



POSGRADO INTERINSTITUCIONAL EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA

CENTRO DE INGENIERÍA Y DESARROLLO
INDUSTRIAL

**DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES
COMPUESTOS DE FIBRA DE CARBONO
RECICLADA Y RESINA BIOBASADA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO
DE:

**MAESTRA EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍA EN LA
ESPECIALIDAD DE DISEÑO Y DESARROLLO DE
SISTEMAS MECÁNICOS**

PRESENTA:
CECILIA ZÁRATE PÉREZ

DIRECTOR DE TESIS:
DR. PEDRO GONZÁLEZ GARCÍA



SANTIAGO DE QUERÉTARO, QRO., NOVIEMBRE DE 2019.

Dedicatorias

A

mi familia.

Por quien está, estuvo y estará.

Agradecimientos

A Consejo Nacional en Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de manutención y de movilidad al extranjero para el estudio de grado académico.

A Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial-Centro Nacional de Tecnologías Aeronáuticas (CIDESI-CENTA) por las facilidades para el desarrollo del proyecto de Tesis.

Al Dr. Pedro González García por su apoyo durante el desarrollo de esta investigación.

Al Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Materiales (IMDEA Materiales) por la facilidad y apoyo en la estancia académica.

Resumen

Debido a la demanda en diversas industrias manufactureras de materiales compuestos con fibra de carbono, diversas directivas europeas han surgido para minimizar sus repercusiones sobre el medio ambiente (EU 2000/53/CE, End of life vehicles), así como dar un uso racional de los vertederos (EU 1999/31/EC). Por ejemplo, en el sector aeronáutico, los materiales compuestos pueden llegar a alcanzar el 50% en peso de los aviones por lo que la búsqueda de la reciclabilidad es un aspecto fundamental para disminuir el impacto ambiental. El objetivo de este trabajo es el estudio de las técnicas de reciclaje de materiales compuestos de fibra de carbono con matriz polimérica termoestable para obtener fibras con propiedades similares a las originales.

Para ello la recuperación de fibra de carbono se realizó mediante eliminación térmica y química de la matriz polimérica pero debido a los resultados obtenidos de la microestructura posterior a la recuperación se optó un tratamiento térmico a 650 °C por un periodo de 30 min.

La funcionalización superficial de las fibras recuperadas se realizó mediante un diseño de experimentos 2⁴ que involucra el estudio de la influencia de las diversas variables (temperatura y tiempo de inmersión en solución ácida y la normalidad y tiempo de inmersión en solución básica) en el tipo de grupos oxigenados presentes en la superficie.

Las FC funcionalizadas fueron empleadas para fabricar 16 placas de material compuesto con resina biobasada en la cual se observó la influencia de los grupos funcionales en la dispersión de las fibras de carbono en la matriz debido a la cantidad de grupos carboxílicos que propician el comportamiento hidrofílico.

Las 16 placas de material compuesto resultantes de la incorporación de fibras de carbono funcionalizadas presentaron disminución en el coeficiente de fricción de hasta el 85.34%.

Abstract

Due to the demand in various manufacturing industries of carbon fiber composite materials, various European directives have emerged to minimize their impact on the environment (EU 2000/53 / EC, out-of-use vehicles), as well as a rational use of landfills (EU 1999/31 / EC). For example, in the aeronautical sector, composite materials can reach 50% by weight of airplanes, so the search for recyclability is a fundamental aspect to reduce the environmental impact. The objective of this work is the study of the recycling techniques of carbon fiber composite materials with thermoset polymeric matrix to obtain fibers with similar properties to the original ones.

For this, the recovery of carbon fiber was carried out by thermal and chemical modification of the polymer matrix, but due to the results obtained from the microstructure after recovery, a thermal treatment at 650 °C was chosen for a period of 30 min. .

The superficial functionalization of the recovered fibers was carried out through a design of experiments 2^4 that involves the study of the influence of the various variables (temperature and time of immersion in acid solution and normality and time of immersion in basic solution) in the type of oxygenated groups present on the surface.

The functionalized FCs were used to manufacture 16 composite plates with biobased resin in which the influence of the functional groups in the dispersion of the carbon fibers in the matrix is observed due to the amount of carboxylic groups that propitiate the hydrophilic behavior.

The 16 composite plates resulting from the incorporation of functionalized carbon fibers decrease in the coefficient of friction to 85.34%.

Tabla de contenido

Resumen	iv
Abstract	v
Índice de ilustraciones	viii
Índice de tablas	xi
Acrónimos	xiv
Fórmulas	xiv
Símbolos	xv
I. Introducción	1
I.I Definición del problema	5
I.II. Justificación	6
I.III. Objetivos	7
I.IV. Hipótesis	7
I.V. Antecedentes	8
I.VI. Organización de la Tesis	11
Capítulo II. Marco teórico	12
II.I Materiales compuestos.....	12
II.II. Matrices termoestables	16
II.III. Material de refuerzo	23
II.III.II. Reciclaje de fibra de carbono.....	25
II.III.III. Funcionalización de la superficie de la fibra de carbono reciclada	27
II.III.IV. Proceso de laminado por prensa hidráulica	29
Capítulo III. Materiales y metodología experimental	32
III.I. Desarrollo de un proceso para recuperar FC	32

III.I. I. Desarrollo de un proceso para recuperación de Fibra de Carbono.....	32
III.II. Técnicas de caracterización	36
Capítulo IV. Resultados.....	42
IV.I. Caracterización del material compuesto	42
IV.I.I. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	42
IV.I.II. Espectroscopía Raman	43
IV.II. Recuperación de fibra de carbono.....	44
IV.II.I. Lupa estereoscópica.....	44
IV.II.II. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	47
IV.II.III. Espectroscopia Raman	48
IV.II.IV. Análisis del diseño experimental	50
IV.II.V. ANOVA temperatura para tratamiento térmico	51
IV.II.V.I. Complementos estadísticos	53
IV.II.V. I.I. Gráfico de Daniel's para el efecto en la microestructura	53
IV.II.VI. Microscopía electrónica de barrido por haz de iones enfocados.....	54
IV.III. Funcionalización superficial de la fibra de carbono.....	55
IV.III.II. Cuantificación de grupos funcionales.....	56
IV.III.III. ANOVA grupos superficiales.....	58
IV.III.IV. Espectroscopía Raman	64
IV.IV. Incorporación de la FCR funcionalizada en la resina biobasada.	69
IV.IV.II. Material compuesto	70
IV.IV.III. Calorimetría Diferencial de Barrido	72
IV.IV.IV. Obtención del coeficiente de fricción del material compuesto	74
IV.IV.V. Caracterizaciones complementarias	82

Capítulo V. Conclusiones y trabajo futuro.....	85
V.I. Conclusiones	85
V.II. Trabajo a futuro.....	86
Referencias bibliográficas.....	87
Anexos	100

Índice de ilustraciones

<i>Ilustración 1. Componentes de un material compuesto donde a) representa la fase dispersa y b) la matriz.</i>	12
Ilustración 2. Clasificación de los materiales compuestos (2).	13
Ilustración 3. Vías comercialmente realizadas desde la biomasa a través de diferentes bloques de construcción y monómeros hasta polímeros de base biológica (72).....	17
Ilustración 4. Diagrama esquemático de las estructuras químicas de a) resina epoxi biobasada de aceite de linaza epoxidada (ALE), b) reticuladores de tipo anhídrido y c) iniciador y acelerador.	18
Ilustración 5. Vías químicas utilizadas para obtener el epóxico base (aceite de linaza epoxidado, ALE) y el reticulador de base biológica (aceite de linaza maleinizado, ALM) (82).	21
Ilustración 6. Curva exotérmica de característica de la resina epoxi.	23
Ilustración 7. Fases para la obtención de fibra de carbono.	24
Ilustración 8. Clasificación de las tecnologías para el reciclado de PRFC a) Reciclaje mecánico y b) recuperación de fibra de carbono.....	26
Ilustración 9. Imágenes de la superficie de fibra de carbono recuperada donde a) se observa la superficie limpia y b) residuos de resina termoestable en la superficie (86).....	27
Ilustración 10. Interrelación entre los fenómenos presentes en el proceso.	31
Ilustración 11. Resultados visuales obtenidas por R. Ramírez (2018) donde a) se muestra el material compuesto b) Digestión con HNO ₃ , c) Digestión usando ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) / peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂), d) digestión empleando etilenglicol	

(C ₂ H ₆ O ₂) e hidróxido de potasio (KOH), e) carbonización de la matriz y f) pirolisis con purga en N ₂	32
Ilustración 12. Proceso para la obtención de fibra de carbono.....	33
Ilustración 13. Proceso químico para la recuperación de FC (91).....	34
Ilustración 14. Procedimiento general para la funcionalización de FC.	35
Ilustración 15. Espectro IR del material compuesto donado.....	42
Ilustración 16. Espectro Raman del material donado para el desarrollo del proyecto.	44
Ilustración 17. Micrografías obtenidas de la fibra de carbono recuperada a diferentes temperaturas a 15 min.	45
Ilustración 18. Micrografías obtenidas de la fibra de carbono recuperada a diferentes temperaturas a 15 min.	46
Ilustración 19. Micrografías obtenidas en la lupa estereoscópica para la recuperación de FC por eliminación química de la matriz.	47
Ilustración 20. Espectros a) FC recuperada en 15 min y b) FC recuperada a 30 min.	47
Ilustración 21. Espectros IR de las FC recuperadas por tratamiento químico.	48
Ilustración 22. Espectro Raman de FC obtenida por tratamiento térmico a diferentes temperaturas en 15 min.	49
Ilustración 23. Espectro Raman de FC obtenida por tratamiento térmico a diferentes temperaturas en 30 min.	50
Ilustración 24. Gráfica de probabilidad normal para la recuperación de FC por tratamiento térmico.....	52
Ilustración 25. Gráfica de varianza constante para la recuperación de FC por tratamiento térmico.....	52
Ilustración 26. Gráfico de independencia para la recuperación de FC por tratamiento térmico.	53
Ilustración 27. Gráfica normal de efectos estandarizados para la recuperación de FC por tratamiento térmico.....	53
Ilustración 28. Gráfica de contorno para la respuesta del cambio microestructural de la fibra posterior al proceso de recuperación.....	54

Ilustración 29. Superficie de FC recuperada a 650 °C.	55
Ilustración 30. Espectros infrarrojos de FCR funcionalizada de acuerdo a las corridas experimentales plantadas en el diseño de experimentos.	56
Ilustración 31. Gráficas para la comparación de la cantidad de grupos oxigenados presentes en la superficie de FCR agrupadas por la temperatura de tratamiento ácido a) 100 °C y b) 115 °C.....	58
Ilustración 32. Gráfica de probabilidad normal para los grupos presentes en la superficie de la FCR posterior al tratamiento de funcionalización superficial.	59
Ilustración 33. Grafica normal de efectos estandarizados por grupo oxigenado presente en la superficie de la FCR.	61
Ilustración 34. Diagramas de Pareto para los grupos funcionales presentes en la FCR posterior al tratamiento de funcionalización química.	62
Ilustración 35. Espectros Raman de FCR funcionalizada	65
Ilustración 36. Grafica de probabilidad normal para el grado de ordenamiento y tamaño de cristal lateral.	65
Ilustración 37. a) Gráfica normal de efectos estandarizados y b) Diagrama de Pareto para el efecto de los tratamientos de funcionalización superficial de FCR sobre el tamaño de cristal lateral.	67
Ilustración 38. a) Gráfica normal de efectos estandarizados y b) Diagrama de Pareto para el efecto de los tratamientos de funcionalización superficial de FCR sobre el grado de ordenamiento.	68
Ilustración 39. FCR funcionalizada con el tratamiento a) 100-60-45-1N, b) 100-60-90-2N, c) 115-60-45-1N y d) 115-60-90-2N.....	69
Ilustración 40. Espectros IR de a) GreenPoxy 56 y b) GreenPoxy 56/ FCR 650 °C.	70
Ilustración 41. Espectros IR de material compuesto con FCR funcionalizada.....	72
Ilustración 42. Termogramas obtenidos del segundo calentamiento agrupado de acuerdo a la temperatura de tratamiento ácido.....	73
Ilustración 43. a) Gráfica normal de efectos estandarizados y b) Diagrama de Pareto para el efecto de los tratamientos de funcionalización superficial de FCR sobre la temperatura de transición vítrea.....	74

Ilustración 44. Graficas de coeficiente de fricción de los materiales de referencia.	75
Ilustración 45. Graficas de coeficiente de fricción de los materiales con incorporación de FCR funcionalizada.	80
Ilustración 46. a) Gráfica normal de efectos estandarizados y b) Diagrama de Pareto para el efecto de los tratamientos de funcionalización superficial de FCR sobre el coeficiente de desgaste.	82
Ilustración 47. Tomografía computarizada del material compuesto GreenPoxy 56/ FCR 650 °C en XY-slice.	83
Ilustración 48. Distribución de la FCR en el eje a) Φ y b) φ	83
Ilustración 49. Tomografía computarizada del material compuesto GreenPoxy 56/ 116-60-45-1N en XY-slice	84
Ilustración 50. Distribución de la FCR en el eje Φ y φ	84

Índice de tablas

Tabla 1. Principales propiedades de las fibras de carbono.	25
Tabla 2. Tabla comparativa de los diversos métodos de reciclaje de fibra de carbono.	25
Tabla 3. Grupos funcionales que se pueden presentar en la superficie de la fibra de carbono.	28
Tabla 4. Recuperación de FC por tratamiento térmico.	33
Tabla 5. Diseño de experimentos para el tratamiento químico.	35
Tabla 6. Niveles de los factores para el diseño factorial 2^4	36
Tabla 7. Niveles y organización de las corridas experimentales para el diseño factorial.	36
Tabla 8. Enlaces presentes en la muestra de material compuesto donado por la empresa.	42
Tabla 9. Bandas y vibraciones de la muestra de material compuesto.	43
Tabla 10. Parámetros microestructurales de la FC reciclada a diferentes temperaturas a 15 min.	49

Tabla 11. Parámetros microestructurales de la FC reciclada a diferentes temperaturas a 30 min.	49
Tabla 12. Tamaño de cristal lateral de FCR.....	50
Tabla 13. ANOVA para a evaluación del efecto de recuperación de FC por tratamiento térmico.....	51
Tabla 14. Coeficientes codificados para el análisis de varianza.....	54
Tabla 15. Información de los factores de estudio y sus niveles.....	55
Tabla 16. Concentrado de intensidad de grupos funcionales presentes en la FCR funcionalizada	56
Tabla 17. Concentrado de contenido de grupos ácidos y básicos presentes en la FCR posterior al tratamiento de funcionalización.....	57
Tabla 18. ANOVA de la cantidad de grupos oxigenados en la superficie de la FCR.	60
Tabla 19. Coeficientes codificados para el análisis de varianza.....	63
Tabla 20. Concentrado de valores calculados de parámetros microestructurales de FCR posteriores al tratamiento de funcionalización superficial.	64
Tabla 21. ANOVA del efecto del tratamiento superficial en la microestructura de la FCR.....	66
Tabla 22. Concentrado de las bandas encontradas en el análisis de blancos de material compuesto.	70
Tabla 23. Concentrado de las bandas presentes en los espectros de los materiales compuestos.	71
Tabla 24. Temperaturas de transición vítrea de los materiales de referencia.	73
Tabla 25. Concentrado de temperaturas de transición vítrea de los materiales resultaste del diseño de experimentos.	73
Tabla 26. Resultados de coeficiente de fricción para los materiales de referencia.	75
Tabla 27. Concentrado de coeficiente de fricción y micrografías de la huella de desgaste.....	76
Tabla 28. ANOVA desgaste de material compuesto con la incorporación de FCR funcionalizada.	81

Tabla 29.1. Solventes autorizados por la norma ASTM D3529-16..... 101

Acrónimos

ALE	Epoxídica de aceite de linaza
CFRP	Polímeros reforzados con fibra de carbono
DMA	Análisis Dinámico Mecánico
ALE	Epoxídica de aceite de linaza
FC	Fibra de carbono
FCR	Fibra de carbono reciclada
FdVU	Fin de vida útil
nm	Nanómetro
PAN	Poliacrilonitrilo
PRFC	Polímeros reforzados con Fibra de Carbono
Tg	Temperatura de transición vítrea
UV	Radiación ultravioleta
VCF	Fibra de carbono virgen
USD	Dólar americano

Fórmulas

(NH₄)₂SO₄	Sulfato de amonio
C₃H₈O₃	Glicerina
CH₃COOH	Ácido acético
H₂O	Agua destilada
HNO₃	Ácido nítrico
H₂SO₄	Ácido sulfúrico
NaCl	Cloruro de sodio
Na₂CO₃	Carbonato de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
NaHCO₃	Bicarbonato de sodio

Símbolos

λ	Longitud de onda
(I_D/I_G)	Intensidad de radio
L_a	Tamaño de cristal lateral
L_q	Grado de ordenamiento
% wt	Porcentaje de soluto en solución

I. Introducción

Un material compuesto se puede definir como la combinación de dos o más materiales dando como resultado mejores propiedades que de manera individual (1). En contraste con las aleaciones metálicas, cada material conserva de forma separada sus propiedades químicas, físicas y mecánicas. Los dos constituyentes son el refuerzo y la matriz, donde la fase de refuerzo proporciona la fuerza y la rigidez mientras que la matriz es la encargada de proteger los refuerzos y transportar las cargas mecánicas. Las principales ventajas de los materiales compuestos son su alta resistencia y rigidez, combinadas con una baja densidad en comparación con otros materiales permitiendo una reducción del peso en la parte terminada (2).

Las investigaciones se han centrado en la reutilización de materiales provenientes de compósitos a base de fibra de carbono / resinas, debido a que no se cuenta con la información exacta en la que dichos materiales son degradados por el medio ambiente (3) (4) (5).

La fibra de carbono (FC) es un filamento de entre 5 y 10 micras de diámetro, por lo que es necesario unir miles de estos delgados filamentos para formar los hilos de fibra de carbono. La comercialización de fibra de carbono es considerando la cantidad de filamentos que forma el hilo, y se pueden obtener de 1K (K=1,000 filamentos), 3K, 6K, 12K, 24K, 48K, 120K, 360K, etc. (6).

La FC se puede obtener de varios precursores, donde algunos aún se encuentran en estudio debido a que se procura disminuir los costos de producción (7). A la fecha, el principal precursor es el poliacrilonitrilo (PAN), que, es un polímero formado por cadenas largas de moléculas de carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno que con las condiciones adecuadas permite que las cadenas de carbono se unan mientras los demás elementos se separan, formando así una estructura estable de anillos de carbono que al ser sometidos a un proceso de elevación de temperatura forman hexágonos de átomos de carbono muy flexibles. El principal

inconveniente del uso de FC es el costo elevado para producir los hilados y la dificultad para utilizarlos en producción en serie (8).

El consumo de FC se incrementa 12% anualmente. La demanda de FC durante el año 2011 fue de 45,800 toneladas y se pronosticó que un incremento para el 2015 a 92,490 toneladas y se espera que para el 2020 la demanda llegue hasta las 153,680 toneladas. El PAN ha presentado un aumento en la producción donde en el 2011 de 97,500 toneladas, en el 2015 una producción estimada de 133,000 toneladas y una proyección de producción para el 2020 de 186,000 toneladas. En la producción son necesarias 2.2 toneladas de precursor para producir una tonelada de FC y tomando en cuenta las proyecciones de producción del elemento final y su principal materia prima se puede observar que la demanda de FC es mayor que el crecimiento de la producción de PAN, lo que provocará escases del precursor y por ende de FC ocasionando el incremento de precios tanto en la FC como en el PAN mismo (9).

A pesar de las ventajas que se asocian a los materiales compuestos reforzados con FC su uso genera una mayor cantidad de desechos. Las fuentes comunes de desechos incluyen prepregs obsoletos, cortes de fabricación, materiales de prueba, herramientas de producción y fin de vida útil de componentes (FdVU); los desechos de fabricación representan aproximadamente el 40% de todos los desechos de polímero reforzados con fibra de carbono (PRFC) generados (10), mientras que los recortes tejidos contribuyen con más del 60% a este número (11). Continuando con el sector aeronáutico como ejemplo, el primer avión con componentes estructurales de PRFC pronto será dado de baja (12); dentro de 30 años, lo mismo sucederá con el nuevo avión de generación compuesta (8, 500 aviones comerciales serán retirados para 2025, (13)), cada avión representa más de 20 toneladas de residuos de PRFC (14). Dentro de un marco de tiempo similar, la industria eólica será otra gran fuente de residuos de PRFC (15).

Reciclar compuestos es inherentemente difícil debido a (i) su composición compleja (fibras, matriz y cargas), (ii) la naturaleza reticulada de las resinas

termoendurecibles (que no se pueden volver a moldear) y (iii) la combinación con otros materiales (fijaciones metálicas, panales de abeja, compuestos híbridos, etc.). Actualmente, la mayor parte de los desechos de PRFC se dispone en vertederos (16); El fuselaje de los aviones al FdVU generalmente se dispone en cementerios del desierto, aeropuertos o en vertederos (13), (17)). Sin embargo, estas son soluciones insatisfactorias por varias razones:

- Impacto medioambiental: el aumento de PRFC producida plantea preocupaciones sobre la eliminación de residuos y el consumo de recursos no renovables.
- Legislación: la legislación europea reciente impone un control estricto de la eliminación de compuestos; la responsabilidad de eliminar los compuestos (EIC) ahora recae en el fabricante del componente, el vertido legal de PRCF es limitado y, por ejemplo, se requiere que los vehículos automotores desechados después de 2015 sean 85% reciclables (EU 1999/31/EC 1999, EU 2000/53/CE 2000).
- Costo de producción: la producción de FC es de costo elevado, tanto en términos de energía consumida durante la fabricación (hasta 165 kWh/kg) como del precio del material (hasta 855.26 MXN/kg) (13).
- Gestión de recursos: la demanda de FC virgen generalmente supera la capacidad de oferta (14), por lo que la CFR podrían reintroducirse en el mercado para aplicaciones no críticas (18).
- Oportunidad económica: la eliminación de PRCF mediante vertederos, donde no sea ilegal, puede costar aproximadamente 4.28 MXN/kg (19); el reciclaje convertiría una costosa eliminación de desechos en un material reutilizable rentable.

Por otra parte, se estima que al menos el 85% de la producción de resinas epóxicas se sintetizan a base de la reacción de condensación de bisfenol A (BPA) y epiclorhidrina, produciendo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (20) (21). Se espera que las resinas termoendurecibles contribuyan con el 13.6% de los ingresos totales de los plásticos y la industria de resinas o \$ 14 mil millones en 2016 (22). A

nivel mundial, el 41% de las resinas epoxídicas líquidas que se producen se usan para recubrimientos y el 31% para adhesivos y el 28% restante se usa en una variedad de otras aplicaciones (23). En 2014, la producción estadounidense de resinas epoxi fue de 254,465 toneladas métricas, lo que lo convierte en un mercado formidable y altamente valorado (24).

Sin embargo, se ha encontrado que actúa como disruptor endócrino generando un impacto negativo en la salud humana (25). Se han llevado a cabo considerables investigaciones sobre la síntesis de resina epoxi utilizando compuestos derivados de aceites vegetales (26) (27) (28) (29), lignina (30) (31) (32) (33) (34) (35), colofonia (36) (37) (38), taninos (39), azúcar (40) (41) (42), cardanol (43) (44) (45), o ácido itacónico (46) para reemplazar el BPA y, al mismo tiempo, contribuir con la disminución del impacto de la huella de carbono en los procesos.

Se estima que el mercado de los productos de origen biológico contribuyó en el 2015 a disminuir el uso de 300 millones de galones de petróleo en los Estados Unidos de América, lo que equivale a reducir el uso de 200,000 automóviles en carretera (47). Es por ello que esta investigación se basa en el uso de resina biobasada con aproximadamente el 56% de la estructura molecular de origen vegetal y el uso de fibras de carbono recicladas con el fin de brindar una alternativa de menor impacto ecológico (48).

En 2015 se produjeron unas 18.000 toneladas de residuos de fibra de carbono procedentes de operaciones de fabricación a nivel mundial, de los cuales solo se reciclaron alrededor de 1.600 toneladas, es decir, ese año se envió a los vertederos fibra de carbono con un valor mayor a 4.089 millones de USD por lo que centrar los esfuerzos en la búsqueda de alternativas para su recuperación y utilización son la principal vertiente de investigación en esta Tesis.

I.I Definición del problema

La difícil cuestión de reciclar compuestos estructurales termoestables ha sido objeto de una gran cantidad de investigación en los últimos 15 años, y en gran escala, sigue siendo un problema sin resolver. Los compuestos estructurales termoestables se han utilizado en componentes de aviones durante muchos años, ya que reducen significativamente el peso y el consumo de combustible de la aeronave.

Actualmente, los desechos compuestos provenientes de la industria aeroespacial se muelen en rellenos, se incineran o se digieren utilizando tecnologías ambientalmente cuestionables; sin embargo, alrededor del 90% de los residuos compuestos en América del Norte se envía a vertederos y solo el 10% de ellos son tratados por empresas gestoras de residuos que recolectan y procesan. Sin embargo, durante la fabricación de piezas con pre-impregnados se ha encontrado que hay una cantidad considerable de desechos debido a que el material se corta según las necesidades de la pieza a producir, dejando muchos retazos que provocan una gran cantidad de desperdicios de FC pre-impregnada.

Los materiales plásticos reforzados con fibra de carbono requieren para su producción 183 - 286 MJ / kg que dependen directamente del proceso manufactura (49) (14), expresado en términos monetarios se puede reducir el costo final al 70% (90.50 – 175 USD / kg de fibras de carbono) y en requerimientos energéticos alrededor de 98% (55–166 kWh/kg a 3–10 kWh /kg) generando así una estimación de 31 kg CO₂ por kilogramo de fibra de carbono virgen producido en comparación a 3 kg CO₂ por la recuperación de fibra (50) (51).

Es por ello que esta Tesis se centra en la recuperación y funcionalización de FC para su incorporación en una resina biobasada con el fin de conocer el impacto en las propiedades químicas y térmicas del material compuesto.

I.II. Justificación

El precio de fibra de carbono en 2007 era de 35 USD y ya representaba el tripe que dos años antes debido a que la demanda superó a la oferta. De acuerdo al grado de la fibra de carbono, el precio oscila entre 10 y 30 veces el precio del aluminio, lo que implica un gran esfuerzo para los fabricantes de productos terminados la implementación de fibra de carbono es sus productos para sustituir materiales tradicionales. Sin embargo, resulta cada vez más indispensable la fibra de carbono para mantener sus productos en un mercado globalmente competitivo (52).

Para reciclar la FC es necesario realizar una serie de procesos para separarla de la matriz en la que está contenida y que pueden llegar a degradar la fibra recuperada (53). Tomando en cuenta los resultados obtenidos de forma previa por R. Ramírez (54) esta Tesis se orienta al desarrollo de experimentación con técnicas térmicas con el fin de obtener fibras de carbono con propiedades similares a la fibra de carbono virgen y con dichas fibras fabricar un material compuesto con resina biobasada. La elección de un método de reciclaje permite reciclar las fibras con pérdidas mínimas de las propiedades finales del material compuesto.

Debido a ello es necesario realizar pruebas experimentales con el fin de conocer alternativas más amigables con el medio ambiente que permitan generar una alternativa de tratamiento de compuestos para la reutilización de la materia prima con el fin de conocer el impacto de en las propiedades finales de dicho proceso.

I.III. Objetivos

I.III.I. Objetivo general

Desarrollar nuevos materiales compuestos de fibra de carbono reciclada (FCR) y resina biobasada.

I.III.II. Objetivos específicos

- Caracterizar el material compuesto de partida.
- Realizar experimentación química y térmica de acuerdo al diseño de experimentos con el fin de obtener la fibra de carbono de material compuesto.
- Analizar y comparar los resultados obtenidos por los diversos métodos de experimentación con el fin de determinar el mejor tratamiento de recuperación de fibra de carbono.
- Funcionalizar la superficie de la fibra de carbono reciclada con el fin de conocer su impacto en las propiedades del material compuesto.
- Incorporar la fibra de carbono funcionalizada en una resina biobasada por el método de prensa de hidráulica.
- Evaluar el impacto en las propiedades químicas, térmicas y mecánicas del nuevo material compuesto con la incorporación de fibra de carbono reciclada funcionalizada.
- Redactar un artículo científico.
- Presentar de avances en un congreso nacional o internacional.
- Redactar Tesis de grado.
- Presentar examen de grado

I.IV. Hipótesis

El uso de fibra de carbono recuperada por medio de tratamientos químicos o térmicos y funcionalizada podrían hacer posible elaborar materiales compuestos

que posean mejores propiedades térmicas y mecánicas en comparación de los materiales compuestos con la incorporación de fibra de carbono sin funcionalizar.

I.V. Antecedentes

Bhavesh G. Kumar (2002), sometió probetas de material compuesto a diversas pruebas que incluyen radiación UV, condensación de vapor, ciclos de condensación de agua y radiación UV así como pruebas con radiación UV y condensación de vapor al mismo tiempo, donde se concluye que puede existir pérdida o ganancia de peso, cambio de coloración de la probeta y pérdida de las propiedades mecánicas atribuido a la presencia de moléculas de agua dentro de la matriz que favorecen las reacciones de foto oxidación (55).

Pimenta S., et al. (2011), muestra las iniciativas de empresas globales y las actividades que realizan para contribuir en la reducción de desperdicio de FC, entre ellas destaca la publicación de los estándares de reciclado por parte de ANFRA publicado en el año 2009 (56).

Witik R.A. et al. (2013), los reportes de la industria sugieren que la recuperación de fibra de carbono proveniente de los desperdicios de plásticos reforzados con fibra de carbono (CFRP) consume solo ente el 5-10% de la energía requerida para producir fibra de carbono virgen (VCF) (57).

Antonio Greco et al. (2013), someten el material compuesto a tratamientos de temperatura y químicos con el fin de modificar la morfología y superficie de la FC, concluyendo que la mejor temperatura de recuperación es a 450 °C y a que a temperaturas mayores a 600 °C la FC presenta grandes daños (58).

Guevara-Matielli G et al. (2014), realizaron la recuperación de FC mediante la degradación de del compuesto a 450 °C por 2 h tomando en cuenta que el rango de temperatura obtenido por TGA de degradación es en un rango de 360-410 °C y a dichas temperaturas la degradación de la FC puede considerarse despreciable (59).

Yuqi Wang et al. (2015), emplean un sistema de degradación polimérica de la matriz empleando Cloruro de Aluminio (AlCl_3) y Ácido Acético (CH_3COOH) y un tratamiento de temperatura a $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h donde las propiedades de resistencia a la tracción y módulo de tracción se afectaron en un 3.3% y 2.0% respectivamente en comparación con la fibra virgen (60).

