

**DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS BASADOS  
EN FIBRAS DE CARBONO RECICLADAS MODIFICADAS CON  
NANOALAMBRES: CARACTERIZACIÓN, CONFORMACIÓN Y  
EVALUACIÓN MEDIANTE NANOINDENTACIÓN**

**SAMIR ENRIQUE ESQUIVEL GALARCIO**



**Universidad de Córdoba-Colombia**

*(Institución de origen)*

**Universidad de Concepción-Chile**

*(Institución albergante)*

**Enero 2023**



**Universidad de Córdoba-Colombia**

*(Institución de origen)*

**Universidad de Concepción-Chile**

*(Institución albergante)*

**DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS BASADOS  
EN FIBRAS DE CARBONO RECICLADAS MODIFICADAS CON  
NANOALAMBRES: CARACTERIZACIÓN, CONFORMACIÓN Y  
EVALUACIÓN MEDIANTE NANOINDENTACIÓN**

**Por**

**SAMIR ENRIQUE ESQUIVEL GALARCIO**

**TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO**

**Universidad de Córdoba-Colombia**

**Directora (Universidad de origen):** Dra. Miriam E. Cantero Guevara

**Director (Universidad Albergante):** Dr. Manuel F. Meléndrez Castro


**Enero 2023**

## NOTA DE ACEPTACIÓN

DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS BASADOS EN FIBRAS DE CARBONO RECICLADAS MODIFICADAS CON NANOALAMBRES: CARACTERIZACIÓN, CONFORMACIÓN Y EVALUACIÓN MEDIANTE NANOINDENTACIÓN.

Realizado por el estudiante:

SAMIR ENRIQUE ESQUIVEL GALARCIO, identificado con numero de cedula 1.007.682.656 de Montería, que cumple con los requisitos exigidos por la facultad de Ciencias Básicas para optar el título de Químico y ha sido aprobado.



Dr. Manuel S. Páez Meza

Jurado



Dra. Mary C. Montaña Castañeda

Jurado

Montería-Córdoba

03-02-2023

Tesis de pregrado desarrollada mediante el convenio macro entre la Universidad de  
Concepción Chile y la Universidad de Córdoba Colombia, según el acuerdo de  
cooperación decreto UdeC N° 2014-057

## *Dedicatoria*

*Desde pequeño las personas me decían que debido a mi capacidad de aprendizaje iba a llegar lejos, no ha sido fácil el camino que he emprendido, existieron subidas y bajadas, pero siempre tuve la valentía de seguir sin desfallecer. Este logro, de muchos más que vendrán, se lo dedico primeramente a Dios porque sin la voluntad de él nada es posible, como también a mi abuela Olga Hoyos y a mi madre Ana Galarcio, por el apoyo y el esfuerzo que me brindaron para que pudiera culminar con éxito mi carrera.*

*“La ciencia no es perfecta, con frecuencia se utiliza mal, no es más que una herramienta, pero es la mejor herramienta que tenemos, se corrige a sí misma, está siempre evolucionando y se puede aplicar a todo. Con esta herramienta conquistamos lo imposible”*  
*-Carl Sagan*

## **Agradecimientos**

En nuestro camino, siempre nos topamos con personas que poseen grandes personalidades y te ayudan de una u otra forma a crecer tanto personal como profesionalmente. Primeramente, agradezco a la I.E Los Nogales por el apoyo a acceder a la educación superior, y en especial a la Dra. Diana Arias por enseñarme que sobre cualquier cosa siempre hay que ser humilde.

Así mismo, a la profesora Mary Montaña, quien desde un principio creyó en mis habilidades y capacidades, y siempre mantuvo su confianza puesta; hoy en día son muy pocas las personas que hacen este tipo de actos. A la profesora Miriam Cantero por el apoyo incondicional que me ha brindado, por estar siempre al pie del cañón ante cualquier situación que se presente. Al profesor Manuel Meléndrez de la Universidad de Concepción- Chile, por enseñarme a creer que soy bueno en lo que hago, y sobre todo al gran potencial que puedo brindar a la ciencia. Así mismo al Ing. Alexis Salas, quien me ayudó durante todo este proceso, y sobre todo a como ver la realidad del mundo que me rodea, una perspectiva diferente; para seguir creciendo como persona y siempre escoger las mejores oportunidades que se me puedan presentar. A mi gran compañera fiel Dariana Tapias, por su apoyo incondicional en todas las metas que me he propuesto.

A mis grandes amigos Santos Vanegas, José Badel, Betzaida Madera, Andrés Hernández y Andrea Díaz; que han estado conmigo desde el principio de la carrera y nos hemos mantenido firmes en esta gran aventura de la ciencia.

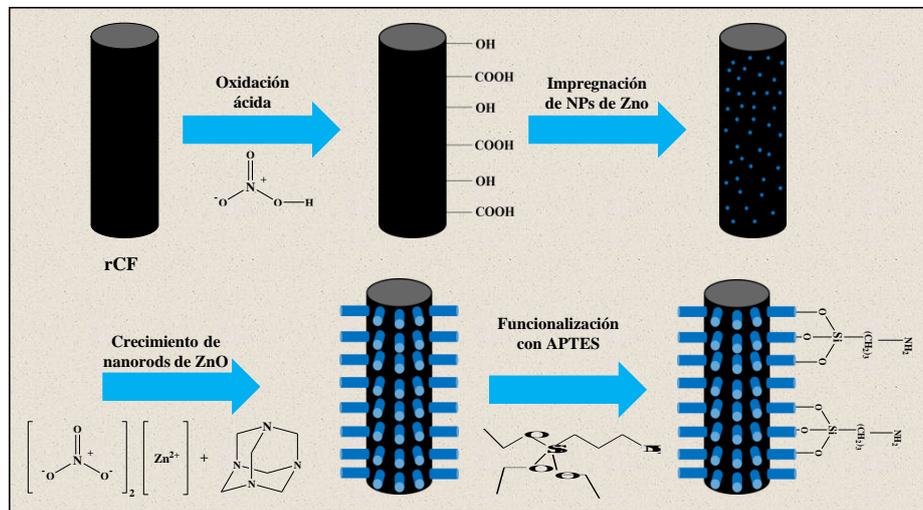
Al Departamento de Química de la Universidad de Córdoba, por la oportunidad de realizar mi trabajo de grado en otro país mediante un intercambio, de igual manera al Departamento de Ingeniería de Materiales (DIMAT), Grupo Interdisciplinario de Nanotecnología Aplicada (GINA), Laboratorio de materiales híbridos y polímeros, laboratorio de nano espectroscopia, laboratorio de microscopía electrónica de barrido, centro GEA-UdeC y centro para la industria 4.0.

Agradezco a los siguiente fondos y proyectos por el aporte para la realización de la presente tesis de pregrado: Fondecyt regular 1201338, 21CVC2-183657, Fondequip EQM150139, Fondequip EQM 190002, PIA/APOYO CCTE AFB170007 por el financiamiento de este proyecto. A la empresa MEHES-LAB por el aporte financiero para la manutención en Chile, en especial al Ing. Alexis Salas e Ing. Carlos Medina.

## Resumen

Los materiales compuestos reforzados con fibras de carbono (CFRP), presentan excelentes propiedades mecánicas, debido a sus elevadas propiedades específicas, por esto cada día están siendo implementados por diversos sectores industriales, como el aeroespacial, automotriz, marino, entre otros. Lo que genera un aumento en los residuos de este material, los cuales son eliminados mediante dos métodos no sostenibles, los vertederos y la incineración. Una solución a esta problemática consiste en reciclar estos materiales, sin embargo, luego del reciclaje existe una reducción de las propiedades al usar fibras de carbono recicladas (rCF), como la pérdida de resistencia a la tracción y la poca adherencia entre el material reciclado y la nueva matriz. El objetivo de este trabajo es desarrollar CFRP, incorporando nanorods de ZnO alineados verticalmente sobre rCF, para mejorar la interfase resina-fibra y de esta manera mejorar las propiedades mecánicas del material compuesto. Las rCFs se modificaron superficialmente por oxidación ácida ( $\text{HNO}_3$ ), posteriormente se hicieron crecer nanorods de ZnO utilizando el proceso por vía húmeda. Luego, fueron funcionalizadas con APTES (3-aminopropiltriétoxisilano) mediante el proceso de hidrólisis para mejorar la interacción físico/química con la matriz epoxi. Las fibras fueron caracterizadas mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopia ultravioleta-visible (UV-V), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman y espectroscopia infrarroja (FT-IR). Por último, se evaluaron las propiedades mecánicas de todas las fibras mediante una prueba de tracción al compuesto y nanoindentación. En la caracterización estructural Raman, se aprecia que la relación  $I_D/I_G$ , son de 2.037 para las rCF-P-NRDs ZnO y 2.066 para rCF-M-NRDs ZnO, lo que indica que hay un menor daño morfológico respecto a las rCF de control, afirmando que el crecimiento indujo en la recuperación de las fibras. Por otro lado, según los resultados SEM, se puede hacer crecer nanorods de ZnO alineados verticalmente sobre rCF mediante la reacción por vía húmeda, obteniendo diámetros de 179.642 nm. Por último, los valores obtenidos mediante los ensayos de tracción indicaron que hubo una mejora del 45% (rCF-P-NRDs ZnO) y 56% (rCF-M-NRDs ZnO) respecto a la fibra de carbono virgen.

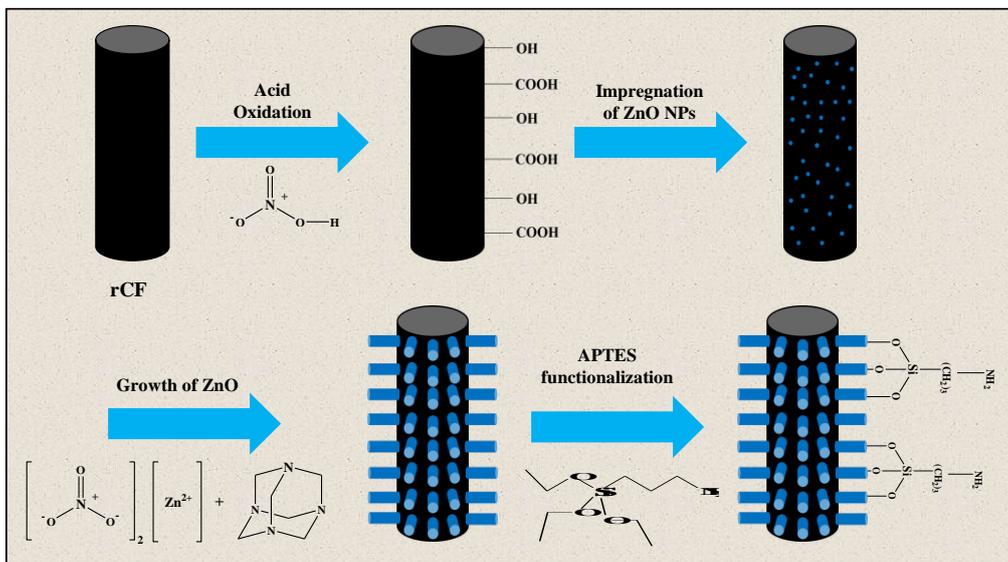
**Palabras claves:** Oxidación ácida, Nanorods de ZnO, Funcionalización.



## Abstract

Carbon fiber reinforced composite materials (CFRP) have excellent mechanical properties due to their high specific properties. Due to that, they are being implemented every day by various industrial sectors, such as aerospace, automotive, marine, among others, what generates an increase in the waste of this material, which is eliminated through two unsustainable methods, landfills and incineration. One solution to this problem is to recycle these materials, however, after recycling there is a reduction in properties when using recycled carbon fibers (rCF), such as loss of tensile strength and poor adhesion between the recycled material and the new matrix. The objective of this work was to develop CFRP, incorporating vertically aligned ZnO nanorods on rCF, to improve the resin-fiber interface and in this way to improve the mechanical properties of the composite material. The rCFs were superficially modified by acid oxidation ( $\text{HNO}_3$ ), then ZnO nanorods were grown by using the wet process. After that, they were functionalized with APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) through the hydrolysis process to improve the physical/chemical interaction with the epoxy matrix. The fibers were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-V), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy. and infrared spectroscopy (FT-IR). Finally, the mechanical properties of all the fibers were evaluated by means of a composite tensile test and nanoindentation. In the Raman structural characterization, it can be seen that the  $I_D/I_G$  ratio is 2,037 for the rCF-P-NRDs ZnO and 2,066 for the rCF-M-NRDs ZnO, which indicates that there is less morphological damage compared to the rCF of control, stating that the growth induced the recovery of the fibers. On the other hand, according to the SEM results, vertically aligned ZnO nanorods can be grown on rCF by wet reaction, obtaining diameters of 179.642 nm. Finally, the values obtained through the tensile tests indicated that there was an improvement of 45% (rCF-P-NRDs ZnO) and 56% (rCF-M-NRDs ZnO) compared to pure carbon fiber.

**Keywords:** Acid oxidation, ZnO Nanorods, Functionalization.



## Tabla de contenido

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
2.	HIPÓTESIS .....	4
3.	OBJETIVOS.....	4
3.1.	Objetivo General.....	4
3.2.	Objetivos Específicos .....	4
4.	ESTADO DE ARTE.....	5
4.1.	Fibras de Carbono.....	5
4.1.1.	Precursores para obtener fibras de carbono.....	6
4.1.2.	Demanda mundial de las fibras de carbono.....	9
4.2.	Materiales Compuestos.....	11
4.2.1.	Tipos de matrices poliméricas.....	11
4.3.	Propiedades Mecánicas.....	14
4.3.1.	Tracción al Compuesto.....	15
4.3.2.	Nanoindentación.....	15
4.4.	Reciclaje de Fibras de Carbono.....	16
4.4.1.	Tipos de reciclaje.....	17
4.4.2.	Recuperación de rCF a partir de modificaciones superficiales.....	20
5.	METODOLOGÍA.....	27
5.1.	Modificación superficial de Fibras de Carbono con HNO <sub>3</sub> .....	27
5.2.	Síntesis de nanopartículas de ZnO.....	28
5.3.	Crecimiento de Nanorods de ZnO.....	30
5.4.	Funcionalización amínica de fibras de Carbono con Nanorods de ZnO .....	32
5.5.	Fabricación del material compuesto.....	33
5.5.1.	Caracterización de material compuesto.....	33
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	35
6.1.	Modificación superficial con HNO <sub>3</sub> .....	35

6.1.1.	Resultados FT-IR.....	35
6.1.2.	Resultados Raman. ....	37
6.2.	Síntesis de Nanopartículas de ZnO .....	41
6.2.1.	Resultados UV-Visible.....	41
6.2.2.	Resultados de Microscopia de fuerza atómica AFM.....	41
6.3.	Crecimiento de Nanorods de ZnO alineados verticalmente en fibras de carbono recicladas. ....	43
6.3.1.	Resultados de Microscopia Electrónica de Barrido SEM y Microscopia Electrónica de Trasmisión (TEM). ....	43
6.3.2.	Resultados de Difracción de Rayos X (DRX). ....	46
6.3.3.	Resultados Raman. ....	49
6.4.	Funcionalización amínica de fibras de carbono recicladas con nanorods de ZnO. 52	
6.4.1.	Resultados FT-IR.....	52
6.4.2.	Resultados Raman. ....	53
6.5.	Fabricación del Material Compuesto.....	55
6.5.1.	Resultados de tracción al compuesto.....	55
6.5.2.	Resultados de Nanoindentación.....	60
7.	CONCLUSIONES.....	63
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	64

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Fibras de carbono.....	5
<b>Figura 2.</b> Estructuras del carbono: a) Grafito y b) Carbono Tubotrastico.....	5
<b>Figura 3.</b> Orientaciones de las láminas de carbono en fibras de carbono a partir de Brea. .....	7
<b>Figura 4.</b> Estructura de la Lignina.....	7
<b>Figura 5.</b> Obtención de fibras de carbono a partir de PAN .....	8
<b>Figura 6.</b> Demanda mundial de fibra de carbono de 2009 a 2050 (en miles de toneladas métricas). .....	9
<b>Figura 7.</b> Material compuesto reforzado con matriz polimérica y fibra de carbono con sizing.....	11
<b>Figura 8.</b> Tipos de matrices poliméricas.....	12
<b>Figura 9.</b> Mecanismo de reacción del proceso de curado.....	12
<b>Figura 10.</b> Mecanismo de reacción para obtener resina epoxi. ....	14
<b>Figura 11.</b> Dimensiones de probetas .....	15
<b>Figura 12.</b> Ensayo de nanoindentación utilizando un indentador de punta piramidal Berkovich: (A) Representación esquemática de la nanoindentación, y (B) gráfico de carga frente a la profundidad del ensayo de nanoindentación. ....	16
<b>Figura 13.</b> Ensayo de nanoindentación utilizando un indentador cilíndrico de punta plana: (A) Representación esquemática de la nanoindentación, y (B) gráfico de carga frente a la profundidad de la prueba de nanoindentación .....	16
<b>Figura 14.</b> a) Ilustración esquemática de la parte superior y frontal, y b) vistas interiores de una máquina de trituración de múltiples ejes; recortes de CF/PPS c) antes y d) después de la trituración,.....	18
<b>Figura 15.</b> Recuperación de los CFs con ácido nítrico y macrogol 400.....	19
<b>Figura 16.</b> a) y b): fibras de carbono obtenidas a partir del proceso de pirolisis y c) proceso de pirolisis asistida por microondas. ....	20
<b>Figura 17.</b> Esquema de tratamiento superficial de fibras de carbono.....	21
<b>Figura 18.</b> Ilustración esquemática de la preparación de nanoláminas, nanoplacas y 2 nanoagujas de Zn-Co-S en CFP .....	22
<b>Figura 19.</b> Nanotubos de carbono a) una sola pared y b) Multi paredes. ....	23
<b>Figura 20.</b> Estructuras cristalinas del ZnO: a) Sal de roca, b) Blenda de Zn y c) Wurtzita hexagonal.....	24

<b>Figura 21.</b> (a) Celda unitaria de ZnO con estructura de wurtzita. (b) Varios planos cristalinos de la estructura de wurtzita ZnO. ....	25
<b>Figura 22.</b> Morfologías de diferentes tipos de nanoestructuras de ZnO.....	25
<b>Figura 23.</b> Proceso esquemático de la modificación superficial de fibras de carbono con HNO <sub>3</sub> .....	27
<b>Figura 24.</b> Proceso de síntesis de Nanopartículas de ZnO .....	29
<b>Figura 25.</b> Impregnación de las fibras de carbono reciclada con semillas de ZnO mediante la técnica dip-coating.....	30
<b>Figura 26.</b> Proceso de crecimiento de Nanorods de ZnO.....	31
<b>Figura 27.</b> Proceso de funcionalización amínica de las rCF-Pirólisis y Microondas, (Autor).....	32
<b>Figura 28.</b> Esquema de método de infusión al vacío.....	33
<b>Figura 29.</b> Montaje ensayo de tracción al compuesto ASTM-D 3039.....	34
<b>Figura 30.</b> Espectro FT-IR: A) vCF-SS-A, B) rCF-P-A, C) rCF-M-A y D) Comparación entre las tres muestras.....	36
<b>Figura 31.</b> Espectros Raman de modificación superficial con HNO <sub>3</sub> : a) vCF-SS-A, b) rCF-P-A, c) rCF-M-A y d) Comparación de modificación superficial entre vCF-SS-A, rCF-P-A y rCF-M-A.....	38
<b>Figura 32.</b> Deconvolución Raman de muestras sin tratar y tratadas con HNO <sub>3</sub> : A) vCF-SS, B) vCF-SS-A, C) rCF-P, D) rCF-P-A, E) rCF-M y F) rCF-M-A. ....	40
<b>Figura 33.</b> Espectro UV-V de nanopartículas de ZnO. ....	41
<b>Figura 34.</b> A) Imágenes AFM de nanopartículas de ZnO y B) Distribución de tamaños de NPs de ZnO.....	43
<b>Figura 35.</b> Imágenes SEM de NRDs de ZnO alineados verticalmente en fibras de carbono recicladas. ....	44
<b>Figura 36.</b> Preferencias de crecimiento de Nanorods del ZnO.....	45
<b>Figura 37.</b> A) Imagen TEM de NRDs de ZnO crecidos en solución y B) Histograma de distribución de tamaños de NRDs de ZnO. ....	45
<b>Figura 38.</b> Espectro DRX: A) vCF, rCF-P y rCF-P-NRDs ZnO, B) vCF, rCF-M y rCF-M-NRDs ZnO. ....	47
<b>Figura 39.</b> Modos vibracionales del ZnO.....	50
<b>Figura 40.</b> Espectro y Deconvolución Raman rCF-P-NRDs ZnO y rCF-M-NRDs ZnO. ....	51
<b>Figura 41.</b> FT-IR de rCF-P-NRDs ZnO-Funcionalizada y rCF-M-NRDs ZnO.....	53

<b>Figura 42.</b> Espectros y Deconvolución Raman: A) rCF-P-NRDs ZnO-Funcionalizada, B) rCF-P-NRDs ZnO-Funcionalizada, C) Comparacion entre rCF-P-NRDs ZnO-Funcionalizada y rCF-M-NRDs ZnO-Funcionalizada, D) Deconvolucion de rCF-P-NRDs ZnO-Funcionalizada y E) rCF-M-NRDs ZnO-Funcionalizada.....	55
<b>Figura 43.</b> Mecanismo de reacción de polimerización: A) Polimerización lineal y B) Entrecruzamiento del polímero .....	56
<b>Figura 44.</b> Grafica de esfuerzo-Deformación de rCF con y sin crecimiento de Nanorods. ....	58
<b>Figura 45.</b> Histogramas de tracción al compuesto de A) rCF-P y rCF-P-NRDs ZnO y B) rCF-M y rCF-M-NRDs ZnO .....	59
<b>Figura 46.</b> Imágenes AFM de Indentaciones de rCF: A) rCF-P-NRDs ZnO, B) rCF-P-NRDs ZnO-Fun, C) rCF-M-NRDs ZnO y D) B) rCF-M-NRDs ZnO-Fun. ....	61
<b>Figura 47.</b> Mapping de rendimiento mecánico de las rCFs: A) rCF-P-NRDs ZnO, B) rCF-P-NRDs ZnO-Fun, C) rCF-M-NRDs ZnO y D) B) rCF-M-NRDs ZnO-Fun.....	62

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Propiedades de las fibras de carbono.....	6
<b>Tabla 2.</b> Aplicaciones, uso y geografía de los CFRP. ....	10
<b>Tabla 3.</b> Dimensiones de las probetas para ensayo de tracción al compuesto.....	15
<b>Tabla 4.</b> Propiedades del ZnO .....	26
<b>Tabla 5.</b> Número de onda de interacciones de grupos funcionales C, O y H. ....	28
<b>Tabla 6.</b> Detalles de bandas de FT-IR en vCF y rCF modificadas con HNO <sub>3</sub> .....	36
<b>Tabla 7.</b> Detalles de caracterización Raman para vCF-SS, rCF-P y rCF-M modificadas con HNO <sub>3</sub> .....	38
<b>Tabla 8.</b> Detalles de caracterización del carbono en rCF. ....	47
<b>Tabla 9.</b> Detalles de caracterización DRX sobre el ZnO en rCF.....	49
<b>Tabla 10.</b> Modos vibracionales del ZnO. ....	50
<b>Tabla 11.</b> Detalles de bandas FT-IR de rCF-NRDs ZnO Funcionalizadas .....	53
<b>Tabla 12.</b> Detalles de caracterización Raman rCF-NRDs ZnO-Funcionalizadas.....	54
<b>Tabla 13.</b> Valores de esfuerzo máximo de tracción.....	59
<b>Tabla 14.</b> Detalles de Módulo Elástico y Dureza de rCF-NRDs ZnO y Funcionalizada. .....	61

## Abreviaturas

CFRP	:	Carbon fiber reinforced polymer - Polímero reforzado con fibra de carbono
CF	:	Carbon Fiber- Fibras de Carbono
rCF	:	Recycled carbon fiber – Fibra de carbono reciclada
NPs		Nanopartículas
NRDs		Nanorods
vCF	:	Virgin carbon fiber – Fibra de carbono virgen
Sut	:	Ultimate tensile strength – Resistencia máxima a la tracción
SEM	:	Scanning Electron Microscope- Microscopía Electrónica de Barrido
TEM	:	Transmission electron microscopy- Microscopía Electrónica de Trasmisión
AFM	:	Atomic Force Microscope- Microscopía de Fuerza Atómica
FT-IR	:	Fourier-Transform Infrared- Infrarrojo por transformada de Fourier
DRX	:	Difracción de Rayos X
rCF-P	:	Recycled carbon fiber- pyrolysis: Fibra de carbono reciclada-Pirólisis
rCF-M	:	Recycled carbon fiber-microwave; Fibra de carbono reciclada-Microondas

## 1. INTRODUCCIÓN.

Las fibras de carbono se pueden obtener a partir de varios precursores, entre ellos están la Brea, Lignina y el Poliacrilonitrilo (PAN), formando hebras compuestas por filamentos que miden aproximadamente entre 5 y 10  $\mu\text{m}$  de diámetro. Aunque su producción genera un alto costo, debido al elevado consumo de energía que utilizan, la cual es de 198-595 MJ/kg, en comparación con la fibra de vidrio (GF) que es de 13–54 MJ/Kg; industrialmente es la más usada por las buenas propiedades específicas que presenta, por ejemplo, su propiedad de resistencia mecánica es 10 veces mayor que la del acero. Además, es un material muy liviano, el cual presenta una densidad de 1.750  $\text{kg/m}^3$ , es buen conductor eléctrico y de baja conductividad térmica, posee gran capacidad de aislamiento, resistencia a las variaciones de temperatura, resistencia a ambientes alcalinos y externos susceptibles de corrosión. Por ende, este material es implementado cada día por diferentes sectores como el aeroespacial, marino, automotriz, entre otros, (Garaycochea, 2017; Souto et al., 2015; Frank et al., 2012; Newcomb, 2016 y Mendoza et al., 2014).

Actualmente la industria de la fibra de carbono ha aumentado significativamente en los últimos años. Según estadísticas en 2020 se consumieron alrededor de 170.000 toneladas métricas (TM) en todo el mundo y se estima que para el año 2050 se supere las 190.000 TM, lo que se supone un incremento en la producción de materiales compuestos y un aumento económico, (Zhang et al., 2020). Por ejemplo, en el 2019 la tasa económica en el mercado europeo de compuestos fue de aproximadamente USD 17,88 mil millones y se prevé un incremento en la tasa del 7.5 % de compuestos hasta el 2025, por lo que se espera alcanzar USD 27,54 mil millones, (Borjan et al., 2021).

Dado que los Materiales Compuestos Reforzados con Fibras de Carbono (CFRP) se utilizan cada vez más en las industrias dependiendo su aplicación, es necesario estudiar sobre el tratamiento de los residuos que se generan a partir de los procesos de fabricación y tiempo final de los productos en su vida útil, la cual oscila entre 2 y 40 años aproximadamente, (Meng et al., 2017). Durante la última década, han existido dos mecanismos de eliminación de residuos CFRP, los vertederos y la incineración. Sin embargo, estos enfoques no son sostenibles para el medio ambiente, ya que no provoca una disminución en la acumulación de desechos y en el uso intensivo de energía para su eliminación, (Karuppanan Gopalraj & Kärki, 2020), generando de esta manera la emisión y formación de subproductos peligrosos, los cuales son dañinos para la salud

humana (Van de Werken et al, 2019). Por ende, existe una alta preocupación por el medio ambiente, el limitado uso de los recursos no renovables (petróleo y carbón) y la necesidad de gestionar la eliminación de residuos, lo que conlleva a tomar estrategias de prevención. Una de ellas es reciclar los materiales al finalizar su vida útil, debido a que es importante convertir los desechos de los compuestos en un recurso valioso, con el fin de darle otras aplicaciones al material compuesto, por ejemplo, relleno para sillas de autos, suelas de zapato, palas de turbinas, etc, (Borjan et al., 2021).

Hoy en día, existen tres métodos principales de reciclaje: reciclaje mecánico, térmico y químico. -El reciclaje mecánico obtiene materiales compuestos troceados con fibras de carbono cortas y pulverizadas, aunque no genera gases tóxicos a la atmosfera, su desventaja radica en la poca adherencia que existe entre el material reciclado y la nueva matriz. Por otro lado, están el reciclaje térmico y químico, las cuales consisten en descomponer la matriz polimérica. Sin embargo, el reciclaje químico, aunque es eficiente para obtener fibras de carbono completas, el uso de fluidos sub y supercríticos conlleva a controlar varios parámetros como la temperatura, la presión, los catalizadores y los disolventes utilizados. En cambio, por pirolisis (reciclaje térmico) los parámetros a considerar son la temperatura, tiempo y presión. No obstante, la temperatura debe mantenerse constante ya que, a temperaturas bajas, el residuo orgánico queda adherido a las fibras, mientras que a temperaturas altas hay una disminución de la sección transversal de estas. Sin embargo, luego de someter las fibras de carbono a estos procesos de reciclaje, surgen algunos problemas en las propiedades, como la pérdida de resistencia, daño de la fibra, variación en la longitud, cambios en el diámetro y deposición carbonizada, (Butenegro et al., 2021).

