

5.1 TRABAJO A FUTURO

1. Explorar las aplicaciones del dispositivo como un sensor de luz.
2. Explorar el uso de este sistema en dispositivos vestibles, aprovechando las características que fueron añadidas en la composición de su electrodo y el separador.
3. Realizar la técnica de adsorción de hidrógeno para medir la porosidad del electrodo para plantear estrategias para mejorar el área superficial.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kumar, P., Di Mauro, E., Zhang, S., Pezzella, A., Soavi, F., Santato, C. & Cicoira, F. (2016). Melanin-based flexible supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(40), 9516-9525. <https://doi.org/10.1039/c6tc03739a>
- [2] Xu, R., Gouda, A., Caso, M. F., Soavi, F. & Santato, C. (2019, 16 julio). Melanin: A Greener Route To Enhance Energy Storage under Solar Light. *ACS Omega*, 4(7), 12244-12251. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01039>
- [3] Paulin, J. V., Fernandes, S. L. & Graeff, C. F. O. (2021). Solid-State Electrochemical Energy Storage Based on Soluble Melanin. *Electrochem*, 2(2), 264-273. <https://doi.org/10.3390/electrochem2020019>
- [4] Dehghani-Sanij, A., Tharumalingam, E., Dusseault, M. & Fraser, R. (2019). Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 104, 192-208. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.023>
- [5] Sharma, P. & Kumar, V. (2020). Current Technology of Supercapacitors: A Review. *Journal of Electronic Materials*, 49(6), 3520-3532. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-07992-4>
- [6] Morales-Narváez, E., Golmohammadi, H., Naghdi, T., Yousefi, H., Kostiv, U., Horák, D., Pourreza, N. & Merkoçi, A. (2015). Nanopaper as an Optical Sensing Platform. *ACS Nano*, 9(7), 7296-7305. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03097>
- [7] Park, S., Tan, A. W. M., Wang, J. & Lee, P. S. (2017). Coaxial Ag–base metal nanowire networks with high electrochemical stability for transparent and stretchable asymmetric supercapacitors. *Nanoscale Horizons*, 2(4), 199-204. <https://doi.org/10.1039/c7nh00024c>

- [8] Zhong, Y., Zhang, X., He, Y., Peng, H., Wang, G. & Xin, G. (2018). Simultaneously Armored and Active Graphene for Transparent and Flexible Supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, 28(28), 1801998. <https://doi.org/10.1002/adfm.201801998>
- [9] Patil, D. S., Pawar, S. A., Patil, P. S. & Shin, J. C. (2017). Improved electrochemical performance of sandwich-like silver nanowires/graphene oxide nanostructure. *Journal of Applied Electrochemistry*, 47(4), 487-496. <https://doi.org/10.1007/s10800-017-1053-6>
- [10] Sannicolo, T., Chae, W. H., Mwaura, J., Bulović, V. & Grossman, J. C. (2021). Silver Nanowire Back Electrode Stabilized with Graphene Oxide Encapsulation for Inverted Semitransparent Organic Solar Cells with Longer Lifetime. *ACS Applied Energy Materials*, 4(2), 1431-1441. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02639>
- [11] Chae, W. H., Sannicolo, T. & Grossman, J. C. (2020). Double-Sided Graphene Oxide Encapsulated Silver Nanowire Transparent Electrode with Improved Chemical and Electrical Stability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(15), 17909-17920. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c03587>
- [12] Koochi-Fayegh, S. & Rosen, M. (2020). A review of energy storage types, applications and recent developments. *Journal of Energy Storage*, 27, 101047. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101047>
- [13] Dehghani-Sanij, A., Tharumalingam, E., Dusseault, M. & Fraser, R. (2019). Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 104, 192-208. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.023>
- [14] Ángel M., & Carrasco, F. (2016). Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos. Sevilla Universidad Internacional De Andalucía D.L. ISBN: 978-84-7993-309-8