Wang Le et al. (2016) realizó la funcionalización de la superficie de la fibra mediante ácido nítrico (HNO_3) por un periodo de 3 h mostrando mejor adhesión de las FC en el material compuesto (61).

Hua Yan et al. (2016), emplearon el proceso de reciclaje de fibras de carbono por el método de líquidos supercríticos, los resultados indicaron que la velocidad de descomposición de la resina aumentó, pero las propiedades mecánicas de las fibras recicladas disminuyeron ligeramente con la temperatura. Empleando el 1% en peso de aditivo de KOH en 1-propanol mejoró significativamente la eficiencia de recuperación. Cuando la concentración incrementó por encima del 1% en peso, no hubo un aumento obvio en la velocidad de descomposición y las propiedades mecánicas de las fibras recicladas empeoraron. Hubo ligeros cambios en la química de la superficie de las fibras de carbono recicladas y su ángulo de contacto con la resina epoxi (62).

A.D. La Rosa et al. (2016), lograron la recuperación de FC empleando ácido acético y como consecuencia las fibras requieren de procesos adicionales para ser reutilizadas en la fabricación de nuevos componentes (63).

Jianjun Jiang et al. (2017), realizaron un pre-tratamiento con Polietilenglicol 400 con Hidróxido de Potasio como catalizador a $160\text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica durante 200 min las propiedades mecánicas se ven afectadas en un 4.5% de resistencia a la tracción, 4.3% de módulo de elasticidad y un 3.3% de elongación (64).

A. Fernández et al. (2018), propone emplear pirolisis a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h y un proceso de desgasificación/oxidación por 30 min como método de obtención de fibra de carbono y manufacturadas por infusión reportando así una reducción del 10% de

las propiedades de tensión iniciales (50).

De Werken et al. (2019), obtuvieron fibras de carbono mediante pirolisis a 150 °C a 150 psi obteniendo fibras con daño superficial mínimo y realizando la funcionalización de la superficie mediante soluciones de glicerol/agua y concluyendo que la orientación de las FC en el material compuesto en volúmenes aproximados del 20% presentan módulo de elongación y tensión mayor que las fibras no alineadas con soluciones similares a las empleadas para la funcionalización de la superficie.

I.VI. Organización de la Tesis

Esta Tesis de grado está compuesta por cinco capítulos donde se describe el desarrollo del proyecto realizado para la obtención del grado académico. A continuación, se describe brevemente el contenido de cada capítulo.

Capítulo I. Introducción: En esta sección se describe brevemente el contexto en el que se centra la investigación, los objetivos a alcanzar, la problemática a la cual se pretende dar una posible solución, la justificación y el estado del arte de la temática en la que centra esta investigación.

Capítulo II. Marco teórico: En esta sección se expone de forma breve los fundamentos científicos y teóricos necesarios para el desarrollo de la investigación, realizando una retrospectiva de la actualidad de los materiales compuestos y su nuevo enfoque centrado en el desarrollo de materiales amigables con el medio ambiente y la reducción del impacto ecológico posterior a su vida útil.

Capítulo III. Métodos experimentales: En esta sección se describen los materiales y técnicas empleadas para la obtención de fibra de carbono, la funcionalización superficial de dicha fibra, así como la técnica de manufactura para la obtención del nuevo material. Además, se describen los procedimientos y normas aplicables para la caracterización del material empleadas para conocer las propiedades obtenidas de acuerdo al diseño de experimentos.

Capítulo IV. Resultados experimentales: En esta sección se muestran los resultados obtenidos de acuerdo a las pruebas experimentales posteriores a la aplicación del diseño de experimentos y se analiza la viabilidad de la funcionalización superficial en las propiedades de la fibra de carbono reciclada y la resina biobasada.

Capítulo V. Conclusiones y trabajo a futuro: Se presentan las conclusiones a las que se llegó con la realización de este trabajo de investigación y de forma parcial se muestran los posibles trabajos a futuro para complementar la investigación.

Capítulo II. Marco teórico

II.1 Materiales compuestos

Un material compuesto se puede definir como la combinación de dos o más materiales dando como resultado mejores propiedades que de manera individual (1) (65).

Se define como material compuesto todo material o combinación de materiales constituido a partir de una unión (no química, insolubles entre sí) de dos o más componentes, que da lugar a uno nuevo con propiedades características específicas, no siendo estas nuevas propiedades ninguna de las anteriores (66). Sin embargo, un nanocompuesto polimérico es un material caracterizado por la dispersión homogénea de partículas de relleno de dimensiones nanométricas en el interior de una matriz polimérica (67).

En la ilustración 1 se pueden identificar dos fases: una continua, constituida por la matriz y otra fase discontinua, denominada refuerzo. Los componentes de un material compuesto no deben disolverse ni fusionarse completamente con otros. La identificación de los materiales y la de su interface debe ser posible de distinguir por medios físicos (2).

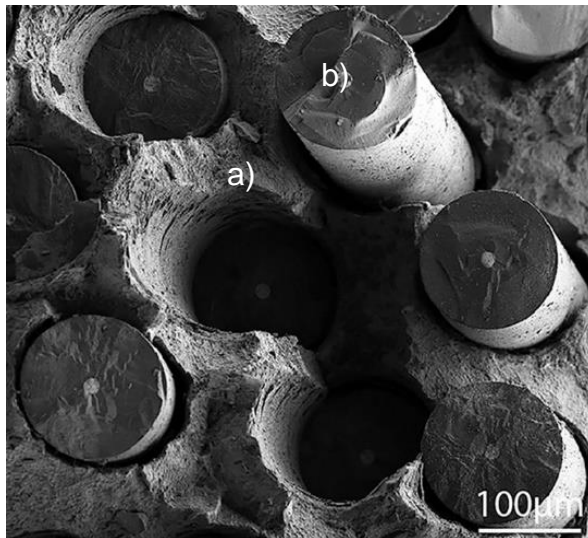


Ilustración 1. Componentes de un material compuesto donde a) representa la fase dispersa y b) la matriz.

Las propiedades del nuevo material dependen, entonces, de las propiedades de la fase constituyente, de sus propiedades relativas y de la geometría de la fase dispersa (forma, tamaño, distribución y orientación de las partículas) (2).

II.1.1. Tipos de materiales compuestos

En la ilustración 2 se muestra un esquema de para clasificar los materiales compuestos que, en esencia, consta de tres divisiones: compuestos reforzados con partículas, compuestos reforzados con fibras y compuestos estructurales. Además, existen dos subdivisiones para cada una (68). Las partículas de la fase dispersa de los materiales compuestos reforzados con partículas son equiaxiales; la fase dispersa de los materiales compuestos reforzados con fibras tiene la geometría de una fibra. Los materiales compuestos estructurales son materiales compuestos combinados con materiales homogéneos.

Los materiales compuestos se pueden clasificar por la matriz, en la cual se pueden identificar tres grupos principales (2):

- a) Materiales compuestos de matriz metálica (MMC)
- b) Materiales compuestos de matriz cerámica (CMC)
- c) Materiales compuestos de matriz polimérica (PMC)

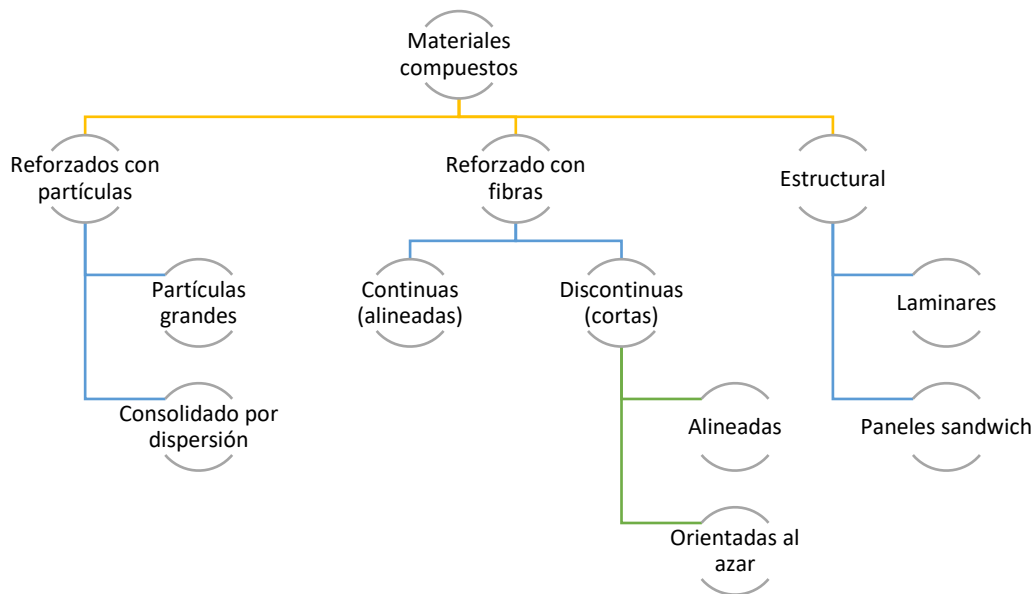


Ilustración 2. Clasificación de los materiales compuestos (2).

Los materiales compuestos de matriz metálica han sido desarrollados principalmente para componentes aeroespaciales y de motores de automoción. Poseen gran resistencia y muy bajo peso. Se clasifican en tres grandes grupos, de

acuerdo al tipo de refuerzo incorporado: reforzados con fibra continua, reforzados con fibras discontinuas y reforzadas con partículas.

Los materiales compuestos de matriz cerámica son más recientes, y mejoran las propiedades mecánicas como la resistencia y tenacidad de los materiales cerámicos tradicionales, especialmente en rangos de bajas temperaturas y estos también se clasifica de acuerdo con el tipo de refuerzo (2).

En cuanto a los materiales compuestos de matriz polimérica, se pueden definir como materiales con buenas propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y a los agentes químicos, y que dadas sus particulares características, pueden ser moldeados con absoluta libertad de formas. Son aquellos materiales en los que la matriz está constituida por un polímero y el refuerzo es algún tipo de fibra ya sea sintética o inorgánica. Los materiales compuestos termoestables, con sus principales grupos de matrices, las resinas poliéster, vinil éster, epoxi, y fenólicas; y, como materiales de refuerzo, las fibras de vidrio, las aramidas (kevlar) y las de carbono, tomando la forma de numerosos tipos de estructuras textiles simples o combinadas (2).

II.I.II. Compuestos reforzados por fibras

Los materiales reforzados por fibras son los compósitos más importantes desde el punto de vista tecnológico. El objetivo es conseguir materiales con una elevada resistencia a la fatiga y rigidez, a bajas y altas temperaturas, y simultáneamente una baja densidad, por lo que se pretende conseguir una mejor relación resistencia-peso. Esta relación se consigue empleando materiales ligeros tanto en la matriz como en las fibras, siempre que estas cumplan con las propiedades mecánicas que se quieren otorgar al compósito (69).

Entre los factores que se tienen que tener en cuenta a la hora de diseñar estos materiales se encuentran: la longitud, el diámetro de la fibra, orientación, concentración y propiedades de las fibras, las propiedades de la matriz y la conexión entre las fibras y la matriz.

II.I.III. Características de los materiales compuestos

Las principales características de los materiales compuestos son:

- Alta resistencia: Los materiales compuestos tienen una alta resistencia en relación a su peso. Con esto se puede deducir que las estructuras serán más livianas. Como se ha dicho anteriormente, en función del tipo de refuerzo y matriz que se usen se obtendrán unas propiedades mecánicas determinadas, por lo tanto, se podrá ajustar su resistencia para cumplir con una especificación concreta.
- Baja densidad: Los materiales compuestos proporcionan una buena resistencia por unidad de peso, no como en el caso de los metales, ya que su densidad es mayor.
- Flexibilidad de formas: Debido a que las fibras de refuerzo se pueden trabajar con mayor facilidad que otros materiales antes del proceso de curado de la matriz, se pueden realizar una gran variedad de formas y acabados.
- Alta resistencia dieléctrica: Los materiales compuestos son aislantes eléctricos.
- Gran capacidad de consolidación de partes: Los materiales compuestos permiten el ensamblaje de componentes, reduciendo así el número de elementos y por lo tanto, necesitando menor número de uniones. Todo ello conlleva una reducción considerable de peso y coste.
- Resistencia a la corrosión: Esta propiedad viene determinada por el tipo de matriz que se utiliza. De esta manera se puede seleccionar matrices con resistencia a cualquier medio corrosivo. Gracias a esto, podemos obtener estructuras más duraderas en el tiempo y sin la necesidad de realizar un gran mantenimiento.
- Reducción de costes de mantenimiento: Viene asociada por la resistencia a la corrosión que presentan estos materiales compuestos y la durabilidad en el tiempo, ya que como se ha mencionado, estos materiales presentan muy buena resistencia a la corrosión, lo que conlleva en un ahorro en tareas de mantenimiento y costes de reparación.
- Comportamiento a fatiga: El comportamiento a la fatiga de los compuestos es bueno. Al ser materiales amorfos, es decir, no tienen una estructura

ordenada, no sufren los mismos efectos de fatiga que los metales y su resistencia es mayor. No obstante, sí que pueden tener problemas de fatiga los compuestos laminados que, frente a cargas cíclicas, pueden sufrir delaminaciones.

II.II. Matrices termoestables

Un polímero termoestable es aquel que no reblandece ni fluye una vez ya ha curado, por mucho que se aumente la temperatura llega antes a descomponerse que a fluir. Tampoco hay una sustancia química que permita disolverlo. Por este motivo, son materiales que una vez curados no pueden ser refundidos o reprocesados (70).

El estado inicial de las matrices termoestables es un líquido viscoso, que por efecto de una reacción endurecimiento pasa por un estado de gel y se transforma finalmente en un sólido. Según el grado de esta reticulación se definen la fragilidad y resistencia a la temperatura del producto final. A mayor grado, más resistencia térmica, mayor fragilidad y, en contrapartida, menor capacidad de absorción de energía, menor alargamiento a la rotura, y menor resistencia química. Por lo tanto, se tiene que tener muy en cuenta estos factores a la hora del procesado de un producto que esté formado con matrices termoestables.

Las principales ventajas que ofrecen las matrices termoestables en el producto final son: Alta rigidez, bajo peso, alta estabilidad dimensional, alta estabilidad térmica, resistencia a la fluencia y a la deformación bajo carga y buenas propiedades como aislante térmico y eléctrico.

II.II.I. Tipos de matriz termoestable

Las resinas pueden clasificarse en los siguientes grupos de acuerdo a su naturaleza química:

A. Resinas poliéster

- B. Resinas viniléster
- C. Resinas epoxi
- D. Resinas biobasadas

II.II.I.I. Resina epóxica

Las resinas epóxicas son ampliamente utilizadas como matrices para materiales compuestos o composites en diferentes tipos de aplicaciones en donde sus propiedades dieléctricas, químicas, térmicas y mecánicas son requeridas (71). Estas resinas epoxi, o epoxídicas, son productos obtenidos de la química del petróleo que se presentan en forma de sólidos o de líquidos más o menos viscosos y que por sí solos son solubles y fusibles pero tiene la capacidad de reaccionar con endurecedores o agentes de curado para originar estructuras muy reticuladas, insolubles, infusibles, con excelente resistencia a ácidos, bases y disolventes y con altísimas prestaciones mecánicas, de manera que se clasifican dentro de los polímeros termoestables.

Las recientes investigaciones se centran en el desarrollo de resinas epóxicas biobasadas con contenidos mayores al 30% de materia orgánica, es decir, se emplean diversos tipos de aceites sustraídos de plantas que son la base para el aumento del contenido de carbono presente en la resina (ilustración 3).

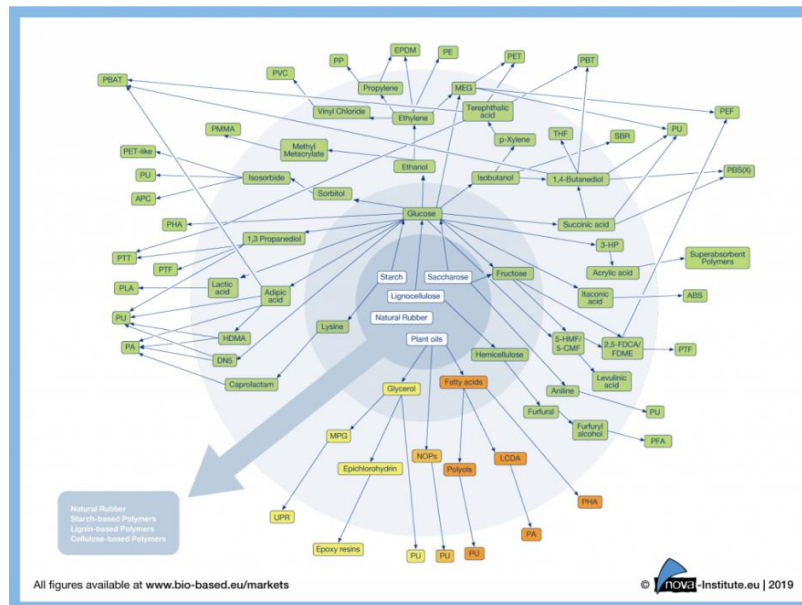


Ilustración 3. Vías comercialmente realizadas desde la biomasa a través de diferentes bloques de construcción y monómeros hasta polímeros de base biológica (72).

La dureza de los epoxis es superior a la de las resinas de poliéster y, por ello, pueden operar a temperaturas más altas. La mayoría de las resinas epoxi necesitan la aportación de calor externo para que curen, a través de un proceso de curado o post-curado. En la ilustración 4 se muestra la reacción típica para una resina biológica de aceite de linaza epoxidado (ALE) (73) (74).

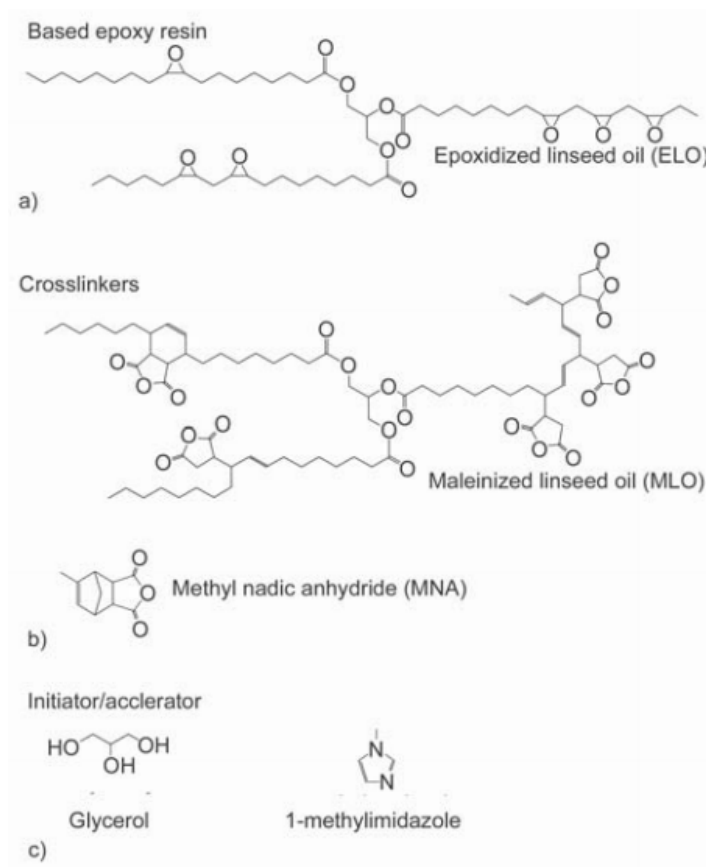


Ilustración 4. Diagrama esquemático de las estructuras químicas de a) resina epoxi biobasada de aceite de linaza epoxidada (ALE), b) reticuladores de tipo anhídrido y c) iniciador y acelerador.

II.II.I.I.I. Clasificación de los derivados de aceites vegetales epoxidados

Las resinas biobasadas se pueden clasificar de la siguiente forma de acuerdo al mecanismo de reacción:

- **Anillo epóxico de apertura por alcoholes.** El producto de las reacciones de apertura de anillo epóxico de aceites vegetales epoxidados a través de la alcoholisis son derivados de lípidos que contienen grupos hidroxilo secundarios junto con una cadena colgante de alcoxido.

- **Anillo epóxico de apertura por agua.** Se emplea agua como nucleófilo en presencia de un ácido fuerte produciendo un aceite dihidroxilado, es decir, un aceite con grupos hidroxilos secundarios.
- **Reacciones de amina a epóxido.** Las aminas se emplean como nucleófilo de forma que se obtenga el mayor grado de aminólisis del grupo epóxico y poca interacción con el enlace éster debido a que se agregan ramificaciones en la cadena de los ácidos grasos del aceite vegetal.
- **Abertura del anillo epóxico con reactivos halógenos.** Mediante este proceso se forman pioles halogenados, es decir, se incorporan átomos de halógeno y grupos hidroxilo en la cadena del ácido graso.
- **Abertura del anillo epóxico por ácido láctico.** Se añaden dos grupos hidroxilo por grupo epóxico, generando un 70% de conversión a grupo epóxico dihidroxil.
- **Hidrogenación de aceites epoxidados.** Apertura del anillo epóxico por adición de hidrógeno conduce a la formación de ácidos grasos hidroxilados con solo un grupo hidroxilo secundario.
- **Aceites vegetales epoxidados acrilados.** Introducción de grupos funcionales hidróxilo y ácidos que son fácilmente polimerizables por radiación UV.
- **Aceite vegetal carbonatado y sus derivados.** Modificación del aceite epoxidado que involucra reacción de oxirano de un aceite vegetal epoxidado con el dióxido de carbono (CO_2) para formar un aceite carbonatado.
- **Reacciones de apertura de anillo epóxido por anhídridos.** En presencia de un nucleófilo, los grupos epóxido pueden producir éteres de ácidos grasos hidroxilados, mientras que un anillo de anhídrido puede abrirse para formar grupos de monoésteres y ácidos carboxílicos. En estas reacciones, los nucleófilos o componentes nucleofílicos podrían ser los ya existentes o añadidos o los formados mediante las reacciones descritas anteriormente.

II.II.I.I.II. Resina biobasada de aceite de linaza.

El aceite obtenido de la semilla, comúnmente conocido como aceite de linaza, es un triglicérido cuya composición depende del tipo de planta y las condiciones de crecimiento. Tradicionalmente, este aceite se ha utilizado como aglutinante en formulaciones de pintura y acabado de madera debido a su capacidad de secado (75).

A pesar de esto, el alto grado de insaturación (dobles enlaces carbono-carbono) presente en los principales ácidos grasos, como los ácidos grasos linoleico y linolénico con dos y tres insaturaciones respectivamente, permite la posibilidad de convertir este aceite vegetal en resinas termoendurecibles. Para lograr esto, la polimerización puede tener lugar reacciones exhaustivas que involucren estos dobles enlaces (76) (77). Aunque esta polimerización directa (homopolimerización) es factible y técnicamente viable, la ruta más utilizada es la conversión de dobles enlaces en grupos funcionales que luego se pueden polimerizar fácilmente debido a un aumento en la reactividad. Este es el caso del proceso de epoxidación, que convierte los dobles enlaces contenidos en los diferentes ácidos grasos en anillos de oxirano por reacción del aceite con peroxoácidos. El aceite de linaza epoxidado (ALE) se ha utilizado como producto biológico para polímero termoestable.

ALE podría estar reticulado con diferentes agentes de curado, como los ácidos dicarboxílicos (78) (79) y los anhídridos cíclicos. Es necesario tener en cuenta que el proceso de curado de una bio-resina termoendurecible con anhídridos es una reacción compleja que involucra diferentes interacciones químicas, por lo que se necesitan iniciadores y/o catalizadores como imidazol y glicerol, respectivamente. La reactividad de un compuesto químico involucrado en un proceso de reticulación se mide por el peso equivalente, que indica la masa de un compuesto que contiene un gramo equivalente de un grupo químico que reacciona. En los materiales basados en epoxi, se usa el peso equivalente de epóxido (EEW), mientras que para los anhídridos, el peso equivalente de anhídrido (AEW) proporciona la información adecuada sobre su capacidad para formar enlaces cruzados. Entre los anhídridos cíclicos líquidos, cabe destacar el uso cada vez mayor del anhídrido metil-5-norborneno-2,3-dicarboxílico o el anhídrido nódico de metilo (MNA). Este endurecedor petroquímico tiene un AEW de 178 g/equiv y su

uso como endurecedor en resinas epoxídicas proporciona resinas epoxídicas reticuladas que pueden soportar altas temperaturas (80).

Como alternativa ecológica a los endurecedores petroquímicos utilizados en las bio-resinas, los aceites vegetales también pueden modificarse químicamente para introducir el anhídrido maleico en su estructura haciendo reaccionar el anhídrido maleico (AM) con las insaturaciones contenidas en los aceites vegetales mediante una combinación de condensación Diels-Alder y reacciones "ene". Los grupos maleados presentes en un aceite vegetal modificado químicamente pueden reaccionar fácilmente con los grupos epoxi contenidos en el aceite epoxidado en presencia de iniciadores (alcoholes polihídricos) y aceleradores (imidazoles). La ilustración 5 muestra las dos vías diferentes para modificar la estructura básica de triglicéridos del aceite de linaza utilizado para dar tanto la resina epoxi base (ALE) como el endurecedor derivado del anhídrido maleico (aceite de linaza maleinizado, ALM). Por lo tanto, los compuestos químicos derivados de aceites vegetales son una buena alternativa para reducir el impacto ambiental, contribuyendo así a un desarrollo sostenible al reducir la dependencia del petróleo y dar una respuesta a la creciente demanda de productos más ecológicos (81).

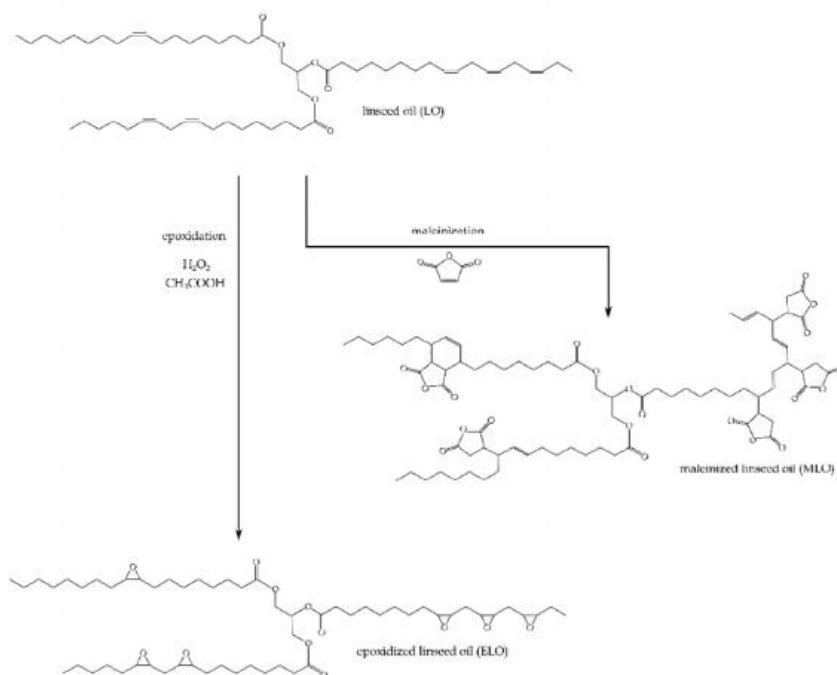


Ilustración 5. Vías químicas utilizadas para obtener el epóxico base (aceite de linaza epoxidado, ALE) y el reticulador de base biológica (aceite de linaza maleinizado, ALM) (82).

II.II.I.I.III. Proceso de curado

Dicho proceso supone la formación de una estructura tridimensional rígida, a partir de la transformación de un líquido de bajo peso molecular en un polímero, sólido amorfo, de alto peso molecular al reaccionar la resina con el endurecedor. El agente de curado rompe el anillo epoxídico introduciéndose en la cadena, con lo que ésta se va haciendo cada vez más larga, con el consiguiente aumento de peso molecular y desarrollo de estructuras ramificadas de peso molecular infinito. Cuando aumenta el grado de entrecruzamiento, los cambios en las propiedades de las resinas epoxídicas son cada vez mayores. En un primer momento, la mezcla de la resina y el endurecedor es fluida, pero poco a poco, se va haciendo más viscosa hasta que se acaba formando un sólido elástico. A este punto crítico se denomina gelificación. Este punto supone la transformación repentina e irreversible de un líquido viscoso a un gel elástico, con lo que el polímero pierde su fluidez. Tras este punto, coexisten una fracción soluble (sol) y una fracción insoluble (gel). A medida que avanza la reacción, la fracción gel crece a expensas de la fracción sol y así continúa hasta que esta última es prácticamente. En la ilustración 6 se muestra el proceso de curado de la resina y sus principales fases.

1. **Tiempo de trabajo:** En el momento que se le añade el catalizador a la resina empieza la primera fase del proceso de curado. En esta fase es donde podemos distribuir la resina en el molde durante el proceso de laminado de la pieza, ya que la resina aun no presenta dificultades para fluir. A medida que pasa el tiempo la viscosidad va aumentando hasta llegar el llamado punto de gel, que es el punto en el que la resina se transforma en un gel que imposibilita seguir impregnando el molde. Este tiempo de trabajo viene condicionado por los porcentajes de catalizador que se suministran a la mezcla, la temperatura ambiente y el espesor del laminado.
2. **Fase de endurecimiento:** Una vez pasado el punto de gel la mezcla empieza a endurecerse desprendiendo calor de forma exotérmica hasta llegar a la temperatura máxima.

3. **Curado final:** Una vez se alcanza la temperatura máxima, esta empieza a descender hasta llegar a la temperatura ambiente donde se encuentra la mezcla ya como un sólido.

Durante el proceso de curado de una resina termoestable también puede ocurrir otro fenómeno llamado vitrificación. En ella el material pasa de un estado líquido o de gel elástico (si se produce después del punto de gel) a uno vítreo. Ello ocurre cuando la temperatura de transición vítrea del material se hace igual a la de curado. A partir de entonces, debido a la rigidez del material, la reacción progresa muy lentamente. Esta transformación es reversible y el termoestable puede desvitrificarse si es calentado, con lo que la reacción puede continuar.

