



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
(IICBA)

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
(CIICAp)

FIBRAS HÍBRIDAS DE CARBÓN CON NANO ESTRUCTURAS, OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA:

ING. OSCAR URIEL ARREDONDO DUARTE

DIRECTORES DE TESIS:

ASESORA: DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ.

CO-ASESORA: DRA. MARÍA DEL ROCÍO NAVA LARA.

CUERNAVACA, MORELOS

MARZO 2023

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron fibras híbridas de carbón con nano estructuras del mismo elemento a partir de una solución acuosa de alcohol de polivinilo (PVA) junto con sales y un surfactante. Se emplearon NaCl y glicerina para formar puentes de hidrógeno con los grupos -OH del PVA en solución acuosa a fin de modificar las propiedades viscoelásticas y la cristalización de las cadenas poliméricas. Adicionalmente, se empleó FeSO_4 para promover la formación de nanoestructuras de carbón en las fibras. Las fibras del precursor de carbón se produjeron mediante la técnica de hilado centrifugo, éstas se deshidrataron con vapor de ácido sulfúrico y finalmente se carbonizaron térmicamente.

La composición y estructura de las fibras se analizó mediante las técnicas de SEM, XRD, FTIR y Raman. Se encuentra que los aditivos modifican las condiciones de hilado y la estructura de las fibras de carbón. Los resultados muestran que en general, las fibras producidas a partir de PVA solo tienen una estructura de carbón turbostrático. La adición de cierta concentración de NaCl al precursor de carbón contribuye a la formación de velos de grafeno de múltiples capas entre las fibras, mientras que la adición de glicerina y NaCl favorece la formación de velos de grafito. Sin embargo, la glicerina da lugar también a la formación de nanotubos de carbón multipared. Finalmente, la incorporación de la sal de hierro contribuye la formación de nanolistones de carbón.

La conductividad térmica de las fibras se determinó por un método termográfico, que consiste en detectar con una cámara de infrarrojo la distribución de temperatura en una muestra calentada por luz visible. La conductividad se calcula ajustando los datos de la geometría de la muestra, absorbancia y distribución radial de temperaturas a una expresión analítica. No obstante que la presencia de las nanoestructuras de carbón es escasa, su efecto en la conductividad térmica de las fibras es perceptible. Las fibras de carbón simples tienen una conductividad de 22 W/m-K. Las fibras híbridas de carbón con grafeno multicapa tienen una conductividad térmica a 28 W/m-K. Las fibras híbridas con nanotubos de carbono multipared presentaron una conductividad térmica de 24.6

W/m-K y las fibras con FeSO_4 tiene una conductividad de 23.7 W/m-K. En general, la conductividad térmica de las fibras de carbón producidas en este trabajo aumenta con la presencia de estas nanoestructuras.

ABSTRACT

In this work, hybrid carbon fibers with nanostructures of the same element were synthesized from an aqueous solution of polyvinyl alcohol with salts and a surfactant. NaCl and glycerin were used to form hydrogen bonds with the -OH groups of PVA in aqueous solution in order to modify the viscoelastic properties and crystallization of the polymer chains. Additionally, FeSO₄ was incorporated to the PVA solution to promote the formation of carbon nanostructures in the fibers. The fibers of the carbon precursor were produced by the centrifugal spinning technique, then dehydrated with sulfuric acid vapor and finally thermally carbonized.

The composition and structure of the carbon fibers was analyzed by SEM, XRD, FTIR and Raman. Additives are found to modify the spinning conditions of fibers and the structure of carbon fibers. Results show that in general, fibers produced from PVA only have a turbostratic carbon structure. The addition of a certain concentration of NaCl to the carbon precursor contributes to the formation of multi-layered graphene veils between the fibers, while the addition of glycerin and NaCl give rise to the formation of graphite veils. However, glycerin also leads to the formation of multiwalled carbon nanotubes. Finally, the incorporation of iron salt contributes to the formation of carbon nanoribbons.

The thermal conductivity of the fibers was determined by a thermographic method, which consists in detecting with an infrared camera, the temperature distribution in a sample heated by visible light. Conductivity is calculated by adjusting the data of sample geometry, absorbance and radial distribution of temperatures to an analytical expression. Although the presence of carbon nanostructures is scarce, their effect on the thermal conductivity of the fibers is perceptible. Simple carbon fibers have a conductivity of 22 W/m-K. Hybrid Carbon fiber with multilayer graphene have a thermal conductivity at 28 W/m-K. Hybrid fibers with multiwall carbon nanotubes have a thermal conductivity of 24.6 W/m-K and fiber with FeSO₄ have a conductivity of 23.7 W/m-K. In general, the thermal conductivity of the carbon fibers produced in this work increases with the presence of these nanostructures.

AGRADECIMIENTOS

Principalmente, agradezco a mi padre *Antonio Arredondo Tapia* quien siempre ha trabajado arduamente para sacar adelante a su familia, por todas las tristezas, alegrías, fracasos y éxitos que hemos compartido. Por todos los consejos que él me ha brindado, quien, a pesar de no estar dentro del ámbito académico, me ha dado las lecciones más importantes en la vida.

Agradezco con igual medida a mi hermano *José Antonio Arredondo Duarte* que junto a mi madre *María teresa Duarte Sandoval* me brindan todo su apoyo para que yo pueda lograr mis metas, quiero que sepan que son mi más grande orgullo y que siempre me han motivado al saber que al final del camino ellos estarán ahí.

Gracias a mi asesora académica la *Dra. Rocío Nava Lara* por permitirme ser parte de su equipo de trabajo, por sus enseñanzas, no solo técnicas sino también de vida y alentarme a buscar el conocimiento, aumentar la experiencia y mejorar mi criterio.

A la *Dra. María Elena Nicho Díaz* por su ayuda, consejos y tiempo brindado durante el desarrollo de este proyecto de investigación.

Al Centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAP-UAEM) por seleccionarme como estudiante dentro de su programa de maestría.

DGAPA-UNAM con el proyecto **IN109122** por aportar los recursos para la investigación, y a los técnicos José Campos, María Luisa Ramón y Patricia Altuzar por realizar las mediciones de SEM, XRD y TGA, respectivamente.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	12
1.1 Planteamiento del problema	12
1.2 Justificación	13
1.3 Hipótesis.....	14
1.4 Objetivos	14
1.4.1 Objetivo general.....	14
1.4.2 Objetivos específicos	14
CAPÍTULO 2 ESTADO DEL ARTE	16
2.1 Materiales Carbón-Carbono	16
2.2 Hibridación.....	17
2.3 Nanoestructuras de carbón.	19
2.3.1 Grafeno.....	20
2.3.2 Nanotubos de carbón.....	23
2.4 Fibra de Carbono.....	28
2.4.1 Propiedades.....	29
2.4.2 Aplicaciones de las Fibras de carbono	31
2.5 Fibras Híbridas Carbón-Grafeno	33
2.6 Fibras híbridas carbón-nanotubos	34
2.7 El PVA como precursor de fibras de carbón.....	36
2.7.1 Aditivos.....	39
2.8 Hilatura del PVA.	41
2.9 Estabilización del PVA.....	45
2.10 Carbonización / Pirólisis	46
2.11 Métodos de caracterización.	47
2.11.1 Microscopía electrónica de barrido	48
2.11.2 Espectroscopía FTIR.....	48
2.11.3 Espectroscopía RAMAN	48

2.11.4 Caracterización de la conductividad térmica mediante Termografía I-R en estado estacionario.....	49
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	50
3.1 Materiales y equipo.	50
3.2 Preparación de soluciones de PVA como precursor de carbón.....	51
3.3 Fibras del precursor de carbón.....	53
3.4 Estabilización química	57
3.5 Carbonización.....	58
CAPÍTULO 4 Caracterización.....	63
4.1 Estructura de las fibras de carbón	63
4.1.1 Fibras de carbón puras	63
4.1.2 Fibras de carbón con NaCl	64
4.1.3 Fibras de PVA, glicerina y NaCl.....	67
4.1.4 Fibras de PVA y FeSO ₄	70
4.2 Caracterización de las fibras híbridas mediante FT-IR.....	73
4.2.1 FT-IR para las fibras híbridas, PVA y aditivos.	73
4.3 Caracterización de las fibras híbridas mediante RAMAN	75
4.4 Caracterización térmica de las fibras híbridas mediante Termografía-IR	76
CAPÍTULO 5 Conclusiones.....	80
CAPÍTULO 6 Bibliografía.....	82
Apéndice A	89
Apéndice B	93
Apéndice C	97
Apéndice D	101

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1-1 DIMENSIÓN REPRESENTATIVA DE CADA ALÓTROPO DE CARBONO: A) DIAMANTE, B) GRAFITO, C) GRAFENO, D) NANOTUBO DE CARBONO Y E) FULLERENO (JOHN D, BUCKLEY; DAN D, 1993).	17
FIGURA 2.2-1 REDISTRIBUCIÓN DE LOS ELECTRONES DE VALENCIA EN EL ÁTOMO DE CARBONO.	18
FIGURA 2.2-2 ORBITALES EN HIBRIDACIÓN.	18
FIGURA 2.2-3 [A] ORBITAL HÍBRIDO EN FORMACIÓN TRIGONAL PLANAR (sp^2); [B] ORBITALES REMANENTES (sp^2); [C] ORBITALES sp^2 EN COMPORTAMIENTO SIMILAR AL DE LAS BC-BV DENOMINADOS π - π^* RESPECTIVAMENTE (MCMURRY, 2008).	19
FIGURA 2.3-1 (A) REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL GRAFITO. (B) REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA ESTRUCTURA AISLADA DEL GRAFENO (ZHAN ET AL., 2012).	20
FIGURA 2.3-2 ESTRUCTURA DE BANDAS ELECTRÓNICAS PARA EL GRAFENO (McCANN ET AL., 2007).	21
FIGURA 2.3-3 BANDAS DE CONDUCCIÓN Y DE VALENCIA PARA EL GRAFENO (McCANN ET AL., 2007).	22
FIGURA 2.3-4 MICROGRAFÍA ELECTRÓNICA OBTENIDA DE UNA SERIE DE NANOTUBOS DE CARBONO PRODUCIDOS MEDIANTE ARCO ELÉCTRICO (IJIMA, 1991).	23
FIGURA 2.3-5 VECTOR QUIRAL DEL NANOTUBO DE CARBONO [A]. ÁNGULO QUIRAL DEL NANOTUBO DE CARBONO [B] (HAMADA ET AL., 1992).	25
FIGURA 2.3-6 RELACIÓN DE DISPERSIÓN EN NANOTUBOS DE CARBÓN (HAMADA, 1993).	26
FIGURA 2.4-1 DIAGRAMA VISUAL SOBRE EL ACOMODO DE CADA LÁMINA DE GRAFITO HASTA FORMAR LA FIBRA DE CARBONO COMERCIAL.	28
FIGURA 2.4-2 PIEZA DE AUTOMÓVIL PRODUCIDA CON UN COMPUESTO DE FIBRA DE CARBONO.	31
FIGURA 2.4-3 LA NUEVA GAMA DE RAQUETAS DE TENIS TeXTREME DE PRINCE.	32
FIGURA 2.4-4 PRÓTESIS MODERNA PRODUCIDA CON FIBRA DE CARBONO.	32
FIGURA 2.6-1 [A] FIBRA DE CARBONO EN MATRIZ POLIMÉRICA. [B] FIBRA DE CARBONO CON NANOTUBOS.	35
FIGURA 2.6-2 FIBRAS DE CARBÓN SIN Y CON NANOTUBOS DE CARBONO (RAHMANIAN ET AL., 2013).	36
FIGURA 2.7-1 REPRESENTACIÓN DEL REACOMODO DE LOS ÁTOMOS DE CARBONO EN LA FIBRA.	37
FIGURA 2.7-2 FIBRA DE CARBONO COMPARADA CON EL GROSOR DE UN CABELLO HUMANO (LIU ET AL., 2015).	37
FIGURA 2.7-3 ESTRUCTURA QUÍMICA DEL PVA.	38
FIGURA 2.8-1 PRODUCCIÓN DEL ALGODÓN DE AZÚCAR.	42
FIGURA 2.8-2 @FORCESPINNING ESQUEMA SIMPLE.	42

FIGURA 2.8-3 PATENTES EMITIDAS PARA LA CREACIÓN DE FIBRAS RELACIONADAS CON HILERAS GIRATORIAS DESDE EL AÑO 2000 (ROGALSKI ET AL., 2017).....	44
FIGURA 2.8-4 COMPARACIÓN DEL TAMAÑO ENTRE UN CABELLO HUMANO, UNA PARTÍCULA DE POLEN Y UNA MALLA DE NANO FIBRAS (ROGALSKI ET AL., 2017).....	44
FIGURA 2.8-5 ESCALA DE LAS FIBRAS DE CARBONO EN COMPARACIÓN CON MICRO OBJETOS COMO EL POLEN, EL CABELLO HUMANO, PARTÍCULAS DE PINTURA O VIRUS.	45
FIGURA 2.9-1 ESQUEMA DE LA TRANSFORMACIÓN PARA LA CADENA POLIMÉRICA DEL PVA CON O SIN TRATAMIENTO DE DESHIDRATACIÓN.	46
FIGURA 3.1-1 ESQUEMA DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE FIBRAS DE CARBÓN. 1), SOLUCIÓN DE PVA, 2) HILADO DE FIBRAS, 3) ESTABILIZACIÓN QUÍMICA DEL PRECURSOR, 4) CARBONIZACIÓN TÉRMICA.	50
FIGURA 3.3-1 MALLA DE FIBRAS DE PVA DESHIDRATADA.	58
FIGURA 3.4-1 RAMPA DE CALENTAMIENTO ORIGINAL (RAMPA 1) PARA LA CARBONIZACIÓN DE LAS FIBRAS DESHIDRATADAS.	59
FIGURA-3.4-2 MUESTRA PULVERIZADA TRAS EL PROCESO DE CARBONIZACIÓN.	59
FIGURA 3.4-3 ESTUDIO DE LA PÉRDIDA DE MASA PARA MUESTRAS DE PVA MEDIANTE TGA.....	60
FIGURA 3.4-4 RAMPA DE CALENTAMIENTO 2 PROPUESTA TRAS EL ANÁLISIS TG DEL PVA.	61
FIGURA 4.1-1 IMAGEN SEM DE LAS FIBRAS DE CARBÓN OBTENIDAS A PARTIR DE PVA A DIFERENTES AMPLIFICACIONES A) 5K, B) 40K Y C) 200K.....	64
FIGURA 4.1-2 FIBRAS DE CARBÓN PRODUCIDAS A PARTIR DE PVA CON 2%P/P DE NaCl.	65
FIGURA 4.1-3 [A] VELOS DE GRAFENO OBTENIDOS POR LA ADICIÓN DE UN 5%P/P DE NaCl Y EL AUMENTO DE LA HUMEDAD AMBIENTE AL 70% (AKIA ET AL., 2017). [B] VELOS DE GRAFENO MULTICAPA OBTENIDOS TRAS LA ADICIÓN DE 0.2%P/P DE NaCl EN EL PVA.	66
FIGURA 4.1-4 VELOS DE GRAFENO PRESENTES ENTRE LAS FIBRAS DE CARBONO CON UNA APARIENCIA MÁS DELGADA TRAS LA ADICIÓN DE 0.4%P/P DE NaCl AL PVA.	66
FIGURA 4.1-5 FIBRAS DE CARBÓN DELGADAS OBTENIDAS CON LA ADICIÓN DE 0.4%P/P DE NaCl.	67
FIGURA 4.1-6 AGLOMERACIÓN DE LAS FIBRAS Y APARICIÓN DE CRISTALES TRAS AÑADIR 0.7%P/P DE NaCl.	67
FIGURA 4.1-7 VELOS Y PERLAS OBTENIDAS EN LA FIBRA TRAS LA ADICIÓN DE UN 4.6%P/P DE GLICERINA.	68
FIGURA 4.1-8 [A] SERIE DE NANOTUBOS FORMADOS SOBRE LA SUPERFICIE DE LAS FIBRAS POLIMÉRICAS EN LAS MUESTRAS PRODUCIDAS A PARTIR DE PVA, 15 G NaCl Y 0.7 G GLICERINA [B] AMPLIACIÓN.	69
FIGURA 4.1-9 NANOESTRUCTURAS OBTENIDAS MEDIANTE EL MÉTODO DE BRODIE (GONZÁLEZ VELÁZQUEZ, 2015).....	69

FIGURA 4.1-10 [A] PARTÍCULAS DE FE DISPERSAS EN LA SUPERFICIE DE LA FIBRA DE PVA. [B] FIBRAS CARBONIZADAS OBTENIDAS DE PVA Y $FeSO_4$	70
FIGURA 4.1-11 [A] Y [B] FORMACIONES CIRCULARES DE LAS PARTÍCULAS DE FE SOBRE LAS FIBRAS DE PVA OBTENIDAS DE LA MUESTRA CON 1G DE SULFATO.....	71
FIGURA 4.1-12 [A] Y [B] INTERACCIÓN DE LAS PARTÍCULAS DE FE ENTRE LAS FIBRAS CARBONIZADAS DE PVA EN LA MUESTRA CON 1 G DE SULFATO.	71
FIGURA 4.1-13 [A] FIBRAS DE PVA DESHIDRATADAS DECORADAS CON $FeSO_4$. [B] AMPLIFICACIÓN DE LA ZONA.	72
FIGURA 4.1-14 FIBRAS DE PVA + GLICERINA + SAL, DECORADAS CON $FeSO_4$ [B] AMPLIACIÓN.	73
FIGURA 4.3-1 ESPECTRO RAMAN DE LAS FIBRAS DE CARBÓN PURAS, NaCl Y GLICERINA.	76
FIGURA 4.4-1 RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA PARA LAS FIBRAS DE CARBONO CON NANOESTRUCTURAS.....	78

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1 PROPIEDADES DIFERENTES MATERIALES (CAMBRIDGE UNIVERSITY ENGINEERING DEPARTMENT, 2022)	30
TABLA 3.2-1 INSUMOS UTILIZADOS PARA LA ELABORACIÓN DE LA SOLUCIÓN POLIMÉRICA PRECURSORA.	51
TABLA 3 REGISTRO DE LA CANTIDAD DE GLICEROL UTILIZADO Y LAS CONDICIONES EXTERNAS DURANTE EL HILADO DE LA FIBRA POLIMÉRICA.....	55
TABLA 4 REGISTRO DE LA CANTIDAD DE GLICEROL Y SAL UTILIZADOS JUNTO A LAS CONDICIONES EXTERNAS DURANTE EL HILADO DE LA FIBRA POLIMÉRICA.	56
TABLA 4 RESULTADOS DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA PARA LAS FIBRAS HÍBRIDAS DE CARBÓN	79

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema

Siempre se ha buscado con ayuda de la ciencia, innovar, facilitar y dar solución a las necesidades del ser humano. Por lo que es deber de las ciencias hacer frente a numerosos problemas con una amplia gama de soluciones. Un ejemplo de ello son las fibras de carbón que han sido utilizadas en compuestos para aplicaciones industriales desde los años 60's gracias a sus propiedades mecánicas, estabilidad térmica, baja densidad, pero sobre todo su relativa facilidad de producción. Por otro lado, las nanoestructuras de carbono como los fullerenos, nanotubos de carbono y el grafeno nos han sorprendido en las últimas décadas debido a sus extraordinarias propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, superiores en general a las fibras de carbón (Rao et al., 2009). En particular, el grafeno, una estructura bidimensional de carbón del espesor de un átomo, es considerado como el reforzamiento ideal de compuestos poliméricos (De Jong & Geus, 2000) debido a su alta movilidad electrónica, conductividad térmica, eléctrica y excelentes propiedades mecánica. Este material puede ser producido por diferentes métodos como exfoliación mecánica, depósito químico de vapor (CVD por sus siglas en inglés) o exfoliación electroquímica (Kataria et al., 2014). Sin embargo, actualmente no se dispone de un método de producción masiva e industrial de grafeno y en general de las nanoestructuras de carbón para aprovechar sus propiedades de manera comercial a gran escala.

En la literatura se ha reportado un método sencillo y escalable para producir fibras híbridas (carbono – grafeno), es decir fibras de carbón unidas con velos de grafeno de varias capas (Akia et al., 2017). Estas fibras se producen por hilado centrifugado de una solución acuosa de alcohol de polivinilo (PVA por sus siglas en inglés) con una sal, en condiciones de alta humedad, alrededor del 70%. Que al ser sometidas a procesos de deshidratación da como resultado la estructura híbrida. Sin embargo, los velos de grafeno entre fibras son escasos y de varias capas, por lo que su impacto en las propiedades es bajo. Cabe destacar que las fibras podrían

producirse por métodos alternativos, como el electrohilado, pero se optó por el hilado centrifugado por su alta tasa de producción y potencial de escala industrial (Rogalski et al., 2017). En este trabajo se propone producir las fibras por hilado centrifugado en condiciones de humedad ambiente, añadiendo surfactantes y sales a la solución de PVA, con la finalidad de analizar su efecto en la formación de nanoestructuras de carbón en las fibras del mismo elemento.

1.2 Justificación

Dadas las características de las fibras de carbón y de las nanoestructuras del mismo elemento, como el grafeno y los nanotubos, las fibras híbridas de estos materiales tienen un potencial en aplicaciones como conductores, dispositivos de almacenamiento y conversión de energía, actuadores, emisores de campo, etc. En particular, el incremento en la demanda de almacenamiento de energía y velocidad de carga de las baterías de ión de litio ha ocasionado incidentes de sobrecalentamiento e incluso la explosión de éstas. El empleo de materiales de conductividad térmica y eléctrica alta en estos sistemas podría reducir el sobrecalentamiento y mejorar la capacidad de carga.

La incorporación de aditivos como el glicerol en la solución precursora de carbón es una alternativa para reducir la dependencia de la formación de las nanoestructuras en las fibras. La producción de fibras híbridas de carbón y nanomateriales del mismo mediante la técnica de hilado centrifugado ofrece una alternativa para la producción a nivel industrial. Idealmente se busca contar con un método de producción accesible, y extender la presencia de las nanoestructuras de carbón entre las fibras.

1.3 Hipótesis

Las fibras de PVA se pueden producir a partir una solución acuosa con distintos aditivos como el NaCl y la Glicerina, donde el efecto principal de los aditivos es modificar la tensión superficial de la solución además de mantener la humedad en las fibras hiladas. Sus propiedades viscoelásticas en conjunto con el control del proceso de deshidratación, la adición de FeSO_4 y la carbonización fomentarían la producción de nanoestructuras en las fibras de carbón, obteniendo así una fibra híbrida de carbón con nanoestructuras de carbono como grafeno multicapa o nanotubos de carbono, los cuáles aumentarían su conductividad térmica. Por lo que la humedad ambiente dejaría de ser crítica en la obtención de estas nanoestructuras.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Producir microfibras de carbón amorfo con nano estructuras de carbón y caracterizar sus propiedades térmicas.

1.4.2 Objetivos específicos

- Incorporar un aditivo a la solución acuosa de PVA para incrementar sus propiedades visco-elásticas y disminuir la dependencia de la formación de nano estructuras con la humedad ambiente.
- Producir de manera eficiente fibras poliméricas mediante el método de hilado centrifugado.

- Determinar las condiciones necesarias para el proceso de estabilización química.

- Establecer un proceso de carbonización para la obtención de la fibra de carbón híbrida.

- Evaluar la conductividad térmica de la fibra híbrida de carbón.

CAPÍTULO 2 ESTADO DEL ARTE

La revisión bibliográfica de este capítulo se basa en recursos obtenidos en las bibliotecas electrónicas de la UAEM y la UNAM, las cuales se comprenden de artículos científicos, libros, diccionarios, enciclopedias, etc. Entre las diferentes herramientas de búsqueda empleadas se encuentran, Web of Science Master Journal List, Scopus, Scifinder, etc.

2.1 Materiales Carbón-Carbono

El carbono es el elemento básico de todas las formas de vida que conocemos, puesto que las moléculas biológicas, con excepción del agua, contienen carbono. Le corresponde el símbolo C en la tabla periódica, con masa atómica de 12.0107u. Éste es el 15° elemento más abundante en la corteza terrestre y el cuarto elemento más abundante en el universo después del hidrógeno. Es uno de los pocos materiales que son trabajados y conocidos desde la antigüedad, pilar básico de la química orgánica. El carbón está presente en la tierra en sus alótropos más comunes, grafito y diamante, en compuestos inorgánicos como CO_2 y CaCO_3 , y en compuestos orgánicos como biomasa, petróleo, gas natural, etc. Es también el elemento base de la química orgánica para la producción de productos sintéticos. A partir de los años 60's, se han sintetizado diversas estructuras de carbón puro como el carbón activado, negro de humo, y en las últimas décadas, nanoestructuras como nanotubos, fullerenos, grafeno y diversos óxidos de grafito.

El carbón suele estructurarse en diferentes alótropos (Figura 2.1-1) constituidos por hibridaciones sp^2 en diversas dimensiones, como es el caso del grafito (3D), grafeno (2D), nanotubos de carbono (1D) y fullerenos (0D), mientras que la hibridación sp^3 la presenta principalmente el diamante (3D) (González Velázquez, 2015). No obstante que se constituyen del mismo elemento, sus propiedades varían de acuerdo a la disposición sus átomos en la estructura y dimensionalidad.

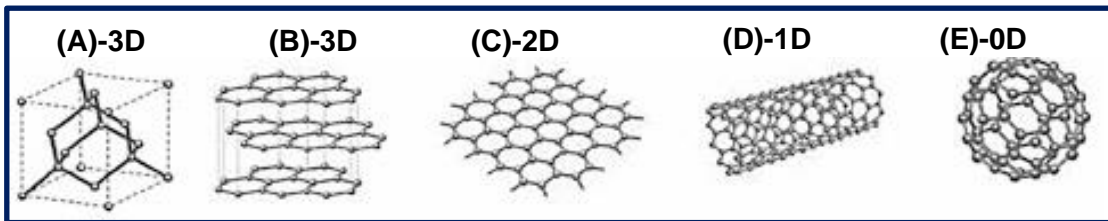


Figura 2.1-1 Dimensión representativa de cada alótropo de carbono: A) diamante, B) grafito, C) grafeno, D) nanotubo de carbono y E) fullereno (John D, Buckley; Dan D, 1993).

Los materiales de carbón grafitico pueden ser considerados como miembros del mismo grupo porque consisten principalmente de átomos de carbono con enlaces sp^2 dispuestos en una red hexagonal. Las propiedades de los diferentes alótropos de carbón pueden combinarse, es decir, formando materiales híbridos carbono-carbón (C-C), que consisten en uno o más alótropos del carbón sintetizados dentro de un mismo material. La investigación de estos materiales híbridos tipo C-C se debió en sí a la necesidad de la NASA por producir recubrimientos térmicos que requirieran un mínimo mantenimiento, soportaran el estrés físico a altas temperaturas, la oxidación y resistieran a fuertes impactos (John D, Buckley; Dan D 1993).

2.2 Hibridación

Específicamente, el fenómeno de hibridación consiste en la mezcla de los orbitales atómicos en un elemento, de esta manera, los pares de electrones en cada orbital se repelen de los electrones solitarios, formando ángulos que van de los 109° , 120° y 180° . Esta hibridación determina la geometría y propiedades que tienen las moléculas, propiedades que no pueden ser demostradas mediante la teoría de enlaces de valencia (Autino et al., 2020).

El carbono tiene 6 electrones distribuidos con la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$, y tiene la posibilidad de completar el nivel más alto mediante la conocida regla del octeto, donde básicamente los 4 electrones del segundo y tercer nivel se combinan en orbitales sp . A este fenómeno se le conoce como *hibridación*. En el

estado fundamental (el estado de menor energía), los átomos de carbono se encuentran sin absorber ni emitir algún tipo de energía, por lo tanto, su configuración electrónica es la ya mencionada, $1s^2 2s^2 2p^2$, ver Figura 2.2-1. El orbital más alto p se encuentra distribuidos en las tres direcciones del espacio (p_x , p_y y p_z), y en cada uno de estos orbitales puede haber máximo dos electrones, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, uno con espín hacia arriba y otro hacia abajo (Mcmurry, 2008).



Figura 2.2-1 Redistribución de los electrones de valencia en el átomo de carbono.

Por otro lado, en el estado excitado del carbono, un electrón del segundo nivel S es promovido a un nivel energético superior, es decir, se desplaza de 2s a 2p ocupando un subnivel P, como se muestra en la Figura 2.2-2.

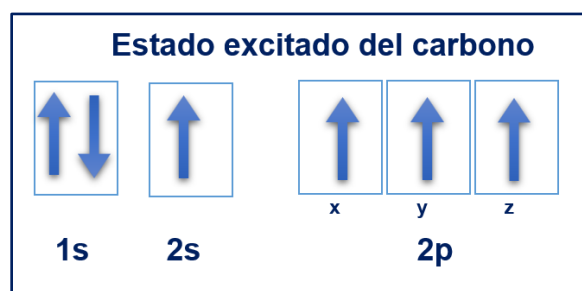


Figura 2.2-2 Orbitales en Hibridación.