Una manera de recuperar las fibras de carbono recicladas e incorporarlas en aplicaciones industriales, es la inclusión de nanoestructuras, las cuales permiten mejorar la interfaz (región que se forma cuando dos fases entran en contacto) fibra-matriz, como también aportar nuevas propiedades al material compuesto. Investigaciones sugieren que algunas estructuras inorgánicas nanométricas como los óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{ZnO}$ ), son los que más propiedades fisicoquímicas aportan, por ejemplo, tienen la capacidad de reducir la fricción y mejorar la resistencia al desgaste de los polímeros. Esto se debe a sus tamaños nanométricos, ya que tienen una elevada superficie específica, lo cual permite la creación de una gran cantidad de interfase en el compuesto y una fuerte interacción entre los rellenos y la matriz, (Lin et al., 2012; Gómez Torres et al., 2022). Uno de estos óxidos

metálicos que despierta gran interés es el ZnO, el cual presenta características multifuncionales, tanto químicas como físicas, por ejemplo, es un buen semiconductor, posee una amplia gama de absorción de la radiación y una elevada fotoestabilidad. Asimismo, es un metal muy asequible ya que se puede encontrar de manera fácil en la naturaleza, (Solís-Pomar et al., 2011).

Actualmente no existen casos en los que se hayan utilizado fibras de carbono recicladas (rCF) para la producción en gran escala y en aplicaciones de altas prestaciones, solo se han producido prototipos, como reposabrazos de asientos de aviones y bases de asientos de automóviles, (Meng et al., 2020). Por lo que este trabajo busca recuperar las propiedades químicas y mecánicas de las fibras de carbono recicladas incorporando nanorods de ZnO con el fin disminuir el aumento de residuos de CFRP a nivel mundial y darle continuación al uso de materiales compuestos en diferentes sectores industriales.

## **2. HIPÓTESIS**

**2.1.** Es posible obtener crecimiento alineados unidireccionales de Nanorods de ZnO en la superficie de las fibras de carbono recicladas y vírgenes mejorando sus propiedades mecánicas.

**2.2.** Es posible que las fibras de carbono luego de ser funcionalizadas, presenten optimas propiedades en ensayos mecánicos de tracción y nanoindentación.

## **3. OBJETIVOS**

### **3.1. Objetivo General**

Recuperar propiedades morfológicas, estructurales y mecánicas de materiales compuestos reforzados con fibras de carbono recicladas utilizando nanorods de ZnO.

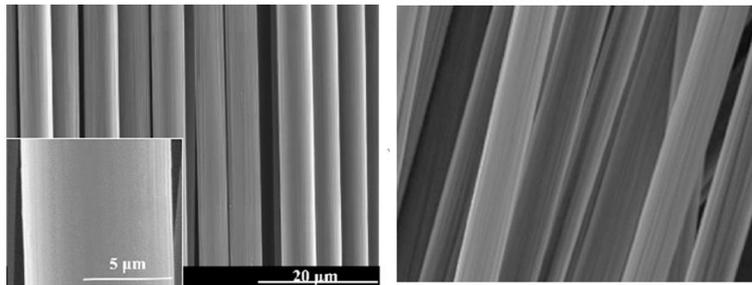
### **3.2. Objetivos Específicos**

- Modificar la superficie de las fibras de carbono recicladas mediante oxidación ácida con HNO<sub>3</sub>.
- Sintetizar y caracterizar nanopartículas de ZnO y hacer crecer nanorods ZnO sobre las superficies de las fibras de carbono a partir de métodos químicos.
- Preparar fibras de carbono recicladas con NRDs de ZnO funcionalizadas, mediante el uso de alquilsilanos utilizados como endurecedor en resinas epoxi.
- Preparar materiales compuestos reforzados basados en fibras recicladas con NRDs de ZnO funcionalizadas por VART (*Vacuum Assisted Resin Transfer*) y evaluar las propiedades de interfaz matriz/fibra, como también las propiedades micro y macromecánicas

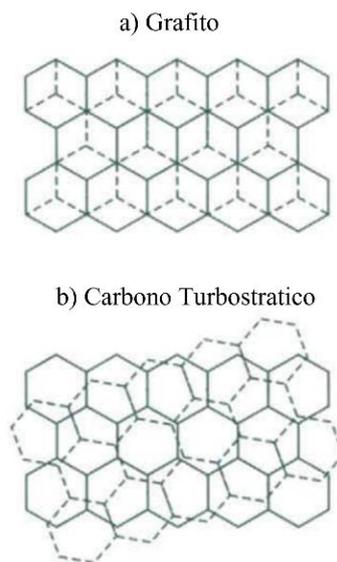
## 4. ESTADO DE ARTE.

### 4.1. Fibras de Carbono.

La composición química de las fibras de carbono está dada principalmente por átomos de carbono, los cuales están unidos entre sí de forma cristalina, conformando hebras compuestas por filamentos, las cuales tienen diámetros entre 5 y 10  $\mu\text{m}$  como se puede apreciar en la Figura 1, (Souto et al., 2015). La estructura atómica de la fibra de carbono sigue un patrón hexagonal regular similar a la del grafito. Su diferencia radica en la forma en como están conformadas las láminas. No obstante, dependiendo del precursor que usan para fabricar la fibra de carbono, puede tener dos formas: las turbostráticas o grafíticas, o tener una estructura híbrida de las dos. En la Figura 2 se observa que la estructura grafítica tiene láminas de átomos de carbono en forma ordenada, en cambio la estructura turbostráticas las láminas de átomos de carbono se apilan al azar o en forma irregular.



**Figura 1.** Fibras de carbono, (Obunai et al., 2015).



**Figura 2.** Estructuras del carbono: a) Grafito y b) Carbono Tubotrastico, (Lavin, 2002).

Debido a la composición estructural de las fibras de carbono, estas presentan diferentes propiedades, por ejemplo posee una baja densidad que es de  $1.750 \text{ kg/m}^3$ , lo cual la convierte en un material liviano respecto a otros materiales como el aluminio, granito, acero y madera, además tiene un módulo de tracción que va desde 230 a 588 GPa, con conductividades eléctricas y térmicas que van desde 55–143 kS/m y 5–156 W/mK respectivamente como se muestra en la Tabla 1, asimismo tiene alta resistencia a ambientes alcalinos y externos susceptibles de corrosión.

**Tabla 1.** Propiedades de las fibras de carbono.

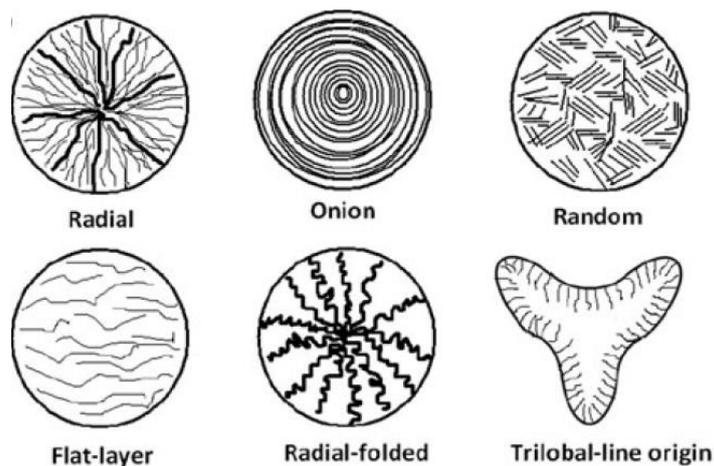
<b>PROPIEDADES DE LAS FIBRAS DE CARBONO</b>	
Densidad	1.750 kg/m <sup>3</sup>
Módulo de Tracción	230 a 588 GPa
Resistencia a la Tracción	300-700 MPa
Conductividad Eléctrica	55–143 kS/m
Conductividad Térmica	5–156 W/mK

#### **4.1.1. Precursores para obtener fibras de carbono.**

Las fibras de carbono se pueden obtener a partir de varios precursores, la Brea, Lignina y el Poliacrilonitrilo (PAN).

##### ***4.1.1.1. Fibras de carbono a partir de Brea.***

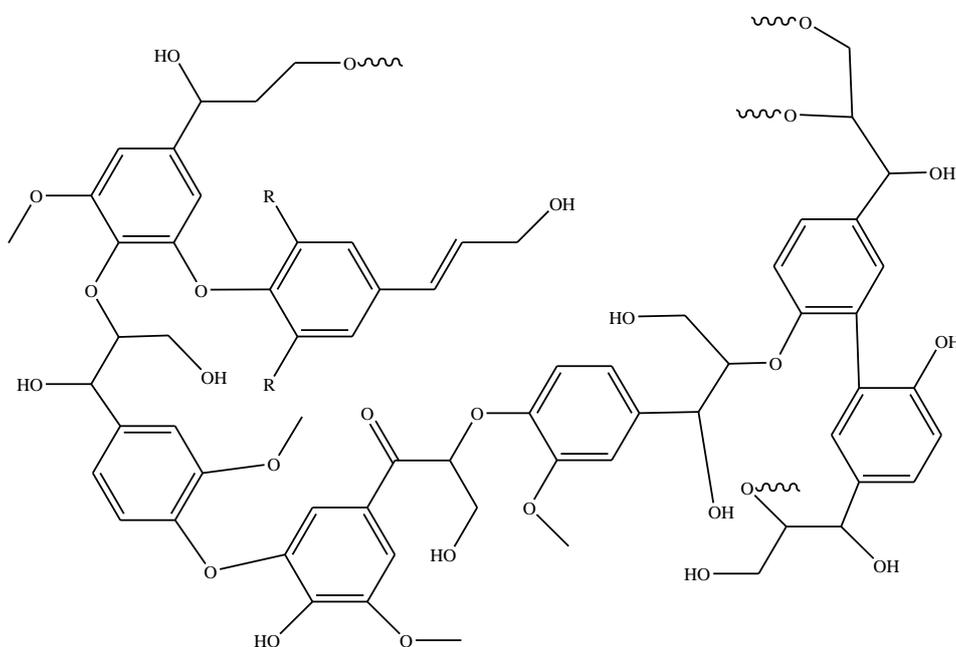
La Brea se deriva como un subproducto de la química a base de carbón o petróleo y, además, se puede producir a partir de polímeros sintéticos como el policloruro de vinilo (PVC). Cabe resaltar que la orientación ortogonal de las láminas de carbono varía con respecto al filamento, debido a las condiciones del hilado, ya que las fibras de carbono basadas en brea tienen capas de carbono muy bien orientadas en la dirección de la fibra como se muestra en la Figura 3.



**Figura 3.** Orientaciones de las láminas de carbono en fibras de carbono a partir de Brea, (Dumanlı & Windle, 2012).

#### **4.1.1.2. Fibras de carbono a partir de Lignina.**

La lignina es un biopolímero y se puede encontrar en la madera. La estructura de este biopolímero posee grandes cantidades de fracciones aromáticas como se muestra en la Figura 4, lo que la hace prometedora para la fabricación de CF. El proceso de Kraft es el más utilizado para obtener lignina, ya que se utilizan sulfuros y sales alcalinas para fragmentar la lignina natural en oligómeros solubles y de esta forma separarla de la celulosa, (Frank et al., 2012).

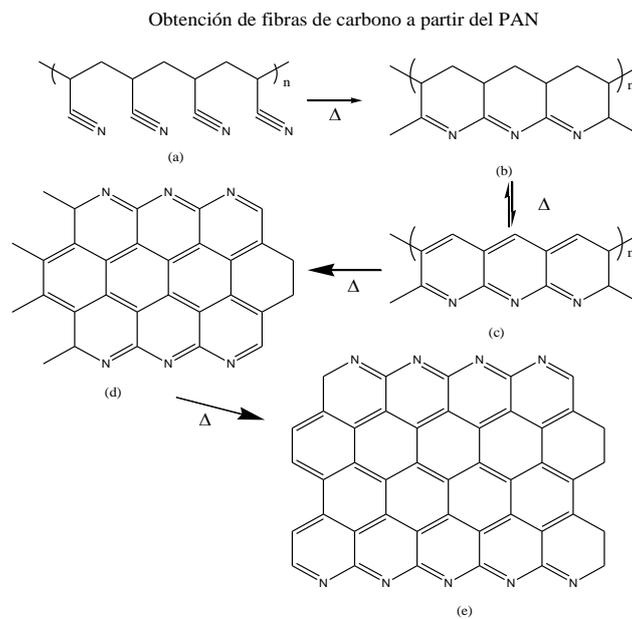


**Figura 4.** Estructura de la Lignina.

#### 4.1.1.3. Fibras de carbono a partir del PAN.

El poliacrilonitrilo (PAN), es un polímero vinílico derivado de la familia de los acrilatos, más del 90% de las fibras de carbono se fabrican con este precursor, convirtiéndolo en el más predominante con respecto a los demás. Las fibras de carbono obtenidas a partir de este precursor poseen altas resistencias a la tracción y compresión. Sin embargo, aunque la fuerza teórica del enlace C-C puede ser tan alta como 100-150 GPa y el módulo de tracción en el plano del grafito ideal es de aproximadamente 1 TPa, la mayor resistencia a la tracción y módulo de las fibras de carbono comerciales reportadas hasta ahora son alrededor de 7 GPa y 700 GPa respectivamente, (Lee et al., 2022).

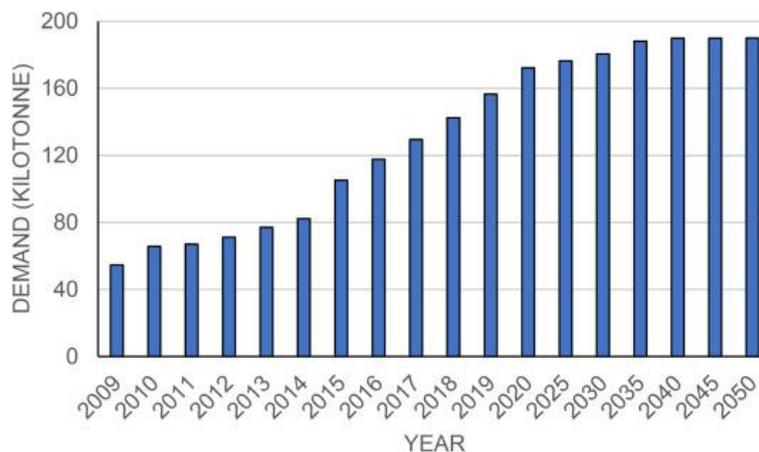
La manufactura de las CF a partir del PAN (a) se basa principalmente en formar anillos aromáticos a partir del monómero acrilonitrilo (b). Al incrementar la temperatura, los átomos de carbono liberan los hidrógenos que lo acompañan y forman una serie de anillos piridínicos fusionados (c). Al seguir aumentando la temperatura entre 1200 y 1600 °C, las cadenas adyacentes se unen, las cuales forman un polímero de anillos fusionados en forma de cinta (d). Este polímero tiene átomos de nitrógeno en los extremos, lo que permite la formación de cintas aún más anchas y al final del proceso, las láminas obtenidas son demasiado grandes que la mayor parte del nitrógeno ya ha sido liberado, quedando una estructura de carbono casi pura (e) como se puede observar en la Figura 5, (Konstantopoulos et al., 2020).



**Figura 5.** Obtención de fibras de carbono a partir de PAN, (Zheng et al., 2015).

#### 4.1.2. Demanda mundial de las fibras de carbono.

El PAN es el precursor que mejores propiedades puede brindar, actualmente existe una alta demanda de CF a nivel mundial, como también las fibras de vidrio y aramida. La industria de la fibra de carbono ha aumentado significativamente en los últimos años. En 2020 se consumieron alrededor de 170.000 toneladas métricas (TM) en todo el mundo. Lo que indica estadísticamente un aumento de la demanda en las próximas décadas y se estima que continúe incrementándose hasta llegar a superar las 190.000 toneladas en el año 2050 (Fig. 3) (Zhang et al., 2020). De esta manera, se pronostica que la tasa de crecimiento anual compuesto (CAGR) se proyecte con más del 6% en el periodo de 2022-2027, ya que en el año 2021 la fibra de carbono se valoró en el mercado, alrededor de USD 2600 millones, (Mordointelligence, 2022).



**Figura 6.** Demanda mundial de fibra de carbono de 2009 a 2050 (en miles de toneladas métricas).

Actualmente, países como China, Estados Unidos, Reino Unido, Arabia Saudita, entre otros se destacan por tener la mayor producción de CF y cada día están siendo implementadas por diversos sectores industriales, entre ellos el sector aeroespacial, automotriz, marino, entre otros, por las excelentes propiedades que presentan (Tabla 2) (Mendoza et., 2014). Por ejemplo, en la industria automotriz, el uso de CFRP permite el ahorro de combustible, debido a que por cada 10% menos de masa en los vehículos hay mejora del 6-8% en el ahorro de combustible aproximadamente. Así mismo, están los recipientes a presión basados en CFRP, los cuales tienen presiones de contención más altas, pesos más ligeros y una vida útil más larga que los recipientes a presión convencionales basados en metales. De esta forma permite que los vehículos de combustible alternativo (gas natural y pila), aumenten el ahorro de combustible gracias a su ligereza y consigan mayores distancias de conducción entre repostajes. Otra aplicación de los CFRP es que permite incrementar la longitud de las palas de los aerogeneradores,

lo que provoca acumular más energía eólica por turbina y, por último, en la infraestructura civil los CFRP promueven el reequipamiento y la reparación de estructuras envejecidas o dañadas, y de esta forma prolongar su vida útil, (Das et al., 2016).

Investigaciones recientes, han informado que la industria Hyosung Advanced Materials y Hanhwa Solutions crearon un convenio para la fabricación de contenedores de alta presión a largo plazo a partir de fibra de carbono reforzada. De igual manera, Mitsubishi Chemical Corporation proporcionó componentes de plástico reforzado con fibra de carbono (CFRP) y materiales termoplásticos a Dymon Co. Ltd, la cual se desempeña en la creación y desarrollo de robots. Por último, SGL Carbon y Koller Kunststofftechnik fabricaron parabrisas de material compuesto para el Grupo BMW, (Mordointelligence, 2022).

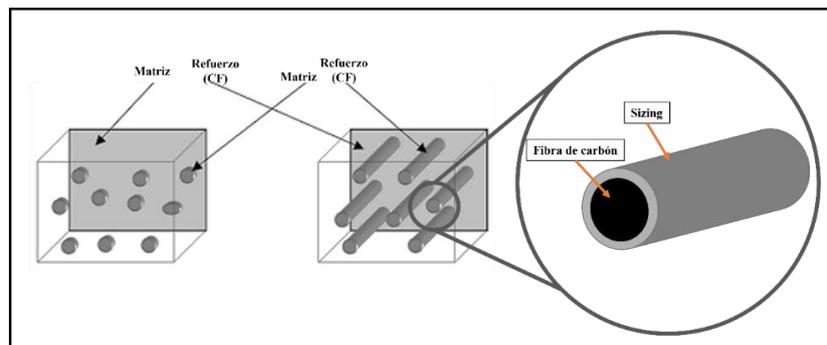
**Tabla 2.** Aplicaciones, uso y geografía de los CFRP.

<b>Aplicaciones</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiales Compuestos</li> <li>• Textiles</li> <li>• Microelectrodos</li> <li>• Catálisis</li> </ul>	
<b>Uso industrial</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aeroespacial y Defensa</li> <li>• Energía Alternativa</li> <li>• Automotriz</li> <li>• Construcción e Infraestructura</li> </ul>	
<b>Geografía</b>	Asía- Pacífico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• China</li> <li>• India</li> <li>• Japón</li> <li>• South Corea</li> </ul>
	Norte de América	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estados Unidos</li> <li>• Canadá</li> <li>• México</li> </ul>
	Europa	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alemania</li> <li>• Reino Unido</li> <li>• Italia</li> <li>• Francia</li> </ul>
	América del Sur	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Brasil</li> <li>• Argentina</li> </ul>
	Medio Oriente y África	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Arabia Saudita</li> <li>• Sur de África</li> </ul>

## 4.2. Materiales Compuestos.

Un material compuesto es la combinación de dos materiales que poseen diferentes propiedades físicas y químicas para crear un nuevo material. Los Materiales Compuestos Reforzados con Fibra de Carbono (CFRP) están conformados por una matriz (fase continua) y un material de refuerzo (fase discontinua) como se observa en la Figura 4. La matriz actúa como un agente de adhesión polimérica y el material de refuerzo se comporta como un agente de resistencia, en este caso las fibras de carbono; las cuales son el principal agente de carga del material compuesto, mientras que la función de la matriz polimérica es transferir la carga entre las fibras, como también proveer resistencia mecánica, estabilidad térmica, resistencia a la corrosión y tolerancia al daño, (Campbell, 2004).

Las fibras de carbono tienen un recubrimiento llamado “sizing”, este agente permite la manejabilidad y humectabilidad de las CF. Varios estudios han informado que la presencia de este agente en la superficie de las fibras de carbono mejora las propiedades interfaciales, como también las propiedades mecánicas de los CFRP resultantes. Aunque no se tiene una estructura molecular detallada del sizing comercial, se afirma que posiblemente sean compuestos epóxicos que contienen grupos hidrófilos, ya que el proceso de sizing se realiza en agua durante su fabricación, (Aoki et al., 2019).



**Figura 7.** Material compuesto reforzado con matriz polimérica y fibra de carbono con sizing, (Mutis, 2020).

### 4.2.1. Tipos de matrices poliméricas.

Las matrices poliméricas se pueden clasificar en dos tipos: Las termoplásticas y termoestables como se observa en la Figura 8.

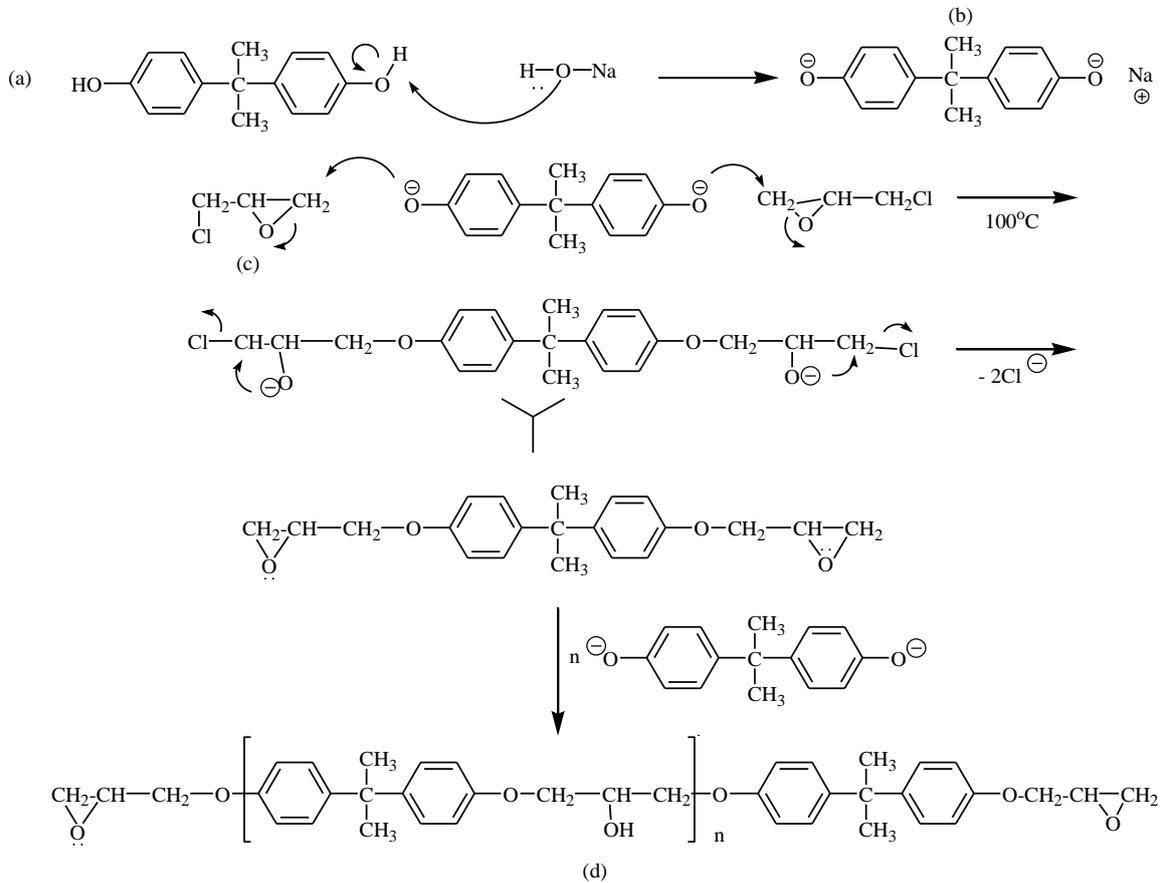


Además, para controlar la velocidad de reacción y la densidad de reticulación, se pueden adicionar otros agentes, por ejemplo, endurecedores y plastificantes. Cabe resaltar que, dependiendo de la estructura del monómero, la reacción de polimerización puede darse por dos procesos, el crecimiento por etapas, como el entrecruzamiento de resinas epoxicas o fenólicas, o la polimerización por radicales, por ejemplo, el entrecruzamiento de resina de poliéster o vidrio acrílico, (Rudyak et al., 2018). La ventaja de esta resina es que no vuelve a cambiar su estado de agregación al incrementar la temperatura, solo provoca una degradación y descomposición del polímero.

Por otro lado, está la resina termoplástica, su proceso es reversible y limitado, debido al comportamiento de fusión-solidificación térmica, lo que significa que se puede realizar un número restringido de ciclos de calentamiento y enfriamiento sin que se produzcan efectos estructurales o funcionales como la modificación del color y la forma, la alteración microestructural y la disfunción mecánica. Sin embargo, al superar la temperatura de fusión del polímero, su estructura cristalina está obligada a modificarse, provocando una alteración de sus propiedades fisicoquímicas específicas. Este comportamiento es debido a que están constituidos por cadenas de estructura lineal o ramificada, que permanecen unidas mediante fuerzas de enlace intermoleculares. Existen varias resinas termoplásticas, entre ellas estas, la Poliamidas (PA), Polietileno (PE), Polipropileno (PP), Policarbonato (PC) y el Policloruro de vinilo (PVC), (Calas, 2022 y Bîrcă et al., 2019).

Cabe mencionar, que hay resinas que no reaccionan al conformar el material, las cuales juegan un papel importante en el mecanismo de envejecimiento de los materiales poliméricos, provocando la degradación del material que se produce en la interfaz de la matriz, y puede causar contracción, agrietamiento y estigmatización molecular, (Uthaman, 2020.). Es por esto que, en las matrices termoestable, la resina epoxi (c) es el polímero más común, debido a que presenta excelentes propiedades como resistencia química, térmica y mecánica. Su manufactura a nivel industrial, se obtiene mediante el proceso de polimerización de la epiclohidrina (c) y el bisfenol A (a) en medio básico, como se muestra en la Figura 10. Primeramente, el NaOH reacciona con el bisfenol A (a) para dar la sal sódica de bisfenol A (b). El oxígeno queda cargado negativamente, al tener tres pares de electrones libres y al encontrarse con la epiclohidrina, ataca al carbono menos sustituido abriendo el anillo epoxi y quedando el oxígeno con la carga negativa, la cual cede al carbono con mayor deficiencia electrónica, cerrando nuevamente el anillo y

donando un par de electrones al cloro, el cual es un buen grupo saliente. Cabe indicar que el tamaño del polímero depende de la relación epiclorhidrina/bisfenol A en la mezcla de reacción. Cuanta más epiclorhidrina se tenga con respecto a la sal de bisfenol A, mayor será el oligómero que se obtendrá.



**Figura 10.** Mecanismo de reacción para obtener resina epoxi, (González, 2016).

### 4.3. Propiedades Mecánicas.

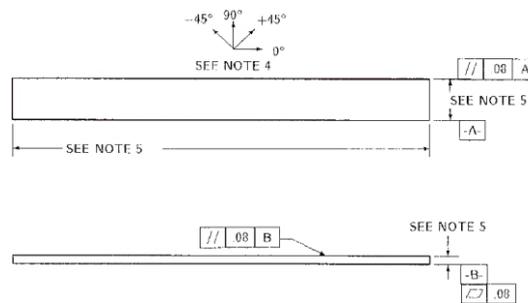
Los materiales compuestos presentan un comportamiento mecánico muy diferente al de los materiales convencionales, como los metales, debido a su naturaleza. Por lo tanto, suelen usarse normas diseñadas para evaluar directamente las propiedades mecánicas en los materiales compuestos anisótropos e isótropos, por ejemplo, los ensayos de tracción, compresión, cizallamiento, entre otros. Estos ensayos están supervisados bajo normas estandarizadas como la ASTM (American Society for Testing and Materials) y la ISO (International Organization for Standardization). La importancia de caracterizar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos recae en predecir su vida útil, llevar un control de calidad y asegurar que el material cumple con un buen comportamiento fuera del plano, (Saba et al., 2019).

### 4.3.1. Tracción al Compuesto.

Este ensayo determina las propiedades de tracción en el plano de los materiales compuestos con matriz polimérica reforzados con fibras de alto módulo y está bajo la norma ASTM-D 3039 “*Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Material*”. La cual especifica que dimensiones se deben tener en cuenta para las probetas al momento de realizar el ensayo (Tabla 3) (Figura 11).

