



industriales  
etsii

Escuela Técnica  
Superior  
de Ingeniería  
Industrial

# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Industrial

## Comportamiento viscoelástico de dispersiones de grafeno y líquidos iónicos.

**TRABAJO FIN DE GRADO**

GRADO EN INGENIERA DE TECNOLOGÍA INDUSTRIAL

**Autor:** Jose Luis López Espinazo  
**Director:** Ramón Francisco Pamies Porras  
**Codirector:** María Dolores Avilés González

Cartagena, Enero 2018



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena



## **Agradecimientos.**

Me gustaría hacer un pequeño recordatorio y mostrar mi mayor agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que han hecho posible el desarrollo de este trabajo.

En primer lugar, destacar el gran trabajo de Ramón Francisco Pamies Porras como director de este proyecto y agradecer su tiempo, disponibilidad, esfuerzo y dedicación en la guía, a la ayuda que me ha otorgado para la elaboración y redacción de ésta, así como su ayuda en mi formación tanto personal como profesional, ya que ha hecho que tenga mucho interés en este campo de la ciencia.

También quiero agradecer al resto de miembros del Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación, y del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) de la Universidad Politécnica de Cartagena, por su gran colaboración en el desarrollo de este trabajo, tanto por aportarme nuevos conocimientos en equipos y materiales para llevar estudios de caracterización y por permitirme realizar los ensayos necesarios para la elaboración de este trabajo fin de grado en sus instalaciones. En especial, destacar la gran colaboración de Ana Vanesa Caparrós, miembro del SAIT, que ha sido la persona que más me ha ayudado con los estudios de reología, y a M<sup>o</sup> Dolores Avilés, que me ha aportado nuevos conocimientos y ayuda a la hora de realizar algunos estudios de caracterización.

Por último, y no por ello menos importante, agradecer a mi familia por apoyarme en los momentos en los que lo he necesitado y facilitarme las cosas y a mis amigos que, de diversas formas, me han ayudado en la realización de este trabajo.

# Índice

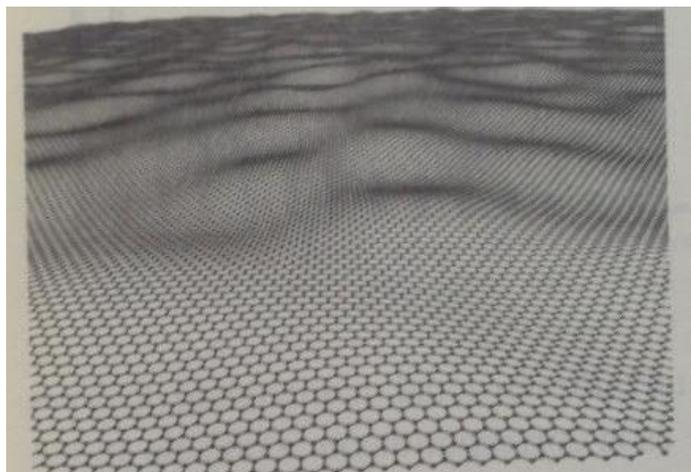
<b>1. Introducción.....</b>	<b>6</b>
1.1. Grafeno.....	6
1.1.1. Procedimiento para obtener grafeno.....	7
1.1.2. Aplicaciones.....	11
1.2. Líquidos iónicos.....	13
1.2.1. Propiedades.....	14
1.2.2. Aplicaciones.....	17
1.2.3. Procedimientos para obtener líquido iónico.....	18
1.3. Nanofluidos.....	19
1.4. Fluidos Newtonianos y no Newtonianos.....	20
1.5. Reología.....	22
1.5.1. Viscosidad.....	23
1.5.2. Esfuerzo de corte.....	23
1.5.3. Deformación y velocidad de deformación.....	24
1.5.4. Fluidos Viscoelásticos.....	25
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>28</b>
<b>3. Materiales y metodología.....</b>	<b>29</b>
3.1. Materiales.....	29
3.1.1. Líquido iónico bis (fluorometilsulfonil)-imida de 1-etil-3-metilimidazolío.....	29
3.1.2. Grafeno.....	31
3.2. Equipos empleados.....	32
3.2.1. Equipos empleados en la preparación de la muestra.....	32
3.2.1.1. Ultrasonidos.....	32
3.2.1.2. Balanza de precisión.....	33
3.2.1.3. Agitador magnético.....	34
3.2.2. Equipos empleados en las técnicas de caracterización.....	34
3.2.2.1. Espectrometría infrarroja.....	34
3.2.2.2. Analizador termogravimétrico.....	36
3.2.2.3. Reómetro.....	37

3.3. Procedimiento experimental.....	40
3.3.1. Preparación de las dispersiones.....	40
3.3.2. Técnicas de caracterización.....	42
3.3.2.1. Estudio de infrarrojos.....	42
3.3.2.2. Análisis térmico.....	43
3.3.2.3. Estudio Reológico.....	43
<b>4. Discusión de los resultados.....</b>	<b>45</b>
4.1. Estudio infrarrojo.....	45
4.2. Estudio termogravimétrico.....	46
4.3. Estudio reológico.....	47
4.3.1. Barridos de flujo.....	48
4.3.2. Barridos de amplitud.....	51
4.3.3. Barridos de frecuencia.....	55
<b>5. Conclusión.....</b>	<b>62</b>
<b>6. Bibliografía.....</b>	<b>63</b>

# 1. Introducción

## 1.1. Grafeno

Se define como una lámina de carbono de un solo átomo de espesor. Debido a que es un cristal bidimensional, posee unas propiedades únicas, donde cada átomo de carbono se une a otros tres mediante enlaces  $sp^2$  para formar una lámina plana con una estructura semejante a la de un panel de *abeja*<sup>[2,3]</sup>. Este material se empleó a principio de los años cuarenta, a raíz de los primeros estudios en profundidad sobre el grafito para la realización de cálculos teóricos de propiedades eléctricas. En los años sesenta se llevaron a cabo los primeros intentos de preparar láminas delgadas de grafito. El término *grafeno* se propuso ya en 1986 para definir a “cada una de las capas del grafito. En 1991 se descubren los nanotubos de carbono, que pueden ser metálicos o semiconductores.



*Figura 1. Lámina de grafeno [1]*

Hasta 2004 se pensaba que era imposible aislarlo por ser termodinámicamente estable, pero ese mismo año, Konstantin Novoselov y Andrew Geim aislaron el grafeno en la Universidad de Mánchester, por el cual fueron galardonados con el Premio Nobel de Física en 2010.

El grafeno es el cristal bidimensional más delgado de la naturaleza, lo que confiere algunas de sus extraordinarias propiedades, las cuales se resumen a *continuación*<sup>[1,3]</sup>:

- Es casi completamente transparente y tan denso que ni siquiera el helio puede atravesarlo.
- Es 200 veces más resistente que el acero y más duro que el diamante.
- Es igual de ligero y más flexible que las fibras de carbono.

- Es un excelente conductor térmico.
- Es capaz de soportar la radiación ionizante.
- Prácticamente no tiene efecto Joule (pérdida de energía cinética de los electrones en forma de calor), por lo que se calienta menos al conducir los electrones.
- Tiene una alta movilidad de portadores (movilidad electrónica), así como un bajo nivel de ruido, lo que permite que sea utilizado como canal en transistores.
- Puede reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades.

Pero, posiblemente la característica más interesante del grafeno está relacionada con su conductividad eléctrica. Se comporta simultáneamente como un metal y como un semiconductor, en el que los electrones se mueven a gran velocidad. Además, presenta el llamado “efecto Hall cuántico”, que implica que la conductividad del grafeno nunca puede ser cero. Los electrones del grafeno pueden moverse libremente por toda la lámina y no se quedan aislados en zonas de las que no pueden salir.

El grafeno sin ningún defecto está formado por anillos de 6 átomos de C, pero en realidad nos encontramos con materiales grafénicos o tipo grafeno: materiales que estructuralmente se aproximan en mayor o menor medida al grafeno, dependiendo de su grado de perfección o ausencia de defectos. Estos defectos se relacionan con vacantes atómicas, presencia de grupos funcionales, anillos de 5 o 7 átomos de C (en vez de 6). Esta situación representa una extraordinaria ventaja por la variedad de materiales tipo grafeno a que da lugar. Y lo que los convertiría en no adecuados para determinadas aplicaciones, como electrónica, representa un valor añadido para otras como almacenamiento de energía, biomedicina o procesos industriales.

### 1.1.1. Procedimientos para obtener grafeno

Existe un buen número de metodologías diferentes para producir los materiales de grafeno. El uso de una u otra se elegirá por la aplicación a la que se vaya a destinar, que marcará la cantidad requerida, la calidad y el precio.

Los procedimientos que vamos a revisar forman parte del grupo de los denominados métodos descendentes, que producen estructuras muy pequeñas a partir de materiales de mayores dimensiones.

Una de ellas es la exfoliación mecánica o micromecánica, que fue la utilizada por K.Novoselov y A.Geim para aislar el grafeno por primera vez. El método consiste en ir exfoliando las capas

de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) manualmente con cinta adhesiva. Para ello se pega la cinta adhesiva sobre el grafito y después se despega lentamente; este proceso se repite con el grafito que está depositado en la cinta, hasta que se consigue una sola capa, una lámina de *grafeno*<sup>[1,2]</sup>.

Actualmente este procedimiento se está simplificando. En lugar de las múltiples exfoliaciones, el grafito se presiona sobre una superficie, generalmente silicio/sílice ( $\text{Si}, \text{SiO}_2$ ), y se frota con suavidad la cinta por la otra cara para asegurar un contacto entre el HOPG y el sustrato; finalmente, se retira poco a poco la cinta, dejando láminas de grafeno depositadas sobre el sustrato junto con grafenos de varias capas y material gráfítico. Una vez depositadas las láminas, es necesario localizarlas, generalmente empleando un microscópico óptico, proceso que es tedioso y que consume mucho tiempo. De esta forma se obtienen grafenos de gran calidad estructural y gran tamaño (alrededor de  $200\mu\text{m}$ ). Sin embargo, presenta grandes inconvenientes, ya que es totalmente manual, el rendimiento es muy bajo, y además, no es posible colocar estas láminas de manera controlada, por ello la exfoliación mecánica no es un método a emplear industrialmente. Por ello se han buscado otros métodos, tales como: exfoliación en fase líquida, unión anódica y fotoexfoliación.

La exfoliación líquida se basa en aumentar la distancia entre las capas de grafito para disminuir la interacción entre ellas, generando un grafito expandido, y poder separar las láminas de grafeno, para lo que se suelen emplear ultrasonidos. El principal inconveniente del uso de procesos de intercalación es que se requieren largos tiempos de ultrasonidos, que conducen a la formación de láminas de pequeño tamaño, a la vez que se generan defectos estructurales; aunque, por otro lado, permiten elevados rendimientos a bajo coste. Si la interacción entre las capas se debilita mediante la oxidación del grafito, el tiempo de ultrasonidos se reduce de manera considerable. Además, esta es una de las alternativas que mejores rendimientos ofrece en la actualidad. Al oxidar el grafito, casi se triplica la distancia interlaminar (de 0,335 a casi 0,9nm) debido a la incorporación de grupos oxigenados, los cuales, además, aumentan la afinidad de las láminas por el agua, favoreciendo su exfoliación para obtener óxido de grafeno.

La unión anódica es un procedimiento donde el grafito se une a un vidrio y posteriormente se aplica un alto voltaje, estableciéndose un intenso campo eléctrico en la interfase entre ambos materiales. Así se consigue que láminas de grafeno se peguen al vidrio mediante interacción electrostática.