En la hibridación sp^3 , un electrón del nivel $2s^2$ ocupa un orbital p, es decir hay un electrón en el orbital y tres electrones ocupan los niveles del orbital p, de ahí el nombre, formando un ángulo de 109.5° entre ellos. Este tipo de hibridación se encuentra en el diamante, que forma un tetraedro con átomos de C en cada vértice. De manera similar, la hibridación sp^2 consiste en la unión de un orbital s y dos orbitales p del carbono, quedando el tercer orbital p sin hibridar (José et al., 2010).

Los tres orbitales híbridos se encuentran en el mismo plano formando ángulos de 120° entre sí y el orbital p sin hibridar es perpendicular al plano sp^2 . De este modo, se tiene tres orbitales híbridos sp^2 . Así, se tienen enlaces σ entre los orbitales sp^2 de cada átomo de carbono y un enlace π entre los dos orbitales p paralelos entre sí, ver figura 2.2-3. Es decir, dos átomos de carbono están unidos por un doble enlace: un enlace entre uno de los orbitales híbridos sp de cada átomo y otro enlace entre sus respectivos orbitales p (Mcmurry, 2008).

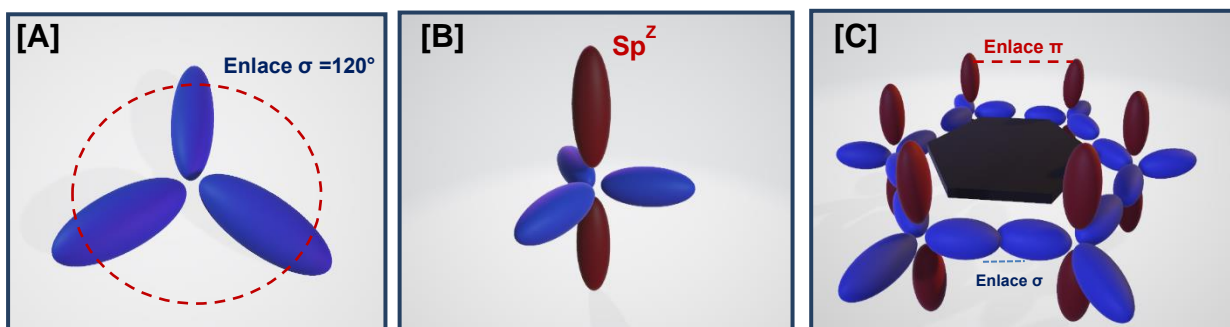


Figura 2.2-3 [A] Orbital híbrido en formación trigonal planar (sp^2); [B] Orbitales remanentes (sp^2); [C] Orbitales sp^2 en comportamiento similar al de las Bc-Bv denominados π - π^* respectivamente (Mcmurry, 2008).

2.3 Nanoestructuras de carbón.

El surgimiento del concepto de nanotecnología es relativamente reciente. No obstante, hay evidencias de que algunos nanomateriales se habían sintetizado mucho antes de que se contara con la tecnología para su identificación. Por ejemplo, se han encontrado nanoestructuras de carbón en diferentes procesos de combustión y deposición de vapor de carbón. Sin embargo, fue hasta después de los años 80's que se desarrollaron microscopios con una resolución a escala nanométrica, como el Microscopio Electrónica de Barrido de alta resolución y el microscopio de efecto túnel que permitieron identificar estas nanoestructuras (Mendoza & Rodríguez, 2017). En 1991, el físico Sumio Iijima, observó por primera vez la existencia de moléculas tubulares en el hollín, formadas a partir de las descargas de arco eléctrico utilizando electrodos de grafito, descubriendo así la

existencia y la manera de producir los ahora ya conocidos nanotubos de carbono (Maubert et al. 2009).

A la fecha, los nanomateriales más explorados a su vez que reconocidos dentro de la comunidad científica son en su mayoría las nanoestructuras de carbón, los fullerenos, los nanotubos de carbono y el grafeno. Estando presentes en aplicaciones como recubrimientos o películas mejoradas, materiales más ligeros y resistentes, así como diversas aplicaciones en el campo de la electrónica (González Velázquez, 2015).

2.3.1 Grafeno

El alótropo de carbón de mayor relevancia en la actualidad científica es el grafeno. Éste está compuesto en su totalidad por átomos de carbono que se disponen en un arreglo hexagonal periódico y, que, a diferencia del grafito, en el que existen muchas capas una sobre otra de manera irregular (Figura 2.3.1-A), el grafeno está estructurado en una lámina de un solo átomo de espesor (Figura 2.3.1-B) (Kong et al., 2017).

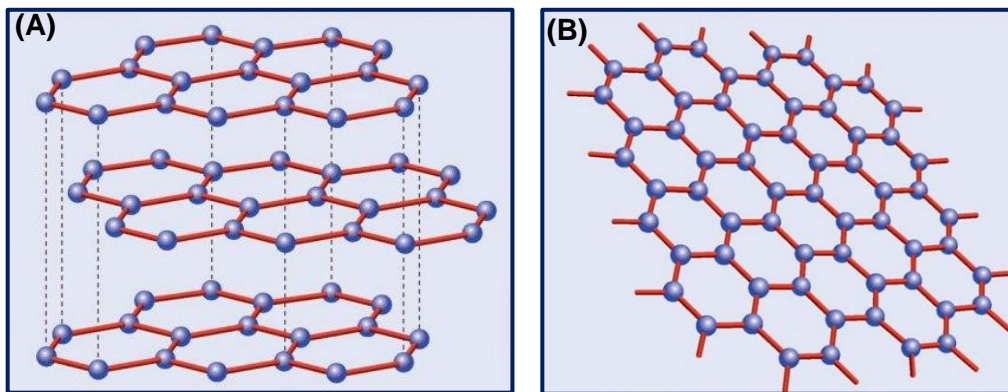


Figura 2.3-1 (A) Representación gráfica de la estructura cristalina del grafito. (B) Representación gráfica de la estructura aislada del grafeno (Zhan et al., 2012).

El grafeno se considera uno de esos materiales asombrosos que sólo encuentras en películas de ciencia ficción puesto que es más fuerte que el acero, pero tan ligero

que un bloque de este material puede ser colocado sobre una flor de cerezo sin dañarla, además presenta una conductividad eléctrica que va más allá de los estándares convencionales (José et al., 2010). El grafeno surgió inicialmente en la mente de físicos y químicos teóricos, quienes al estudiarlo en modelos de computadora concluyeron que se trataba de una estructura completamente inestable, puesto que algo tan delgado se enrollaría con el más mínimo contacto (Novoselov, 2009). Posteriormente, ellos mismos pudieron aislarlo al desprender múltiples capas del grafito y obtuvieron el premio nobel en física en el 2010 (Andrea C. Ferrari et al., 2015).

Las propiedades conductoras del grafeno son consecuencia de su estructura de bandas electrónicas (Zhan et al., 2012). La red del grafeno puede considerarse como dos subredes triangulares inter-penetrantes. Los sitios de una subred (en verde, ver figura 2.3-2) están en los centros de triángulos definidos por la otra subred (naranja). Por lo tanto, la red tiene dos átomos de carbono, designados A y B, por celda unitaria, y es invariante bajo rotaciones de 120° alrededor de cualquier sitio de red, como se ilustra en la figura 2.3-2 (McCann et al., 2007) .

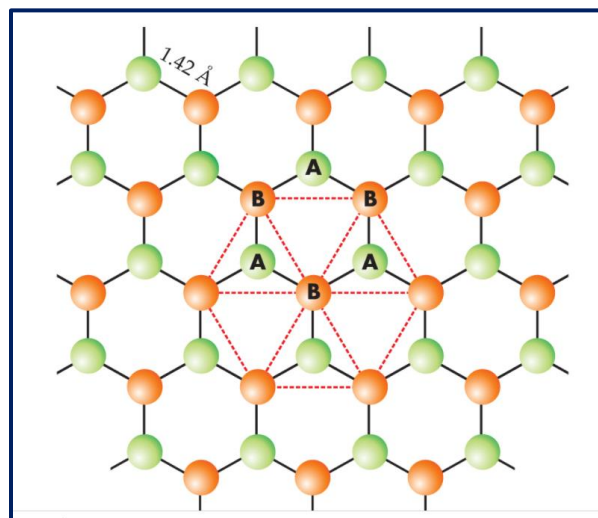


Figura 2.3-2 Estructura de bandas electrónicas para el grafeno (McCann et al., 2007).

Cada átomo de carbono tiene un orbital s y tres p en sus niveles electrónicos más altos. El orbital s y dos orbitales p en el plano están atados en el fuerte enlace covalente del grafeno y no contribuyen a su conductividad (Mcmurry, 2008). El

orbital p restante, orientado en la perpendicular al plano molecular, es impar bajo inversión en el plano y se hibrida para formar bandas π (valencia) y π^* (conducción) (Zhan et al., 2012). En la estructura electrónica del grafeno, las energías de los orbitales dependen del momento de los portadores de carga en la zona cristalina de Brillouin, presente en el recuadro a la derecha de la figura 2.3-3. Las bandas π y π^* (azul en las ramas de la estructura electrónica) están desacopladas de las bandas σ y σ^* (rojo) debido a la simetría de inversión y están más cerca de la energía de Fermi porque participan menos en la unión como se muestra en la figura 2.3-3.

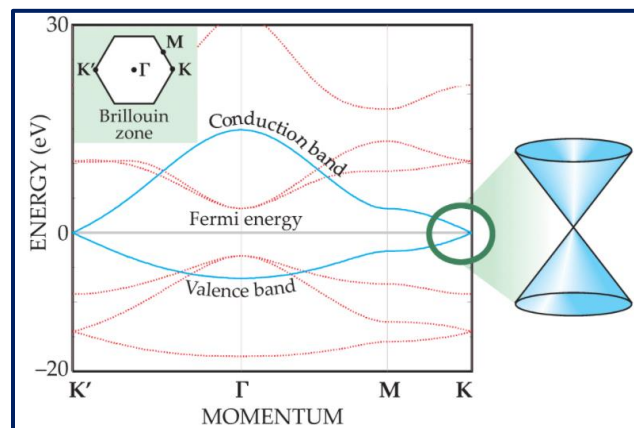


Figura 2.3-3 Bandas de conducción y de valencia para el grafeno (McCann et al., 2007).

La energía de Fermi separa los estados ocupados y los vacíos. En una lámina de grafeno, esta es la energía donde se encuentran las bandas de valencia y de conducción (energía cero arriba, a menudo conocida como el punto de neutralidad). Las bandas forman valles cónicos que se tocan en dos de los puntos de alta simetría, convencionalmente etiquetados como K y K', en la zona de Brillouin (McCann et al., 2007). Cerca de estos puntos, la energía varía linealmente con la magnitud del momento medido desde las esquinas de la zona de Brillouin. Las otras cuatro esquinas de la zona de Brillouin están relacionadas con K y K' por vectores de red recíproca y no representan estados electrónicos distintos. Las propiedades electrónicas del grafeno dependen principalmente de las bandas de energía cerca de K y K'. Las bandas de conducción y valencia se tocan en esos puntos de alta

simetría, lo que hace que el grafeno sea un semiconductor de brecha cero, y de ahí se origine su alta conductividad electrónica (Zhan et al., 2012).

2.3.2 Nanotubos de carbón

Los nanotubos de carbono (NTC) han existido desde mucho antes de que se identificaran como tales, éstos eran producidos durante procesos de combustión de carbón y deposición de vapor en la naturaleza insólita de los volcanes, pero la microscopía electrónica de ese tiempo no estaba lo suficientemente avanzada para poder distinguirlos (Nasrollahzadeh et al., 2019).

Los NTC fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima, quien trabajando en un microscopio electrónico, observó la existencia de moléculas tubulares en el hollín formado a partir de las descargas de arco eléctrico, empleando grafito (Iijima, 1991)

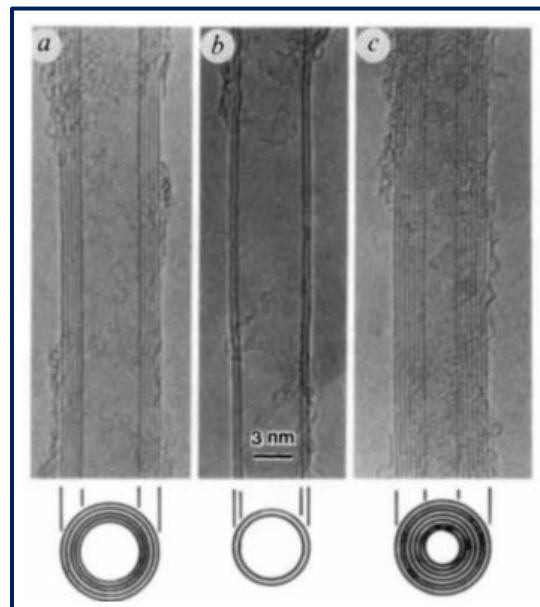


Figura 2.3-4 Micrografía electrónica obtenida de una serie de nanotubos de carbono producidos mediante arco eléctrico (Iijima, 1991).

La mayoría de las propiedades físicas de los nanotubos de carbono derivan de la organización de sus átomos. De manera similar al grafeno, los átomos de carbono

en los NTC están dispuestos en un patrón hexagonal regular, similar a un panal de abejas, unido por enlaces híbridos sp^2 (Aqel et al., 2012). Este patrón es la estructura básica de los materiales de carbono con hibridación sp^2 (alótropos) como los fullerenos y los NTC. Sin embargo, el NTC es teóricamente distinto al grafeno o a los fullerenos, ya que tienen una forma de cilindro hueco o pueden considerarse una lámina de grafeno enrollada como se observa en la figura 2.3-4. Los NTC se clasifican en “una pared” o “multi pared”. Los nanotubos sencillos, o simplemente nanotubos de carbón constan de una capa, conocidos como SWCNT (por sus siglas en inglés Single walled carbon nano tubes), se reportaron por primera vez en 1993. Mientras que los que tienen más de una capa son nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) y fueron descubiertos por primera vez en 1991 por Iijima (Novoselov, 2009).

Un NTC ideal se puede considerar como una red hexagonal de átomos de carbono enrollada, de un nanómetro de diámetro. Este cilindro puede tener decenas de micras de largo, y cada extremo se cierra como con la mitad de una molécula de fullereno. Los nanotubos de una pared son la estructura cilíndrica fundamental. Muchos estudios teóricos han predicho las propiedades de los nanotubos de pared única. Tres tipos de nanotubos son posibles, llamados sillón, zigzag y nanotubos quirales, dependiendo de cómo se "enrolla" la lámina de grafeno bidimensional (Gong et al., 2013). Los diferentes tipos se explican más fácilmente en términos de la celda unitaria de un nanotubo de carbono, en otras palabras, el grupo más pequeño de átomos que define su estructura como se representa en la figura 2.3-5 [A]. El llamado vector quiral del nanotubo, C_h , que se define por $C_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$, donde \hat{a}_1 y \hat{a}_2 son vectores unitarios en la red hexagonal bidimensional, y n y m son enteros. Otro parámetro importante es el ángulo quiral, que es el ángulo entre C_h y \hat{a}_1 , ver figura 2.3-5 B (Hamada, 1993).

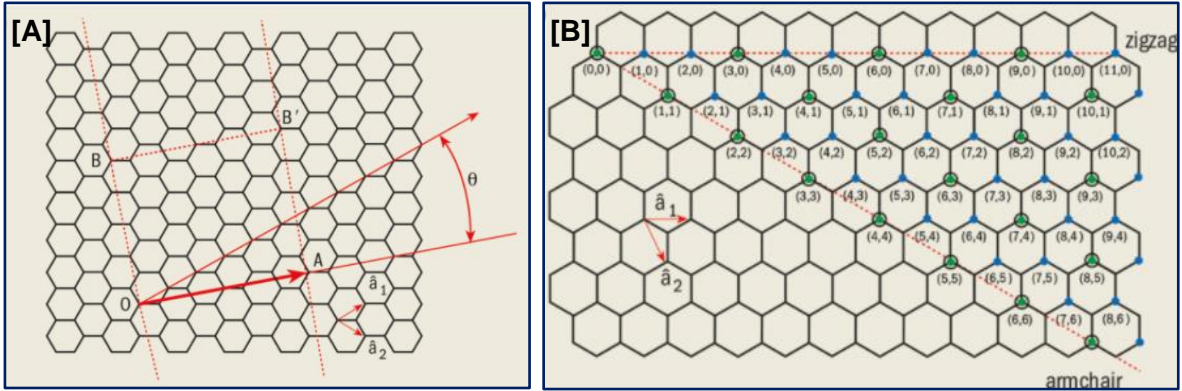


Figura 2.3-5 Vector quiral del nanotubo de carbono [A]. Ángulo quiral del nanotubo de carbono [B] (Hamada et al., 1992).

Cuando la lámina de grafeno se enrolla para formar la parte cilíndrica del nanotubo, los extremos del vector quiral se encuentran entre sí. El vector quiral forma así la circunferencia de la sección transversal circular del nanotubo, y diferentes valores de n y m conducen a diferentes estructuras de nanotubos. Los nanotubos del sillón se forman cuando $n = m$ y el ángulo quiral es de 30° . Los nanotubos en zigzag se forman cuando n o m son cero y el ángulo quiral es de 0° . Todos los demás nanotubos, con ángulos quirales intermedios entre 0° y 30° , se conocen como nanotubos quirales (Hamada, 1993). Las propiedades de los nanotubos están determinadas por su diámetro y ángulo quiral, los cuales dependen de n y m . El diámetro, dt , es simplemente la longitud del vector quiral dividido entre 4, y encontramos que.

$$dt = (\sqrt{3}/\pi)ac - c(m^2 + mn + n^2)^{\frac{1}{2}}$$

Donde a_{c-c} es la distancia entre átomos de carbono vecinos en la lámina plana. A su vez, el ángulo quiral está dado por.

$$\text{Tan}^{-1}(\sqrt{3}n/(2m + n)).$$

Las propiedades electrónicas únicas de los nanotubos de carbono se deben al confinamiento cuántico de electrones en la dirección normal al eje de los nanotubos

(Hamada et al., 1992). En la dirección radial, los electrones están confinados por el espesor de la capa de la lámina de grafeno. Alrededor de la circunferencia del nanotubo, entran en juego las condiciones de contorno periódicas. Por ejemplo, si un nanotubo en zigzag o sillón tiene 10 hexágonos alrededor de su circunferencia, el hexagonal 11 coincidirá con el primero al dar la vuelta al cilindro una vez que se introduce una diferencia de fase de 2π . Debido a este confinamiento cuántico, los electrones solo pueden propagarse a lo largo del eje de los nanotubos, por lo que sus vectores de onda apuntan en esta dirección. El número resultante de bandas de conducción y valencia unidimensionales depende efectivamente de las ondas estacionarias que se establecen alrededor de la circunferencia del nanotubo. Estas ideas simples se pueden usar para calcular la relación de dispersión de las bandas unidimensionales, que vinculan el vector de onda con la energía, a partir de la conocida relación de dispersión en una lámina de grafeno (Hamada et al., 1992).

Hamada et al. 1993 han calculado las relaciones de dispersión para nanotubos de diámetro pequeño como se muestra en la figura 2.3-6. Estos muestran que alrededor de un tercio de los nanotubos de pequeño diámetro son metálicos, mientras que el resto son semiconductores, dependiendo de su diámetro y ángulo quiral como se mostró en la figura 2.3-3 B. En general, un nanotubo de carbono (n, m) será metálico cuando $n - m = 3q$, donde q es un entero. Todos los nanotubos del sillón son metálicos, al igual que un tercio de todos los nanotubos en zigzag posibles.

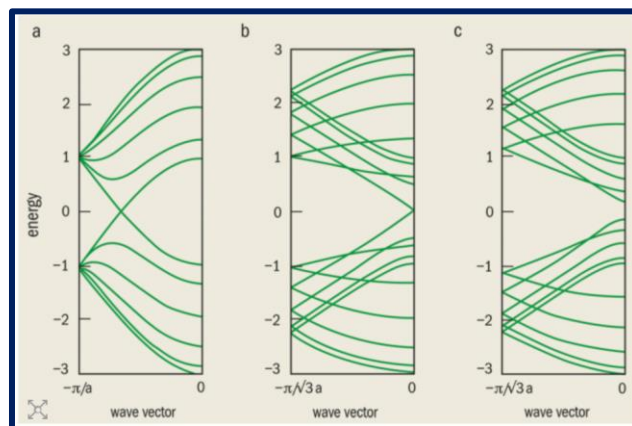


Figura 2.3-6 Relación de dispersión en nanotubos de carbón (Hamada, 1993).

La elección de n y m determina si el nanotubo es metálico o semiconductor, pero el enlace químico entre los átomos de carbono es exactamente el mismo en ambos casos. Esto se debe a la estructura electrónica especial de una lámina de grafeno bidimensional, que es un semiconductor con un espacio de banda cero. En este caso, la parte superior de la banda de valencia tiene la misma energía que la parte inferior de la banda de conducción, y esta energía es igual a la energía de Fermi para un vector de onda, el llamado punto K de la zona bidimensional de Brillouin, es decir, el punto de esquina de la celda unitaria hexagonal en el espacio recíproco. La teoría muestra que un nanotubo es metálico cuando uno de los pocos vectores de onda permitidos en la dirección circunferencial pasa a través de este punto K. A medida que aumenta el diámetro del nanotubo, se permiten más vectores de onda en la dirección circunferencial. Dado que la brecha de banda en los nanotubos semiconductores es inversamente proporcional al diámetro del tubo, la brecha de banda se acerca a cero en diámetros grandes, al igual que para una lámina de grafeno. A un diámetro de nanotubo de aproximadamente 3 nm, la brecha de banda se vuelve comparable a las energías térmicas a temperatura ambiente (Hamada, 1993).

Cálculos teóricos muestran que los pares concéntricos de nanotubos metal-semiconductor y semiconductor-metal son estables. Por lo tanto, los dispositivos a escala nanométrica podrían basarse en dos nanotubos concéntricos o en la unión entre nanotubos. Por ejemplo, un tubo interior metálico rodeado por un nanotubo semiconductor (o aislante) más grande formaría un cable blindado a escala nanométrica. Se podría entonces prever dispositivos electrónicos a nano escala hechos completamente de carbono que combinarían las propiedades de los metales y los semiconductores, sin necesidad de dopaje (Mildred Dresselhaus et al., 1998).

Los nanotubos de carbón son las fibras más resistentes conocidas hasta el momento, por lo que se encuentran en un sinfín de aplicaciones únicas como pueden ser recubrimientos, piezas de automóviles o aviones, en dispositivos

electrónicos, sensores, etc. Revolucionando los campos de la electrónica, la computación, construcción, entre otros (Rodríguez, 2016).

2.4 Fibra de Carbono

El elemento básico de la Fibra de carbón o “las fibras de carbono” es una serie de filamentos largos y delgados, de 5 a 10 micrómetros de diámetro, compuestos casi en su totalidad por láminas de grafito ensambladas entre sí de manera paralela, como si de un montón de hojas de papel se apilaran y acomodaran en fila para formar una columna. Si se hiciera un acercamiento a las láminas de grafito se observaría como los átomos que componen a la fibra se ordenan en grandes láminas hexagonales, con una morfología similar al de un panal de abeja (Figura 2.4-1)

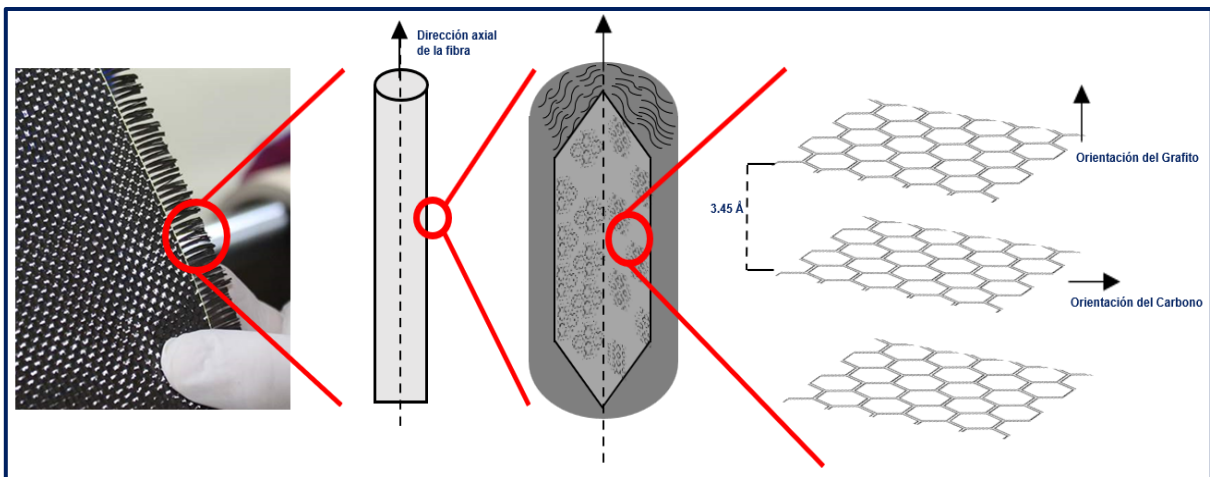


Figura 2.4-1 Diagrama visual sobre el acomodo de cada lámina de grafito hasta formar la fibra de carbono comercial.

La mayor parte de las fibras de carbono comerciales son sintetizadas a partir de un polímero llamado poliacrilonitrilo o PAN por sus siglas en inglés. Estas fibras se someten a un tratamiento térmico de estabilización (Bacon & Moses, 1986), posteriormente se carboniza a alta temperatura para obtener las fibras de carbón

Las primeras fibras de carbono conocidas son atribuidas a Joseph Swan, quien en 1860 produjo filamentos para lámparas incandescentes. Sin embargo, el detonante para el estudio y producción de este material comenzó después de que Roger Bacon creara una fibra de carbón de alto rendimiento, fabricadas a partir del rayón, y utilizada como refuerzo en una matriz fenólica, para la fabricación de cohetes (Figura 2.4-2) (De Jong & Geus, 2000).



Figura 2.4-2 Modelo de cohete fabricado con fibra de carbono.

2.4.1 Propiedades

La mejora en el proceso de fabricación de las fibras de carbón a base de rayón, poliacrilonitrilo y brea de 1964 a 1975, dio como resultado fibras de muy alta resistencia y módulo de impacto, ampliando cada vez más las aplicaciones en componentes de misiles, estructuras de aeronaves y equipos deportivos (Morgan, 2005). A continuación, se muestra una tabla comparativa entre las propiedades mecánicas de la fibra de carbón y otros materiales como el módulo elástico, mostrados en la tabla 1. Sin embargo, antes de analizar los resultados de la tabla es importante saber que las propiedades de la fibra de carbón dependen mucho de

su proceso de fabricación, que, a su vez, es la razón del elevado precio de las mismas, esto se debe a varios factores:

- El refuerzo o fibra, es un polímero sintético que requiere un caro y largo proceso de producción. Este proceso se realiza a alta temperatura, entre 1100 y 2500°C en una atmósfera de hidrógeno durante semanas (o incluso meses).
- El uso de materiales termoestables dificulta el proceso de creación de la pieza final, ya que se requiere de un complejo utillaje especializado, como el horno autoclave (Bhatt & Goe, 2017).

Basado en la calidad ya antes mencionada y el módulo de elasticidad longitudinal de la fibra de carbón, estas se clasifican por sus propiedades mecánicas en fibras de:

- Módulo ultra alto > 450Gpa.
- Módulo alto > 350Gpa.
- Módulo intermedio > 200Gpa.
- Módulo bajo > 100Gpa.

Tabla 1 Propiedades diferentes materiales (Cambridge University Engineering Department, 2022)

Material	Módulo de Young en Gpa	Material	Módulo de Young en Gpa
Carbon dinitride (CN2)	> 1500Gpa	Tungsteno	> 400Gpa
Diamante	> 1000Gpa	Molibdeno	> 330Gpa
Grafeno	>1000Gpa	Acero (ASTM-A36)	> 200Gpa
Carburo de Tungsteno	> 600Gpa	Bronce	> 90Gpa
Fibra de carbón de ultra alto módulo	>450Gpa	Teflón	>0.5 Gpa

2.4.2 Aplicaciones de las Fibras de carbono

La primera industria que se dedicó a investigar y producir las fibras de carbón masivamente fue la industria militar. En la actualidad, podemos encontrar este material en una variedad de productos y servicios, donde la industria automotriz es una de las que más se han adaptado a este material. Primero, las fibras fueron utilizadas en el chasis de autos de competición estilo Formula 1 y NASCAR, desarrollando vehículos más rápidos fuertes y ligeros (Figura 2.4-2). El impulso que ha generado la industria para desarrollar este material de manera más económica ha permitido utilizar las fibras de carbón en piezas para vehículos producidos en masa (De Jong & Geus, 2000).