**Tabla 3.** Dimensiones de las probetas para ensayo de tracción al compuesto, (International ASTM, 2002).

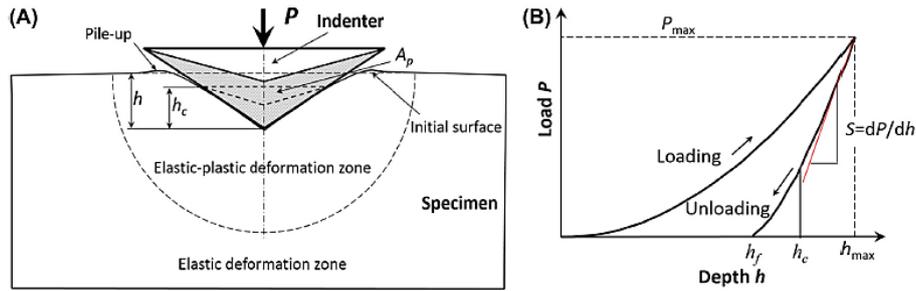
Orientación de la fibra	Ancho [mm]	Largo [mm]	Espesor [mm]
0° Unidireccional	15	250	1.0
90° Unidireccional	25	175	2.0
Simétrico	25	250	2.5
Aleatorio	25	250	2.5



**Figura 11.** Dimensiones de probetas, (International ASTM, 2002)

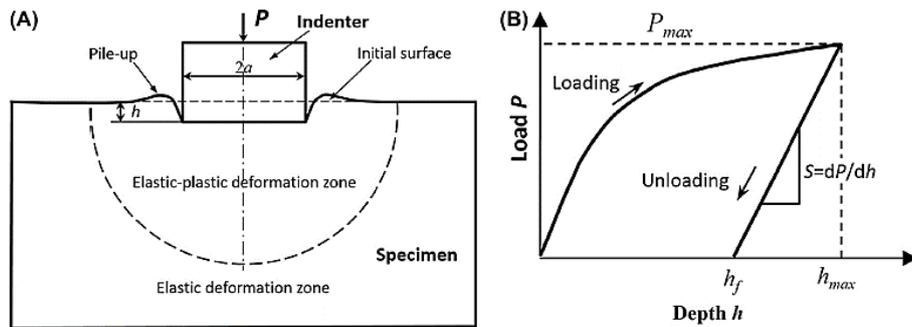
### 4.3.2. Nanoindentación.

La técnica de indentación evalúa las propiedades micromecánicas de los materiales como la dureza  $H$ , y el módulo elástico  $E$ , al introducir un indentador en la superficie del material y, posteriormente, obtener imágenes de la impresión. Las geometrías más comunes son la pirámide de Berkovich de tres caras y el cubo-esquina. La pirámide de Berkovich (Figura 12), se basa en la pirámide de Vickers de cuatro caras que se utiliza habitualmente en los ensayos de microindentación. Tanto en la pirámide de Vickers como en la de Berkovich, el área de la sección transversal de la base de la pirámide,  $A$ , está relacionada con la altura de la pirámide  $D$ , (Hu, 2017).



**Figura 12.** Ensayo de nanoindentación utilizando un indentador de punta piramidal Berkovich: (A) Representación esquemática de la nanoindentación, y (B) gráfico de carga frente a la profundidad del ensayo de nanoindentación, (Hu, 2017).

Por otro lado, está la geometría cubo-esquina (Figura 13), se utiliza a veces para realizar nanoindentaciones muy pequeñas porque es mucho más afilada que la pirámide de Berkovich estándar. Sin embargo, hay varios puntos que deben tenerse en cuenta con la geometría de esquina de cubo; puede desgastarse rápidamente y volverse roma.



**Figura 13.** Ensayo de nanoindentación utilizando un indentador cilíndrico de punta plana: (A) Representación esquemática de la nanoindentación, y (B) gráfico de carga frente a la profundidad de la prueba de nanoindentación, (Hu, 2017)

#### 4.4. Reciclaje de Fibras de Carbono.

La producción de fibras de carbono vírgenes, es un proceso que consume una alta energía alrededor de 198-595 MJ/kg, mayor que la energía usada en la producción de fibras sintéticas, como las de vidrio la cual oscila entre 13-54 MJ/kg. Por tanto, la recuperación de las fibras de carbono usadas puede reducir significativamente el posible impacto medioambiental que provoca la producción de vCF. Investigaciones recientes afirman que solo se consume aproximadamente 38,4 MJ/kg de energía en las rCF, lo que sería del 5- 10 % de la energía total requerida para fabricar fibras de carbono vírgenes, (Van de Werken et al, 2019).

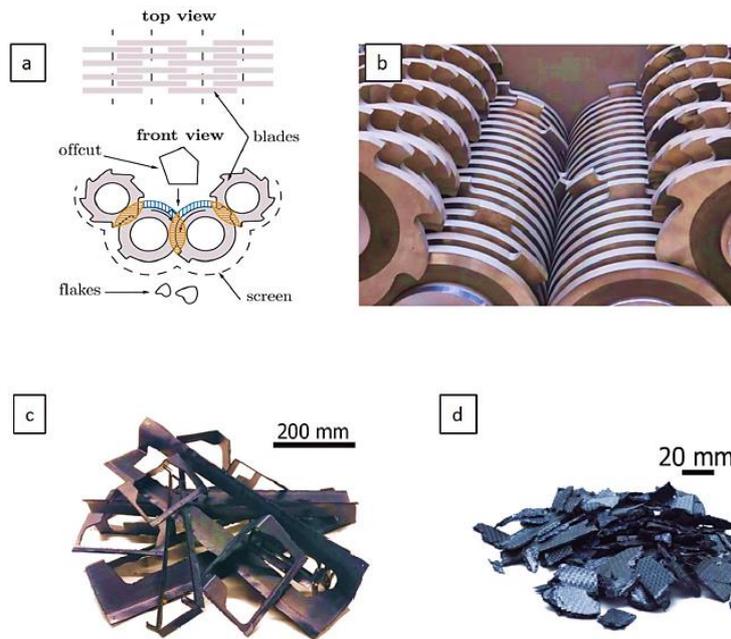
Los CFRP se utilizan cada vez más en diferentes aplicaciones, por lo que surge la preocupación y necesidad de desarrollar sistemas para tratar los residuos que se generan a partir de los procesos de fabricación, ya que la vida útil de los CFRP oscila entre 2 y 40 años aproximadamente, (Meng et al., 2017). En las últimas décadas, han existido dos mecanismos de eliminación de residuos; los vertederos y la incineración. Sin embargo, estos mecanismos no son sostenibles para el medio ambiente, ya que no provoca una disminución de la acumulación de desechos en los vertederos y no se controla el uso excesivo de energía para el proceso de incineración. Por ejemplo, en el Reino Unido, los porcentajes de vertido actuales registrados son del 35 % de las CF y solo el 2 % de ellos son reutilizados. Además, la incineración de residuos sólidos urbanos (RSU) ha demostrado no ser una solución técnica para la destrucción de CFRP, ya que los tiempos en el proceso de eliminación no son suficientes para oxidar tanto la resina como las fibras, aunque la oxidación de la fibra de carbono en presencia de oxígeno comience a partir de los 585 °C, lo que generaría un aumento de material particulado en la atmósfera, (Pillain et al., 2019).

#### **4.4.1. Tipos de reciclaje.**

El proceso de reciclaje es una de las opciones para contrarrestar los dos mecanismos de eliminación anteriormente mencionados. Actualmente existen 3 métodos fisicoquímicos para obtener fibras de carbono recicladas; el mecánico, químico y térmico.

##### ***4.4.1.1. Reciclaje Mecánico.***

El reciclado mecánico implementa el uso de técnicas de trituración, pulverización, molienda y/o desmenuzamiento como se observa en la Figura 14. Todos los componentes que conforman el material primario son minimizados en tamaños de partículas de aproximadamente 50 µm a 100 mm, (Yang et al., 2012). Generalmente las fibras se dañan y se reduce la longitud de estas, como también existe una disminución en el desempeño mecánico de los compuestos reciclados, debido a que las fibras de carbono son discontinuas; por lo tanto, las propiedades de los compuestos reciclados no son comparables con las de los compuestos de fibra de carbono larga o continua, (Karuppannan Gopalraj & Kärki, 2020).



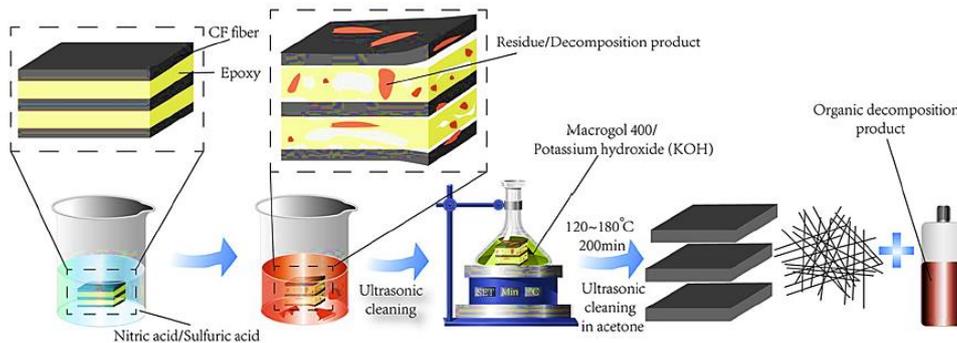
**Figura 14.** a) Ilustración esquemática de la parte superior y frontal, y b) vistas interiores de una máquina de trituración de múltiples ejes; recortes de CF/PPS c) antes y d) después de la trituración, (Zhang et al., 2020).

Una investigación realizada por Roux y colaboradores, fragmentaron CFRP que estaba compuesta por una matriz de poliéter éter cetona (PEEK), mediante fragmentación electrodinámica, con el fin de crear nuevas piezas para el sector aeroespacial, los resultados arrojaron que las piezas compuestas recicladas tuvieron una disminución del 17 % de las propiedades mecánicas en comparación con el material virgen, (Roux et al., 2016). Así mismo, Colucci y colaboradores investigaron la reciclabilidad mecánica y los efectos sobre las propiedades mecánicas de los compuestos termoplásticos hechos de poliamida 66 (PA66) rellenos con CF corto. Usaron un método de envejecimiento artificial, los resultados arrojados mostraron una reducción en el módulo elástico y la resistencia a la tracción. La reducción de las propiedades mecánicas surgió de las reacciones de escisión de cadena foto-oxidativa y termo-oxidativa en las causada por la radiación ultravioleta, (Colucci et al., 2015).

#### **4.4.1.2. Reciclaje químico.**

El reciclado químico permite descomponer la matriz polimérica mediante métodos químicos como la solvólisis, hidrólisis y glucólisis (ver Figura 15) (Yildirim et al., 2014). Se pueden obtener rendimientos mecánicos favorables mediante este método de reciclaje, sin embargo, pueden existir algunos factores que influyen en el resultado del proceso. Por ejemplo, la temperatura, la presión, los catalizadores y los disolventes utilizados. Por otro lado, para minimizar los problemas ambientales, así como la toxicidad de los productos

químicos peligrosos y concentrados, muchas investigaciones se centran en el uso de agua y alcohol subcríticos o supercríticos como sustitutos de estos productos químicos. Algunas posibilidades para la descomposición de la matriz incluyen la despolimerización o digestión alcalina, en la que se usa el alcohol bencílico y el fosfato de la tripotásico, como también mediante la digestión ácida, donde se hace uso de solventes como el ácido acético y peróxido de hidrógeno para eliminar la resina epoxi, (Butenegro et al., 2021).



**Figura 15.** Recuperación de los CFs con ácido nítrico y macrogol 400, (Zhang et al., 2020).

De esta manera Piñero-Hernanz y colaboradores, investigaron los efectos de la temperatura, la concentración del solvente, la concentración del catalizador y el tiempo de exposición al reciclar materiales compuestos usando agua casi y supercrítica en un rango de temperatura de 523–673 °K (250–400 °C) y presiones de 4–28 MPa en presencia de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) e hidróxido de potasio KOH como catalizador. Los resultados arrojados, mostraron que la temperatura y el tiempo de tratamiento fueron los parámetros más influyentes en la remoción de resina, mientras que la concentración de  $H_2O_2$  afectó negativamente el rendimiento general. Esto se debió a la baja estabilidad del  $H_2O_2$  en las condiciones críticas mencionadas. La presencia de KOH mejoró significativamente el rendimiento de eliminación de resina con eficiencias del 79,3 % en peso y del 95,4 % en peso en ausencia y presencia del catalizador, respectivamente. En cuanto a las características mecánicas, la resistencia a la tracción de las fibras se redujo entre un 2 y un 10 % en comparación con vCF, (Piñero-Hernanz et al., 2008).

#### 4.4.1.3. Reciclaje térmico.

Para los procesos de reciclado térmico, la condición principal es el uso de calor, el cual promueve la descomposición y quema de la matriz polimérica, recuperando así las fibras de carbono. Las técnicas de reciclaje térmico más utilizadas son la pirólisis y recientemente estudiada la asistida por microondas. En la pirolisis se emplean altas temperaturas de 350 a 700 °C en ausencia de oxígeno y una atmósfera inerte, y en

microondas se da mediante radiaciones electromagnéticas a potencias de 700 W (Ver Figura 17) (Borjan et al., 2021). Sin embargo, se debe tener en cuenta la variación de temperatura durante el proceso de pirólisis, ya que, si la temperatura es demasiado baja, los residuos orgánicos quedan adheridos a las fibras y a temperaturas demasiado altas se produce una disminución de longitud de las fibras, por ende, se requiere realizar un tratamiento post-pirólisis, el cual consiste en promover una oxidación con aire, esto con el fin de remover la contaminación de carbón sólido, obteniendo de esta manera CFs casi limpias, (Naqvi et al., 2018).



**Figura 16.** a) y b): fibras de carbono obtenidas a partir del proceso de pirólisis y c) proceso de pirólisis asistida por microondas, (Zhang et al., 2020).

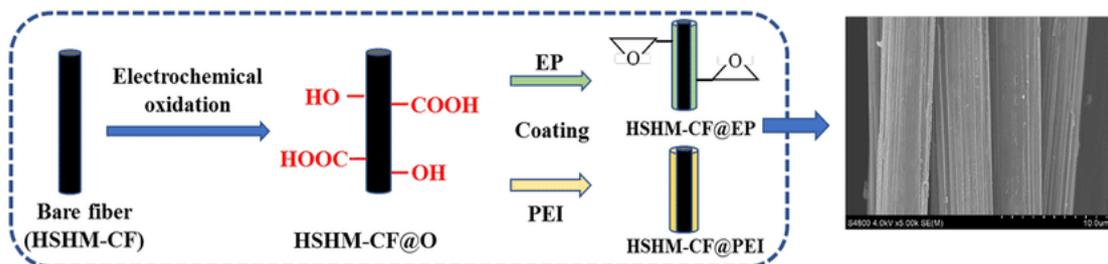
Investigaciones como la Oliveux y sus colaboradores, pudieron observar variaciones entre el -5% y el -85% de la resistencia a la tracción de una sola fibra, por variaciones de la temperatura del proceso de pirólisis en las fibras de carbono, incluso la fibra de vidrio, sufrió aún más con este proceso, presentando un decaimiento en sus propiedades mecánicas, (Oliveux et al., 2015). Sin embargo, Nahil y Williams realizaron proceso de reciclaje a compuestos hechos de fibras de carbono tejidas y resina de polibenzoxazina a diferentes temperaturas. Los resultados mostraron que la mejor retención de las propiedades mecánicas fue a una temperatura de pirólisis y oxidación de 500 °C, donde se mantuvo el 93% y 96% de la resistencia a la tracción y el módulo de Young, debido a que se realizó el respectivo proceso de post-oxidación a 500 y 700 °C para eliminar cualquier capa de carbón formada en las fibras, (Nahil & Williams, 2011).

#### 4.4.2. Recuperación de rCF a partir de modificaciones superficiales.

Después de someter las fibras de carbono a los procesos de reciclaje, estas llegan a presentar cambios agresivos en las características superficiales y morfológicas, lo que provoca una disminución en las propiedades fisicoquímicas, por ejemplo, la poca adhesión entre la fibra-matriz. Por ende, surge la necesidad de recuperar varias de estas propiedades donde la humectabilidad de la fibra, el carbono amorfo y los grupos

funcionales de la superficie juegan un papel en la mejora de la interacción en la interfaz fibra-matriz.

El recubrimiento sizing, protege las fibras de carbono durante la manipulación, el transporte y la fabricación, pero también se encarga de mejorar la interfaz del compuesto. Pero después del proceso de reciclaje las fibras pierden este recubrimiento, como también la disminución de sus propiedades mecánicas. Cabe resaltar, que la superficie de las fibras es químicamente inerte, lo que causaría una adhesión inadecuada entre la matriz y la fibra y, por lo tanto, un compuesto más débil que el esperado. Actualmente existen numerosos tratamientos superficiales que incluyen la modificación química de la superficie como el tratamiento oxidativo (Ácidos, plasma, O<sub>2</sub>, etc), recubrimiento de nanopartículas, etc, (Newman et al., 2022). De esta manera se opta por realizar un tratamiento superficial a las CFs, la primera es la adhesión por medios físicos, como el aumento de la rugosidad, lo que provoca una amplia superficie y un gran número de microporos en las CFs. El segundo, se da mediante reacciones químicas que conducen a la inclusión de grupos funcionales reactivos que facilitan una buena unión química con la matriz polimérica, (Ver Figura 17), (Tiwari & Bijwe, 2014).

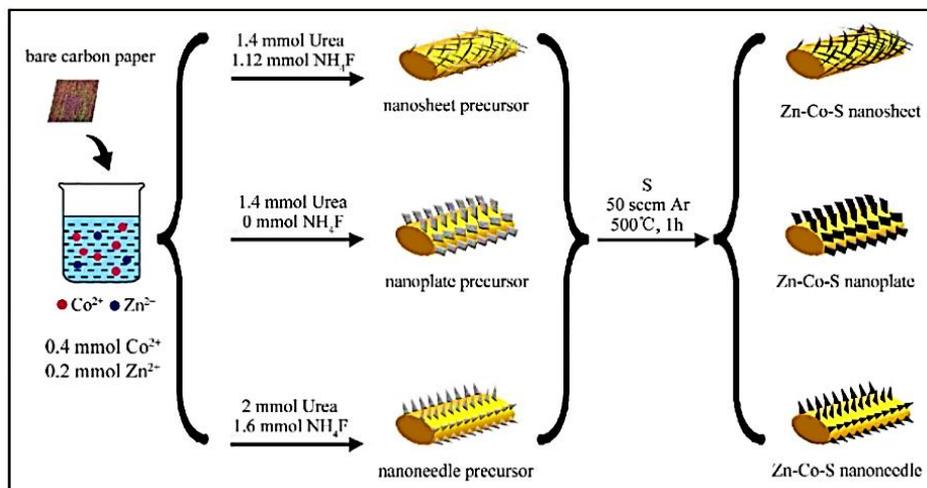


**Figura 17.** Esquema de tratamiento superficial de fibras de carbono, (M. Zhang et al., 2021).

Investigaciones han demostrado que al modificar las fibras de carbono mediante oxidación ácida permite la activación de grupos funcionales. Por ejemplo, Tiwari y colaboradores oxidaron las CFs sumergiéndolas en ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, 65-68%) a 110 °C con una variación de tiempo de 15 a 180 minutos y observaron que, la rugosidad de la superficie de las fibras aumentó al incrementar el tiempo de tratamiento, así mismo pudieron identificar grupos éter, carboxilo y carbonilo, favoreciendo un aumento en la reactividad química con la matriz. Sin embargo, al seguir incrementando el tiempo de reacción, notaron que la fuerza de tracción de las fibras disminuyó y la capacidad de carga de las fibras se redujo en casi un 40% después de 3 horas de oxidación, (Tiwari et al., 2011). Por otro lado, según una nueva investigación bibliográfica de Tiwari & Bijwe,

existió un estudio donde trataron la superficie de los CFs por medio de plasma de oxígeno y observaron que existe una mayor reactividad entre la superficie de la fibra y la matriz, debido al aumento de los grupos COOH, -C-OH y =C=O en la superficie de la fibra, dando como resultado un aumento de las propiedades de humectación, como también una reducción del ángulo de contacto entre el agua y los CFs, el cual se redujo de 75° a 61°, (Tiwari & Bijwe, 2014).

Otra manera de recuperar las propiedades morfológicas y mecánicas de las fibras de carbono recicladas es la incorporación diferentes tipos de modificadores, en general, se suelen utilizar modificadores aditivos, prepolímeros de caucho blando o partículas orgánicas e inorgánicas (Ver Figura 18) (Ning et al., 2022). De este modo, el refuerzo de nanopartículas en materiales compuestos es un método ampliamente utilizado recientemente para reducir los daños inter e intralaminares causados por el impacto. Estudios experimentales, han determinado que la resistencia al impacto de los materiales compuestos a base de epoxi se incrementa significativamente con la adición de nanopartículas, como también una fuerte unión interfacial fibra-matriz, mejorando de esta manera las características mecánicas de los materiales compuestos, (Kara et al., 2022).

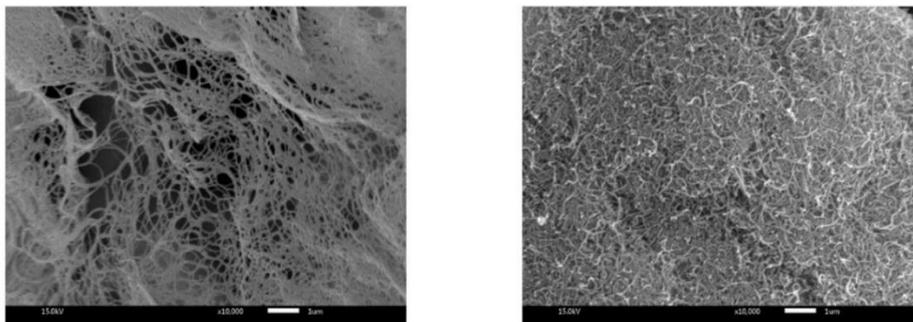


**Figura 18.** Ilustración esquemática de la preparación de nanoláminas, nanoplacas y 2 nanoagujas de Zn-Co-S en CFP, (Wu et al., 2017)

Por ejemplo, Shubham et al., investigaron el comportamiento al desgaste de los compuestos basados en epoxi postcurados que comprenden fibra de carbono discontinua orientada aleatoriamente (RODCF) con nanopartículas de alúmina (ANP) como relleno, donde observaron que la inclusión de NP-A en el compuesto RODCF/epoxi aumentaron la resistencia al desgaste de la muestra compuesta teniendo en cuenta el entorno de

prueba, el tiempo y la metodología de fabricación del material existentes, (Shubham et al., 2022).

Por otro lado, otras nanoestructuras utilizadas en el refuerzo de materiales compuestos son los nanotubos de carbono (CNT), la adición de CNT al epoxi mejora varios rendimientos mecánicos, como su resistencia a la flexión, resistencia a la tracción y módulo de Young. Los nanotubos de carbono son estructuras cilíndricas huecas de tamaño nanométrico y se pueden encontrar en dos grupos respecto a sus capas de grafito laminadas, están los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) o nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) como se muestra en la Figura 19, (Jongvivatsakul et al., 2022). Wernik y Meguid demostraron que los compuestos epoxis reforzados con 1,5 % de MWCNT por peso proporcionaron mejoras óptimas en las propiedades de un 25 % de aumento de la resistencia a la tracción y la rigidez, un aumento del 54 % de la resistencia de la unión a la tracción, un aumento del 25 % de la resistencia de la unión al cizallamiento y un aumento del 36 % de la energía de deformación, (Wernik & Meguid, 2014). Así mismo, Montazeri y colaboradores, examinaron el efecto de los MWCNT en el rendimiento mecánico de los compuestos de resina epoxi. Sus resultados arrojaron aumentos en el módulo de Young, la tenacidad a la fractura y la resistencia a la tracción del epoxi mediante la adición de MWCNT hasta un 2,5 % en peso de epoxi, (Montazeri et al., 2010).



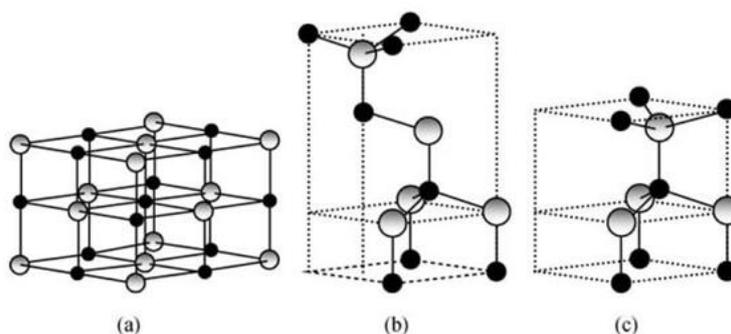
**Figura 19.** Nanotubos de carbono a) una sola pared y b) Multi paredes.

Otro estudio, realizado por Liu y colaboradores, anclaron nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  a fibras de carbono mediante el procedimiento sol-gel. Los resultados mostraron que los composites CF sin tratar tienen un IFSS 40,37 MPa y al incorporar el  $\text{SiO}_2$  obtuvieron para un IFSS 48,39 MPa, mejorando de esta manera la resistencia interfacial de la matriz, esto se debe a dos aspectos fundamentales, el primero por la estructura esférica del  $\text{SiO}_2$  que se adhiere a la a la superficie debido a la rugosidad, y la segunda a la buena

humectabilidad y las altas interacciones químicas entre CF y la matriz mediante la introducción de grupos hidroxilo polares en la superficie de la fibra, (Liu et al., 2018). Cha y sus colaboradores, investigaron el efecto de la adición de nanoestructuras no covalente sobre una matriz epoxi, los resultados mostraron un módulo elástico de 5,53 GPa y una resistencia a la tracción máxima de 105,01 MPa, (Cha et al., 2017). De igual modo, en otro estudio, evaluaron propiedades mecánicas, donde encontraron que, para el epoxi puro, el módulo de Young y la resistencia a la tracción fueron de 2,76 GPa y 61,51 MPa, respectivamente. Al adicionar nanoestructuras hubo una mejora en el módulo y la resistencia de manera más efectiva, con valores de 3,89 GPa y 82,57 MPa, lo que corresponde a aumentos del 41 % y el 34 %, respectivamente, (Cha et al., 2016).

#### 4.4.2.1. Nanoestructuras de ZnO.

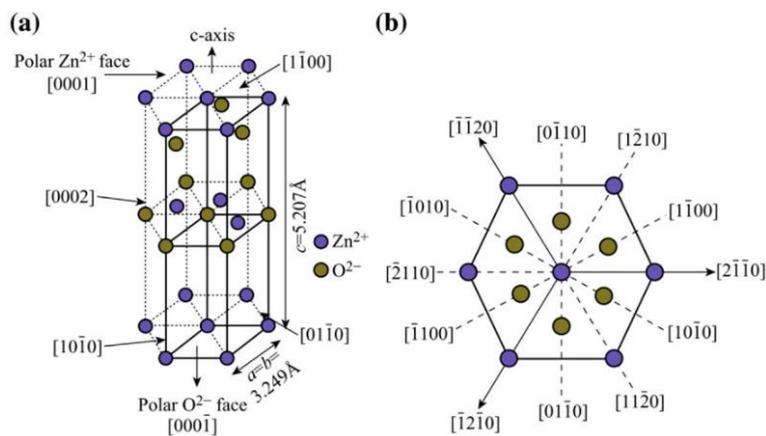
Una de las nanoestructuras que despierta mucho interés para el refuerzo de fibras de carbono recicladas, es el óxido de zinc (ZnO). Este óxido metálico se puede encontrar en la corteza terrestre en forma de mineral zincita, se presenta como un polvo blanco y es casi insoluble en agua, además tiene un bajo costo, el cual lo hace más asequible. El polvo de ZnO se ha utilizado ampliamente como aditivo en una gran cantidad de materiales y productos, como la cerámica, el vidrio, el cemento, el caucho entre otros. El ZnO puede adoptar tres posibles polimorfos, sal de roca (a), blenda de zinc (b) y wurtzita (c) como se observa en la Figura 20, (Raha & Ahmaruzzaman, 2022).



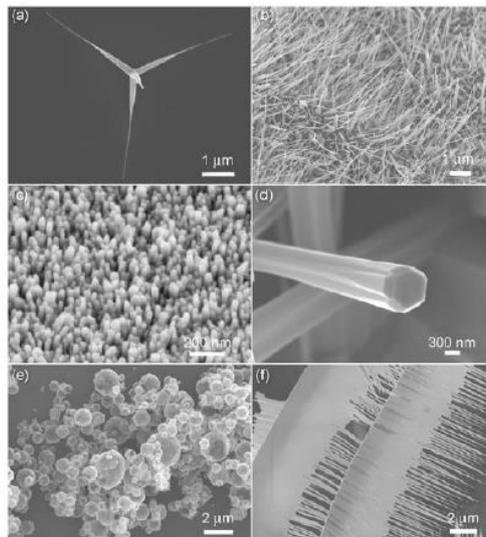
**Figura 20.** Estructuras cristalinas del ZnO: a) Sal de roca, b) Blenda de Zn y c) Wurtzita hexagonal, (Raha & Ahmaruzzaman, 2022).