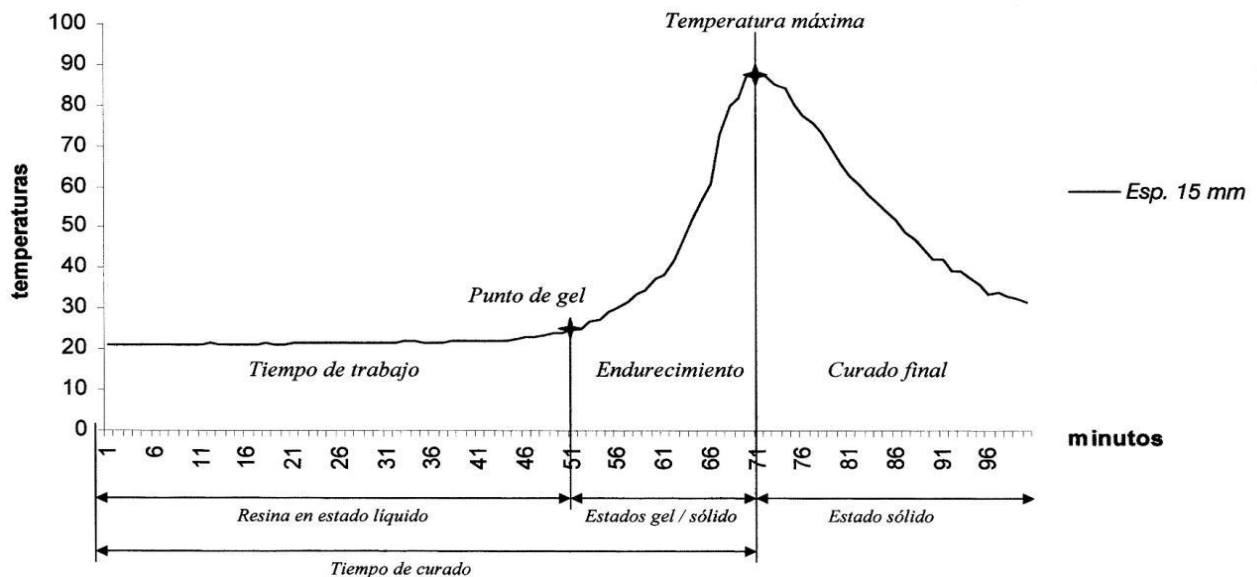


Ilustración 6. Curva exotérmica de característica de la resina epóxica.

II.III. Material de refuerzo

II.III.I. Fibra de carbono

Las fibras de carbono se utilizan principalmente en las industrias aeronáutica y aeroespacial, combinadas con matrices epóxicas, resultan materiales compuestos que se caracterizan por poseer una elevada resistencia y un elevado módulo de elasticidad, siendo un material ligero.

Existen diversos precursores de las fibras de carbono como el poliacrilonitrilo que contiene acrilato, metil metacrilato, vinil acetato, ácido itacónico o cloruro de vinilo.

II.III.I.I. Proceso de obtención de fibra virgen

El material más utilizado como materia prima para la obtención de fibras de carbono es la fibra de poliacrilonitrilo (PAN), aunque las fibras de carbono derivadas de los hidrocarburos o de la hulla tienen coste menor que las obtenidas del PAN. Las fases del proceso para la obtención de una fibra de carbono procedente de fibras de poliacrilonitrilo son las mostradas en la ilustración 7.

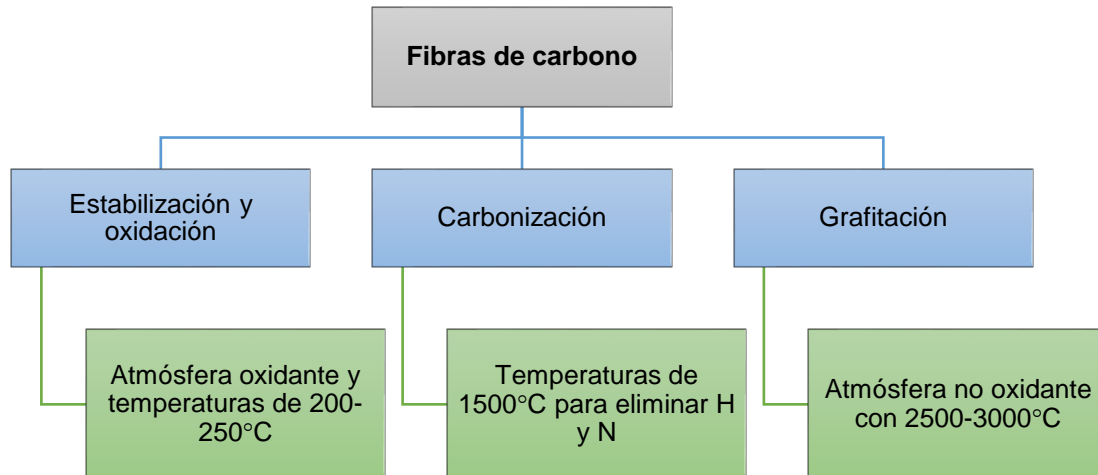


Ilustración 7. Fases para la obtención de fibra de carbono.

II.III.I.II. Tipos de fibra de carbono

Según la temperatura de tratamiento, podemos distinguir diferentes tipos de fibra de carbono (tabla 1) (2):

- Fibras de alta tenacidad (HT): su resistencia y tenacidad es superior a las de las fibras de vidrio, pero inferior del resto de las fibras de carbono. Su coste es moderado, y son adecuadas en un campo de aplicación muy amplio.
- Fibras de módulo intermedio (HM): derivadas de las demandas de alta rigidez de piezas aeroespaciales y aeronáuticas, estas fibras presentan un módulo de elasticidad muy alto. Coste elevado, bajo alargamiento a la rotura y, debido a las diferencias de potencial en contacto con metales, pueden provocar corrosión del tipo galvánico.
- Fibras de módulo intermedio (IM): solución de compromiso entre fibras de HT y HM, son un tipo de fibra que mejora tanto su resistencia como su rigidez.

Tabla 1. Principales propiedades de las fibras de carbono.

Tipo	Carbono HT	Carbono HM	Carbono IM
Resistencia a la tracción (GPa)	2.6-5	2.0-3.2	3.4-5.9
Módulo elástico (GPa)	228-238	350-490	280-400
Densidad (kg/m³)	1740-1830	1790-1910	1730-1800
Alargamiento a la rotura (%)	1.2-2	0.4-0.8	1.1-1.9
Resistencia específica (GPa*cm³/g)	1.5-2	1.1-1.7	2.0-3.1
Módulo E específico (GPa*cm³/g)	127-134	190-260	160-200
Chef. Transmisión térmica (10⁻⁶/K)	-0.1 a -0.7	-0.5 a -1.3	---
Diámetro de filamento (μm)	7-8	6.5-8	5-7

II.III.II. Reciclaje de fibra de carbono

El reciclaje de fibra de carbono se puede definir como el conjunto de procesos para la obtención de fibra de carbono para su posterior uso en nuevos materiales compuestos (53). Se han catalogado las diversas técnicas para el reciclaje de los mismos en dos familias (ilustración 8). En la tabla 2 se muestra una recopilación de los procesos con mejores resultados empleados en la investigación del reciclaje centralizados en los compuestos con matrices termoestables debido a que, dicha matriz reticulada no puede reprocesarse por fundición.

Tabla 2. Tabla comparativa de los diversos métodos de reciclaje de fibra de carbono.

Proceso	Ventajas	Desventajas
Mecánico	<ul style="list-style-type: none"> • Degradación significativa • No produce ni emplea productos peligrosos 	<ul style="list-style-type: none"> • Degradación significativa de las propiedades mecánicas. • La fibra presenta inconsistencias en la arquitectura. • Limita las posibilidades de re-utilización.
Pirólisis	<ul style="list-style-type: none"> • Alta retención de las propiedades mecánicas. • Presenta potencial para recuperar materia prima química de la resina. • No usa solventes químicos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Posible deposición de carbón en la superficie de la fibra. • Sensibilidad de las propiedades de las fibras recicladas a los parámetros de procesamiento. • Gases de escape ambientalmente peligrosos.

Líquidos super-críticos	<ul style="list-style-type: none"> Alta tolerancia a la contaminación. Sin presencia de carbón residual en la superficie. Proceso establecido y documentado. 	<ul style="list-style-type: none"> Degradación de la resistencia entre el 25% y el 50%. Degradación de la longitud de la fibra. Arquitectura de fibra no estructurada. Imposibilidad de recuperar material de la resina.
Químico	<ul style="list-style-type: none"> Muy alta retención de propiedades mecánicas y longitud de fibra. Alto potencial para recuperación de material de resina. 	<ul style="list-style-type: none"> Adhesión reducida a resinas poliméricas. Baja tolerancia a la contaminación. Posible impacto ambiental si se usan solventes peligrosos

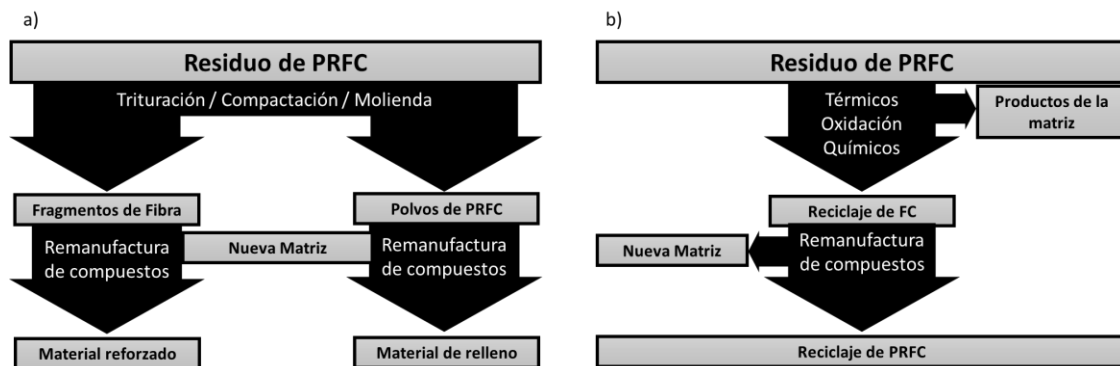


Ilustración 8. Clasificación de las tecnologías para el reciclado de PRFC a) Reciclaje mecánico y b) recuperación de fibra de carbono.

II.III.II.I. Reciclaje Mecánico

El reciclaje mecánico implica descomponer el material compuesto mediante trituración, compactación, molienda u otro proceso mecánico similar; las piezas resultantes pueden segregarse tamizándolas en productos en polvo (ricos en resina) y productos fibrosos (ricos en fibras) (83) (10).

Las aplicaciones típicas para los compuestos reciclados mecánicamente incluyen su reincorporación en nuevos compuestos (como relleno o refuerzo (10)) y su uso en la industria de la construcción (por ejemplo, como rellenos para maderas artificiales o asfalto, o como fuentes minerales para cemento (84)). Sin embargo, estos productos representan aplicaciones de bajo valor; Por lo tanto, el reciclaje mecánico se usa principalmente para polímeros reforzados con fibra de vidrio

(PRFV), aunque también se pueden encontrar aplicaciones para PRFC termoplásticos y termoestables. Debido a que el reciclaje mecánico no recupera las fibras individuales, el desempeño del reciclaje mecánico se evalúa a nivel de compuesto.

II.III.II.II. Recuperación de fibra de carbono

La recuperación de fibra consiste en recuperar las fibras del PRFC, mediante el uso de un proceso térmico o químico agresivo para descomponer la matriz (generalmente un termoestable); Las fibras se liberan y se recogen, y se puede recuperar energía o moléculas de la matriz. La recuperación de fibra puede estar precedida por operaciones preliminares, como por ejemplo, limpieza y reducción del tamaño de los residuos.

Los procesos de recuperación de fibras son particularmente adecuados para CFRP: las fibras de carbono tienen una alta estabilidad térmica y química, por lo que sus excelentes propiedades mecánicas no se degradan significativamente (especialmente en cuanto a la rigidez). Generalmente, las fibras de carbono tienen una superficie limpia (ilustración 9.a) y propiedades mecánicas comparables a los precursores vírgenes; sin embargo, algunos defectos superficiales (picaduras, matriz residual y carbón, ilustración 9.b) y degradación de la resistencia han sido reportados ((85) (86)).

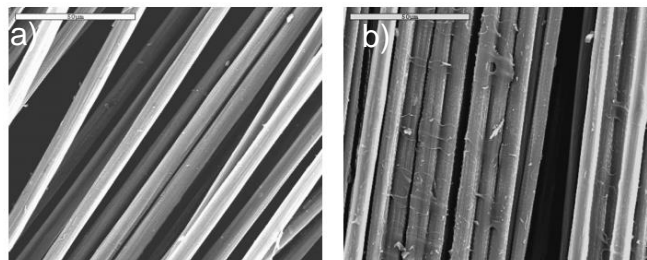


Ilustración 9. Imágenes de la superficie de fibra de carbono recuperada donde a) se observa la superficie limpia y b) residuos de resina termoestable en la superficie (86).

II.III.III. Funcionalización de la superficie de la fibra de carbono reciclada

La química superficial de la fibra de carbono puede influir en las propiedades finales de los materiales compuestos favoreciendo de esta un posible enlace entre

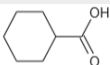
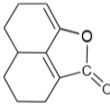
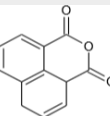
esta y la matriz termoestable, la cual se determina por la presencia de heteroátomos que forman distintos grupos superficiales de carácter ácido y básico en los bordes de capas grafénicas, modificando el carácter hidrofóbico de la superficie.

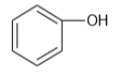


Adicionalmente, el intercambio iónico de los grupos ácidos al liberar protones en medios acuosos y de los grupos básicos en captarlos cuando se encuentran en un medio ácido, promueve la aparición de cargas positivas o negativas en la superficie de la fibra de carbono. De forma general, si el pH del medio es mayor que el pH en el punto de carga cero de la superficie de la fibra de carbono (pHPCC, pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del carbón es cero), $pH > pHPCC$ se tiene un predominio de cargas positivas en la superficie de la fibra de carbono; por el contrario, si $pH < pHPCC$ se obtiene una superficie cargada negativamente (87) (88) (89).

II.III.III.I. Principales grupos funcionales.

En la superficie de la fibra de carbono incluye una amplia variedad de grupos superficiales, estos grupos están compuestos principalmente por oxígeno, y pueden ser de carácter ácido, básico o neutro, los cuales determinan características del material tales como acidez y basicidad total, carga superficial y el carácter hidrofóbico o hidrofílico del sólido. En la tabla 3 se muestran los principales grupos funcionales.

Tabla 3. Grupos funcionales que se pueden presentar en la superficie de la fibra de carbono.

Nombre	Estructura	Estabilidad térmica (°C)
Carboxílico		250 - 400
Lactona		400 - 650
Anhídrido		350 - 650

Fenólicos		600 – 700
Carbonilo		700 – 900
Éter		700

II.III.IV. Proceso de laminado por prensa hidráulica

II.III.IV.I. Etapas de fabricación

Las etapas del proceso se pueden dividir en verificación y caracterización de materiales de fabricación, diseño, preparación del procesamiento de la pieza, llenado de molde, curado y post-curado, desmoldeado y finalmente verificación de la calidad y caracterización de la estructura.

1. Verificación y caracterización de materiales de fabricación. Verificación de las propiedades de los materiales antes de la fabricación mediante el uso de instrumentos de laboratorio. Estas mediciones permiten tener un mejor control de las variables que influyen en el proceso.
2. Diseño. Esta etapa busca minimizar los procesamientos de “prueba /error”, a la vez que se puedan predecir los defectos de la pieza final y sus prestaciones mecánicas.
3. Preparación del procesamiento de la pieza. Esta etapa tiene como objetivo final la preparación del molde para el proceso de impregnación mediante los siguientes pasos:
 - Corte de fibra de carbono reciclada.
 - Limpieza del molde.
 - Protección de zonas para fijación de materiales de sellado.
 - Aplicación del agente desmoldeante.
 - Puesta del tacky tape en los orificios del molde de RTM.
 - Pesaje de fibra de carbono, resina bio-basada y catalizador.
 - Mezclado de la fibra de carbono reciclada con la resina biobasada.
 - Sellado del molde.

- Aplicación de presión a todos los materiales puestos en el molde, para consolidar una sola pieza.
4. Llenado de molde. Se recomienda el uso de presiones que permitan disminuir la porosidad y aumentara las propiedades mecánicas de las fibras.
 5. Curado y post-curado. Proceso en el que se puede evitar, o al menos minimizar la aparición de defectos, debidos particularmente a mecanismos viscoelásticos y de transferencia de calor inadecuados.
 6. Desmolde. Antes de realizar el desmoldado de la pieza se deben seguir los siguientes pasos de verificación:
 - Se verifica que la pieza ha finalizado el curado y post-curado.
 - Retirar la presión aplicada en la prensa hidráulica.
 - Remover el contra-molde.
 - Extraer la pieza finalizada.
 - Limpiar la superficie de las piezas que conforman el molde rígido.
 7. Inspeccionar visualmente la pieza desmoldada.
 8. Verificación de calidad. Consiste en detectar daños, algunos de ellos pueden ser grietas de la matriz, mala impregnación de la fibra o porosidades.
 9. Caracterización del compuesto. Realizar pruebas de laboratorio destructivas o no destructivas que permitan determinar si el producto cuenta con las características de calidad necesarias.

II.III.IV.II. Principales fenomenologías físicas

A continuación, se describen de forma breve los principales fenómenos físicos que se presentan durante el proceso de fabricación del material compuesto. En la ilustración 10 se muestra la relación entre cada fenómeno reológico que participa en el proceso de infusión.

- **Fenómenos Reológicos-Térmicos:** La facilidad con la que fluye la resina en la preforma depende además de la permeabilidad, de la viscosidad.
- **Fenómenos Mecánicos-Químicos:** Futuros problemas mecánicos, pueden presentarse debidos a polimerizaciones no-óptimas.
- **Fenómenos Térmicos-Químicos:** Someter el compósito de matriz-fibra a

ciclos térmicos óptimos, propicia la aceleración de la polimerización en tasas óptimas.

- **Fenómenos Reológicos-Químicos:** El transporte y la impregnación del refuerzo, mediante la resina termoestable, se han de realizar óptimamente, con la finalidad de que la resina activada no llegue al punto de gel, antes de alcanzar el llenado completo, y óptimo del compuesto.
- **Fenómenos Hidrodinámicos-Térmicos:** incrementar la temperatura de la resina termoestable, ayuda en el movimiento del flujo de impregnación, compatibilizando con las fuerzas viscosas y capilares.
- **Fenómenos Reológicos-Hidrodinámicos:** En función de la velocidad del frente de flujo, actuarán las fuerzas capilares o viscosas (45), favoreciendo o no, la impregnación y por tanto, la potencial aparición de porosidades
- **Fenómenos Reológicos-Mecánicos:** Los problemas de impregnación, se reflejan en la aparición de porosidades, zonas secas entre otras.
- **Fenómenos Térmicos-Mecánicos:** La polimerización del compuesto incrementa naturalmente su temperatura, la cual interactúa con el molde.

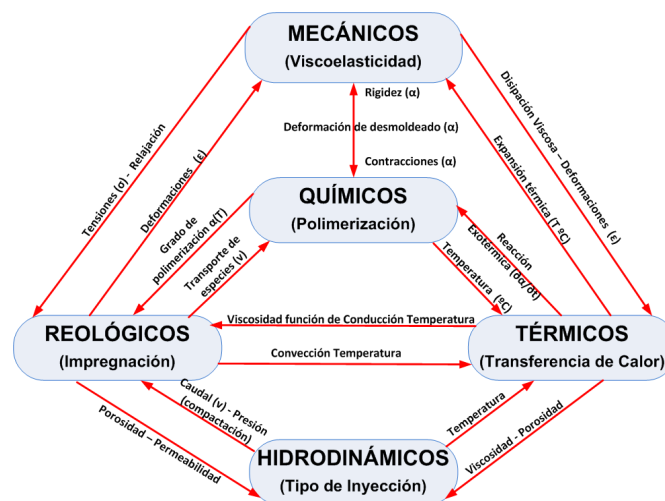


Ilustración 10. Interrelación entre los fenómenos presentes en el proceso.

Capítulo III. Materiales y metodología experimental

III.I. Desarrollo de un proceso para recuperar FC

III.I. I. Desarrollo de un proceso para recuperación de Fibra de Carbono

III.I. II. Antecedentes

Previo a los estudios realizados para esta Tesis de maestría se llevó a cabo el estudio de la viabilidad de la aplicación de los métodos para la recuperación de material pre-impregnado de acuerdo a la metodología de la norma ASTM D3529-16 “Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Prepreg” donde se reporta un procedimiento general para la realización de tratamiento de materiales compuestos clasificado en métodos químicos (procedimiento A) y térmicos (procedimiento B) así como, la determinación mediante experimentación de la viabilidad de los métodos reportados en la literatura (véase anexo I) (90).

De acuerdo a los resultados reportados por R. Ramírez (2018) y mostrados en la ilustración 11, se concluyó que los métodos de recuperación a emplear se basan en aplicación de tratamientos térmicos y tratamiento químico para la eliminación de la matriz (54).

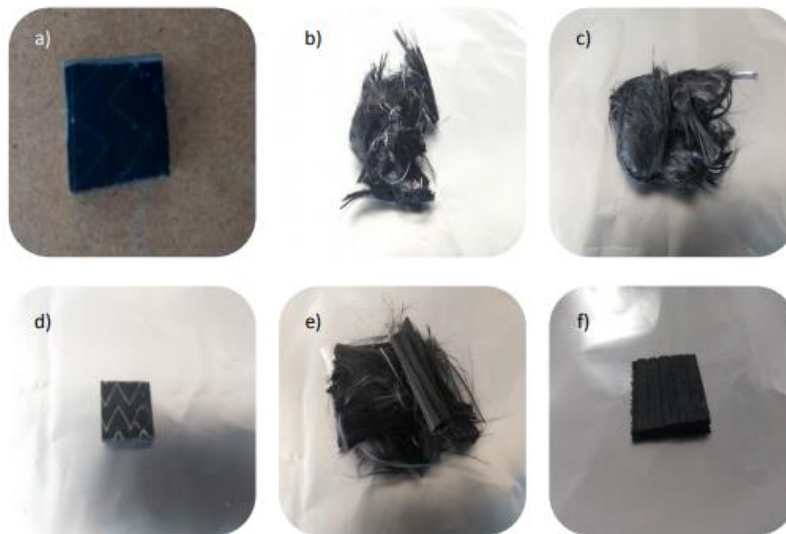


Ilustración 11. Resultados visuales obtenidas por R. Ramírez (2018) donde a) se muestra el material compuesto b) Digestión con HNO_3 , c) Digestión usando ácido sulfúrico (H_2SO_4) / peróxido de hidrógeno (H_2O_2), d) digestión empleando etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) e hidróxido de potasio (KOH), e) carbonización de la matriz y f) pirolisis con purga en N_2 .

III.I. III. Tratamiento térmico para la recuperación de fibra de carbono

Se ha establecido que uno de los procesos para la eliminación de la matriz termoestable sea mediante la aplicación de temperaturas críticas que permitan la carbonización y descomposición de la resina en la que se encuentran embebidas las fibras de carbono. Para ello, la aplicación de un diseño experimental permite realizar un análisis estadístico de los factores más significativos para la recuperación de fibra de carbono con el menor impacto en las propiedades estructurales y realizar la planeación de corridas experimentales conforme al diseño que se pretenda aplicar. Para esta fase se pretende evaluar 2 factores para el proceso de eliminación del material termoestable que son temperatura y tiempo de exposición por lo que se optó por un diseño factorial. En la ilustración 12 se muestra el procedimiento general para la obtención de FC así como el diseño de experimentos realizado bajo condiciones ambientales y la realización con aire como factor de bloqueo.



Ilustración 12. Proceso para la obtención de fibra de carbono.

Tabla 4. Recuperación de FC por tratamiento térmico.

Temperatura (°C)	450	550	650	750
Tiempo (min)	15 30	15 30	15 30	15 30

III.I. IV. Tratamiento químico para la recuperación de fibra de carbono

El material compuesto es pesado y cortado de 20 x 20 mm con el fin de que pueda ser introducido en un vaso de precipitado, se realiza un pretratamiento en ácido nítrico con el fin de iniciar la delaminación y expansión del material compuesto con el fin de aumentar el área de contacto, propiciando la degradación de la resina epóxica tomando dos variantes de inmersión ácido acético al 50% o ácido sulfúrico al 37% en volumen con variantes de tiempo de inmersión (Tabla 5). Posterior al pretratamiento el material es sometido a una limpieza ultrasónica en acetona seguida de una limpieza de impurezas en agua destilada. El material resultante es sometido a un secado a 60 °C hasta que la pérdida de peso sea de 20-30%. Las capas de fibra de carbono con resina epóxica se sumergieron en etilenglicol (que funge como disolvente) e hidróxido de sodio (que funge como catalizador) en un matraz de tres bocas con condensador de reflujo a 160 °C por 200 min con agitación magnética, la reacción finaliza en la separación de materiales sólidos (FC) y líquidos siendo separados por filtración. Una vez separada la fase acuosa se añadió agua destilada de forma que los productos líquidos de la reacción se separan en fase acuosa y fase oleosa. La fase oleosa obtenida fue secada a en horno a 80 °C durante 16 h mientras que, las fibras recuperadas se remojaron en la acetona durante 30 min y posteriormente se enjuagaron a fondo con agua y se sometieron a un proceso de secado por 3 h a 100 °C.



Ilustración 13. Proceso químico para la recuperación de FC (91).

Tabla 5. Diseño de experimentos para el tratamiento químico.

Tratamiento	Ácido acético (CH ₃ COOH)		Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	
	0.5	1	0.5	1
Tiempo (h)				

III.I. IV. Funcionalización superficial de la fibra de carbono

Las FCR fueron tratadas de acuerdo a un Diseño de Experimentos con soluciones de ácido sulfúrico (H₂SO₄) variando la temperatura de tratamiento ácido y el tiempo de inmersión en la solución ácida, una vez transcurrido el tiempo de inmersión de la fibra de carbono se realizan lavados hasta obtener un pH neutro con agua destilada a 35 °C y posteriormente sumergirlas en una solución de NaOH a diferentes tiempos y normalidades como se muestra en la Tabla 6. Las fibras de carbono son recuperadas del proceso anterior y se mantienen en agua destilada por 120 horas para una vez transcurrido el tiempo llevar un secado a temperatura ambiente (ilustración 14).



Ilustración 14. Procedimiento general para la funcionalización de FC.

Tabla 6. Niveles de los factores para el diseño factorial 2⁴.

Factores	Niveles		Variable de respuesta	
	(+)	(-)		
Temperatura tratamiento ácido (°C)	A	115	100	Grado de ordenamiento Longitud de laminilla Desgaste Temperatura de Transición vítrea Grupos funcionales
Tiempo tratamiento ácido (min)	B	60	30	
Normalidad tratamiento básico (N)	C	2	1	
Tiempo tratamiento básico (min)	D	90	45	

En la tabla 7 se muestra el total de las corridas experimentales que resultan del diseño factorial, para determinar los niveles del último factor se multiplican los signos de cada una de las filas y se obtiene el nivel (signo) correspondiente para el factor E.

Tabla 7. Niveles y organización de las corridas experimentales para el diseño factorial.

Experimento	A	B	C	D
1	(-)	(-)	(-)	(-)
2	(+)	(-)	(-)	(-)
3	(-)	(+)	(-)	(-)
4	(+)	(+)	(+)	(-)
5	(-)	(-)	(+)	(+)
6	(+)	(-)	(+)	(+)
7	(-)	(+)	(-)	(+)
8	(+)	(+)	(-)	(+)
9	(-)	(-)	(-)	(-)
10	(+)	(-)	(+)	(-)
11	(-)	(+)	(+)	(-)
12	(+)	(+)	(+)	(-)
13	(-)	(-)	(-)	(+)
14	(+)	(-)	(-)	(+)
15	(-)	(+)	(-)	(+)
16	(+)	(+)	(+)	(+)

III.II. Técnicas de caracterización

III.II. I. Espectroscopia Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de compuestos orgánicos e

inorgánicos. En el caso de la caracterización de las FCR se obtiene información acerca de los cambios estructurales provocados por los tratamientos de recuperación y funcionalización con una penetración del orden de los 60 nm. Independientemente de la zona en la que se realice la caracterización el espectro de la FC presenta dos bandas características a 1350 y 1580 cm^{-1} o valores cercanos que corresponden a la banda G y D respectivamente.

La banda G es asociada con un cristal único de grafito, mientras que la banda D es asociada con las imperfecciones creadas a partir del daño provocado por la eliminación de grupos hidróxido y epóxico en el plano basal del carbón. La intensidad de radio de la banda G y D (I_D/I_G) indica el tamaño del plano grafitico, el tamaño de cristal lateral (L_a) generalmente disminuye por el proceso de recuperación, en la fórmula 1 se muestra la expresión para el cálculo del tamaño de cristal por intensidad de radio y en la fórmula 2 se muestra el cálculo para determinar el grado de ordenamiento (L_q) donde λ_1 es la longitud de onda del láser empleado para la caracterización en nm.

$$L_a = (2.4 \cdot 10^{-10}) \cdot (\lambda_1)^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right)$$

$$L_q = \frac{I_D}{I_D + I_G}$$

Para la esta caracterización se empleó un espectrómetro micro-RAMAN Renshaw PLC con microscopio Leica DM2700 a 50x con láser de 532 nm del Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Materiales (IMDEA Materiales).

III.II. III. Cuantificación de grupos funcionales

Se prepararon tres suspensiones donde se mezclaron 0.1 \pm 0.0005 gramos de fibra de carbono en 10 mL de disoluciones de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 M, bicarbonato de sodio NaHCO_3 0.1 M y carbonado de sodio Na_2CO_3 0.05 M. Las suspensiones mantuvieron a una temperatura de 25 °C durante 48 h. Posteriormente, una alícuota de líquido sobrenadante de cada una de estas suspensiones se valoró con una disolución de HCl 0.1 M.

La cuantificación de los grupos funcionales de la superficie se realiza mediante titulaciones ácido – base por el método Boehm para los grupos superficiales de oxígeno, tomando bases de distinta fortaleza, hidróxido de sodio (NaOH), carbonato de sodio (Na₂CO₃) y bicarbonato de sodio (NaHCO₃), y ácidos como ácido el clorhídrico (HCl). Los grupos superficiales fuertemente ácidos como los carboxílicos se neutralizan con NaHCO₃, el NaOH neutraliza los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos, el Na₂CO₃ neutraliza los grupos carboxílicos y lactónicos mientras que los grupos básicos se neutralizan con HCl. Por tanto, las cantidades de los diferentes grupos ácidos se calculan por diferencia de la siguiente forma:

- mmol grupos ácidos carboxílicos = mmol NaHCO₃
- mmol grupos lactónicos = mmol Na₂CO₃ - mmol NaHCO₃
- mmol grupos fenólicos = mmol NaOH - mmol Na₂CO₃

III.II. IV. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La caracterización de los grupos funcionales superficiales presentes en las fibras de carbono mediante Reflexión Total Atenuada (RTA), se basa en los mismos principios del análisis funcional tradicional de la química orgánica. Así, a cada grupo se le asocia una o varias bandas características, sin embargo, los valores característicos de número de onda (cm⁻¹) de los grupos funcionales de los carbones activados, que aparece una determinada banda en el espectro, puede variar respecto del correspondiente valor que presenta el grupo aislado. Lo anterior es debido a la alta conjugación o efecto de matriz que se presenta en la superficie de estos materiales.