Figura 2.4-2 Pieza de automóvil producida con un compuesto de fibra de carbono.

Además de la industria automotriz, otras áreas se han visto beneficiadas, tal es el caso de la industria deportiva, donde las fibras de carbón son utilizadas en la producción de equipos deportivos (e.g., palos de Hockey, Raquetas de tenis, arcos, palos de golf, marcos para bicicletas o equipo de protección) (Figura 2.4-3).



Figura 2.4-3 La nueva gama de raquetas de tenis TeXtreme de Prince.

Para el beneficio de todos, el sector médico también ha sido uno de los más beneficiados, esto gracias a que la fibra de carbono se muestra transparente ante la toma de radiografías (Rayos-X), permitiendo su uso en el mismo ya sea para la producción de equipos o la toma de imágenes (Jenkins & Grigson, 1979). A demás, la fibra de carbón también se utiliza para crear prótesis resistentes, ligeras y cómodas de utilizar (figura 2.4-4).

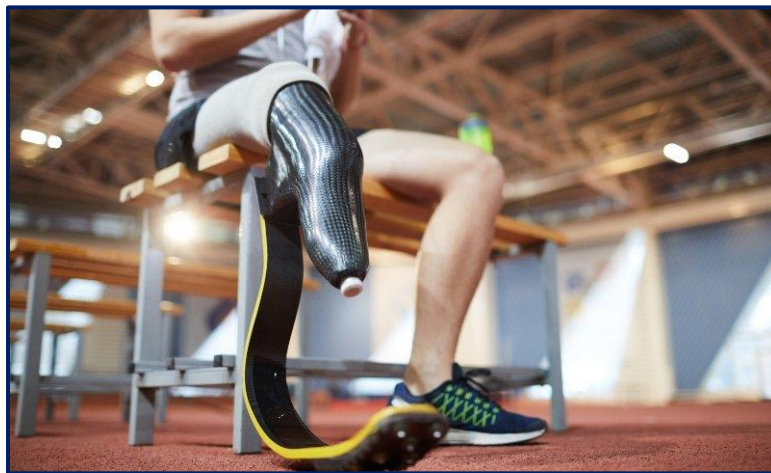


Figura 2.4-4 Prótesis moderna producida con Fibra de carbono.

Parece que todos los días aparece una nueva aplicación para las fibras de carbono. Si bien, hace varias décadas las fibras de carbono eran exóticas y costosas, ahora se pueden encontrar en una amplia gama de industrias y aplicaciones.

2.5 Fibras Híbridas Carbón-Grafeno

En general, los materiales híbridos son definidos como “una combinación de dos o más materiales en una determinada geometría y escala, sirviendo óptimamente a un propósito específico.” Éstos se obtienen al combinar componentes químicamente diferentes mediante interacciones, como Van der Waals, enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas débiles o enlaces covalentes. Los materiales híbridos tienen una estructura diferente a la de sus materiales componentes, pero heredan algunas de sus propiedades y funciones. El factor importante es la estructura interna del híbrido que, mediante la manipulación de este aspecto, se pueden controlar las propiedades físicas y químicas del material híbrido. En general, un híbrido tiene propiedades mecánicas, eléctricas, catalíticas, etc, superiores a sus componentes por separado. Las propiedades de las nanoestructuras de carbón pueden combinarse en compuestos C-C (carbono-carbón) o materiales híbridos. La producción a gran escala de los compuestos C-C es más factible que la de láminas de carbono o de nanotubos. Por otro lado, las aplicaciones de las fibras C-C son diversas, ya que se pueden utilizar en aditivos para materiales, almacenamiento de energía, detección de gases o en dispositivos electrónicos (De Jong and Geus 2000).

Las fibras de carbón en general tienen excelentes propiedades mecánicas y son estables químicamente. Sin embargo, es relativamente baja su conductividad térmica y eléctrica. La posibilidad de mejorar en general las propiedades de las fibras de carbono motiva a la investigación de materiales híbridos de carbón y nanoestructuras de este. Por ejemplo, la incorporación de grafeno o grafeno multicapa en las fibras de carbono propicia una mejora de las propiedades térmicas del material, debido a la alta conductividad térmica de la nanoestructura de carbón (Gómez et al., 2021). Ya se ha reportado en la literatura la posibilidad de obtener y mejorar significativamente las capacidades específicas de fibras híbridas de carbón y grafeno, utilizando la técnica de hilatura centrífuga seguida de una reducción química (Chen et al., 2016). De igual manera, las fibras de grafeno funcionalizadas

tienen alto rendimiento con posibles aplicaciones en el almacenamiento de energía (Fan et al., 2016).

Es en 2017 cuando investigadores de la *University of Texas Rio Grande Valley* desarrollan un método eficiente, simple y escalable a nivel industrial para la obtención de fibras híbridas, obteniendo una estructura de microfibras de carbón unidas por películas de grafeno (Figura 2.5-1) (Akia et al., 2017).

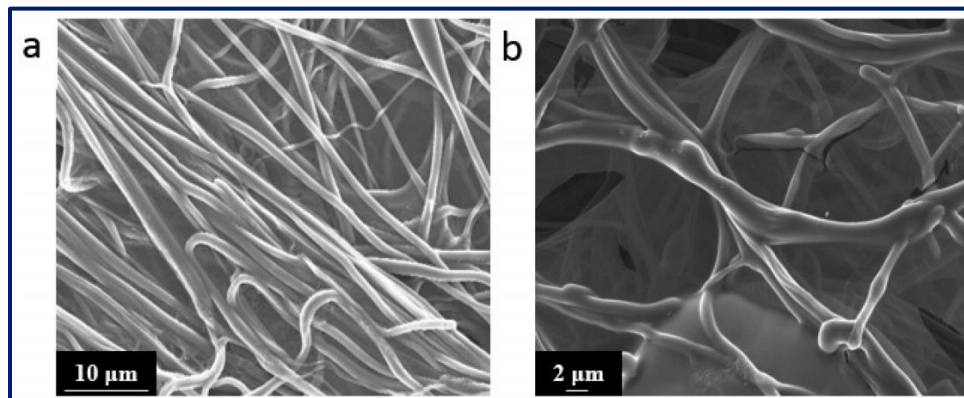


Figura 2.5-1 Micrografías obtenidas en SEM de las fibras híbridas de carbón y grafeno. a) Estructura de las fibras entrecruzadas. b) Estructura de los velos unidos a las fibras (Akia et al., 2017).

Las fibras obtenidas anteriormente muestran una alta conductividad eléctrica, aprox. 550 S/m, y un prometedor blindaje electromagnético, lo que lo convierte en un sistema atractivo para una amplia gama de aplicaciones electrónicas (Akia et al., 2017).

2.6 Fibras híbridas carbón-nanotubos

Las fibras de carbón actuales son utilizadas como refuerzos dentro de una solución polimérica conocida como matriz, esto con el fin de hacerlas más fuertes y durables. Sin embargo, el principal problema que afecta a las fibras de carbón embebidas en la matriz es la fuerza de interacción baja entre las fibras y los polímeros de refuerzo.

Para solucionar el problema de la rotura entre la matriz y la fibra de carbón se han desarrollado fibras híbridas de carbón con nanotubos como una solución potencial, donde se pretende usar la alta resistencia de estos nanotubos para formar una especie de “puente” entre la fibra de carbón y la matriz, como se ilustra en la figura 2.6-1.

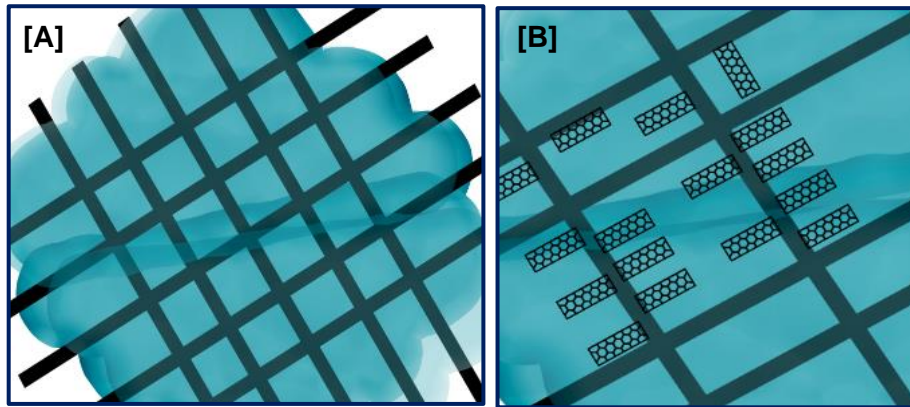


Figura 2.6-1 [A] Fibra de carbono en matriz polimérica. [B] Fibra de carbono con nanotubos.

Si estos nanotubos pudieran unirse e interactuar de manera estable con la matriz y la fibra de carbono, se mejoraría el área de contacto y por lo tanto la unión del material.

Los materiales compuestos por fibras de carbono recubiertas de nanotubos dentro de una matriz son conocidos como materiales híbridos multiescala, debido a que contienen materiales que van desde la escala nanométrica hasta cientos de centímetros (Taylor & Oliver S. Dewey, 2021). La estructura ideal estaría conformada por una serie de nanotubos distribuidos uniformemente por toda la superficie de una fibra de carbono como se observa en la figura 2.6-2, mientras que el “puente” la interacción con la matriz sería más estable (Díez-Pascual et al., 2014). Sin embargo, al incorporar los nanotubos en las fibras, estos tienden a aglomerarse provocando la disminución de la superficie de interacción y disminución de la superficie de contacto con la matriz polimérica (Rahmanian et al., 2013).

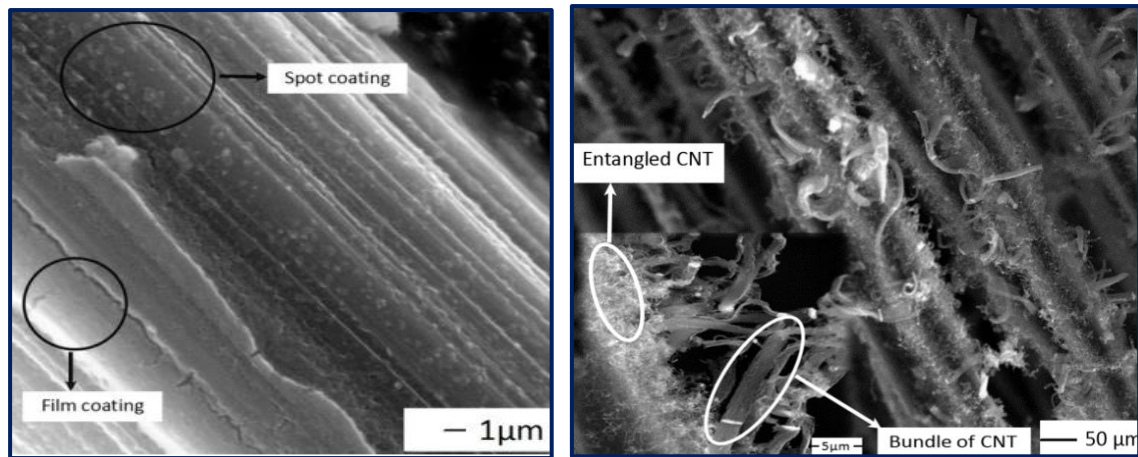


Figura 2.6-2 Fibras de carbón sin y con nanotubos de carbono (Rahmanian et al., 2013).

2.7 El PVA como precursor de fibras de carbón

Las fibras de carbón se deben producir a partir de precursores con alto contenido de carbón, ya sea sintéticos o naturales, que se someten a diversos tratamientos químicos y térmicos, dependiendo principalmente de la necesidad o el uso final para el que sean conferidas. Las fibras de carbono comercial proceden de uno o una mezcla de polímeros, el más utilizado entre estos es el PAN (poliacrilonitrilo), y normalmente se combina con otros polímeros: metil acrilato, metil metacrilato, vinil acetato o cloruro de vinilo, todos derivados del petróleo (Morgan, 2005). Cuando el precursor se calienta a la temperatura ideal, las cadenas de moléculas de carbono se juntan mientras los demás elementos se separan, los átomos de carbono cambian de distribución y forman una estructura estable de anillos fuertemente unidos. Mediante un segundo calentamiento, los anillos se juntan en 'listones' de hexágonos flexibles, a diferencia del grafito, cuya estructura permanece plana (Figura 2.7-1).

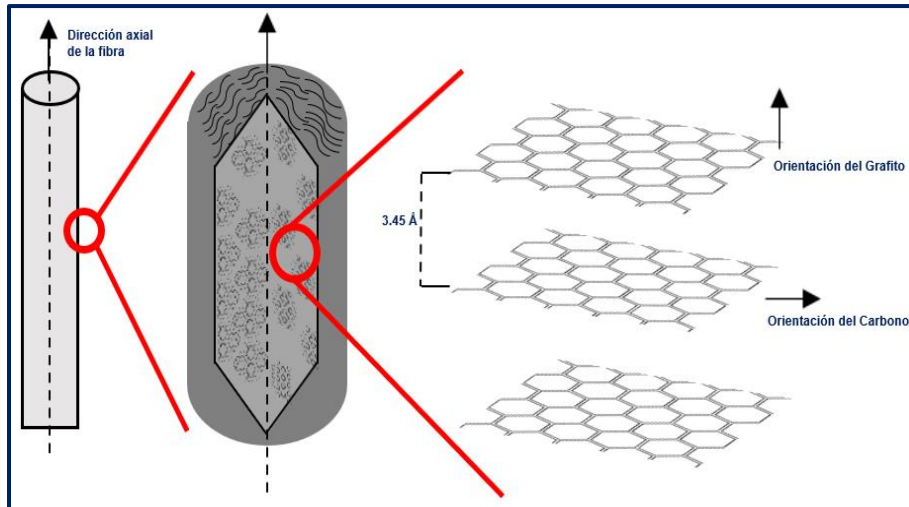


Figura 2.7-1 Representación del reacomodo de los átomos de carbono en la fibra.

La unión flexible de esta estructura evita que las capas se separen como pasa en la estructura plana del grafito, lo que resulta en un notable incremento en la resistencia mecánica del material. Los filamentos son cinco veces más delgados que un cabello humano (Figura 2.7-2) y están compuestos entre 92-100% de átomos de carbono (Zhang, and Feng, 2006).

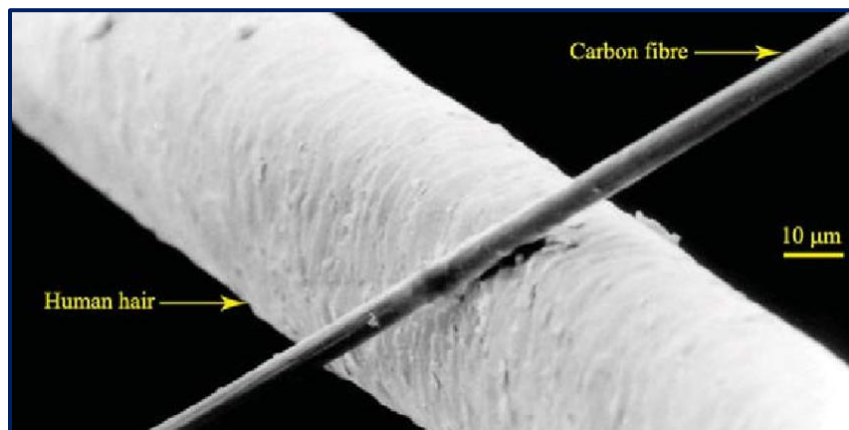


Figura 2.7-2 Fibra de carbono comparada con el grosor de un cabello humano (Liu et al., 2015).

En la síntesis, la fibra de carbono se produce por la quema controlada para desprender de la fibra precursora el oxígeno, nitrógeno y otros elementos diferentes al carbono, dejando solo el carbono. Algunos fabricantes también utilizan

precursores de rayón, proveniente de la celulosa y precursores de alquitrán que son relativamente más baratos que el PAN, pero menos efectivos.

El alcohol de polivinilo (PVA por sus siglas en inglés de “poly (vinyl alcohol)”) tiene un contenido de carbón de 54%, similar al PAN con un aproximado de 55%, pero con un costo 90% menor, además de tener la ventaja de que es soluble en agua y biocompatible, con fórmula química de $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$ (Figura 2.7-3)

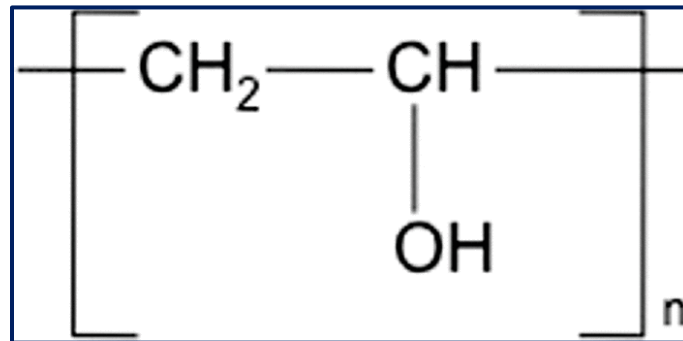


Figura 2.7-3 Estructura química del PVA.

El PVA fue sintetizado a principios de 1924 cuando Herrmann W. O. y Haehnel W. llevaron a cabo la saponificación de poliésteres vinílicos utilizando sosa cáustica. El alcohol polivinílico es producido por la alcoholisis catalizada por ácido o base, proceso conocido como "hidrólisis", de acetato de polivinilo, ya que el monómero de alcohol de vinilo no existe en el estado libre. El grado de hidrólisis es el porcentaje molar de unidades repetitivas con grupos hidroxilo dentro del total de unidades repetitivas en la cadena. La gama de PVA comercial se extiende desde tipos totalmente saponificados hasta productos con grados de hidrólisis al 70mol% (Hans Georg & Rolf, 2016). Según las condiciones de producción, la naturaleza de la distribución del grupo acetilo influye en propiedades importantes del PVA, como el punto de fusión, la tensión superficial de las soluciones acuosas, las propiedades emulsionantes y la solubilidad (Hernandez et al 2015). El PVA cuenta con varios usos, uno de ellos es el de reforzar el hilo y los papeles textiles para que en particular soporten a los aceites y grasas. También es utilizado en la pesca deportiva, una bolsa de PVA llena con un cebo de pesca seco, que se disuelve en agua, exhibiendo el anzuelo. Es común dentro de la industria el empleo de una variante del PVA como

un recubrimiento para complementos alimenticios, ya que se crea una película delgada y resistente a la humedad, sin poner en riesgo la salud del consumidor al no ser tóxico.

El PVA es un material atractivo para la producción de fibras de carbón (Nava et al., 2016). Sin embargo, éste no se emplea comercialmente como precursor de fibras de carbón debido a que tiene una temperatura de descomposición baja, aprox. de 300 °C, y consecuentemente no soporta las altas temperatura requeridas para la carbonización, arriba de 1000°C (Fatema et al., 2011). Por lo que, es necesario someter la fibra de PVA a un tratamiento térmico para deshidratarlo, es decir, remover los grupos OH, de esta forma se transforma en un polieno que tiene mayor estabilidad térmica para resistir la temperatura de carbonización sin degradarse. El PVA puede deshidratarse con yodo, ácido fosfotúngstico, ácido sulfúrico, etc.

2.7.1 Aditivos.

Como se ha mencionado, el PVA es un polímero soluble en agua, de fórmula química $(C_4H_6O_2)_n$. La macromolécula del PVA es anfifílica, con un esqueleto hidrofóbico (CH_2-CH_2) y radicales hidrofílicos $(-OH)$, que pueden formar enlaces hidrógeno con sus disolventes y modificar su tensión superficial cuando se añaden otros agentes tensoactivos. En el PVA en solución acuosa, ambas especies, PVA (soluto) y las moléculas de agua son libres de migrar y ejercer fuerzas atractivas sobre sus vecinos inmediatos (Bhattacharya & Ray, 2004). La adición de sales a la solución acuosa puede dar lugar a diversas interacciones: entre los iones de la sal; entre las cadenas poliméricas y entre las moléculas de agua. Algunos aniones pueden polarizar las moléculas de agua e incluso distorsionarlas, lo que desestabiliza los enlaces de hidrógeno entre el polímero y el agua. También, los iones pueden interferir con la hidratación de las macromoléculas al aumentar la tensión superficial. Otros aniones pueden unirse directamente y, por lo tanto, agregar cargas adicionales a las cadenas de PVA, lo que aumenta la solubilidad del polímero. Se ha reportado que soluciones acuosas de PVA requieren de cantidades

relativamente grandes de NaCl para que el polímero se separe del solvente, es decir coagule, efecto conocido como salazón. Esto se debe a que los iones del NaCl distorsionan la estructura tetraedral de las moléculas de agua, de manera similar a cuando se aplican altas presiones (Tilman & Downing, 1995). Como consecuencia, la interacción de las moléculas de H₂O con los grupos -OH del PVA se altera al modificarse los enlaces de hidrógeno. A bajas concentraciones de NaCl, se reporta una reducción en la tensión superficial de la solución, mientras que, a concentraciones intermedias, la distorsión de las moléculas de agua reduce la fuerza de repulsión entre las moléculas del PVA, facilitando su empaquetamiento y la formación de cristales. Posteriormente, a concentraciones mayores se presenta el incremento de la tensión superficial como resultado de que hay más NaCl en el agua.

Por otro lado, los plastificantes son compuestos de bajo peso molecular, que, al mezclarse con polímeros, aumentan el volumen libre del material o la movilidad macromolecular. Esto se hace a través de enlaces de hidrógeno entre sus grupos hidroxilo y los grupos funcionales polares de algunos residuos de aminoácidos. En consecuencia, la red polimérica se vuelve menos densa debido a la disminución de las fuerzas intermoleculares, mejorando así la extensibilidad y flexibilidad de las moléculas. En general, la adición de plastificantes a polímeros mejora las propiedades viscoelásticas y la flexibilidad. El glicerol (C₃H₈O₃) o glicerina, es ampliamente empleado como plastificante. Éste es un compuesto alcohólico con tres grupos hidroxilo, altamente higroscópico, es decir, cede o absorbe fácilmente agua del ambiente. Las moléculas de glicerina interaccionan con las de PVA en una solución acuosa mediante puentes de hidrógeno. En este sistema, el agua y las pequeñas moléculas de glicerol funcionarían como moléculas puente para conectar las cadenas de PVA en haces, formando muchos enlaces de hidrógeno con cadenas de PVA.

En la literatura se reporta que hay un efecto sinérgico del NaCl y el glicerol sobre las propiedades del PVA (Peng et al., 2018). Estos aditivos se emplean para

producir hidrogeles de PVA resistentes, con alta conductividad iónica, considerables propiedades mecánicas, termoplasticidad y maleabilidad.

En este trabajo se empleó NaCl y glicerol en la solución acuosa de PVA, el primero con la finalidad de favorecer la formación de fibras de carbón híbridas, como ha sido reportado (Akia et al., 2017), mientras el segundo para aprovechar su característica higroscópica para reducir la dependencia de formación de la estructura híbrida con la humedad ambiente. Además, ambos aditivos modifican las propiedades viscoelásticas de la solución acuosa de PVA.

2.8 Hilatura del PVA.

Al proceso de unir las fibras pequeñas para producir una hebra continua se le conoce como hilado; cuando se hilan filamentos largos se obtienen fibras resistentes, llamados también hilaza o hilados. La manera en que son producidas las fibras influye directamente en las propiedades y apariencia del tejido final.

Las fibras poliméricas pueden producirse utilizando diferentes técnicas, por ejemplo, extrusión o electro hilado. En particular, el método de electro hilado es el más utilizado en la producción de fibras a nivel laboratorio. La técnica consiste en hacer fluir soluciones del material a hilar a través de un capilar o aguja conectada a un potencial alto, mientras que el colector es una malla aterrizada. Al superar la fuerza eléctrica a la tensión superficial, se forman finos chorros que se mueven en la dirección del campo eléctrico, elongándose de acuerdo sus características viscoelásticas. Sin embargo, esta técnica de hilado tiene una tasa de producción baja y suele ser limitante ya que depende de altos voltajes eléctricos y de las propiedades eléctricas del material a hilar (Duque Sánchez et al., 2014).

En esta investigación se emplea una técnica diferente, el hilado centrífugo (centrifugal spinning o e-Forcespinning). Éste es un método novedoso y poco conocido en la producción de microfibras, pero con un alto potencial para la producción industrial de fibras. La tecnología detrás del hilado centrifugado se basa en una técnica sencilla utilizada en la producción de algodones de azúcar. En un

recipiente con dos ductos se funde el azúcar y se somete a una rotación rápida, la fuerza centrífuga expulsa el contenido del recipiente a través de orificios, produciendo una serie de hilos de dulce sobre un colector (Figura 2.8-1).



Figura 2.8-1 Producción del algodón de azúcar.

Similarmente, ocurre en el hilado centrífugo. Dentro de un hilador que consta de un contenedor con orificios o agujas muy finas, se coloca el material a hilar, ya sea en solución o fundido. Al girar el hilador, la fuerza centrífuga expulsa el material a través las agujas, que al salir experimenta un proceso de estiramiento y evaporación del solvente. La formación de fibras depende principalmente de la velocidad de rotación del hilador y las propiedades viscoelásticas del material (Figura 2.8-2). Entre las principales ventajas del hilado centrífugo respecto a electrohilado es que tiene una tasa de producción alta y puede emplearse en una mayor variedad de materiales (Rogalski et al., 2017). Debido a que no depende de las propiedades eléctricas del material sino de sus propiedades reológicas con valores Reynolds (Re) aproximados de 10^{-2} a $10 Re$, de acuerdo a modelos matemáticos (Noroozi et al., 2020).

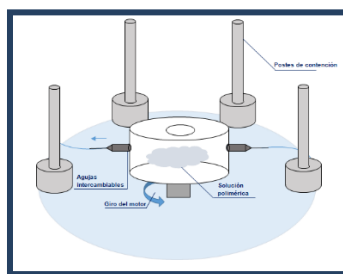


Figura 2.8-2 @Forcespinning esquema simple.

El equipo de hilado centrifugado utilizado en el laboratorio de nanoestructuras del IER consiste básicamente de un “hilador” y un motor. El hilador tiene un par de agujas que se intercambian después de su uso y un depósito para la solución del material a hilar. El hilador se monta en la flecha del motor que cuenta con un control de velocidad de rotación y tiempo de giro. Específicamente, en el proceso de hilado centrifugado para fibras poliméricas, la solución precursora de carbón es expulsada del hilador giratorio cuando la fuerza centrífuga es mayor que la tensión superficial del material. El chorro del polímero expulsado experimenta un proceso de estiramiento y evaporación, formando fibras que se depositan en barras colocadas alrededor, formando así una malla de microfibras (Lozano et al.).

La producción de microfibras a escala industrial mediante hilado centrifugado o rotación de chorro rotativo (RJS) fue desarrollado en la Universidad de Texas Rio Grande por Lozano y Sarkar en 2012, posteriormente fueron comercializadas por FibeRio (Texas, U.S.A. Patente nº US8231378B2, 2012) (X. Zhang & Lu, 2014) . A partir de ahí, la técnica es conocida como Forcespinning™, término introducido como marca comercial por FibeRio® Technology Co., adquirida por Clarcor Inc. en 2016 (Lozano et al.). Posteriormente fue adquirida por Parker Hannifin en 2017, por lo que esta última pareciera ser la única empresa comercial especializada en el desarrollo y producción de maquinaria en el mercado.

El método de hilado centrifugado o Forcespinning™ ha sido poco empleado en investigación al ser relativamente nuevo, pero tiene gran potencial para la fabricación a gran escala de micro y nanofibras de diversos materiales, como se puede ver en la siguiente gráfica publicada por James J. Rogalski, Cees W. M. Bastiaansen & Ton Peijs (Figura 2.8-3). Ellos muestran los resultados de una búsqueda de patente en el código de patente característico D01D 5/18, que clasifica cualquier patente relacionada con hilos o fibras naturales o artificiales creados por medio de hiladores giratorios, demostrando un aumento en la presentación de patentes desde el año 2008 (Rogalski et al., 2017).

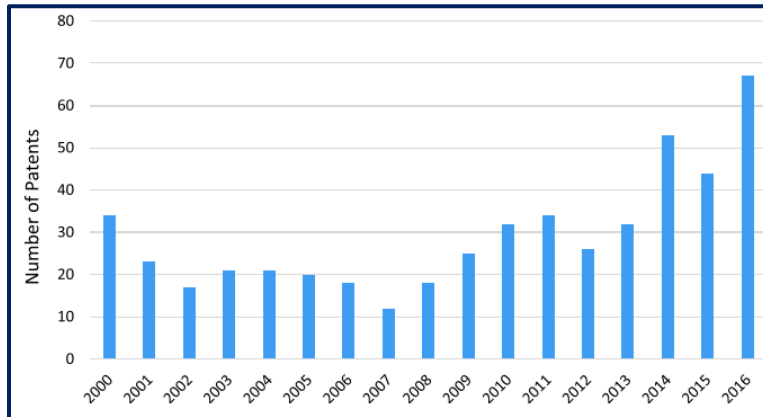


Figura 2.8-3 Patentes emitidas para la creación de fibras relacionadas con hileras giratorias desde el año 2000 (Rogalski et al., 2017).