La fotoexfoliación se lleva a cabo mediante la irradiación de grafito con un pulso láser. Es necesario controlar la energía del láser para evitar daños en las láminas y se suele hacer en vacío para impedir su oxidación.

Se puede conseguir grafeno a partir de los nanotubos y nanofibras. Para ello se realizara una apertura en ellos, dando lugar a nanoribbons. Actualmente existen varios métodos para prepararlos, como la intercalación-exfoliación, que implica tratamientos con amoniaco líquido y litio, y la posterior exfoliación utilizando ácido clorhídrico y tratamientos térmicos o la ruta química, donde se emplean ácidos y agentes oxidantes (por ejemplo, ácido sulfúrico y permanganato potásico) para comenzar a romper los enlaces C-C. En los métodos catalíticos, las nanopartículas metálicas cortan el nanotubo longitudinalmente; también se pueden hacer pasar por una corriente eléctrica a través del nanotubo o incrustar los nanotubos en una matriz polimérica para cortarlos con un plasma de argón.

Los grafenos que se obtienen por este procedimiento son de peor calidad que los obtenidos por exfoliación mecánica de grafito, debido a los defectos que se producen en los bordes, pero se puede controlar su tamaño con facilidad. Uno de los retos principales en este campo es eliminar los defectos de los bordes.

En la figura 2 se muestran representaciones gráficas de algunos procedimientos que hemos explicado anteriormente:

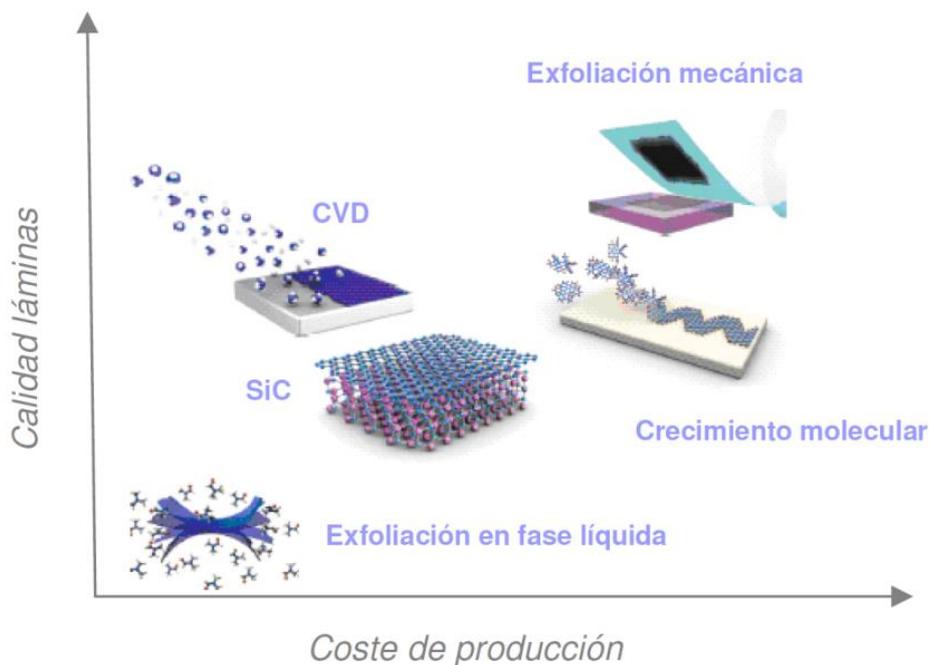


Figura 2. Procedimientos denominados descendentes [22]

Los siguientes procedimientos forman parte de las técnicas denominadas ascendentes, en las que se parte de pequeñas moléculas, generalmente en su forma gaseosa, para formar láminas de grafeno.

Uno de estos métodos es la descomposición térmica de carburo de silicio, que consiste en el tratamiento térmico de cristales de carburo de silicio, lo que causa la eliminación por evaporación de los átomos de silicio, provocando así una grafitización parcial de la lámina superior al reorganizarse los átomos de carbono. Sin embargo, el control sobre el número de láminas de grafeno apiladas, la separación de las láminas del sustrato y/o la transferencia de las mismas a otros sustratos son etapas que aún se deben perfeccionar para que esta técnica se pueda aplicar a la producción a gran escala.

Otros métodos englobados dentro de las técnicas ascendente son el crecimiento molecular de pequeñas moléculas orgánicas, como el benceno o los hidrocarburos poliaromáticos, cuya estructura y grupos funcionales pueden ser controlados para producir láminas de grafeno de pequeñas dimensiones o el CVD, que se basa en la descomposición a alta temperatura de hidrocarburos sobre un sustrato metálico, donde los átomos de carbono resultantes de la descomposición se reorganizan, produciendo así una o varias láminas de grafeno. Mediante el control de la orientación cristalográfica del sustrato metálico se pueden obtener grafenos de un tamaño considerable, en teoría solo limitado por el tamaño del sustrato. A pesar de que se trata de un proceso muy lento, ya se está empleando para la producción industrial de grafenos, debido a la buena calidad de las láminas obtenidas.

Otro método similar es el crecimiento epitaxial por haces moleculares, en el que el depósito se puede hacer sobre superficies diversas.

A continuación, en la figura 3 se representan gráficamente algunos procedimientos ascendentes:

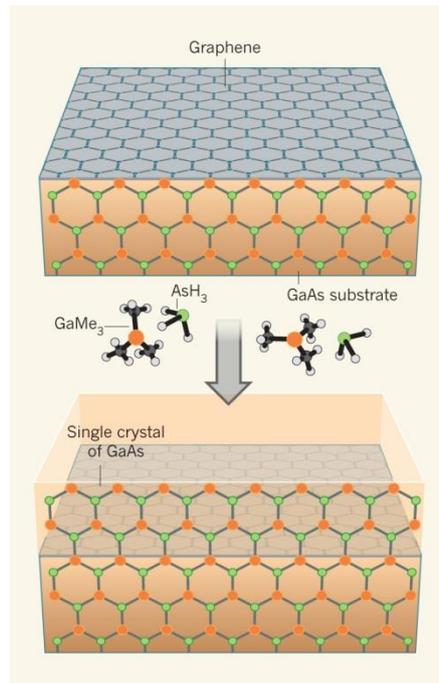


Figura 3. Crecimiento epitaxial [23].

### 1.1.2. Aplicaciones

Debido al elevado número de propiedades especiales que posee el grafeno se puede utilizar en una gran variedad de aplicaciones. Se habla del grafeno en microelectrónica, por su facilidad para transmitir datos a gran velocidad. También en pantallas flexibles, sensores, células fotovoltaicas, etc. Está dando excelentes resultados en sistemas de almacenamiento de energía y como refuerzo estructural en la industria aeronáutica y del automóvil.

En electrónica se están produciendo tintas conductoras basadas en grafeno, que pueden ser utilizadas para fabricar antenas de identificación por radiofrecuencia y contactos eléctricos para pantallas flexibles.

En la parte de sensores, ya existen algunos basados en grafeno para algunas aplicaciones. Este es el caso de un sensor de bajo consumo y masa que ha sido desarrollado por la NASA para el análisis de la atmósfera. El objetivo de este dispositivo es medir el oxígeno atómico (formado por la disociación de oxígeno provocada por la radiación UV del sol) en la parte superior de la atmósfera. Existen sensores de grafeno que no solo son capaces de medir un determinado parámetro, sino que también pueden almacenar esta información, como el sensor de temperatura creado por la empresa Thin Film Electronics ASA de Oslo.

Tenemos también aplicaciones relacionadas con el medio ambiente. Por sus propiedades como la elevada conductividad eléctrica, una alta relación superficie-volumen, estabilidad mecánica y

actividad electroquímica hacen del grafeno un material ideal para su uso en dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía. Las baterías son los dispositivos más empleados en el campo de almacenamiento de energía. Estas transforman la energía química en energía eléctrica a partir de reacciones químicas que tiene lugar en el cátodo y en el ánodo. Por el contrario, las baterías secundarias son aquellas en las que la reacción electroquímica es reversible, es decir, pueden ser recargadas. En este tipo de baterías destacan las de ión-litio. El material habitualmente utilizado en el ánodo de las baterías de ión-litio es el grafito, pues proporciona una alta eficiencia culómbica. Sin embargo, la capacidad específica del grafito es relativamente baja, pues por cada seis átomos de carbono, solo se puede insertar un ión-litio. Recientemente se ha visto que nanopartículas de óxidos metálicos encapsuladas con grafeno mejoran el comportamiento. También se ha obtenido una alta densidad de energía utilizando como ánodo láminas de grafeno, sin embargo, estos ánodos no resisten un elevado número de ciclos.

También utilizar celdas fotovoltaicas hechas con material de grafeno, que prometen ser más baratas, más flexibles. Estas son más baratas que las de silicio y podrían sustituir también al dióxido de titanio que se usa como fotoánodo. Todo ello es debido a que el grafeno presenta una mejor capacidad de transporte de los electrones captados en el ánodo, por su alta conductividad y por su transparencia. Todo esto es muy importante para nuestra sociedad para producir energía útil, y de esta forma sustituir a los combustibles fósiles<sup>[5]</sup>.

El grafeno tiene una estructura bidimensional, por lo que es completamente impermeable. Se ha llevado a cabo diferentes estudios para utilizar sus derivados como membranas de separaciones permeables y selectivas, mediante la creación de nanoporos, de diferente tamaño y con diferentes grupos funcionales en los bordes del poro. Por ello se han llevado a cabo estudios de grafenos modificados para la desalinización de agua, ya que la disponibilidad de agua potable es cada vez más escasa en muchas partes del mundo, situación que se espera que se agrave conforme aumente la población. Hoy en día se utiliza la ósmosis inversa para la desalinización, pero en un proceso que requiere presiones extremadamente altas para obligar al agua a pasar a través de las gruesas membranas, lo que supone un elevado consumo energético. Con los sistemas basados en grafeno funcionan cientos de veces más rápidos que las técnicas actuales con la misma presión o menor.

Se puede utilizar en aplicaciones biomédicas debido a su elevada área superficial, pureza química y la posibilidad de una fácil funcionalización que brinda oportunidades para su uso en transporte y liberación controlada de fármacos y genes. Sus excelentes propiedades mecánicas sugieren aplicaciones en ingeniería de tejidos y medicina regenerativa. La combinación de

conductividad, resistencia y bajo grosor hacen del grafeno un material ideal como soporte para construcción de imágenes de biomoléculas en microscopía electrónica de transmisión (TEM). También el grafeno químicamente funcionalizado puede conducir a dispositivos de medida ultrasensible y rápida, capaces de detectar un amplio rango de moléculas biológicas que incluyen glucosa, colesterol, hemoglobina y ADN<sup>[4]</sup>.

El grafeno está encontrando un importante campo de aplicación en biosensores por su elevada conductividad eléctrica y fácil funcionalización. Ha permitido detectar cambios en un único nucleótido, lo que puede ser relevante en el diagnóstico de enfermedades como, por ejemplo, el Alzheimer. El grafeno ha permitido detectar células cancerígenas mediante un aptasensor, un sensor que utiliza hebras de ADN como elemento de reconocimiento; estas hebras de ADN se usan para capturar de forma selectiva las células cancerígenas sobre la superficie del sensor; esta contiene óxido de grafeno reducido u la detección se realiza mediante medidas electroquímicas.

## 1.2. Líquidos iónicos.

El líquido iónico es definido como una sal con un punto de fusión por debajo de 100°C y son caracterizados por una extremadamente baja presión de vapor. Estos están constituidos por un catión de gran tamaño un anión de menor tamaño. El catión suele tener naturaleza aromática, con átomos de nitrógeno en el anillo, y el anión suele estar constituido por diferentes elementos químicos<sup>[6,7]</sup>.