El espectrómetro empleado es PerkinElmer modelo FRONTIER MIR/FIR del Centro Nacional de Tecnologías Aeronáuticas (CENTA).

III.II. V. Microscopía Electrónica de Barrido por haz de iones enfocados (FIB-MEB)

Con el fin de observar la estructura superficial y comprobar la eliminación completa de la matriz epóxica de la fibra de carbono reciclada y fibra de carbono funcionalizada se empleó un FIB-MEB marca Thermo Fisher modelo Helios NanoLab DualBeam. Las muestras de material compuesto fueron cortadas a 2 mm con una cortadora horizontal de hilo de diamante Well modelo 3022 y recubiertas con oro de 24 kilates mientras que para las fibras de carbono fueron colocadas en cinta de carbono, dicho equipo se encuentra en las instalaciones del IMDEA Materiales.

III.II.VI. Lupa estereoscópica

La lupa estereoscópica permitió la observación y estudio por reflexión de luz incidente de muestras tridimensionales, mediante la cual se realiza la observación de las fibras de carbono obtenidas después del tratamiento de recuperación térmica y determinar si se degradó por completo la matriz epóxica. La lupa estereoscópica empleada para la observación de las muestras es Discovery.V8 marca Zeiss con cámara digital AxioCam ICc1 del CENTA.

III.III. Manufactura del material compuesto

Debido a que es necesario someter la resina durante su periodo de curado a presión hidráulica con el fin de compactar y obtener una superficie más homogénea se empleó un molde para RTM de 200 x 200 mm y una presión constante de 5 psi por 16 h. El molde fue preparado mediante la aplicación de 3 capas de sellador de grietas y desmoldante FREKOTE 700-NC de la marca Henkel.

La fibra de carbono funcionalizada fue cortada con ayuda de unas tijeras para Kevlar con una longitud aproximada de 50 mm y separadas entre ellas con ayuda de agitación mecánica, se empleó resina bio-basada con aceite de linaza SR GreenPoxy 56 de la marca Sicomin con agente endurecedor SZ 8525 en proporción de peso 100/25 respectivamente. La FC funcionalizada al 1.0 % en peso fue mezclada con la resina bio-basada y sometida a un proceso de desgasificación de 10 min, posterior a ello se agregó el catalizador y fue mezclada y desgasificada por 5 min. La mezcla obtenida se dispersó en el molde de RTM cuidando una

distribución homogénea de los cúmulos de FC y se llevó a cabo el proceso de durado a temperatura ambiente.

III.IV. Análisis de las propiedades de los materiales compuestos

III.IV.I. Tribología

La tribología es la ciencia que estudia la fricción, el desgaste y la lubricación entre superficies de contacto; para este trabajo de Tesis se empleó con el fin de conocer el efecto sobre la resistencia al desgaste debido a la funcionalización de las FC. Se empleó un tribómetro de alta temperatura (THT) TRB³ del Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI) unidad Querétaro bajo las siguientes condiciones: arreglo pin-on-disk con esfera de acero al cromo AISI 52100 (100CR6) de 6 mm, radio de giro de 2 mm, velocidad lineal de 10 cm/s, carga normal de 1 N, 100 m de prueba, limpieza de la superficie con paño y bajo condiciones ambientales (temperatura de la sala de 25 °C y humedad relativa de 40 %).

III.IV.II. Tomografía de rayos X

La tomografía computarizada de rayos X es una técnica de ensayos no destructivos a nivel nano/micro-estructural que permite detectar fallos en los materiales por defectos o por proceso de fabricación. En este caso se empleó con el fin de conocer la cantidad de poros presentes en la muestra representativa del material compuesto, así como el porcentaje de fibra de carbono presente. El equipo empleado para este estudio es un Nanotomo GE phoenix v|tome|x s marca Baker Hughes del IMDEA Materiales.

III.IV. III. Calorimetría Diferencia de Barrido (CDB)

CDB es una técnica de análisis térmico que permite medir el flujo de calor de muestras como función de la temperatura o el tiempo permitiendo medir de manera cuantitativa, las reacciones químicas y las transiciones físicas que experimenta el material. Los datos obtenidos de esta técnica se basan en la temperatura a la cual un polímero cambia de un estado rígido y quebradizo a otro blando y maleable conocida como temperatura de transición vítrea (Tg). El equipo empleado es DSC

Q200 de la marca TA Instruments con flujo de nitrógeno del IMDEA Materiales con una rampa de calentamiento de 10 °C/min de -40 a 240 °C en dos calentamientos, la masa de las muestras colocadas es de 8 mg con diferencias en peso de ± 2 mg y encapsuladas en capsulas herméticas para evitar derrames del material.

Capítulo IV. Resultados

IV.I. Caracterización del material compuesto

IV.I.I. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Debido a que el material compuesto fue donado para el desarrollo de este proyecto se realizó un estudio mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier con el fin de determinar el tipo de matriz empleada en su proceso de fabricación. En la ilustración 15 se muestra el espectro obtenido y en la Tabla 8 se enlistan las vibraciones de las bandas más significativas para la identificación de la muestra. El espectro muestra una banda a 3342 cm^{-1} relacionada con los grupos hidróxilos con extensión de los enlaces de H formados como resultado de la apertura del anillo oxirano, el grupo epóxico (915 y 821 cm^{-1}) donde la vibración a 915 cm^{-1} muestra que la resina fue curada con Diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) y vibraciones a 1604 y 1505 cm^{-1} asociadas con los enlaces C=C presentes en los anillos bencénicos de la resina (92).

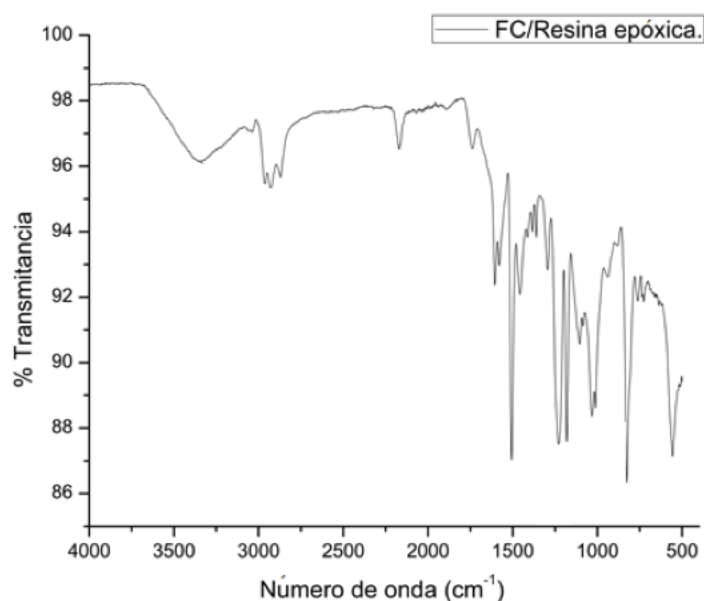


Ilustración 15. Espectro IR del material compuesto donado.

Tabla 8. Enlaces presentes en la muestra de material compuesto donado por la empresa.

Longitud de onda (cm^{-1})	Enlace	Modo vibracional
3342	O-H	Extensión de enlaces.
3057	C-H	Extensión del anillo oxirano.

2964	C-H	Extensión simétrica de anillo aromático.
2927	CH ₂	Extensión.
2871	C-H	Extensión alifático.
2168	C≡C	Flexión
1604	C=C	Extensión de anillo aromático.
1505	C-C	Extensión de anillo aromático.
1036	C-O-C	Extensión de éster.
915	C-O	Extensión de grupo oxirano.
821	C-O-C	Extensión de grupo oxirano.

IV.I.II. Espectroscopía Raman

En la Tabla 9 se muestran las asignaciones de las bandas propias de la resina epóxica (93). Las vibraciones correspondientes a la vibración de las bandas epóxicas se encuentra en el rango de 1200 y 1272 cm⁻¹, a 1262 cm⁻¹ se encuentra el anillo epóxido y su intensidad depende de la concentración de dichos grupos en la resina. La banda a 892 cm⁻¹ se debe a una deformación débil del anillo epóxido mientras que a 2853 cm⁻¹ se muestra la vibración perteneciente al endurecedor empleado en el proceso de fabricación. Las bandas pertenecientes a la fibra de carbono se encuentran en 1572 cm⁻¹ (banda G) y 1332 cm⁻¹ (banda D) y se puede apreciar en la ilustración 16.

Tabla 9. Bandas y vibraciones de la muestra de material compuesto.

Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)	Intensidad	Asignación de banda
3060	Muy intensa	C-H aromático
2897	Media	C-H alifático
2853	Media	C-H alifático
1572	Media	Banda G de la fibra de carbono
1430	Media	Deformación de CH ₂
1332	Media	Banda D de la fibra de carbono
1272	Fuerte	Rompimiento de anillo epóxico
1200	Fuerte	CH Tijereo
1079	Fuerte	Anillo epóxico
1030	Muy débil	Anillo epóxico
1015	Muy débil	Tensión de anillo aromático
892	Media	Deformación de anillo epóxico

788	Media	Tijereo de CH
632	Medio	Deformación del anillo epòxico

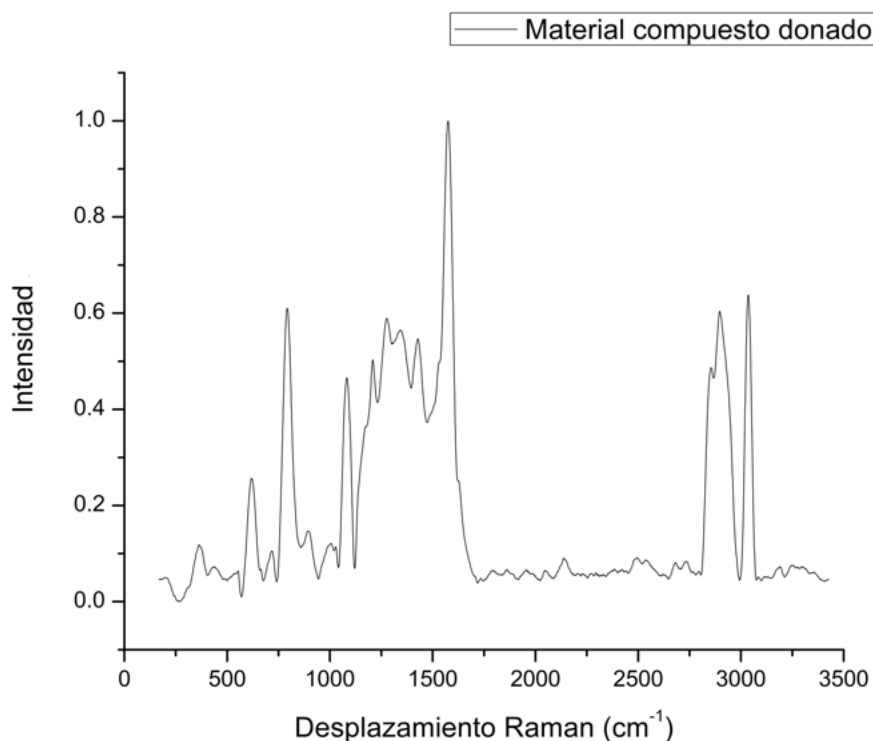


Ilustración 16. Espectro Raman del material donado para el desarrollo del proyecto.

IV.II. Recuperación de fibra de carbono

IV.II.I. Lupa estereoscópica

Una vez obtenidas las fibras de carbono se analizan de forma óptica mediante la lupa estereoscópica con el fin de conocer si las fibras de carbono presentan rastros de material termoestable de acuerdo al zoom óptico antes de realizar análisis químicos de la fibra para descartar o verificar que el procedimiento sea eficaz. Las muestras analizadas son vistas con 50x, condiciones ambientales y sin tratamiento adicional para su observación en la lupa.

En la ilustración 17 se muestran las fibras de carbono obtenidas a diversas temperaturas por un tiempo de 15 min. Se observa que las temperaturas aplicadas realizan una eliminación del material termoestable permitiendo el movimiento de las fibras de carbono. Se observó que las muestras pueden presentar pequeños puntos

blancos que son fácilmente removidos con ayuda de agitación mecánica de las fibras de carbono que se asume son restos carbonizados de material termoestable.



FCR
450°C



FCR
550°C



FCR
650°C



FCR
750°C

Ilustración 17. Micrografías obtenidas de la fibra de carbono recuperada a diferentes temperaturas a 15 min.

En la ilustración 18 se muestran las fibras de carbono recuperadas a diferentes temperaturas con un tiempo de 30 min, se observa que el material termoestable fue eliminado permitiendo el fácil manejo de la FC y a comparación del tiempo anterior no se presentan puntos blancos en las muestras analizadas.



FCR
450°C



FCR
550°C



FCR
650°C



FCR
750°C

Ilustración 18. Micrografías obtenidas de la fibra de carbono recuperada a diferentes temperaturas a 15 min.

Como se muestra en la ilustración 19 el método de descomposición de resina epóxica por el método de inmersión en ácido acético no permitió la delaminación del material compuesto para la obtención de la FC, por otra parte, la inmersión en ácido sulfúrico permitió la degradación del polímero concluyendo que el uso de ácido acético no es viable.



Ácido sulfúrico



Ácido acético

Ilustración 19. Micrografías obtenidas en la lupa estereoscópica para la recuperación de FC por eliminación química de la matriz.

IV.II.II. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Las FC recuperadas fueron analizadas mediante FTIR, donde se comprueba por análisis químico la eliminación de resina epóxica. En la ilustración 20.a) se muestran los espectros de FCR por tratamiento térmico a 15 min y en 20.b) los espectros correspondientes a 30 min.

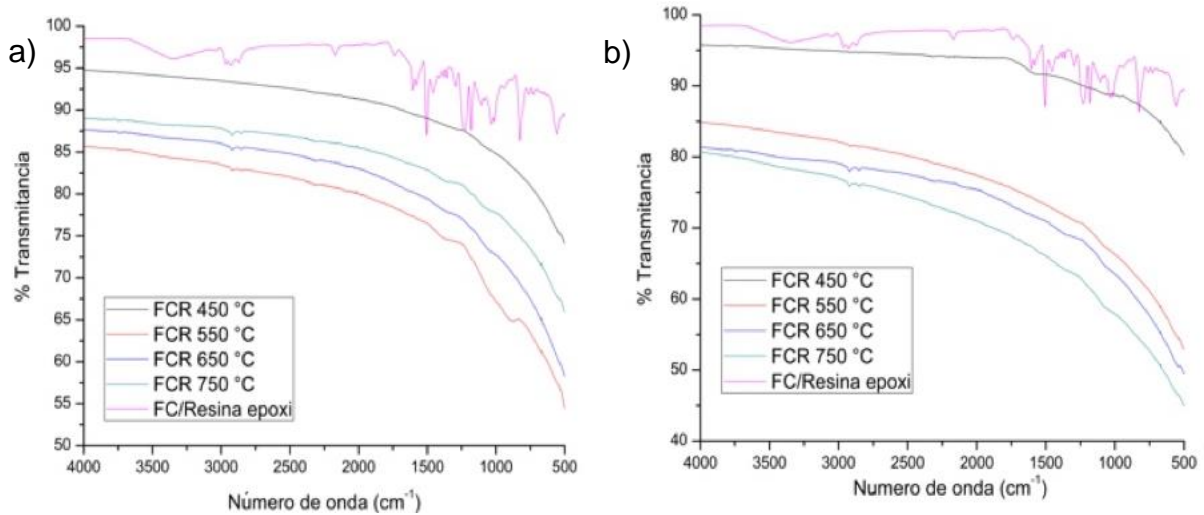


Ilustración 20. Espectros a) FC recuperada en 15 min y b) FC recuperada a 30 min.

La FC recuperada por inmersión en ácido acético muestra bandas que indican la presencia de resina epóxica posterior al proceso de reciclado químico, por otro lado, el proceso con inmersión en ácido sulfúrico muestra que las condiciones aplicadas permiten la eliminación por descomposición química de la

matriz termoestable y dichos resultados pueden ser apreciados en los espectros mostrados en la ilustración 21.

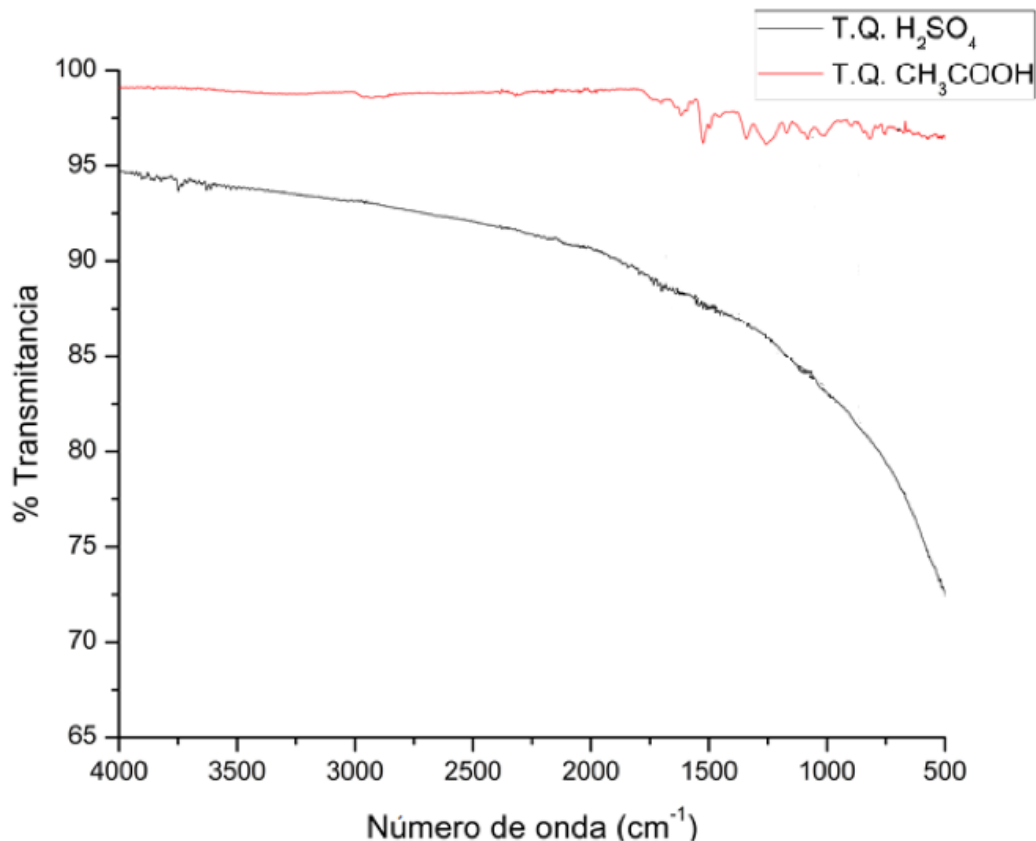


Ilustración 21. Espectros IR de las FC recuperas por tratamiento químico.

IV.II.III. Espectroscopia Raman

La ilustración 22 muestra el espectro Raman obtenido de las FCR por tratamiento térmico en 15 min con la finalidad de detectar cambios en la estructura cristalina. Independiente de la zona analizada se observan las bandas características de las nanoestructuras de carbono.

La banda G está asociada con un cristal individual de grafito y la banda D con las imperfecciones estructurales creadas en la superficie mide la FC. El radio de intensidad de las bandas (I_D/I_G) indica el tamaño del plano grafitico, el tamaño lateral de cristal (L_a) se espera que sea menor posterior a los procesos de recuperación. Dichos fenómenos y los valores calculados con las fórmulas mencionadas en el apartado III.II. I. se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Parámetros microestructurales de la FC reciclada a diferentes temperaturas a 15 min.

Temperatura (°C)	I_D/I_G	L_a (nm)	Grado de ordenamiento
450	0.8435	8.9655	0.6457
550	1.0581	11.2461	0.6457
650	1.1071	5.5112	0.7955
750	1.1148	12.6693	0.6302

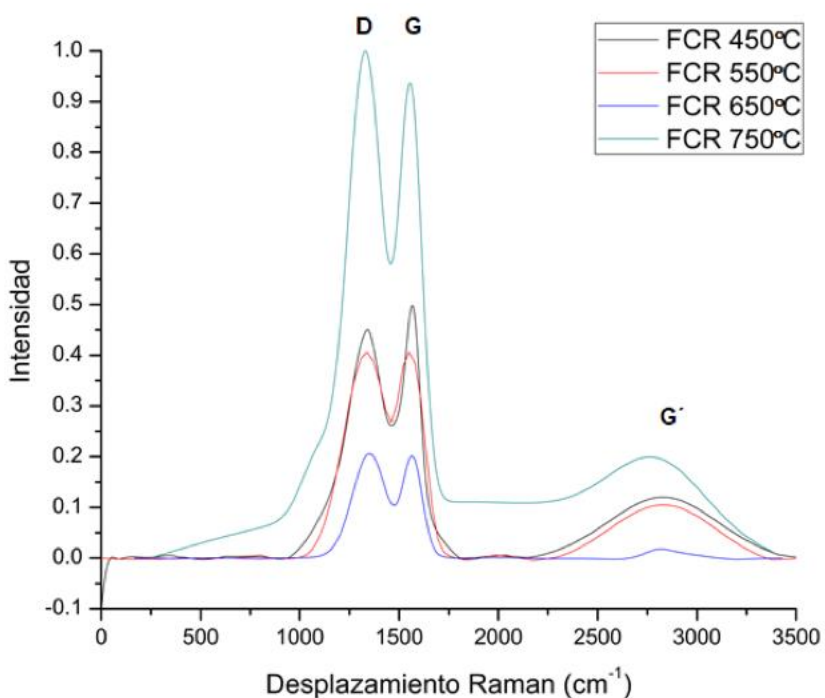


Ilustración 22. Espectro Raman de FC obtenida por tratamiento térmico a diferentes temperaturas en 15 min.

Los resultados de los parámetros microestructurales de las FC recuperadas a 30 min son presentados en la ilustración 23 y Tabla 11.

Tabla 11. Parámetros microestructurales de la FC reciclada a diferentes temperaturas a 30 min.

Temperatura (°C)	I_D/I_G	L_a (nm)	Grado de ordenamiento
450	0.6950	3.5146	0.7930
550	1.2059	9.9751	0.7007
650	0.8511	16.8724	0.4942
750	1.1408	13.8524	0.6147

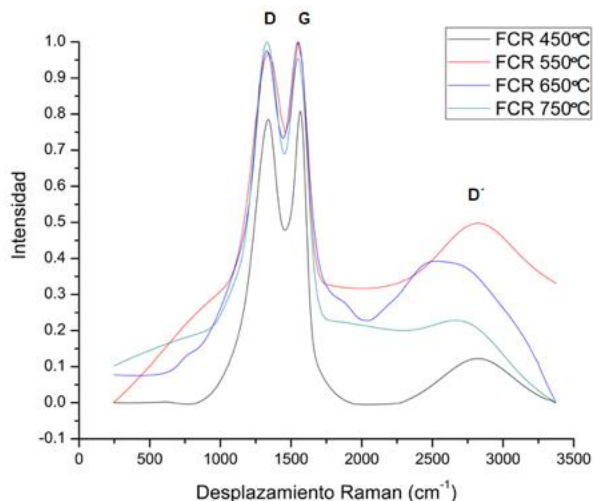


Ilustración 23. Espectro Raman de FC obtenida por tratamiento térmico a diferentes temperaturas en 30 min.

Debido a los resultados obtenidos de la recuperación de FC por el método químico se optó por continuar el proceso de reciclado con recuperación por aplicación de temperatura.

IV.II.IV. Análisis del diseño experimental

De acuerdo al diseño experimental se realizaron 8 corridas con una réplica, en cada uno de los experimentos se registró los cambios en la microestructura de la fibra tomando para el análisis la variación en el tamaño del cristal lateral (L_a). Del total de especímenes analizados se obtuvieron 16 muestras que al ser sometidas al proceso de recuperación térmica muestra variaciones en el tamaño de cristal lateral que de acuerdo a la literatura modifica las propiedades de desempeño mecánico de las FCR. En la Tabla 12 se muestra el registro de los resultados calculados a partir de la información obtenida de la caracterización por Espectroscopía Raman.

Tabla 12. Tamaño de cristal lateral de FCR.

Tiempo (min)	Temperatura (°C)			
	450	550	650	750
15	8.9655	11.246	5.5112	12.669
	8.5849	3.9421	14.009	12.577
30	3.5146	9.9751	16.872	13.852
	4.1411	3.7575	13.341	13.187

IV.II.V. ANOVA temperatura para tratamiento térmico

Con el fin de conocer la influencia de los factores de análisis se realizó un análisis ANOVA con los datos registrados en la Tabla 13, tomando en cuenta los factores principales, ya que, son los que se interesa saber cómo es su influencia estadística en la variable de tamaño de cristal lateral.

Se establecieron las siguientes hipótesis para el análisis de resultados:

- H_0 : Efecto del tiempo (A)=0
 H_A : Efecto del tiempo (A) \neq 0
- H_0 : Efecto de la temperatura (B)=0
 H_A : Efecto de la temperatura (A) \neq 0
- H_0 : Tiempo x temperatura (AB)=0
 H_A : Tiempo x temperatura (AB) \neq 0

Tabla 13. ANOVA para a evaluación del efecto de recuperación de FC por tratamiento térmico.

<i>Fuente</i>	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Valor F	Valor p
Modelo	3	158.122	52.707	4.83	0.020
Lineal	2	130.259	65.129	5.97	0.016
Temperatura	1	130.178	130.178	11.92	0.005
Tiempo	1	0.081	0.081	0.01	0.933
Interacciones de 2 términos	1	27.864	27.864	2.55	0.136
Temperatura*Tiempo	1	27.864	27.864	2.55	0.136
Error	12	130.999	10.917		
Falta de ajuste	4	42.162	10.541	0.95	0.484
Error puro	8	88.837	11.105		
Total	15	289.121			

Con la finalidad de verificar la veracidad de los resultados del análisis de varianza (ANOVA) se realiza la comprobación de los supuestos del modelo estadístico aplicado, para ello se obtuvieron las gráficas de los supuestos de normalidad, varianza constante e independencia de los resultados. La gráfica de probabilidad normal mostrada en la ilustración 24 permite concluir que los datos no se encuentran completamente agrupados mostrando alguna tendencia.

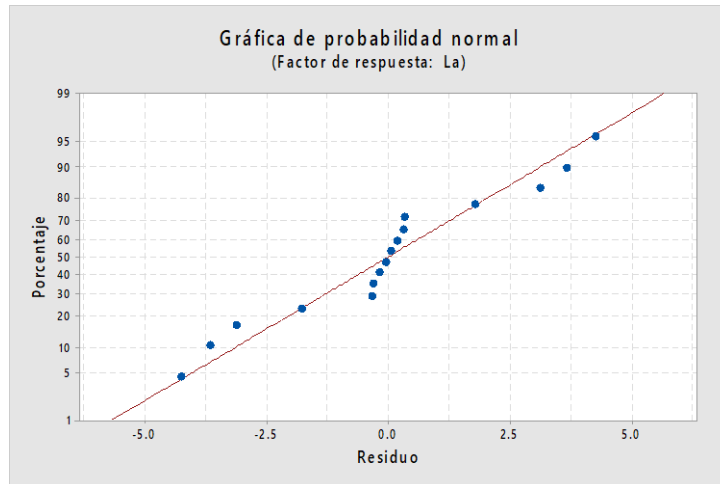


Ilustración 24. Gráfica de probabilidad normal para la recuperación de FC por tratamiento térmico.

La gráfica mostrada en la ilustración 25 permite comprobar si existen diferencias entre las medias de las muestras con el fin de determinar si las varianzas son iguales o no, para este caso la gráfica muestra que los puntos de residuos vs predichos se distribuyen aleatoriamente cumpliendo con el supuesto de que los tratamientos tienen igual varianza.

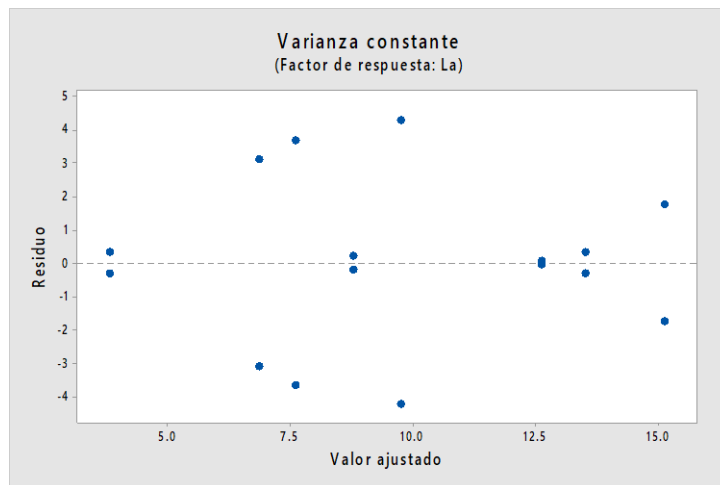


Ilustración 25. Gráfica de varianza constante para la recuperación de FC por tratamiento térmico.

Por otra parte, la gráfica mostrada en la ilustración 26 permite concluir que se cumple con el supuesto de independencia y cumple con el principio de aleatorización.

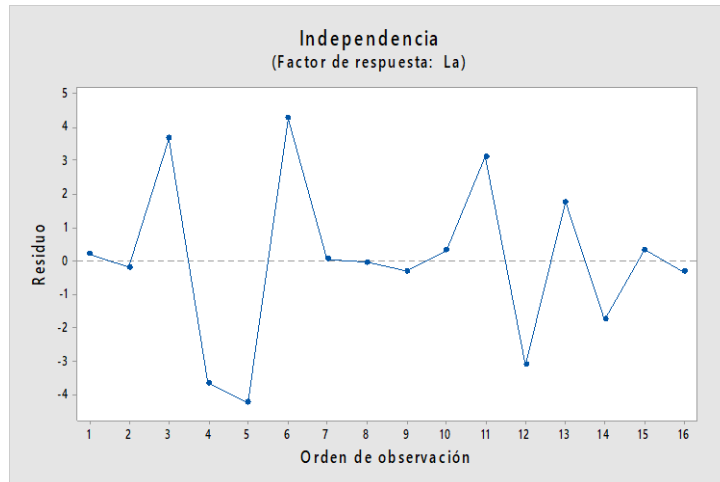


Ilustración 26. Gráfico de independencia para la recuperación de FC por tratamiento térmico.