Debido a la posibilidad de controlar el diámetro, se pueden producir micro y nanofibras por la técnica de hilado centrifugo. En general, las fibras tienen una relación alta de área superficial y volumen, así como una porosidad ajustable, lo que las hace atractivas para múltiples aplicaciones. Por ejemplo, en filtración, una espora de polen es incapaz de viajar a través de la malla de nanofibras (Figura 2.8-4), lo que la convierte en un filtro de aire adecuado para una variedad de objetos y compuestos, donde se pueden beneficiar de una mayor eficiencia al reducir el diámetro de la fibra (Figura 2.8-5). Por otra parte, los nanocompuestos pueden mostrar una mejora potencial, en propiedades como la tenacidad, debido a un aumento en el área superficial activa.

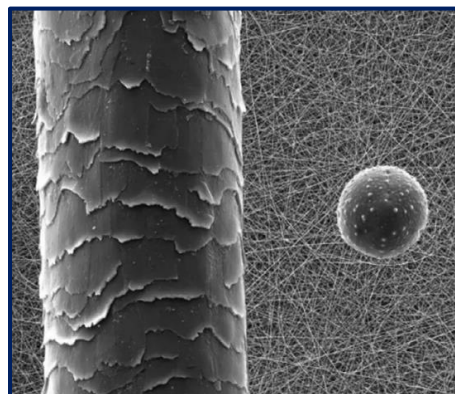


Figura 2.8-4 Comparación del tamaño entre un cabello humano, una partícula de polen y una malla de nano fibras (Rogalski et al., 2017).

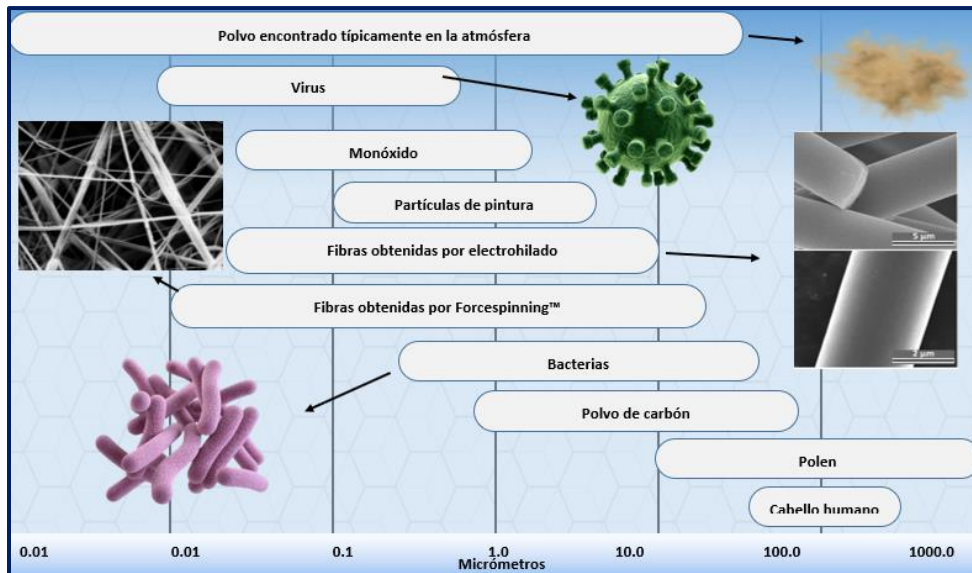


Figura 2.8-5 Escala de las fibras de carbono en comparación con micro objetos como el polen, el cabello humano, partículas de pintura o virus.

2.9 Estabilización del PVA.

De acuerdo a diversos autores, es necesario someter las fibras de PVA a un tratamiento antes de la carbonización, permitiendo que la fibra cambie su estructura atómica (Akia et al., 2017). La manera usual de estabilizar al PVA es mediante la deshidratación, ya sea sumergiéndolo en una solución con yodo o exponiéndolo a vapores de ácido. Esto implica la remoción de los grupos OH formando estructuras carbonosas de tipo polieno, una clase de polímero conjugado (Fatema et al., 2011). El cambio en la estructura del polímero es notable, el material se torna color marrón y conforme avanza la deshidratación puede llegar a negro intenso, además que se torna insoluble en agua o alcohol. Alternativamente, se ha propuesto la deshidratación del PVA en vapor de ácido sulfúrico para producir fibras de carbón (Figura 2.9-1), Los grupos hidroxilo del PVA se eliminan y quedan cadenas conjugadas de dobles enlaces, tal que el polímero se torna negro al quedar completamente deshidratado. El mecanismo de la reacción entre el PVA y el ácido sulfúrico es similar al de alcoholes de peso molecular bajo (Michele et al., 2022).

Sin embargo, el empleo de concentraciones altas de ácido sulfúrico conduce a una carbonización inmediata al sumergir el PVA en estas, consecuentemente la pulverización de las muestras. Es por esta razón que en este trabajo se optó por usar vapor de ácido sulfúrico en la deshidratación de las fibras de PVA.

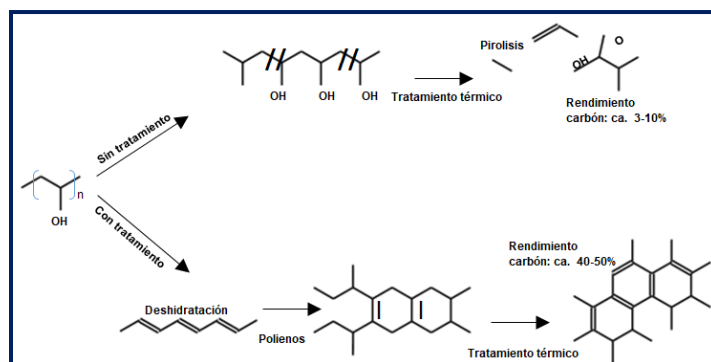


Figura 2.9-1 Esquema de la Transformación para la cadena polimérica del PVA con o sin tratamiento de deshidratación.

Las estructuras de carbono producidas al exponer el PVA al vapor de ácido sulfúrico evitan la descomposición de las fibras a medida para que soporten la carbonización a alta temperatura, arriba de 700°C , permitiendo obtener un residuo de hasta el 50% de carbón, mientras que sin deshidratación solo se obtiene un 3%. El proceso de deshidratación de las fibras de PVA por este método tiene la ventaja de que los residuos de ácido sulfúrico en las fibras se eliminan con relativa facilidad utilizando agua.

2.10 Carbonización / Pirólisis

La pirólisis se define como la degradación térmica de una sustancia en ausencia de oxígeno, por lo que dichas sustancias se descomponen mediante calor, sin que se produzcan las reacciones de combustión. Las características básicas para efectuar dicho proceso son las siguientes:

- El único oxígeno presente es el contenido en el residuo a tratar.
- Las temperaturas de trabajo van desde los 300°C .

- Como resultado del proceso se puede obtener: gas, ceras, hidrocarburos como alquitranes, aceites, fenoles, y residuos sólidos, compuestos por materiales no combustibles que bien no han sido transformados o proceden de una condensación molecular con un *alto contenido en carbón*.

Generalmente se emplean varios tratamientos térmicos para impartir a las fibras de carbón las características deseadas, dependiendo del precursor de carbón. Las fibras de PAN pueden estabilizarse térmicamente con un proceso de oxidación (tratamiento termoestable) en el aire, en el rango de temperatura de 200 a 400 °C). Posteriormente, estas fibras se carbonizan a altas temperaturas en el rango de 800 a 1600 °C en un ambiente inerte para eliminar los compuestos no carboníferos, incluidos el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno, y otros elementos. Finalmente, las fibras carbonizadas se grafitizan a temperatura altas, entre 2000°C y 3000 °C.

En el caso de fibras de carbón producidas a partir de PVA, la estabilización del precursor se realiza químicamente, es decir mediante la deshidratación con vapor de ácido sulfúrico y se carbonizan en una atmósfera inerte a una temperatura entre 750°C y 1000°C

2.11 Métodos de caracterización.

En este trabajo se emplean diversas técnicas para determinar la composición, estructura y propiedades de las fibras de carbón, a continuación, se describen los principios de cada una de ellas de manera sencilla, pero puede consultarse mayor información en los apéndices indicados.

2.11.1 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido, conocida por sus siglas en inglés como SEM y descrita en el *Apéndice A*, permite producir una serie de imágenes similares a las de una fotografía, la técnica está comprendida por tres secciones: la columna de electrones, la cámara de muestra y los controles computarizados que al focalizar, visualizar y procesar las señales que se generan tras el choque de un haz de electrones con la muestra, alcanzan imágenes con detalles de hasta unos cuantos nanómetros (Zhou et al., 2007).

2.11.2 Espectroscopía FTIR

El principio básico de la espectrometría molecular es que las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de ondas específicas, conocidas como sus frecuencias de resonancia (vibración). La espectroscopía de infrarrojo detecta la radiación IR que es absorbida por las moléculas o grupos funcionales de éstas. Lo que permite identificar o cuantificar las fases del material carbonizado.

La técnica de Espectroscopía FTIR se describe de una mejor manera dentro del *Apéndice B*.

2.11.3 Espectroscopía RAMAN

Las principales técnicas de espectroscopía empleadas para detectar moléculas por medio de sus vibraciones se basan en absorción infrarroja y dispersión Raman. Esto proporciona información detallada sobre la estructura química, la cristalinidad y la dinámica molecular, permitiendo identificar el estado de carbonización de las fibras y la presencia de una estructura híbrida.

La técnica de espectroscopía RAMAN se describe de mejor manera dentro del *Apéndice C*.

2.11.4 Caracterización de la conductividad térmica mediante Termografía I-R en estado estacionario.

De manera reciente, Anton Greppmair junto a sus colaboradores han desarrollado un método simple y rápido para la medición de la conductividad térmica para películas delgadas mediante termografía infrarroja (Greppmair et al., 2017). Básicamente la película delgada o muestra es suspendida sobre un sustrato opaco de preferencia metálico con un valor de conductividad térmica “k” ya conocido, el sustrato que sostiene la muestra cuenta con un agujero de radio R por el cuál pasa una luz visible iluminando y calentándola de manera homogénea. La técnica de Termografía IR se describe de mejor manera dentro del *Apéndice D*.

CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y equipo.

En el presente capítulo se describe el procedimiento empleado para la producción de las fibras híbridas carbón-carbón. Partiendo de la preparación de soluciones del precursor polimérico, el hilado de las fibras poliméricas, la estabilización en vapor de ácido, y su carbonización, como se ilustra en la figura 3.1-1.

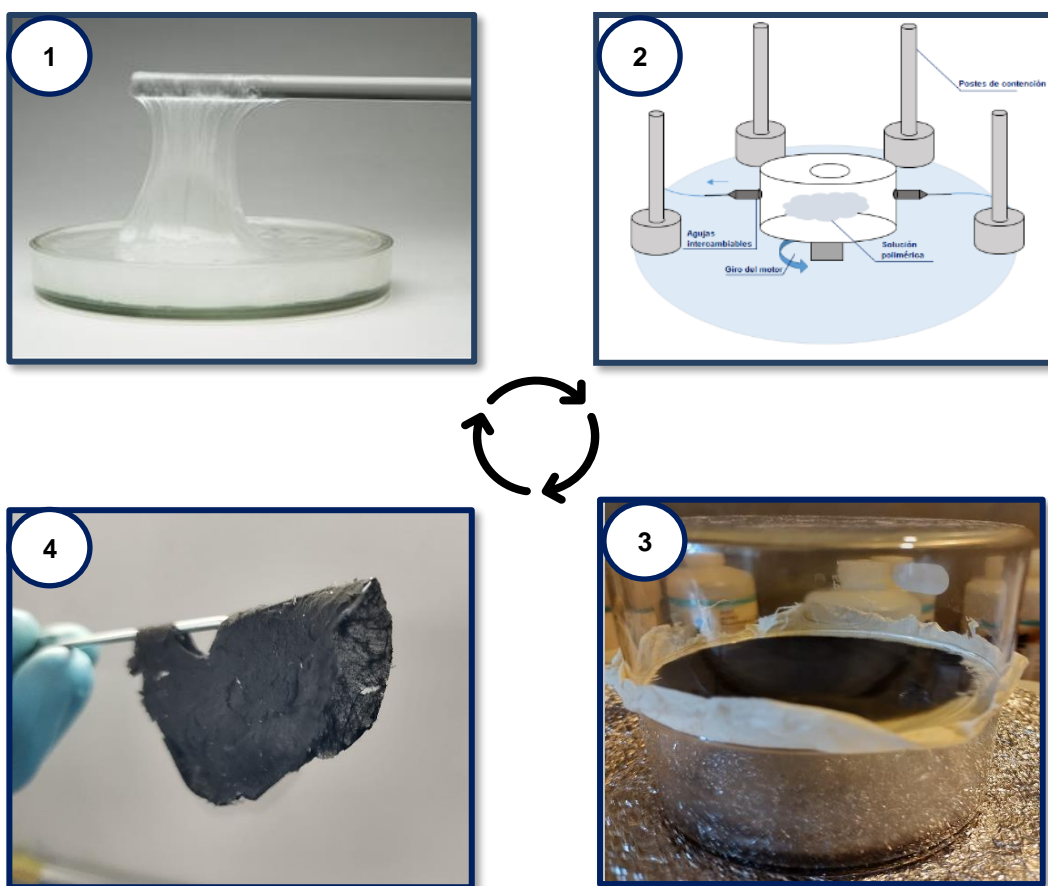


Figura 3.1-1 Esquema del proceso de producción de fibras de carbón. 1), solución de PVA, 2) hilado de fibras, 3) estabilización química del precursor, 4) carbonización térmica.

3.2 Preparación de soluciones de PVA como precursor de carbón.

El precursor de las fibras de carbón híbridas contiene PVA, H₂O, NaCl, glicerol y FeSO₄, en la tabla 3.2-1 se muestra la procedencia y características de estos componentes, todos ellos se emplearon tal y como los suministra el proveedor.

Tabla 3.2-1 Insumos utilizados para la elaboración de la solución polimérica precursora.

Insumo	Fabricante	Información extra
Alcohol de polivinilo	Aldrich chemistry®	Pureza 99.5%; 87-89% hidrolizado
Glicerol ACS	Fermont®	CAS:56-81-5 M=92.09 g/mol
NaCl	Aldrich chemistry®	CAS:7647-14-5 M=58.44 g/mol
FeSO₄	Aldrich chemistry®	CAS:7782-63-0 M=278.01 g/mol
Agua destilada	Sistema Milli-Q®.	3.6 MΩ/cm

El precursor polimérico PVA se mezcla con agua desionizada, en una proporción en peso 1:10 respectivamente, en un vial de vidrio. El PVA que se utiliza en la solución tiene un porcentaje hidrolizado de 85% y peso molecular de 124000 kg/mol. Éste se disuelve en agua destilada en un baño térmico aproximadamente a 80 °C y manteniéndola en agitación magnética constante, durante 5 horas, hasta que se obtiene una solución transparente (Figura 3.2-1).



Figura 3.2-1 El PVA con agua destilada en agitación magnética y calentamiento.

El glicerol y NaCl son aditivos que afectan las propiedades de las soluciones poliméricas, como se ha visto en polímeros no iónicos. En el caso del PVA en solución acuosa, se ha reportado que al añadir NaCl de 0-3%p/p, prácticamente la viscosidad se mantiene constante, mientras que al añadir de un 3-7%p/p, sus propiedades viscoelásticas cambian de un valor mínimo a un máximo; Por consiguiente, no se sugiere agregar cantidades mayores al 7% del peso de la solución de un aditivo de este tipo (Yahya et al., 1995).

Con el fin de mejorar la viscosidad de la solución de PVA y fomentar la higroscopía en la misma, se ha añadido NaCl, glicerol y una solución de FeSO_4 como aditivos en diferentes cantidades. Las concentraciones destacadas en el proyecto son las siguientes:

- A) Una solución acuosa de PVA como base.
- B) Una solución de PVA con 0.075%p/p de NaCl.
- C) Se mantiene constante la proporción de PVA, H_2O y NaCl en el precursor, mientras que la concentración de glicerol se varía entre 0.5 y 2.5% en peso.
- D) Se mantiene constante la proporción de PVA, H_2O , NaCl y glicerol pero se añaden soluciones de FeSO_4 al 0.2%p/p y 0.4%p/p

3.3 Fibras del precursor de carbón.

El equipo necesario para producir fibras por la técnica de hilado centrifugado tiene como componentes básicos un motor, hilador y un colector. Aunque existes equipos comerciales, su costo es elevado. Es por ello que en este trabajo de optó por un diseño simple y relativamente económico.

- Motor: usualmente cuenta con un controlador que permite fijar las revoluciones por minuto y el tiempo de giro empleado. En nuestro caso empleamos Spin Coater (MTI modelo VTC-50^a). Éste cuenta una velocidad máxima de 8000 revoluciones por minuto que se puede mantener máximo dos minutos.
- Hilador: ésta es la pieza principal del equipo, que consta de un contenedor con adaptadores para agujas hipodérmicas finas, menores a calibre 20, donde se deposita la solución a hilar. En la figura 3.3.1 se ilustra el hilador construido para este trabajo.
- Colector. las fibras producidas por la rotación del hilador se retienen mediante postes colocados alrededor. Estas fibras se colectan en un marco hasta formar una membrana. Los postes y el colector se fabricaron con un polímero de poliuretano mediante impresión 3D.

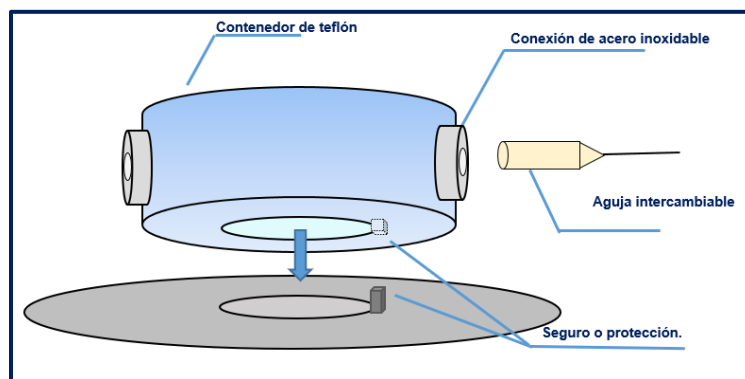


Figura 3.3 Adaptador de teflón montado en el spin coater.

El procedimiento para producir las fibras inicia con el depósito de la solución dentro del hilador, aprox. 1 ml, y el montaje de las agujas en el mismo. Posteriormente se programa la velocidad y el tiempo de rotación del hilador. La concentración del solvente de la solución se debe ajustar hasta lograr la formación de las fibras, evitando que salgan chorros de la solución o se tapen las agujas. Una vez ajustada la concentración del solvente de la solución se puede visualizar la formación de fibras, ver figura 3.3-2, y estas se colectan para formar la membrana del espesor deseado, ver figura 3.3-3.



Figura 3.3-2 Fibras depositadas sobre los postes de contención.



Figura 3.3-3 Recolección de las fibras poliméricas.

Debido a que la adición de los diferentes aditivos modifica las propiedades reológicas de la solución, los parámetros en la velocidad de rotación del hilado

centrífugo varían de acuerdo a las siguientes tablas (Tabla 3-4). Cabe mencionar que también se hizo el registro de las condiciones ambientales indicadas en el momento.

Tabla 2 Registro de la cantidad de glicerol utilizado y las condiciones externas durante el hilado de la fibra polimérica.

Solución	Características	Condiciones ambientales	RPM-Hilador
1	1.5 g de PVA. 13 g de H ₂ O. 0.1 g de Glicerol.	29% de humedad. 27°C.	4200-4300
2	1.5 g de PVA. 13 g de H ₂ O. 0.2 g de Glicerol.	28% de humedad. 28 °C.	4400-4500
3	1.5 g de PVA. 13 g de H ₂ O. 0.3 g de Glicerol.	29% de humedad. 28 °C.	4300-4500
4	1.5 g de PVA. 14 g de H ₂ O. 0.4 g de Glicerol.	19% de humedad. 28 °C.	4100-4600
5	1.5 g de PVA. 15 g de H ₂ O. 0.5 g de Glicerol.	30% de humedad. 27°C.	4400-4500
6	1.5 g de PVA. 15 g de H ₂ O. 0.6 g de Glicerol.	25% de humedad. 28°C.	4500-4600
7	1.5 g de PVA. 15 g de H ₂ O. 0.7 g de Glicerol.	32% de humedad. 28 °C.	4400-4500
8	1.5 g de PVA. 15 g de H ₂ O. 0.8 g de Glicerol.	29% de humedad. 29 °C.	4300-4500

Tabla 3 Registro de la cantidad de glicerol y sal utilizados junto a las condiciones externas durante el hilado de la fibra polimérica.

Solución	Características	Condiciones ambientales	RPM-Hilador
1	1.5 g de PVA. 14 g de H ₂ O. 0.1 g de Glicerol. 0.086 g de NaCl.	41% de humedad. 26°C de temperatura.	4500-4600
2	1.5 g de PVA. 14 g de H ₂ O. 0.2 g de Glicerol. 0.086 g de NaCl.	33% de humedad. 27 °C de temperatura.	4900-5000
3	1.5 gr de PVA. 14 gr de H ₂ O. 0.3 gr de Glicerol. 0.086 gr de NaCl.	30% de humedad. 27 °C de temperatura.	4400-4500
4	1.5 g de PVA. 14 g de H ₂ O. 0.4 g de Glicerol. 0.086 g de NaCl.	15% de humedad. 32 °C de temperatura.	5600-5700
5	1.5 g de PVA. 14 g de H ₂ O. 0.5 g de Glicerol. 0.086 g de NaCl.	24% de humedad. 29°C de temperatura.	4000-4300
6	1.5 g de PVA. 14 g de H ₂ O. 0.6 g de Glicerol. 0.086 g de NaCl.	33% de humedad. 26°C de temperatura.	3400-3500
7	1.5 g de PVA. 14 g de H ₂ O. 0.7 g de Glicerol. 0.086 g de NaCl.	48% de humedad. 25°C de temperatura.	2900-3100
8	1.5 g de PVA. 14 g de H ₂ O. 0.8 g de Glicerol. 0.086 g de NaCl.	31% de humedad. 27 °C de temperatura	4000-4200

3.4 Estabilización química

El proceso de estabilización de las fibras de PVA se realiza mediante la exposición de estas a vapor de ácido sulfúrico. Dado la toxicidad del ácido, este proceso se realiza dentro de una campana de extracción y portando el equipo de protección personal (EPP) señalado en la Norma Oficial Mexicana NOM-018-STPS-2015; el cual consiste en vestir una bata de algodón, gafas de protección, máscara contra gases y guantes de protección. El proceso de deshidratación se realiza en una campana de extracción donde se instala una parrilla de calentamiento. En una caja de Petri se depositan gotas de H_2SO_4 , se coloca la malla en los bordes evitando toque el ácido líquido y sobre ella otra caja Petri, creando una especie de contenedor para el vapor del ácido, como se muestra en la figura 3.3-1. La temperatura de evaporación del H_2SO_4 se puede variar entre los $180^{\circ}C$ hasta los $270^{\circ}C$, consecuentemente la velocidad de deshidratación de la malla. Este proceso puede durar de 6 hasta 48 horas, dependiendo de la temperatura. Una vez terminado el proceso de deshidratación de la malla de PVA, que se manifiesta por un cambio de coloración, de blanco se torna a marrón y finalmente a negro, las muestras se retiran y enjuagan varias veces con agua desionizada para remover los residuos de ácido sulfúrico.



Figura 3.4-1 Malla de fibras de PVA deshidratada.

3.5 Carbonización

El último proceso en la producción de las fibras de carbón es la carbonización térmica. Las fibras de PVA deshidratadas se colocan dentro de un horno tubular (modelo MTI KOREA OTF1200X-S) con una atmósfera de nitrógeno. Así, al remplazar el oxígeno de la atmósfera, las fibras entran a un proceso de pirólisis → carbonización. La carbonización térmica es una fase indispensable para remover todos los elementos diferentes al carbón que aun queden en el precursor. Además, de impartirle a las fibras cambios estructurales y en sus propiedades de conducción. Sin embargo, el proceso de carbonización puede comprometer el estado físico y la masa del material si este no es controlado adecuadamente.

Originalmente, la carbonización se realizaba con a la temperatura de 700 °C con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Una vez alcanzada la temperatura máxima, ésta se mantenía durante aproximadamente 10 a 25 min, como se ilustra en la figura 3.4-1. Sin embargo, al finalizar el proceso de carbonización, las fibras se tornaban rígidas y frágiles, como se muestra en la Figura 3.4-2.

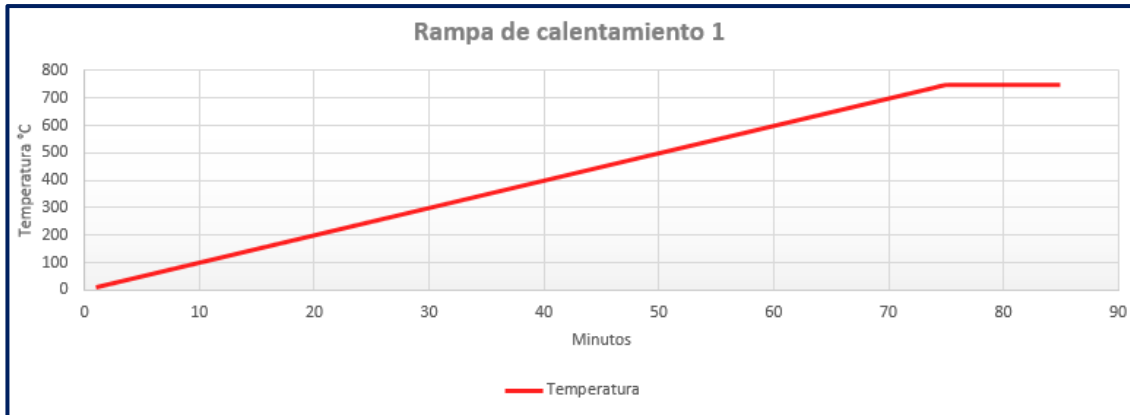


Figura 3.5-13.5 Rampa de calentamiento original (rampa 1) para la carbonización de las fibras deshidratadas.



Figura-3.5-2 Muestra pulverizada tras el proceso de carbonización.

Con el objetivo de evitar la pulverización de las fibras después del proceso de carbonización flexibles, se realizó al PVA un estudio termogravimétrico (TGA) en atmósfera de nitrógeno. El intervalo de temperaturas comprende desde el ambiente hasta 900°C, utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto, similar al proceso de carbonización. En la figura 3.4-3 se presenta la gráfica del porcentaje de peso de la muestra en función de la temperatura. Se observa una pérdida de masa alrededor de los 100°C debido a la evaporación del agua que se encuentra en el PVA. A mayor temperatura se identifica la curva típica de pérdida de peso del PVA que consta de dos pasos [Holland, 2001]. En el primer paso, entre 250 a

alrededor de 350 °C, ocurre la pérdida de masa debido a la reducción de grupos hidroxilo del PVA, mientras que, para el segundo paso, de 350 a 450 °C, se observa la pirólisis de algunos productos volátiles orgánicos, dejando aproximadamente el 3 % en peso de carbono a 900 °C (Holland & Hay, 2001).

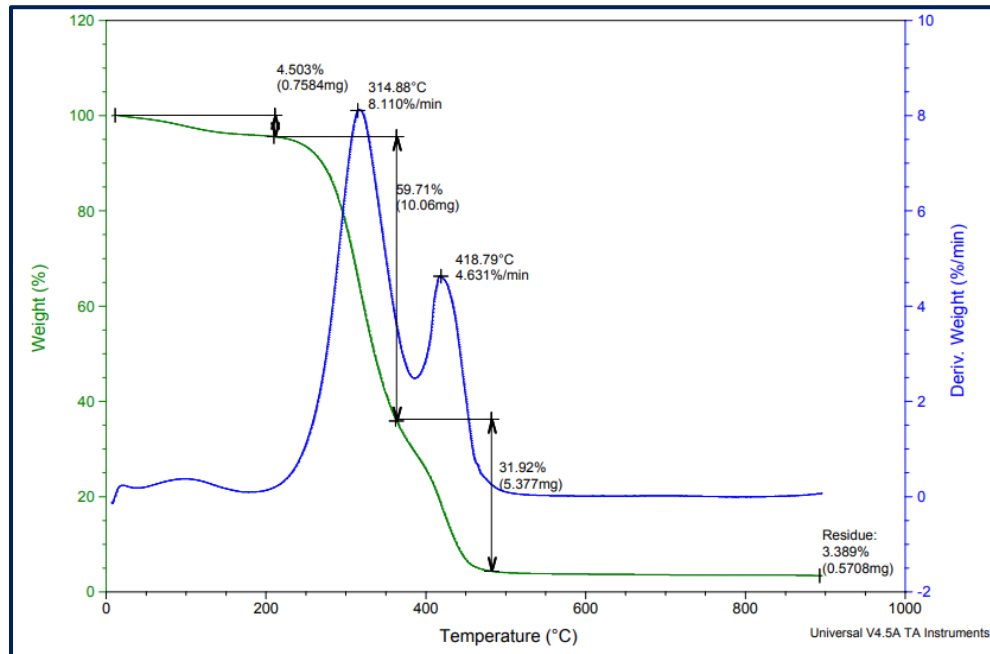


Figura 3.5-3 Estudio de la pérdida de masa para muestras de PVA mediante TGA.