Las sales fundidas son líquidos que están constituidos por iones pero, debido a su elevada temperatura de fusión, gran poder de corrosión y alta viscosidad, no pueden utilizarse como fase líquida para efectuar reacciones químicas. Por esta razón, el término de líquido iónico no se utiliza, a pesar de que formalmente lo son, para designar a las sales *fundidas*<sup>[9]</sup>.

La singularidad de sus propiedades ha atraído la atención de científicos y técnicos y ha impulsado su estudio con el objetivo de explorar las posibilidades de este tipo de compuestos como un nuevo medio líquido en el que efectuar reacciones químicas.

En la figura 4 observamos la estructura de los cationes y aniones más usados para la formación de *líquidos iónicos*<sup>[8]</sup>, que son: Hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, trifluoroacetato y el triflato.

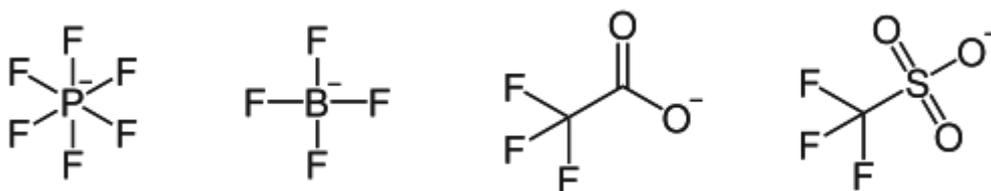


Figura 4. Aniones más usados para la formación de líquidos iónicos. Figura por Leyo [https://es.wikipedia.org/wiki/L%C3%ADquido\\_i%C3%B3nico#/media/File:Ionic\\_liquids\\_anions.svg](https://es.wikipedia.org/wiki/L%C3%ADquido_i%C3%B3nico#/media/File:Ionic_liquids_anions.svg)

En el siglo XX Hurley y Weir descubren que se pueden sintetizar sales que son líquidas a temperatura ambiente. Este descubrimiento permaneció como curiosidad, hasta que se van descubriendo sus propiedades, entonces se inician los estudios electroquímicos. La atención que despiertan los primeros resultados de las reacciones en líquidos iónicos impulsa a la síntesis de este tipo de compuestos. Utilizando diferentes precursores del catión y del anión se obtiene un gran número de compuestos cuya caracterización pone de manifiesto la gran variedad de propiedades que ofrecen los líquidos iónicos.

En el año 1992, el concepto de líquidos iónicos recibió un sustancial cambio debido a los estudios realizados por el grupo de trabajo de Wilkes, cuando ellos descubrieron la síntesis de sistemas con una estabilidad significativamente mejorada contra la hidrólisis, por ejemplo, fluidos iónicos basados en los aniones tetrafluoroborato [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> y hexafluorofosfato [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. En comparación con los líquidos iónicos a base de iones cloroaluminatos, estos sistemas brindan una alta tolerancia a la hidrólisis, generando una gama más amplia de aplicaciones especialmente para catálisis de metales de *transición*<sup>[7,9]</sup>.

En el siglo XXI, el estudio de líquidos iónicos se ha centrado en la caracterización de sus peculiares propiedades físicas y químicas y en el desarrollo de nuevas aplicaciones como disolventes.

### 1.2.1. Propiedades

Uno de los motivos por lo que los líquidos iónicos han despertado un gran interés en la industria, es la existencia de un gran número de aniones y cationes que permiten elegir la combinación más apropiada de ellos para formar un líquido iónico que se adapte a las exigencias de una determinada aplicación. En general, el catión, es el principal responsable del comportamiento químico y, el anión, el que aporta la mayor parte de las propiedades físicas, luego se pueden obtener líquidos iónicos con una gran variedad de propiedades físicas y químicas que los hagan muy específico.

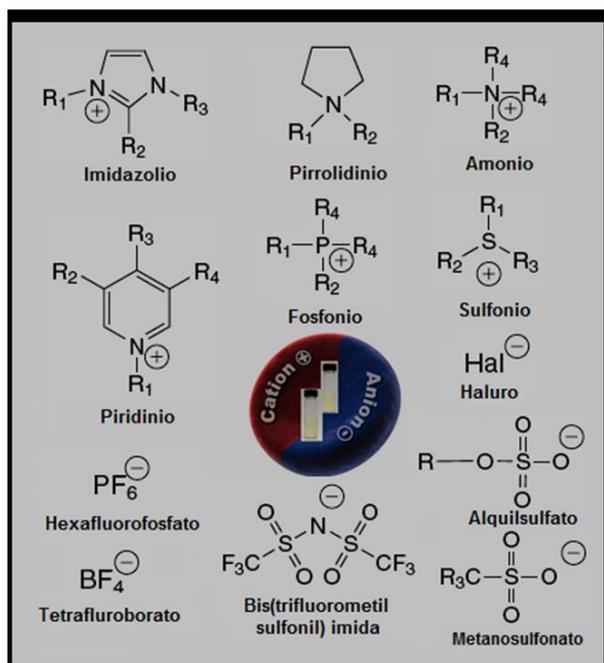


Figura 5. Los tipos de cationes y aniones más importantes reportados en la literatura. Figura extraída de “EQUILIBRIO DE FASE EN MEZCLAS DE HIDROCARBUROS Y LÍQUIDOS IÓNICOS DE IMIDAZOLIO” por E. A. González y M. Martínez-Reina.

Los líquidos iónicos tienen un conjunto de propiedades, siendo algunas de ellas las siguientes<sup>[7,9]</sup>:

- Generalmente son líquidos incoloros con viscosidades relativamente bajas.
- Exhiben una presión de vapor despreciable a condiciones de ambiente.
- Son buenos solventes para un amplio rango de compuestos orgánicos, inorgánicos y complejos organometálicos.
- Están frecuentemente compuestos de iones débilmente coordinados, así que tienen el potencial para ser altamente polares.
- Son inmiscibles con un número de solventes orgánicos, y provee una alternativa polar y no-acuosa para sistemas de dos fases (reacciones bifásicas).
- Se componen de dos partes (catión y anión), originando una flexibilidad sintética en la síntesis que no está disponible para solventes moleculares simples. Esto hace que el espectro de sus propiedades fisicoquímicas sea más amplio que los solventes orgánicos.
- Potencial para ser re-utilizado.
- Baja volatilidad.
- Bajo punto de fusión y elevada estabilidad.
- Alta conductividad.
- Baja toxicidad.

En la actualidad se les considera como «disolventes verdes» debido a sus bajas emisiones atmosféricas y a la posibilidad de la neutralización de sus residuos, ya que cuando la densidad del líquido iónico es muy diferente a la densidad de los productos de reacción se puede realizar la separación entre ambos por *decantación*<sup>[6]</sup>.

A partir de la estructura de los líquidos iónicos, se pueden obtener diferentes líquidos con distintas propiedades, todo ello variando los iones que hay presentes. Algunas de las propiedades específicamente diseñadas *son*<sup>[7,9]</sup>:

- Densidad:

La densidad de los líquidos iónicos disminuye a medida que el volumen de los cationes aumenta. Ligeros cambios estructurales en el catión permiten realizar un fino ajuste de la densidad, debido a las pequeñas variaciones que se presentan con el cambio de grupo alquilo. En general, los líquidos iónicos son más densos que el agua.

- Viscosidad:

La viscosidad de los líquidos iónicos está esencialmente determinada por su tendencia a formar puentes de hidrógeno y por la resistencia de sus interacciones de van der Waals. Esta afecta a la difusión de los solutos y a importantes parámetros técnicos de la operación como la agitación de la mezcla y el bombeo de los fluidos.

Las viscosidades más bajas son usualmente obtenidas para sales que contienen el ion 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM), en el cual una cadena lateral con suficiente movilidad es combinada con una masa molar baja. Las cadenas alquilo fluoradas o más largas resultan en viscosidades más altas debido a la existencia de interacciones más fuertes de van der Waals. La estructura del catión también influye en la viscosidad del líquido iónico.

El efecto de la temperatura en la viscosidad es mucho más complicado en los líquidos iónicos, no puede describirse con la ecuación de Arrhenius, que en los disolventes moleculares. Sus coeficientes de viscosidad a temperatura ambiente se encuentran entre 10 y 1000 centipoises (donde un  $Pa \cdot s$  es equivalente a 1000 centipoises). Por ejemplo, la viscosidad dinámica de (BMIM) (PF6) es 330 cP a 20°C. También esta propiedad se modifica con el número de carbonos del radical del anillo aromático. La viscosidad aumenta al aumentar la longitud de la cadena del sustituyente del imidazol.

- Punto de fusión:

El criterio clave para la evaluación de un líquido iónico es por definición su punto de fusión. Por tal razón, es de gran importancia preguntarse cuál es la relación entre la estructura y composición química de un líquido iónico y su punto de fusión.

Los cationes con bajos puntos de fusión son debidos a una baja simetría, interacciones intermoleculares débiles y una buena distribución de carga en el catión. Además del catión, el anión tiene cierta influencia en el punto de fusión. La comparación de los puntos de fusión de diferentes sales con el ion 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM) hace hincapié en que en la mayoría de los casos, un incremento en el tamaño del anión con la misma carga conduce a un decremento adicional en el punto de fusión (Tabla 1).

Líquido iónico	Punto de fusión [K]
[EMIM]Cl	360
[EMIM]NO <sub>2</sub>	328
[EMIM]NO <sub>3</sub>	311
[EMIM]AlCl <sub>4</sub>	280
[EMIM]BF <sub>4</sub>	279
[EMIM]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	264
[EMIM]CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	259

Tabla 1. Influencia de diferentes aniones sobre el punto de fusión de líquidos iónicos tipo imidazolio [9]

### 1.2.2. Aplicaciones

La posibilidad de modular las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos ha dado lugar a una gran variedad de aplicaciones como catalizadores tanto en síntesis orgánica como inorgánica, biocatálisis y polimerizaciones. También cabe destacar su comportamiento como<sup>[10]</sup>:

- Fluidos de transferencia de calor en sistemas de energía solar, debido a su amplio rango de temperatura en el que se encuentran en estado líquido y las buenas propiedades de estabilidad térmica que presentan.
- Lubricantes. Presentan propiedades deseadas por todo buen lubricante: baja volatilidad, alta estabilidad térmica y baja temperatura de fluidez. Pueden disminuir la fricción y el desgaste en contactos metal-metal, metal-cerámico y cerámico/cerámico.
- Plastificantes. La necesidad de plastificantes con propiedades térmicas y de volatilidad mejoradas que puedan ser usados a baja temperatura.

- Membranas líquidas iónicas soportadas. Entre las numerosas ventajas de este tipo de membranas cabe destacar que la cantidad de disolvente necesario es mínima y que los procesos de extracción y recuperación tienen lugar en una única etapa.
- Adhesivo en la fabricación de nuevas pinturas.
- Utilización en la síntesis de fármacos.

### 1.2.3. Procedimiento para obtener Líquidos iónicos.

Los dos principales métodos para conseguir líquido iónico son explicados a *continuación*<sup>[9]</sup>:

1º: **Reacciones de cuaternización**: se fundamenta en poli-sustituir una amina o una fosfina hasta conseguir hacerla cuaternaria mediante la reacción con un haluro de alquilo. Estos procesos de cuaternización poseen como ventajas el amplio rango de haloalcanos disponibles, y el hecho que las reacciones transcurran a temperaturas moderadas. Sin embargo, el tiempo de reacción es muy dependiente de la reactividad del haloalcano utilizado, por lo que es aconsejable trabajar en atmósferas inertes.