- [15] M. Lu, F. Beguin, and E. Frackowiak, (2013). Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
ISBN: 978-3-527-32883-3
- [16] A. K. Samantara and S. Ratha, (2018). "Components of Supercapacitor," in Materials Development for Active/Passive Components of a Supercapacitor, Springer, Singapore, pp. 11–39.
- [17] Chirinos, J. (2020). ¿Qué Es Un Supercondensador, Supercapacitador O Ultracapacitador? Unisalia. <https://unisalia.com/que-es-un-supercondensador/>
- [18] Carlos G, J. (2021, 10 diciembre). D 【 SUPERCAPACITORES 】 Usos y Aplicaciones. Capacitores.Net. <https://capacitores.net/supercapacitores/#Aplicaciones>
- [19] Friel JP (ed.), Dorland's Illustrated Medical Dictionary, 25th edition. WBSaunders & Co., Philadelphia, PA (1974)
- [20] Xiao, M., Shawkey, M. D. & Dhinojwala, A. (2020). Bioinspired Melanin-Based Optically Active Materials. Advanced Optical Materials, 8(19), 2000932. <https://doi.org/10.1002/adom.202000932>
- [21] Riley, P. (1997). Melanin. The International Journal of Biochemistry & Cell Biology, 29(11), 1235-1239. [https://doi.org/10.1016/s1357-2725\(97\)00013-7](https://doi.org/10.1016/s1357-2725(97)00013-7)
- [22] Meredith, P., & Sarna, T. (2006). The physical and chemical properties of eumelanin. Pigment Cell Research, 19(6), 572–594. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0749.2006.00345.x>
- [23] Xie, W., Pakdel, E., Liang, Y., Kim, Y. J., Liu, D., Sun, L. & Wang, X. (2019). Natural Eumelanin and Its Derivatives as Multifunctional Materials for Bioinspired Applications: A Review. Biomacromolecules, 20(12), 4312-4331. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b01413>

- [24] Moreno-García, A., Kun, A., Calero, M. & Calero, O. (2021, 16 enero). The Neuromelanin Paradox and Its Dual Role in Oxidative Stress and Neurodegeneration. *Antioxidants*, 10(1), 124. <https://doi.org/10.3390/antiox10010124>
- [25] Pathan AN, Pethe AS. Studies of melanin producing bacteria and extraction of bacterial melanin from sewage water. *Ijar*. 2016;2(6):413–5. NCBI
- [26] Vahidzadeh, E., Kalra, A. P. & Shankar, K. (2018). Melanin-based electronics: From proton conductors to photovoltaics and beyond. *Biosensors and Bioelectronics*, 122, 127-139. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.09.026>
- [27] Meredith, P. & Riesz, J. (2007). Radiative Relaxation Quantum Yields for Synthetic Eumelanin. *Photochemistry and Photobiology*, 79(2), 211-216. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2004.tb00012.x>
- [28] Fernandes, B., Matamá, T., Guimarães, D., Gomes, A. & Cavaco-Paulo, A. (2016). Fluorescent quantification of melanin. *Pigment Cell & Melanoma Research*, 29(6), 707-712. <https://doi.org/10.1111/pcmr.12535>
- [29] Gouda, A., Soavi, F. & Santato, C. (2020). Eumelanin electrodes in buffered aqueous media at different pH values. *Electrochimica Acta*, 347, 136250. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136250>
- [30] Cheng, F., Liu, W., Zhang, Y., Wang, H., Liu, S., Hao, E., Zhao, S. & Yang, H. (2017). Squid inks-derived nanocarbons with unique “shell@pearls” structure for high performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 354, 116-123. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.016>
- [31] Qian, W., Sun, F., Xu, Y., Qiu, L., Liu, C., Wang, S. & Yan, F. (2014). Human hair-derived carbon flakes for electrochemical supercapacitors. *Energy Environ. Sci.*, 7(1), 379-386. <https://doi.org/10.1039/c3ee43111h>

[32] Li, J., Shi, Q., Shao, Y., Hou, C., Li, Y., Zhang, Q. & Wang, H. (2019). Cladding nanostructured AgNWs-MoS₂ electrode material for high-rate and long-life transparent in-plane micro-supercapacitor. *Energy Storage Materials*, 16, 212-219.

<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.05.013>

[33] Rapisarda, M., Damasco, A., Abbate, G. & Meo, M. (2020). Carbon Black and Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Binder-Free Supercapacitors with Reduced Graphene Oxide Paper as the Current Collector. *ACS Omega*, 5(50), 32426-32435.