Basados en el análisis termogravimétrico del PVA se propuso una rampa de calentamiento más lenta, con 4 pausas o puntos de estabilización, como se muestra en la Figura 3.4-4. El primer punto de estabilización se llega con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta llegar a 120°C, donde se mantiene durante 10 minutos para evaporar completamente el agua contenida en la fibra. El segundo punto de estabilización se localiza a los 240°C, esperando así completar la remoción

de los grupos OH remanentes. Cabe recordar que las fibras de PVA son deshidratadas previamente con vapor de ácido sulfúrico. El tercer punto en la estabilización está enfocado en reducir la velocidad con la que la temperatura es elevada a partir de los 240°C, pasando de los 5°C/min a 2°C/min. Además, al llegar a 440°C la temperatura se mantiene constante durante 10 minutos, permitiendo al material estabilizarse antes del siguiente periodo de calentamiento. El cuarto y último punto corresponde en retomar la velocidad de calentamiento inicial (5°C/min) hasta llegar a los 800°C, esta última temperatura se mantiene durante 10 minutos para completar la carbonización. Consecuentemente, se aumenta el tiempo que lleva carbonizar la muestra, pasando de las 2.6 horas en la rampa 1 hasta las 4.3 horas utilizadas en la rampa 2.

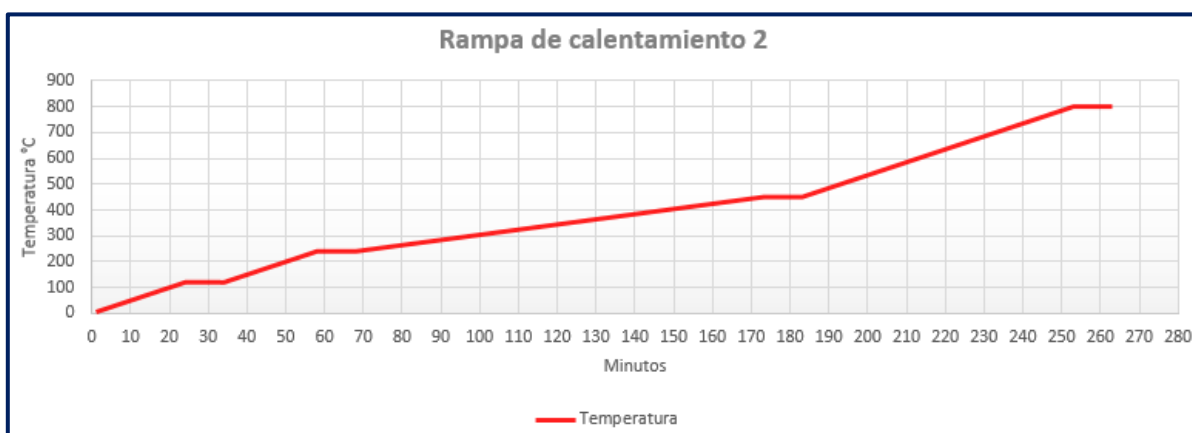


Figura 3.5-4 Rampa de calentamiento 2 propuesta tras el análisis TG del PVA.

Las muestras sometidas a la rampa 1 y a temperaturas menores de los 800°C mantienen la integridad de la fibra, mostrado en la figura 3.5-A. Sin embargo, las muestras son rígidas y quebradizas. Por el contrario, las fibras sometidas a la rampa de calentamiento 2 pueden sobrepasar los 800°C incluso durante tiempos más prolongados, siendo aún flexibles. Como se puede observar en las imágenes de la figura 3.5-B.

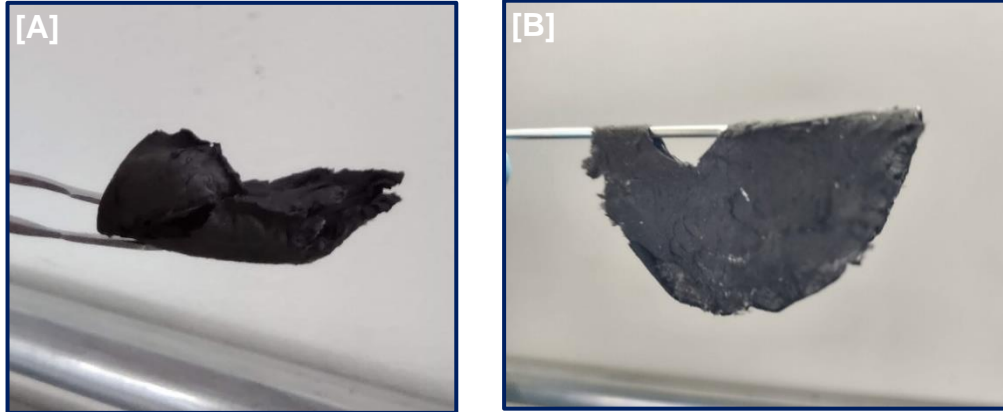


Figura-3.5 [A] Muestra carbonizada a 800°C por 10 minutos utilizando la rampa 1. [B] Muestra carbonizada a 800°C utilizando la rampa 2.

Con los resultados obtenidos hasta el momento, se considera que la rampa 2 es la más óptima para llevar a cabo la carbonización de las fibras, puesto que se conserva la masa, estructura fibrosa y la flexibilidad al tacto del material sin que este se desmorone durante su manejo.

CAPÍTULO 4 Caracterización

Las propiedades de las fibras híbridas de carbono, así como en todos los materiales dependen del ordenamiento molecular, es decir su estructura. Es por ello requisito el analizar y determinar la estructura, composición, morfología etc. En este trabajo se produjeron fibras de carbón usando PVA como precursor de carbón. Se añadió NaCl y glicerina al precursor a fin de estudiar su efecto en la morfología, estructura y propiedades térmicas de las fibras.

Las distintas fibras de carbón fueron analizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía Raman, Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier, y Termografía por infrarrojo. A continuación, se presentan los principales resultados obtenidos.

4.1 Estructura de las fibras de carbón

En la caracterización de la morfología de las fibras se empleó un Microscopio Electrónico de Barrido por Campo de Emisión (FE-SEM) Hitachi s-5500, que cuenta con una resolución de hasta 0.4 nm en condiciones óptimas. Además, el equipo FE-SEM está equipado con un Detector de Energía Dispersiva que permite identificar los elementos químicos presentes en la superficie de material.

4.1.1 Fibras de carbón puras

En la figura 4.1-1 se muestran imágenes del SEM de las fibras de carbón producidas a partir del precursor de PVA solo, a diferentes ampliaciones. Como se puede apreciar, el espesor de las fibras varía, aproximadamente entre 200 y 500nm, y la superficie de éstas es lisa, además, algunas fibras están pegadas entre sí, debido a la tensión superficial y viscosidad propia del de PVA antes de los procesos de deshidratación y carbonización.

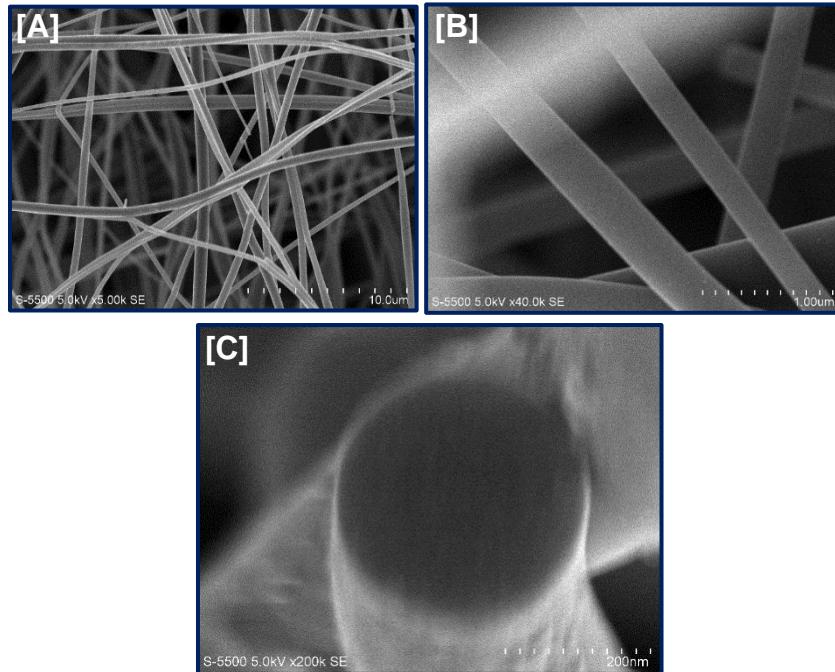


Figura 4.1-1 Imagen SEM de las fibras de carbón obtenidas a partir de PVA a diferentes ampliaciones a) 5k, b) 40K y c) 200k.

4.1.2 Fibras de carbón con NaCl

Como se ha descrito en el capítulo 2, con la adición del NaCl se incrementa la tensión superficial de la solución acuosa del PVA. Este efecto se puede apreciar en la estructura de las fibras de carbón al adicionar un 0.2%p/p de NaCl a la solución inicial de PVA, ver figura 4.1.2, que presentan bolas similares a bulbos, dentro de las fibras. En este caso, el precursor adquiere un comportamiento viscoelástico, y al ser expulsado por la fuerza centrífuga a través de las agujas, experimenta un estiramiento y retroceso, causando la acumulación de material en ciertos puntos. Estas esferas aumentan el área superficial de las fibras, aunque no es claro su efecto en las propiedades de las fibras (C. Zhang et al., 2005).

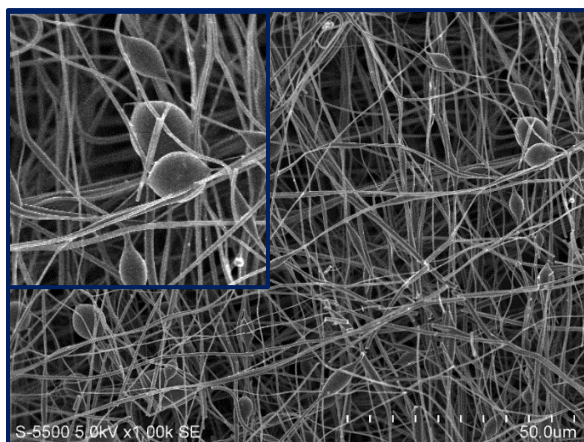


Figura 4.1-2 Fibras de carbón producidas a partir de PVA con 2%p/p de NaCl.

Como se ha indicado en investigaciones anteriores (Akia et al., 2017), al hilar las fibras de PVA con un 5%p/p de NaCl en un ambiente húmedo (humedad relativa del 70%), se favorece la formación de láminas o velos delgados entre las fibras, que al carbonizarse se transforman en velos de grafeno de múltiples capas, como se muestra en la figura 4.1-3 [A] (Akia et al., 2017). Sin embargo, es difícil controlar en el laboratorio la humedad ambiente requerida.

La adición de un 0.2%p/p de NaCl modifica las propiedades reológicas de la solución, permitiendo así, generar aun los velos de grafeno como se observa en la figura 4.1-3 [B] aun en condiciones de humedad ambiente, aprox. 35%. Al variar la concentración del NaCl en la solución precursora, los velos continúan presentes entre las fibras con una apariencia más delgada al utilizar un 0.4% de NaCl, ver Figura 4.1-4. Al mismo tiempo que están presentes estos velos de grafeno, algunas fibras disminuyen su grosor debido al aumento de la viscosidad e incluso parecen mezclarse entre sí (Figura 4.1-5).

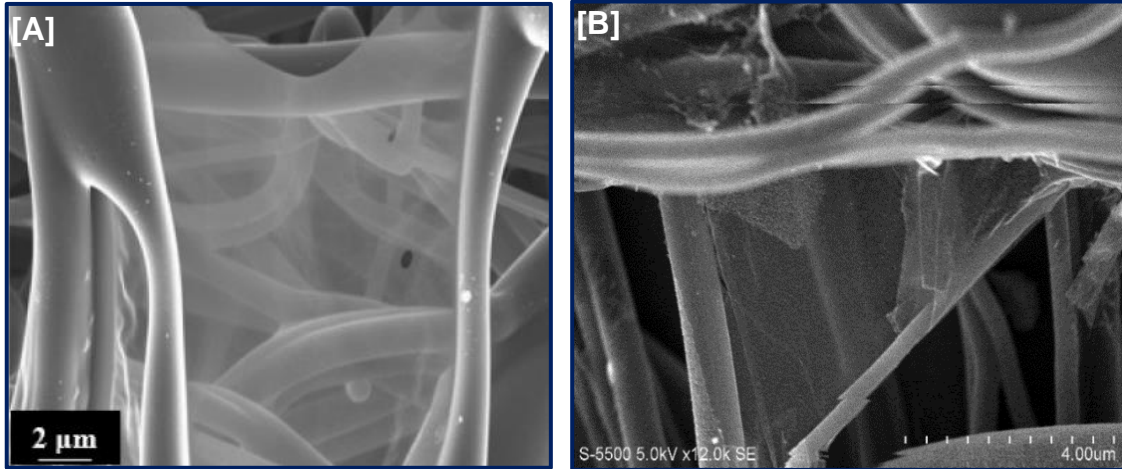


Figura 4.1-3 [A] Velos de grafeno obtenidos por la adición de un 5%p/p de NaCl y el aumento de la humedad ambiente al 70% (Akiya et al., 2017). [B] Velos de grafeno multicapa obtenidos tras la adición de 0.2%p/p de NaCl en el PVA.

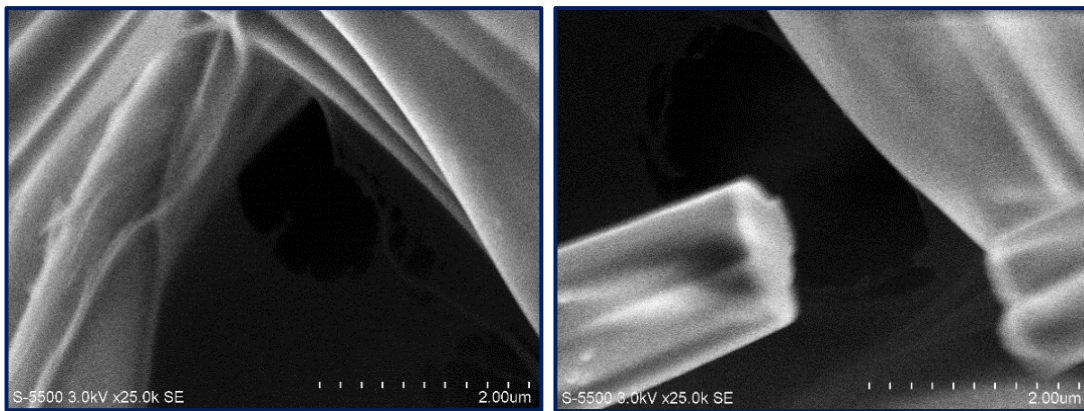


Figura 4.1-4 Velos de grafeno presentes entre las fibras de carbono con una apariencia más delgada tras la adición de 0.4%p/p de NaCl al PVA.

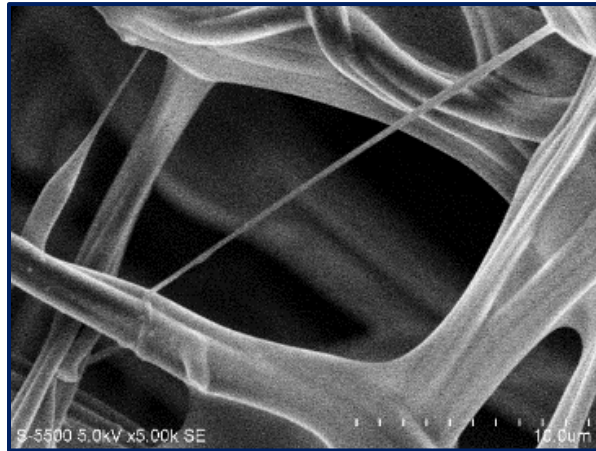


Figura 4.1-5 Fibras de carbón delgadas obtenidas con la adición de 0.4%p/p de NaCl.

Sin embargo, existe un límite de concentración de NaCl, el cual deforma las fibras y tiende a formar cristales del NaCl (Figura 4.1-6).

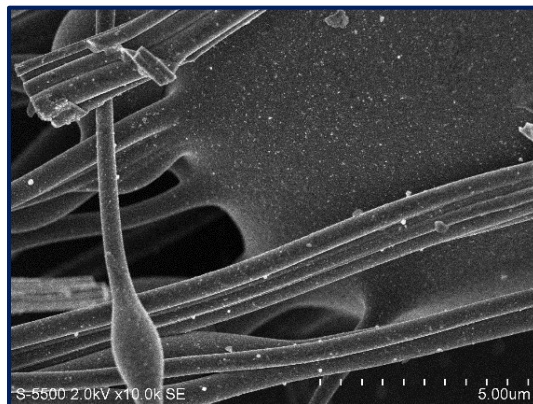


Figura 4.1-6 Aglomeración de las fibras y aparición de cristales tras añadir 0.7%p/p de NaCl.

4.1.3 Fibras de PVA, glicerina y NaCl

Debido a que la formación de películas de grafeno de múltiples capas depende tanto de la concentración de NaCl en la solución precursora, y de la humedad ambiente, éste último parámetro es difícil de controlar, se buscó una alternativa añadiendo glicerol a la solución. La glicerina tiene dos efectos principales sobre la solución acuosa del PVA debido a la interacción de los grupos OH; primero un efecto higroscópico para retener el agua de las fibras por más tiempo, segundo, incrementa la cohesión molecular mediante puentes de hidrógeno, éste último efecto es

aprovechado en la producción de hidrogeles con un alta resistencia mecánica (Mahmood et al., 2010).

En la figura 4.1-7 se muestra una imagen de SEM de las fibras de carbón en las que se añadió únicamente 0.7 g de glicerina que equivalen al 4.6%p/p. Como podemos apreciar, al añadir glicerina se modificaron las propiedades reológicas del precursor de carbón, y consecuentemente la morfología de las fibras. Se aprecian más esferas en las fibras que el caso de las fibras de PVA con sal, además estas esferas son de mayor tamaño, de varias micras. La formación de estas esferas se debe probablemente debido al incremento en la tensión superficial de la solución, y subsecuente formación durante el hilado centrifugo. Además, se aprecia la fusión de las fibras, es decir, las fibras tienen puntos de unión y ramificaciones debido a la retención de agua en las fibras. Cabe mencionar que el hilado del precursor se realizó en condiciones de humedad ambiente, entre 30 y 40% de humedad relativa. Sin embargo, no se aprecia en este caso la formación de alguna nano estructura de carbón en las fibras.

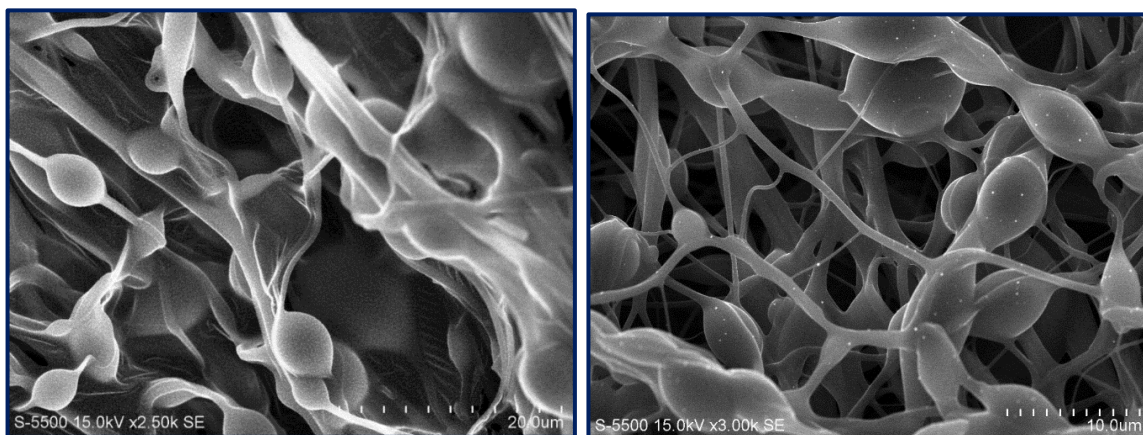


Figura 4.1-7 Velos y perlas obtenidas en la fibra tras la adición de un 4.6%p/p de glicerina.

Al añadir la glicerina y NaCl en la solución precursora, se observa la formación de nuevas nanoestructuras en las fibras, principalmente en las esferas grandes (Figura 4.1-8). De las fibras nace una especie de espinas, y la formación de filamentos finos, casi rectos como se observa en la zona central de la figura 4.1-8 [A]. A mayor

amplificación se puede apreciar una estructura tubular, por lo que se considera que deben ser nanotubos de carbón multipared como se muestra en el análisis RAMAN.

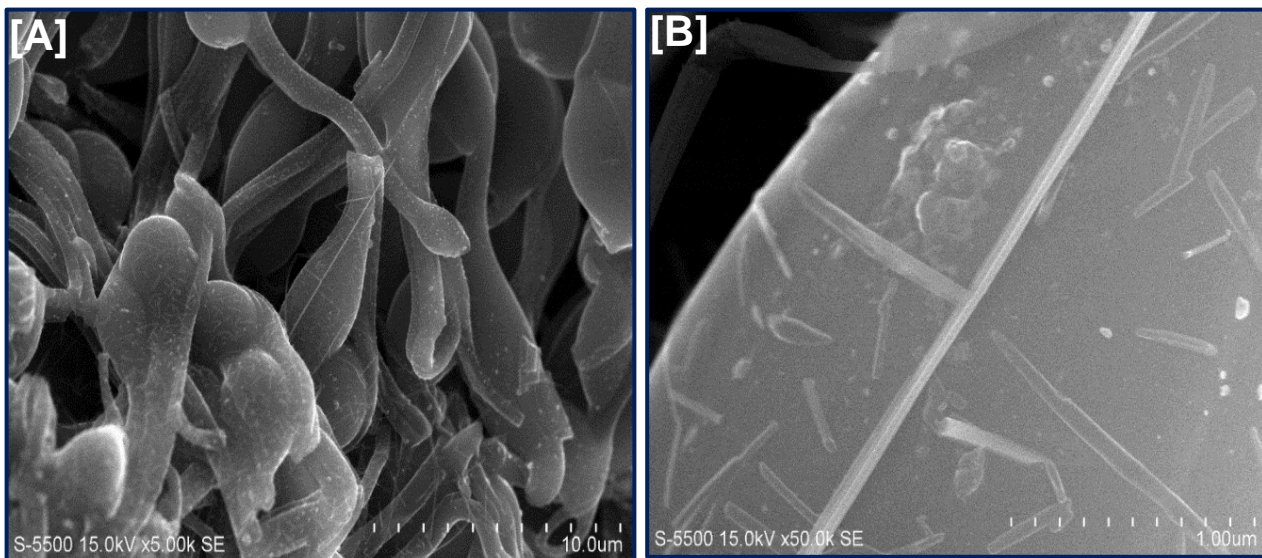


Figura 4.1-8 [A] Serie de nanotubos formados sobre la superficie de las fibras poliméricas en las muestras producidas a partir de PVA, 15 g NaCl y 0.7 g glicerina [B] Ampliación.

Las estructuras tubulares observadas son similares a otras reportadas en la literatura, ver figura 4.1-9, obtenidas mediante métodos de exfoliación y depósito químico (González Velázquez, 2015).

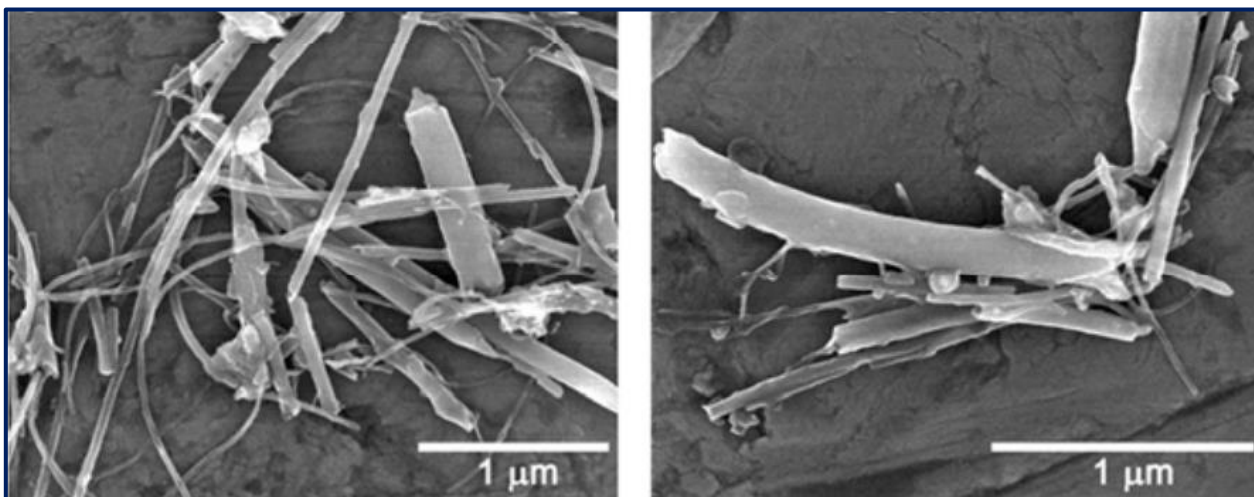


Figura 4.1-9 Nanoestructuras obtenidas mediante el método de Brodie (González Velázquez, 2015)

4.1.4 Fibras de PVA y FeSO₄

Como se observa en las micrografías anteriores, la adición de diferentes aditivos modifica la viscosidad de la solución de PVA, lo cual influye en la morfología de las fibras carbonizadas y la obtención de diferentes nanoestructuras. Sin embargo, no se aprecia un crecimiento uniforme en toda la estructura de fibras.

En la literatura se reporta que existen métodos de síntesis de nanotubos de carbono donde se hace uso de sulfatos de hierro con el objetivo de actuar como núcleos para crear diversas nanoestructuras (Gong et al., 2013). Donde los cúmulos de metales actúan como catalizadores para el crecimiento de los nanotubos. Por este motivo se ha adicionado el FeSO₄ a las soluciones acuosas de PVA en diferentes concentraciones, primero se utilizan 0.5 g de una solución preparada al 4.7%p/p de FeSO₄ y agua destilada.

Las micrografías obtenidas por el SEM muestran que el hierro se dispersa de manera homogénea entre las fibras como pequeños puntos de apenas unos cuantos nanómetros de diámetro (Figura 4.1-10 [A]). Sin embargo, algunas zonas de las fibras se mantienen libres de estas partículas, y la morfología fibrosa continúa sin presentar cambios (Figura 4.1-10 [B]).

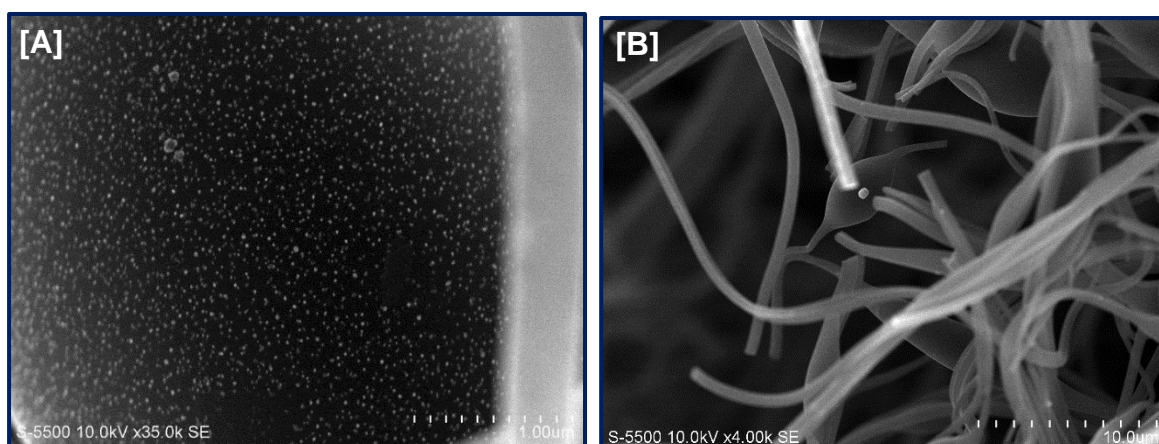


Figura 4.1-10 [A] Partículas de Fe dispersas en la superficie de la fibra de PVA. [B] Fibras carbonizadas obtenidas de PVA y FeSO₄.