IV.II.V.I. Complementos estadísticos

IV.II.V. I.I. Gráfico de Daniel's para el efecto en la microestructura

El gráfico de Daniel's o gráfica de papel probabilístico permite determinar la significancia estadística de los factores sobre la variable de análisis. En la Tabla 14 se muestran los resultados obtenidos para la realización de la gráfica de normalidad de efectos estandarizados mostrada en la ilustración 27, dicha grafica muestra que el factor con mayor efecto es la temperatura a la que se somete el material compuesto para la recuperación de la fibra de carbono.

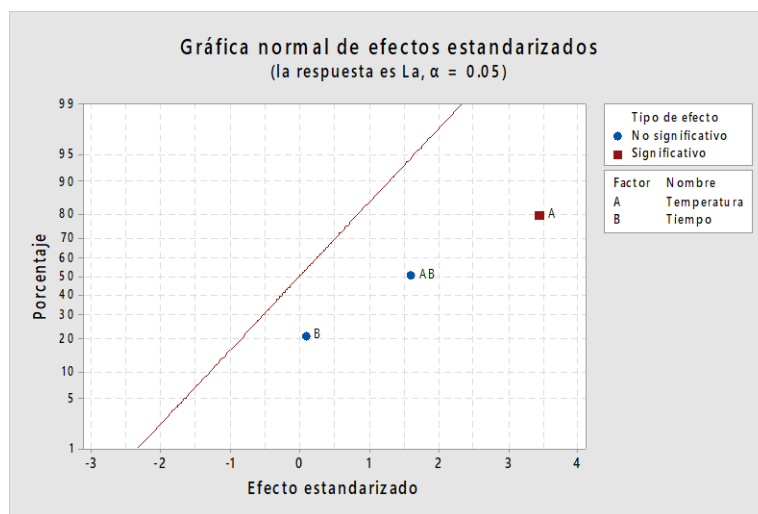


Ilustración 27. Grafica normal de efectos estandarizados para la recuperación de FC por tratamiento térmico.

Tabla 14. Coeficientes codificados para el análisis de varianza.

Término	Efecto	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante		9.759	0.826	11.81	0.000	
Temperatura	7.65	3.83	1.11	3.45	0.005	1.00
Tiempo	0.142	0.071	0.826	0.09	0.933	1.00
Temperatura*Tiempo	3.54	1.77	1.11	1.60	0.136	1.00

IV.II.V.I.II. Grafica de contorno

Se emplea la gráfica mostrada en la ilustración 28 con el fin de conocer la relación de las variables sobre la respuesta, la región más oscura muestra los valores más altos para el tamaño de cristal lateral (L_a). De acuerdo al ANOVA y las gráficas de apoyo se concluye que la condición óptima para la recuperación de las FCR es a 30 min a una temperatura de 650 °C.

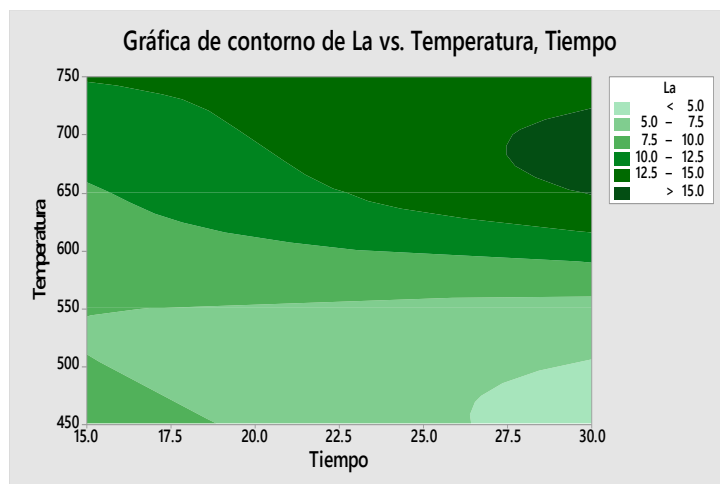


Ilustración 28. Gráfica de contorno para la respuesta del cambio microestructural de la fibra posterior al proceso de recuperación.

IV.II.VI. Microscopía electrónica de barrido por haz de iones enfocados

La superficie y morfología de la FCR recuperada a 650 °C por 30 min muestra un diámetro promedio de 8.3046 μm que se asume es igual para todas las fibras, la superficie muestra depósitos atribuibles a restos de material termoestable o depósitos generados por el proceso de oxidación por el uso de aire en el proceso de recuperación (94).

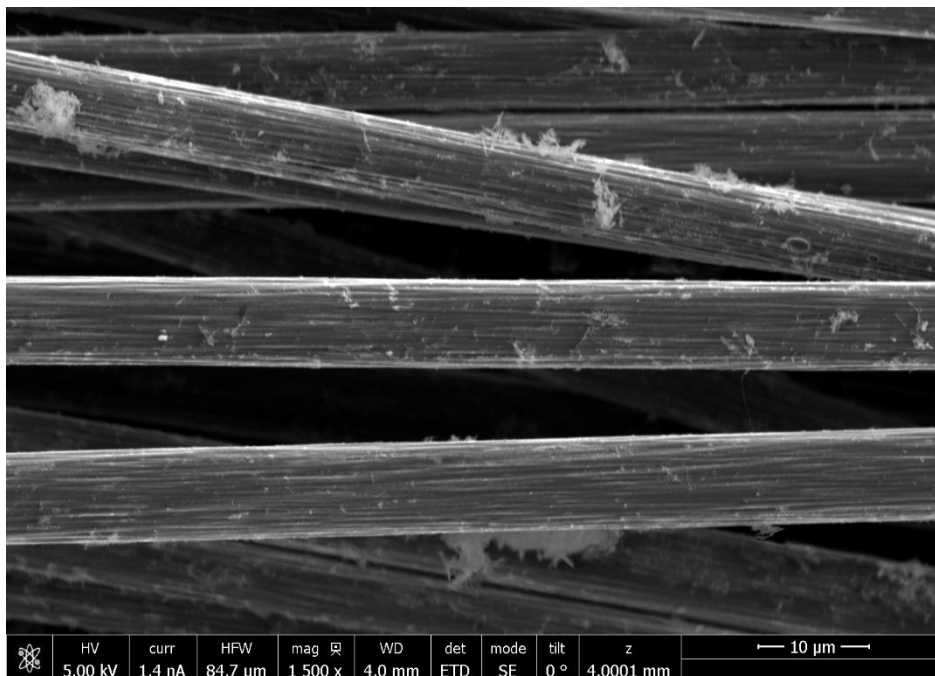


Ilustración 29. Superficie de FC recuperada a 650 °C.

IV.III. Funcionalización superficial de la fibra de carbono

IV.III.I. Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier

Las FCR funcionalizadas fueron analizadas por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier en la técnica de Reflexión Total Atenuada (ATR) con el fin de verificar la presencia de grupos funcionales posteriores al proceso de funcionalización química. En la Tabla 15 se muestra la información de los factores y los niveles en los que se realiza el análisis experimental dando como resultado un total de 16 corridas experimentales mientras que en la Tabla 16 se muestran las bandas encontradas en el análisis de las muestras y en la tabla.

Tabla 15. Información de los factores de estudio y sus niveles.

Factor	Niveles	Valores
Normalidad (N)	2	1, 2
Tiempo 2 (min)	2	45, 90
Tiempo 1 (min)	2	30, 60
Temp. 1 (°C)	2	100, 115

Tabla 16. Concentrado de intensidad de grupos funcionales presentes en la FCR funcionalizada

Longitud de onda (cm^{-1})	Enlace	Grupo funcional
3640-3610	-CH ₂ -OH	Grupo fenólico
3425-3000	O-H	Ácido carboxílico
1700	C=O	Grupo carbonilo
1400	O-H	Grupo carbonilo
1382	OH (-COOH)	Grupo carbonilo
1100	C-O	Ácido carboxílico

Las corridas experimentales de funcionalización química mostradas en los espectros presentados en la ilustración 30, muestran la presencia de grupos funcionales tales como, los fenólicos y carboxílicos. Concluyendo de esta forma que los tratamientos químicos de funcionalización fueron efectivos por lo que es necesario realizar la cuantificación de dichos grupos.

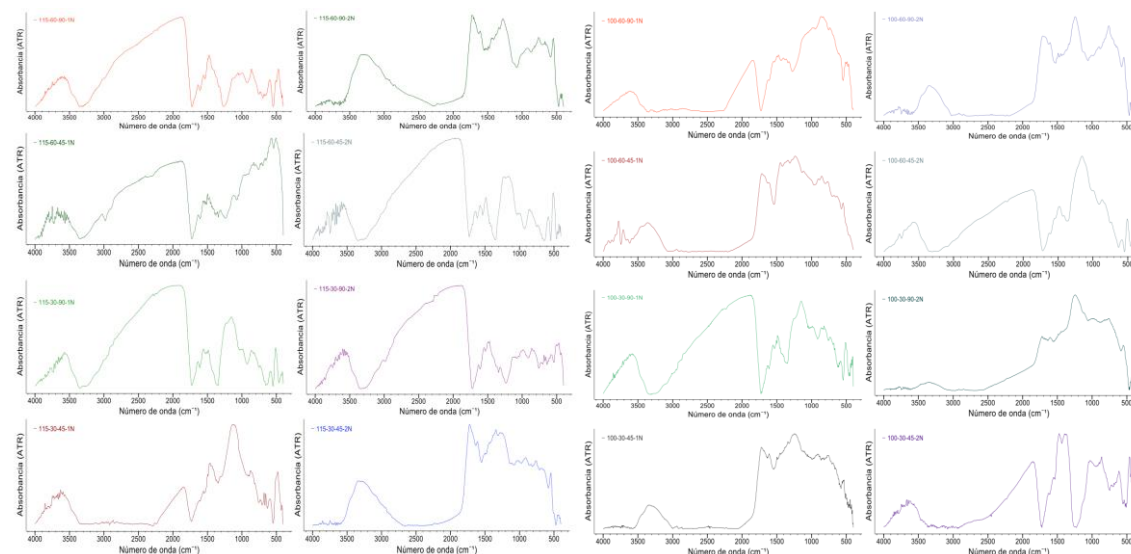


Ilustración 30. Espectros infrarrojos de FCR funcionalizada de acuerdo a las corridas experimentales plantadas en el diseño de experimentos.

IV.III.II. Cuantificación de grupos funcionales

Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado III.II.III. en la Tabla 17 se muestran los resultados obtenidos por las titulaciones Boehm y los puntos de carga cero de las muestras de FCR funcionalizadas, Los datos de las titulaciones Boehm

se presentan como densidad de grupos por unidad de área, dicho en otras palabras, se presentan como μmol por unidad de peso (gramos) de la muestra.

En dicha tabla se puede observar que la muestra 115-60-45-1N no se registra valor para el grupo carboxílico debido a que no fue posible detectar su presencia por el método Boehm lo que podría atribuirse a la ausencia de este grupo oxigenado en la superficie o una baja concentración que no permite ser detectada (95). El valor de acidez total explica el comportamiento hidrofílico de las FCR, dado que los grupos oxigenados dan lugar a centros primarios de adsorción de moléculas de agua, que a su vez estas adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno (96). La basicidad representa la capacidad de las FCR para reaccionar con cationes u otras sustancias electrofílicas debido a que presenta regiones de electrones π ubicados en los bordes de las capas grafénicas (97) (98). En las gráficas mostradas en la ilustración 31.a) se muestran los resultados obtenidos a una temperatura de tratamiento de 100 °C mientras que en 31.b) se muestran los resultados obtenidos a una temperatura de tratamiento de 115 °C.

Tabla 17. Concentrado de contenido de grupos ácidos y básicos presentes en la FCR posterior al tratamiento de funcionalización.

Temp. 1	Muestra			Grupo Carboxílico ($\mu\text{mol/g}$)	Grupo Lactónico ($\mu\text{mol/g}$)	Grupo Fenólico ($\mu\text{mol/g}$)	Acidez total ($\mu\text{mol/g}$)	Basicidad total ($\mu\text{mol/g}$)	pH
	Tiempo 1	Tiempo 2	Normalidad						
100	30	90	1	0.152	0.580	1.049	1.781	0.500	4.0
100	30	90	2	0.160	1.220	1.112	2.492	0.093	4.7
100	30	45	1	0.185	0.797	0.319	1.301	0.213	4.1
100	30	45	2	0.173	0.045	0.096	0.314	0.387	4.4
100	60	90	1	0.210	0.002	0.043	0.255	0.683	5.1
100	60	90	2	0.228	0.043	0.050	0.321	0.776	3.1
100	60	45	1	0.342	0.050	0.207	0.599	0.842	4.3
100	60	45	2	0.401	0.207	0.002	0.610	0.683	5.0
115	30	90	1	0.153	0.306	0.102	0.561	0.302	3.9
115	30	90	2	0.157	0.118	0.116	0.391	0.176	5.2
115	30	45	1	1.247	0.579	1.048	2.874	0.098	3.8
115	30	45	2	1.056	0.762	1.006	2.824	0.068	6.9
115	60	90	1	0.052	0.029	0.061	0.142	0.065	5.4
115	60	90	2	0.034	0.023	0.069	0.126	0.197	7.2

115	60	45	1	0.000	0.005	0.053	0.058	0.021	8.7
115	60	45	2	1.097	0.764	0.131	1.992	0.934	7.1

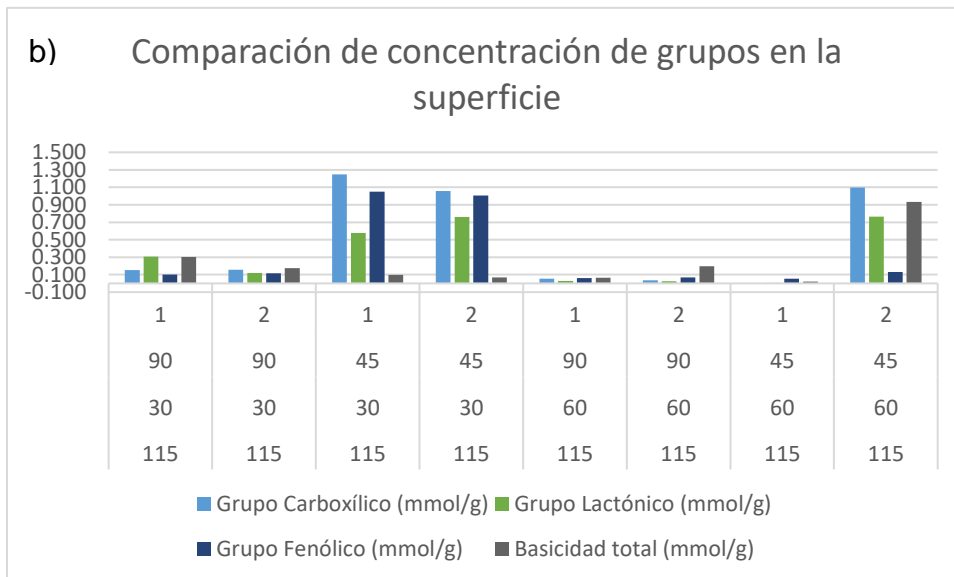
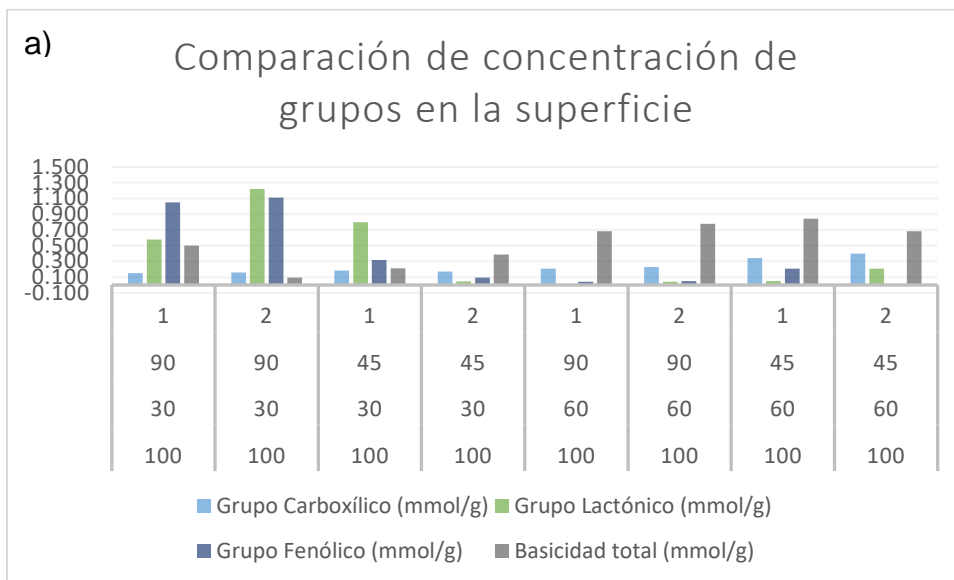


Ilustración 31. Gráficas para la comparación de la cantidad de grupos oxigenados presentes en la superficie de FCR agrupadas por la temperatura de tratamiento ácido a) 100 °C y b) 115 °C.

IV.III.III. ANOVA grupos superficiales

Con el fin de conocer la influencia de los factores de análisis se realizó un análisis ANOVA con los datos registrados en la Tabla 17, tomando en cuenta los factores principales, ya que, son los podrían determinar la cantidad de grupos

oxigenados en la superficie de la FCR. En la Tabla 18 se muestra el resultado del análisis de varianza realizado a los resultados obtenidos en la experimentación.

Con la finalidad de verificar la veracidad de los resultados del análisis de varianza (ANOVA) se realiza la comprobación de los supuestos del modelo estadístico aplicado, para ello se obtuvieron las gráficas de los supuestos de normalidad, varianza constante e independencia de los resultados. La gráfica de probabilidad normal mostrada en la ilustración 32 permite concluir que los datos no se encuentran completamente agrupados mostrando alguna tendencia analizados de forma individual de acuerdo a la naturaleza del grupo fenólico.

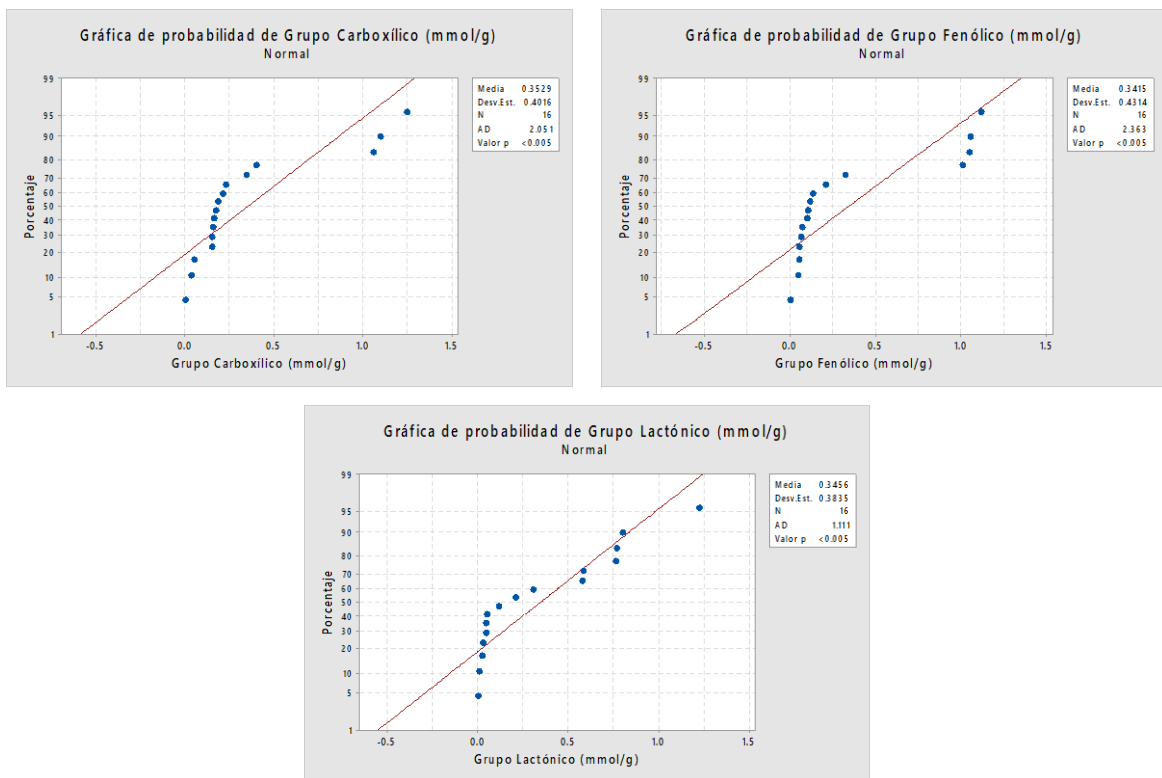


Ilustración 32. Gráfica de probabilidad normal para los grupos presentes en la superficie de la FCR posterior al tratamiento de funcionalización superficial.

Tabla 18. ANOVA de la cantidad de grupos oxigenados en la superficie de la FCR.

Fuente	GL	SC Sec.	Contribución	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Fuente	Valor p
Modelo	5	1.66809	68.95%	1.66809	0.33362	4.44	Modelo	0.022
Lineal	3	0.99273	41.04%	0.99273	0.33091	4.41	Lineal	0.032
Temp. 1	1	0.23644	9.77%	0.23644	0.23644	3.15	Temp. 1	0.106
Tiempo 1	1	0.05279	2.18%	0.05279	0.05279	0.7	Tiempo 1	0.421
Tiempo 2	1	0.7035	29.08%	0.7035	0.7035	9.37	Tiempo 2	0.012
Interacciones de 2 términos	2	0.67537	27.92%	0.67537	0.33768	4.5	Interacciones de 2 términos	0.04
Temp. 1*Tiempo 1	1	0.23547	9.73%	0.23547	0.23547	3.14	Temp. 1*Tiempo 1	0.107
Temp. 1*Tiempo 2	1	0.4399	18.18%	0.4399	0.4399	5.86	Temp. 1*Tiempo 2	0.036
Error	10	0.75105	31.05%	0.75105	0.0751			
Total	15	2.41914	100.00%					

IV.III.III.I. Complementos estadísticos

IV.III.III.I.I. Gráfico de Daniel's y diagrama de Pareto para el efecto en los grupos funcionales

En la Tabla 19 se muestran los resultados obtenidos para la realización de la gráfica de normalidad de efectos estandarizados mostrada en la ilustración 33 para el grupo carboxílico, grupo fenólico y grupo lactónico respectivamente, dichas gráficas muestran que de acuerdo al tipo de grupo oxigenado son las combinaciones de los factores establecidos en el diseño de experimentos los que afectan su concentración en la superficie de la FCR.

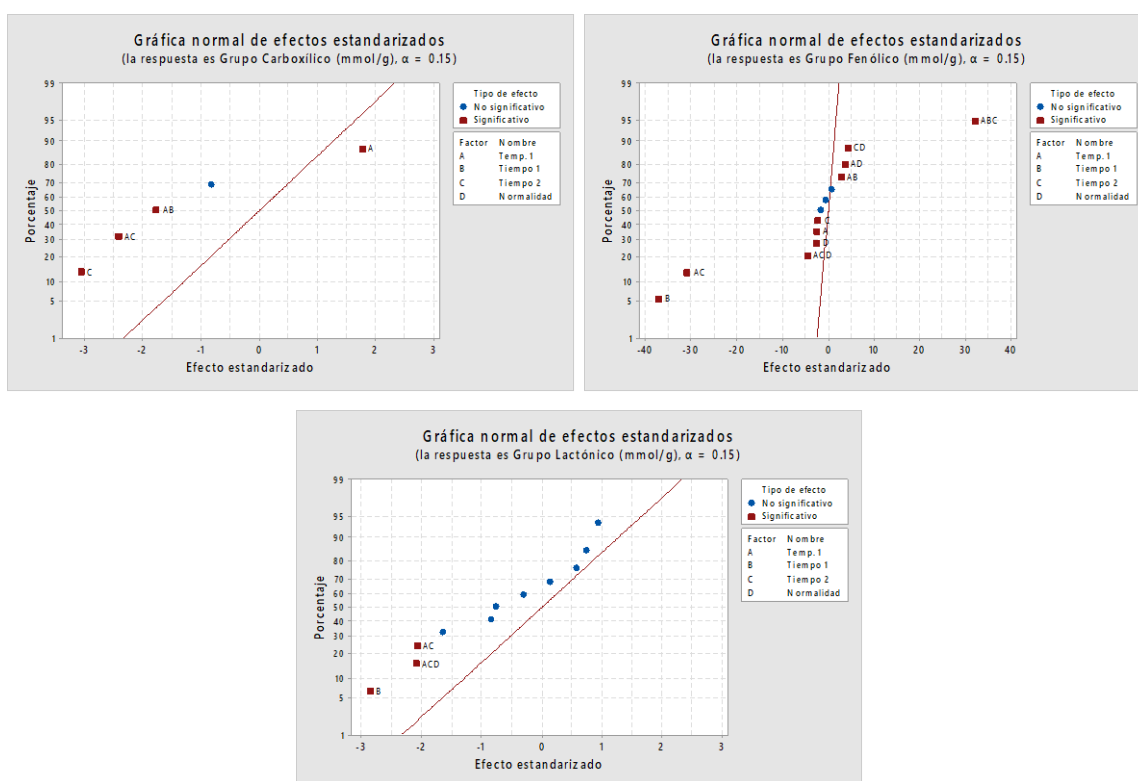


Ilustración 33. Gráfica normal de efectos estandarizados por grupo oxigenado presente en la superficie de la FCR.

La información obtenida a partir de las de gráficas normales de efectos estandarizados por grupo funcional muestran que existen diversas combinaciones de los factores que son significativas y con el fin de discernir cuales de estas combinaciones son las de mayor efecto se realizó el análisis de los diagramas de Pareto presentados en la ilustración 34 por grupo funcional.

Para la cantidad de grupos carboxílicos presentes en la FCR se concluye que el factor del tiempo de permanencia en el tratamiento básico y la combinación de temperatura del tratamiento ácido y el tiempo de permanencia en el tratamiento básico son los factores más significativos, por otra parte la concentración del grupo fenólico tienen como factores de mayor contribución el tiempo de permanencia en la solución ácida y la combinación de factores de tiempo y temperatura en la solución ácida y el tiempo de permanencia en la solución básica. Los factores de tiempo en la solución básica y la combinación de temperatura en solución ácida y tiempo y normalidad de la solución básica son los más significativos para el grupo lactónico.

El factor de temperatura de solución ácida se presenta como factor significativo para los 3 grupos funcionales analizados en el diseño de experimentos en combinación con otros factores.

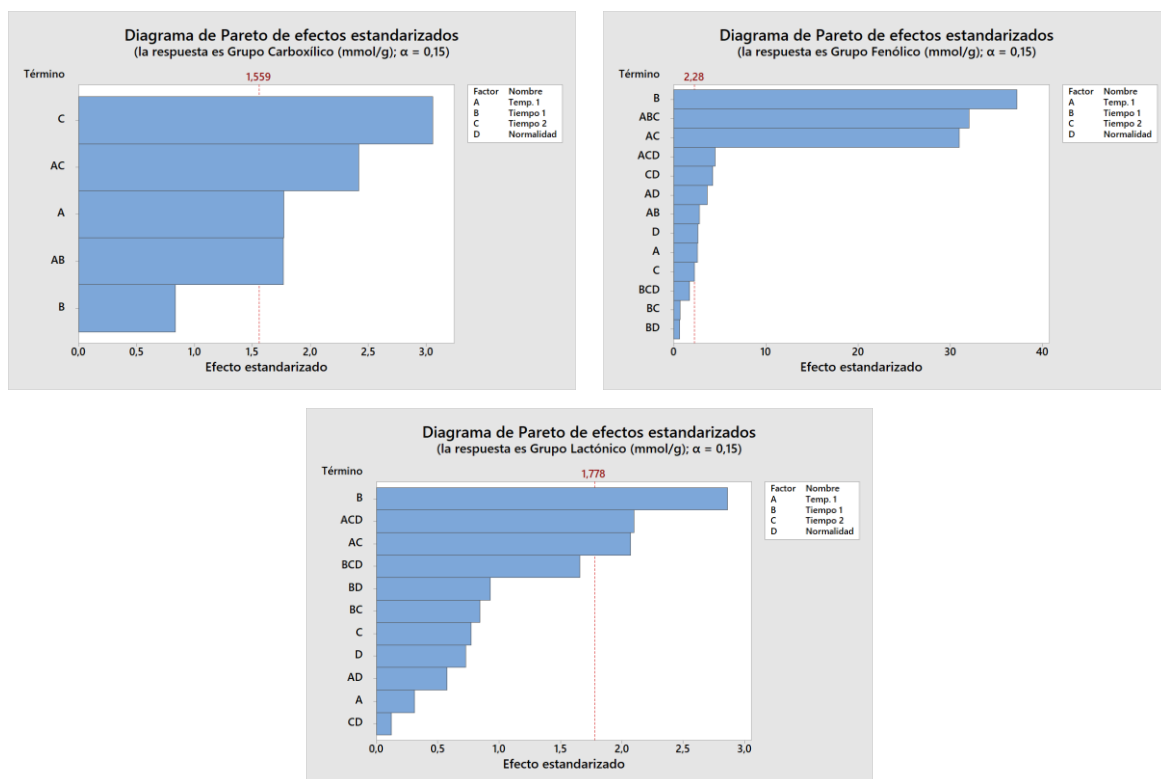


Ilustración 34. Diagramas de Pareto para los grupos funcionales presentes en la FCR posterior al tratamiento de funcionalización química.

Tabla 19. Coeficientes codificados para el análisis de varianza.

Fuente	GL	SC Sec.	Contribución	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Fuente	Valor p
Modelo	5	1.66809	68.95%	1.66809	0.33362	4.44	Modelo	0.022
Lineal	3	0.99273	41.04%	0.99273	0.33091	4.41	Lineal	0.032
Temp. 1	1	0.23644	9.77%	0.23644	0.23644	3.15	Temp. 1	0.106
Tiempo 1	1	0.05279	2.18%	0.05279	0.05279	0.7	Tiempo 1	0.421
Tiempo 2	1	0.7035	29.08%	0.7035	0.7035	9.37	Tiempo 2	0.012
Interacciones de 2 términos	2	0.67537	27.92%	0.67537	0.33768	4.5	Interacciones de 2 términos	0.04
Temp. 1*Tiempo 1	1	0.23547	9.73%	0.23547	0.23547	3.14	Temp. 1*Tiempo 1	0.107
Temp. 1*Tiempo 2	1	0.4399	18.18%	0.4399	0.4399	5.86	Temp. 1*Tiempo 2	0.036
Error	10	0.75105	31.05%	0.75105	0.0751			
Total	15	2.41914	100.00%					

IV.III.IV. Espectroscopía Raman

Posterior al proceso de funcionalización de FCR se realizó el estudio de espectroscopía Raman con el fin de conocer si dicho tratamiento de funcionalización generó un cambio en la microestructura de las fibras recuperadas. En la Tabla 20 se muestran los resultados en los cambios en la microestructura de la fibra tomando para el análisis la variación en el tamaño del cristal lateral (L_a) y la ilustración 35 muestra los espectros de las muestras agrupados por la temperatura del tratamiento ácido.