El polimorfo de la sal de roca es poco común de obtener debido a que existe en condiciones de alta presión. Sin embargo, a presión y temperatura ambiente, el ZnO tiene una estructura cristalina hexagonal de wurtzita con dos parámetros de red,  $a$  y  $c$ , cuyos valores son 0,3296 nm y 0,52065 nm respectivamente como se aprecia en la Figura 21-

A; convirtiéndolo en la nanoestructura más importantes debido a su diversidad en términos de morfologías, propiedades y aplicaciones. Existen diferentes métodos de síntesis para la obtención del ZnO, dentro de las cuales se encuentran el método químico, síntesis sol-gel, procesos de precipitación, técnicas solvo-térmicas, etc; obteniendo diferente tamaño tanto micro y nanométricos, como también diferentes morfologías entre ellas están las esferas, varillas, placas hexagonales, flores, etc (Ver Figura. 22), las cuales dependerán de las condiciones de cada reacción como el medio de reacción, concentración de precursores, tiempo, temperatura, entre otras, (Galdámez-Martinez et al., 2020).



**Figura 21.** (a) Celda unitaria de ZnO con estructura de wurtzita. (b) Varios planos cristalinos de la estructura de wurtzita ZnO, (Galdámez-Martinez et al., 2020).



**Figura 22.** Morfologías de diferentes tipos de nanoestructuras de ZnO, (Gramajo, 2021).

En las últimas décadas se ha incrementado el estudio de las nanoestructuras basadas en el óxido de zinc, debido a las características multifuncionales que presenta, tanto químicas

como físicas, por ejemplo, es un buen semiconductor, ya que sus átomos hacen parte de los grupos II y VI de la tabla periódica, posee una amplia gama de absorción de la radiación y una elevada fotoestabilidad y otras propiedades mostradas en la Tabla 4, (Solís-Pomar et al., 2011).

**Tabla 4.** Propiedades del ZnO

<b>PROPIEDADES DEL ZnO</b>	
Radio (c/a)	6,137
Energía Gap $E_g$ /eV	3,37
energía de unión del excitón /meV	60
Constante dieléctrica	8,75-10,8
Temperatura de fusión $T_m$ / °C	2259
Dureza de Vickers GPa	1,75
Módulo de Young GPa	161-230
Módulo de cizallamiento	45,5
Relación de poisson	0,36

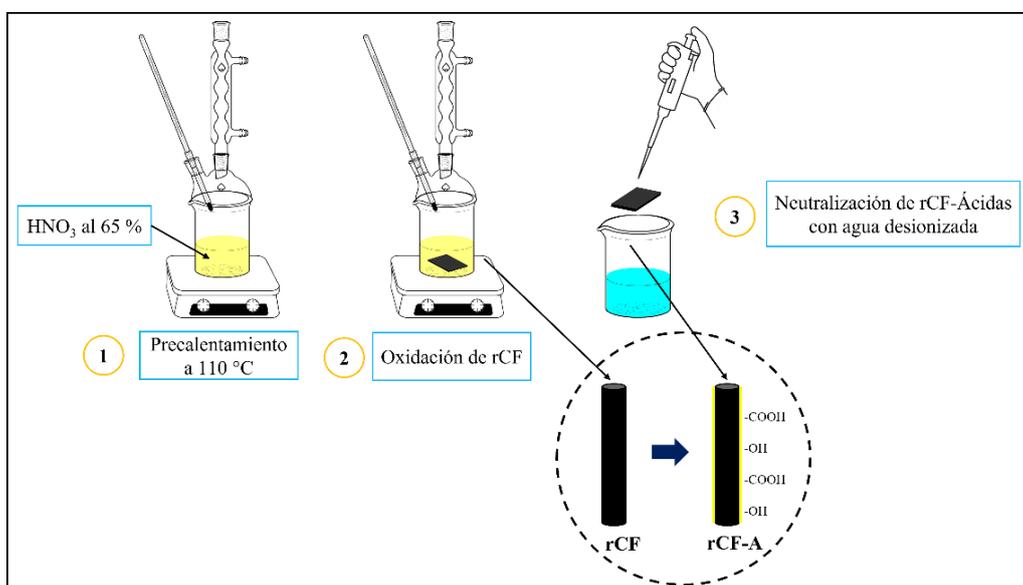
Se han reportado estudios, donde se obtienen diferentes nanoestructuras de ZnO, por ejemplo, Tran Thi y Lee, lograron obtener varillas de ZnO con una estructura uniforme y estable y un diámetro promedio de 0,3-0,5  $\mu\text{m}$  y una longitud de 1,0-1,5  $\mu\text{m}$  en fibras de carbono después de un tratamiento con microondas. Las propiedades del ZnO se transfirieron eficientemente a CF-Activadas, de modo que el material resultante, denominado ZnO rod-ACF, demostró un potencial prometedor como fotocatalizador eficiente y, al mismo tiempo, como adsorbente, (Tran Thi & Lee, 2017). Por otro lado, Martinez et al., obtuvieron nanohojuelas de ZnO en sustratos de vidrio sintetizadas mediante la técnica rocío químico por ultrasonicación, donde pudieron apreciar que las nanohojuelas de ZnO estaban homogéneamente interconectadas en tamaños de aproximadamente 35 nm (espesor) y 240-350 nm (longitud), (Martinez-Ayala et al., 2021).

## 5. METODOLOGÍA.

Las fibras de carbono recicladas por pirólisis y microondas fueron entregadas como materia prima tipo twill 2/2 con densidad planar de 245 g/m<sup>2</sup> (HT-Carbon fibre, 200 tex (3k) R&G Composite Technology, Alemania), para someterlas a los diferentes tratamientos experimentales descritos en la metodología.

### 5.1. Modificación superficial de Fibras de Carbono con HNO<sub>3</sub>

Para la modificación superficial de las fibras de carbono vírgenes y recicladas por pirólisis y microondas, mediante el método químico, se usó como reactivo principal ácido nítrico HNO<sub>3</sub> al 65 % (Sigma Aldrich). Para ello se tomaron 200 mL de ácido nítrico y se adicionaron a un reactor, y luego se sometió a reflujo en un precalentamiento a una temperatura de 110 °C. Posterior a esto, las fibras de carbono se sumergieron al reactor que contiene el ácido nítrico precalentado durante 30 min. Una vez terminada la oxidación de la superficie, se lavaron con agua desionizada varias veces para quitar el exceso de ácido y se sometieron a secado en un horno a 60 °C por 2 h como se muestra en la Figura 23.



**Figura 23.** Proceso esquemático de la modificación superficial de fibras de carbono con HNO<sub>3</sub>. (Autor).

Para caracterizar las vCF y rCF- pirólisis y microondas, se utilizaron dos técnicas espectroscópicas. La primera es la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) en un equipo Perkin Elmer 1760-X (Waltham, Massachusetts, Estados Unidos). Las muestras se molieron previamente antes de ser analizadas y se mezclaron con KBr, las cuales fueron medidas en un rango 400 cm<sup>-1</sup> hasta 4000 cm<sup>-1</sup>. Esto con el fin de

verificar las interacciones de grupos funcionales C, O y H, como se muestran en la tabla 5.

**Tabla 5.** Número de onda de interacciones de grupos funcionales C, O y H.

Número de onda $\text{cm}^{-1}$	Bandas
1087	C-O Vibración de estiramiento simétrico de los éteres
1506	-C-H Vibración de estiramiento (-CH <sub>2</sub> )
1610	-C=C Vibración de estiramiento (Relacionada con la oxidación)
1710	-C=O Vibración de estiramiento asimétrica y simétrica (Debido a la oxidación)
2924	Flexión y estiramiento de -C-H (-CH <sub>2</sub> )
3422	Estiramiento del -OH (Debido a la oxidación)

La segunda técnica fue la espectroscopia Raman, se realizó en un equipo Horiba LabRAM HR (Minami-ku, Kyoto, Japón), con un láser de 633 nm en un rango de medición entre 50  $\text{cm}^{-1}$  y 3700  $\text{cm}^{-1}$ . Se cortaron pequeñas fibras de carbono recicladas y se pegaron en un portaobjetos mediante una cinta doble cara. Se realizaron 5 mediciones por muestras para luego analizar las cuatro bandas características presentes en la fibra de carbono (banda I, banda D, banda G, banda D"-) y de esta manera se evaluó la relación de las bandas  $I_D/I_G$  la cual indica el nivel de orden en la estructura de la fibra.

## 5.2. Síntesis de nanopartículas de ZnO.

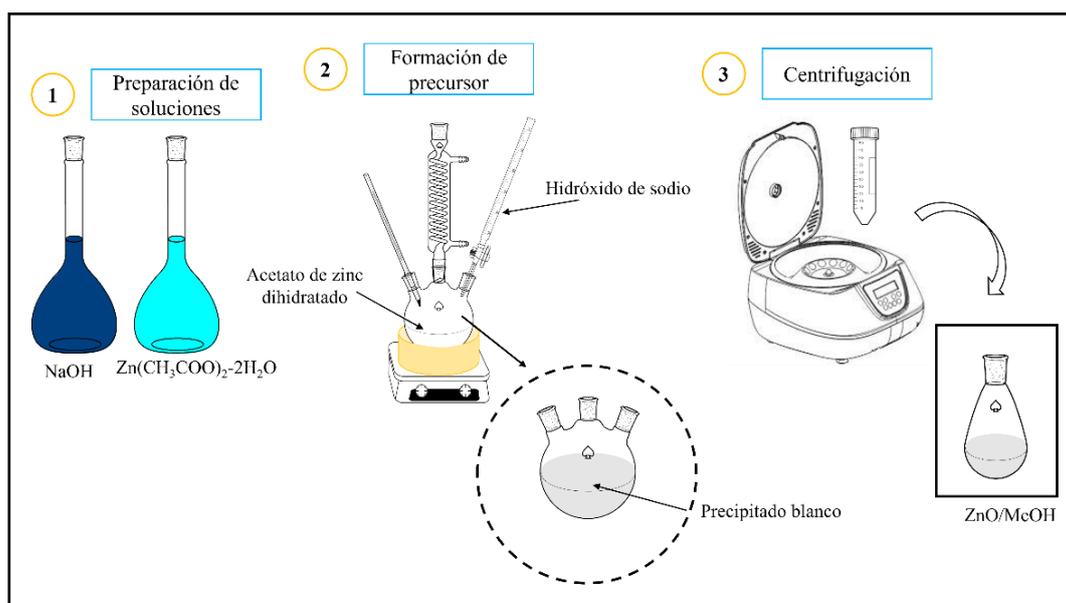
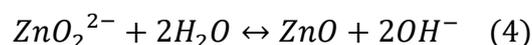
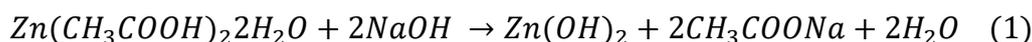
Se sintetizó nanopartículas de ZnO (semillas) mediante el método de precipitación, para esto se usó como agente precursor el acetato de zinc dihidratado,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich – 98%), como catalizador el hidróxido de sodio NaOH (Merck-99%), y metanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Sigma Aldrich-99%) como solvente.

Antes de realizar el procedimiento para la síntesis, los materiales fueron lavados con jabón, agua desionizada y metanol.

Primeramente, se preparó una solución de 100 mL al 0.01 M de acetato de zinc dihidratado en metanol y otra solución de 100 mL al 0.04 M de hidróxido de sodio en metanol. Se tomaron 30 mL de la solución de NaOH y agregó gota a gota en la solución de acetato de zinc para formar el coloide hidróxido de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Este proceso se trabajó bajo reflujo con agitación magnética constante, en un baño de aceite a temperatura

de 60 °C por un periodo 2 horas. Se recomienda que la agitación magnética sea leve a 100 rpm, con el fin de evitar la formación de NPs grandes. Una vez finalizado el tiempo, se observa una solución color blanca, indicando la formación de ZnO. Después, las nanopartículas de centrifugaron a 9000 rpm por 15 min y se lavaron dos veces con metanol fresco, luego de la última purificación, las nanopartículas de ZnO se dejaron suspendidas en 75 mL de metanol como se aprecia en la Figura 24.

#### Mecanismo de reacción de síntesis de NPs de ZnO



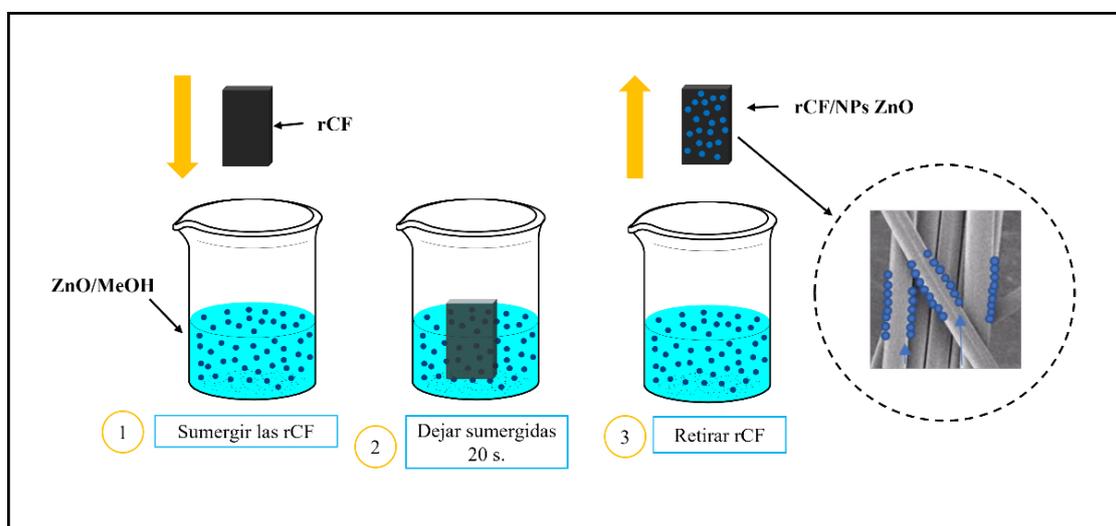
**Figura 24.** Proceso de síntesis de Nanopartículas de ZnO, (Autor).

La caracterización NPs de ZnO, se dio mediante técnicas espectroscópicas y microscópicas. La primera técnica utilizada fue la espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-VIS) la cual se midió en un equipo Perkin Elmer Lambda 35 (UV-VIS spectrometer), la muestra se trabajó en un rango de 200 a 700 nm. Se espera obtener un plasmón en el rango de los 310-370 nm, el cual indica la longitud de onda a la cual absorbe el ZnO. La segunda técnica fue mediante microscopia de fuerza atómica (AFM), se realizó en el equipo PM SmartSPM-1000 (AIST-NT Inc, USA) en modo no contacto, bajo una amplitud de 80 nm, frecuencia de 150-6 Hz y un Gain de 662.6. La muestra se

preparó en un portaobjetos de silicio y se dejó secar a temperatura ambiente, con esto se buscó observar los diámetros de las NPs ZnO.

### 5.3. Crecimiento de Nanorods de ZnO.

Para esta etapa de la metodología, el cual consiste en el crecimiento de nanorods de ZnO, las muestras se impregnaron con nanopartículas de ZnO. Su preparación consistió en tomar láminas 5x5 cm de fibras de recicladas por pirólisis y microondas, y recubrirlas con una capa de semillas de ZnO mediante la técnica de *dip-coating* (Ver Figura 25) por 20 segundos, las fibras se sumergieron lentamente para tener una dispersión uniforme de semillas en toda la superficie. Luego se retiraron lentamente y las fibras recicladas se secaron a 60 °C por una hora.

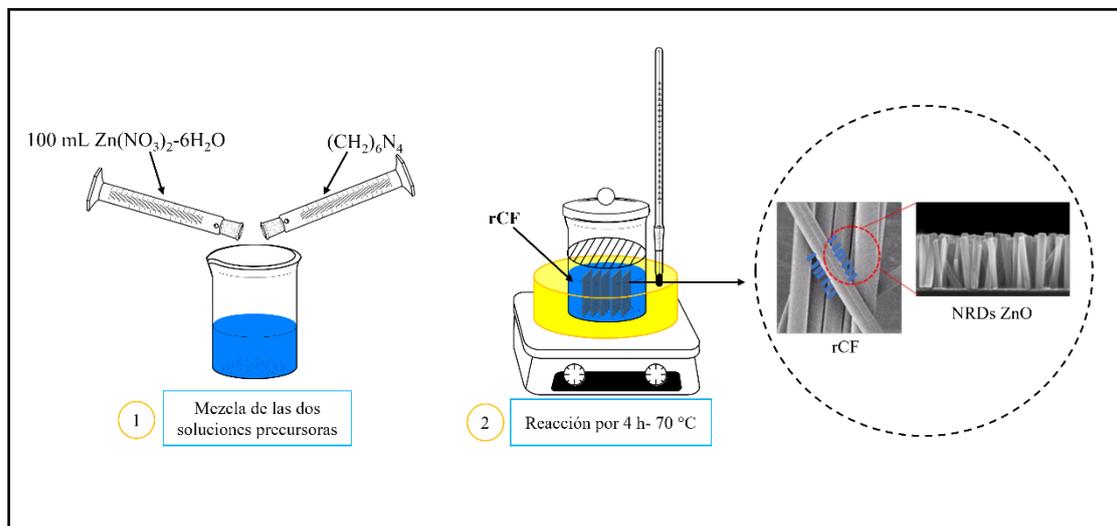


**Figura 25.** Impregnación de las fibras de carbono reciclada con semillas de ZnO mediante la técnica *dip-coating*, (Autor).

Por otro lado, para el crecimiento de los nanorods de ZnO mediante el método de vía húmeda, se utilizó como agentes precursores el nitrato de zinc  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Sigma Aldrich-98%) y Hexametilentetramina  $(CH_2)_6N_4$  (Sigma Aldrich-98%), y como solvente el agua desionizada tipo I (Agua tratada con luz UV)

Se prepararon dos soluciones acuosas a 0.025 M, una de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y la otra de  $(CH_2)_6N_4$ . Luego, se tomaron 100 mL de cada una de las soluciones y se colocaron en un reactor donde se llevó el proceso de reacción. Después, se dejaron suspendidas las fibras de carbono recicladas por pirólisis y microondas en el centro del reactor. Se cerró el recipiente y se colocó en un baño de aceite a 60 °C durante un periodo de 4 horas como

se observa en la Figura 26. Una vez finalizado el tiempo de reacción, las fibras se lavaron con agua desionizada y luego se secaron a 60 °C por 5 horas.



**Figura 26.** Proceso de crecimiento de Nanorods de ZnO, (Autor).

Para caracterizar las rCF recicladas y de esta manera observar la presencia de NRDs de ZnO, se utilizaron varias técnicas, tanto morfológicas como estructurales. La primera técnica fue la microscopía electrónica de barrido (SEM), se realizó en un equipo JEOL (JSM-6010PLUS/LA), las muestras se colocaron en portaobjetos mediante cintas conductoras de carbono. Con esta técnica se busca observar la morfología de los nanorods. La segunda técnica fue mediante la microscopía electrónica de transmisión (TEM), las muestras no tuvieron preparación ya que estaban en fase líquida, se busca medir los diámetros aproximados de nanorods crecidos en solución. La tercera técnica es la difracción de rayos X (DRX), se realizó en un equipo Bruker D4 Endeavor (Billerica, Massachusetts, Estados Unidos) con radiación  $Cu K\alpha$  0,1541 nm y rango de medición  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $70^\circ$  a una velocidad de  $2^\circ/\text{min}$ , con esto se buscó obtener los picos correspondientes de la estructura cristalina tipo wurtzita hexagonal del ZnO como también las bandas características del carbono. El análisis se basa en encontrar las distancias interplanareas mediante la ecuación de Bragg (Ec. 5).

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (5)$$

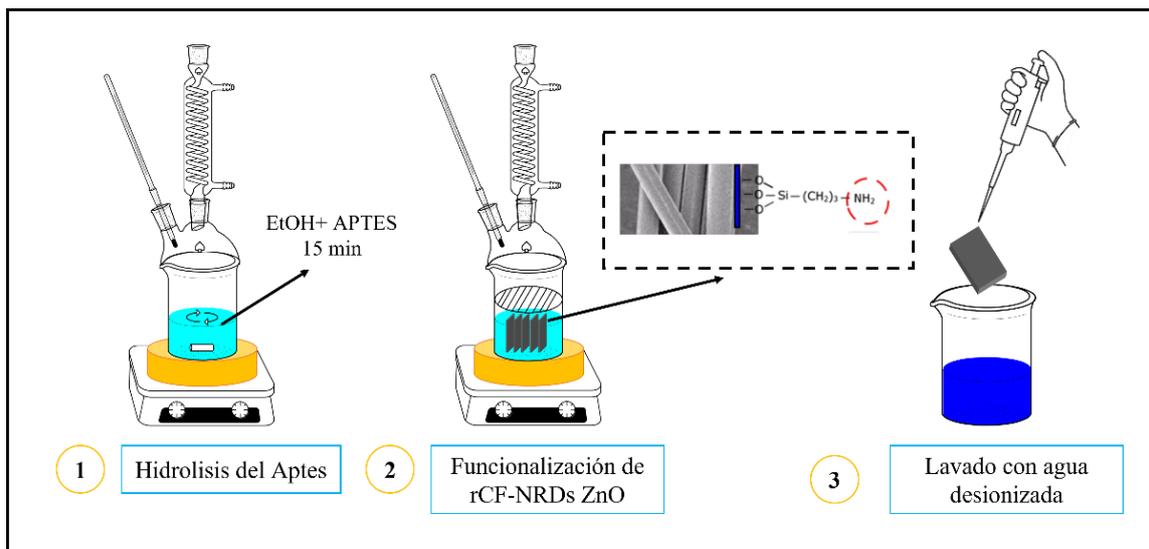
Por otro lado, la espectroscopia Raman, se trabajó con un láser de 633 nm en un rango de medición entre  $50 \text{ cm}^{-1}$  y  $3700 \text{ cm}^{-1}$ . Se cortaron pequeñas fibras de carbono recicladas y se pegaron en un portaobjetos mediante una cinta doble cara y se realizaron 5 mediciones por muestras, esperando obtener cuatros modos ópticos vibracionales  $A_1(TO)$  a  $380 \text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup>, A<sub>1</sub>(LO) a 574 cm<sup>-1</sup>, E<sub>1</sub>(TO) a 407 cm<sup>-1</sup> y E<sub>1</sub>(LO) a 583 cm<sup>-1</sup> los cuales son correspondientes a los movimientos transversales y paralelos respecto al eje C del ZnO.

#### 5.4. Funcionalización amínica de fibras de Carbono con Nanorods de ZnO

La funcionalización de las fibras de carbono recicladas con nanoalambres de ZnO se realizó mediante la reacción de hidrólisis, se usaron como agentes de reacción, etanol (EtOH) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (Merck-Análisis químico), 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) (Merck) y agua desionizada.

Se preparó una solución de 100 mL, que contenía 99% de etanol CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH y 1 % APTES. Para promover la hidrólisis, se sometió la solución bajo reflujo por 15 min con agitación magnética, luego se sumergieron las fibras en la solución APTES/EtOH y se sometió a calentamiento en un baño de aceite por 3 horas a 60 °C (Fig. 27). Después de haber culminado el tiempo, las fibras se lavaron con agua desionizada y etanol para quitar excesos de APTES y se sometieron a secado por 5 horas a 60°C.



**Figura 27.** Proceso de funcionalización amínica de las rCF-Pirólisis y Microondas, (Autor).

La caracterización de esta etapa se usó dos técnicas espectroscópicas. La primera es la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), se esperó obtener bandas características de la interacción del grupo amino NH<sub>2</sub>, una de ellas es la tensión N-H entre 3500- 3300 cm<sup>-1</sup> y la flexión N-H en 1640 y 1560 cm<sup>-1</sup> correspondiente de las aminas primarias, la interacción C-N en 1270 cm<sup>-1</sup> y la interacción del Zn-O en 1380 y 470 cm<sup>-1</sup>

La segunda técnica es la espectroscopia Raman, se realizó en un equipo Horiba LabRAM HR (Minami-ku, Kyoto, Japón), con un láser de 633 nm en un rango de medición entre

50 cm<sup>-1</sup> y 3700 cm<sup>-1</sup>. Se buscó evaluar las (banda I, banda D, banda G, banda D"-) pero esta vez a las fibras de carbono con nanorods de ZnO funcionalizados.

### 5.5. Fabricación del material compuesto.

Para conformar el material compuesto con la rCF-NRDs ZnO y rCF-NRDs ZnO-Funcionalizadas como refuerzo, se utilizaron como agentes principales la resina epóxica EPO-200 y el endurecedor 813 para dar paso a la reacción de polimerización.

La fabricación se dio mediante el método infusión por vacío o VART (*Vacuum Assisted Resin Transfer*), el cual consistió en la deposición ordenada de las fibras entre una capa superior e inferior del molde, donde cada capa estaba formada por mosquitero el cual facilita el flujo de la resina y peel ply permite desmoldar con facilidad una vez que la resina haya terminado el proceso curado. Se tomó una relación 2:1 % p/p de EPO-200/Endurecedor 813, y se mezclaron hasta obtener una solución homogénea, luego se sometió a ultrasonido durante 5 minutos para eliminar burbujas presentes en el proceso de polimerización. Posteriormente, la resina fue depositada en el interior del molde por medio de una manguera; este proceso se sometió a un tiempo de 24 horas a temperatura ambiente como se muestra en la Figura 28.

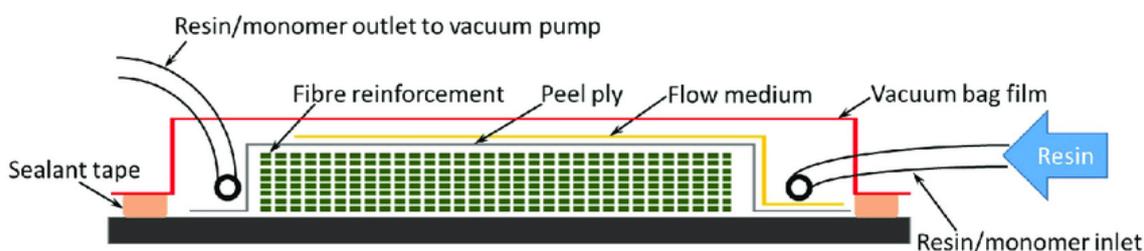


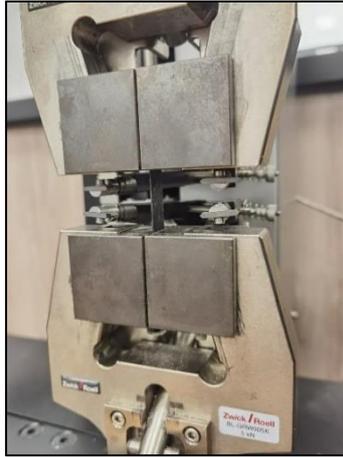
Figura 28. Esquema de método de infusión al vacío, (Qin et al., 2020)

Una vez terminó el tiempo de curado, se fabricaron placas de 0.5 mm de espesor para realizar los ensayos de tracción, las placas fabricadas fueron rCF, rCF-NRDs ZnO y rCF-NRDs ZnO-Funcionalizadas.