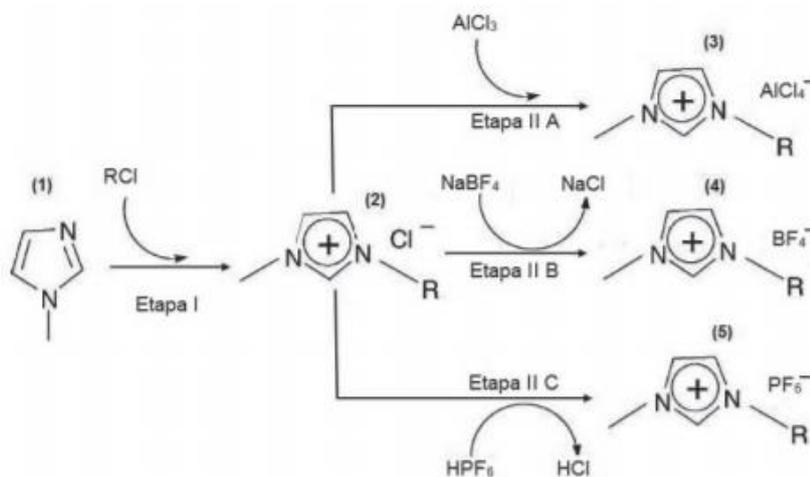


Figura 6. Síntesis con base en el catión imidazolio [9]

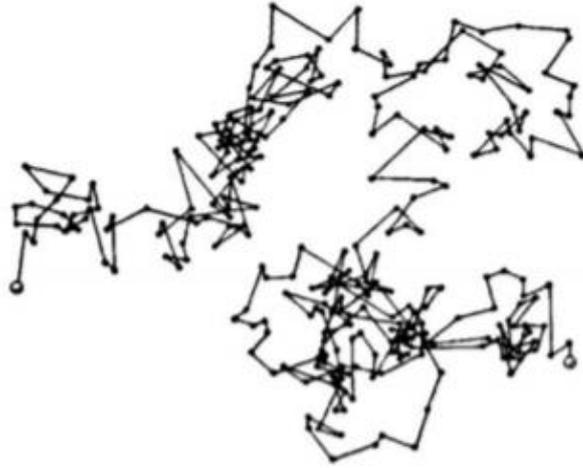
2: **Reacciones de intercambio**: En este método podemos modificar el anión de tres formas diferentes para obtener el líquido iónico. Primero, el haluro  $[RMIM]^+Cl^-$  puede ser tratado con un ácido de Lewis; la segunda alternativa se fundamenta en la adición de una sal metálica  $NaBF_4$  sobre la sal de haluro y la tercera consiste en la reacción de desplazamiento del ion haluro por un ácido fuerte  $HPF_6$ .

### 1.3. Nanofluidos.

Hay diferentes formas de definir un nanofluido. Una de ellas es la mezcla de las nanopartículas suspendidas en un líquido base generalmente se refieren a como un nanofluido. La naturaleza está llena de nanofluidos, como la sangre, un complejo nanofluido biológico donde diferentes nanopartículas (a nivel molecular) lograr diferentes funciones, y componentes funcionales responden activamente a su local ambiente <sup>[15]</sup>. Otra forma de definir los nanofluidos es decir que son fluidos embrionarios que exhiben propiedades térmicas superiores a las del fluido convencional <sup>[16]</sup>.

El objetivo de los nanofluidos es lograr las propiedades térmicas más altas posibles en las concentraciones más pequeñas posibles, por dispersión homogénea y suspensión estable de nanopartículas en los fluidos. Los nanofluidos juegan un papel vital en diversas aplicaciones térmicas, como la industria automotriz, los intercambiadores de calor, generación de energía solar, etc.

Se han llevado a cabo estudios sobre la conductividad térmica conseguida con nanofluidos de un gran número de materiales, tales como el óxido de cobre, alúmina, Oro, grafeno, nanotubos de carbono, que han mostrado un aumento significativo del coeficiente de transferencia de calor respecto al fluido base sin partículas en suspensión. Incluso con fracciones volumétricas pequeñas. Estos estudios han demostrado que los nanofluidos mejoran la conductividad térmica por conducción y convección. Los principales mecanismos que explicarían este aumento de conductividad térmica del nanofluido son el movimiento Browniano (Fig. 7), la formación de capas de moléculas del líquido en la interfase entre la nanopartícula y el fluido, el efecto cluster y el transporte térmico natural que presentan las nanopartículas <sup>[16]</sup>.



*Figura 7. Trayectoria de una partícula de pigmento amarillo suspendida en agua. Los puntos corresponden a la posición de la partícula cada 30 segundos [16].*

El movimiento Browniano contribuye de dos formas. Transportando el calor con el movimiento de las nanopartículas a través del fluido y produciendo choques entre ellas, y la otra mediante un aumento de la convección al aumentar el movimiento del fluido alrededor de las nanopartículas. Sin embargo si el líquido iónico que se utiliza es muy viscoso, lo que provoca que el movimiento de las partículas sea muy lento en comparación con lo dicho anteriormente.

Los nanofluidos pueden ser utilizados como lubricantes, por ejemplo se utilizaron líquidos iónicos de imidazolio con aniones que contienen flúor para obtener óxido de grafeno modificado y grafeno exfoliado, que luego se usaron como aditivos lubricantes. El excelente antidesgaste el rendimiento se atribuyó a la formación de tribofilms de grafeno que contienen IL dentro del desgaste de pistas, que evitarían el contacto directo entre asperezas <sup>[21]</sup>.

#### 1.4. Fluidos Newtonianos y no Newtonianos

Un fluido se define como una sustancia que se deforma continuamente bajo la aplicación de esfuerzos cortantes. Existen tres tipos de fluidos según su respuesta a este esfuerzo, y son los fluidos Newtonianos, no newtonianos y *viscoelásticos*<sup>[11]</sup>.

Un fluido Newtoniano se caracteriza por cumplir la Ley de Newton, es decir, que existe una relación lineal entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación. Su viscosidad es constante y no depende del esfuerzo aplicado. No depende del tiempo de aplicación del

esfuerzo, aunque sí puede depender tanto de la temperatura como de la presión a la que se encuentre. Un ejemplo de este tipo de fluido es el aceite o el agua.

En la figura se muestran dos gráficas para conocer mejor el comportamiento de este fluido frente a la velocidad de deformación.

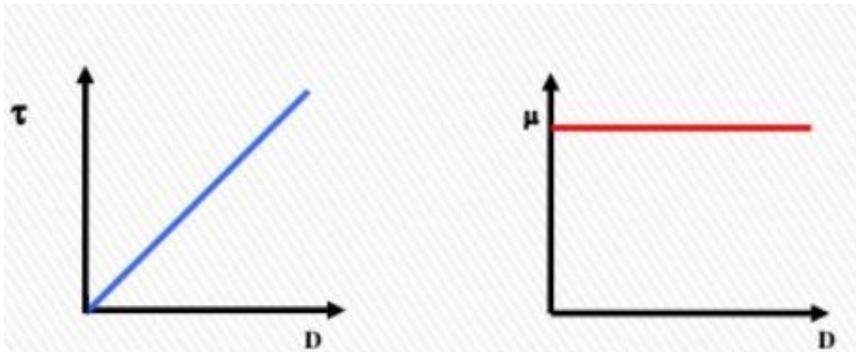


Figura 8. Curva de fluidez y de viscosidad para un fluido Newtoniano [11]

Los fluidos newtonianos se caracterizan por cumplir la Ley de la viscosidad de Newton:

$$\tau = \mu \cdot \frac{du}{dy}$$

Siendo  $\tau$  el esfuerzo cortante (mPa),  $\mu$  la viscosidad dinámica del fluido (Pa\*s) y  $\frac{du}{dy}$  la velocidad de deformación del fluido ( $s^{-1}$ ).

Un fluido no Newtoniano es aquel cuya viscosidad varía con el gradiente de tensión que se le aplica como resultado un fluido no newtoniano no tiene valor de viscosidad definido y constante a diferencia de un fluido Newtoniano. Estos fluidos no presentan linealidad en la relación entre la viscosidad y esfuerzo cortante que es lo que establece la ley de Newton. Se caracterizan por sus propiedades reológicas, es decir las tensiones que tiene que ver con la relación entre el esfuerzo y tensores de tensión bajo a diferentes condiciones de flujo.

Podemos destacar 3 tipos de comportamientos principales en los fluidos no Newtonianos, que son:

- **Dilatante:** son suspensiones en las que se produce un aumento de la viscosidad con la velocidad de deformación, es decir, un aumento del esfuerzo cortante con dicha velocidad. Se presenta cuando al aumentar la velocidad de cizalla se aumenta la viscosidad del fluido. Unos ejemplos serían la harina de maíz y la arena mojada.
- **Plásticos:** se comportan como un sólido hasta que sobrepasa un esfuerzo cortante mínimo y a partir de dicho valor se comporta como un líquido. Esto sucede cuando se

somete el material a esfuerzos inferiores a cierto valor umbral, esta almacena energía. Algunos ejemplos de comportamiento plástico son el chocolate y la mantequilla.

- **Pseudoplásticos:** Se caracterizan por una disminución de su viscosidad, y de su esfuerzo cortante, con la velocidad de deformación. Se presenta en materiales en los que al aumentar la velocidad de deformación se reduce su viscosidad. Por ejemplo en la mostaza y en algunas clases de pinturas.

Los fluidos viscoelásticos se caracterizan por presentar a la vez tanto propiedades viscosas como elásticas. Todo ello puede ser debido a la existencia en el líquido de moléculas muy largas y flexibles o también por la presencia de partículas líquidas o sólidos dispersos. Por ejemplo la nata.

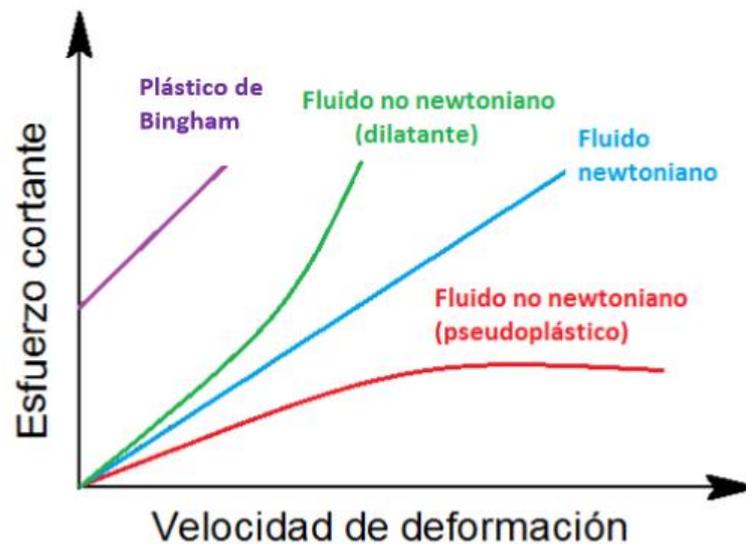


Figura 9. Ley de Newton de la viscosidad [6]

### 1.5. Reología

La reología es la ciencia del flujo y la deformación de la materia, describe la interrelación entre fuerzas, deformaciones y tiempo. La reología es aplicable a todos los materiales, desde los gases hasta los sólidos. Dicho con otras palabras, es la rama de la física que estudia el comportamiento de los fluidos sometidos a diferentes tipos de esfuerzos. El campo de la reología se extiende desde la mecánica de los fluidos Newtonianos por una parte, hasta la elasticidad de Hooke por otra <sup>[12]</sup>. La ciencia de la reología tiene apenas 80 años, fue fundada por dos científicos en los años veinte quienes tuvieron la necesidad común de describir las propiedades de flujo de fluidos. Estos pioneros fueron los profesores Marcus Reiner y Eugene Bingham.