Como se mencionó anteriormente, se utilizaron diferentes concentraciones de FeSO_4 . La siguiente muestra consiste en preparar al 4.7%p/p FeSO_4 y agua destilada, posteriormente se adiciona sólo 1 g a una solución compuesta por 1.5 g de PVA, 0.07 g de NaCl, 0.5g glicerina y agua destilada. Se observa que al aumentar la cantidad del sulfato (0.5 a 1 gramos) este tiende a acumularse en partículas de mayor tamaño de manera homogénea, a la vez que se reorganizan formando círculos con diámetros que van de los 500nm a los 3 μm , como se muestra en la figura 4.1-11 [A] y [B].

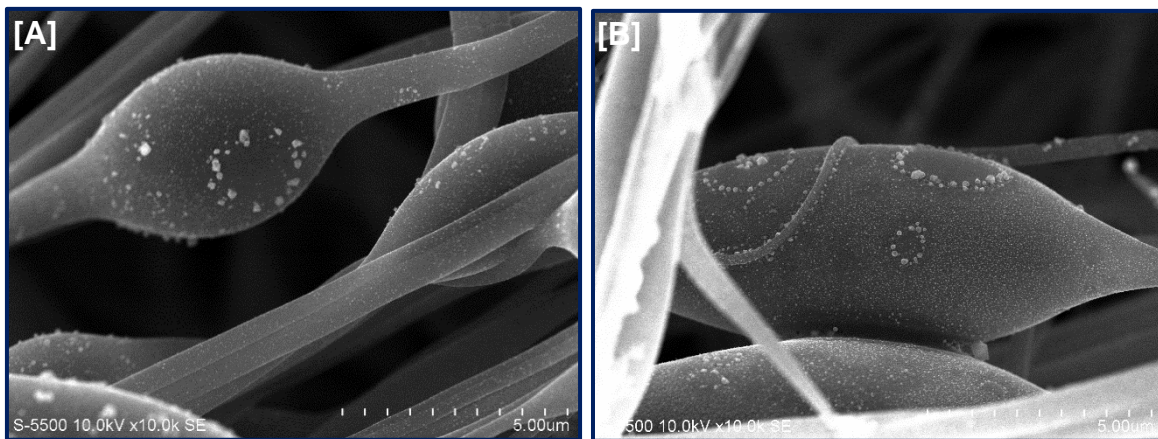


Figura 4.1-11 [A] y [B] Formaciones circulares de las partículas de Fe sobre las fibras de PVA obtenidas de la muestra con 1g de sulfato.

Además de las formaciones circulares, las partículas de Fe parecen tener una interacción entre sí (Figura 4.1-12 [A] y [B]).

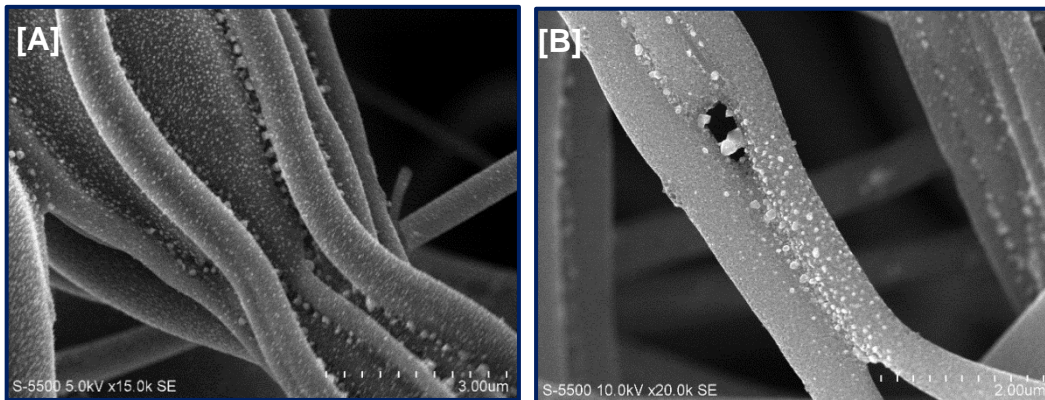


Figura 4.1-12 [A] y [B] Interacción de las partículas de Fe entre las fibras carbonizadas de PVA en la muestra con 1 g de sulfato.

Finalmente, se analizaron otras dos muestras con FeSO_4 , en esta ocasión, primero se hicieron las fibras de PVA y se deshidrataron. Posteriormente se sumergieron por unos minutos en una solución acuosa de FeSO_4 al 5% durante 5 minutos, a fin de decorar las fibras con las partículas magnéticas.

En la figura 4.1-13 se muestra las imágenes de SEM de las fibras de PVA deshidratadas decoradas con FeSO_4 . Como se puede apreciar, se observan fibras pegadas, probablemente por residuos de PVA sin deshidratar que se desprende al sumergirlas en la solución acuosa, también se observan algunos velos gruesos y cúmulos. Un mayor acercamiento permite identificar un gran número de partículas en la superficie de las fibras, aparentemente no cristalinas, una especie de cintas gruesas y una estructura tipo grafeno en los cúmulos de carbón, éstos últimos escasos.

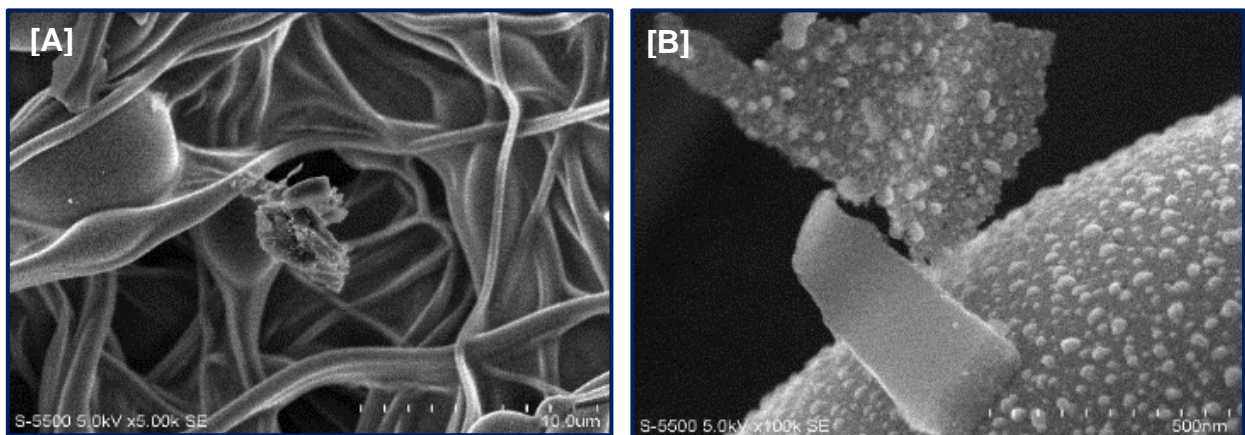


Figura 4.1-13 [A] fibras de PVA deshidratadas decoradas con FeSO_4 . [B] Amplificación de la zona.

En el segundo caso que corresponde a las fibras de PVA + glicerina+sal, decoradas con FeSO_4 . Mostradas en la figura 4.1-14 [A], también se observan las fibras pegadas, un gran número de partículas en la superficie, más interesante la formación de listones de carbón en la ampliación [B].

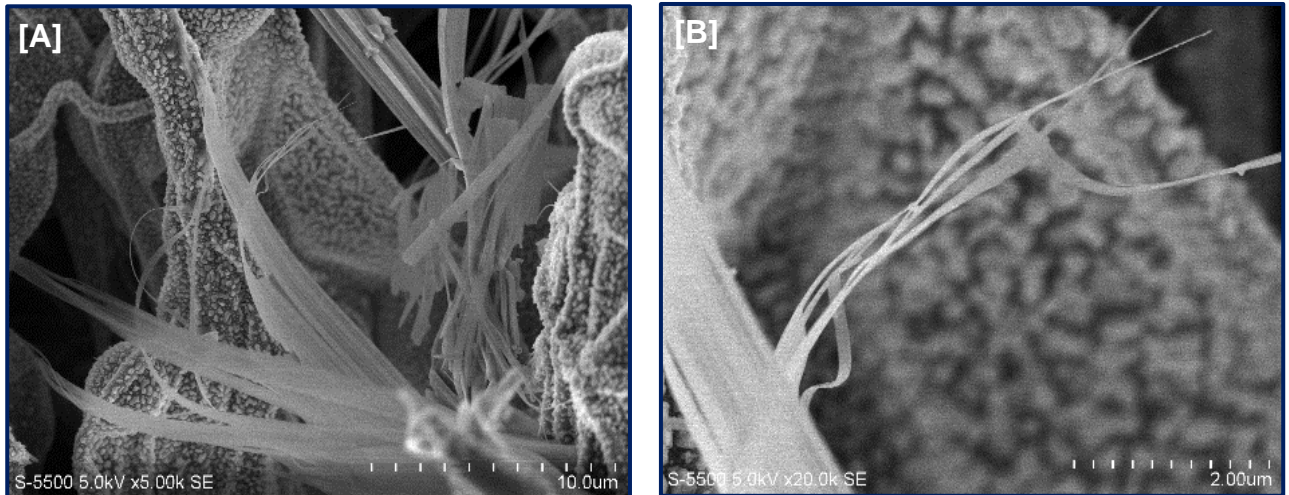


Figura 4.1-14 Fibras de PVA + glicerina + sal, decoradas con FeSO_4 [B] Ampliación.

4.2 Caracterización de las fibras híbridas mediante FT-IR.

4.2.1 FT-IR para las fibras híbridas, PVA y aditivos.

El espectro de infrarrojo de las fibras se midió en el rango del mediano infrarrojo en un espectrómetro FT-IR Thermo Scientific Nicolet modelo iS50, en el modo reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés, Attenuated Total Reflectance). En la Figura 4.2-1. Se muestra el espectro IR de las fibras de PVA puro (línea roja) y de las mismas fibras después de haber sido deshidratadas (línea verde). Como se puede apreciar, el espectro de las fibras de PVA puro, de fórmula $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$, presenta una banda ancha centrada en 3300 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de tensión de los grupos hidroxilos OH y picos delgados en 2920 y 2870 cm^{-1} , correspondientes a los grupos CH y CH_2 , respectivamente (Mansur et al., 2008).

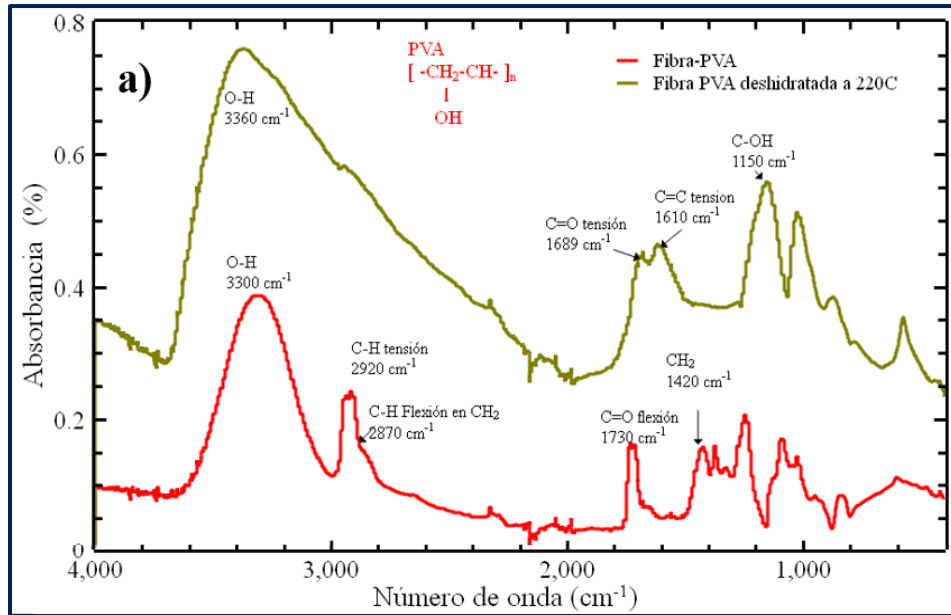


Figura 4.2-1 Espectros FT-IR en color verde para las fibras de PVA y rojo para las fibras de PVA después del proceso de deshidratación.

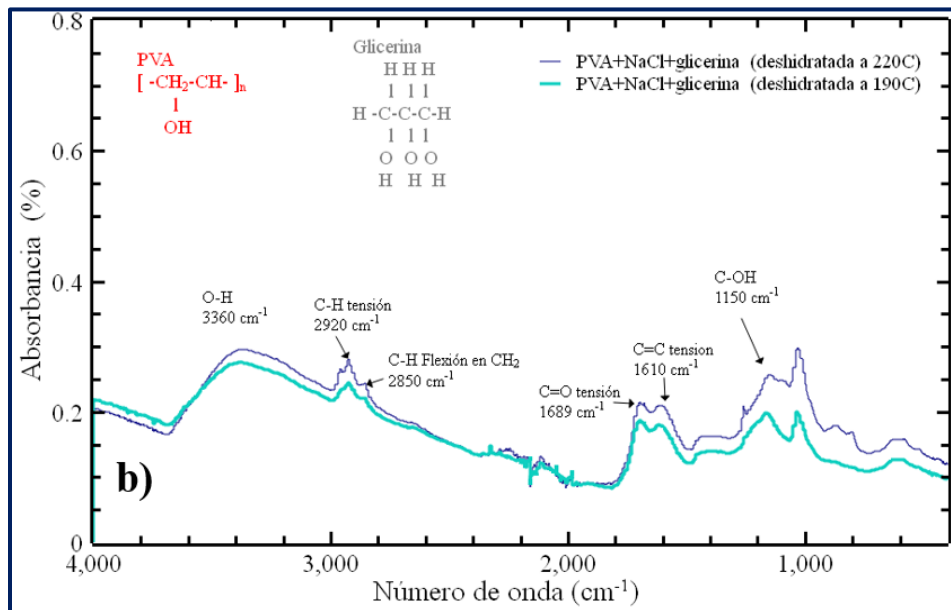


Figura 4.2-2 Espectros FT-IR para las fibras de PVA con NaCl y glicerina.

El pico en 1730 cm^{-1} proviene del grupo carbonilo originado por la polimerización incompleta del vinil de acetato, recordando que el PVA se sintetiza por hidrólisis del acetato de polivinilo (Mansur et al., 2008). En el espectro del PVA deshidratado, el pico del grupo hidroxilo desaparece y surge una banda nueva con dos picos en 1689

y 1610 cm^{-1} , correspondientes a los enlaces C=O y C=C (Guo et al., 1999). Este último nos sugiere la presencia de una estructura conjugada tipo polieno. Sin embargo, la deshidratación del PVA es incompleta debido a que la banda grupo hidroxilo OH aun es intensa, aunque asimétrica y desplazada a 3360 cm^{-1} , probablemente como resultado del cambio en la configuración de la molécula (Guo et al., 1999). La región entre 400 y 1550 cm^{-1} , contiene varios picos, que son difíciles de identificar individualmente. Sin embargo, esta contiene la “huella dactilar” de un compuesto dado, es decir es única, y se emplea para distinguir un compuesto de otro. De tal forma, que los espectros confirman que el PVA deshidratado tiene una estructura molecular diferente al PVA. Nótese que en la fibra de PVA deshidratada se puede identificar un pico en 1150 cm^{-1} que se asocia al enlace C-OH mostrado en la figura 4.2-2.

4.3 Caracterización de las fibras híbridas mediante RAMAN

El espectro Raman de las fibras de carbón se midió con microscopio confocal Witec Alpha 300R con un láser de excitación de 535 nm . En la figura 4.3-1 se muestran los espectros correspondientes de las fibras de carbón producidas a partir del PVA (línea negra), PVA con NaCl (línea azul) y PVA con NaCl más glicerina (línea roja). Las 3 muestras presentan los picos D y G característicos de las estructuras de carbón, aproximadamente en 1350 y 1600 cm^{-1} , aunque de diferente intensidad. Se puede observar que, en la fibra de carbón producida con PVA y NaCl, el pico G es el de mayor intensidad en comparación con el pico D, indicando una estructura más gráfica ($I_D/I_G=0.9920$) en comparación con las otras dos muestras, le sigue la fibra producida a partir de PVA solo ($I_D/I_G=0.9944$) y finalmente las fibras de carbón producidas usando PVA con NaCl y glicerina ($I_D/I_G=0.9982$). Entre menor es el cociente de intensidades I_D/I_G mayor es el ordenamiento o grafitización de la estructura. Sin embargo, la magnitud del cociente de intensidades de los picos D y G es aún alta para considerar dominante la presencia de nanoestructuras de carbón. En concordancia, la región de la banda 2D, una banda ancha alrededor de 2850 cm^{-1}

¹, correspondiente a los sobretonos, es más pronunciada en las fibras de carbón con NaCl, no se logra detectar el pico que caracteriza al grafeno, aproximadamente a 2678 cm^{-1} , debido a que para el grafeno con más de 5 capas es indistinguible este pico, por lo que es posible que las estructuras observadas en el SEM correspondan al grafeno multicapa (Q. Q. Li et al., 2015). Cabe resaltar que la muestra con menor grado de grafitización u ordenamiento, es decir la fibra de carbón producida de PVA con NaCl y glicerina, presenta un pico pequeño en 170 cm^{-1} , que pudiera asociarse a la presencia de modos radiales (RBM) de nanotubos de carbón. Estos resultados concuerdan con la observado en respectivas las imágenes de SEM presentadas en la sección 4.1

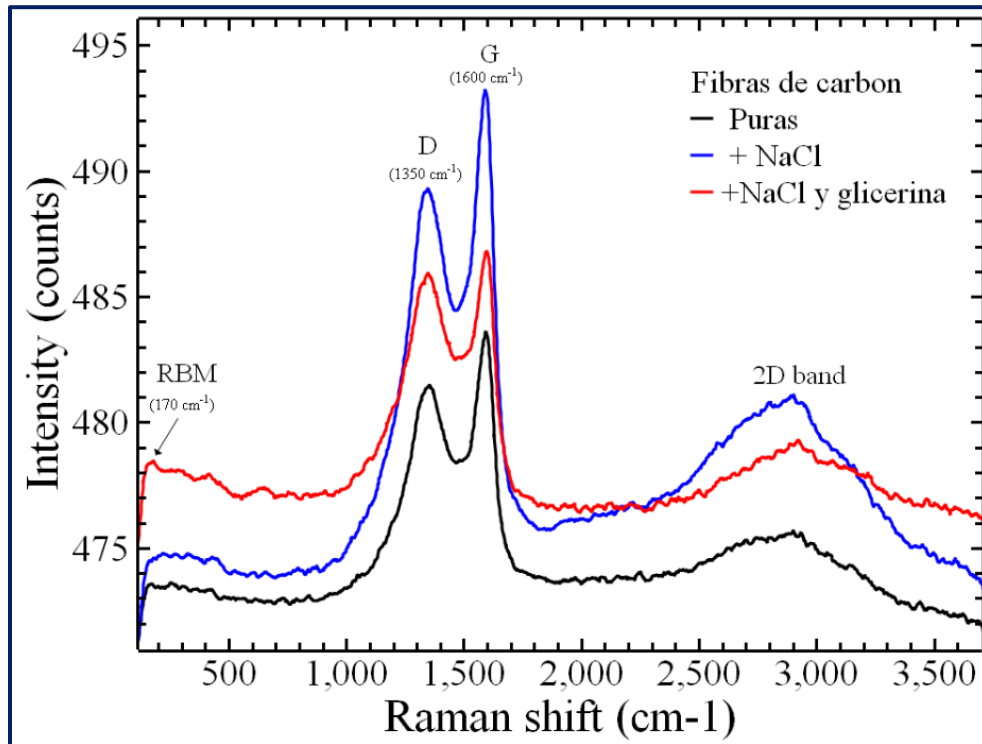


Figura 4.3-1 Espectro Raman de las fibras de carbón puras, NaCl y glicerina.

4.4 Caracterización térmica de las fibras híbridas mediante Termografía-IR

La absorbancia (A) de las fibras híbridas de carbón se calcula a partir de los espectros de transmitancia (T) y reflectancia (R), $A + R + T = 1$, donde 1 es el 100% del incidente luz sobre la muestra. Sin embargo, dado que las fibras híbridas de carbono tienen una fuerte absorción de luz desde el visible hasta el infrarrojo cercano, el espectrómetro no puede detectar la reflectancia y la transmitancia. Incluso en fibras de menor espesor, los resultados obtenidos por el espectrómetro para la transmitancia y reflectancia desde los 250 a 2500 nm fueron inferiores al 0,1 %. Por esta razón, la absorbancia de las muestras para las fibras híbridas de carbono se considera igual al 100% o $A=1$ en la ecuación de conductividad térmica.

$$T(r) = \frac{(P_{abs})}{4k_{\parallel}d} (R^2 - r^2) + T_{sustrato}$$

La caracterización térmica es realizada tres veces para cada una de las 4 muestras ya carbonizadas PVA, PVA + NaCl, PVA + NaCl + Glicerina, PVA+FeSO₄. Con el fin de obtener una medición promedio, las muestras son expuestas a la fuente de calor durante un tiempo de 120 segundos o hasta alcanzar el estado estacionario.

En la figura 4.4-1 se muestran los resultados de conductividad donde se aprecia un incremento en la conductividad térmica para las fibras producidas por PVA+ NaCl y PVA + NaCl + Glicerina con respecto a las compuestas por puro PVA.

La conductividad térmica es calculada tras una medición promedio compuesta por cinco mediciones de la temperatura de distribución para cada muestra en estado estacionario. Como se puede apreciar en los resultados de la tabla 4 existe un incremento en la conductividad térmica al obtener las diferentes nanoestructuras dentro de las fibras, el valor de la conductividad para las fibras de carbón compuestas sólo de PVA es de 22 W/mK. Sin embargo, la conductividad se incrementa en las muestras donde se han obtenido los velos de grafeno en la estructura a partir de la adición de NaCl, el valor de su conductividad se incrementa a los 28 W/mK, justo como se esperaba debido a la presencia de los velos de grafeno que entrecruzan las fibras de carbón.

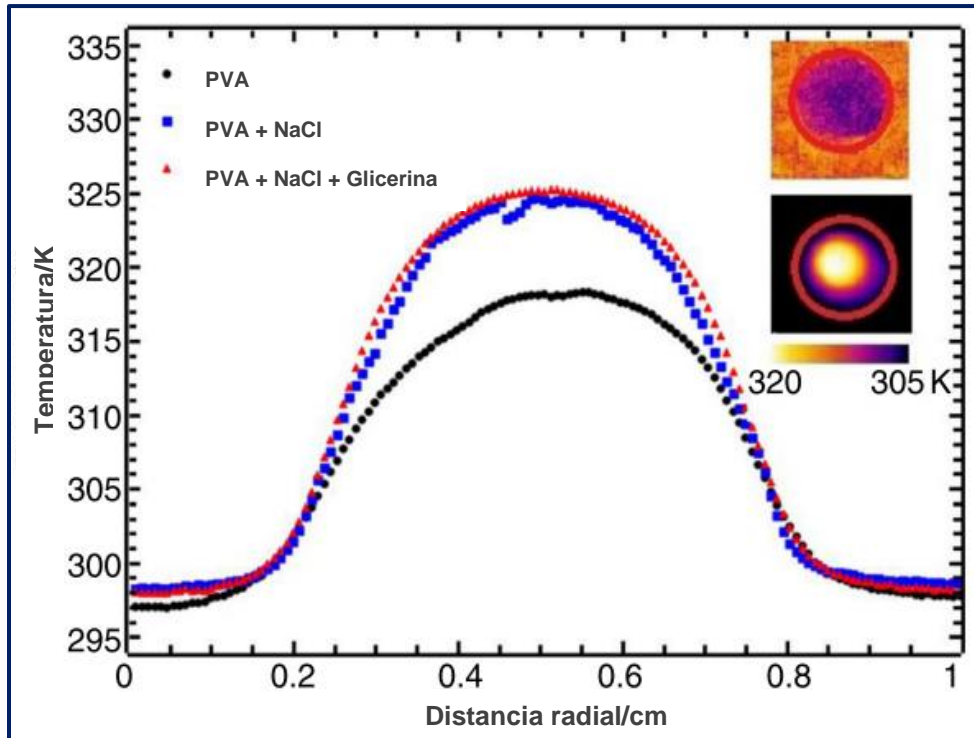


Figura 4.4-1 Resultados de conductividad térmica para las fibras de carbono con nanoestructuras.

Las muestras que presentan nanotubos de carbono también presentan un incremento en su conductividad térmica alcanzando los 24.6 W/mK, el valor de la conductividad es menor al de las muestras con grafeno lo cual se puede deber a la inconsistencia de las estructuras o a sus defectos.

De manera similar, las estructuras obtenidas tras la adición del FeSO_4 muestran una conductividad térmica de 23.7 W/mK la cuál sigue siendo mayor que el de las fibras originales de PVA, su incremento en la conductividad se puede propiciar por el aumento en la interacción entre las fibras mismas y a la naturaleza conductora del Fe.

La medición de las muestras carbonizadas de PVA solo y con la adición de los diferentes aditivos como NaCl, Glicerina, y FeSO_4 muestran que el cambio en la estructura de las fibras propicia al aumento en la conductividad térmica del material, siendo estas dos órdenes de magnitud mayor a la reportada para fibras de carbón producidas con PAN las cuales presentan una conductividad de 0,1 W/mK.

Tabla 4 Resultados de la conductividad térmica para las fibras híbridas de carbón

Muestra	Conductividad Térmica
PVA	22 W/mK
PVA + NaCl	28 W/mK
PVA + NaCl + Glicerina	24.6 W/mK
PVA + FeSO ₄	23.7 W/mK

CAPÍTULO 5 Conclusiones

Las fibras de carbón se produjeron por hilado centrífugo de una solución acuosa de PVA con diferentes aditivos como NaCl, FeSO₄ y glicerina, seguida de la deshidratación con ácido sulfúrico para remover los grupos OH del PVA y finalmente la carbonización térmica a alta temperatura. Cada una de estas etapas del proceso influyeron en la estructura de las fibras de carbón. La incorporación de aditivos obligó a ajustar el contenido de agua en el precursor y la velocidad de rotación del hilador para producir las fibras. En especial, la glicerina redujo la dependencia con las condiciones de humedad ambiente presente durante el hilado. Así mismo, se estableció el tiempo y temperatura del proceso de deshidratación con H₂SO₄ necesarios para conservar la integridad de las fibras y transformación de la estructura molecular del PVA en un tipo de polieno, un polímero conjugado. El análisis mediante TGA de las fibras poliméricas permitió optimizar el proceso de pirólisis para obtener fibras de carbón flexibles.

En general, el control de los procesos involucrado en la producción permitió obtener fibras híbridas de carbón con nanoestructuras del mismo, sin necesidad de hilar las fibras del precursor en un ambiente con alto contenido de humedad. El diámetro de las fibras de carbón va de los 0.3 a los 2 μm. Se encuentran nanoestructuras de carbón emanando de las fibras de carbón, mismas que fueron identificadas por espectroscopía Raman como grafeno multicapa y nanotubos de carbono multipared. Sin embargo, la presencia de estas nanoestructuras en las fibras es escasa y apenas perceptible.

La conductividad térmica de las fibras de carbón producidas con los diferentes aditivos en el precursor se caracterizó mediante termografía-IR. Las fibras de carbón producidas con PVA solo tienen una conductividad de 22 W/m-K. Al adicionar NaCl y obtener grafeno multicapa dentro de la estructura híbrida se incrementó la conductividad térmica a 28 W/mK. Las muestras híbridas con nanotubos de carbono multipared presentaron una conductividad térmica de 24.6 W/m-K y las estructuras obtenidas tras la adición de FeSO₄ tiene una conductividad de 23.7 W/mK. Si tomamos como referencia la conductividad térmica de fibras de carbón comercial, que presenta conductividades que van de los 0.1 a 1 W/m-K, las fibras de carbón producidas a partir de PVA son superiores a las comerciales.

Aun cuando la presencia de las nanoestructuras de carbón no es dominante en las fibras, en todos los casos donde se detectaron contribuyeron a un ligero aumento en la conductividad térmica, destacando las fibras híbridas con grafeno multicapa. Podemos concluir que la presencia de las nanoestructuras de carbón contribuye al incremento de la conductividad térmica del material, por lo que se espera que a

medida que se aumente la presencia de estas nanoestructuras en las fibras híbridas el aumento en la conductividad térmica será más significativo.