#### 5.5.1. Caracterización de material compuesto.

##### 5.5.1.1. Ensayo de tracción

El ensayo de tracción se llevó a cabo mediante la normativa ASTM D3039. Este ensayo se realizó en una máquina de ensayos universal modelo ProLine Z005 (*ZwickRoell*). Las probetas tienen una dimensión de 50x7x0.5 mm, considerando un área de la sección transversal de 3.5 mm<sup>2</sup> y una velocidad de ensayo de 2 [mm/min] (Fig. 29)



**Figura 29.** Montaje ensayo de tracción al compuesto ASTM-D 3039, (Equipo de Ing. Mecánica-Universidad de Concepción-Chile)

#### **5.5.1.2. Ensayo de nanoindentación.**

El ensayo de nanoindentación se realizó en el equipo Hysitron TI Premier Nanoindenter (*Bruker*). Se realizan 2 mediciones, la primera con el fin de determinar las propiedades de dureza y módulo de la sección transversal de las fibras. Para esto se utiliza una función de carga trapezoidal con carga y descarga de 10 s y se mantiene la carga máxima por 2 segundos. Para no afectar las mediciones en áreas cercanas a la fibra y matriz, se controla en desplazamiento de las indentaciones con un valor máximo de 100 nm. La segunda medición corresponde a un mapping de propiedades a una matriz de indentación de 10x10  $\mu\text{m}$ , para obtener la distribución de propiedades y apreciar la interfaz fibra -matriz. Se utilizó una punta de diamante *Berkovich standard* con un ángulo  $\theta = 65.27^\circ$ , módulo elástico  $E_i = 1140 \text{ GPa}$  y coeficiente de Poisson  $\nu = 0.07$ . Para realizar este ensayo fue necesario preparar las muestras de cada material para ser utilizadas en el nanoindentador con distintas secuencias de lijado y pulido en la maquina Minitech 250 SP1 (*Presi*), esto con el fin de que las muestras quedaran de forma nivelada, ya que la indentación debe ser perpendicular a la muestra. El propósito de pulir la muestra es que las fibras queden expuestas para ser indentadas directamente y obtener valores confiables.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

### 6.1. Modificación superficial con HNO<sub>3</sub>

#### 6.1.1. Resultados FT-IR.

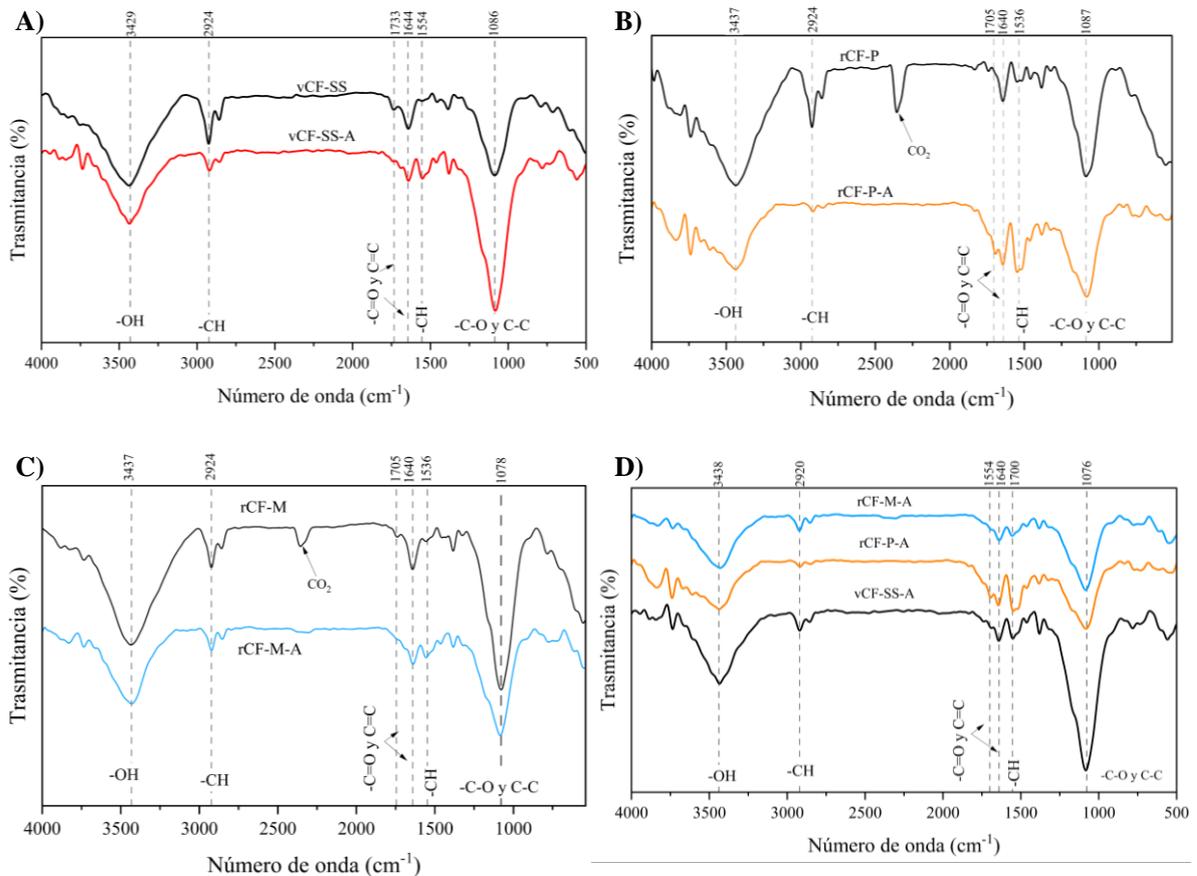
Los resultados obtenidos de FT-IR para las fibras de carbono virgen sin sizing (vCF-SS) y recicladas por pirólisis (rCF-P) y microondas (rCF-M) se pueden observar en la Figura 30 y en la Tabla 6. Primeramente, está la modificación superficial a la muestra control (vCF-SS) como se muestra en la Figura 30-A, esto con el fin de observar el comportamiento estructural después del tratamiento con ácido nítrico. Se puede notar la presencia de interacciones -OH (3429 cm<sup>-1</sup>) e interacciones -C=C (1733 cm<sup>-1</sup>), como también la banda en 1086 cm<sup>-1</sup>, la cual pertenece a las interacciones -C-O y C-C de la fibra de carbono. Se logra notar un aumento en la intensidad de esta banda en la fibra de carbono virgen activada (vCF-SS-A), esto se debe a que existe un mayor número de sitios con átomos de carbono activos, los cuales interaccionan con otros átomos de carbono y oxígeno, formando de esta manera grupos funcionales como éster y ácidos carboxílicos. En cambio, la muestra rCF-P-A (Figura 30-B), las intensidades de las bandas -OH (3437 cm<sup>-1</sup>) y -C-O & C-C (1086 cm<sup>-1</sup>), disminuyeron respecto a la muestra de referencia (rCF-P). Se puede deber a que el ácido nítrico no interaccionó directamente con la fibra, sino con el material carbonoso producto de la descomposición polimérica, que queda adherido en la fibra de carbono después de someterlo al proceso de reciclaje por pirólisis, como lo mostro Fernández et al., en su investigación, donde observaron rastros de residuos de resina del tamaño de una micra en algunas regiones de la superficie de la fibra, (Fernández et al., 2018). De este modo, aunque la rCF-M-A tenga la misma tendencia de tener una menor intensidad en las bandas -OH (3437 cm<sup>-1</sup>) y -C-O & C-C (1078 cm<sup>-1</sup>), en la Figura 30-D se logra apreciar que las bandas son más intensas respecto a la rCF-P-A, indicando de esta manera que en la rCF-M-A existe una mayor presencia de grupos funcionales luego de la vCF-A.

La oxidación y formación de grupos funcionales se debe principalmente por la superficie de las fibras de carbono, la cual está compuesta por 6 miembros que conforman una unidad básica de anillo estable. Durante la oxidación, en el borde de la lámina de grafito se encuentran átomos de carbono insaturados que tienen electrones no apareados, lo que directamente aumentaría su actividad de interaccionar con otros átomos, generando de esta forma una gran cantidad de átomos de carbono activados. A medida que avanza el

proceso de oxidación, los C-Activados se oxidan gradualmente a grupos funcionales reactivos, como -OH, -COOH y -CHO. Por otro lado, promueve la separación de las láminas de grafito en zonas locales, lo que aumenta significativamente la actividad superficial y la rugosidad de las CF, (Qin et al., 2020).

**Tabla 6.** Detalles de bandas de FT-IR en vCF y rCF modificadas con HNO<sub>3</sub>

Muestra	-OH cm <sup>-1</sup>	-C-H cm <sup>-1</sup>	C=O cm <sup>-1</sup>	C=C cm <sup>-1</sup>	-C-H cm <sup>-1</sup>	-C-O cm <sup>-1</sup>
vCF-SS	3429	2924	1733	1640	1536	1086
vCF-SS-A						
rCF-P	3437	2924	1705	1640	1536	1087
rCF-P-A						
rCF-M	3437	2924	1705	1640	1536	1078
rCF-M-A						



**Figura 30.** Espectro FT-IR: A) vCF-SS-A, B) rCF-P-A, C) rCF-M-A y D) Comparación entre las tres muestras.

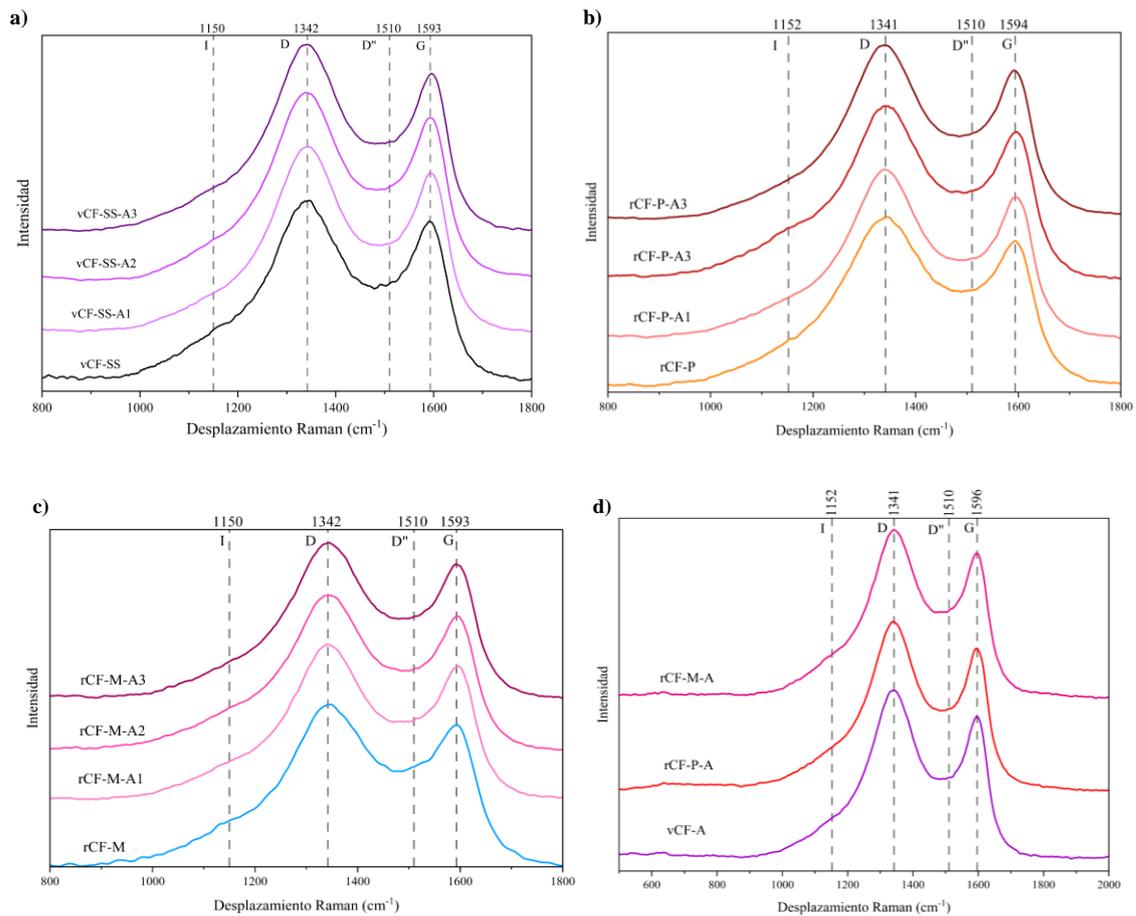
### 6.1.2. Resultados Raman.

Se utilizó la espectroscopia Raman para investigar con más certeza el efecto que tiene el ácido nítrico en la superficie de las fibras de carbono vírgenes y recicladas por pirólisis y microondas. Las CF tiene cuatro bandas características, la primera es la banda I ( $1150\text{ cm}^{-1}$ ) corresponde a iones de impureza o a la red gráfica desordenada, la segunda es la D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ), la cual indica defectos/desorden de los átomos de carbono y el modo de respiración del plano del grafito (simetría  $A_{1g}$ ), la tercera es la banda D'' ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ) esta corresponde al carbono amorfo presente en las fibras y por último la banda G ( $1590\text{ cm}^{-1}$ ) la cual indica el orden del carbono y los movimientos de estiramientos del enlace en el plano de los pares de átomos de carbono hibridizados  $sp_2$  (simetría  $E_{2g}$ ). Sin embargo, al obtener el espectro Raman solo se logra observar dos bandas principales, la banda gráfica desordenada (D) y gráfica ordenada (G). Para obtener un análisis exhaustivo de las 4 bandas características de la fibra de carbono, se realiza una deconvolución a los espectros raman (Woodhead et al., 2017).

En la Figura 31, se puede observar las tres muestras de control vCF-SS, rCF-P y rCF-M y a cada muestra se le hizo el tratamiento superficial con ácido nítrico y se graficaron tres repeticiones de cada una, las cuales fueron nombradas A1, A2, y A3. La Figura 31-a se encuentran los espectros vCF-SS-A después del tratamiento superficial, se logra observar un aumento en la intensidad de la banda D y una disminución en la banda G, como se muestra en la Tabla 6, indicando que existe un mayor desorden estructural de los átomos de carbono. Asimismo, podemos observar en la gráfica 31b correspondiente a las rCF-P-A, que el cambio de intensidad de la banda D no varía mucho respecto a la muestra control (rCF-P), pero si se aprecia una pequeña disminución en las intensidades de la banda G, corroborando de esta manera lo afirmado en el apartado anterior de los resultados de FT-IR. En cambio, la Figura 31-C, la cual corresponde a la rCF-M-A, la banda D incrementó su intensidad respecto a la muestra control (rCF-M), pero la banda G, la cual indica el orden de los átomos de carbono, los valores de intensidad son igual o mayores a las de la muestra control, indicando que existe un mayor orden carbónico luego de la oxidación. De esta manera se puede afirmar que los resultados arrojados mediante FT-IR de las muestras vírgenes y recicladas después del tratamiento con ácido, guardan una estrecha relación con los resultados Raman, donde la vCF-SS y rCF-M-A, tienen mayor oxidación superficial y presencia de grupos funcionales que la rCF-P-A.

**Tabla 7.** Detalles de caracterización Raman para vCF-SS, rCF-P y rCF-M modificadas con HNO<sub>3</sub>

Muestras	Banda D			Banda G			Relación de Intensidad de Bandas
	Intensidad	Longitud [cm <sup>-1</sup> ]	Área [cm <sup>-1</sup> ]	Intensidad	Longitud [cm <sup>-1</sup> ]	Área [cm <sup>-1</sup> ]	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
vCF-SS	0,956	1341,49	174,585	0,818	1595,8	90,451	1,930
vCF-SS-A1	0,972	1343,250	196,683	0,776	1596,400	78,652	2,501
vCF-SS-A2	0,968	1343,250	193,254	0,787	1594,850	81,380	2,375
vCF-SS-A3	0,968	1343,250	184,517	0,796	1596,580	82,133	2,247
rCF-P	0,962	1343,550	197,547	0,767	1596,300	86,395	2,287
rCF-P-A1	0,970	1343,250	195,523	0,761	1596,910	77,163	2,534
rCF-P-A2	0,974	1344,570	193,851	0,768	1597,700	81,216	2,387
rCF-P-A3	0,958	1343,250	200,108	0,752	1594,310	77,499	2,582
rCF-M	0,953	1347,470	191,870	0,761	1596,240	91,122	2,106
rCF-M-A1	0,973	1344,420	188,597	0,775	1596,950	81,746	2,307
rCF-M-A2	0,975	1345,440	204,840	0,761	1596,860	80,541	2,543
rCF-M-A3	0,974	1345,050	201,192	0,769	1596,290	82,345	2,443



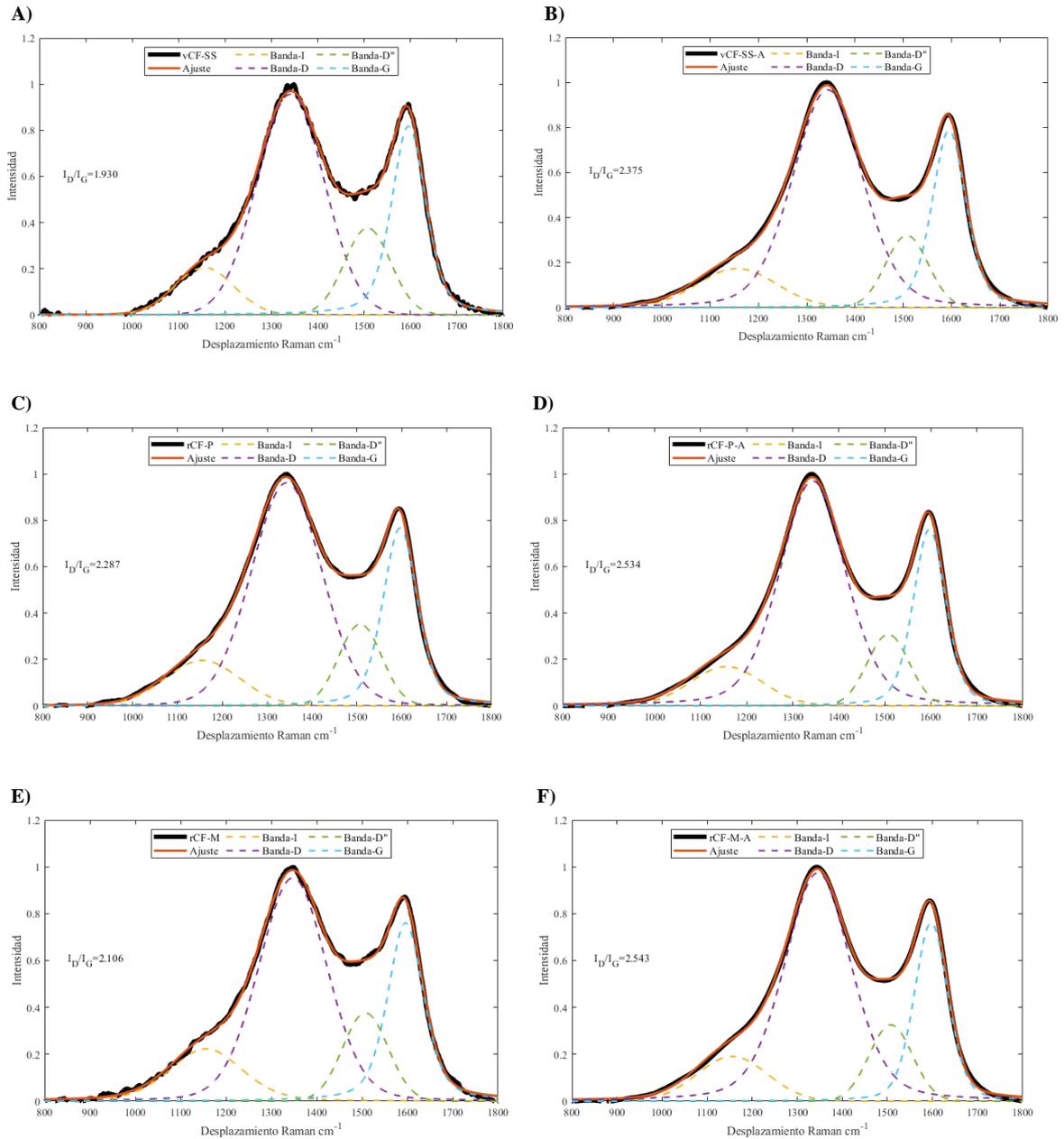
**Figura 31.** Espectros Raman de modificación superficial con HNO<sub>3</sub>: a) vCF-SS-A, b) rCF-P-A, c) rCF-M-A y d) Comparación de modificación superficial entre vCF-SS-A, rCF-P-A y rCF-M-A.

Para cuantificar y obtener un análisis más detallado del cambio estructural que sufren las fibras de carbono después del tratamiento con ácido, se procede a hacer su respectiva deconvolución, permitiendo obtener valores sobre el cambio de intensidad, ubicación y ancho medio (FWHM) de las cuatro bandas características I, D, D' y G, donde los valores de ancho medio de las bandas D y G, son usados para evaluar el grado de ordenamiento y el grado de estructuras amorfas en las distintas fibras de carbono. Con esta relación de bandas, se pueden obtener dos casos, el primero es un aumento del valor en relación de la muestra tratada respecto al valor  $I_D/I_G$  de la muestra sin tratar, lo que indica un aumento de los defectos superficiales y podría esperarse que después de la oxidación existiera una modificación de estructura gráfica produciendo una estructura más desordenada en la superficie de la fibra. La segunda, es la disminución del valor con respecto al valor de la muestra control, lo cual indicaría un aumento de la estructura gráfica en la superficie.

En la Figura 32, tenemos las deconvoluciones de las muestras tratadas y sin tratar con ácido nítrico. Las Figuras 32-A y 32-B, corresponden a vCF-SS y vCF-SS-A respectivamente, se puede observar que el valor de  $I_D/I_G$  pasó de 1,930 a 2,375 (44.5% de daño), indicando que si hay defecto estructural y superficial durante el proceso de oxidación. Asimismo, se logra observar el cambio de valor de las  $I_D/I_G$  en las muestras de rCF-P y rCF-P-A como se muestra en la Figura 32-C y 32-D respectivamente, el cual pasó de 2,287 a 2,534 (24,7 % de daño) y por el último en la Figura 32-E tenemos la rCF-M y en la Figura 32-F la rCF-M-A, los valores de  $I_D/I_G$  obtenidos nos muestran un cambio de 2,109 a 2,543 (43,4 % de daño), donde el porcentaje de daño de este último se aproxima a la vCF-SS-A, siendo estas dos muestras las más reactivas químicamente. Comparando con otros investigadores, el cual hicieron modificaciones superficiales a fibras de carbono virgen, han informado variaciones en la relación  $I_D/I_G$  tras el tratamiento con ácido. Por ejemplo, Cao y colaboradores informaron de un aumento de la relación  $I_D/I_G$  tras el tratamiento de T300 CF con ácido nítrico y afirman que la microestructura de grafito de las fibras de carbono puede llegar a descomponerse durante el tratamiento, como también una reducción en el tamaño de los cristales del carbono (Cao et al., 2008). Por otro lado, Zhang e investigadores observaron un aumento general de la relación  $I_D/I_G$  tras el tratamiento del papel CF al modificar su estructura superficial con la mezcla de una solución de ácido sulfúrico y ácido nítrico, (G. Zhang et al., 2008)

El efecto del ácido nítrico como agente de activación de grupos funcionales es que empieza a inducir la eliminación del carbono amorfo superficial y/o las láminas

superficiales de grafeno que están débilmente unidas, exponiendo así una estructura ligeramente diferente. Un estudio hecho por Melantis y colaboradores, encontraron diferencias en la estructura cristalina al comparar la superficie y el núcleo de CF de alto módulo (HM) producidos utilizando altas temperaturas de grafitización, respecto a las CF IM, descubrieron que después del tratamiento superficial de la CF HM hubo un aumento de la relación  $I_D/I_G$ , donde el núcleo menos cristalino está más expuesto debido a la eliminación de las capas de grafito que están débilmente unidas, (Melantis et al., 1996).

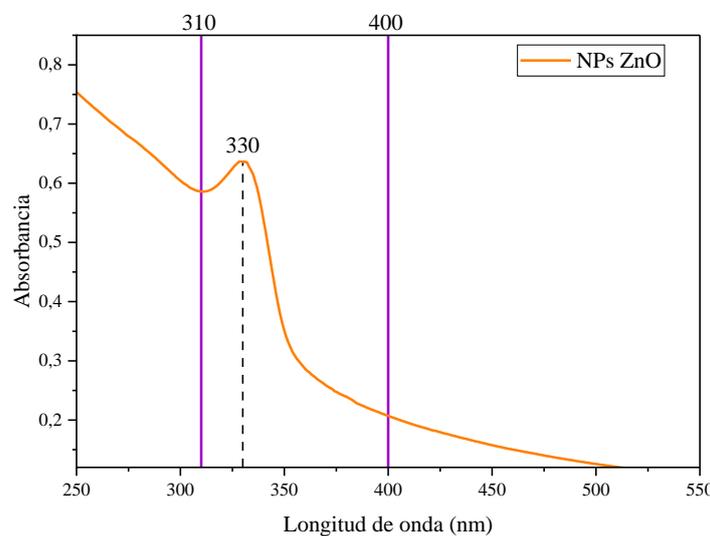


**Figura 32.** Deconvolución Raman de muestras sin tratar y tratadas con  $\text{HNO}_3$ : A) vCF-SS, B) vCF-SS-A, C) rCF-P, D) rCF-P-A, E) rCF-M y F) rCF-M-A.

## 6.2. Síntesis de Nanopartículas de ZnO

### 6.2.1. Resultados UV-Visible.

El ZnO presenta una característica particular y es que tiene la capacidad de absorber luz UV a una longitud de onda entre 300-400 nm. En la Figura 33, se logra observar el plasmón ubicado en 330 nm a una absorbancia de 0,64 de nanopartículas de ZnO con morfologías de cuasi-esferas como se puede apreciar en la Figura 34-A. Un estudio realizado Yanhong y colaboradores sintetizaron nanoestructuras de ZnO con dos tipos de morfología, la primera fue cuasi-esferas y la segunda nano-tubos, ambas mediante el método de sol-gel asistido por ultrasonido, los resultados arrojaron dos tipos de longitudes de onda y diferentes absorbancias, donde las cuasi-esferas absorbieron en 314 nm y las nano-tubos a 365 nm. Esto se debe principalmente a su morfología y diferencia de tamaños de las nanoestructuras, (Yanhong et al., 2004). Asimismo, Al-Gaashani e investigadores prepararon nanoestructuras de óxido de zinc (ZnO) con tres tipos de morfologías nano-esferas, nano-flores y nano-varillas utilizando un método de solución acuosa asistido por microondas, los resultados mostraron que las nano-esferas tuvieron una mayor absorbancia en 369 nm respecto a las nano-varillas a una longitud de onda de 378 nm, (Al-Gaashani et al., 2013).

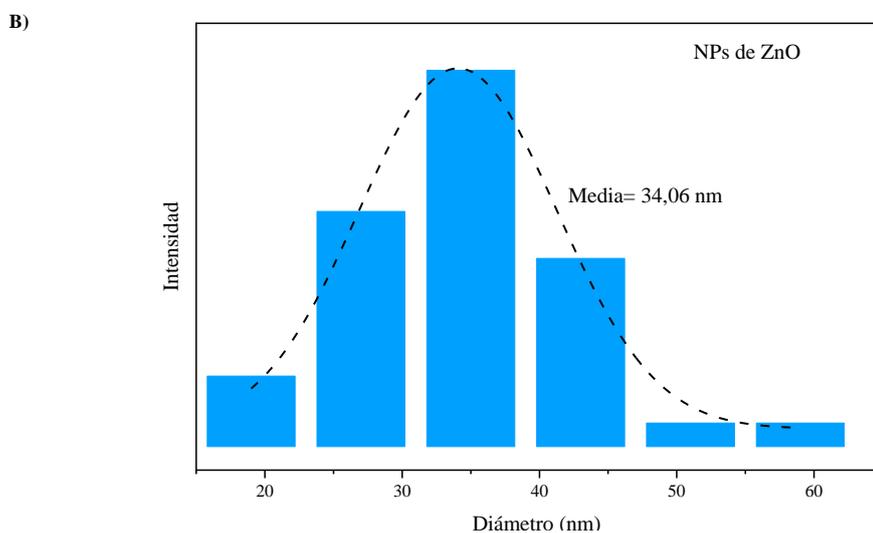
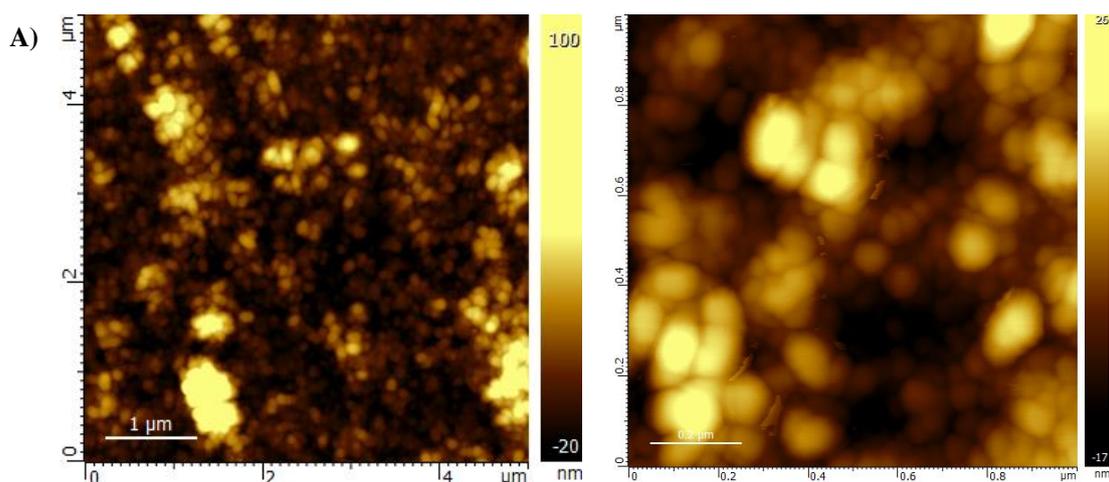


**Figura 33.** Espectro UV-V de nanopartículas de ZnO.

### 6.2.2. Resultados de Microscopia de fuerza atómica AFM.

El AFM es una técnica que permite el análisis superficial de muestras con resolución nanométrica o incluso atómica, su principal ventaja radica en que tiene la posibilidad de hacer medidas sin ningún tratamiento previo de la muestra a medir. A partir de esto, en la

Figura 34-A se puede observar dos tipos de escala para obtener imágenes nanométricas de alta resolución, donde podemos afirmar que las nanopartículas de ZnO tienen una estructura morfológica de cuasi-esferas. Al calcular el tamaño de las cuasi-esferas midiendo su diámetro y aplicando la distribución Gaussiana, se encontró que el tamaño promedio de las nanopartículas de ZnO es de 34,06 nm como se muestra en la Figura 34-B. Al comparar con otros estudios, donde obtuvieron NPs por métodos diferentes, se aprecia una variación en el tamaño debido a las condiciones de reacción. Por ejemplo, Mahmood et al, obtuvieron nanopartículas de óxido de zinc en forma de polvo utilizando el método de coprecipitación de oxalato después de la calcinación a 700 °C, los resultados mediante la técnica de Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FeSEM) mostraron tamaños de 80 nm aproximadamente, (Mahmood et al., 2022). Por otro lado, Arundhathi, obtuvo nanopartículas de óxido de zinc mediante un método de precipitación simple utilizando nitrato de zinc como sal precursora, donde el tamaño de grano promedio fue de 30 nm, (Arundhathi, 2019).