El tener esa información permite <sup>[13]</sup>:

1. Caracterizar la materia y definir sus parámetros reológicos como viscosidad, consistencia, propiedades elásticas.
2. Diseñar equipos sofisticados de procesamiento industrial, conociendo previamente la caracterización de la materia a procesar.
3. Diseñar materiales nuevos con respuestas mecánicas muy específicas y bien definidas; entre muchas otras acciones.

### 1.5.1. Viscosidad

Cuando nos referimos a viscosidad, hacemos referencia a la resistencia que ejerce un fluido ante una deformación tangencial. En otras palabras, esta magnitud determina la velocidad con la que se deforma un fluido cuando este es sometido a un esfuerzo <sup>[6]</sup>, como podemos observar en la Ley de la viscosidad de Newton mencionada anteriormente.

$$\tau = \mu \cdot \frac{du}{dy}$$

Esta resistencia a fluir se genera a partir del rozamiento entre las moléculas. Por tanto, la viscosidad está muy condicionada por la estructura del material ya que cuanto más ordenada esté, más difícil será romper la estructura y deformarla, luego mayor será su viscosidad.

### 1.5.2. Esfuerzo de corte

Al aplicar sobre un material una fuerza,  $F$ , normal a la sección  $S$ , se produce lo que llamamos tensión normal o esfuerzo <sup>[12]</sup>.

$$\tau = \frac{F}{S}$$

Con esta relación podemos definir al esfuerzo como la fuerza por unidad de superficie y su unidad de medida es el pascal (Pa).

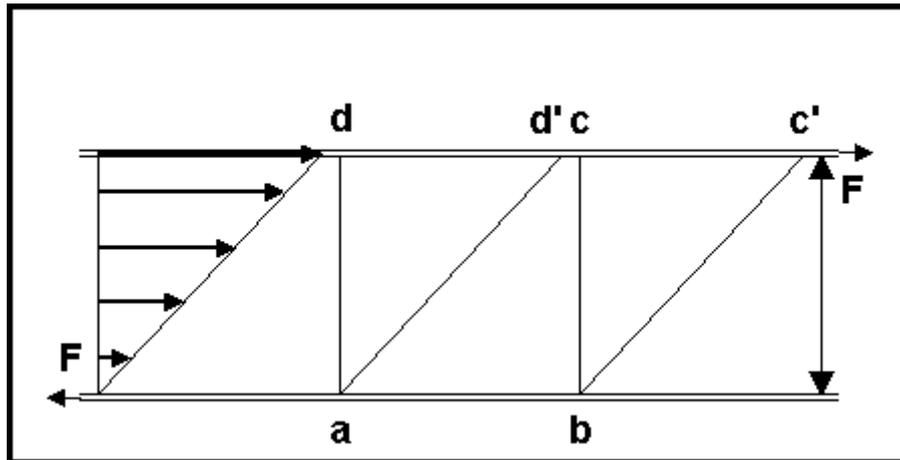


Figura 10. Esfuerzo y deformación de un fluido al aplicar una fuerza. Figura extraída de [http://fluidos.eia.edu.co/hidraulica/articulos/es/conceptosbasicosmfluidos/visco\\_poiseuille/visco\\_poiseuille.html](http://fluidos.eia.edu.co/hidraulica/articulos/es/conceptosbasicosmfluidos/visco_poiseuille/visco_poiseuille.html)

En la figura se puede observar un ejemplo de lo que sucede al aplicar una fuerza  $F$  a un objeto. En él se puede observar que se aplica una fuerza en el objeto, el cual da lugar a un esfuerzo que lleva a cabo una deformación en la misma.

### 1.5.3. Deformación y velocidad de deformación.

Como se puede observar en la figura 10, cuando se aplica una fuerza sobre el material, este se deforma, es decir, se produce un cambio en la dimensión o forma del material debido a los esfuerzos producidos al aplicar dicha fuerza <sup>[6]</sup>.

La siguiente ecuación define el término de deformación ( $\varepsilon$ ):

$$\varepsilon = \frac{(L - L_0)}{L_0}$$

Donde  $L$  es la nueva longitud y  $L_0$  es la longitud original.

Una magnitud que deriva de la deformación es la velocidad de deformación, que mide el tiempo que tarda en deformarse y es:

$$\gamma = \frac{d\varepsilon}{dt}$$

La velocidad de deformación también se puede expresar como:

$$\gamma = \frac{V}{L}$$

Donde V se mide en (m/s) y L en (m), así la unidad de la velocidad de deformación se puede llamar gradiente de cizalla, y su magnitud es (s<sup>-1</sup>).

#### 1.5.4. Fluidos Viscoelásticos

El comportamiento reológico de un material está basado en la viscoelasticidad. Es decir, este comportamiento es el resultante de un sistema fluido (newtoniano o no) y un sistema elástico (fluidos viscoelásticos).

Hookeano se refiere a que cumple la Ley de Hooke, que es:

$$\tau = E * \varepsilon$$

Siendo E el módulo de elasticidad de Young, el cual define la rigidez del material o resistencia a la deformación elástica (no permanente). Sin embargo, como su nombre indica este comportamiento ideal de recuperar su forma inicial solo sucedería en sólidos ideales.

En general, el comportamiento de los materiales está basado en la combinación de comportamientos viscosos y elásticos como podremos ver en los resultados de los ensayos que se van a realizar en este trabajo, así que debemos tener claro que la deformación elástica es instantánea y reversible, es decir, la deformación ocurre en el mismo instante que se aplica el esfuerzo y que la deformación viscosa depende del tiempo y es irreversible.

Se van a llevar a cabo experimentos de oscilación que consisten en someter un fluido a un esfuerzo o deformación sinusoidal. Una deformación sinusoidal puede expresarse en forma matemática como <sup>[12]</sup>:

$$\gamma = \gamma_0 * \sin(\omega t)$$

Donde  $\gamma_0$  es la amplitud de la onda de deformación y  $\omega$  es la frecuencia de oscilación. El esfuerzo resultante a la deformación es:

$$\tau = \tau_0 * \sin(\omega t + \delta)$$

donde  $\delta$  es el ángulo de fase. El ángulo de fase  $\delta$  es cero para los sólidos elásticos y  $90^\circ$  para los líquidos Newtonianos. Un fluido viscoelástico exhibe un ángulo de fase entre cero y  $90^\circ$ .

Este tipo de comportamiento puede ser descrito mediante números complejos; en tal sentido, el esfuerzo puede descomponerse en dos componentes, un componente en fase y un componente fuera de fase. Puede definirse entonces un módulo de elasticidad complejo:

$$G^* = G' + G''$$

La señal en fase,  $G'$ , se denomina el módulo de almacenamiento (elástico), o energía almacenada por ciclo, se corresponde con el módulo de Young de la teoría de la elasticidad de Hooke, indicando la energía usada en la deformación elástica, y se calcula como:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} * \cos(\delta)$$

La señal fuera de fase,  $G''$ , o módulo de pérdidas (o módulo viscoso), o energía disipada por ciclo, nos muestra la energía perdida en la deformación durante el proceso de cizalla ya que la deformación de un cuerpo viscoso no es reversible, y por tanto la energía se pierde, y se expresa como:

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} * \sin(\delta)$$

En la figura 11 se presenta un resumen del cálculo del módulo complejo de cizallamiento:

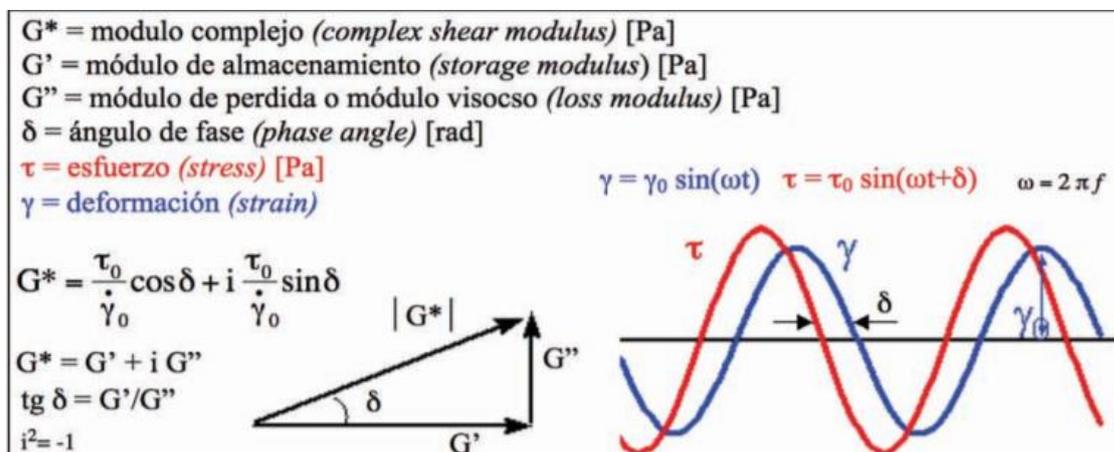


Figura 11. Módulo complejo de cizallamiento [12].

Cuando  $G''$  es mayor que  $G'$ , el material se comporta como un fluido y cuando sucede al revés se comporta como un gel.

## **2. Objetivos.**

Los principales objetivos de esta investigación son:

1. Evaluar la estabilidad de dispersiones de grafeno en líquido iónico [EMIM] [TFSI].
2. Caracterizar estas dispersiones mediante técnicas de análisis.
3. Determinar el comportamiento viscoelástico de las dispersiones.
4. Analizar el efecto de la temperatura.
5. Evaluar la capacidad lubricante de las dispersiones.

### 3. Materiales y metodología

#### 3.1. Materiales.

Los materiales que hemos utilizado en nuestros experimentos son presentados a continuación.

##### 3.1.1 Líquido iónico bis (fluorometilsulfonil)-imida de 1-etil-3-metilimidazolium.

En nuestra investigación vamos a utilizar el líquido iónico bis (fluorometilsulfonil)-imida de 1-etil-3-metilimidazolium, siendo su abreviatura [EMIM][TFSI], representado en la figura:

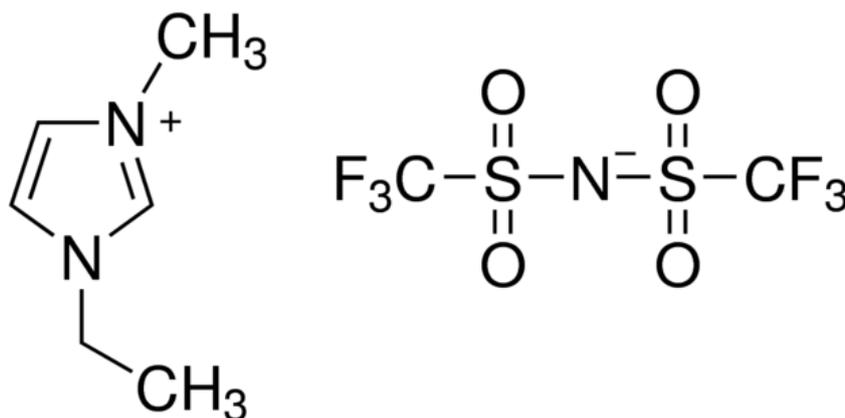


Figura 13. Estructura del bis (fluorometilsulfonil)-imida de 1-etil-3-metilimidazolium.

Las principales propiedades de este líquido iónico están recogidas en la tabla [14]:

Sustancia	$M_{IL}$ ( $g \cdot mol^{-1}$ )	$\rho$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	$\eta$ (mPa*s)	$u$ ( $m \cdot s^{-1}$ )
[EMIM][TFSI]	391,31	1,51845	32	1240

Tabla 2. Propiedades del líquido iónico.