Tabla 20. Concentrado de valores calculados de parámetros microestructurales de FCR posteriores al tratamiento de funcionalización superficial.

Temp. 1	Muestra			ID/IG	La (nm)	Grado de ordenamiento
	Tiempo 1	Tiempo 2	Normalidad			
100	30	90	1	0.9272	8.3714	0.682
100	30	90	2	0.7205	12.4578	0.5283
100	30	45	1	0.9265	9.3371	0.6587
100	30	45	2	0.7056	20.9601	0.3947
100	60	90	1	1.0014	13.3338	0.5926
100	60	90	2	0.9116	10.3176	0.6312
100	60	45	1	0.9119	9.1643	0.9994
100	60	45	2	0.9457	9.1175	0.6676
115	30	90	1	0.6732	13.8929	0.4841
115	30	90	2	0.6557	13.3569	0.4874
115	30	45	1	0.8859	8.831	0.6602
115	30	45	2	0.9515	9.8698	0.6515
115	60	90	1	0.9403	9.9819	0.646
115	60	90	2	0.9006	12.8872	0.974
115	60	45	1	0.5755	14.8543	0.4287
115	60	45	2	0.6826	13.6641	0.4918

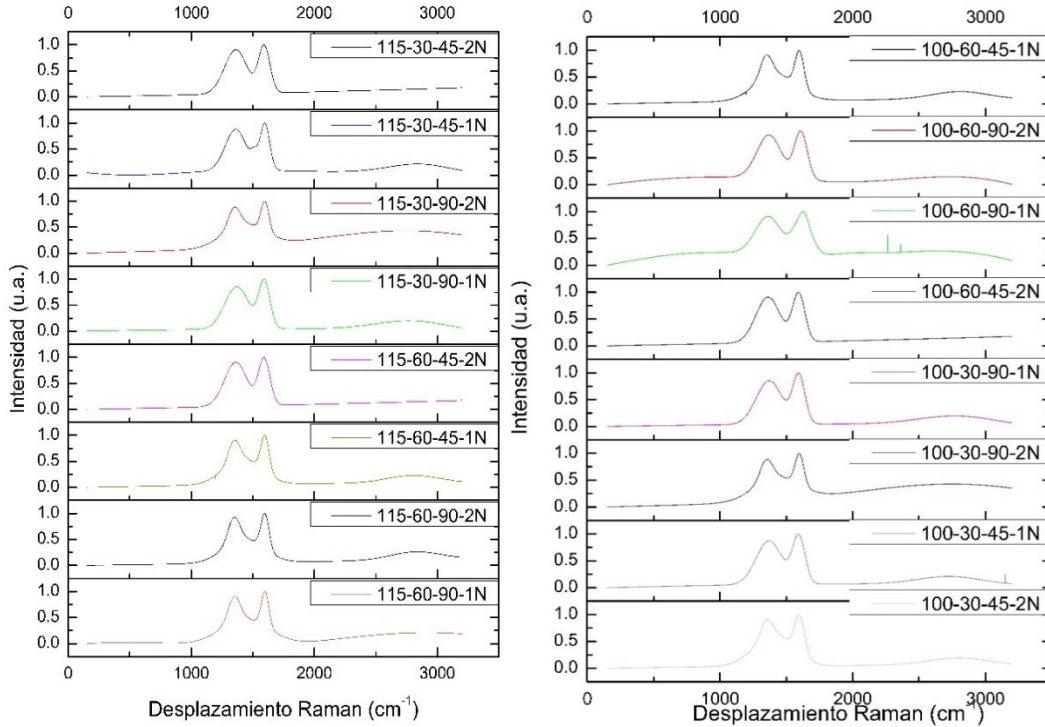


Ilustración 35. Espectros Raman de FCR funcionalizada

IV.III.IV.I. ANOVA microestructura de la FCR posterior al tratamiento superficial

El ANOVA correspondiente con análisis en tamaño de lámina (L_a) y grado de ordenamiento se muestra en la Tabla 21. Con el fin de corroborar que el procedimiento experimental cumpla con el supuesto de normalidad las gráficas se muestra en la ilustración 36 donde se observa que los datos obtenidos no muestran una tendencia de comportamiento.

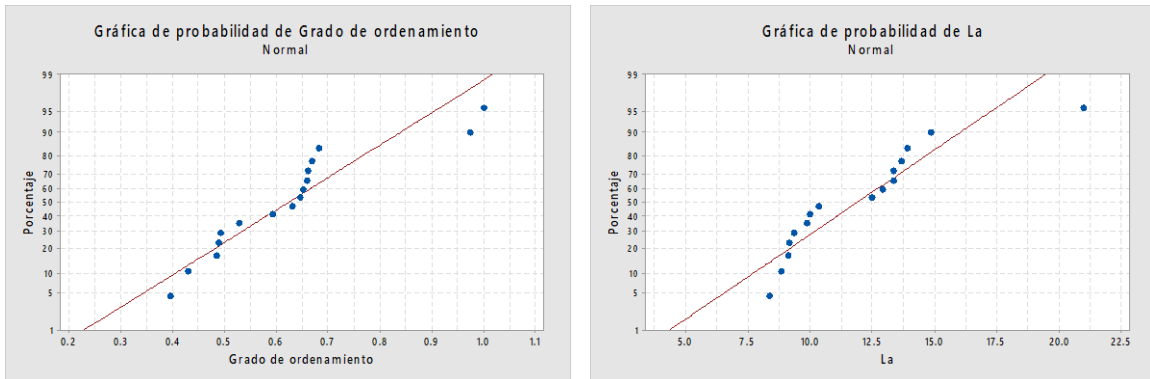


Ilustración 36. Gráfica de probabilidad normal para el grado de ordenamiento y tamaño de cristal lateral.

Tabla 21. ANOVA del efecto del tratamiento superficial en la microestructura de la FCR.

Fuente	G L	SC Sec.	Contribución	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Fuente	Valor p
Modelo	10	0.388432	90.53%	0.388432	0.038843	4.78	Modelo	0.049
Lineal	4	0.062667	14.61%	0.062667	0.015667	1.93	Lineal	0.244
Temp. 1	1	0.006839	1.59%	0.006839	0.006839	0.84	Temp. 1	0.401
Tiempo 1	1	0.048885	11.39%	0.048885	0.048885	6.01	Tiempo 1	0.058
Tiempo 2	1	0.000333	0.08%	0.000333	0.000333	0.04	Tiempo 2	0.848
Normalidad	1	0.00661	1.54%	0.00661	0.00661	0.81	Normalidad	0.408
Interacciones de 2 términos	5	0.157706	36.76%	0.157706	0.031541	3.88	Interacciones de 2 términos	0.081
Temp. 1*Tiempo 1	1	0.008547	1.99%	0.008547	0.008547	1.05	Temp. 1*Tiempo 1	0.352
Temp. 1*Tiempo 2	1	0.02605	6.07%	0.02605	0.02605	3.21	Temp. 1*Tiempo 2	0.133
Temp. 1*Normalidad	1	0.075158	17.52%	0.075158	0.075158	9.25	Temp. 1*Normalidad	0.029
Tiempo 1*Tiempo 2	1	0.012078	2.81%	0.012078	0.012078	1.49	Tiempo 1*Tiempo 2	0.277
Tiempo 2*Normalidad	1	0.035872	8.36%	0.035872	0.035872	4.41	Tiempo 2*Normalidad	0.09
Interacciones de 3 términos	1	0.168059	39.17%	0.168059	0.168059	20.68	Interacciones de 3 términos	0.006
Temp. 1*Tiempo 1*Tiempo 2	1	0.168059	39.17%	0.168059	0.168059	20.68	Temp. 1*Tiempo 1*Tiempo 2	0.006
Error	5	0.040636	9.47%	0.040636	0.008127			
Total	15	0.429068	100.00%					

IV.III.IV.I.I. Complementos estadísticos

IV.III.IV.I.I.I. Gráfico de Daniel's y diagrama de Pareto para el efecto en la microestructura de FCR posterior al tratamiento superficial

El gráfico de Daniel's mostrado en la ilustración 37.a) muestra que los factores de temperatura y tiempo al que se lleva a cabo el proceso de funcionalización superficial en el tratamiento ácido pueden considerarse significativos en el tamaño de cristal lateral. El diagrama de Pareto de la ilustración 37.b) permite concluir que los efectos más significativos son los resultantes de las interacciones de los factores temperatura y tiempo de tratamiento ácido con el tiempo de residencia de la muestra en el tratamiento básico seguido de la combinación de los factores de temperatura y tiempo de tratamiento ácido con la normalidad de la solución en el tratamiento básico y la interacción de los factores de tiempo de permanencia en el tratamiento ácido con la normalidad de la solución del tratamiento básico.

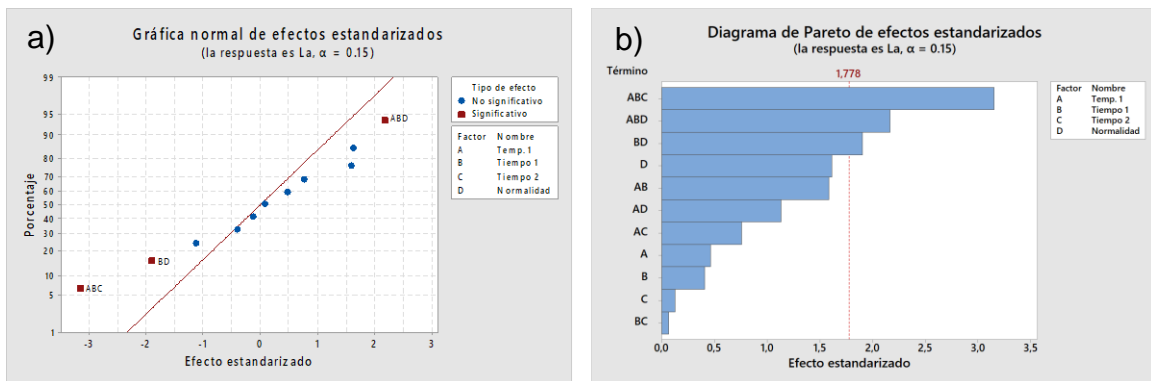


Ilustración 37. a) Gráfica normal de efectos estandarizados y b) Diagrama de Pareto para el efecto de los tratamientos de funcionalización superficial de FCR sobre el tamaño de cristal lateral.

Sin embargo, los resultados mostrados por la normalidad de los efectos estandarizados para el grado de ordenamiento (ilustración 38.a)) muestran que la temperatura del tratamiento ácido y el tiempo de permanencia en el tratamiento básico y su combinación con los otros factores afectan significativamente la respuesta analizada en la ilustración 37. El diagrama de Pareto presentado en la ilustración 38.b) muestra que la interacción de los efectos de factores temperatura y tiempo de tratamiento ácido con el tiempo de residencia de la muestra en el tratamiento básico son el factor con mayor influencia en el resultado seguido de la

interacción de temperatura del tratamiento ácido y la normalidad de la solución del tratamiento básico.

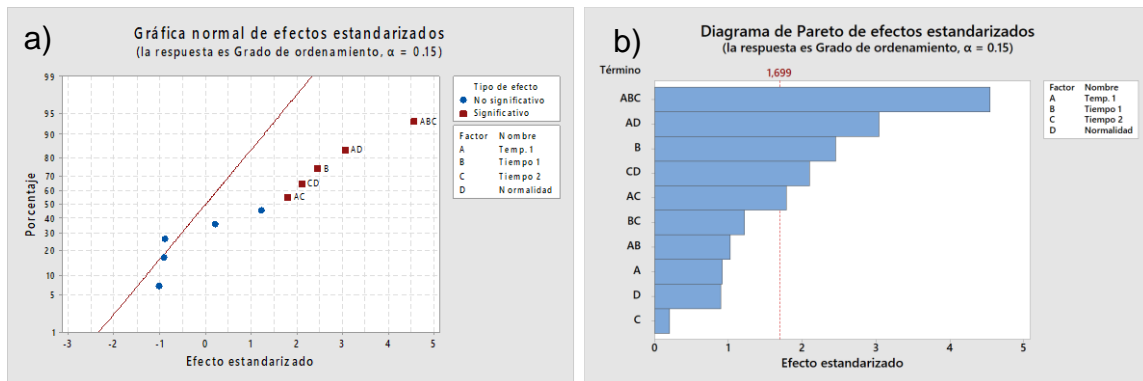


Ilustración 38. a) Gráfica normal de efectos estandarizados y b) Diagrama de Pareto para el efecto de los tratamientos de funcionalización superficial de FCR sobre el grado de ordenamiento.

De acuerdo a los resultados obtenidos se concluye que la interacción de los factores temperatura y tiempo de tratamiento ácido con el tiempo de residencia de la muestra en el tratamiento básico son la combinación de efectos con mayor impacto en las propiedades microestructurales de la FCR posterior al tratamiento de funcionalización.

IV.III.V. Microscopía electrónica de barrido por haz de iones enfocados

Las microscopías mostradas en la ilustración 39 muestran la superficie y los diámetros aproximados de fibras de carbono con diferentes tratamientos de funcionalización superficial. Los depósitos de óxido en la superficie de la FCR provocadas por el proceso de recuperación térmica no fueron eliminados por completo con el tratamiento 100-60-45-1N mostrado en la ilustración 39.a) mientras que el tratamiento 100-60-90-1N genera defectos puntuales a lo largo de la fibra de carbono tratada con dicha combinación. Los diámetros promedio son de $7.342 \mu\text{m}$ y $7.401 \mu\text{m}$ respectivamente.

El tratamiento 115-60-45-1N muestra se redujo la presencia de depósitos de óxido ilustración 39.c) y aumentado la rugosidad aparente de la superficie de la fibra, el tratamiento 115-60-90-1N genera defectos puntuales de mayor tamaño a lo largo

de la fibra de carbono tratada esta combinación. Los diámetros promedio son de $8.345 \mu\text{m}$ y $6.422 \mu\text{m}$ respectivamente.

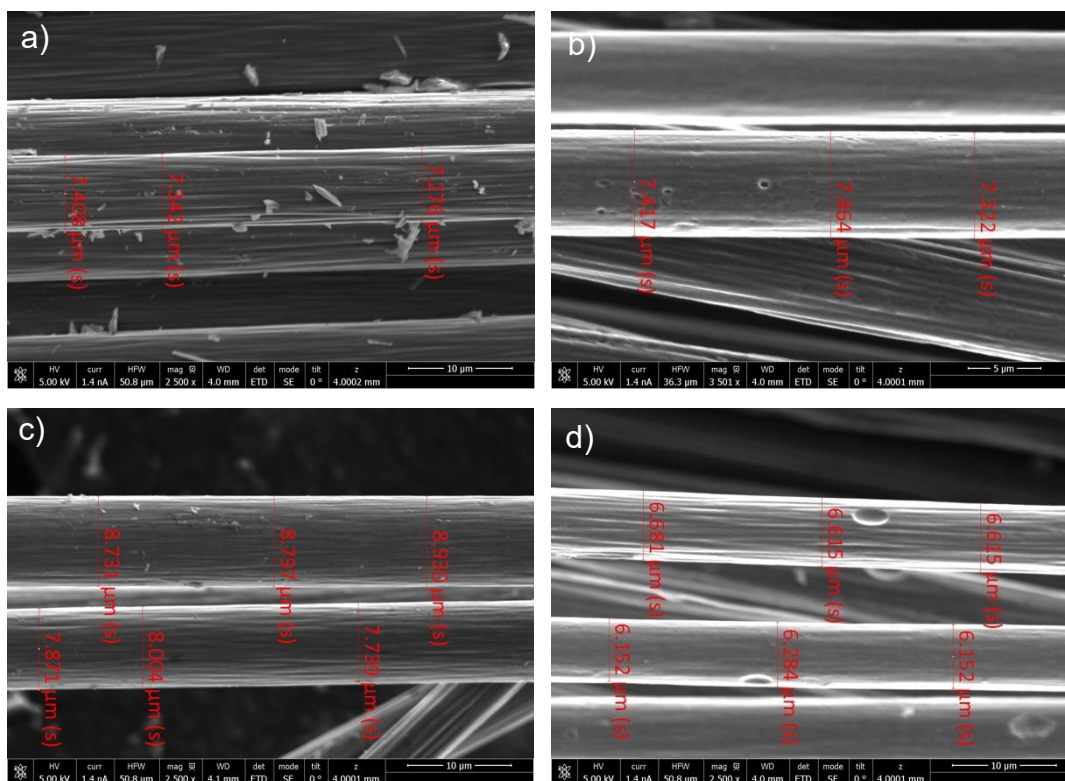


Ilustración 39. FCR funcionalizada con el tratamiento a) 100-60-45-1N, b) 100-60-90-2N, c) 115-60-45-1N y d) 115-60-90-2N.

IV.IV. Incorporación de la FCR funcionalizada en la resina biobasada.

IV.IV.I. Materiales de referencia.

La resina empleada para la fabricación del material compuesto es una resina epóxica con biocontenido del 56% a partir de aceite de cascara de linaza, las señales pertenecientes de dicho aceite se aprecian a 3057 , 1604 y 719 cm^{-1} corresponden a la extensión de los dobles enlaces $=\text{C-H}$, $\text{C}=\text{C}$ y $\text{cis-CH}=\text{CH}$ respectivamente (ilustración 40.a)). La incorporación de FCR no muestra cambios significativos de las señales mostradas en el espectro de la ilustración 40.b) por lo que en la Tabla 22.

Tabla 22. Concentrado de las bandas encontradas en el análisis de blancos de material compuesto.

Longitud de onda (cm^{-1})	Enlace	Modo vibracional
3342	O-H	Extensión de enlaces.
3057	$\text{C}\equiv\text{H}$	Extensión del anillo oxirano.
2964	C-H	Extensión simétrica de anillo aromático.
2927	CH_2	Extensión.
2871	C-H	Extensión afilático.
2168	$\text{C}\equiv\text{C}$	Flexión
1604	$\text{C}=\text{C}$	Extensión de anillo aromático.
1505	C-C	Extensión de anillo aromático.
1250	C-O	Extensión.
1036	C-O-C	Extensión de éster.
915	C-O	Extensión de grupo oxirano.
821	C-O-C	Extensión de grupo oxirano.
719	$\text{CH}=\text{CH}$	Extensión.

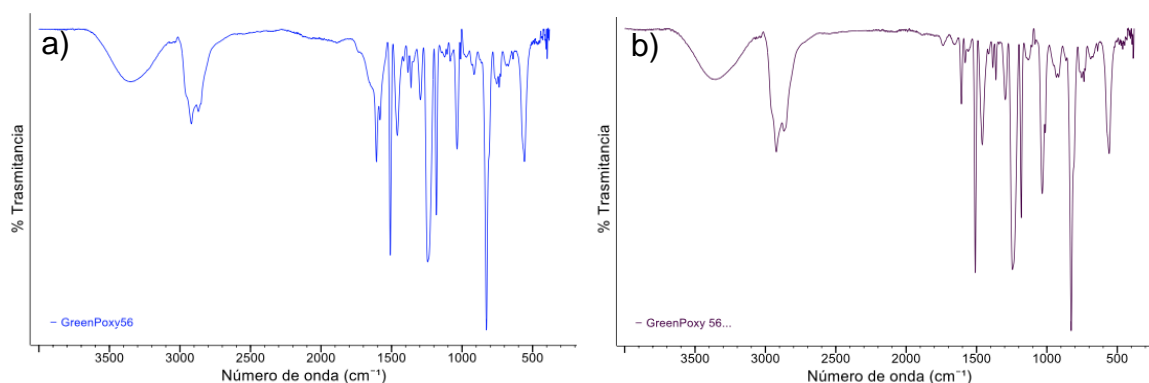


Ilustración 40. Espectros IR de a) GreenPoxy 56 y b) GreenPoxy 56/ FCR 650 °C.

IV.IV.II. Material compuesto

La incorporación de fibra de carbono reciclada y funcionalizada a la resina epóxica generó cambios en la intensidad de bandas relacionadas con los enlaces O-H y C-O relacionados con grupos carboxílicos (99). El cambio en la intensidad de la banda a 1250 cm^{-1} indica cambios en la concentración de C-O en las muestras analizadas. La presencia de grupos carboxílicos en la superficie de la fibra de carbono muestra evidencia de reacciones del grupo carbonilo y ácido carboxílico

debido a la hidrólisis del grupo éster observado en el cambio de intensidad de las bandas a 1650 y 1741 cm^{-1} (100).

En la ilustración 41 se muestran los espectros obtenidos de las 16 combinaciones del diseño de experimentos mientras que en la Tabla 23 se muestra el concentrado de las bandas principales encontradas en dichas muestras analizadas.

Tabla 23. Concentrado de las bandas presentes en los espectros de los materiales compuestos.

Longitud de onda (cm^{-1})	Enlace	Modo vibracional
3342	O-H	Extensión de enlaces.
3057	C \equiv H	Extensión del anillo oxirano.
2964	C-H	Extensión simétrica de anillo aromático.
2927	CH ₂	Extensión.
2871	C-H	Extensión afilático.
2168	C \equiv C	Flexión
1650	C-O (-COOH)	Extensión
1604	C=C	Extensión de anillo aromático.
1505	C-C	Extensión de anillo aromático.
1250	C-O	Extensión.
1036	C-O-C	Extensión de éster.
915	C-O	Extensión de grupo oxirano.
821	C-O-C	Extensión de grupo oxirano.
719	CH=CH	Extensión.

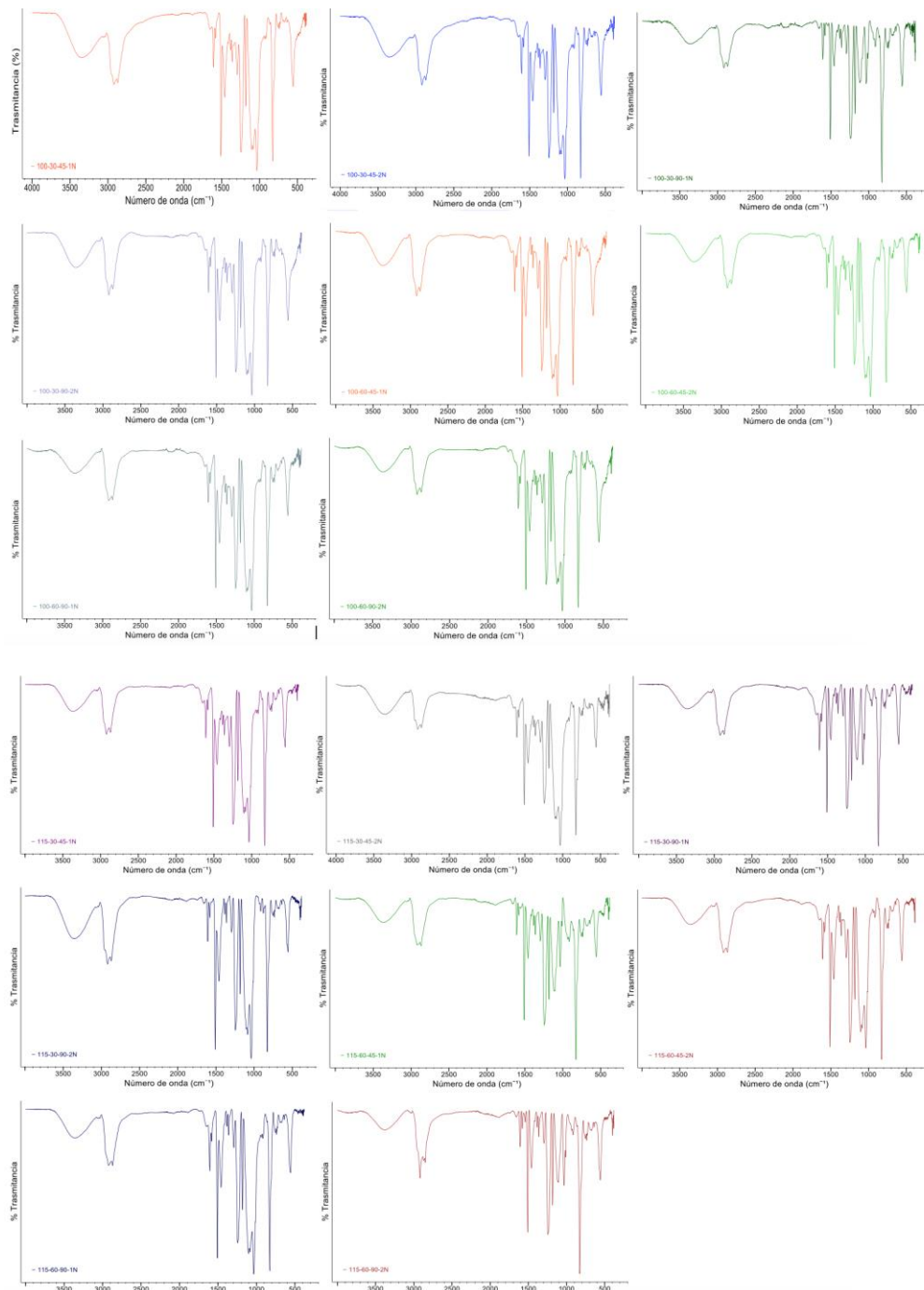


Ilustración 41. Espectros IR de material compuesto con FCR funcionalizada.

IV.IV.III. Calorimetría Diferencial de Barrido

Los materiales compuestos fueron analizados por Calorimetría Diferencial de Barrido con el fin de conocer el efecto de la incorporación de FCR funcionalizadas en la temperatura de transición vítrea. En la Tabla 24 se muestran los resultados de

los materiales de referencia, donde la incorporación de fibra de carbono reciclada aumenta la temperatura un aproximado de 5.06 °C.

Tabla 24. Temperaturas de transición vítrea de los materiales de referencia.

Material de referencia	Temp. Trans. Vítrea	ΔC_p (J/g°C)
GreenPoxy 56	99.64	0.4059
GreenPoxy 56/FCR 650 °C	104.7	0.4956

En la ilustración 53 se muestran los termogramas obtenidos de los diferentes materiales obtenidos del diseño de experimentos mientras que en la Tabla 25 se muestra el concentrado de las temperaturas calculadas para la transición vítrea. La combinación de tratamientos 115-60-90-2N presenta un aumento de Tg de aproximadamente 11.72 °C comparada con la resina GreenPoxy 56 y de 6.66 °C con el material compuesto GreenPoxy 56/FCR, por otra parte, el tratamiento 100-60-45-1N presente un aumento de temperatura de transición vítrea de 8.16 °C y 3.1 °C respectivamente.

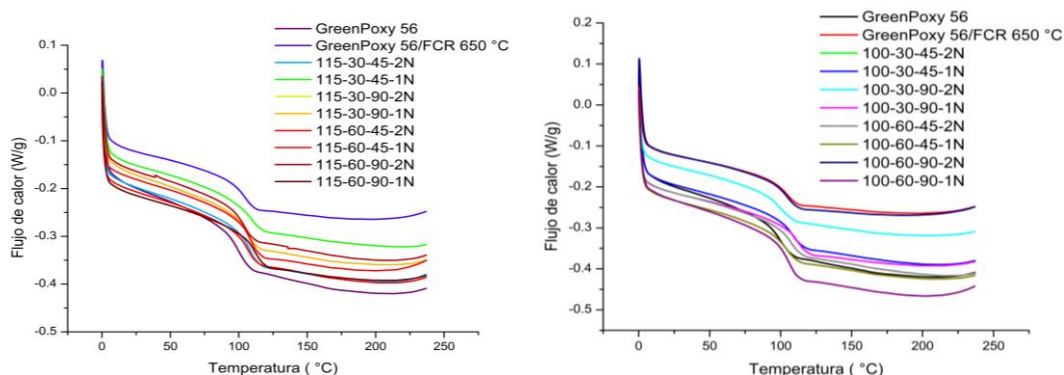


Ilustración 42. Termogramas obtenidos del segundo calentamiento agrupado de acuerdo a la temperatura de tratamiento ácido.

Tabla 25. Concentrado de temperaturas de transición vítrea de los materiales resultaste del diseño de experimentos.

Temp. 1	Tratamiento de funcionalización			Temp. trans. Vítrea	ΔC_p (J/g°C)
	Tiempo 1	Tiempo 2	Normalidad		
115	60	90	2	104.4	0.4956
115	60	90	1	111.36	0.4882
115	30	90	2	105.68	0.4659
115	30	45	1	108.45	0.4549
115	30	90	1	106.21	0.5178
115	60	45	1	104.44	0.5085

115	60	45	2	106.21	0.5279
115	30	45	2	107.9	0.5284
100	30	90	1	105.53	0.4649
100	30	45	2	99.54	0.4776
100	60	45	1	107.8	0.4959
100	60	45	2	107.16	0.4976
100	60	90	1	105.89	0.6374
100	60	90	2	104.35	0.4498
100	30	45	1	99.54	0.4776
100	30	90	2	99.64	0.578

IV.IV.III.II. Gráfica de Daniel's y diagrama de Pareto

Debido a que los resultados del análisis de varianza son inconsistentes se realizó el análisis estadístico empleando el gráfico de Daniel's y el diagrama de Pareto, por lo que se concluye que los tratamientos de funcionalización superficial realizados en las FCR como tratamiento previo a su incorporación en la resina biobasada no son significativos.

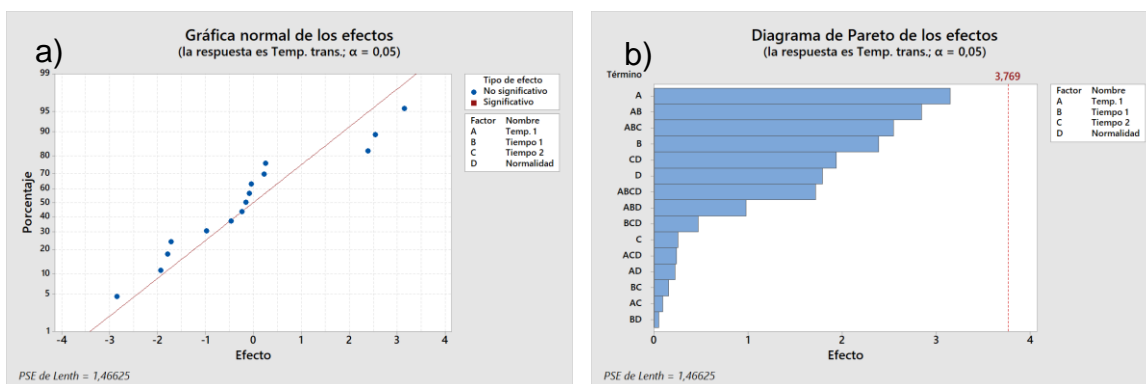


Ilustración 43. a) Gráfica normal de efectos estandarizados y b) Diagrama de Pareto para el efecto de los tratamientos de funcionalización superficial de FCR sobre la temperatura de transición vítrea.