CAPÍTULO 6 Bibliografía

- Akia, M., Cremar, L., Chipara, M., Munoz, E., Cortez, H., De Santiago, H., Rodriguez-Macias, F. J., Vega-Cantú, Y. I., Arandiyan, H., Sun, H., Lodge, T. P., Mao, Y., & Lozano, K. (2017). In Situ Production of Graphene-Fiber Hybrid Structures. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(30), 25474–25480. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07509>
- Aqel, A., El-Nour, K. M. M. A., Ammar, R. A. A., & Al-Warthan, A. (2012). Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(1), 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.022>
- Autino, J. C., Romanelli, G. P., & Ruiz, D. M. (2020). Introducción a la Química Orgánica. In *Introducción a la Química Orgánica*. <https://doi.org/10.35537/10915/31664>
- Bacon, R., & Moses, C. T. (1986). *CARBON FIBERS, FROM LIGHT BULBS TO OUTER SPACE ROGER BACON AND CHARLES T. MOSES Union Carbide Corporation, Parma Technical Center P. O. Box 6116, Cleveland, OH*. 341–342.
- Bhatt, P., & Goe, A. (2017). Carbon Fibres: Production, Properties and Potential Use. *Material Science Research India*, 14(1), 52–57. <https://doi.org/10.13005/msri/140109>
- Bhattacharya, A., & Ray, P. (2004). Studies on surface tension of poly (vinyl alcohol): Effect of concentration, temperature, and addition of chaotropic agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(1), 122–130. <https://doi.org/10.1002/app.20436>
- Cambridge University Engineering Department. (2022). MaterialsData Book. In *Materials and the Environment*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821521-0.09001-0>
- Chen, S., Ma, W., Xiang, H., Cheng, Y., Yang, S., Weng, W., & Zhu, M. (2016). Conductive, tough, hydrophilic poly(vinyl alcohol)/graphene hybrid fibers for wearable supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 319, 271–280. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.030>
- De Jong, K. P., & Geus, J. W. (2000). Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 42(4), 481–510. <https://doi.org/10.1081/CR-100101954>
- Dieringer, J. A., McFarland, A. D., Shah, N. C., Stuart, D. A., Whitney, A. V., Yonzon, C. R., Young, M. A., Zhang, X., & Van Duyne, R. P. (2006). Surface enhanced Raman spectroscopy: New materials, concepts, characterization tools, and applications. *Faraday Discussions*, 132, 9–26. <https://doi.org/10.1039/b513431p>

- Díez-Pascual, A. M., Naffakh, M., Marco, C., Gómez-Fatou, M. A., & Ellis, G. J. (2014). Multiscale fiber-reinforced thermoplastic composites incorporating carbon nanotubes: A review. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 18(2), 62–80. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2013.06.003>
- Duque Sánchez, L. M., Rodríguez, L., & López, M. (2014). Electrospinning: The Nanofibers Age. *Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen Iber. Polímeros*, 14(141), 10–27.
- Fan, T., Zhao, C., Xiao, Z., Guo, F., Cai, K., Lin, H., Liu, Y., Meng, H., Min, Y., & Epstein, A. J. (2016). Fabricating of high-performance functional graphene fibers for micro-capacitive energy storage. *Scientific Reports*, 6, 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep29534>
- Fatema, U. K., Uddin, A. J., Uemura, K., & Gotoh, Y. (2011). Fabrication of carbon fibers from electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers. *Textile Research Journal*, 81(7), 659–672. <https://doi.org/10.1177/0040517510385175>
- Ferrari, A. C., & J. Robertson. (1999). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Schweizerische Zeitschrift Für Hydrologie*, 61, 60–73. <https://doi.org/10.1007/BF02543692>
- Ferrari, Andrea C., & Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4), 235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
- Ferrari, Andrea C., Bonaccorso, F., Fal'ko, V., Novoselov, K. S., Roche, S., Bøggild, P., Borini, S., Koppens, F. H. L., Palermo, V., Pugno, N., Garrido, J. A., Sordan, R., Bianco, A., Ballerini, L., Prato, M., Lidorikis, E., Kivioja, J., Marinelli, C., Ryhänen, T., ... Kinaret, J. (2015). Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 7(11), 4598–4810. <https://doi.org/10.1039/c4nr01600a>
- Gómez, J., Estrada, A., Balbuena Ortega, A., Arredondo, O., Nava, R., Barbosa, R., Capitanachi, D., & Lozano, K. (2021). Thermal conductivity of hybrid multilayer graphene-fiber carbon membranes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10587-8>
- Gong, Q. J., Li, H. J., Yao, C. Z., Zhang, S. Y., Li, K. Z., & Wang, C. (2013). Catalytic growth of multi-wall carbon nanotubes on carbon cloth using powdery ferrous sulfate heptahydrate as catalyst precursor. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*, 28(6), 421–427. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(13\)60091-8](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(13)60091-8)
- González Velázquez, J. V. (2015). *Nanomateriales de Carbono, Síntesis, Funcionalización y Aplicaciones*. 352.
- Greppmair, A., Stoib, B., Saxena, N., Gerstberger, C., Müller-Buschbaum, P., Stutzmann, M., & Brandt, M. S. (2017). Measurement of the in-plane thermal conductivity by steady-state infrared thermography. *Review of Scientific*

Instruments, 88(4). <https://doi.org/10.1063/1.4979564>

- Guo, L., Shi, G., & Liang, Y. (1999). Polyene films prepared by poly(ethylene glycol)s-catalyzed dehydrochlorination of poly(vinyl chloride): chemical and electrochemical properties. *Synthetic Metals*, 104(2), 129–135. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00039-9](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00039-9)
- Hamada, N. (1993). Electronic band structure of carbon nanotubes: toward the three-dimensional system. *Materials Science and Engineering B*, 19(1–2), 181–184. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(93\)90185-P](https://doi.org/10.1016/0921-5107(93)90185-P)
- Hamada, N., Sawada, S. I., & Oshiyama, A. (1992). New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68(10), 1579–1581. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.1579>
- Hans Georg, E., & Rolf, M. (2016). *Ullmann's polymers and plastics : products and processes*.
- Hernandez, O., Campillo, B. Y., & Romo, A. (2015). Propiedades termo-mecánicas de nanocompuestos poliacrílicos-montmorillonita. *Artículo Revista de Sistemas Experimentales Marzo*, 2(2), 77–81. www.ecorfan.org/bolivia
- Holland, B. J., & Hay, J. N. (2001). The thermal degradation of poly(vinyl alcohol). *Polymer*, 42(16), 6775–6783. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00166-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00166-5)
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56–58.
- Ipohorski, M., & Bozzano, P. (2013). Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e Investigación*, 63(3), 43–53. <http://aargentnapciencias.org/wp-content/uploads/2018/01/RevistasCel/tomo63-3/5-MICROSCOPIA-ELECTRONICA-DE-BARRIDO-EN-LA-CARACTERIZACION-DE-MATERIALES-cei63-3-2013-5.pdf>
- Isaiev, M., Tutashkonko, S., Jean, V., Termentzidis, K., Nychyporuk, T., Andrusenko, D., Marty, O., Burbelo, R. M., Lacroix, D., & Lysenko, V. (2014). Thermal conductivity of meso-porous germanium. *Applied Physics Letters*, 105(3). <https://doi.org/10.1063/1.4891196>
- Jenkins, G. M., & Grigson, C. J. (1979). The fabrication of artifacts out of glassy carbon and carbon-fiber-reinforced carbon for biomedical applications. *Journal of Biomedical Materials Research*, 13(3), 371–394. <https://doi.org/10.1002/jbm.820130304>
- John D, Buckley; Dan D, E. (1993). *Carbon-carbon materials and composites*. [https://doi.org/10.1016/s1546-5098\(08\)60209-5](https://doi.org/10.1016/s1546-5098(08)60209-5)
- José, C., Hernández, M., & Guinea, F. (2010). Electrónica del grafeno. *Investigacion y Ciencia*, 42–49. [https://digital.csic.es/bitstream/10261/32750/1/IyC-2010-Sept-Paco Guinea-1.pdf](https://digital.csic.es/bitstream/10261/32750/1/IyC-2010-Sept-Paco%20Guinea-1.pdf)

- Joy, D. C. (2003). Introduction to the scanning electron microscope. *Microscopy and Microanalysis*, 9(SUPPL. 2), 1556–1557. <https://doi.org/10.1017/s1431927603447788>
- Kataria, S., Wagner, S., Ruhkopf, J., Gahoi, A., Pandey, H., Bornemann, R., Vaziri, S., Smith, A. D., Ostling, M., & Lemme, M. C. (2014). Chemical vapor deposited graphene: From synthesis to applications. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 211(11), 2439–2449. <https://doi.org/10.1002/pssa.201400049>
- Kong, L. B., Que, W., Zhou, K., Li, S., & Zhang, T. (2017). Carbon nanomaterials derived from graphene and graphene oxide nanosheets. In *Advanced Structured Materials* (Vol. 83). https://doi.org/10.1007/978-981-10-3842-6_8
- Li, G., Liang, D., Qiu, R. L. J., & Gao, X. P. A. (2013). Thermal conductivity measurement of individual Bi₂Se₃ nano-ribbon by self-heating three- ω method. *Applied Physics Letters*, 102(4), 1–5. <https://doi.org/10.1063/1.4789530>
- Li, Q. Q., Zhang, X., Han, W. P., Lu, Y., Shi, W., Wu, J. B., & Tan, P. H. (2015). Raman spectroscopy at the edges of multilayer graphene. *Carbon*, 85, 221–224. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.096>
- Liu, Y., Zwingmann, B., & Schlaich, M. (2015). Carbon fiber reinforced polymer for cable structures-a review. *Polymers*, 7(10), 2078–2099. <https://doi.org/10.3390/polym7101501>
- Lozano, K., Sarkar, K., & Data, R. U. S. A. (2009). (12) Patent Application Publication (10) Pub. No.: US 2009/0269429 A1 (Vol. 1, Issue 19).
- Mahmood, M., Asiful, H., & Yousef, H. (2010). Thermal and Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol) Plasticized with Glycerol. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(5), 2658–2667. <https://doi.org/10.1002/app>
- Mansur, H. S., Sadahira, C. M., Souza, A. N., & Mansur, A. A. P. (2008). FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Materials Science and Engineering C*, 28(4), 539–548. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2007.10.088>
- McCann, E., Abergel, D. S. L., & Fal'ko, V. I. (2007). The low energy electronic band structure of bilayer graphene. *European Physical Journal: Special Topics*, 148(1), 91–103. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2007-00229-1>
- Mcmurry, J. (2008). Polímeros Sintéticos y Biodegradables: Propiedades Físicas. In *Química Orgánica : Vol. 7a edición*.
- Mendoza, G., & Rodríguez, J. L. (2017). La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *Perfiles Latinoamericanos*, 29, 161–186.
- Michele, A., Paschkowski, P., Hänel, C., Tovar, G. E. M., Schiestel, T., & Southan,

- A. (2022). Acid catalyzed cross-linking of polyvinyl alcohol for humidifier membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(6), 1–16. <https://doi.org/10.1002/app.51606>
- Mildred Dresselhaus, Gene Dresselhaus, Peter Eklund, & Riichiro Saito. (1998, June 17). *Carbon nanotubes – Physics World*. Carbon Nanotubes. <https://physicsworld.com/a/carbon-nanotubes/>
- Morgan, P. (2005). Carbon Fibers and Their Composites. In *Carbon Fibers and Their Composites*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420028744>
- Nandiyanto, A. B. D., Oktiani, R., & Ragadhita, R. (2019). How to read and interpret ftir spectroscopy of organic material. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 4(1), 97–118. <https://doi.org/10.17509/ijost.v4i1.15806>
- Nasrollahzadeh, M., Issaabadi, Z., Sajjadi, M., Sajadi, S. M., & Atarod, M. (2019). Types of Nanostructures. In *Interface Science and Technology* (1st ed., Vol. 28). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00002-X>
- Nava, R., Cremer, L., Agubra, V., Sánchez, J., Alcoutlabi, M., & Lozano, K. (2016). Centrifugal Spinning: An Alternative for Large Scale Production of Silicon-Carbon Composite Nanofibers for Lithium Ion Battery Anodes. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(43), 29365–29372. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06051>
- Noroozi, S., Arne, W., Larson, R. G., & Taghavi, S. M. (2020). A comprehensive mathematical model for nanofibre formation in centrifugal spinning methods. *Journal of Fluid Mechanics*, 892. <https://doi.org/10.1017/jfm.2020.196>
- Novoselov, K. (2009). Beyond the wonder material. *Physics World*, 22(8), 27–30. <https://doi.org/10.1088/2058-7058/22/08/33>
- Peng, S., Liu, S., Sun, Y., Xiang, N., Jiang, X., & Hou, L. (2018). Facile preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)-NaCl-glycerol supramolecular hydrogel electrolyte. *European Polymer Journal*, 106(July), 206–213. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.07.024>
- Rahmanian, S., Suraya, A. R., Zahari, R., & Zainudin, E. S. (2013). Synthesis of vertically aligned carbon nanotubes on carbon fiber. *Applied Surface Science*, 271, 424–428. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2013.01.207>
- Rao, C. N. R., Biswas, K., Subrahmanyam, K. S., & Govindaraj, A. (2009). Graphene, the new nanocarbon. *Journal of Materials Chemistry*, 19(17), 2457–2469. <https://doi.org/10.1039/b815239j>
- Rodríguez, A. (2016). *Trabajo fin de grado Grafeno: síntesis , propiedades y aplicaciones Autor : Alba Rodríguez Villalón*. 2–16.
- Rogalski, J. J., Bastiaansen, C. W. M., & Peijs, T. (2017). Rotary jet spinning review—a potential high yield future for polymer nanofibers. *Nanocomposites*, 3(4), 97–

121. <https://doi.org/10.1080/20550324.2017.1393919>

Sahoo, S., Gaur, A. P. S., Ahmadi, M., Guinel, M. J. F., & Katiyar, R. S. (2013). Temperature-dependent Raman studies and thermal conductivity of few-layer MoS₂. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(17), 9042–9047. <https://doi.org/10.1021/jp402509w>

Smith, E., & Dent, G. (2019). Modern raman spectroscopy: A practical approach. In *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach* (Vol. 5). <https://doi.org/10.1002/0470011831>

Stuart, B. H. (2005). Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. In *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (Vol. 8). <https://doi.org/10.1002/0470011149>

Taylor, L. W., & Oliver S. Dewey. (2021). *Improved properties , increased production , and the path to broad adoption of carbon nanotube fibers*. 171, 689–694. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.058>

Thapliyal, V., Alabdulkarim, M. E., Whelan, D. R., Mainali, B., & Maxwell, J. L. (2022). A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes. *Diamond and Related Materials*, 127(June), 109180. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109180>

Tilman, D., & Downing, J. (1995). Effect of high salt concentrations on water structure. *Nature*, 378(7), 603–605.

Wu, J. Bin, Lin, M. L., Cong, X., Liu, H. N., & Tan, P. H. (2018). Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews*, 47(5), 1822–1873. <https://doi.org/10.1039/c6cs00915h>

Yahya, G. O., Ali, S. A., Al-Naafa, M. A., & Hamad, E. Z. (1995). Preparation and viscosity behavior of hydrophobically modified poly(vinyl alcohol) (PVA). *Journal of Applied Polymer Science*, 57(3), 343–352. <https://doi.org/10.1002/app.1995.070570311>

Zhan, D., Yan, J., Lai, L., Ni, Z., Liu, L., & Shen, Z. (2012). Engineering the electronic structure of graphene. *Advanced Materials*, 24(30), 4055–4069. <https://doi.org/10.1002/adma.201200011>

Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y., & Sheng, J. (2005). Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. *European Polymer Journal*, 41(3), 423–432. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.027>

Zhang, S. J., Yu, H. Q., & Feng, H. M. (2006). PVA-based activated carbon fibers with lotus root-like axially porous structure. *Carbon*, 44(10), 2059–2068. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.12.047>

Zhang, X., & Lu, Y. (2014). Centrifugal spinning: An alternative approach to fabricate nanofibers at high speed and low cost. *Polymer Reviews*, 54(4), 677–701.

<https://doi.org/10.1080/15583724.2014.935858>

Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2007). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, 1–40. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1

Apéndice A

Microscopía electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido, conocida por sus siglas en inglés como SEM permite producir una serie de imágenes similares a las de una fotografía al focalizar, visualizar y procesar las señales que se generan tras el choque de un haz de electrones con la muestra, alcanzando detalles de hasta unos cuantos nanómetros (Zhou et al., 2007).

La tecnología del SEM está comprendida por tres secciones: la columna de electrones, la cámara de muestra y los controles computarizados (Ilustración 1). Además, el sistema requiere de un sistema de vacío para producir y controlar el haz de electrones:

- La columna de electrones se compone desde la parte superior por un filamento que produce los electrones que actúan como la “iluminación” de un microscopio óptico. La columna cuenta con un sistema de manipulación que consiste en una serie de lentes electromagnéticas que disparan, enfocan y posicionan el haz de electrones en la superficie de la muestra.
- Dentro de la cámara de la muestra, el haz de electrones interactúa con la muestra produciendo una serie de señales que son detectadas por una serie de sensores de diferentes tipos de energías y emisiones de partículas.
- Las señales detectadas por los sensores son procesadas en el sistema electrónico que brindan información sobre la muestra, creando visualmente una imagen de la morfología (Joy, 2003).

El haz de electrones es conocido como “haz de electrones primarios” los cuales se dirigen e interactúan con la muestra. Una vez que el haz ha golpeado un electrón o núcleo se produce una serie de señales descritas como dispersión (Zhou et al., 2007).

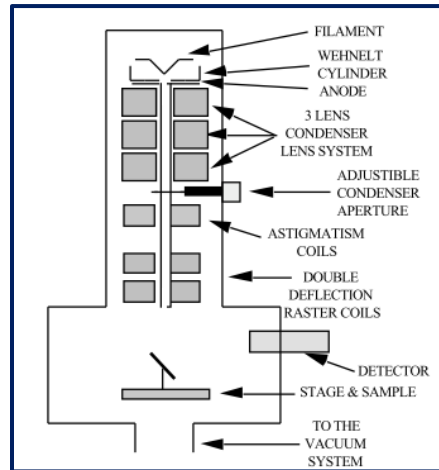


Ilustración 1 Diagrama de un MEB compuesto por la columna, la cámara de la muestra y los sensores electrónicos (Joy, 2003).

La formación de las imágenes del SEM depende de la correcta detección de las señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra, estas interacciones son conocidas como efectos de dispersión y son catalogadas en dos categorías: interacciones elásticas e inelásticas. Estos efectos de dispersión son los más importantes durante el análisis de SEM ya que son los eventos que pueden ser detectados por los sensores. El resultado del haz primario que golpea la muestra es la formación de un efecto conocido como “teardrop” o volumen de interacción y deben su nombre a la forma que toma la zona donde se producen todos los fenómenos de dispersión (Ilustración 2) (Joy, 2003).

El volumen de profundidad que alcanza el haz depende de la densidad atómica de la muestra, su topografía y la aceleración potencial del haz. Por ejemplo, un haz de electrones producido por un voltaje elevado puede penetrar profundo en una muestra compuesta por un material con una baja densidad lo cual resultaría en una gran volumen de interacción (Zhou et al., 2007).

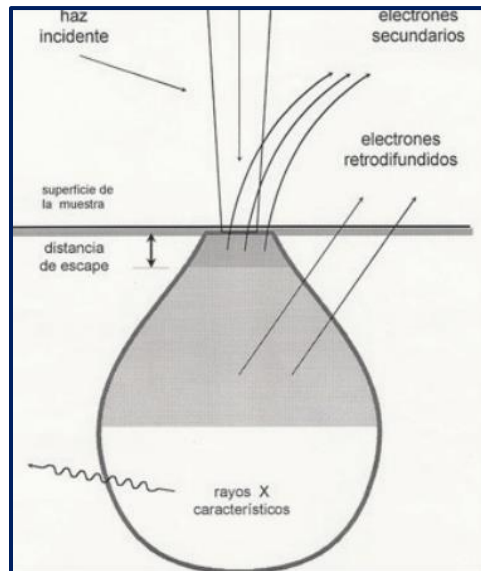


Ilustración 2 Esquema de la profundidad de interacción y las señales producidas por el haz de electrones (Ipohorski & Bozzano, 2013).

El haz incidente en la muestra produce una serie de electrones que son detectados para formar una señal, como se muestra en la Ilustración 2. Estos electrones se clasifican de acuerdo con su energía como:

➤ **Electrones secundarios.**

Estos son los electrones dispersados inelásticamente y se caracterizan por tener una energía que va de 20 – 50 eV. La energía al ser más baja provoca que los electrones sólo lleguen a la superficie y permiten obtener las imágenes de alta resolución.

➤ **Electrones retrodispersados.**

Estos electrones han sido dispersados elásticamente por los átomos de la muestra puesto que se generan en zonas más profundas del volumen de interacción, tienen una energía que va de 10-30 keV y su resolución es menor. Sin embargo, permiten conocer la composición de los elementos en la muestra (Ipohorski & Bozzano, 2013). El último proceso para la obtención de las imágenes consiste en la interpretación de las señales producidas por el choque del haz de electrones con la muestra. Los

electrones secundarios permiten crear un contraste en la imagen acorde a la topografía de la muestra, puesto que se utiliza un campo eléctrico más intenso y esto favorece a la detección de los electrones secundarios en los bordes más agudos, salientes o escalones que de una grieta, cavidad o depresión. Esto crea en la imagen una serie de tonos más brillantes que otros, creando así un efecto de luz y sombras similar al que se aprecian en una imagen óptica.

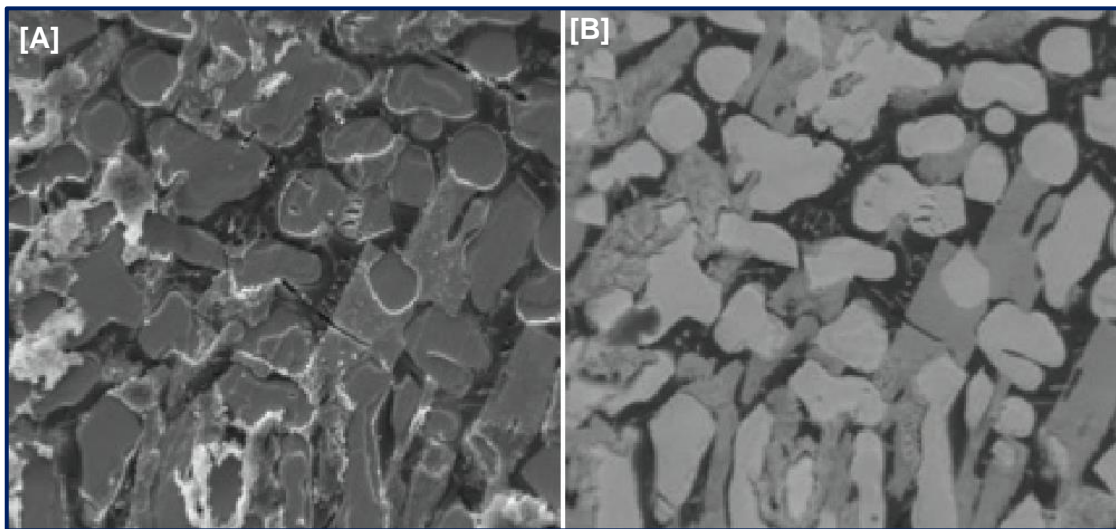


Ilustración 3 Se muestra una aleación de Uranio, Molibdeno, y Aluminio. [A] Corresponde a una micrografía de electrones secundarios la cual permite apreciar con detalle la topografía. En la imagen [B] Se hace uso de los electrones retrodifundidos los cuales permiten obtener información acerca de la composición y pesos atómicos distribuidos en el material (Ipohorski & Bozzano, 2013).

A demás de la capacidad de analizar las superficies de las muestras, el SEM permite identificar los elementos químicos de los cuáles se compone la muestra. Mediante el Microanálisis Dispersivo de Energías de Rayos X, conocida como “X-Ray Energy Dispersive” en inglés.

La identificación de los elementos en la muestra se basa en analizar la energía E y la longitud de onda (λ) de los fotones (X) emitidos. Ambas magnitudes son características de la radiación emitida por los elementos, relacionados por la expresión:

$$E(keV) = \frac{12.398}{\lambda(\text{\AA})}$$

La identificación de la muestra se basa en dos técnicas, la primera conocida como la Microsonda Electrónica de Castaing con la cual se establece la longitud de onda de los fotones X al hacer incidir la radiación sobre una familia de planos cristalográficos con un ángulo y espacio conocidos (d_{hkl}), de tal manera que utilizando la ley de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$$

El valor de la longitud de onda λ pertenece a un fuerte has difractado, la intensidad de esta onda se puede determinar con un detector adecuado. Estos pulsos característicos de rayos x son luego traducidos en una serie de pulsos energéticos con valores proporcionales a los detectados, son procesados por un analizador multicanal y visualizados en un espectro que mide la cantidad de pulsos en función de su energía característica. De esta manera, se pueden identificar rápidamente los elementos presentes en una muestra si su concentración es mayor al 1%.

Apéndice B

Caracterización por FT-IR

El principio básico de la espectrometría molecular es que las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de ondas específicas, conocidas como sus frecuencias de resonancia (vibración). La espectroscopía de infrarrojo detecta la radiación IR que es absorbida por las moléculas o grupos funcionales de éstas. La vibración molecular se puede explicar con el modelo de oscilador armónico, donde una masa m está suspendida en el extremo de un resorte, mientras que el otro extremo está fijo, de tal forma que el desplazamiento de la masa obedece a una función harmónica y los modos de vibración están cuantizados, es decir ocurren a valores discretos de energía, como en paquetes.

El oscilador armónico es un buen modelo para explicar las vibraciones fundamentales que ocurren a lo largo del enlace entre dos átomos, llamadas vibraciones de tensión. Una molécula absorbe energía de luz infrarroja cuando ésta es igual a la necesaria para que vibre en cierto modo. Un grupo funcional de la molécula puede absorber energía IR para pasar del estado más bajo ($v = 0$) al primer estado excitado ($v = 1$), y la frecuencia de radiación que hará que esto ocurra es idéntica a la frecuencia de vibración del enlace, que se conoce como la absorción fundamental.

Las moléculas también pueden absorber la radiación para pasar a un estado excitado más alto ($v = 2$ o 3), de modo que la frecuencia de la radiación absorbida es dos o tres veces mayor que la de la frecuencia fundamental. Estas absorciones se conocen como sobretonos, y las intensidades de estas absorciones son mucho más bajas que las fundamentales ya que estas transiciones son menos probables. El modelo de oscilador anarmónico (Ilustración 4) explica la repulsión y atracción de la nube de electrones y acomoda la disociación de enlaces a niveles de energía más altos.

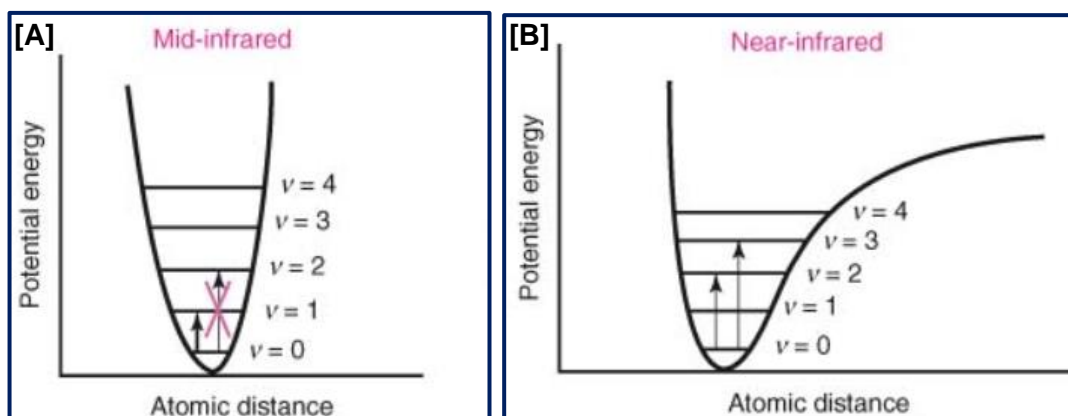


Ilustración 4 Modelos de energías para un [A] oscilador armónico y [B] oscilador inarmónico.

En general, las vibraciones fundamentales no se ven afectadas por los términos de anarmonía, pero las transiciones de sobretono están influenciadas por la anarmonía, que debe tenerse en cuenta al evaluar la frecuencia de estas vibraciones que es más alta. Las bandas de combinación también pueden ocurrir si

dos o más vibraciones diferentes interactúan para dar bandas que son sumas de sus frecuencias fundamentales. El modelo del oscilador armónico y su modificación para tomar en cuenta de la anarmonía permite explicar el origen de muchas de las frecuencias características que se pueden asignar a combinaciones particulares de átomos dentro de una molécula. El resultado general es que cada grupo funcional dentro de la molécula absorbe la radiación IR en distintas bandas de longitud de onda en lugar de uno continuo (Stuart, 2005).