Donde  $M_{IL}$  es la masa molar de la sustancia,  $\rho$  es su densidad,  $\eta$  su viscosidad dinámica y  $u$  es la velocidad del sonido, todo ello medido a presión atmosférica y a 298,15 K.

Se llevaron a cabo unos experimentos donde variaba la temperatura, en los que se vieron en todos que las propiedades de este líquido iónico, como otros varios disminuyen al aumentar la temperatura [14]:

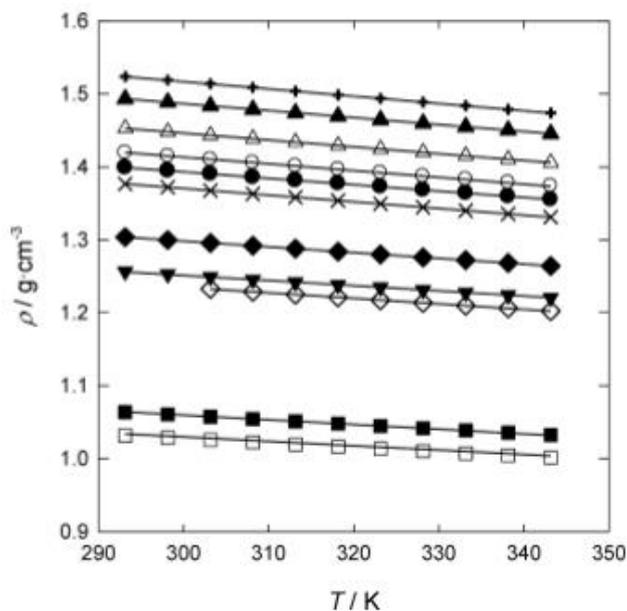


Figura 14. Densidad frente a la temperatura, siendo el símbolo + el [EMIM] [TFSI]

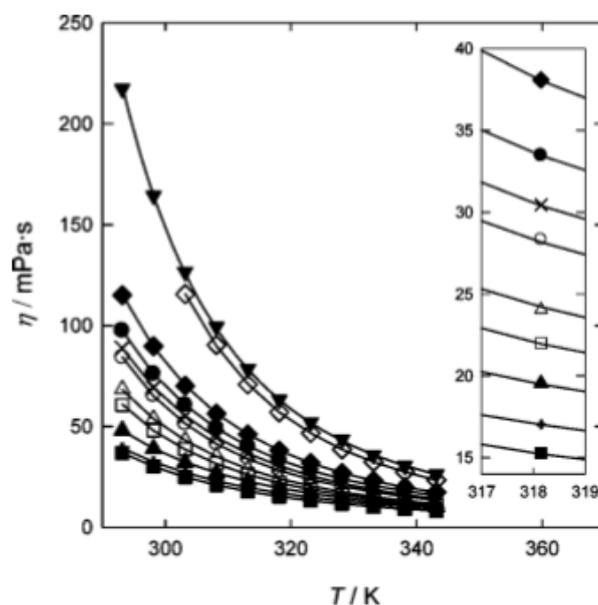


Figura 15. Viscosidad dinámica frente a la temperatura, siendo el símbolo + el [EMIM] [TFSI].

En la figura 15 se muestra el líquido iónico con el que hemos trabajado, que ha sido proporcionado por la empresa Solvionic, y en su etiqueta se pueden ver algunas de sus características.

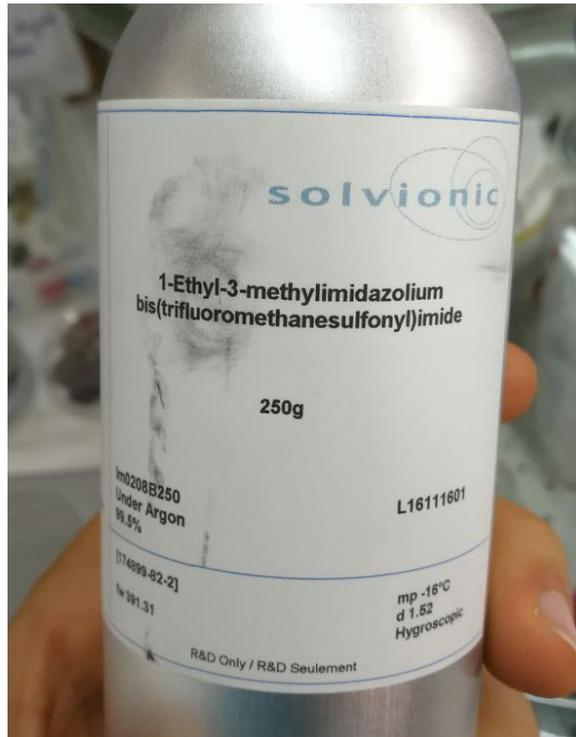


Figura 16. Recipiente con [EMIM] [TFSI]

### 3.1.2. Grafeno.

El grafeno utilizado en nuestras dispersiones ha sido el siguiente:



Figura 17. Recipiente con grafeno.

## 3.2. Equipos empleados.

El proceso experimental ha constado de dos fases: la primera, la preparación de las muestras, seguida de las técnicas de caracterización.

### 3.2.1. Equipos empleados en la preparación de la muestra.

#### 3.2.1.1. Ultrasonidos.

Este equipo es el que utilizamos para la preparación de las dispersiones del líquido iónico y el grafeno, con el objetivo de mejorar la agitación de las nanofases.

El equipo empleado para realizar esta función es un generador de ultrasonidos (también llamado sonicador) de alta eficiencia Labsonic M de Sartorius (figura 17).



*Figura 18. Generador de ultrasonidos de alta eficiencia Labsonic M de Sartorius.*

El fundamento de la sonicación consiste en convertir una corriente eléctrica en energía mecánica en forma de vibraciones de alta intensidad que generan ondas de ultrasonido. Estas ondas provocan vibraciones en la muestra mejorando la agitación de la dispersión.

El dispersor puede alcanzar una potencia de salida de 400 W. La amplitud de los ultrasonidos puede variarse entre un 20% y un 100% de la potencia máxima con intervalos de tiempo entre

0,2 y 1 s<sup>[18]</sup>. La sonda está fabricada con una aleación base titanio y son altamente resistentes a las fuerzas de cavitación, aunque todavía muestra desgaste con el uso prolongado.

La aplicación del rango está entre 10 µl con los 0,5 mm de diámetro con la sonda y 750 ml máximo con sondas de 10 mm de diámetro. La frecuencia de trabajo es de 24 kHz que está muy por encima del nivel de audición, por lo que el uso de una caja de amortiguación de sonido es recomendable para proteger al usuario del exceso de ruido.

A la hora de utilizarlo en nuestras dispersiones, se pondrá con una amplitud del 100% y un intervalo de un segundo.

### 3.2.1.2. Balanza de precisión.



*Figura 19. Balanza de precisión*

Para realizar las diferentes concentraciones de las dispersiones hemos utilizado el balance de la figura 19, el cual poníamos el Mortero Agatha, añadíamos la cantidad de grafeno necesaria y por último el líquido iónico hasta llegar a los 4 gr.

### 3.2.1.3. Agitador magnético.

Un agitador magnético consiste de una pequeña barra magnética (llamada barra de agitación) cubierta por una capa de plástico y una placa debajo de la que se encuentra un imán rotatorio o una serie de electroimanes dispuestos en forma circular a fin de crear un campo magnético rotatorio. Es muy frecuente que tal placa tenga un montaje de resistencias eléctricas con la finalidad de dotarle del calor necesario para calentar algunas soluciones químicas. Durante la operación de un agitador magnético típico, la barra magnética de agitación es deslizada dentro de un contenedor ya sea un matraz o vaso de precipitados de vidrio, de borosilicato preferentemente, conteniendo algún líquido para agitarlo. El contenedor es colocado encima de la placa en donde los campos magnéticos o el imán rotatorio ejercen su influencia sobre el recubierto y propician su rotación mecánica.



*Figura 20. Agitador magnético*

### 3.2.2. Equipos empleados en las técnicas de caracterización.

#### 3.2.2.1. Espectrometría infrarroja.

Para realizar el estudio de infrarrojos de las dispersiones hemos utilizado el espectrofotómetro “THERMO NICOLET 5700”. El sistema óptico utiliza el principio del interferómetro de Michelson de barrido continuo con conducción de espejo móvil mediante colchón neumático y dispone de una bancada óptica monobloque, construida con fundición de aleación de aluminio bajo presión, lo que le confiere una estabilidad excepcional, característica imprescindible en un sistema IRTF de altas prestaciones <sup>[19]</sup>.

Cuenta con las siguientes características:

- Interferómetro tipo Michelson de geometría en 45°, de colchón de aire generado por el propio mecanismo interferométrico, de modo que no necesita fuente externa de gas para trabajar.
- Alineamiento automático y autoalineamiento dinámico continuo asistido por láser.
- Resolución mejor de 0,5 cm<sup>-1</sup>.
- Velocidad de barrido del espejo móvil comprendida entre 0,158 y 5,06 cm/s.
- Precisión en longitud de onda mejor de 0,01 cm<sup>-1</sup> para cada punto de dato, medida a 2000 cm<sup>-1</sup> y controlada por el láser.
- Precisión en ordenadas mejor del 0,07 % de desviación, medida a 4 cm<sup>-1</sup> con lámina de poliestireno de 8 μm.
- Divisor de haz de Ge/KBr, con un intervalo espectral de 7400 a 350 cm<sup>-1</sup>.
- Detector DTGS/KBr, con un intervalo espectral de 12500 a 350 cm<sup>-1</sup>.
- Fuente infrarroja cerámica, operando a 1525 K, con un intervalo espectral de 9600 a 15 cm<sup>-1</sup>.
- Láser de referencia de helio-neón, operando a 15798 cm<sup>-1</sup>, prealineado y de alta capacidad.
- Generador de gas de purga, para eliminar la contribución espectral ambiental.
- Programa «Omic», para la evaluación y manipulación de espectros.
- Accesorio «Smart Orbit», para el análisis por reflexión total atenuada de sólidos y líquidos.
- Accesorio de acoplamiento al analizador termogravimétrico, para el análisis de los gases desprendidos por la muestra en el horno del mismo.



Figura 21. Espectrofotómetro Thermo Nicolet 5700

### 3.2.2.2. Analizador termogravimétrico.

Para medir la masa de nuestra muestra en función de la temperatura o el tiempo vamos a utilizar un analizador termogravimétrico “TGA 1HT” de Mettler-Toledo. Cuenta con las siguientes características <sup>[19]</sup>:

- Horno horizontal, con un rango de temperatura desde ambiente hasta 1600 °C.
- Exactitud térmica de  $\pm 0,5$  °C.
- Reproducibilidad térmica de  $\pm 0,3$  °C.
- Carga máxima de 1 g, tras el tarado.
- Registro simultáneo de la señal de flujo de calor.
- Resolución de 0,1  $\mu$ g.
- Deriva de la línea de base.
- Robot automuestreador de 34 posiciones.
- Controlador automático de gases de purga, de 0 a 200 ml/min.