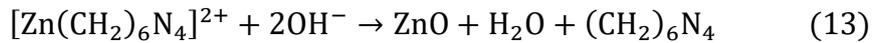
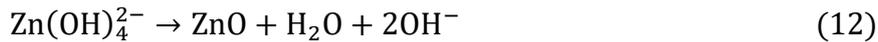
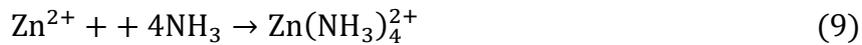
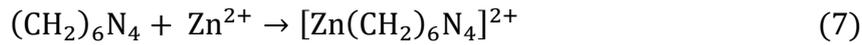
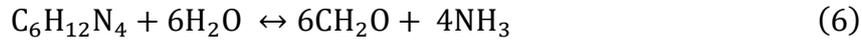


**Figura 34.** A) Imágenes AFM de nanopartículas de ZnO y B) Distribución de tamaños de NPs de ZnO.

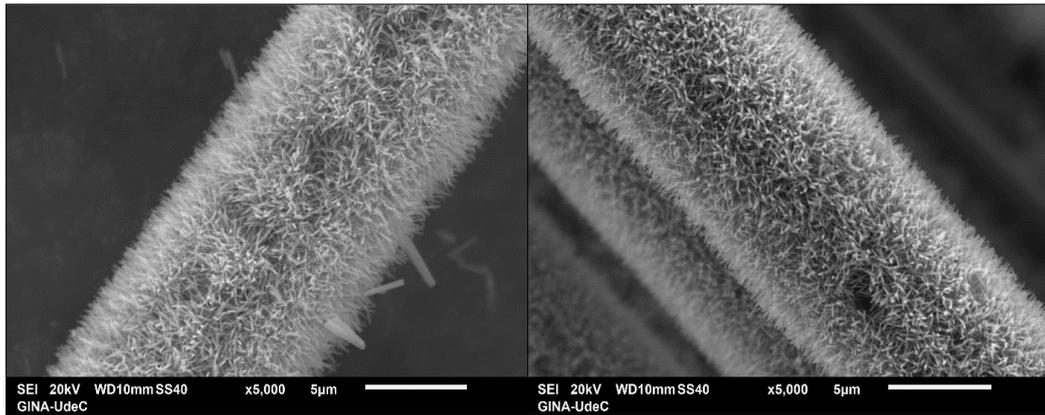
### **6.3. Crecimiento de Nanorods de ZnO alineados verticalmente en fibras de carbono recicladas.**

#### **6.3.1. Resultados de Microscopia Electrónica de Barrido SEM y Microscopia Electrónica de Trasmisión (TEM).**

El crecimiento de los nanorods de ZnO en las fibras de carbono recicladas se da principalmente por las siguientes reacciones. El agua disocia la hexamina ( $C_6H_{12}N_4$ ) en formaldehído ( $CH_2O$ ) y amoníaco ( $NH_3$ ) como se muestra en la Ec. 6. El amoníaco provoca la formación de aniones  $OH^-$  a partir del agua como se describe en la Ec. 8. Luego estos aniones  $OH^-$  reaccionan con el  $Zn^{2+}$  para formar el complejo  $Zn(OH)_4^{2-}$  (Ec. 10). El cual permite la formación de núcleos y crecimiento unidireccional del ZnO.



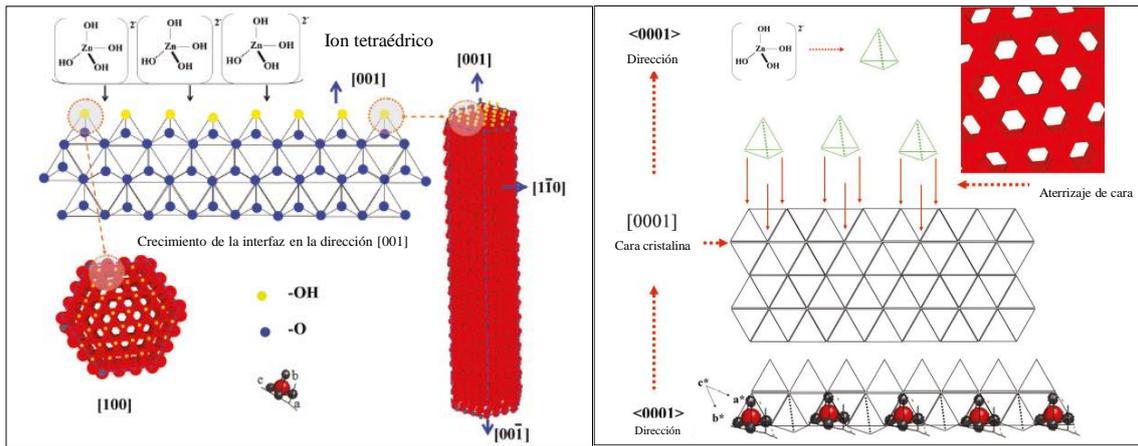
Existe un factor dominante para que el crecimiento de nanorods- ZnO se dé satisfactoriamente. Este factor es la concentración de los iones  $OH^-$  suministrados a partir de la hexamina. Por lo tanto, se prevé que puede existir una competencia de reacciones entre el crecimiento y la nucleación homogénea de ZnO. Esta nucleación homogénea consume rápidamente los precursores de ZnO y provoca la terminación temprana del crecimiento sobre la fibra de carbono, (Solís-Pomar et al., 2011). En la Figura 35, se puede observar NRDs de ZnO alineados verticalmente sobre las fibras de carbono recicladas, tanto para pirólisis como para microondas.



**Figura 35.** Imágenes SEM de NRDs de ZnO alineados verticalmente en fibras de carbono recicladas.

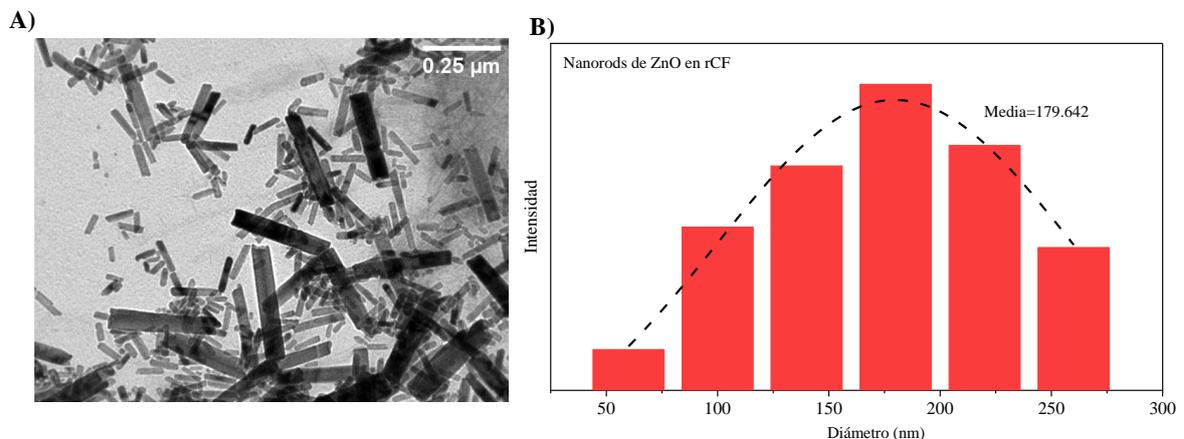
Por otro lado, al realizar la impregnación de las rCF por la técnica *dip-coating* se forman recubrimientos por semillas con orientación preferente en el eje cartesiano; esto se da debido a que los planos basales de los nanorods son polares y llegan a presentar una alta energía superficial. Al ser polares, los planos superiores atraen más especies iónicas, permitiendo un aumento en la velocidad de crecimiento en las fibras de carbono recicladas.

No obstante, la energía de la superficie [001] depende del grosor del cristal, de modo que los cristales de ZnO muy delgados prefieren una orientación en el plano [001]. Las primeras capas atómicas de ZnO deben tener una configuración de baja energía respecto a la de la red principal, esto con el fin de que exista una transformación estructural menor para que el crecimiento se dé en la dirección [001]. Finalmente, el crecimiento se ve favorecido por las cavidades que las especies reaccionantes tienen de preferencias, como se ilustra en la Figura 36, la estructura para la cara [001], está conformada por grupos OH superficiales que se encuentran en las caras superiores; estos grupos se deben a la estructura tetraédrica de la especie  $Zn(OH)_4^{2-}$  que encaja bien con la superficie poliédrica [001], permitiendo el aumento del crecimiento preferencial en esta dirección que en otras caras, (Solís-Pomar et al., 2011).



**Figura 36.** Preferencias de crecimiento de Nanorods del ZnO, (Solís-Pomar et al., 2011).

Por otro lado, en la Figura 37-A, tenemos una imagen TEM el cual nos permite calcular el tamaño aproximado de los NRDs obtenidos en las fibras de carbono recicladas, los cuales se midieron su diámetro y se le aplicó la distribución Gaussiana arrojando un promedio de 179,6 nm como se puede observar en la Figura 37-B, valor parecido a un estudio hecho por Gómez Torres et al, el cual obtuvieron un crecimiento de nanorods de ZnO por el método hidrotérmico a partir de una capa de semilla depositada sobre un sustrato ITO/PET, los resultados indicaron un diámetro medio entre 50 y 195 nm, orientados perpendicularmente al sustrato ITO/PET, (Gómez Torres et al., 2022). No obstante, Tran Thi & Lee obtuvieron nuevos materiales compuestos de fibra de carbón activado (ACF) recubiertos con óxido de zinc (ZnO) mediante la aplicación de una ruta de síntesis verde horno de microondas comercial, lograron rods de ZnO con diámetro promedio de 300 a 500 nm, (Tran Thi & Lee, 2017).

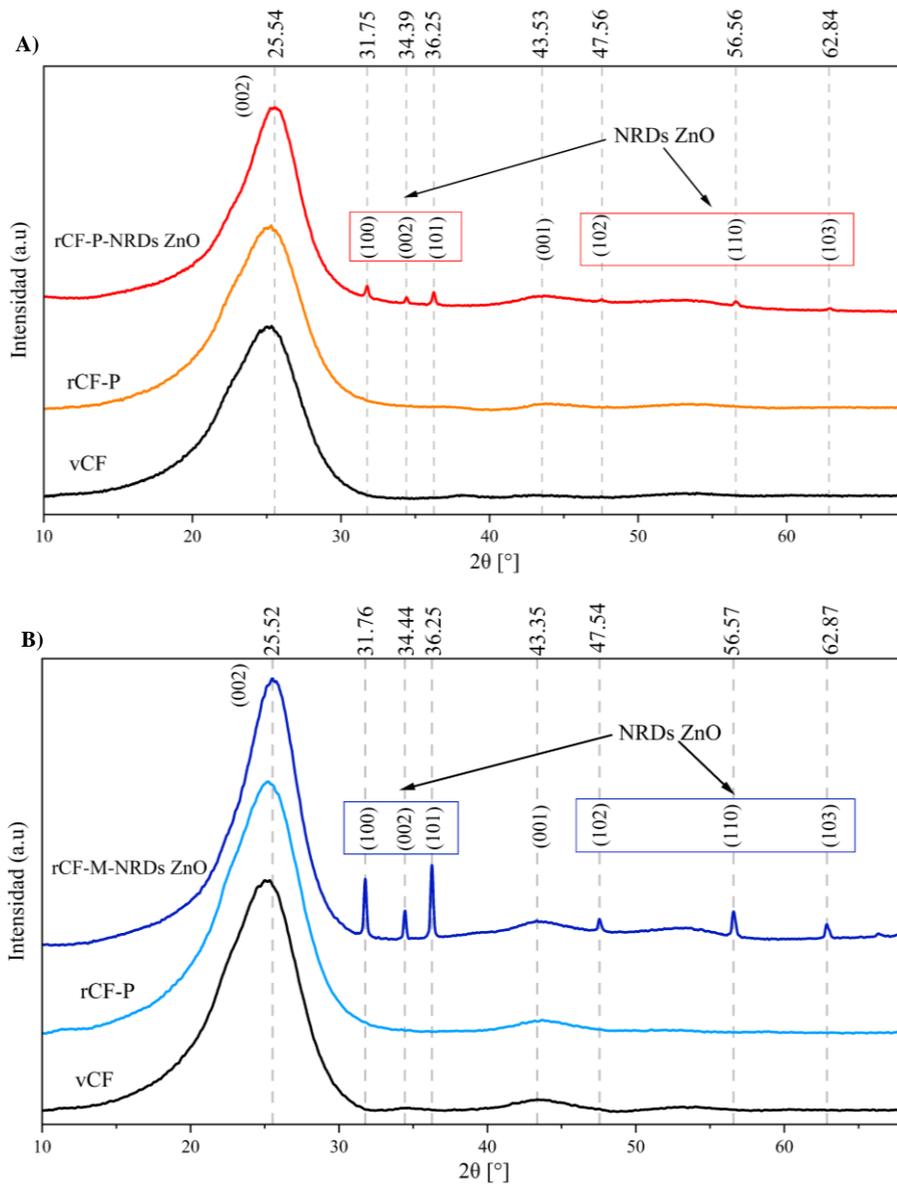


**Figura 37.** A) Imagen TEM de NRDs de ZnO crecidos en solución y B) Histograma de distribución de tamaños de NRDs de ZnO.

### 6.3.2. Resultados de Difracción de Rayos X (DRX).

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica ampliamente utilizada para evaluar la cristalinidad y la estructura de muestras sólidas. En principio la difracción de rayos X en cristales de da debido al proceso de dispersión. El haz de rayos X incidente se difracta en direcciones específicas predichas por la ley de Bragg. El patrón de difracción resultante, dado por las posiciones e intensidades de los efectos de difracción, es una propiedad física fundamental del material, que proporciona no sólo la identificación sino también la elucidación completa de su estructura, (Selva et al., 2023)

En la Figura 38-A y 38-B, encontramos los espectros de DRX correspondientes a las fibras de carbono recicladas por pirolisis y microondas con nanords de ZnO, con sus respectivas muestras de control (vCF, rCF-P y rCF-M). En ambos espectros se pueden apreciar dos picos característicos de la fibra de carbono. La primera es en la posición del plano (002), la cual representa la dirección longitudinal del grafito en  $25,54^\circ$  para la muestra rCF-P-NRDs ZnO y en  $25,52^\circ$  para la rCF-M-NRDs ZnO, estos valores son casi similar a la del grafito puro que aparece en  $26,7^\circ$ . La segunda posición es en el plano (001), esta corresponde a la sección transversal del grafito. Para la rCF-P-NRDs ZnO tiene una posición en  $43,53^\circ$  y para rCF-M-NRDs ZnO en  $43,25^\circ$ . A partir de esto, se determinó la distancia interplanar para cada posición del plano (002) y (001); a partir de la ecuación de Bragg, como se muestra en la Tabla 8, donde se puede apreciar como el crecimiento de NRDs de ZnO en las fibras de carbono recicladas, disminuyen la distancia y esto es debido a las interacciones del ZnO y al tratamiento con ácido que sufrieron las rCF.



**Figura 38.** Espectro DRX: A) vCF, rCF-P y rCF-P-NRDs ZnO, B) vCF, rCF-M y rCF-M-NRDs ZnO.

**Tabla 8.** Detalles de caracterización del carbono en rCF.

	Pirólisis					
	vCF		rCF-P		rCF-P-NRDs ZnO	
	2θ [°]	θ [°]	2θ [°]	θ [°]	2θ [°]	θ [°]
<b>Carbono</b>	25,14	12,57	25,23	12,615	25,54	12,77
	43,02	21,51	43,87	21,935	43,53	21,765
<b>d<sub>(hkl)</sub> [nm]</b>						
d <sub>(002)</sub>	0,3540		0,3528		0,3486	
d <sub>(001)</sub>	0,2101		0,2063		0,2078	

Microondas						
vCF		rCF-M		rCF-M-NRDs ZnO		
2 $\theta$ [°]	$\theta$ [°]	2 $\theta$ [°]	$\theta$ [°]	2 $\theta$ [°]	$\theta$ [°]	
<b>Carbono</b>	25,14	12,57	25,16	12,58	25,52	12,76
	43,02	21,51	43,71	21,85	43,35	21,67
<b>d<sub>(hkl)</sub> [nm]</b>						
d <sub>(002)</sub>	0,3540		0,3538		0,3489	
d <sub>(001)</sub>	0,2101		0,2070		0,2086	

Por otro lado, también encontramos picos referentes a los planos del ZnO, los principales son aquellos en la posición 31,75° (100), 34,40° (002) y 36,25° (101), cuyos planos y posiciones se pueden apreciar en las Figuras 38-A y 38-B, correspondientes a la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO, los cuales tienen similitud con lo estipulado por JCPDS-Centro Internacional de Datos de Difracción en la carta No. 36-1451. Como se aprecia, la intensidad de los picos de la rCF-M-NRDs ZnO son muchos mayores respecto a los picos de rCF-P-NRDs ZnO. Esto se debe principalmente a que después del reciclaje por pirolisis, el material carbonoso impide que NPs de ZnO se adhieran en esa zona específica, lo que directamente provoca una disminución en el crecimiento de NRDs, además mediante el proceso asistido por microondas, existen cavidades que son llenadas por las NPs de ZnO durante el proceso de impregnación, lo cual permite una mayor número de nanorods en la superficie, como lo observó Jiang et al., al recuperar fibras de carbono de CFRP mediante irradiación por microondas, (Jiang et al., 2015). Asimismo, hay que tener en cuenta, que las rCF.M tienen una mayor reactivada química que las rCF-P, como se mostraron en los apartados anteriores.

A partir de los valores de posición, podemos notar que no existe un cambio en las distancias interplanares de las dos muestras recicladas, siendo estas con valores de 0,2817, 0,2606 y 0,2477 nm, en los planos (100), (002) y (101) respectivamente; afirmando que la estructura hexagonal wurtzita está presente en las dos muestras, excepto la intensidad en cada una. Valores similares en distancia, obtuvo Rasouli, 2017, el cual se cultivó una capa radial de nanocables de óxido de zinc hexagonales sobre un sustrato de fibra de carbono utilizando un método de deposición química de crecimiento de sal metálica, sus resultados mostraron distancias de 0,2819 nm (100), 0,2604 nm (002) y 0,2479 nm (101), (Rasouli, 2017).

**Tabla 9.** Detalles de caracterización DRX sobre el ZnO en rCF.

	2 $\theta$ [°]	$\theta$ [°]	d <sub>(hkl)</sub> [nm]	rCF-P-NRDs ZnO
<b>ZnO</b>	31,75	15,875	d <sub>(100)</sub>	0,2817
	34,39	17,195	d <sub>(002)</sub>	0,2606
	36,25	18,125	d <sub>(101)</sub>	0,2477
	47,56	23,780	d <sub>(102)</sub>	0,1911
	56,56	28,280	d <sub>(110)</sub>	0,1626
	63,84	31,920	d <sub>(103)</sub>	0,1457

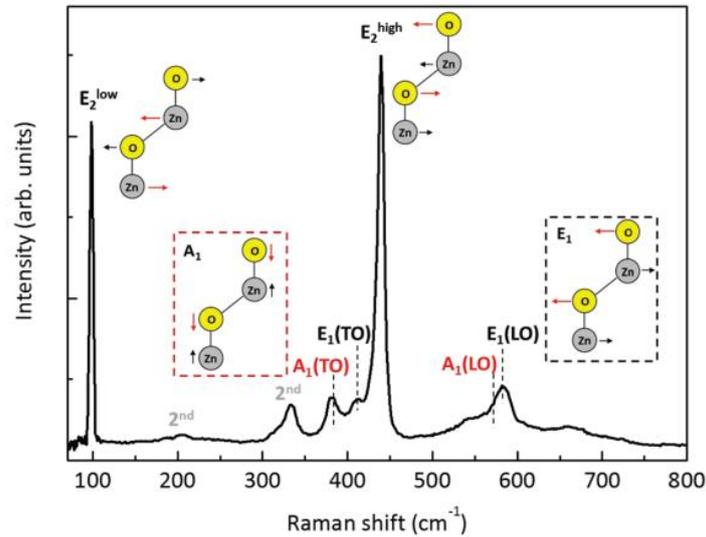
	2 $\theta$ [°]	$\theta$ [°]	d <sub>(hkl)</sub> [nm]	rCF-M-NRDs ZnO
<b>ZnO</b>	31,76	15,880	d <sub>(100)</sub>	0,2816
	34,44	17,220	d <sub>(002)</sub>	0,2603
	36,25	18,125	d <sub>(101)</sub>	0,2477
	47,54	23,770	d <sub>(102)</sub>	0,1912
	56,57	28,285	d <sub>(110)</sub>	0,1626
	63,87	31,935	d <sub>(103)</sub>	0,1457

### 6.3.3. Resultados Raman.

El ZnO cristaliza en la estructura de wurtzita, una red hexagonal caracterizada por dos subredes interpenetrantes de iones Zn<sup>2+</sup> y O<sup>2-</sup>, de manera que cada ion Zn está rodeado por un tetraedro de iones de oxígeno y viceversa. Como hay 4 átomos en la celda unitaria hexagonal, se conduce a la generación de 9 ramas ópticas de fonones y 3 ramas acústicas de fonones, siguiendo la representación  $\Gamma = 2A_1 + 2B_1 + 2E_1 + 2E_2$ , donde A y B tienen una degeneración y los modos E tienen doble degeneración. Así, un modo A<sub>1</sub> y el par E<sub>1</sub> corresponden a las ramas acústicas, mientras que el restante modo A<sub>1</sub>, la rama E<sub>1</sub> doblemente degenerada, las dos ramas doblemente degeneradas E<sub>2</sub> y la rama B<sub>1</sub> corresponden a los fonones ópticos. En el último caso el modo B<sub>1</sub> es inactivo en RAMAN.

Por lo tanto, hay 4 fonones Raman activos en el centro de la zona de Brillouin: A<sub>1</sub>, E<sub>1</sub> y 2E<sub>2</sub>. Sin embargo, los espectros RAMAN del ZnO muestran 6 picos y no 4 como los modos activos. Esto se presenta debido a que los modos A y E presentan vibraciones

longitudinales y transversales (LO y TO) de acuerdo con la dirección de vibración de los átomos de Zn y O como se muestra en la Figura 39, (Russo et al., 2014).



**Figura 39.** Modos vibracionales del ZnO, (Russo et al., 2014).

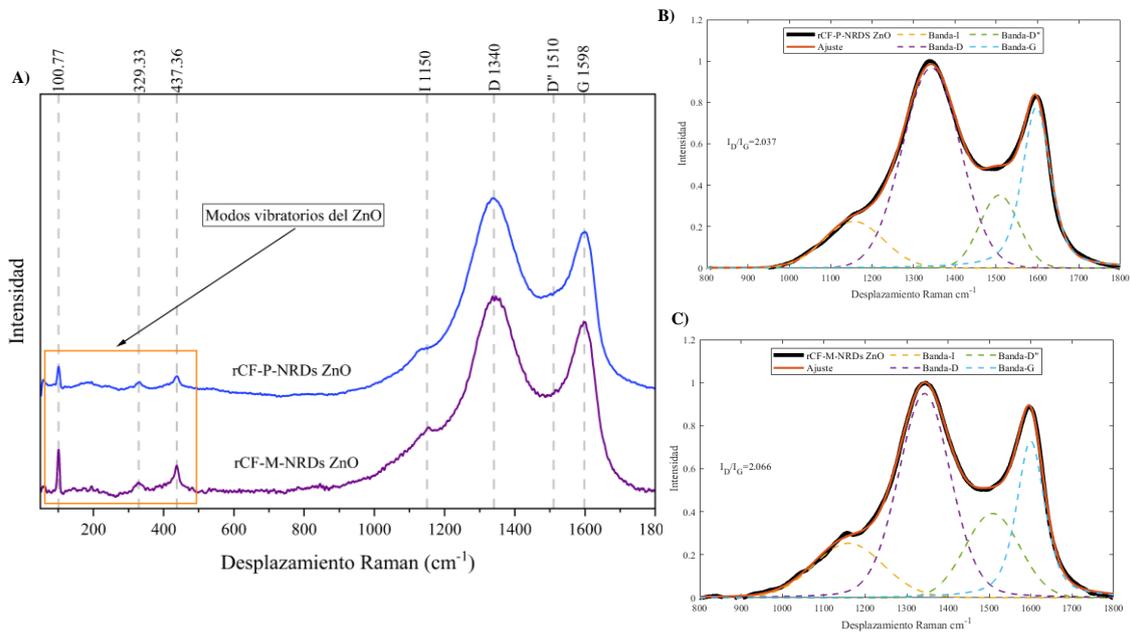
Debido a lo planteado en la parte anterior, se establecen los desplazamientos de las bandas del ZnO en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Modos vibracionales del ZnO.

Modos	Desplazamiento Raman $\text{cm}^{-1}$
E <sub>2</sub> BAJO (modo no polar)	99-101 vibraciones del Zn
E <sub>2</sub> ALTO (modo no polar)	437 vibraciones del O
A <sub>1</sub> LO (modo polar)	574
A <sub>1</sub> TO (modo polar)	380
E <sub>1</sub> LO (modo polar)	583
E <sub>1</sub> TO (modo polar)	407
Sobretono modo E <sub>2</sub> bajo	200
Sobretono modo E <sub>2</sub> alto y bajo	330

En la Figura 40-A, podemos observar 3 picos característicos de la estructura hexagonal wurtzita del ZnO. Es de esperarse dos picos más intensos asociados a los modos E<sub>2</sub> alto y E<sub>2</sub> bajo, el primero en  $100,77 \text{ cm}^{-1}$  el cual corresponden a las vibraciones del subretícula de Zn y el segundo a  $437,36 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a las vibraciones de los átomos de oxígeno. Estos dos modos son categorizados como modos no polares definidos, debido

al movimiento perpendicular de los átomos al eje cartesiano, es decir uno frente al otro; por lo que la sumatoria de los desplazamientos es cero, lo cual provoca que no haya polarización inducida. El tercer pico corresponde al sobretono de los modos  $E_2$  alto y bajo en  $329,33 \text{ cm}^{-1}$ . Estos picos también los obtuvo C. Tiwari et al., los cuales sintetizaron películas delgadas nanoestructuradas de óxido de zinc sobre sustrato de silicio tipo N utilizando precursores en polvo de óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) y cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) junto con polvo de grafito. Los resultados mostraron los mismos picos intensos en  $99$  y  $337 \text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, además informaron que el  $\text{ZnO}$  presentó una orientación en el eje cartesiano mucho mejor que el precursor de  $\text{ZnCl}_2$ , (C. Tiwari et al., 2022).



**Figura 40.** Espectro y Deconvolución Raman rCF-P-NRDs ZnO y rCF-M-NRDs ZnO.

Por otro lado, en la Figura 40-B y Figura 40-C, se muestra la deconvolución Raman de los espectros mostrados en la Figura 40-A. Algo muy particular sucede en esta medición y es que se puede observar un leve hombro en  $1150 \text{ cm}^{-1}$ , que si bien se había mencionado anteriormente correspondía a iones de impureza o a la red gráfica desordenada, esta última es descartada, esto se debe que la estructura atómica del carbono está interaccionando con otro agente, en este caso el  $\text{ZnO}$ , además se puede observar que en las relaciones de  $I_D/I_G$  hay una disminución del daño morfológico en las fibras de carbono recicladas, tanto de la muestra rCF-P-NRDs ZnO, como para la rCF-M-NRDs ZnO. Según los resultados mostrados en la Figura 32-D, la relación  $I_D/I_G$  para la rCF-P-A fue de 2,534 y al incorporar los nanorods de  $\text{ZnO}$  la relación disminuyó a 2.037; asimismo sucedió con la rCF-M-A su relación  $I_D/I_G$  fue de 2,543 y luego del crecimiento de

nanorods de ZnO, la relación descendió a 2,066, arrojando para ambos un porcentaje de recuperación en las fibras de 49,7 y 47,7% respectivamente.