El requisito básico para que una molécula absorba la radiación infrarroja es que debe haber un cambio neto en el momento dipolar durante la vibración, ya sea de la molécula o grupo funcional. Las vibraciones pueden ser de tensión, a lo largo del enlace entre dos átomos, o de reflexión, rotación del ángulo que forma el enlace, y varían de acuerdo con la simetría de éstas, como se muestra en la ilustración 5. Cada molécula tiene un espectro IR característico que permite su identificación.

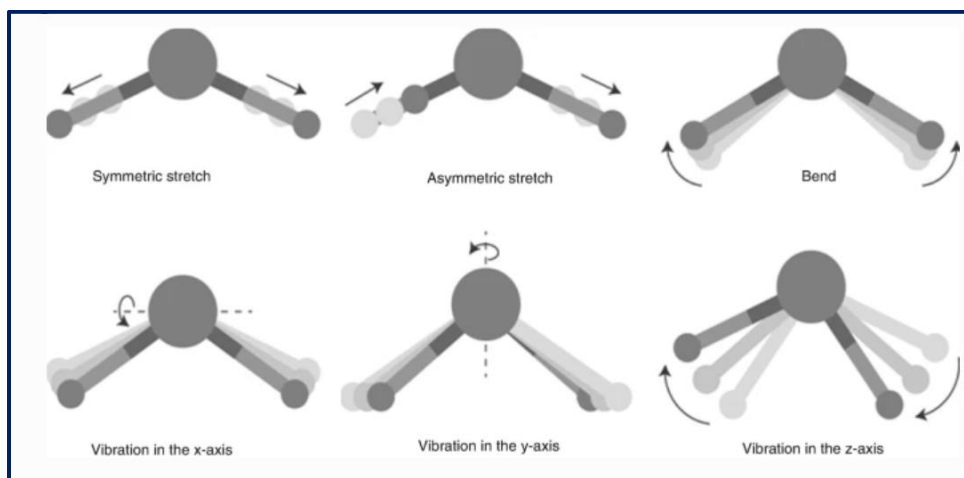


Ilustración 5 Momento dipolar.

La longitud de onda de la luz infrarroja está en el rango de 2.5 a 40 micras. En espectroscopía IR, la energía (e) absorbida se grafica en función de número de onda, expresado en cm^{-1} . Estas unidades resultan al considerar que la velocidad de la luz es $c = \lambda\nu$, donde λ es la longitud y ν la frecuencia. Mientras que la energía $e = h\nu$, donde $h = 4.1357 \times 10^{-15} \text{eV}$ es la constante de Planck. Entonces, podemos

expresar la energía como $e = hc \frac{1}{\lambda} = hck$, con $k = \frac{1}{\lambda}$ como el número de onda. Así, el infrarrojo va de $4000 \text{ cm}^{-1} = \frac{1}{2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}}$ a $250 \text{ cm}^{-1} = \frac{1}{40 \times 10^{-4} \text{ cm}}$.

A su vez, en IR se identifica en tres regiones: lejano IR ($100\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$), mediano IR ($400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$) y cercano IR ($4000\text{-}13000 \text{ cm}^{-1}$). El mediano IR es el más utilizado en el análisis espectral, en este se pueden identificar enlaces simples entre $2500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, triples en $2000\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$, dobles entre $1500\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ y la región conocida de huella dactilar está entre $600\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ (Nandiyanto et al., 2019).

La espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) permite medir todas las frecuencias infrarrojas simultáneamente emitidas por un material empleando un interferómetro, ver la ilustración 6. En el divisor, el haz incidente se divide en dos haces. Uno de estos haces se refleja en un espejo plano fijo, mientras el otro haz se refleja en un espejo que puede moverse a una distancia muy corta (típicamente unos pocos milímetros) del divisor de haz. Así, los dos haces interfieren ópticamente cuando se encuentran de nuevo en el divisor de haz. Debido a que el camino que recorre un haz tiene una longitud fija y el otro cambia constantemente a medida que su espejo se mueve, la señal que sale del interferómetro es el espectro de interferencia o interferograma de estos dos haces, como se muestra en la ilustración 6. Cada punto del interferograma es función del tiempo, que al aplicar la transformada de Fourier arroja la señal en función de la frecuencia, es decir el espectro IR.

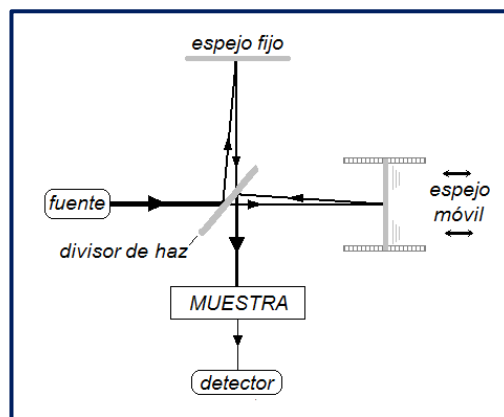


Ilustración 6 Esquema simple sobre el funcionamiento de un FT-IR.

Apéndice C

Espectroscopía RAMAN

Las principales técnicas de espectroscopía empleadas para detectar moléculas por medio de sus vibraciones se basan en absorción infrarroja y dispersión Raman. Cuando la luz incide en un material, los fotones pueden ser absorbidos, reflejados, dispersados o solo transmitidos (Ilustración 7). Si la energía del fotón incidente es igual a la diferencia entre el estado fundamental y un estado excitado de las moléculas, el fotón es absorbido y la molécula adquiere una energía más alta, estado excitado (Smith & Dent, 2019).

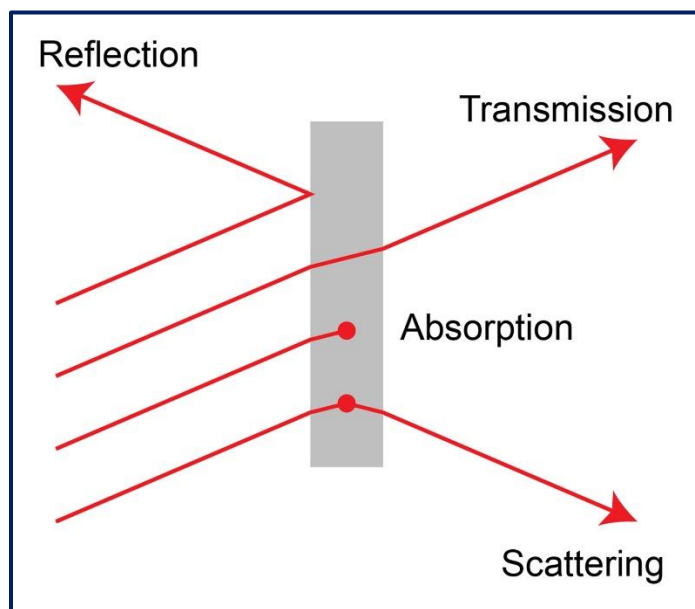


Ilustración 7 comportamiento de los fotones cuando inciden en un material.

El efecto radiación sobre la materia es diferente en la espectroscopía infrarroja que en la de Raman. En espectroscopía infrarroja, la radiación IR que incide en un material cubre un rango de frecuencias. Las moléculas absorben la energía que coincide con un modo de vibración. En contraste, cuando una sola frecuencia de radiación de intensidad relativamente alta incide en la muestra, ésta puede distorsionar el núcleo y su nube de electrones (Smith & Dent, 2019). La distorsión de la nube de electrones alrededor de los núcleos forma un estado de corta

duración, conocido como "estado virtual", que es inestable y el fotón se irradia rápidamente, con cambios de frecuencia muy pequeños, ya que los electrones son comparativamente ligeros, entonces el proceso de dispersión se considera elástico, también conocido como dispersión de Rayleigh, éste es el proceso dominante. Sin embargo, si la radiación distorsiona el núcleo durante el proceso de dispersión, la energía se transferirá del fotón incidente a la molécula o de la molécula al fotón disperso. En estos casos el proceso es inelástico ya que la energía del fotón disperso es diferente de la del fotón incidente, esto es la dispersión Raman (Ilustración 8). La diferencia entre la frecuencia de la luz incidente y la dispersada se conoce como corrimiento Raman. La dispersión Raman es débil, solo uno de cada 10^6 - 10^8 fotones corresponden a esta dispersión. Esta técnica de espectroscopía lleva el nombre del físico indú, Chandrasekhara Raman (1888 – 1970), quien recibió el premio Nobel en 1930 por descubrir esta interacción de la luz con la materia. Gracias a los láseres y microscopios modernos, se pueden administrar densidades de potencia muy altas en regiones pequeñas de un material para detectar la dispersión Raman, aunque pueden ocurrir además otros procesos como fluorescencia o la degradación de la muestra (Dieringer et al., 2006).

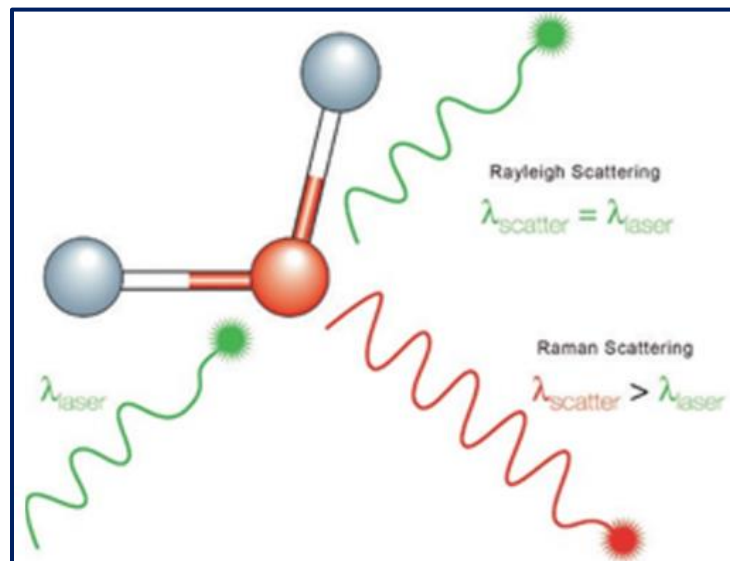


Ilustración 8 Tipos de dispersión elástica e inelástica (Smith & Dent, 2019).

Específicamente, la espectroscopía Raman es fundamental en la caracterización de materiales de carbono ya que permite identificar claramente los diferentes alótropos, nanoestructuras, dislocaciones, dopajes, etc. En las estructuras con hibridación sp^2 , los modos de primer orden se manifiestan en las bandas G y D que se presentan entre $1000-1700\text{ cm}^{-1}$.

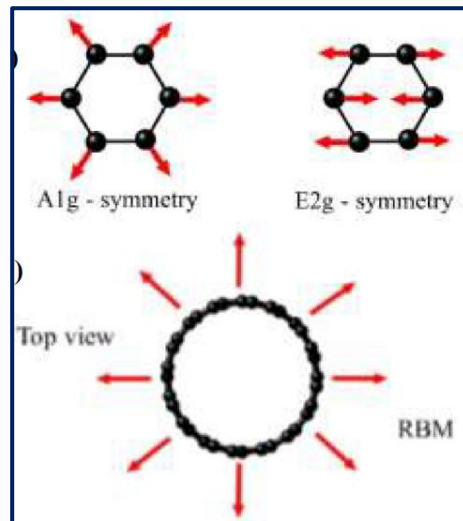


Ilustración 9 Simetrías A1g E2g y RBM.

Las bandas de mayor orden, se deben a sobretonos o a la combinación de modos de primer orden (bandas 2D, 2D' y D+G) (Thapliyal et al., 2022). La banda G es la principal característica de la hibridación sp^2 , se observa alrededor de 1590 cm^{-1} . Ésta se origina por la resonancia simple de los enlaces C-C en un plano, modos vibracionales con simetría E2g, como se muestra en la ilustración 9. La banda D se observa alrededor de 1350 cm^{-1} , es la manifestación de la doble resonancia de los modos radiales en los anillos hexagonales de carbono, que ocurre con más frecuencia cerca de las fronteras de grano, defectos puntuales de la red cristalina, vacancias, dislocaciones, fallas de apilamiento, etc. (Andrea C. Ferrari & Basko, 2013). Esta banda está ausente en estructuras de carbono completamente ordenadas. La intensidad, forma y posición de la banda D varía con la intensidad del láser de excitación, lo que dificultan mediciones directas del grado de defectos de la muestra. Alternativamente, se mide el grado de desorden de la estructura mediante el cociente de la intensidad de las bandas G y D (I_D/I_G). En esta región de

primer grado se encuentra también la banda D', adyacente a la banda G y en ocasiones traslapada, por lo que puede apreciarse mediante la deconvolución de los espectros. La banda D' se debe a la resonancia doble activada por los defectos en la estructura, y se incrementa con los defectos presentes en la muestra (Wu et al., 2018).

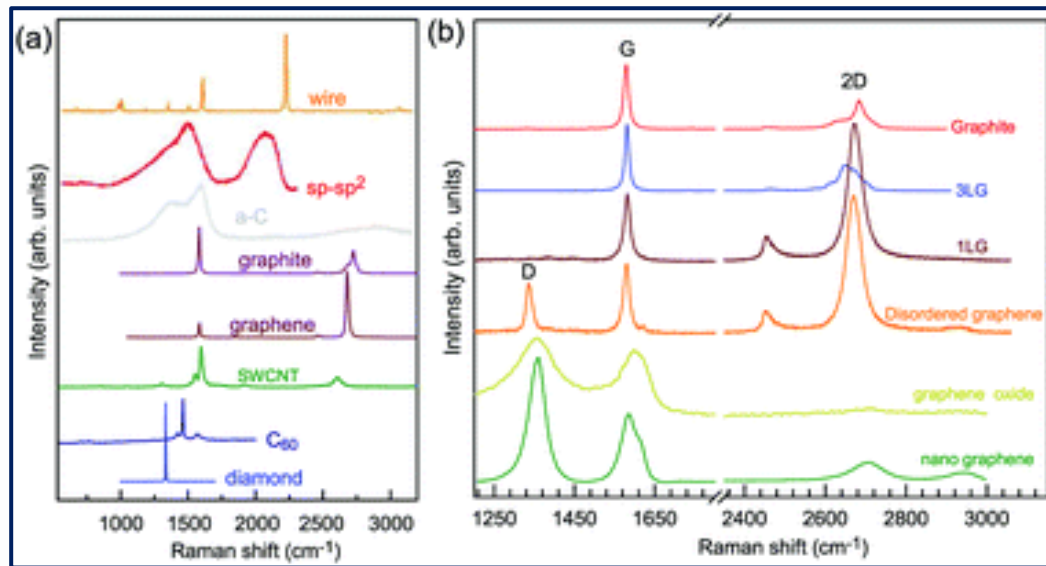


Ilustración 10 Espectros Raman para múltiples estructuras de carbono.

La región de segundo orden es regularmente ancha, se ubica entre 2300 y 3300 cm^{-1} . En esta presentan la combinación de procesos de dispersión y doble resonancias. Así, en esta región se encuentra la banda 2D, entre 2690 y 2700 cm^{-1} , que debido a la interacción de dos fonones junto con la banda G, es característica de los materiales gráfiticos. Esta banda permite identificar nanoestructuras de carbono, como grafeno y nanotubos, debido a que experimenta un corrimiento a altas frecuencias conforme se incrementan las capas de grafeno, pero es indistinguible para más de 5 capas. En esta misma región están las bandas 2D' y D + G, en 3240 and 2935 cm^{-1} , respectivamente. La banda 2D' es el segundo armónico de la banda D', mientras que la banda D+G es una combinación de estas. Los nanotubos de carbón tienen una banda única que se origina por los modos de vibración radial de los átomos de carbono, como se muestra en la ilustración 10, conocida como banda RBM por sus siglas en inglés (Radial breathing mode). Ésta

se localiza entre 100 y 300 cm^{-1} (Wu et al., 2018). La frecuencia e intensidad de la banda RBM depende del diámetro del nanotubo y de la energía de la excitación, consecuentemente su identificación permite determinar el diámetro de los nanotubos. En la ilustración 10 se muestra las bandas características del espectro Raman de diferentes alótopos y nanoestructuras de carbono (A. C. Ferrari & J. Robertson, 1999).

Apéndice D

Caracterización de la conductividad térmica mediante Termografía I-R en estado estacionario.

Con el incremento de los materiales nanoestructurados y sus propiedades termoeléctricas, la caracterización eléctrica o térmica de estos materiales se ha hecho más relevante con el paso de los días. Sin embargo, aún para algunos materiales estandarizados la información sobre cómo se comporta la conductividad térmica en un material respecto a la orientación de medición del mismo es escasa. En otras palabras, el resultado de la medición térmica de un material puede variar respecto a la dirección en el que es medido. Por lo tanto, se necesita de un método rápido y versátil para medir la conductividad térmica de películas delgadas, lo cual es un desafío para los métodos convencionales como la medición sobre sustratos debido a que estos suelen ser varias órdenes de magnitud más grandes que la muestra, provocando que su coeficiente de conductividad térmica interfiera en la medición. De manera similar, durante las mediciones con el uso de sensores, los cables eléctricos de sensores sufren de interferencias electrónicas. Incluso el uso de termómetros de contacto no permiten una medición eficiente debido al cambio en el área de contacto (G. Li et al., 2013). El método de desplazamiento Raman, también conocido como técnica Raman optotérmica, es una técnica posible, pero, si bien se ha aplicado con éxito a materiales como las aleaciones Si-Ge o el grafeno, el complejo procedimiento de calibración necesario restringe un poco el uso de este método para otros materiales (Isaiev et al., 2014). Además, para garantizar una

duración y una sensibilidad de medición razonables, en los experimentos Raman se suele aplicar una alta potencia de iluminación que genera grandes diferencias de temperatura y limita aún más esta técnica en especial para muestras con una alta absorbancia (Sahoo et al., 2013).

De manera reciente, Anton Greppmair junto a sus colaboradores han desarrollado un método simple y rápido para la medición de la conductividad térmica para películas delgadas mediante termografía infrarroja (Greppmair et al., 2017). Básicamente la película delgada o muestra es suspendida sobre un sustrato opaco de preferencia metálico con un valor de conductividad térmica “k” ya conocido, el sustrato que sostiene la muestra cuenta con un agujero de radio R por el cuál pasa una luz visible iluminando y calentándola de manera homogénea (Ilustración 11).

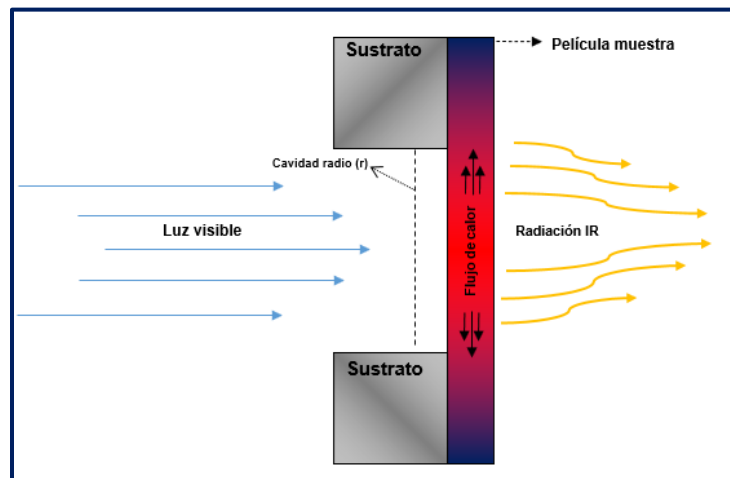


Ilustración 11 Gradiente de temperatura generado sobre una lámina delgada mediante una luz visible.

La distribución de la temperatura en la película delgada es capturada utilizando una cámara termográfica, los valores obtenidos por la cámara son ajustados a una expresión analítica la cual toma en cuenta la geometría del espacio por donde pasa la iluminación, dimensión y el grosor de la muestra.

Para la solución analítica, se deben tener en cuenta algunos puntos como la cavidad por donde pasa el flujo de energía (luz) ya que la geometría del mismo influye en la

medición del flujo de temperatura, por ello, para el caso específico de las fibras híbridas de carbón se hace uso de un sustrato opaco de aluminio con una abertura circular de radio R.

El siguiente punto a tener en cuenta es el efecto de absorción, reflexión y transmisión presente en los materiales, debido a que las fibras de carbón híbridas son completamente de color negro y opacas, no presentan efectos de transmisión o reflexión, con ello se asume una absorción total de la iluminación que incide hasta el fondo de la fibra.

El resultado de la solución analítica es propuesta de la siguiente manera.

$$q_r(r) = -k_{\parallel} \frac{\partial T(r)}{\partial r} \quad (1)$$

La componente radial del flujo de calor está dada por la dimensión r de la abertura, representada por q_r , la conductividad térmica del material en el plano está representada por k_{\parallel} , la distribución de la temperatura a una distancia r del centro se representa por $T(r)$. Como se mencionó anteriormente para una densidad de potencia total absorbida en el área, la simetría conduce a un flujo de calor que se desvanece en el centro del orificio o punto ($r=0$). En el estado estacionario, la potencia absorbida por un área circular $r^2\pi$ debe ser igual a la potencia que fluye a través de la circunferencia de dicho círculo (Greppmair et al., 2017). Entonces, la ecuación anterior se puede escribir de la siguiente manera.

$$(r^2\pi)(P_{abs}) = (2r\pi)(d)(q_r(r)) \quad (2)$$

De acuerdo a la ecuación 2, d representa el espesor de la muestra, tomando la ecuación 1, 2 y aplicando la condición siguiente donde $T(r = R) = T_{sustrato}$ donde la temperatura del sustrato conduce a la distribución de temperatura (Greppmair et al., 2017).

$$T(r) = -\frac{(P_{abs})}{4k_{\parallel}d}(r^2) + \frac{(P_{abs})}{4k_{\parallel}d}(R^2) + T_{sustrato} \quad (3)$$

La condición de contorno simple utilizada no toma en cuenta la transición exacta del comportamiento parabólico en el medio de la película independiente al sustrato soportado. En el caso de las fibras híbridas de carbón bajo condiciones de estado estacionario, la función $T(r)$ se da de la siguiente manera.

$$T(r) = \frac{(P_{abs})}{4k_{\parallel}d}(R^2 - r^2) + T_{sustrato}$$

Los anteriores elementos de la ecuación corresponden a P_{abs} el cuál es la densidad de potencia de la fuente de calor medida en W/m^2 ; R , r y d son el radio de la cavidad cilíndrica, la distancia radial de la cavidad central y el espesor de la muestra, respectivamente dado en metros, $T_{sustrato}$ es la temperatura del sustrato en K, mientras que k_{\parallel} es la conductividad térmica en el plano dada en W/mK . El método es aplicable para películas con suficiente absorbancia dentro de las longitudes de onda del espectro de iluminación utilizado para el calentamiento (Gómez et al., 2021).

En la ilustración 12 se aprecia el arreglo experimental utilizado para medir el gradiente de temperatura en las fibras híbridas de carbón, la cámara utilizada es el modelo FLIR X6540sc que cuenta con una resolución de 640 x 512 pixeles, un lente MWIR 50 mm 1:2.0 lo que le permite obtener un rango de detección de 1.1-5.5 μm en la banda infrarroja de onda media y detectar diferencias de temperatura de 20 mK.



Ilustración 12 Arreglo experimental para la medición de temperatura por Termografía-IR.

Las fibras híbridas de carbón son colocadas sobre un disipador térmico de aluminio con una cavidad de 1 cm de diámetro. Una lámpara blanca de 200 w ilumina la contraparte de la muestra y el disipador térmico para inducir una ola térmica. Las imágenes termográficas fueron gravadas a 10 cuadros/segundo durante 6 minutos para detectar el incremento de temperatura hasta que se alcanzó una distribución de temperatura homogénea en estado estacionario. Es importante mencionar que las mediciones se realizan en condiciones ambiente; por lo que no se hace uso de sistemas de vacío. No obstante, la medición se realiza dentro de una cámara de aislamiento para evitar corrientes de aire y los reflejos infrarrojos de objetos cercanos.

Cuernavaca, Morelos, 21 de septiembre de 2022.

DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: Fibras híbridas de carbón con nanoestructuras, obtención y caracterización térmica., que presenta el alumno **Oscar Uriel Arredondo Duarte**, para obtener el título de **Maestría en Ingeniería y Ciencias Aplicadas**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente
Por una humanidad culta

DR. J JESÚS CASTRELLÓN URIBE

DR. ARTURO MOLINA OCAMPO

DRA. ARGELIA BALBUENA ORTEGA

DRA. MARÍA DEL ROCÍO NAVA LARA

DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ

Se adiciona efirma UAEM



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

ARGELIA BALBUENA ORTEGA | Fecha:2022-10-03 14:50:22 | Firmante

O6ioDfspVY1U3BuuMht/AjLQIL1St0x1+h4xJM4CX0hhUH/PfocOzkN2lxudV6208zPRDya5TqVMybGqyLKvOjYjC2TszSysvAtXat/hEZCh1Rsput79A5s4AQZGJncczQdvtYlfZVb4ZYJW9dWE5ENNu8SrXcfsrgary+k4aKc6NdqW/b/2Ctn4K5+QoqilgOf8lt9VACWoeDtkRUUeJjITX6zO19OVclidMFBzbTwyppq62ZHqoy98FzjkOx8CV88EeQjMJbcYzTQL8rfjDlp/LS oAq4RgTAQloOr9iulPU8qb4++mrKU7Au0JPUfRTERQu96SqZOKNwbHV7WCdEw==

MARIA ELENA NICHU DIAZ | Fecha:2022-10-17 13:48:19 | Firmante

mkgBYvjqB4wwDnHfj9taRpMMpqvXr+awWp/qtgVI2u9Hi/dwukJfT6ziassiQezSg909yAH3F9VBITf1TEml68hPDv84bmcXDBWGEYwU8IGIbWz8SUIFplqZ1HsF8pD7x6usRHKUC AICVjrQdSkZ6JTJTto1ovbRctI2ly2KVWIm0OCvH7n9OPLFJOpVU1d8FTr99nAfybrszKkEjs6un6NcVMIBBBRKYfs6VRtUYDQMB6ov0MPIjVgy/UGOHvD1IMklaiZJzHyUH40Xv CayKCN6INpE9BwnnkDyz8RavQPSNj2u4/1IjYli7QI9pCxDuPRvktQBGGXgzbMfgMSw==

MARIA DEL ROCIO NAVA LARA | Fecha:2022-10-31 14:07:06 | Firmante

QuuL5oe/jSPVb1qw5yW9O1PbJ40WiiV7CUm6YiKXQYZ7gTsb+PxcY/Cqks5jzCgzlul7g2+IvtGyEievgh/uOZQNqkN/PVSWTgL03BzZdK6N0/DNUwrNMh4xJbVpIYOXdoE+Q+/b WQAd5MI74F9P5S83Ja3+3IXMogKN0B/TDhWz4nq2A8Ajh2FCMcvGy/0BVSAqfbaOkKAWrsZnIHU6NMSWz5bhHwdTgzjpv0NADLq7Z9piFIQmP8DYRh+wLxh0Efmqx37GG DIXep3HJXMV15DNOyUGY1uwS6w2IQmUpHOe4LI/Yb6AxelbM60UrQKe/gGnvt3MqPbl+tfNkyA==

ARTURO MOLINA OCAMPO | Fecha:2022-11-30 19:09:10 | Firmante

aiFL0yLSKZz6ZRheIV+KVD5y08rivKjW7G1nTU+nt5t3etoWhSpd0xEBst7brCg4gMEwe2ICFr4G+ZA5LeO5qKQKWEej7E7/0R+6sz74AC7vXANuaaMMmLw0/XLs9eW1BomIZc hsDCEOh7D+f3PVHX7OGtnnlS9/8nv8Z7pYeLJc09+s+9Bhy5ze+0I26zddOHdWmHM30nfXpLct/QICuUsTgmyPfhkUbdchX2XmzEa53VmCuDibxPI37G3Bo9uzDK1Kq0OBo35+Qp MefFALP3ij+nH8CDnT0fJz2LKHBBIKvITMGxkE84IVW9dfY182Mrd9QHW7IBhpewX7pMGEQ==

J JESUS CASTRELLON URIBE | Fecha:2022-12-02 11:54:34 | Firmante

Fb14pcM35hULl8ruTcP0V8Puj9BQIJ/ZvrHSHSsHFgUSNeVCDdpvzMATg0Pydj7j+dJn++SHU7y9r0N4dELIB0M/FNirTxd1y97IL5fGvfihcRDAr5swwhiOeRdGRV+joucMjMZvQ7 TDHRfZAdGDwMXTQgGW5iddnScuO8Z/vfF1Hh2H+BA1q8h2PCjKgzNUppqX0nzAOcZar/WXdrJPmpvAFVJG/bzg+RkWsYUuR0dtIH12dVZCjOPhsEYjmqfDJ2AeAmOd//qtDXH+ QhJM1izd9RhGnCXL5ujsP0eeStK7mrGk/DoQ4nZQHv+Fr4mWospZEfMYHbel3WsgQeshFA==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



Erb4u5DQe

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/HwK2SUoZh03BVgUSoZt98Mznqu4YPy>