El analizador puede acoplarse a un detector para el análisis de los gases desprendidos. Para ello se cuenta con un:

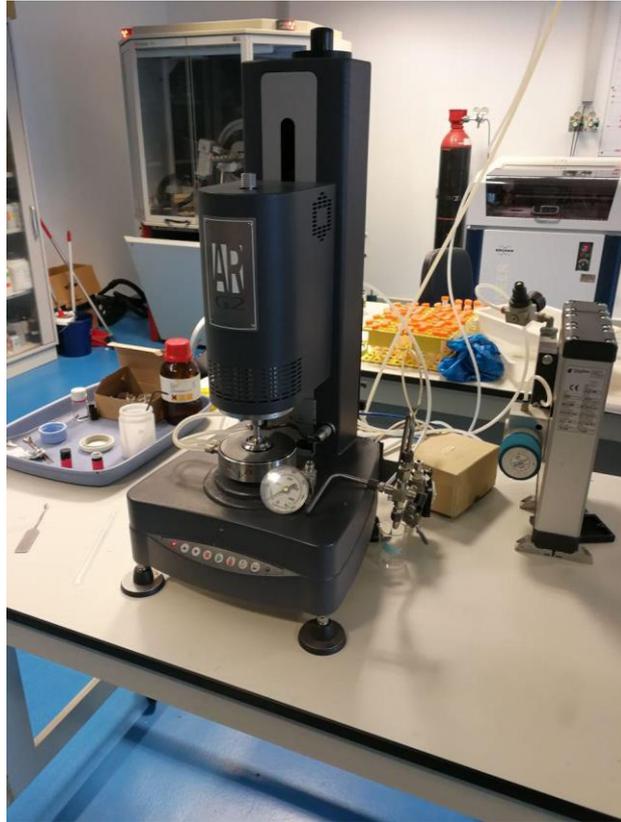
- Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier «Thermo Nicolet 5700».
- Espectrómetro de masas de cuadrupolo, «ThermoStar», QMS 300M3, de Balzers, con un rango de barrido de 1 a 300 uma, de 0'2 a 10 s/uma.



*Figura 23. Analizador termogravimétrico de Mettler-Toledo*

### 3.2.2.3. Reómetro.

Los ensayos de reología sobre las dispersiones de grafeno con el líquido iónico se llevaron a cabo en un reómetro AR-G2 TA Instruments (New Castle, Delaware, USA) de tipo rotacional, que se puede observar en la figura 24.



*Figura 24. Reómetro AR-G2 TA Instruments.*

Sistema de cojinete axial magnético, que permite un control muy preciso de torque, eliminando cualquier perturbación de ruido o señal de vibración causada por turbulencias de aire en los reómetros habituales de cojinetes de aire <sup>[19]</sup>.

Las principales características de este equipo son <sup>[19]</sup>:

- Capacidad de realizar experimentos a velocidad controlada y a esfuerzo controlado.
- Capaz de realizar estudios de viscoelasticidad de materiales, comportamiento cinético de reacciones de polimerización y curado.
- Amplio rango de control de fuerza normal: 0,01 - 50 N.
- Rango de par de fuerzas en oscilación:  $3 \cdot 10^{-6}$  – 200 mN.m.
- Rango de par de fuerzas en cizalla:  $10^{-5}$  – 200 mN.m.
- Resolución del par de fuerzas: 0,1 nN.m.
- Inercia del motor: 18  $\mu$ N.m.s
- Rango de velocidad angular en esfuerzo controlado: 0 - 300 rad/s.
- Rango de velocidad angular en deformación controlada:  $1,4 \cdot 10^{-9}$  - 300 rad/s.
- Rango de frecuencias:  $7,5 \cdot 10^{-7}$  - 628 rad/s.
- Resolución en el desplazamiento: 25 nrad.
- Tiempo necesario para cambio en la velocidad: 7 ms.

- Tiempo necesario para cambio en la deformación: 30 ms.
- Rango de temperatura con plato Peltier: -20 a 200 °C.
- Rango de temperatura con platos calientes: 30-400 °C.

Todos los ensayos se han realizado con una configuración de doble plato. La geometría de platos paralelos consiste en una placa que permanece fija, mientras que otra gira, en este caso la superior. Al ser ambas placas paralelas y planas, el flujo no es homogéneo, sino que se produce un gradiente, siendo la deformación nula en el centro y máxima en el extremo de la placa. El plato superior es un plato rotor de 40 mm.



*Figura 25. Plato Peltier.*

El plato inferior es el plato Peltier. Está constituido por un disco de cobre cubierto por una placa de cromo superficial. Esta placa es el sistema de control de temperatura del reómetro, por ello se usa cobre, ya que tiene una alta conductividad térmica que permite tener gradientes de temperaturas despreciables en toda la superficie del plato, mientras que la función de la placa de cromo es de protección contra daños mecánicos y químicos <sup>[20]</sup>.

El efecto Peltier está basado en que una corriente eléctrica atravesando la unión entre dos metales o semiconductores distintos produce un gradiente de temperatura en la unión (la temperatura se elevará en un lado y descenderá en el otro). El lado en el cual la temperatura será más elevada depende del sentido de la corriente aplicada.

Para eliminar el calor residual procedente de la energía aportada, se emplea un refrigerante, en este caso agua, que atraviesa la parte inferior de la placa.

Para cargar la muestra, la depositamos directamente sobre la placa Pletier con una pipeta, de forma que quede centrada y formando una circunferencia, con cuidado de no formar ni burbujas. A continuación, hacemos descender el plato paralelo y se introduce el espacio o gap necesario para que la muestra quede alineada con el borde de este. En la figura se describe el llenado correcto del reómetro, sin que haya defecto ni exceso de muestra, ya que las medidas se verían sistemáticamente afectadas.

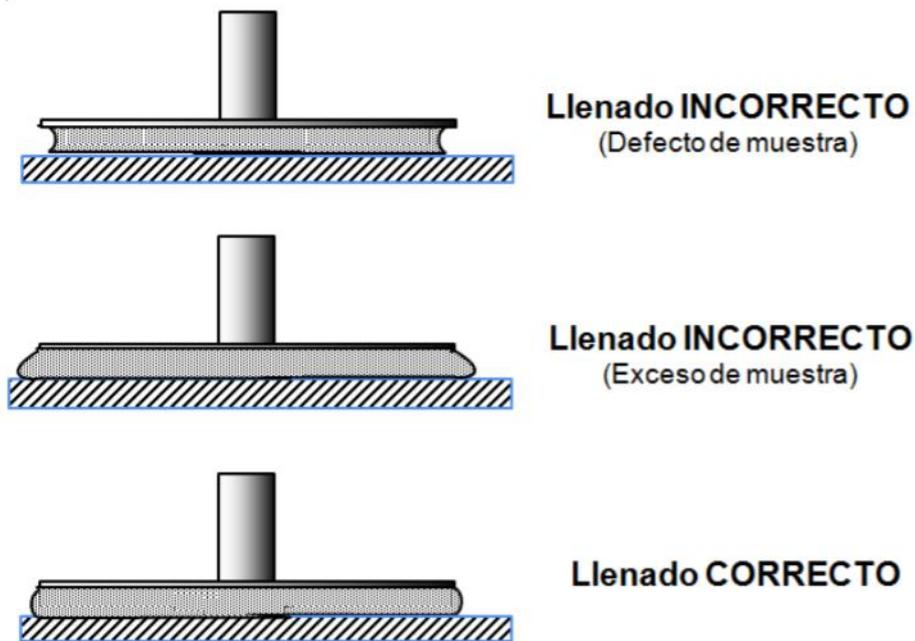


Figura 26. Llenado de la muestra [20].

### 3.3. Procedimiento experimental.

En este apartado vamos a explicar el procedimiento para preparar las dispersiones y los estudios que vamos a llevar a cabo para caracterizar nuestro fluido.

#### 3.3.1. Preparación de las dispersiones.

Las concentraciones empleadas en este trabajo fin de grado han sido de 1 % y 0,5 % en peso de grafeno. Debido a la capacidad del mortero de ágata, cada vez que se prepara la muestra se obtienen alrededor de cuatro gramos de dispersión. Por ello, el proceso de preparación de muestra implica pesar unos 0,04 gramos de grafeno y completar hasta el 100 % con el líquido iónico. Si lo queremos al 0,5% se realiza el mismo procedimiento y lo único que cambia es que utilizamos 0,02 g de grafeno.



*Figura 27. Mortero Agatha*

Una vez introducida la muestra, se realiza una molienda manual de 10 minutos, el cual obtendremos una dispersión de color negro, siendo la dispersión del 0,5% de grafeno más fluida que la del 1%.

Tras pasar los diez minutos, la dispersión se traslada a un vial, y de ahí se somete a sonicación a 35°C durante media hora. En la figura se puede ver como es el montaje de la sonicación, que se compone del Generador de ultrasonidos de alta eficiencia Labsonic M de Sartorius, de agua como refrigerante y de un agitador magnético.



*Figura 28. Esquema del equipo de sonicación de una muestra*

Cuando pasa esta media hora, se procede al etiquetado del vial correspondiente a cada muestra, para diferenciar la concentración y se envía al Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) para su estudio de caracterización.

Para la preparación de las dispersiones es muy importante tomar las medidas de seguridad necesarias para la manipulación de los materiales utilizados, como unos guantes, bata y una mascarilla de protección respiratoria como el de la figura 29, ya que los nanotubos son altamente tóxicos. Existe un protocolo de preparación de muestras en el laboratorio del departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación que se añade a este texto como Anexo.



*Figura 29. Mascarilla de protección respiratoria.*

### 3.3.2. Técnicas de caracterización.

Las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo fin de grado son:

#### 3.3.2.1. Estudio de infrarrojos.

Es una técnica de utilidad en la identificación de todo tipo de compuestos orgánicos e inorgánicos, en la determinación de grupos funcionales en matrices orgánicas, así como en el estudio de la composición molecular de superficies. Tiene amplia aplicación en el estudio de materiales poliméricos, combustibles, minerales,... Debido a la extensa gama de accesorios de muestreo, es posible analizar casi cualquier sólido, líquido o gas, de forma cualitativa y cuantitativa<sup>[19]</sup>.

En este trabajo fin de grado vamos a utilizar el líquido iónico TFSI, del cual obtenemos sus frecuencias en la tabla 3:

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación vibracional
569	Ring ip sym bend, CF <sub>3</sub> asym bend
960	CC str
1132	CC str, ring ip sym str
1227	CF <sub>3</sub> sym str
3165	Ring HCCH asym str, ring ip sym str

*Tabla 3. Modos vibracionales característicos del líquido iónico del [EMIM] [TFSI] [24]*

### 3.3.2.2. Análisis térmico.

El análisis termogravimétrico es una técnica de análisis térmico que mide la masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo. Permite realizar estudios de evaporación de constituyentes volátiles, descomposiciones en atmósfera inerte u oxidante, así como estudios de oxidación y ferromagnetismo. Resulta de aplicación en el análisis de polímeros, muestras geológicas, alimentos, etc.

### 3.3.2.3. Estudio Reológico.

Para la realización de este estudio de caracterización del líquido iónico con grafeno se han llevado a cabo tres tipos de ensayo distintos: En primer lugar, aplicando flujos de cizalla distintos observamos como varía la viscosidad de las dispersiones en función del flujo y los otros dos ensayos se corresponden con los ensayos de oscilación, en el primero de ellos se realiza un barrido de amplitud, donde se observa la influencia de la deformación aplicada y la estabilidad de la muestra y determinamos la región de viscoelasticidad y a partir de éste, eligiendo un valor de deformación que se encuentre en esta región, se realiza el último ensayo variando la frecuencia de giro para estudiar el comportamiento de la muestra en función de la velocidad.

Previo a la realización de los ensayos se debe de comprobar que el sistema funciona correctamente y en las condiciones de presión adecuadas. Una vez comprobado esto, se realiza un mapeo y se calibra el sistema a la temperatura a la que se va a realizar el ensayo, en nuestro

caso a 25°C y a 100°C. Tras realizar estos pasos se coloca la muestra en la placa Peltier de manera centrada y formando una circunferencia, evitando la formación de burbujas que podrían variar los resultados. Una vez cargada, hacemos descender el plato superior y se introduce el espacio o gap necesario para que la muestra quede alineada con el borde de este, de forma que quede como la figura 26.

El gap que utilizaremos debe de estar en el intervalo 600-1000  $\mu\text{m}$ .