IV.IV.IV. Obtención del coeficiente de fricción del material compuesto

En la ilustración 44 se muestran las gráficas de coeficiente de fricción de los materiales compuestos de referencia, en dichas gráficas se puede observar la transición del coeficiente por las 4 zonas generales de trabajo en tribología generadas por el ensayo de balancín mecánico. La adición de FCR a la resina

biobasada redujo en el coeficiente de fricción un 19.41% debido a que las fibras de carbono poseen características autolubricantes por lo que modifica dicho coeficiente (101) (102). En la Tabla 26 se muestran los resultados obtenidos y la micrografía con la huella de desgaste provocada por el procedimiento de ensayo.

Los cambios en la gráfica con la incorporación de FCR se pueden atribuir a la poca fuerza de unión atribuida a las agregaciones de fibra que hace que se pierda en la matriz y se convierta en desechos de desgaste; lo que resulta en una superficie con rugosidad compuesta.

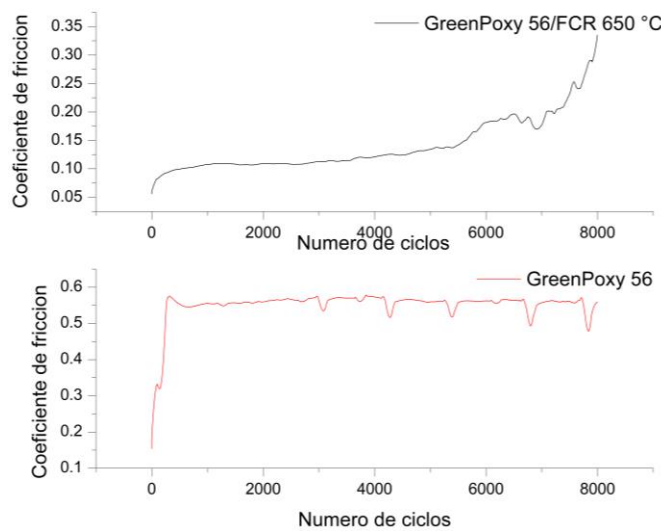


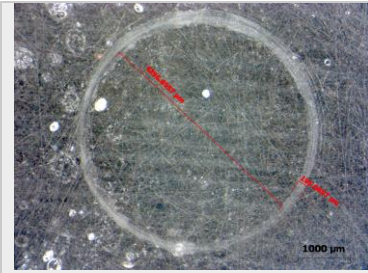
Ilustración 44. Graficas de coeficiente de fricción de los materiales de referencia.

Tabla 26. Resultados de coeficiente de fricción para los materiales de referencia.

Material	Coeficiente de fricción	Huella de desgaste
GreenPoxy 56	0.546	

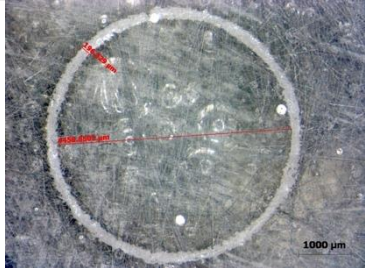
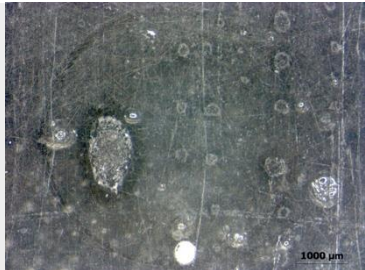
GreenPoxy 56/FCR 650°C

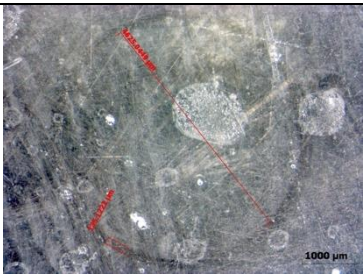
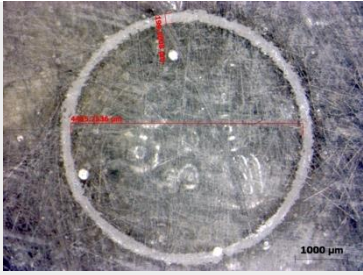
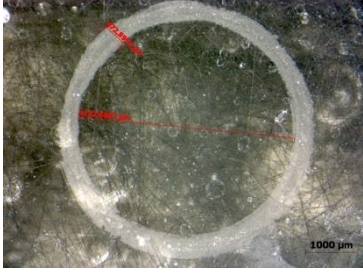
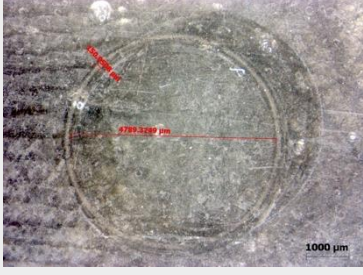
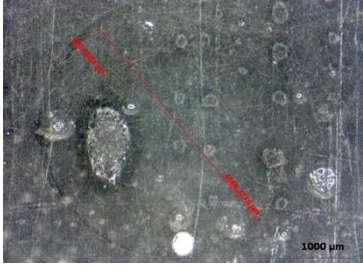

0.44

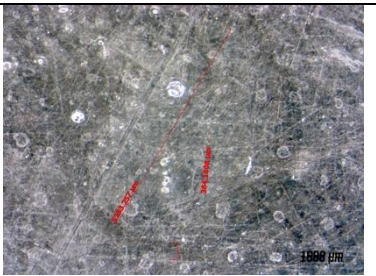
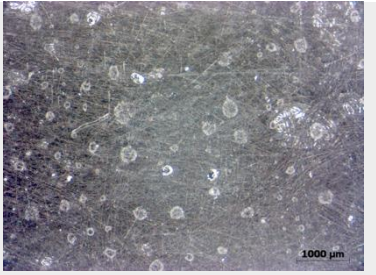
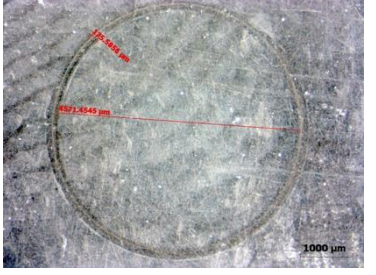
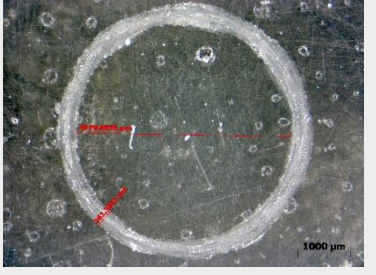
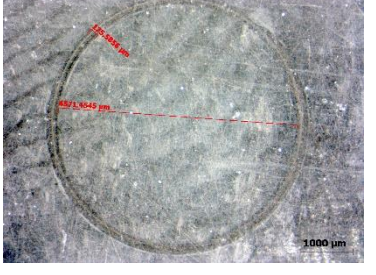
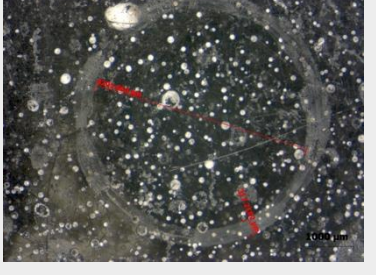


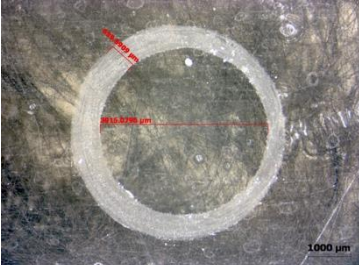
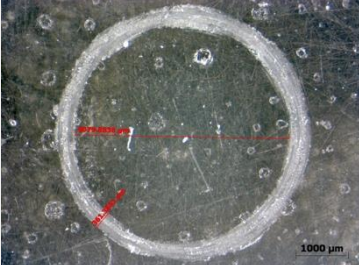
Las 16 corridas experimentales para funcionalización de FCR fueron introducidas de forma individual en la resina biobasada dando como resultado que las combinaciones de tratamiento 100-60-90-1N y 115-60-45-1N disminuyeron el coeficiente de fricción un 85.34% y 79.67% respectivamente en comparación con la resina biobasada y el 81.81% 74.77% respectivamente en comparación con la GreenPoxy 56/ FCR 650 °C. La ilustración 45 muestra las gráficas representativas de los resultados obtenidos durante el ensayo y en la Tabla 27 se muestra el concentrado de valores obtenidos para el coeficiente de fricción, así como la huella de desgaste en la superficie del material.

Tabla 27. Concentrado de coeficiente de fricción y micrografías de la huella de desgaste.

Tratamiento de funcionalización				Coeficiente de fricción	Huella de desgaste
Temp.	Tiempo	Tiempo	Normalidad		
1	1	2			
100	30	45	1	0.447	
100	30	45	2	0.255	

100	30	90	1	0.152	
100	30	90	2	0.168	
100	60	45	1	0.173	
100	60	45	2	0.235	
100	60	90	1	0.081	
100	60	90	2	0.123	

115	30	45	1	0.135	
115	30	45	2	0.418	
115	30	90	1	0.168	
115	30	90	2	0.176	
115	60	45	1	0.111	
115	60	45	2	0.154	

115	60	90	1	0.516	
115	60	90	2	0.404	

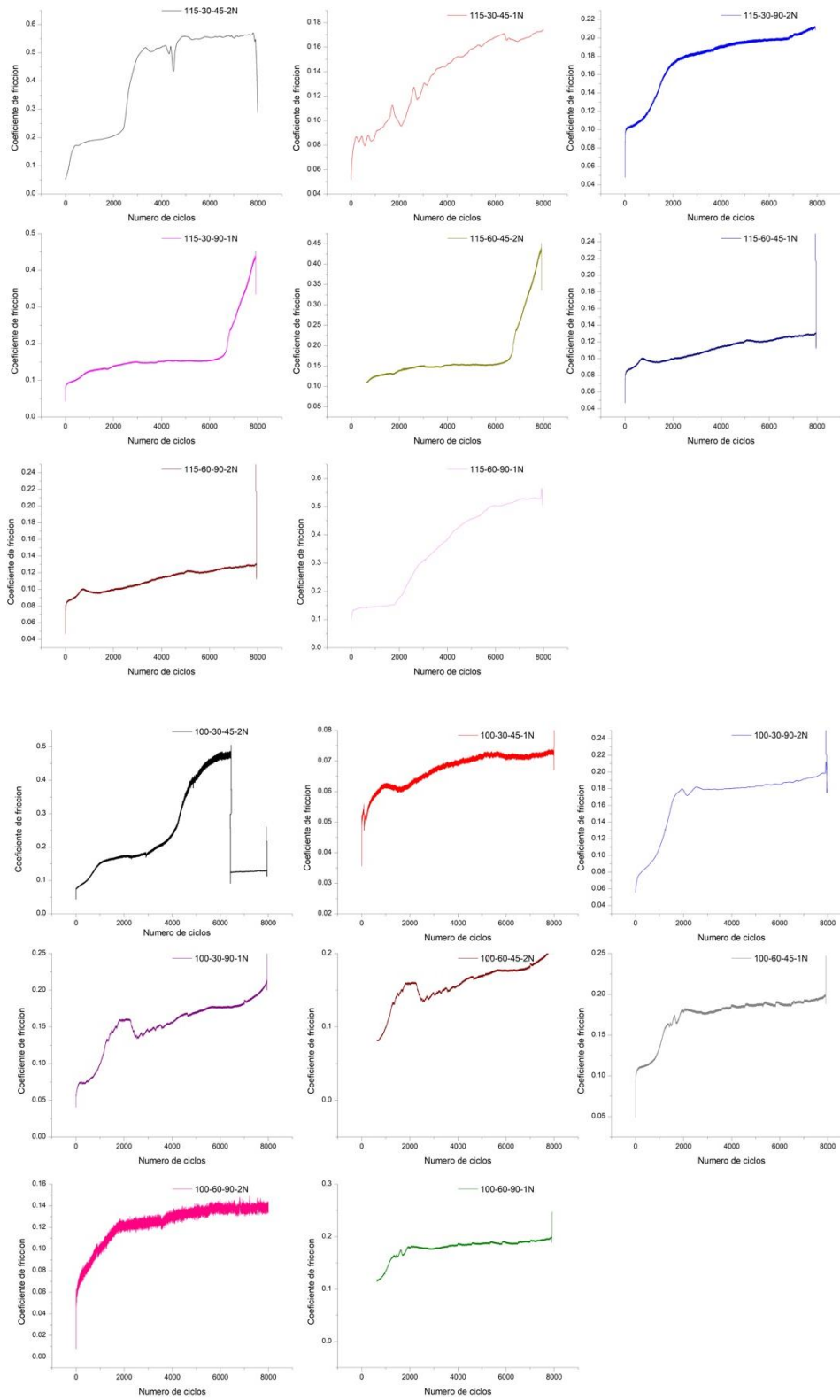


Ilustración 45. Graficas de coeficiente de fricción de los materiales con incorporación de FCR funcionalizada.

IV.IV.IV.I. Análisis estadístico

Como en apartados anteriores se realizó un análisis estadístico de los resultados obtenidos mediante tribología con el fin de concluir si los factores planteados en el diseño de experimentos tienen influencia en el desempeño del material ante dicho ensayo. En la Tabla 28 se muestra el resultado del análisis de varianza con el cual se puede concluir que de acuerdo al modelo lineal el efecto significativo puede atribuirse a la temperatura del tratamiento ácido y en función de las interacciones de segundo y tercer término las interacciones de los factores son significativos, mas sin embargo no es posible concluir cuál de ellos es el de mayor influencia por lo que es necesario recurrir a complementos estadísticos gráficos.

Tabla 28. ANOVA desgaste de material compuesto con la incorporación de FCR funcionalizada.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	13	0,269325	0,020717	4,99	0,179
Lineal	4	0,016105	0,004026	0,97	0,564
Temp. 1	1	0,012544	0,012544	3,02	0,224
Tiempo 1	1	0,000930	0,000930	0,22	0,683
Tiempo 2	1	0,001225	0,001225	0,30	0,641
Normalidad	1	0,001406	0,001406	0,34	0,619
Interacciones de 2 términos	6	0,174337	0,029056	7,00	0,130
Temp. 1*Tiempo 1	1	0,030450	0,030450	7,34	0,114
Temp. 1*Tiempo 2	1	0,066564	0,066564	16,04	0,057
Temp. 1*Normalidad	1	0,005402	0,005402	1,30	0,372
Tiempo 1*Tiempo 2	1	0,067860	0,067860	16,36	0,056
Tiempo 1*Normalidad	1	0,000400	0,000400	0,10	0,786
Tiempo 2*Normalidad	1	0,003660	0,003660	0,88	0,447
Interacciones de 3 términos	3	0,078882	0,026294	6,34	0,139
Temp. 1*Tiempo 1*Tiempo 2	1	0,029412	0,029412	7,09	0,117
Temp. 1*Tiempo 1*Normalidad	1	0,025600	0,025600	6,17	0,131
Temp. 1*Tiempo 2*Normalidad	1	0,023870	0,023870	5,75	0,139
Error	2	0,008298	0,004149		
Total	15	0,277623			

IV.IV.IV.I.I. Complementos estadísticos

En la ilustración 46.a) se muestra el gráfico de Daniel's en el que se muestra que las interacciones de segundo y tercer orden son los factores más significativos en los resultados obtenidos y con el diagrama de Pareto mostrado en la ilustración 46.b) permite concluir que el tiempo de permanencia en el tratamiento ácido y el tiempo de permanencia en el tratamiento básico así como la temperatura del tratamiento ácido y el tiempo de permanencia en el tratamiento básico son las combinaciones de factores más significativos en los resultados obtenidos para esta caracterización mismos que son sustentados con la huella de desgaste observada en la superficie del material compuesto.

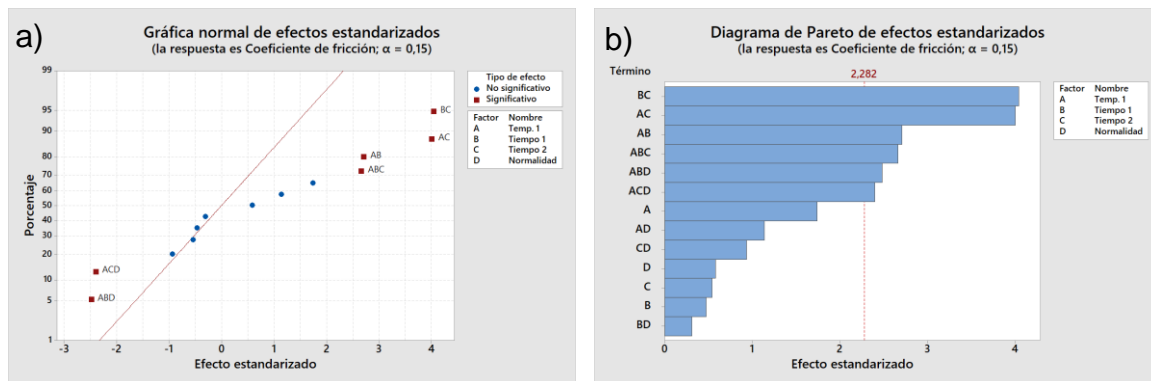


Ilustración 46. a) Gráfica normal de efectos estandarizados y b) Diagrama de Pareto para el efecto de los tratamientos de funcionalización superficial de FCR sobre el coeficiente de desgaste.

IV.IV.V. Caracterizaciones complementarias

IV.IV.V.I. Tomografía

La conversión de las imágenes bidimensionales a un volumen tridimensional se realizó mediante el método de segmentación por umbral de un plano digital de 16 bits, el método de retroproyección Feldkamp dentro del software VG Studio MAX™. Este mismo software también se usó para segmentación y visualización del conjunto de datos volumétricos del material de refuerzo y la cuantificación de poros presentes en las muestras analizadas, tomando en cuenta que la fracción volumétrica de FCR teórica fue del 1% para ambos materiales analizados (103) (104).

Posterior al tratamiento de los datos obtenidos de tomografía en la ilustración 47 se muestra el resultado del análisis de la muestra de resina con FCR a escala

de grises en la cual se aprecia la distribución espacial de la fibra en el cual se encontró que la fracción volumétrica de material de refuerzo es de 0.67% y fracción volumétrica de poros de 1.36%.

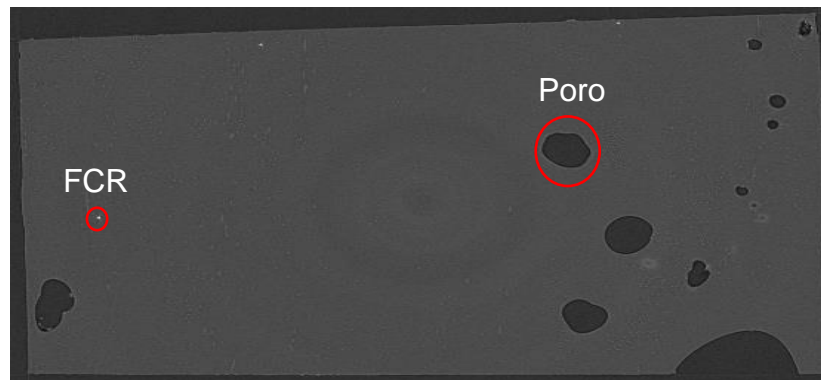


Ilustración 47. Tomografía computarizada del material compuesto GreenPoxy 56/ FCR 650 °C en XY-slice.

Las gráficas mostradas en la ilustración 48 muestran la distribución de las FCR de forma espacial, en el eje Φ y φ con las cuales se puede concluir que las fibras no presentan una orientación preferencia por lo que están distribuidas de forma aleatoria en el material compuesto.

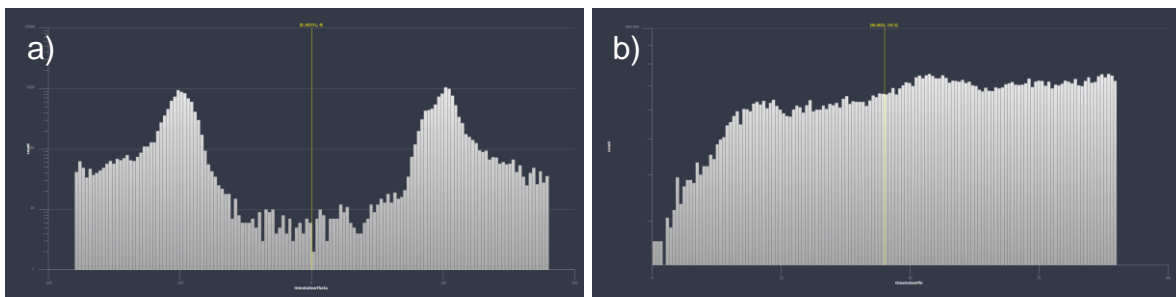


Ilustración 48. Distribución de la FCR en el eje a) Φ y b) φ .

La muestra con incorporación de FCR con combinación de funcionalización 115-60-45-1N fue analizada con el mismo procedimiento obteniendo como resultado que la fracción volumétrica de FCR es de 0.98% y fracción volumétrica de poros de 0.57% mostrada en la ilustración 49.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las gráficas mostradas en la ilustración 50 se concluye que las FCR no presentan una orientación preferencial en la matriz polimérica.

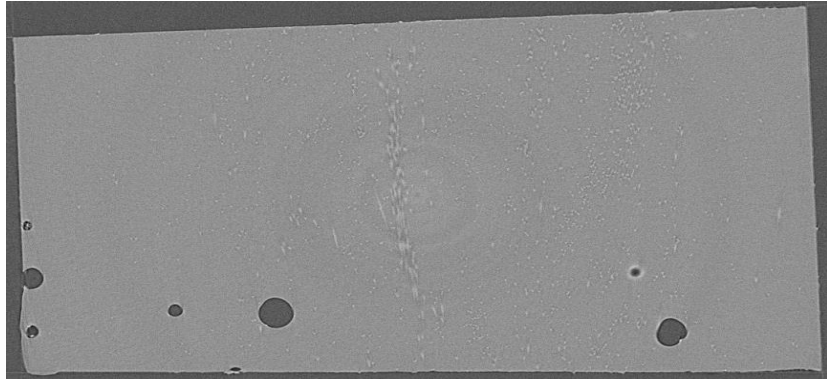


Ilustración 49. Tomografía computarizada del material compuesto GreenPoxy 56/ 116-60-45-1N en XY-slice

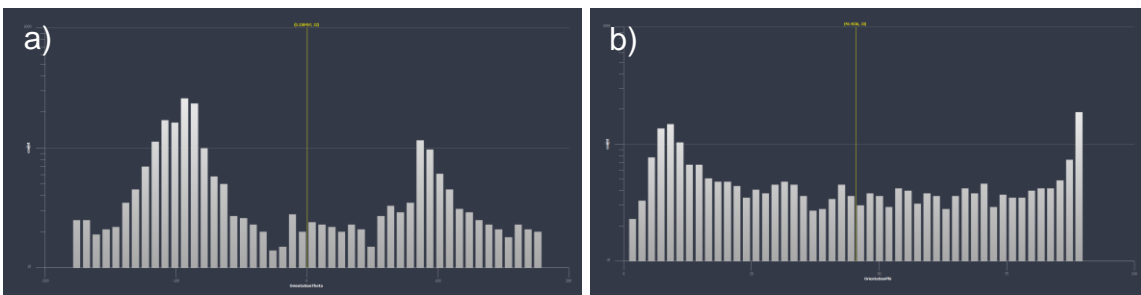


Ilustración 50. Distribución de la FCR en el eje Φ y ϕ .

Capítulo V. Conclusiones y trabajo futuro

V.I. Conclusiones

Los métodos térmicos planteados en el diseño de experimentos en todas las corridas experimentales mostraron la eliminación de la matriz polimérica por lo que con el análisis de los resultados se optó por continuar recuperando la fibra a 650 °C por 30 minutos.

Con base a los resultados obtenidos por el análisis estadístico para el tamaño de lámina y grado de ordenamiento se concluye que los tratamientos térmicos muestran un tamaño de lámina considerablemente mayor en comparación con los tratamientos químicos por lo que se opta continuar con la recuperación de fibra por aplicación de temperatura.

De acuerdo al análisis químico de las corridas experimentales y del análisis estadístico se concluye que se logró la funcionalización superficial de la FCR con contenidos considerables de grupos carboxílicos que al ser introducidos a la matriz polimérica presentan comportamiento hidrofílico.

Los tratamientos de funcionalización mejoran las propiedades de resistencia al desgaste hasta un 85% en comparación al coeficiente de fricción de la resina bio-basada pero el aumento en la temperatura de transición vítrea no es significativo, dichas conclusiones son respaldadas con el análisis estadístico.

Mediante el análisis por tomografía computarizada se comprueba que las FCR funcionalizadas no presentan una orientación preferencial por lo que están distribuidas completamente al azar.

El método de manufactura empleado en el desarrollo del material compuesto no permitió la correcta impregnación y eliminación de aire presente posterior a su proceso de curado debido al proceso de inyección de resina y el tiempo de gelado no controlado debido a que no conocía el comportamiento de las FCR funcionalizadas por lo que se recomienda realizar los materiales compuestos por otros métodos de manufactura como infusión en el cual se controle la presión de compactación de las FCR para introducir un mayor porcentaje en peso del refuerzo y aumentar la impregnación de las mismas.

Se realizó la inmersión de los 16 materiales resultantes de la corrida experimental en solución de acuerdo a la norma ASTM B117 “Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus” con el fin de analizar el proceso de corrosión en dichos materiales y ser analizados con la técnica de estereoscopía pero debido a la resolución no fue posible identificar cambios morfológicos o depósitos reportados en la literatura.

V.II. Trabajo a futuro

Tomando en cuenta la naturaleza de la reacción de polimerización y la composición química del agente de curado los grupos funcionales presentes en la superficie de la FCR podrían estar interfiriendo en dicha reacción por lo que se recomienda realizar un estudio de grado de polimerización.

Debido a los tratamientos de recuperación de FC y su funcionalización las propiedades mecánicas de los materiales compuestos pueden verse disminuidas por lo es necesario realizar pruebas mecánicas como tensión, flexión o DMA con el fin de conocer el comportamiento mecánico del mismo.

Con el fin de conocer los efectos de la inmersión de los materiales en la solución salina es necesario realizar pruebas electroquímicas como amperometría y potenciometría.

Referencias bibliográficas

1. **Campbell, F.C.** Introduction to Composite Materials . *Structural Composite Materials* . s.l. : ASM International, 2010.
2. **Dietrich, Alejandro Besednjak y Alejandro Besednjak.** *Materiales Compuestos*. s.l. : Univ. Politèc. de Catalunya, 2015.
3. *Readily recyclable carbon fiber reinforced composites based on degradable thermosets: a review.* **Binbo Wang, Songqi Ma, Shifeng Yanb, Jin Zhua.** 21, s.l. : Green Chemistry , 2019. 10.1039/C9GC01760G.
4. *Resource or waste? A perspective of plastics degradation in soil with a focus on end-of-life options.* **Scalenghe, Riccardo.** 12, s.l. : Heliyon , 2018, Vol. 4. 10.1016/j.heliyon.2018.e00941.
5. *A critical review on recycling of end-of-life carbon fibre/glass fibre reinforced composites waste using pyrolysis towards a circular economy.* **Naqvi S. R., Prabhakara H. M., Bramer E. A., Dierkes W., Akkerman R., and Brem G.** s.l. : Resources, conservation and recycling, 2018, Vol. 136. 10.1016/j.resconrec.2018.04.013.
6. **Harper, L.** Harper internacional. *Discontinuous Carbon Fibre Composites for Automotive Applications*. [En línea] 2006. [Citado el: 28 de 12 de 2017.] <http://harperintl.es/technology/carbon-fiber-lines.html>.
7. *Fabrication and properties of carbon fibers* . **Xiaosong, H.** 2009, Chemical Sciences & Materials Systems Laboratory,, pág. 2369.
8. **Daniel, G.** *Matériaux composites*. 2005. págs. 19-34.
9. **Black, S.** Carbon fiber market: Gathering momentum. *Compositesworld*. [En línea] 2013. <http://www.compositesworld.com/articles/carbon-fiber-market-gathering-monumentum>.
10. *Moulding compound development using recycled carbon fibers* . **Pickering, S.J., Turner, T.A., Warrior, N.A.** Dallas, USA. : SAMPE, 2006.
11. *Supercritical propanol, a possible route to composite carbon fibre recovery: A viability study.* **Hyde, J.R., Lester, E., Kingman, S., Pickering, S., Wong, K.H.** 11, s.l. : Composites Part A. , 2006, Vol. 37. 10.1016/j.compositesa.2005.12.006.

12. *Reclaiming value from post-use carbon composite*. **Marsh, George**. 7, s.l. : Reinforced Plastics , 2008, Vol. 52. 10.1016/S0034-3617(08)70242-X.
13. **Carberry, W.** *Airplane Recycling Efforts Benefit Boeing Operators* . s.l. : Boeing AERO Magazine , 2008.
14. *Carbon fibre reinforced composite waste: An environmental assessment of recycling, energy recovery and landfilling*. **Robert A. Witik, Remy Teuscher, Véronique Michaud, Christian Ludwig, Jan-Anders E. Månson**. s.l. : Composites: Part A, 2013, Vol. 49. 10.1016/j.compositesa.2013.02.009.
15. **Wood, K.** *Carbon fiber reclamation: Going commercial*. s.l. : High-Performance Composites .
16. *Recycling technologies for thermoset composite materials—current status*. **S.J.Pickering**. 8, s.l. : Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, Vol. 37. 10.1016/j.compositesa.2005.05.030.
17. **Project, PAMELA**. PAMELA - Process for Advanced Management. [En línea] 2005.
http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n_proj_id=2859&docType=pdf.
18. *Aerospace's role in the development of the recycled carbon fibre supply chain* . **Carberry, W.** Hamburg, Alemania : IntertechPira , 2009.
19. *Optimisation of a pyrolysis process for recycling of CFRP's*. **Meyer, L.O., Schulte, K., Grove-Nielsen, E.** Kyoto, Japan : Japan Society for Composite Materials, 2007. ICCM-16.
20. *Exposure to bisphenol A in young adult mice does not alter ovulation but does alter the fertilization ability of oocytes*. **Teresita Rocio Moore-Ambriz, Deyanira Guadalupe Acuña-Hernández, Brenda Ramos-Robles, Manuel Sánchez-Gutiérrez, Ramsés Santacruz-Márquez, Adolfo Sierra-Santoyo, Belem Piña-Guzmán, Mineko Shibayama, Isabel Hernández-Ochoa**. 3, s.l. : Toxicology and Applied Pharmacology , 2015, Vol. 289. 10.1016/j.taap.2015.10.010.
21. *Synthesis and Curing Kinetics of Cardanol-Based Curing Agents for Epoxy Resin by In Situ Depolymerization of Paraformaldehyde* . **Liu Yuan, Wang Juan, Xu Shiai**.