<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04530>

[34] Xu, R., Prontera, C. T., Di Mauro, E., Pezzella, A., Soavi, F. & Santato, C. (2017). An electrochemical study of natural and chemically controlled eumelanin. *APL Materials*, 5(12), 126108. <https://doi.org/10.1063/1.5000161>

[35] Wünsche, J., Deng, Y., Kumar, P., Di Mauro, E., Josberger, E., Sayago, J., Pezzella, A., Soavi, F., Cicoira, F., Rolandi, M. & Santato, C. (2015). Protonic and Electronic Transport in Hydrated Thin Films of the Pigment Eumelanin. *Chemistry of Materials*, 27(2), 436-442. <https://doi.org/10.1021/cm502939r>

[36] Ogata, C., Kurogi, R., Awaya, K., Hatakeyama, K., Taniguchi, T., Koinuma, M. & Matsumoto, Y. (2017, 31 julio). All-Graphene Oxide Flexible Solid-State Supercapacitors with Enhanced Electrochemical Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(31), 26151-26160. <https://doi.org/10.1021/acscami.7b04180>

[37] Y. Li, "Conducting Polymers," in *Organic Optoelectronic Materials*, Springer International Publishing, 2015, pp. 23–50.

[38] Ibanez, J. G., Rincón, M. E., Gutierrez-Granados, S., Chahma, M., Jaramillo-Quintero, O. A. & Frontana-Urbe, B. A. (2018). Conducting Polymers in the Fields of Energy, Environmental Remediation, and Chemical–Chiral Sensors. *Chemical Reviews*, 118(9), 4731-4816. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00482>

- [39] Xu, J., Zhu, L., Bai, Z., Liang, G., Liu, L., Fang, D. & Xu, W. (2013). Conductive polypyrrole–bacterial cellulose nanocomposite membranes as flexible supercapacitor electrode. *Organic Electronics*, 14(12), 3331-3338.
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.09.042>
- [40] Lv, P., Zhou, H., Zhao, M., Li, D., Lu, K., Wang, D., Huang, J., Cai, Y., Lucia, L. A. & Wei, Q. (2018). Highly flexible, transparent, and conductive silver nanowire-attached bacterial cellulose conductors. *Cellulose*, 25(6), 3189-3196.
<https://doi.org/10.1007/s10570-018-1773-8>
- [41] Yuan, X., Yang, H., Li, Y., Chao, Y., Li, Y., Chen, L. & Chen, J. (2019). A novel synthesis of silver nanowires by using 6-chlorohexylzinc bromide as an additive for low haze transparent conductive films. *RSC Advances*, 9(33), 18868-18873.
<https://doi.org/10.1039/c9ra02618e>
- [42] Song, M. J., Hwang, S. W. & Whang, D. (2010, 17 septiembre). Amperometric hydrogen peroxide biosensor based on a modified gold electrode with silver nanowires. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(12), 2099-2105. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0191-x>
- [43] Ferrari, A. C. & Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4), 235-246.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
- [44] Wu, J. B., Lin, M. L., Cong, X., Liu, H. N. & Tan, P. H. (2018). Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews*, 47(5), 1822-1873. <https://doi.org/10.1039/c6cs00915h>
- [45] Singh, M., Jha, H. S. & Agarwal, P. (2014). Growth of large sp² domain size single and multi-layer graphene films at low substrate temperature using hot filament chemical

vapor deposition. *Materials Letters*, 126, 249-252.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.066>

[46] Meza-Contreras, J. C., Manriquez-Gonzalez, R., Gutiérrez-Ortega, J. A. & Gonzalez-Garcia, Y. (2018). XRD and solid state ¹³C-NMR evaluation of the crystallinity enhancement of ¹³C-labeled bacterial cellulose biosynthesized by *Komagataeibacter xylinus* under different stimuli: A comparative strategy of analyses. *Carbohydrate Research*, 461, 51-59. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2018.03.005>

[47] Indriyati, Yudianti, R. & Karina, M. (2012). Development of Nanocomposites from Bacterial Cellulose and Poly(vinyl Alcohol) using Casting-drying Method. *Procedia Chemistry*, 4, 73-79. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.06.011>

[48] Gea, S., Bilotti, E., Reynolds, C., Soykeabkeaw, N. & Peijs, T. (2010, abril). Bacterial cellulose–poly (vinyl alcohol) nanocomposites prepared by an in-situ process. *Materials Letters*, 64(8), 901-904. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.01.042>

[49] Cazón, P., Velázquez, G. & Vázquez, M. (2019). Characterization of bacterial cellulose films combined with chitosan and polyvinyl alcohol: Evaluation of mechanical and barrier properties. *Carbohydrate Polymers*, 216, 72-85.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.093>