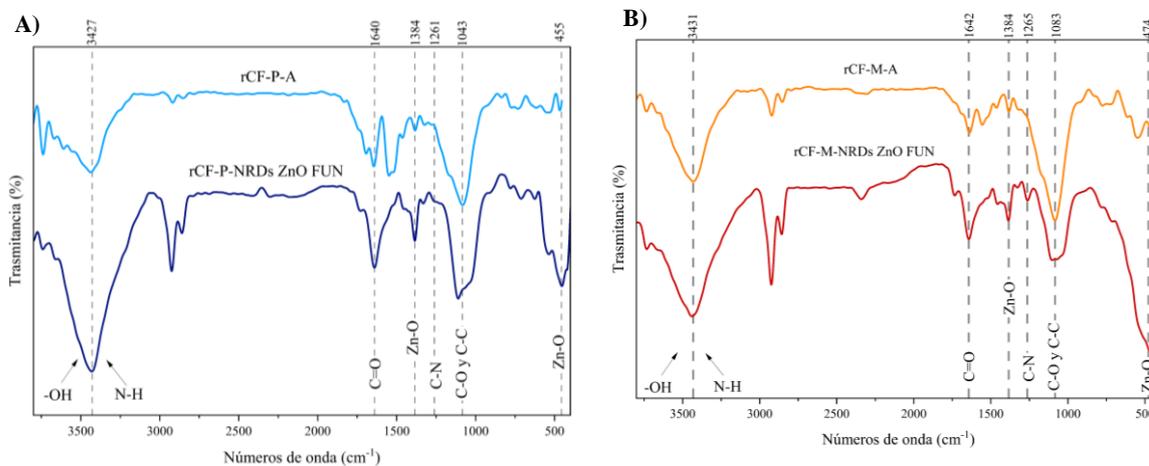
#### **6.4. Funcionalización amínica de fibras de carbono recicladas con nanorods de ZnO.**

##### **6.4.1. Resultados FT-IR.**

En este apartado se analizaron los espectros obtenidos de FT-IR luego de funcionalizar las rCF-NRDs ZnO con la molécula APTES, y de esta manera observar la presencia de la interacción del grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) y del óxido de zinc (ZnO). Estos resultados se pueden observar en la Figura 41 y en la Tabla 11. En la Figura 41-A tenemos la rCF-P-NRDs ZnO-Funcionalizadas y en la Figura 41-B se encuentra la rCF-M-NRDs ZnO-Funcionalizadas. Existen tres bandas características de la interacción del grupo amino, la primera corresponde a la tensión N-H entre  $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ , la cual es opacada por la interacción -OH de las fibras de carbono. Sin embargo, se puede apreciar un aumento en la intensidad respecto a las muestras control (rCF-P-A y rCF-M-A), lo que nos indica la presencia de la tensión N-H. La segunda es la flexión N-H en  $1640\text{ cm}^{-1}$  correspondiente de las aminas primarias, pasa igual que la banda de tensión N-H, es compartida con la interacción del doble enlace carbono-oxígeno ( $\text{C}=\text{O}$ ) y de igual forma la banda tiene una intensidad mucho mayor en las fibras de carbono funcionalizadas. Seguidamente tenemos la interacción C-N en  $1270\text{ cm}^{-1}$ , en la Figura 41-A este pico no es tan intenso respecto a la Figura 41-B, indicando que en esta última existe más presencia de nitrógeno en las fibras. Un estudio hecho por Wu et al, prepararon un refuerzo jerárquico (CF-g-SiO<sub>2</sub>) mediante el injerto directo de nanopartículas de sílice funcionalizadas con APTES (SiO<sub>2</sub>-APTES) en la superficie de CF mediante el enlace covalente por primera vez. Su metodología sugiere que las nanopartículas se funcionalicen primero antes de anclarlas a las fibras de carbono, sus resultados arrojaron un aumento en la polaridad y la rugosidad de la superficie, (Wu et al., 2017).

Por otro lado, tenemos las interacciones del ZnO. Estas se dan principalmente  $1380\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se pueden apreciar claramente en las dos muestras funcionalizadas. De igual forma esta la banda en  $450\text{-}480\text{ cm}^{-1}$ , la cual está relacionada con las frecuencias de vibraciones entre los enlaces de los átomos Zn-O, y como es de esperarse existe una mayor intensidad en las rCF-M-NRDs ZnO-Funcionalizadas. Mismas bandas obtenidas

por Rasouli el cual hizo crecer nanocables de óxido de zinc hexagonales sobre un sustrato de fibra de carbono, (Rasouli, 2017).



**Figura 41.** FT-IR de rCF-P-NRDs ZnO-Funcionalizada y rCF-M-NRDs ZnO.

**Tabla 11.** Detalles de bandas FT-IR de rCF-NRDs ZnO Funcionalizadas

Muestra	-OH y N-H cm <sup>-1</sup>	-C=O y N-H cm <sup>-1</sup>	C-N cm <sup>-1</sup>	Zn-O cm <sup>-1</sup>	Zn-O cm <sup>-1</sup>
rCF-P-A			-	-	-
rCF-P-A-NRDs ZnO-FUN	3427	1640	1261	1384	455
rCF-M-A			-	-	-
rCF-P-M-NRDs ZnO-FUN	3431	1642	1265	1384	474

### 6.4.2. Resultados Raman.

En este apartado se analiza cuanto daño sufre las fibras de carbono recicladas, luego de ser funcionalizadas. la Figura 42, se puede observar las dos muestras de control rCF-P-NRDs ZnO y rCF-M-NRDs ZnO y a cada muestra se le hizo el tratamiento de funcionalización con APTES y se graficaron tres repeticiones de cada una, las cuales fueron nombradas FUN 1, FUN 2, y FUN 3. La Figura 42-A se encuentran los espectros rCF-P-NRDs ZnO-FUN, se logra observar una disminución en la intensidad de la banda D y un aumento en la banda G, como se muestra en la Tabla 10, indicando que existe una disminución de desorden estructural en los átomos de carbono. Asimismo, podemos observar en la gráfica 42-B correspondiente a las rCF-M-NRDs ZnO- FUN, la banda D

disminuyó su intensidad respecto a la muestra control (rCF-M-A), y la banda G, la cual indica el orden de los átomos de carbono, los valores de intensidad siguieron incrementándose, indicando que la funcionalización permitió un mayor orden carbónico. De esta manera se puede afirmar que los resultados Raman arrojados en el apartado de crecimiento donde nos indicaba una mejora de la superficie de las fibras carbono, mantuvo la misma tendencia al incorporar la molécula APTES.

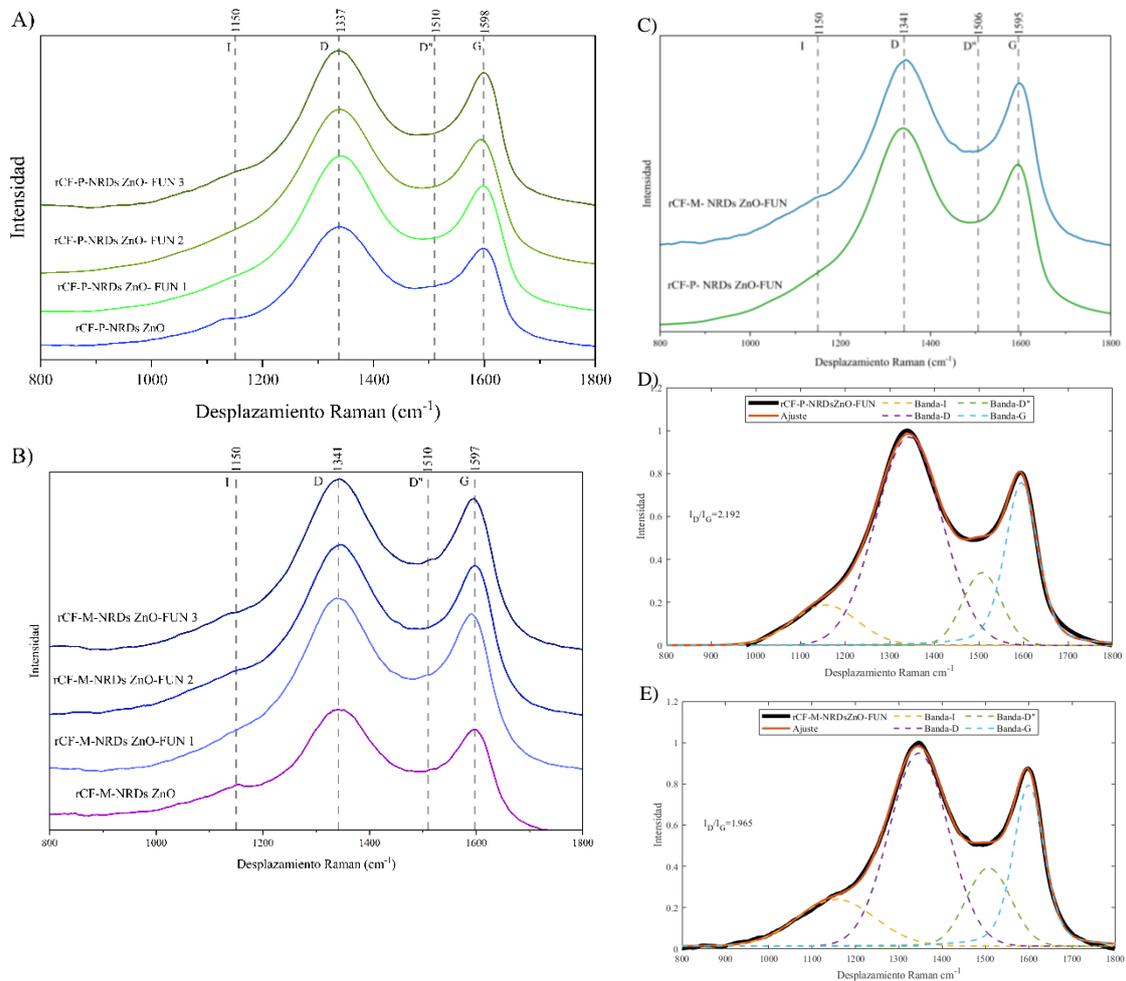
**Tabla 12.** Detalles de caracterización Raman rCF-NRDs ZnO-Funcionalizadas

Muestras	Banda D			Banda G			Relación de Intensidad de bandas
	Intensidad	Longitud [cm <sup>-1</sup> ]	Área [cm <sup>-1</sup> ]	Intensidad	Longitud [cm <sup>-1</sup> ]	Área [cm <sup>-1</sup> ]	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
rCF-P-A	0,970	1343,250	195,523	0,761	1596,910	77,163	2,534
rCF-P-NRDs ZnO-FUN 1	0,963	1343,250	170,005	0,751	1599,040	81,654	2,082
rCF-P-NRDs ZnO-FUN 2	0,969	1343,250	180,856	0,756	1595,380	82,508	2,192
rCF-P-NRDs ZnO-FUN 3	0,963	1343,250	165,780	0,817	1597,950	83,733	1,980
rCF-M-A	0,975	1345,440	204,840	0,761	1596,860	80,541	2,543
rCF-P-NRDs ZnO-FUN 1	0,936	1346,42	160,451	0,780	1599,840	81,674	1,965
rCF-P-NRDs ZnO-FUN 1	0,948	1343,250	165,123	0,772	1598,000	79,723	2,071
rCF-P-NRDs ZnO-FUN 3	0,945	1343,250	153,744	0,777	1601,060	78,652	1,955

Para obtener un análisis más detallado del cambio estructural que sufren las fibras de carbono después la funcionalización, se procede a hacer su respectiva deconvolución, permitiendo obtener valores sobre el cambio de intensidad, ubicación y ancho medio (FWHM) de las cuatro bandas características I, D, D'' y G, donde los valores de ancho medio de las bandas D y G, son usados para evaluar el grado de ordenamiento y el grado de estructuras amorfas en las distintas fibras de carbono.

En la Figura 51, tenemos las deconvoluciones de las muestras recicladas con nanorods de ZnO luego de funcionalizar con APTES. La Figuras 42-D corresponde a rCF-P-NRDs ZnO- FUN, se puede observar que el valor de I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> es de 2,192 (15,5% de daño), indicando que hubo un aumento de daño en la fibra al someterla a un nuevo tratamiento químico. En cambio, en 42-E, la cual corresponden a la y rCF-M-NRDs ZnO- FUN, la

relación  $I_D/I_G$  fue de 1,965 (10,1 % de mejora), el defecto estructural siguió disminuyendo, indicando de esta manera que la reactividad del grupo  $NH_2$ , genera una interacción con los átomos de carbono activos permitiendo un reordenamiento estructural en toda la fibra.



**Figura 42.** Espectros y Deconvolución Raman: A) rCF-P-NRDs ZnO-Funcionalizada, B) rCF-P-NRDs ZnO-Funcionalizada, C) Comparación entre rCF-P-NRDs ZnO-Funcionalizada y rCF-M-NRDs ZnO-Funcionalizada, D) Deconvolución de rCF-P-NRDs ZnO-Funcionalizada y E) rCF-M-NRDs ZnO-Funcionalizada

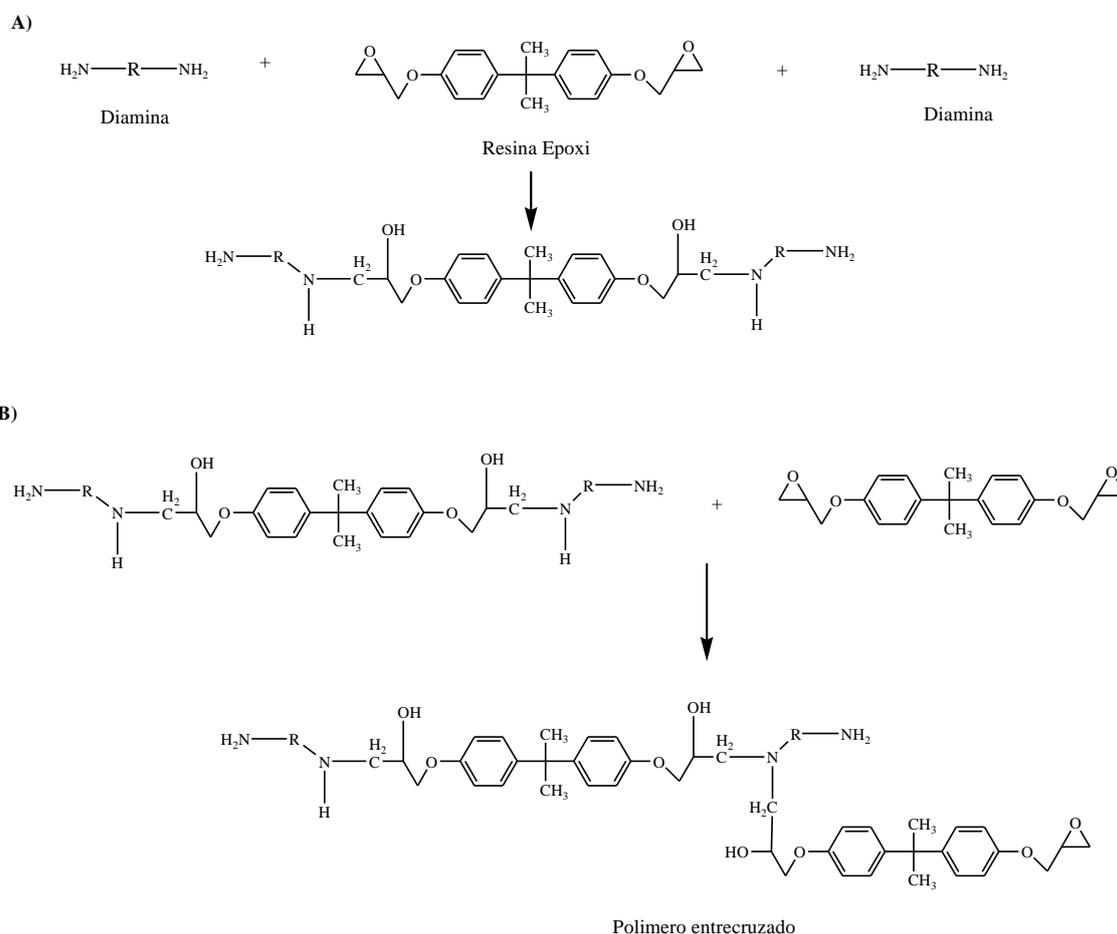
## 6.5. Fabricación del Material Compuesto.

### 6.5.1. Resultados de tracción al compuesto.

Existen varias reacciones para formar un polímero de condensación, en este caso entre la resina epoxica y el endurecedor, donde las fibras de carbono con nanorods de ZnO actúan como agente de refuerzo. Un dato muy importante, es que los grupos OH que se encuentran en la superficie superior de los nanorods de ZnO, llegan a interactuar durante el proceso de polimerización mediante fuerzas intermoleculares.

La reacción de polimerización se da en dos etapas. La primera parte de la reacción se da con la molécula epoxi dando como producto una polimerización lineal, como se ve en la Figura 43-A. La amina reacciona con el grupo epoxi provocando la extensión de la cadena, pero la cadena sigue teniendo especies reactivas en cada extremo, es decir aminas primarias que tienen dos hidrógenos activos. A medida que reaccionan más aminas y epoxis, la extensión de la cadena, causa un aumento en el peso molecular, como también convirtiéndola en la cadena de reacción dominante, (Gotro, 2014).

La segunda parte, es la apertura del anillo del grupo epoxi por el nucleófilo de amina, aunque esta reacción sucede anteriormente, el detalle radica en que ahora algunos de los epoxi o diaminas han reaccionado en cadenas lineales, y las nuevas reacciones de epoxi-amina causan entrecruzamientos en la molécula como se ve en la Figura 43-B.



**Figura 43.** Mecanismo de reacción de polimerización: A) Polimerización lineal y B) Entrecruzamiento del polímero, (Gotro, 2014).

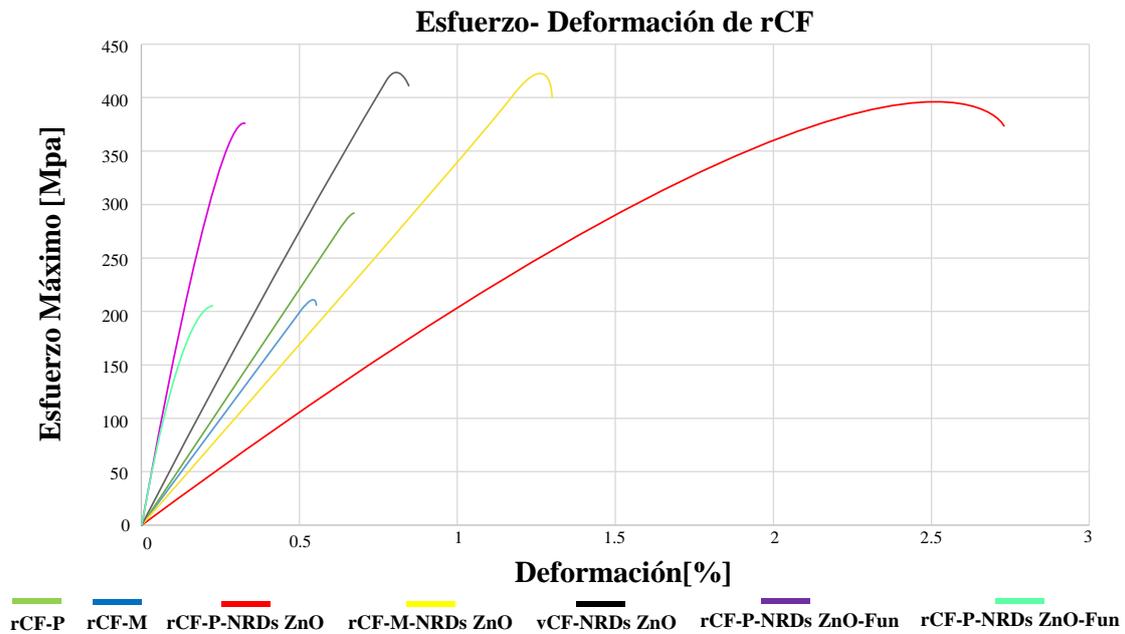
Durante es proceso de reacción el peso molecular aumenta muy rápidamente ya que cada reacción de entrecruzamiento no solo reúne más moléculas epoxi y monómeros de amina, sino que ahora entrecruza segmentos de cadena más largas y a medida que la reacción continúa, se forma una red infinita de cadenas de polímeros.

En general, el agente de curado debe tener más de tres átomos de hidrógeno activo y dos grupos amino en una molécula para que la resina curada se convierta en polímero reticulado, (L. Wu et al., 2005).

En la Figura 44, se puede observar las curvas características de las rCF por pirólisis y microondas con y sin nanorods de ZnO, como también las funcionalizadas con APTES. El análisis de estas curvas radica en el esfuerzo máximo que tiene los compuestos luego de someterlos a tracción, como también su deformación. La curva de rCF-P, presenta un mayor esfuerzo de tracción que las rCF-M, sin embargo, al incorporar los nanorods de ZnO, las rCF-M duplica su esfuerzo teniendo un porcentaje de deformación de 1,2% aproximadamente, en cambio con la rCF-P su esfuerzo no vario mucho, pero si su deformación hasta un 2,5 %. Esto se debe a como se había mencionado anteriormente, el crecimiento de nanorods de ZnO en las fibras de carbono recicladas por pirólisis, lo que causa una menor interacción intermolecular entre los nanorods y el polímero.

Sin embargo, se logra notar un descenso en estos esfuerzos máximos al funcionalizar las rCF con APTES, y mucho más en las fibras de carbono recicladas por microondas, esta tiende a tener casi el mismo valor de la rCF-M control. Así mismo, el valor de las rCF-P-NRDs ZnO-Fun respecto a la rCF-P-NRDs ZnO disminuyó un poco, pero no hay que descartar que hubo un decaimiento en las propiedades mecánicas. Esto puede deberse a que luego de someter las rCF-NRDs ZnO al tratamiento de funcionalización la molécula silano no se haya anclado covalentemente a los nanords de ZnO, y en consecuencia modificó la morfología de las rCFs, llegando a disminuir la energía superficial y desanclando gran parte de los nanorods que crecieron alineados verticalmente en las fibras. Por ende, autores sugieren que primero se funcionalicen las nanoestructuras y luego se anclen a las fibras de carbono, y de esta forma no someter a las fibras de carbono recicladas a varios tratamientos que posiblemente afecten su estructura morfológica. Por ejemplo, Reale Batista & Drzal utilizaron nanocristales de celulosa (CNC) para modificar la interfase entre la fibra de carbono (CF) y una matriz epoxi. Los CNC se funcionalizaron con 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) antes de anclarlos a la superficie de las CFs, donde el corte interlaminar aumento un 81% respecto a la muestra control, (Reale Batista

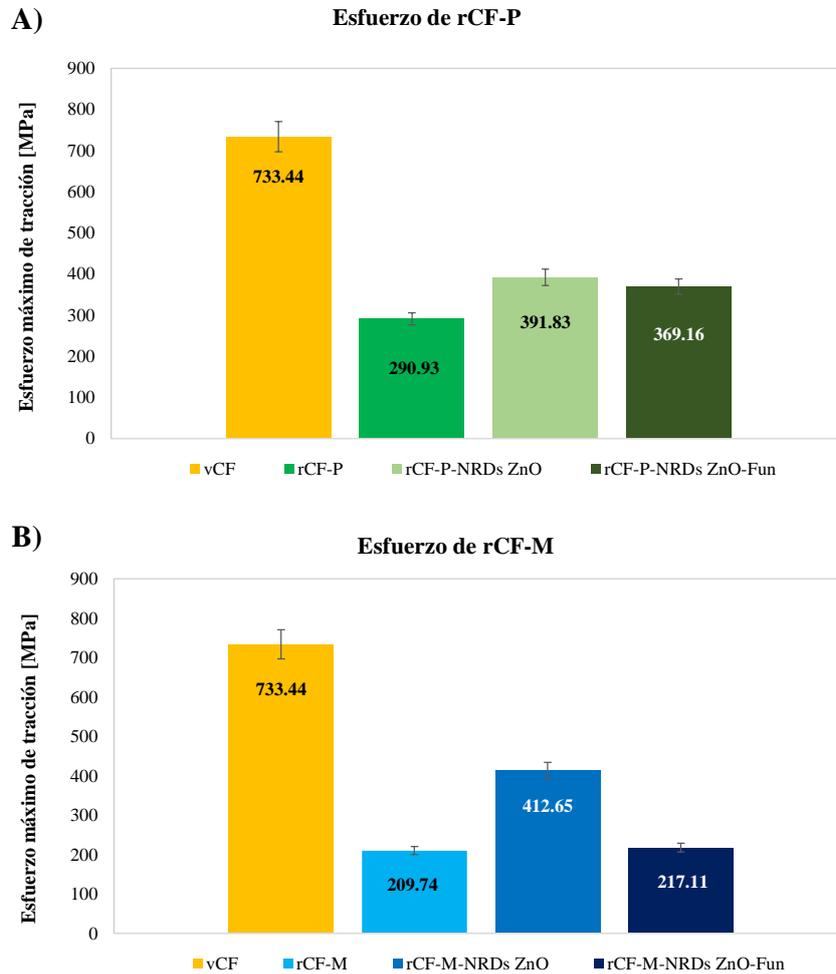
& Drzal, 2018). Por otro lado, Ding et al, funcionalizaron  $Ti_2C$  con APTES, luego adicionaron las  $Ti_2C-NH_2$  a CFs, donde los valores de ILSS de los materiales compuestos laminados con nanoestructuras  $NH_2-Ti_2C-CF$  tiene el valor ILSS más alto (44,24 MPa), mejorando en un 27,8% en comparación con el laminado CF virgen (34,63 MPa), (Ding et al., 2021)



**Figura 44.** Grafica de esfuerzo-Deformación de rCF con y sin crecimiento de Nanorods.

Así mismo en la Figura 45 se muestran los diferentes gráficos de barras comparando entre muestras para tener un análisis más preciso de la variación que tuvieron las muestras en los diferentes tratamientos. En la Figura 45-A, se observa que la muestra rCF-P-NRDs ZnO, incrementó un poco su esfuerzo máximo, mejorando la fibra en un 35,1 % respecto a la rCF-P. En cambio, como se ilustra en la Figura 45-B la rCF-M-NRDs ZnO duplicó el esfuerzo de tracción arrojado por la rCF-M, mejorando de esta manera la fibra en un 97,6%. Estos resultados tienen la misma tendencia de aumentar a los obtenidos por Fei et al., donde hicieron crecer nanorods de ZnO en un tejido de carbono virgen para luego medir su comportamiento mecánico, los resultados mostraron que la resistencia a la tracción fue de 182,4 MPa, aumentando un 27 % respecto a su muestra control, donde destacaron el papel significativo de las nanorods de ZnO en la resistencia de los compuestos, (Fei et al., 2018). En la Tabla 13 se observa, que ambas muestras con nanorods tienen cierta compatibilidad de acercarse a la muestra control (vCF) con valores de 56,2 % y 53,4 % para rCF-M-NRDs ZnO y rCF-P-NRDs ZnO respectivamente, pero

con solo las rCF-P-NRDs ZnO-Fun se mantiene en esa tendencia de mantener esa compatibilidad.



**Figura 45.** Histogramas de tracción al compuesto de A) rCF-P y rCF-P-NRDs ZnO y B) rCF-M y rCF-M-NRDs ZnO

**Tabla 13.** Valores de esfuerzo máximo de tracción.

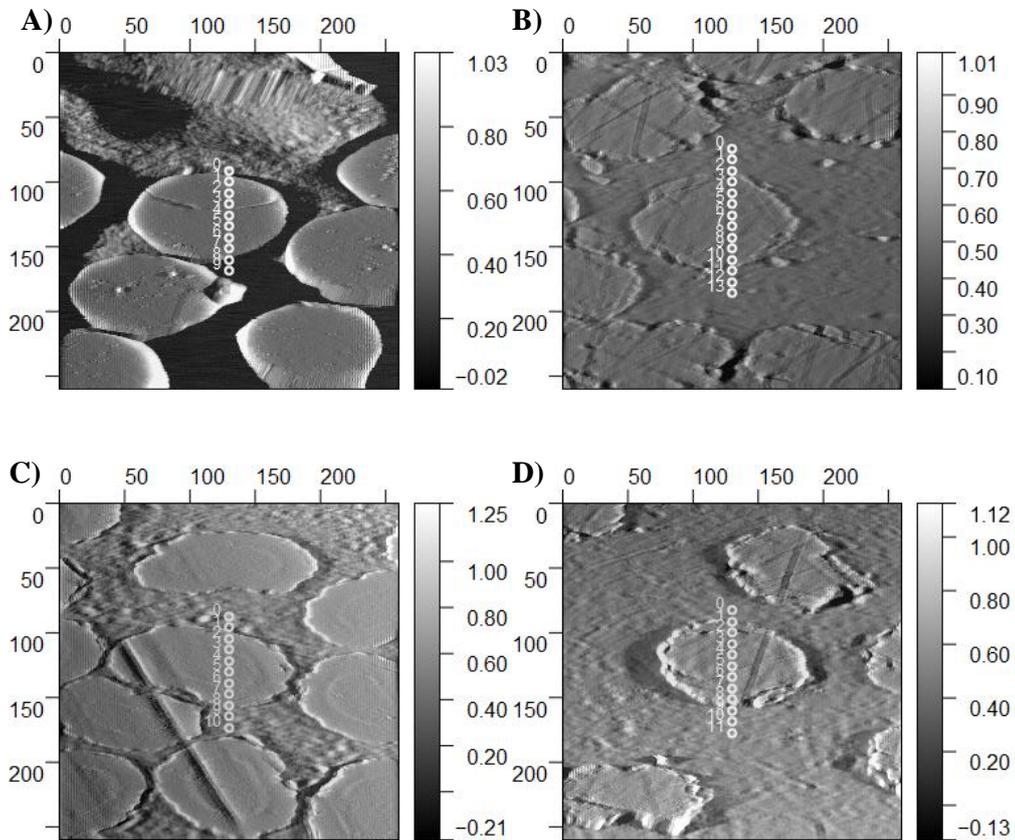
Probeta	Sut [MPa]	Comparación [%]
VCF	733,44	100,00
rCF-P	290,93	39,67
rCF-M	209,74	28,60
rCF-P-NRDs ZnO	391,83	53,42
rCF-M-NRDs ZnO	412,65	56,26
rCF-P-NRDs ZnO-Fun	369,16	50,33
rCF-M-NRDs ZnO-Fun	217,11	29,60

### 6.5.2. Resultados de Nanoindentación.

El ensayo de nanoindentación permite caracterizar diversas propiedades mecánicas, entre ellas la Dureza ( $H$ ) y el Módulo Elástico ( $E$ ). Esto con el fin de saber el comportamiento que tienen las fibras al conformar el material. En algunos estudios, estudiaron a profundidad las propiedades mecánicas de la región interfásica del material compuesto reforzado con fibras, mientras que en otros se investigaron las propiedades y el modo de fractura del material compuesto mediante el conocimiento de las propiedades de la interfase. Sin embargo, los métodos macroscópicos tradicionales, como el estiramiento y la flexión, no pueden extraer valores precisos de las propiedades mecánicas locales de la interfase en un área tan pequeña. Gracias a su resolución nanométrica en la medición de la fuerza y el desplazamiento, la tecnología de nanoindentación presenta claras ventajas a la hora de comprobar las propiedades mecánicas de esta zona, (Zhu et al., 2021). En la Figura 46, se puede observar las diferentes imágenes AFM obtenidas del nanoindentador. Cada imagen presenta varias numeraciones y puntos específicos donde se trabajó las indentaciones. La Tabla 14 nos muestra cinco zonas específicas de la fibra de carbono, donde el módulo elástico y la dureza mantienen una tendencia similar en sus valores. Se logra observar que la rCF-P-NRDs ZnO presenta un Módulo Elástico y una dureza en promedio de 46,6782 y 5,1709 GPa respectivamente, en comparación con la rCF-P-NRDs ZnO-Fun, donde  $H$  y  $E$ , disminuyeron luego del acoplamiento con la molécula APTES, misma tendencia mostrada en los resultados de tracción al compuesto. Por otro lado, el promedio del Módulo Elástico y la dureza de la rCF-M-NRDs ZnO fue de 34,0376 y 3,8380 GPa respectivamente, luego de la funcionalización estas propiedades mecánicas disminuyeron; producto del daño generado por el tratamiento amínico. Cabe resaltar que hay puntos de indentación que no tocan a la fibra sino a la matriz, en estos puntos el módulo disminuye bruscamente debido al aumento de la fracción de deformación volumétrica de la matriz, como lo indicó Zhu et al., 2021, donde usaron la técnica de nanoindentación en combinación con el método de medición continua de la rigidez (CSM) para estudiar las propiedades mecánicas locales in situ de la interfase tras la formación del material compuesto de polímero reforzado con fibra de carbono (CFRP), (Zhu et al., 2021).