4, s.l. : JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A-POLYMER CHEMISTRY, 2014, Vol. 52. 10.1002/pola.27018.

22. *Synthesis and application of epoxy resins: A review.* **Jin Fan-Long, Li Xiang, Park Soo-Jin.** s.l. : JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, 2015, Vol. 29. 10.1016/j.jiec.2015.03.026.

23. **Nick, David P.** *The World of Epoxy Adhesives.* [Charla] Philadelphia, PA : DPNA International Inc. , DPNA International, Inc. , 2013.

24. **American Chemistry Council .** *U.S. Resin Production & Sales 2014 vs. 2013.* s.l. : Veris Consulting, Inc, 2015.

25. *Recent Development of Bio-based Epoxy Resins: A Review.* **Sudheer Kumar, Sushanta K. Samal, Smita Mohanty, Sanjay K. Nayak.** 3, s.l. : olymer-Plastics Technology and Engineering, 2016, Vol. 57. 10.1080/03602559.2016.1253742.

26. *Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials.* **Miao S., Wang P., Su Z., Zhang S.** 4, s.l. : Acta Biomater, 2014, Vol. 10. 10.1016/j.actbio.2013.08.040.

27. *Vegetable oil-based thermosetting polymers.* **M. Galià, L. M. de Espinosa, J. C. Ronda, G. Lligadas, V. Cádiz.** 1, s.l. : European Journal of Lipid Science and Technology, 2010, Vol. 112.

28. *Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications.* **Ying Xia, Richard C. Larock.** 10, s.l. : Green Chemistry , 2010, Vol. 12. 10.1039/C0GC00264J.

29. *Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article.* **Manawwer Alam, Deewan Akram, Eram Sharmin, Fahmina Zafarce, Sharif Ahmad.** 4, s.l. : Arabian Journal of Chemistry , 2014, Vol. 7. 10.1016/j.arabjc.2013.12.023.

30. *Lignin as Renewable Raw Material.* **Francisco García Calvo-Flores, José A. Dobado.** 11, s.l. : CHEMSUSCHEM , 2010, Vol. 3. 10.1002/cssc.201000157.

31. *SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF KRAFT LIGNIN-BASED EPOXY RESINS.* **Nour Eddine El Mansouri, Qiaolong Yuan, Farong Huang.** 3, s.l. : BioResources , 2011, Vol. 6.

32. *Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions.* **Wu-Jun Liu, Hong Jiang, Han-Qing Yu.** 11, s.l. : Green Chemistry , 2015, Vol. 20. 10.1039/C8GC01145A.
33. *Epoxy resin synthesis using low molecular weight lignin separated from various lignocellulosic materials.* **Chikako Asada, Sunita Basnet, Masaya Otsuka, Chizuru Sasaki, Yoshitoshi Nakamura.** s.l. : International Journal of Biological Macromolecules, 2015, Vol. 74. 10.1016/j.ijbiomac.2014.12.039.
34. *Depolymerization of renewable resources—lignin by sodium hydroxide as a catalyst and its applications to epoxy resin.* **Hong-Zhuo Chen, Zhi-Ying Li, Xin-Yu Liu, Yu-Mei Tian, Liu Yang, Zi-Chen Wang.** 26, s.l. : Applied Polymer Science , 2015, Vol. 132. 10.1002/app.42176.
35. *Synthesis of lignin-based epoxy resins: optimization of reaction parameters using response surface methodology.* **Fatemeh Ferdosian, Zhongshun Yuan, Mark Anderson, Chunbao (Charles) Xu.** 60, s.l. : RSC Advances, 2014, Vol. 4. 10.1039/C4RA03978E.
36. *Synthesis and characterization of tetra-functional epoxy resins from rosin.* **Atta A. M., Mansour R., Abdou M. I., Sayed, A. M.** 2, s.l. : J. Polym. Res. , 2005, Vol. 12.
37. *Preparation of biobased epoxies using tung oil fatty acid-derived C21 diacid and C22 triacid and study of epoxy properties.* **Kun Huang, Pei Zhang, Jinwen Zhang, Shouhai Li, Mei Li, Jianling Xia, Yonghong Zhou.** 49, s.l. : Green Chemistry , 2013.
38. *Recent Development of Biobased Epoxy Resins: A Review.* **Sudheer Kumar, Sushanta K. Samal, Smita Mohanty, Sanjay K. Nayak.** 3, s.l. : Polymer-Plastics Technology and Engineering , 2017, Vol. 57. 10.1080/03602559.2016.1253742.
39. *Tannic Acid as a Bio-Based Modifier of Epoxy/Anhydride Thermosets.* **Xiaoma Fei, Fangqiao Zhao, Wei Wei, Jing Luo, Mingqing Chen, Xiaoya Liu.** 314, s.l. : polymers , 2016, Vol. 8. 10.3390/polym8090314 .
40. *Novel high glass temperature sugar-based epoxy resins: Characterization and comparison to mineral oil-based aliphatic and aromatic resins.* **P. Niedermann, G.**

Szebényi, A. Toldy. 2, s.l. : Express Polymer Letters, 2015, Vol. 9. 10.3144/expresspolymlett.2015.10.

41. *Thermal and mechanical properties of sorbitol-based epoxy resin cured with quercetin and the biocomposites with wood flour.* **Mitsuhiro Shibata, Satoru Yoshihara, Mio Yashiro, Yukito Ohno.** 10.1002/app.38438, s.l. : Applied Polymer Science, 2013, Vol. 128.

42. *Preparation and properties of biocomposites composed of bio-based epoxy resin, tannic acid, and microfibrillated cellulose.* **M. Shibata, K. Nakai.** 4, s.l. : Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics , 2010, Vol. 48. 10.1002/polb.21903.

43. *New aromatic amine based on cardanol giving new biobased epoxy networks with cardanol.* **Emilie Darroman, Léa Bonnot, Remi Auvergne, Bernard Boutevin, Sylvain Caillol.** 2, s.l. : European Journal of Lipid Science and Technology, 2015, Vol. 117. 10.1002/ejlt.201400248.

44. *Preparation and characterization of cardanol-based epoxy resin for coating at room temperature curing.* **Shinji Kanehashi, Kota Yokoyama, Risa Masuda, Takashi Kidesaki, Kazukiyo Nagai, Tetsuo Miyakoshi.** 4, s.l. : Applied Polymer Science, 2013, Vol. 130. 10.1002/app.39382.

45. *Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives.* **Coline Voirin, Sylvain Caillol, Nilakshi V. Sadavarte, Bhausahab V. Tawade, Bernard Boutevin, Prakash P. Wadgaonkar.** 9, s.l. : Polymer Chemistry , 2014, Vol. 5. 10.1039/C3PY01194A.

46. *Synthesis and properties of phosphorus-containing bio-based epoxy resin from itaconic acid.* **MA SongQi, LIU XiaoQing, JIANG YanHua, FAN LiBo, FENG JianXiang, ZHU Jin.** 3, s.l. : Science China Chemistry , 2014, Vol. 57. 10.1007/s11426-013-5025-3 .

47. **EcoComp.** EcoComp. *EcoComp.* [En línea] NetComposites Now, 2018 de 02 de 13. [Citado el: 27 de 08 de 2019.] <https://ecocomp-conference.com/news/sicom-in-earns-usda-bio-based-product-label/>.

48. **producto, Ficha técnica de.** Sicomin . *Sicomin* . [En línea] 08 de 12 de 2015. [Citado el: 27 de 08 de 2019.] http://www.sicomin.com/datasheets/product-pdf_fr186.pdf.
49. *A Review of Recent Research on Bio-Based Epoxy Systems for Engineering Applications and Potentialities in the Aviation Sector.* **Eric Ramon, Carmen Sguazzo, Pedro M. G. P. Moreira.** 110, s.l.: aerospace, 2018, Vol. 5. 10.3390/aerospace5040110.
50. **Andrea Fernández, Cláudio S. Lopes, Andrea Fernández, Cláudio S. Lopes, Carlos González, Félix A. López.** Characterization of Carbon Fibers Recovered by Pyrolysis of Cured Prepregs and Their Reuse in New Composites. [aut. libro] IntechOpen. *Recent Developments in the Field of Carbon Fibers.* s.l. : InterchOpen, 2018.
51. *Environmental and financial performance of mechanical recycling of carbon fibre reinforced polymers and comparison with conventional disposal routes.* **Xiang Li, Ruibin Bai, Jon McKechnie.** s.l. : Journal of Cleaner Production, 2016, Vol. 127. 10.1016/j.jclepro.2016.03.139.
52. **Wiesmann, G.** Suben precios de la fibra de carbono, material del futuro. *El universal.* 2013.
53. **Manso, J.** Interempresas. *Reciclaje y gestión de residuos. Dirección* . [En línea] 2013. <http://www.interempresas.net/Reciclaje/Articulos/105966-Aprovechamiento-integral-de-los-composites-fuera-de-uso.html>.
54. **Aguilar, Rodrigo Ramírez.** *Recuperación de fibra de carbono residual y su caracterización microestructural.* [Memoria de estadía] Querétaro : Universidad Tecnológica de Querétaro , 2018.
55. *Degradation of Carbon Fiber-reinforced Epoxy Composites by Ultraviolet Radiation and Condensation.* **Bhavesh G. Kumar, Raman P. Singh* And Toshio Nakamura.** 24, s.l.: Journal of Composite Materials, 2002, Vol. 36. 10.1106/002199802028682.
56. *Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook.* **Soraia Pimenta, Silvestre T. Pinho.** 2, s.l. : Waste Management, 2011, Vol. 31. 10.1016/j.wasman.2010.09.019.

58. *Thermal and chemical treatments of recycled carbon fibres for improved adhesion to polymeric matrix.* **Antonio Greco, Alfonso Maffezzoli, Giuseppe Buccoliero, Flavio Caretto, Giacinto Cornacchia.** 3, s.l. : Journal of Composite Materials, 2013, Vol. 47. 10.1177/0021998312440133.
59. *Recycling of carbon fibers inserted in composite of DGEBA epoxy matrix by thermal degradation.* **Gleice Guevara Matielli Rodrigues, Jane Maria Faulstich de Paiva, Janáina Braga do Carmo, Vagner R. Botaro.** s.l. : Polymer Degradation and Stability, 2014, Vol. 109. 10.1016/j.polymdegradstab.2014.07.005.
60. *Chemical Recycling of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Resin Composites via Selective Cleavage of the Carbon–Nitrogen Bond* **Yuqi Wang†‡, Xiaojing Cui†, Hui Ge†, Yongxing Yang†, Yingxiong Wang†, Ce Zhang†§, Jingjing Li§, Tiansheng Deng*†, Zhangfeng Qin†, and Xi. Yuqi Wang, Xiaojing Cui, Hui Ge, Yongxing Yang, Yingxiong Wang, Ce Zhang, Jingjing Li, Tiansheng Deng, Zhangfeng Qin, Xianglin Hou.** 12, s.l. : ACS Sustainable Chem. Eng., 2015, Vol. 3. 10.1021/acssuschemeng.5b00949.
61. *Nitric Acid-Treated Carbon Fibers with Enhanced Hydrophilicity for Candida tropicalis Immobilization in Xylitol Fermentation.* **Le Wang, Na Liu, Zheng Guo, Dapeng Wu, Weiwei Chen, Zheng Chang, Qipeng Yuan, Ming Hui, Jinshui Wang.** 206, s.l. : Materials , 2016, Vol. 9. 10.3390/ma9030206.
62. *Recycling of carbon fibers in epoxy resin composites using supercritical 1-propanol.* **Hua Yan, Chun-xiang Lu, De-qi Jing, Chun-bao Chang, Na-xin Liu, Xiang-lin Hou.** 1, s.l. : New Carbon Materials, 2016, Vol. 31. 10.1016/S1872-5805(16)60004-5.
63. *Recycling treatment of carbon fibre/epoxy composites: Materials recovery and characterization and environmental impacts through life cycle assessment.* **A. D. La Rosa, D. R. Banatao, S. J. Pastine, A. Latteri, G. Cicala.** s.l. : Composites Part B: Engineering, 2016, Vol. 104. 10.1016/j.compositesb.2016.08.015.
64. *On the successful chemical recycling of carbon fiber/epoxy resin composites under the mild condition.* **Jianjun Jiang, Guoli Deng, Xing Chen, Xinyu Gao, Qiang Guo, Chumeng Xu, Linchao Zhou.** s.l. : Composites Science and Technology , 2017, Vol. 131. 10.1016/j.compscitech.2017.08.007.

65. **R. C. Adams, S. Advani, D. Alman, F. Andersen, K. Armstrong.** *ASM Handbook - Composites* . s.l. : 21, 2001. 978-0-87170-703-1.
66. **Dietrich, Alejandro Besednjak y Alejandro Besednjak.** *Materiales compuestos* . Barcelona : Univ. Politèc. de Catalunya, 2005.
67. *SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS POR MEDIO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN PICKERING.* **Bertha T. Pérez Martínez, Lorena Farías Cepeday Nancy V. Pérez Aguilar.** 2013, Revista Iberoamericana de Polímeros, págs. 127-136.
68. **Julián Rodríguez Montes, Lucas Castro Martínez y Juan Carlos del Real Romero.** *Procesos industriales para materiales metálicos*. s.l. : Visión Libros, 2006.
69. **España, Axel Springer.** *Computer Hoy* . *Computer Hoy* . [En línea] Business Insider España , 18 de 04 de 2019. computerhoy.com/noticias/life/fibra-de-carbono-grandes-retos-reciclaje-siglo-xxi-407135%3famp.
70. **Alonso, Carlos Pérez.** *Naval Composites: Los materiales compuestos y la industria naval*. Barcelona : Facultad de Náutica de Barcelona Universitat Politècnica de Catalunya, 2016.
71. *LOS COMPOSITES: CARACTERÍSTICAS y APLICACIONES EN LA EDIFICACIÓN.* **M. Olivares Santiago, C. Galán Marín, J. Roa Fernández.** 484, España : Informes de la Construcción, 2003, Vol. 54.
72. **nova-Institut GmbH.** *Bio-based New*. [En línea] 11 de 02 de 2018. [Citado el: 02 de 09 de 2019.] <http://news.bio-based.eu/2018-was-a-very-good-year-for-bio-based-polymers-several-additional-capacities-were-put-into-operation/>.
73. *Characterization of linseed oil epoxidized at different percentages* . **G. López Téllez, E. Viguera-Santiago, S. Hernández-López.** 1, s.l. : Superficies y vacío , 2009, Vol. 22.
74. **Tolibjon S. Omonov, Jonathan M. Curtis.** *Plant Oil-Based Epoxy Intermediates*. [aut. libro] Chaoqun Zhang, Michael R. Kessler Samy A. Madbouly. *Bio-Based Plant Oil Polymers and Composites*. s.l. : William Andrew, 2016.
75. *Recent advances in bio-based epoxy resins and.* **Elyse A Baroncini, Santosh Kumar Yadav, Giuseppe R Palmese, Joseph F Stanzione III.** 45, s.l. : Journal of Applied Polymer Science , 2016, Vol. 133. 10.1002/app.44103.

76. **Karak, Niranjana.** *Vegetable Oil-Based Polymers. Properties Processing and Applications.* . s.l. : Woodhead Publishing, 2012. 9780857097101.
77. *Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science.* **Michael A. R. Meier, Jürgen O. Metzgerb, Ulrich S. Schubert.** 11, s.l. : Chemical Society Reviews, 2007, Vol. 36. 10.1039/B703294C.
78. *Dynamic mechanical and thermal behavior of epoxy resins based on soybean oil.* **Annelise E. Gerbase, Cesar L. Petzhold, Ana Paula O. Costa.** 8, s.l. : Journal of the American Oil Chemists' Society, 2002, Vol. 79. 10.1007/s11746-002-0561-z.
79. *A new enone-containing triglyceride derivative as precursor of thermosets from renewable resources.* **L. Montero de Espinosa, J. C., Ronda, M. Galià , V. Cádiz.** 20, s.l. : Polymer Chemistry, 2008, Vol. 46. 10.1002/pola.22992.
80. **Brydson, J. A.** *Plastic Materials.* s.l. : Butterworth-Heinemann, 1999. 9780080514086.
81. *Fatty acid-based comonomers as styrene replacements in soybean and castor oil-based thermosetting polymers.* **Alejandrina Campanella, John J. La Scala, R. P. Wool.** 2, s.l. : Journal of Applied Polymer Science, 2010, Vol. 119. 10.1002/app.32810.
82. *Maleinized Linseed Oil as Epoxy Resin Hardener for Composites with High Bio Content Obtained from Linen Byproducts.* **301, s.l. : Polymers , 2019, Vol. 11. 10.3390/polym11020301.**
83. *Successful closed-loop recycling of thermoset composites.* **J. Palmer, O. R. Ghita, L. Savage, K. E. Evans.** 4, s.l. : **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, Vol. 40. 10.1016/j.compositesa.2009.02.002.**
84. *Composite recycling in the construction industry.* **Amanda Conroy, Sue Halliwell, Tim Reynolds.** 8, s.l. : **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, Vol. 37. 10.1016/j.compositesa.2005.05.031.**
85. *Characterization of a New Fully Recycled Carbon Fiber Reinforced Composite Subjected to High Strain Rate Tension.* **Hassen Meftah, Sahbi Tamboura, Joseph Fitoussi, Hachmi Bendaly, Abbas Tcharkhtchi.** s.l. : **Applied Composite Materials, 2017, Vol. 24. 10.1007/s10443- 017-9632-6.**

86. *Curing Effects on Interfacial Adhesion between Recycled Carbon Fiber and Epoxy Resin Heated by Microwave Irradiation.* Yuichi Tominaga, Daisuke Shimamoto, Yuji Hotta. 493, s.l. : **Materials** , 2018, Vol. 11. 10.3390/ma11040493.
87. *Oxidation of activated carbon by dry and wet methods: Surface chemistry and textural modifications.* Josefa Jaramillo, Pedro Modesto Álvarez, Vicente Gómez-Serrano. 11, s.l. : **Fuel Processing Technology**, 2010, Vol. 91. 10.1016/j.fuproc.2010.07.018.
88. *Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations.* Issa I. Salame, Teresa J. Badosz. 11, s.l. : **Journal of Colloid and Interface Science**, 2001, Vol. 240. 10.1006/jcis.2001.7596.
89. *SOME ASPECTS OF THE SURFACE CHEMISTRY OF CARBON BLACKS AND OTHER CARBONS.* BOEHM, H. P. 5, s.l. : **Pergamon** , 1994, Vol. 32.
90. **ASTM International. ASTM D3529-16, Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Prepreg. Norma ASTM . West Conshohocken, PA : ASTM International, 2016. 10.1520/D3529-16.**
91. *On the successful chemical recycling of carbon fiber/epoxy resin composites under the mild conditions.* Jianjun Jiang, Guoli Deng, Xing Chen, Xindy Gao, Qjang Guo, Chumeng Xu, Linchao Zhou. s.l. : **Composites Science and Technology** , 2017, Vol. 151. 10.1016/j.compscitech.2017.08.007.
92. **María González González, Juan Carlos Cabanelas, Juan Baselga.** Applications of FTIR on Epoxy Resins – Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. [aut. libro] **Theophile Theophanides. Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology.** Madrid, España : **IntechOpen**, 2012.
93. *Quasi real-time monitoring of epoxy resin crosslinking via Raman microscopy.* Hana Vašková, Vojtěch Křesálek. 7, s.l. : **INTERNATIONAL JOURNAL OF MATHEMATICAL MODELS AND METHODS IN APPLIED SCIENCES**, 2011, Vol. 5.
94. *Polypropylene Composites Manufactured from Recycled Carbon Fibers from Aeronautic Materials Waste.* Denise Hirayamaa, Clodoaldo Saronb, Edson

Cocchieri Botelho, Michelle Leali Costa, Antonio Carlos Ancelotti Junior. 2, s.l. : Materials Research, 2017, Vol. 20. 0.1590/1980-5373-mr-2016-1022.

95. Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations. Issa I. Salame, Teresa J. Bandosz. s.l. : Journal of Colloid and Interface Science, 2001, Vol. 240. 10.1006/jcis.2001.7596.

96. Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration. A. Contescu, C. Contescu, K. Putyera, J. A. Schwarz. 1, s.l. : Carbon , 1996, Vol. 35.

97. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. M. V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin. s.l. : Carbon , 1999, Vol. 37.

98. Evaluation of Modified Boehm Titration Methods for Use with Biochars. Rivka B. Fidel, David A. Laird, Michael L. Thompson. s.l. : Journal of Environmental Quality, 2013, Vol. 42. 10.2134/jeq2013.07.0285 .

99. Maleinized Linseed Oil as Epoxy Resin Hardener for Composites with High Bio Content Obtained from Linen Byproducts. Vicent Fombuena, Roberto Petrucci, Franco Dominici, Amparo Jordá-Vilaplana, Néstor Montanes y Luigi Torre. 31, s.l. : Polymers , 2019 , Vol. 11. 10.3390/polym11020301.

100. Characterization of linseed oil epoxidized at different percentages. G. López Téllez, E. Viguera-Santiago, S. Hernández-López. 1, s.l. : Superficies y Vacío , 2009, Vol. 22.

101. López, Óliver Luengo. Estudio tribológico de fricción y desgaste de capas de aleación NiP. [Memoria] Barcelona : Escola Técnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona , 2008.

102. Mechanical and tribological behaviours of epoxy hybrid composites reinforced by carbon fibers and silicon carbide whiskers. Suresha, B., Adappa, K., Subramani, N. K. 8, s.l. : Materials Today: Proceedings, 2018, Vol. 5. 10.1016/j.matpr.2018.06.02.

103. *A New Method for Gray-Level Picture Thresholding Using the Entropy of the Histogram*. J. N. KAPUR, P. K. SAHOO, A. K. C. WONG. s.l. : **COMPUTER VISION, GRAPHICS, AND IMAGE PROCESSING** , 1985, Vol. 29. 0734-189X/8.
104. *Computed Tomography and 3-D Rendering of Composite Materials*. David G. Moore, Burke L. Kernen. s.l. : Nondestructive Evaluation Experimental Mechanics, 2014. SAND2014-1183C.
105. Suciu, P. The dirty secret of carbon fiber. *Redorbit*. [En línea] 2013. <http://www.redorbit.com/news/science/1112493049/the-dirty-secret-of-carbon-fiber/>.
106. Markets and markets . Aerospace Composites Market by Fiber Type (Glass, Carbon, Aramid), Resin Type (Epoxy, Phenolic, Polyester, Polyamide, Thermoplastic), Aircraft Type (Commercial, Business & Ga, Military, Civil), Application and Region - Global Forecast to 2021. **MARKETS AND MARKETS**. [En línea] 2017. http://www.marketsandmarkets.com/pdfdownload.asp?id=246663558&utm_source=Xing-prajakta.
107. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. H., Mark, y otros. 1985, John Wiley & Sons, Vol. 3.
108. Moalli, John. Translating failure into success – lessons learned from product failure analysis. *Society of Plastics Engineers*. [En línea] 01 de 11 de 2017. <http://www.4spe.org>.
109. *Photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers*. B. Ranby, J. F. Rabek. 10, s.l. : **Journal of Polymer Science: Polymer Letters** , 1975, Vol. 13. 10.1002/pol.1975.130131008.
110. *Galvanic corrosion property of contacts between carbon fiber cloth materials and typical metal alloys in an aggressive environment* . Z. Peng, X. Nie. s.l. : **Surface & Coatings Technology**, 2013, Vol. 215. 10.1016/j.surfcoat.2012.08.098.
111. *Electrochemical characteristics of a carbon fibre composite and the associated galvanic effects with aluminium alloys*. Z. Liu, M. Curioni, P. Jamshidi, A. Walker, P. Prengnell, G.E. Thompson, P. Skeldon. s.l. : **Applied Surface Science**, 2014, Vol. 314. 10.1016/j.apsusc.2014.06.072.

112. *Galvanic corrosion behaviour of carbon fibre reinforced polymer/magnesium alloys coupling.* Yingcai Pan, Guoqing Wua, Xu Cheng, Zongke Zhang, Maoyuan Li, Sudong Ji, Zheng Huang. s.l. : Corrosion Science, 2015, Vol. 98. 10.1016/j.corsci.2015.06.024.
113. *Galvanic corrosion of aluminium/carbon composite systems.* Håkansson, Eva. s.l. : Electronic Theses and Dissertations, 2016.
114. *Ultrasonic spot welding of carbon fiber reinforced epoxy composites to aluminum: mechanical and electrochemical characterization.* Francesca Lionetto, Claudio Mele, Paola Leo, Sonia D'Ostuni, Frank Balle, Alfonso Maffezzoli. s.l. : Composites Part B, 2018, Vol. 144. 10.1016/j.compositesb.2018.02.026.
115. *Energy intensity and environmental analysis of mechanical recycling of carbon fibre composite.* Jack Howarth, Sada S.R. Mareddy, Paul T. Mativenga. s.l. : Journal of Cleaner Production, 2014, Vol. 81. 10.1016/j.jclepro.2014.06.023.

Anexos

Proceso de reciclado de fibra

Procedimiento general

De acuerdo con la Norma ASTM D3529-16 “Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Prepreg” el procedimiento general para la realización de tratamiento de materiales compuestos se clasifica en métodos químicos (procedimiento A) y térmicos (procedimiento B).

Procedimiento A

1. Cortar una plantilla y registrar el área (m²).
2. Pesar las muestras en balanza analítica y registrar como M_i, en gramos.
3. Preparar el solvente de acuerdo a los procedimientos establecidos en la norma ASTM D3171-15 “Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials” y sumergir la muestra en al menos 100 mL de solvente (tabla 4).
4. Las muestras deben de permanecer al menos tres minutos y se pueden incluir alguna o algunas de las siguientes condiciones:
 - a. Agitación: Con el propósito de acelerar la disolución de resina en el solvente. La agitación mínima debe de ser 60 ciclos/minuto o una frecuencia de ultrasónica mínima de 40 kHz.
 - b. Presión-vacío: se emplea para reducir el solvente e iniciar la ebullición a temperaturas más bajas, la presión recomendada es menor a 50 kPa. Esto es útil para solventes con alta presión de vapor como MEK o MECL.
 - c. Temperatura elevada: la temperatura no debe de exceder el punto de ebullición del disolvente con el fin de aumentar la eficiencia del solvente y reducir los tiempos de disolución de la resina.

Solución por decantación

1. Realizar el procedimiento anterior al menos un ciclo adicional.
 - a. Se puede realizar un cambio de solvente o condiciones siempre y cuando los solventes sean compatibles, utilizar una mezcla de enjuague para hacer que la mezcla sea más fácil de secar.

2. Colocar la muestra en un crisol y registrar su masa como M_c en gramos.
3. Colocar el crisol en un horno a temperatura mínima de 100°C al menos 5 min o hasta que el solvente se evapore por completo.
4. El crisol debe de enfriar al menos 5 minutos en un desecador a temperatura ambiente.
5. Las fibras deben de ser fácilmente separables de los restos, en caso contrario la prueba debe de realizarse una vez más bajo condiciones rigurosas (mayor tiempo, mayor agitación, temperatura o vacío). Antes de reprocesar el espécimen debe de estar seco y sin solventes residuales; en caso de encontrar residuos elevar la temperatura de secado o vacío hasta eliminar los residuos.
6. Pesar los residuos y registrar como M_f en gramos.

Tabla 29.1. Solventes autorizados por la norma ASTM D3529-16.

NOMBRE	NOMENCLATURA	NOTAS
ACETONA	CH_3COCH_3	
METILPEROLIDONA (NMP)	$\text{CH}_3\text{NOC}_3\text{H}_6$	
METILETILCETONA (MEK)	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	
DIMETILFORMALDEHÍDO (DMF)	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	Se considera una toxina reproductiva.
DICLOROMETANO (MECL)	CH_2Cl_2	Posible cancerígeno humano.
METIL ISOBUTIL CETONA (MIBK)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$	

Tabla 4.2. Solventes autorizados por la norma D3171-15.

PROCEDIMIENTO	DESCRIPCIÓN	QUÍMICO
A	Matrices con resina epoxi, acero u otros.	Ácido nítrico concentrado a 70%.
B	Matrices epoxi, fenólica, poliamida o termoplástico.	Ácido sulfúrico (96-98% acuoso) y peróxido de hidrógeno (30-50% acuoso).

C	Matrices epoxi	Mezcla de etilenglicol e hidróxido de potasio.
D	Matrices con aluminio o latón	Solución de hidróxido de sodio (40-80% acuoso).
E	Matrices como acero, titanio, cobre o aluminio.	Ácido clorhídrico (5-10% acuoso)
F	Similar al procedimiento A pero asistido por microondas	
G	Refuerzos como vidrio o cerámicos	Aplicación de temperatura.
H	Cualquier refuerzo en especialmente carbono, que no se ven afectados a altas temperaturas en atmosfera controlable.	
OTROS REACTIVOS		Acetona, agua destilada o agua desmineralizada.

Procedimiento B

1. Cortar una plantilla y registrar el área (m²).
2. Pesar las muestras en balanza analítica y registrar como M_i, en gramos.
3. Pesar en crisol cada muestra de forma individual y registrar la masa como M_c en gramos.
4. Colocar la mufla a 500°C o inferior dependiendo del sistema compuesto donde los especímenes pueden ser pre-encendido (nota 1).
 - a. La pre-ignición del espécimen y el crisol se realiza en un mechero de Bunsen, con el fin de evaporar compuestos volátiles e iniciar el proceso de combustión.
5. Elevar la temperatura del horno a 565°C (+/- 30°C) u otras temperaturas compatibles con el material compuesto, el tiempo máximo para quemar la

matriz de debe de ser de 6 h aunque el tiempo depende de la muestra y el tamaño de la misma.

6. Retirar el crisol del horno y evaluar la integridad del refuerzo. Las fibras deben de ser fácilmente separables de los residuos en caso contrario debe de repetirse la prueba de forma más rigurosa (mayor tiempo, mayor temperatura o ambos).
7. Colocar el crisol en el secador hasta alcanzar la temperatura ambiente y registrar el peso como M_f .