**Tabla 14.** Detalles de Módulo Elástico y Dureza de rCF-NRDs ZnO y Funcionalizada.

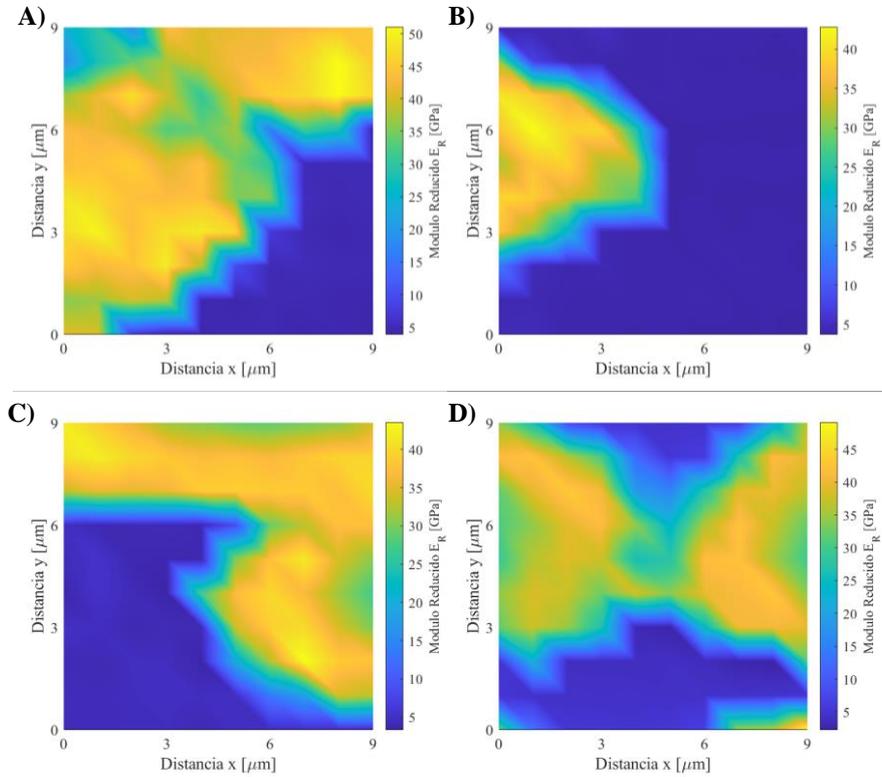
Zonas	rCF-P-NRDs ZnO		rCF-P-NRDs ZnO-Fun		rCF-M-NRDs ZnO		rCF-M-NRDs ZnO-Fun	
	Módulo Elástico (E) [Gpa]	Dureza (H) [Gpa]	Módulo Elástico (E) [Gpa]	Dureza (H) [Gpa]	Módulo Elástico (E) [Gpa]	Dureza (H) [Gpa]	Módulo Elástico (E) [Gpa]	Dureza (H) [Gpa]
<b>Z-1</b>	46,0767	4,9416	31,3074	3,4266	33,6679	3,8066	28,6661	2,8576
<b>Z-2</b>	48,6770	5,6378	30,7368	3,4019	34,1407	3,8650	33,1754	3,6092
<b>Z-3</b>	46,4212	5,1354	32,4185	3,4728	32,9194	3,7771	30,7305	3,5121
<b>Z-4</b>	44,5315	4,7985	29,6730	3,1242	34,7459	3,5723	29,3770	3,1458
<b>Z-5</b>	47,6848	5,3411	31,5114	3,5512	34,7140	4,1689	28,7174	2,9672
<b>Promedio</b>	46,6782	5,1709	31,1294	3,3953	34,0376	3,8380	30,1333	3,2184



**Figura 46.** Imágenes AFM de Indentaciones de rCF: A) rCF-P-NRDs ZnO, B) rCF-P-NRDs ZnO-Fun, C) rCF-M-NRDs ZnO y D) B) rCF-M-NRDs ZnO-Fun.

Por otro lado, en la Figura 47 se encuentra los Mapping de contorno de las fibras de carbono de recicladas del módulo medido, donde se utilizan diferentes colores para resaltar la diferencia de módulo en el plano x-y. El valor del módulo en la figura oscila entre 5 y 50 GPa. El valor del módulo de la resina oscila entre 6 y 15 GPa (color azul), el valor del módulo de la fibra oscila entre 30 y 50 GPa (color naranja/amarillo), la zona

entre la matriz y la fibra es la zona de interfase, cuyo valor del módulo en esta zona oscila entre 15 y 25 GPa. Como se puede observar, existe una clara transición del color de la fibra al de la matriz, lo que indica la misma tendencia de variación el módulo correspondiente de cada muestra.



**Figura 47.** Mapping de rendimiento mecánico de las rCFs: A) rCF-P-NRDs ZnO, B) rCF-P-NRDs ZnO-Fun, C) rCF-M-NRDs ZnO y D) B) rCF-M-NRDs ZnO-Fun.

## 7. CONCLUSIONES

En este estudio se buscó modificar la superficie de las fibras de carbono recicladas para medir su comportamiento micro y macromecánico, mediante una oxidación ácida, un crecimiento vertical de nanorods de ZnO y por último una funcionalización amínica. A partir de las caracterizaciones químicas, estructurales, morfológicas y mecánicas se concluye lo siguiente:

Mediante el tratamiento oxidativo con ácido nítrico, se logró presenciar grupos funcionales -OH ( $3437\text{ cm}^{-1}$ ) y -C-O & C-C ( $1086\text{ cm}^{-1}$ ), en las rCF-M-A y rCF-P-A, siendo la fibra de carbono reciclada por microondas la que mayor tratamiento oxidativo presentó. Sin embargo, este tratamiento incrementó su mayor daño superficial según los valores arrojados por la relación  $I_D/I_G$ , donde las rCF-M-A aumentó su porcentaje de daño hasta un 43,3 %.

Con el método de precipitación se logró obtener nanopartículas de ZnO con un tamaño promedio de 34,06 nm y mediante la reacción por vía húmeda, se obtuvieron nanorods de ZnO alineados verticalmente sobre rCFs con un diámetro de 179,6 nm.

En las rCFs se demostró la presencia del grupo amino a partir del alquilsilano APTES (3-aminopropiltrietoxisilano). Sin embargo, la rCF-P presentó mayores intensidades de las bandas respecto a la rCF-M, indicando que existe un aumento de interacciones N-H y C-N en esta fibra.

Al incorporar los nanorods de ZnO alineados verticalmente, se obtuvo una mejora en el esfuerzo máximo de tracción al compuesto, indicando que los nanorods de ZnO aportan en gran medida en la recuperación de las propiedades mecánicas de las fibras.

Las propiedades mecánicas disminuyeron en presencia del APTES, demostrando que no hubo un buen acoplamiento covalente entre el grupo amino y la resina epoxi. Confirmado por los resultados de nanoindentación, los cuales indicaron que la funcionalización afectó las propiedades mecánicas de las rCF-NRDs ZnO.

Se sugiere variar las concentraciones de APTES y seguir midiendo para obtener la concentración adecuada.

## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Aoki, R., Yamaguchi, A., Hashimoto, T., Urushisaki, M., Sakaguchi, T., Kawabe, K., Kondo, K., & Iyo, H. (2019). Preparation of carbon fibers coated with epoxy sizing agents containing degradable acetal linkages and synthesis of carbon fiber-reinforced plastics (CFRPs) for chemical recycling. *Polymer Journal*, *51*(9), 909–920. <https://doi.org/10.1038/s41428-019-0202-7>
2. Arundhathi, K. (2019). *Synthesis of ZnO Nanoparticles by Simple Precipitation Method*. [https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract\\_id=3881017](https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=3881017)
3. Bîrcă, A., Gherasim, O., Grumezescu, V., & Grumezescu, A. M. (2019). Introduction in thermoplastic and thermosetting polymers. *Materials for Biomedical Engineering*, 1–28. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816874-5.00001-3>
4. Borjan, D., Knez, E., & Knez, M. (2021). Recycling of Carbon Fiber-Reinforced Composites—Difficulties and Future Perspectives. *Materials*, *14*(15), 4191. <https://doi.org/10.3390/ma14154191>
5. Butenegro, J. A., Bahrami, M., Abenojar, J., & Martínez, M. N. (2021). Recent Progress in Carbon Fiber Reinforced Polymers Recycling: A Review of Recycling Methods and Reuse of Carbon Fibers. *Materials*, *14*(21), 6401. <https://doi.org/10.3390/ma14216401>
6. Calas, M. M. D. (2022, January 24). *Análisis experimental del fresado de materiales compuestos reforzados con fibra de basalto*. <https://riunet.upv.es/handle/10251/177645>
7. Campbell, F. C. C. (2004). *Manufacturing Processes for Advanced Composites* (1st ed.). Elsevier Science.
8. Cao, W. W., Zhu, B., Jing, M., & Wang, C. G. (2008). Raman spectra of PAN-based carbon fibers during surface treatment. *Guang pu xue yu Guang pu fen xi= Guang pu*, *28*(12), 2885-2889.
9. Cha, J., Jin, S., Shim, J. H., Park, C. S., Ryu, H. J., & Hong, S. H. (2016). Functionalization of carbon nanotubes for fabrication of CNT/epoxy nanocomposites. *Materials & Design*, *95*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.077>
10. Cha, J., Jun, G. H., Park, J. K., Kim, J. C., Ryu, H. J., & Hong, S. H. (2017). Improvement of modulus, strength and fracture toughness of CNT/Epoxy nanocomposites through the functionalization of carbon nanotubes. *Composites Part B: Engineering*, *129*, 169–179. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.07.070>

11. Chen, C. H., Chiang, C. L., Wang, J. X., & Shen, M. Y. (2022). A circular economy study on the characterization and thermal properties of thermoplastic composite created using regenerated carbon fiber recycled from waste thermoset CFRP bicycle part as reinforcement. *Composites Science and Technology*, 230, 109761. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109761>
12. Colucci, G., Ostrovskaya, O., Frache, A., Martorana, B., & Badini, C. (2015). The effect of mechanical recycling on the microstructure and properties of PA66 composites reinforced with carbon fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(29), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.42275>
13. Das, S., Warren, J., West, D., & Schexnayder, S. M. (2016, May 1). *Global Carbon Fiber Composites Supply Chain Competitiveness Analysis*. <https://www.osti.gov/biblio/1333049/>
14. Ding, R., Sun, Y., Lee, J., Nam, J. D. & Suhr, J. (2021). Enhancing interfacial properties of carbon fiber reinforced epoxy composites by grafting MXene sheets (Ti<sub>2</sub>C). *Composites Part B: Engineering*, 207, 108580. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108580>
15. Dumanlı, A. G. & Windle, A. H. (2012). Carbon fibres from cellulosic precursors: a review. *Journal of Materials Science*, 47(10), 4236-4250. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6081-8>
16. Fei, J., Luo, D., Huang, J., Zhang, C., Duan, X. & Zhang, L. (2018). Growth of aligned ZnO nanorods on carbon fabric and its composite for superior mechanical and tribological performance. *Surface and Coatings Technology*, 344, 433-440. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.056>
17. Fernández, A., Lopes, C. S., González, C. & López, F. A. (2018). Characterization of Carbon Fibers Recovered by Pyrolysis of Cured Prepregs and Their Reuse in New Composites. *Recent Developments in the Field of Carbon Fibers*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.74281>
18. Frank, E., Hermanutz, F., & Buchmeiser, M. R. (2012). Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties. *Macromolecular Materials and Engineering*, 297(6), 493–501. <https://doi.org/10.1002/mame.201100406>
19. Galdámez-Martínez, A., Santana, G., Güell, F., Martínez-Alanis, P. R., & Dutt, A. (2020). Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review. *Nanomaterials*, 10(5), 857. <https://doi.org/10.3390/nano10050857>

20. Garaycochea, A. C. A. (2017, August 30). *Estudio de la influencia en la resistencia y ductilidad de las fibras de carbono utilizadas como reforzamiento de vigas de concreto armado*. <https://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/handle/20.500.12404/9254>
21. Gómez Torres, F. D. C., Luis Cervantes López, J., López Rodríguez, A. S., Sifuentes Gallardo, P., Ramírez Morales, E., Pérez Hernández, G., Díaz Guillen, J. C., & Díaz Flores, L. L. (2022). Sol-gel/hydrothermal synthesis of well-aligned ZnO nanorods. *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio*. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2022.05.004>
22. González, M. P. C. (2016, November 17). *Lumieres - Repositorio institucional Universidad de América: Evaluación para la obtención de resina epoxica a partir de aceite de ricino a nivel laboratorio*. <https://repository.uamerica.edu.co/handle/20.500.11839/616>
23. Gotro, J. (2014, 9 marzo). *Thermoset Cure Chemistry Part 3: Epoxy Curing Agents*. Polymer Innovation Blog. <https://polymerinnovationblog.com/thermoset-cure-chemistry-part-3-epoxy-curing-agents/>
24. Jiang, L., Ulven, C. A., Gutschmidt, D., Anderson, M., Balo, S., Lee, M. & Vigness, J. (2015). Recycling carbon fiber composites using microwave irradiation: Reinforcement study of the recycled fiber in new composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(41), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.42658>
25. Jongvivatsakul, P., Thongchom, C., Mathuros, A., Prasertsri, T., Adamu, M., Orasutthikul, S., Lenwari, A., & Charainpanitkul, T. (2022). Enhancing bonding behavior between carbon fiber-reinforced polymer plates and concrete using carbon nanotube reinforced epoxy composites. *Case Studies in Construction Materials*, 17, e01407. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01407>
26. Kara, M., Erdag Nomer, A., Kepir, Y., Gunoz, A., & Avci, A. (2022). Low-energy repeated impact response of nanoparticle reinforced carbon fiber epoxy composite pipes. *Composite Structures*, 299, 116100. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.116100>
27. Karuppanan Gopalraj, S., & Kärki, T. (2020). A review on the recycling of waste carbon fibre/glass fibre-reinforced composites: fibre recovery, properties and life-cycle analysis. *SN Applied Sciences*, 2(3). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2195-4>
28. Konstantopoulos, G., Soulis, S., Dragatogiannis, D., & Charitidis, C. (2020). Introduction of a Methodology to Enhance the Stabilization Process of PAN Fibers

- by Modeling and Advanced Characterization. *Materials*, 13(12), 2749.  
<https://doi.org/10.3390/ma13122749>
29. Lavin, J. (2002). FRACTURE OF CARBON FIBERS. *Fiber Fracture*, 157-179.  
<https://doi.org/10.1016/b978-008044104-7/50009-5>
30. Lee, J. E., Choi, J., Lee, D. J., Lee, S., & Chae, H. G. (2022). Radial microstructure development of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fibers. *Carbon*, 191, 515–524.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.02.023>
31. Lin, G. M., Xie, G. Y., Sui, G. X., & Yang, R. (2012). Hybrid effect of nanoparticles with carbon fibers on the mechanical and wear properties of polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, 43(1), 44–49.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.04.029>
32. Liu, X., Cui, X., Zhang, C., Zhang, X., & Wu, G. (2018). Effects of different silanization followed via the sol-gel growing of silica nanoparticles onto carbon fiber on interfacial strength of silicone resin composites. *Chemical Physics Letters*, 707, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.07.034>
33. Mahmood, N. B., Saeed, F. R., Gbashi, K. R. & Mahmood, U. S. (2022). Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles via oxalate co-precipitation method. *Materials Letters: X*, 13, 100126. <https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2022.100126>
34. Martínez-Ayala, L., Molina-Ruiz, H. D., & García-Salgado, G. (2021). Síntesis de nanohojuelas de ZnO mediante la técnica rocío químico por ultrasonificación. *TEPEXI Boletín Científico De La Escuela Superior Tepeji Del Río*, 8(15), 6–9.  
<https://doi.org/10.29057/estr.v8i15.6558>
35. Melanitis, N., Tetlow, P. L. & Galiotis, C. (1996). Characterization of PAN-based carbon fibres with laser Raman spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 31(4), 851-860. <https://doi.org/10.1007/bf00352882>
36. Meng, F., Cui, Y., Pickering, S., & McKechnie, J. (2020). From aviation to aviation: Environmental and financial viability of closed-loop recycling of carbon fibre composite. *Composites Part B: Engineering*, 200, 108362.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108362>
37. Meng, F., McKechnie, J., Turner, T., Wong, K. H., & Pickering, S. J. (2017). Environmental Aspects of Use of Recycled Carbon Fiber Composites in Automotive Applications. *Environmental Science & Technology*, 51(21), 12727–12736.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04069>

38. Montazeri, A., Javadpour, J., Khavandi, A., Tcharkhtchi, A., & Mohajeri, A. (2010). Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites. *Materials & Design*, *31*(9), 4202–4208. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.04.018>
39. Mutis, M. A. G. (2020, October 21). *Repositorio Institucional de la Universidad de Guanajuato: Desarrollo de un Horno de Bajo Costo para el Curado de Piezas Fabricadas de Material Compuesto*. <http://repositorio.ugto.mx/handle/20.500.12059/3149>
40. Nahil, M. A., & Williams, P. T. (2011). Recycling of carbon fibre reinforced polymeric waste for the production of activated carbon fibres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *91*(1), 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.005>
41. Naqvi, S., Prabhakara, H. M., Bramer, E., Dierkes, W., Akkerman, R., & Brem, G. (2018). A critical review on recycling of end-of-life carbon fibre/glass fibre reinforced composites waste using pyrolysis towards a circular economy. *Resources, Conservation and Recycling*, *136*, 118–129. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.013>
42. Newcomb, B. A. (2016). Processing, structure, and properties of carbon fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *91*, 262–282. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.018>
43. Newman, B., Creighton, C., Henderson, L. C., & Stojcevski, F. (2022). A review of milled carbon fibres in composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *163*, 107249. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107249>
44. Ning, N., Wang, M., Zhou, G., Qiu, Y., & Wei, Y. (2022). Effect of polymer nanoparticle morphology on fracture toughness enhancement of carbon fiber reinforced epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*, *234*, 109749. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109749>
45. Obunai, K., Fukuta, T., & Ozaki, K. (2015). Carbon fiber extraction from waste CFRP by microwave irradiation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *78*, 160–165. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.012>
46. Oliveux, G., Dandy, L. O., & Leeke, G. A. (2015). Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties. *Progress in Materials Science*, *72*, 61–99. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.004>
47. Pillain, B., Loubet, P., Pestalozzi, F., Woidasky, J., Erriguible, A., Aymonier, C., & Sonnemann, G. (2019). Positioning supercritical solvolysis among innovative recycling and current waste management scenarios for carbon fiber reinforced plastics

- thanks to comparative life cycle assessment. *The Journal of Supercritical Fluids*, 154, 104607. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104607>
48. Piñero-Hernanz, R., Dodds, C., Hyde, J., García-Serna, J., Poliakoff, M., Lester, E., Cocero, M. J., Kingman, S., Pickering, S., & Wong, K. H. (2008). Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(3), 454–461. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.01.001>
49. Qin, J., Wang, C., Lu, R., Su, S., Yao, Z., Zheng, L., Gao, Q., Wang, Y., Wang, Q. & Wei, H. (2020). Uniform growth of carbon nanotubes on carbon fiber cloth after surface oxidation treatment to enhance interfacial strength of composites. *Composites Science and Technology*, 195, 108198. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108198>
50. Qin, Y., Summerscales, J., Graham-Jones, J., Meng, M., & Pemberton, R. (2020). Monomer Selection for In Situ Polymerization Infusion Manufacture of Natural-Fiber Reinforced Thermoplastic-Matrix Marine Composites. *Polymers*, 12(12), 2928. <https://doi.org/10.3390/polym12122928>
51. Raha, S., & Ahmaruzzaman, M. (2022). ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives. *Nanoscale Advances*, 4(8), 1868–1925. <https://doi.org/10.1039/d1na00880c>
52. Rasouli, S. (2017). Radial growth of zinc oxide nanowire for piezoelectric nanogenerator application. *Applied Physics A*, 123(4). <https://doi.org/10.1007/s00339-017-0856-y>
53. Reale Batista, M. D. & Drzal, L. T. (2018). Carbon fiber/epoxy matrix composite interphases modified with cellulose nanocrystals. *Composites Science and Technology*, 164, 274–281. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.05.010>
54. Roux, M., Eguémann, N., Dransfeld, C., Thiébaud, F., & Perreux, D. (2016). Thermoplastic carbon fibre-reinforced polymer recycling with electrodynamical fragmentation. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 30(3), 381–403. <https://doi.org/10.1177/0892705715599431>
55. Rudyak, V., Efimova, E., Guseva, D., & Chertovich, A. (2018). Thermoset Polymer Matrix Structure and Properties: Coarse-Grained Simulations. *Polymers*, 11(1), 36. <https://doi.org/10.3390/polym11010036>
56. Saba, N., Jawaid, M., & Sultan, M. (2019). An overview of mechanical and physical testing of composite materials. *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites*,

- Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, 1–12.  
<https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102292-4.00001-1>
57. Selva, T. M. G., Selva, J. S. G. & Prata, R. B. (2023). Sensing Materials: Diamond-Based Materials. *Encyclopedia of Sensors and Biosensors*, 45-72.  
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-822548-6.00081-9>
58. Shubham, Jena, A., Balaboina, A. R., Prusty, R. K., & Ray, B. C. (2022). Influence of alumina nanoparticles addition on the tribological behaviour of the random discontinuous carbon fibers reinforced epoxy composites. *Materialia*, 26, 101589.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101589>
59. Solís-Pomar, F., Martínez, E., Meléndrez, M. F., & Pérez-Tijerina, E. (2011). Growth of vertically aligned ZnO nanorods using textured ZnO films. *Nanoscale Research Letters*, 6(1). <https://doi.org/10.1186/1556-276x-6-524>
60. Souto, F., Calado, V., & Pereira Junior, N. (2015). Fibras de carbono a partir de lignina: uma revisão da literatura. *Matéria (Rio De Janeiro)*, 20(1), 100–114.  
<https://doi.org/10.1590/s1517-707620150001.0012>
61. *Tamaño del mercado de fibra de carbono, informe (2022 - 27) | Análisis de la Industria*. (n.d.). <https://www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/carbon-fiber-market>
62. Theurer, M. M. (2016). *Las fibras de carbono como una alternativa para reforzamiento de estructuras*. Redalyc.org.  
<https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=46750927006>
63. Tiwari, S., & Bijwe, J. (2014). Surface Treatment of Carbon Fibers - A Review. *Procedia Technology*, 14, 505–512. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2014.08.064>
64. Tiwari, S., Bijwe, J., & Panier, S. (2011). Tribological studies on polyetherimide composites based on carbon fabric with optimized oxidation treatment. *Wear*, 271(9–10), 2252–2260. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.11.052>
65. Tran Thi, V. H., & Lee, B. K. (2017). Great improvement on tetracycline removal using ZnO rod-activated carbon fiber composite prepared with a facile microwave method. *Journal of Hazardous Materials*, 324, 329–339.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.066>
66. Uthaman, A. (n.d.). *Durability of an Epoxy Resin and Its Carbon Fiber- Reinforced Polymer Composite upon Immersion in Water, Acidic, and Alkaline Solutions*. MDPI.  
<https://www.mdpi.com/2073-4360/12/3/614>

67. van de Werken, N., Reese, M. S., Taha, M. R., & Tehrani, M. (2019). Investigating the effects of fiber surface treatment and alignment on mechanical properties of recycled carbon fiber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *119*, 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.01.012>
68. Wernik, J., & Meguid, S. (2014). On the mechanical characterization of carbon nanotube reinforced epoxy adhesives. *Materials & Design*, *59*, 19–32. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.02.034>
69. Woodhead, A. L., de Souza, M. L. & Church, J. S. (2017). An investigation into the surface heterogeneity of nitric acid oxidized carbon fiber. *Applied Surface Science*, *401*, 79-88. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.218>
70. Wu, G., Ma, L., Jiang, H., Liu, L. & Huang, Y. (2017). Improving the interfacial strength of silicone resin composites by chemically grafting silica nanoparticles on carbon fiber. *Composites Science and Technology*, *153*, 160-167. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.10.02>
71. Wu, X., Han, X., Ma, X., Zhang, W., Deng, Y., Zhong, C., & Hu, W. (2017). Morphology-Controllable Synthesis of Zn–Co-Mixed Sulfide Nanostructures on Carbon Fiber Paper Toward Efficient Rechargeable Zinc–Air Batteries and Water Electrolysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *9*(14), 12574–12583. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16602>
72. Yang, Y., Boom, R., Irion, B., van Heerden, D. J., Kuiper, P., & de Wit, H. (2012). Recycling of composite materials. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, *51*, 53–68. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.09.007>
73. Yanhong, L., Dejun, W., Qidong, Z., Min, Y. & Qinglin, Z. (2004). A Study of Quantum Confinement Properties of Photogenerated Charges in ZnO Nanoparticles by Surface Photovoltage Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, *108*(10), 3202-3206. <https://doi.org/10.1021/jp037201k>
74. Yildirim, E., Onwudili, J. A., & Williams, P. T. (2014). Recovery of carbon fibres and production of high quality fuel gas from the chemical recycling of carbon fibre reinforced plastic wastes. *The Journal of Supercritical Fluids*, *92*, 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.05.015>
75. Zhang, G., Sun, S., Yang, D., Dodelet, J. P. & Sacher, E. (2008). The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> treatment. *Carbon*, *46*(2), 196-205. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.11.002>

76. Zhang, J., Chevali, V. S., Wang, H., & Wang, C. H. (2020). Current status of carbon fibre and carbon fibre composites recycling. *Composites Part B: Engineering*, *193*, 108053. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108053>
77. Zhang, M., Qian, X., Ma, K., Ma, H., & Zhang, Y. (2021). Enhanced Interfacial Properties of High-Modulus Carbon Fiber Reinforced PEKK Composites by a Two-Step Surface Treatment: Electrochemical Oxidation Followed by Thermoplastic Sizing. *Applied Composite Materials*, *29*(2), 745–764. <https://doi.org/10.1007/s10443-021-09995-8>
78. Zheng, W., Hu, J., Han, Z., Wang, Z., Zheng, Z., Langer, J., & Economy, J. (2015). Synthesis of porous carbon fibers with strong anion exchange functional groups. *Chemical Communications*, *51*(48), 9853–9856. <https://doi.org/10.1039/c5cc02695d>
79. Zhu, J., Lang, F. C., Wang, S. Y., Li, Z. & Xing, Y. M. (2021). Determination of the interfacial properties of carbon fiber reinforced polymers using nanoindentation. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, *41*(13-14), 509-516. <https://doi.org/10.1177/07316844211063571>
80. Gramajo, M. L. (2021). *Parámetros que afectan el crecimiento de nanoestructuras de ZnO por síntesis hidrotérmica* (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de Tucumán).