A continuación, explicaremos de forma más detallada las condiciones en las que se han llevado a cabo los tres tipos de ensayos reológicos:

#### 1) Barridos de flujo

Con estos ensayos se determina la variación de la viscosidad con respecto a la velocidad de cizalla, que va aumentando de forma logarítmica desde 0,1 a 500  $\text{s}^{-1}$  en los ensayos de flujo creciente. Los experimentos se realizan a temperatura constante, a 25°C y a 100°C, se realizarán tres ensayos a cada temperatura y se trabajará con su media y su desviación y con flujos crecientes. Estos ensayos tienen como objetivo determinar en qué zonas la muestra se comporta como un fluido newtoniano y en cuáles no.

#### 2) Barridos de amplitud

Estos ensayos de oscilación se realizaron con una frecuencia constante, a 1 Hz, y variando el porcentaje de deformación desde 0,01 % hasta 200 % con el fin de conocer la región de viscoelasticidad lineal del fluido.

#### 3) Barridos de frecuencia

Los barridos de frecuencia son ensayos de oscilación, que mantienen constante el porcentaje de deformación, a un 0,5% para las dispersiones de grafeno y para el líquido iónico puro y vamos variando la frecuencia desde 100 Hz hasta 0,1 Hz, para así poder observar como varían los módulos de elasticidad ( $G'$ ) y viscosidad ( $G''$ ). El valor de deformación se escoge al realizar el barrido de amplitud anteriormente y observar la región de viscoelasticidad lineal de cada muestra, por eso puede variar de unas muestras a otras.

## 4. Discusión de los resultados.

### 4.1. Estudio infrarrojo

En esta sección vamos a estudiar cómo se ven afectados los modos vibracionales de los átomos del líquido iónico al añadir grafeno.

En la siguiente gráfica se pueden observar los espectros del líquido y de las diferentes dispersiones de grafeno en el rango del infrarrojo, y si sucede alguna modificación con la presencia de este:

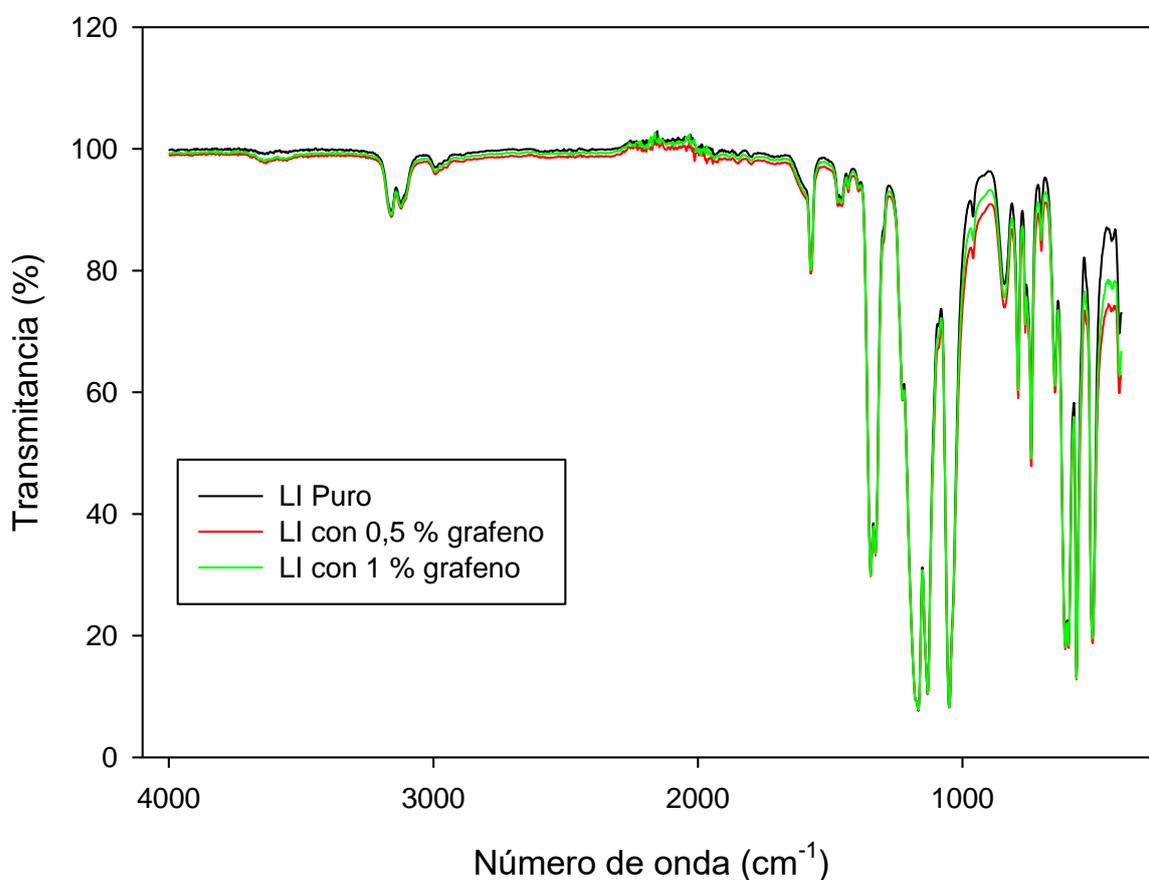


Figura 30. Infrarrojo en TFSI

En la figura 30, se puede observar en negro el espectro del líquido iónico EMIMTFSI puro. El primer pico tiene una longitud de  $3160\text{ cm}^{-1}$ , por lo que hay un anillo de HCCH, esto es debido al catión imidazolio. El siguiente pico que destaca podría ser el de  $1227\text{ cm}^{-1}$ , que significa que

hay  $\text{CF}_3$  simétrico, ya que el IL está compuesto por F y que se corresponde con el anión. Otro pico a destacar es el de  $568,41 \text{ cm}^{-1}$  porque significa que hay un anillo de simetría de  $\text{CF}_3$  y por último el pico de  $1131 \text{ cm}^{-1}$ , ya que indica que hay enlaces de carbono. Estas son las bandas más características que nos sirven para caracterizar al líquido iónico.

Es interesante observar que apenas se perciben cambios en la estructura del líquido iónico al añadirle grafeno a las dos concentraciones estudiadas. En rojo tenemos representado el espectro de transmisión infrarroja de la dispersión al 0,5 % y en verde al 1 %. Como podemos observar las bandas que había presentes en el líquido iónico prácticamente no se ven afectadas por la presencia de grafeno, por lo que podemos concluir que los modos vibracionales del EMIMTFSI no varían.

#### 4.2. Estudio del análisis termogravimétrico (TGA)

Con esta técnica vamos a ver cómo afecta la presencia de grafeno a la pérdida de peso del líquido iónico con el calor, es decir, evaluaremos la estabilidad térmica de la muestra. Vamos a tomar como referencia el punto en el que se pierde el 50 % del material.

En primer lugar realizamos el experimento con el TFSI puro y vemos que se ha perdido el 50 % de la masa a  $484,14 \text{ }^\circ\text{C}$ . A continuación le añadimos una concentración del 0,5 % de grafeno y vemos que se produce la pérdida del 50 % a  $481,37 \text{ }^\circ\text{C}$ . Por último lo realizamos con un 1 % de grafeno y tenemos que a  $465,4 \text{ }^\circ\text{C}$  se produce la pérdida del 50 % del peso.

Podemos concluir que cuanta más cantidad de grafeno le añadamos al líquido iónico, menor será la temperatura en la cual la dispersión pierda el 50 % del peso. Como hemos explicado en el apartado anterior, la estructura del líquido iónico se organiza de forma más uniforme con la presencia del grafeno.

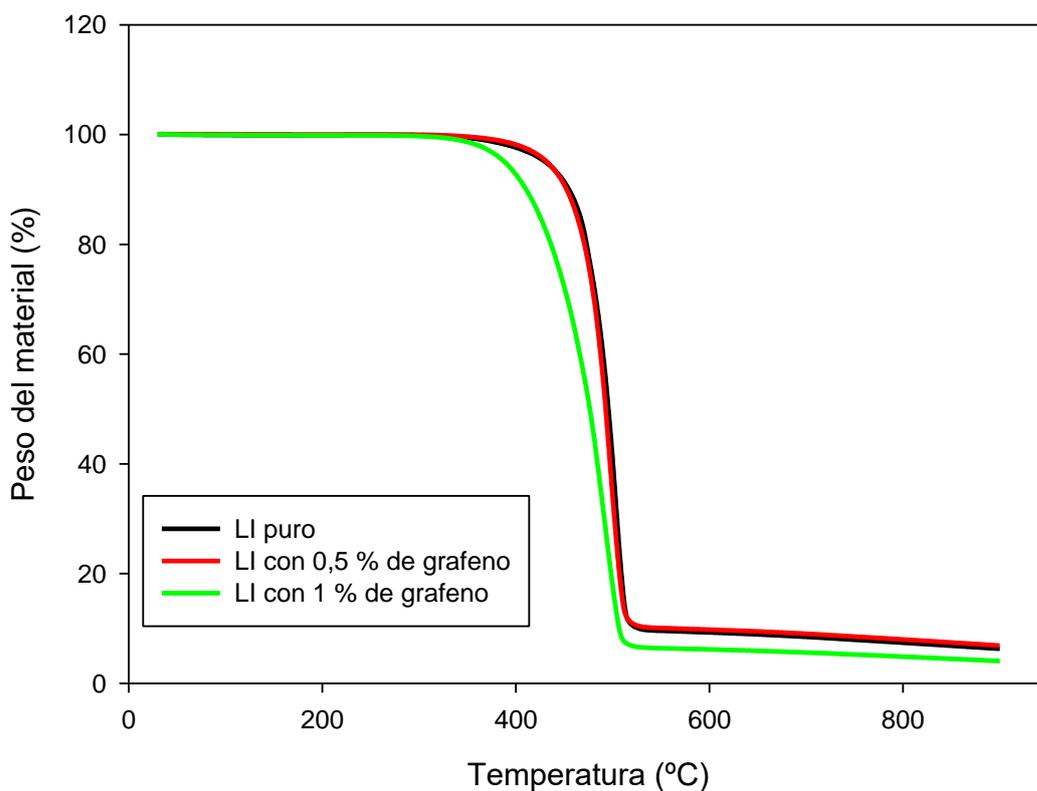


Figura 32. Curva termogravimétrica del líquido iónico [EMIM][TFSI] y de las dispersiones con grafeno al 0,5 % y 1 % en peso.

### 4.3. Estudio Reológico.

A continuación, se presentan los resultados del estudio reológico del líquido iónico TFSI 102 y sus dispersiones con distintas concentraciones de grafeno. Este estudio nos orienta sobre el comportamiento del fluido y nos indica el valor de su viscosidad, que es un parámetro fundamental en la caracterización de cualquier lubricante. Además nos da una idea de la estructura interna del fluido, es decir, de la ordenación de las moléculas del líquido iónico y las nanofases.

A la hora de mostrar los resultados, los hemos dividido en las diferentes técnicas llevadas a cabo, que son: barrido de flujo, barrido de amplitud y barrido de frecuencia. Con ellos vamos a ver cómo influye la temperatura, el gradiente de cizalla y la frecuencia en la estabilidad en el fluido.

### 4.3.1. Barridos de flujo

En primer lugar se han llevado a cabo una serie de ensayos a 25°C y 100°C para observar la influencia del gradiente de cizalla en la viscosidad del líquido iónico y de sus dispersiones en estado estacionario. Hemos realizado los experimentos en un rango de 0,1 s<sup>-1</sup> a 500 s<sup>-1</sup> y diez puntos por década.

En la figura 33 tenemos representada la curva correspondiente al líquido iónico puro.

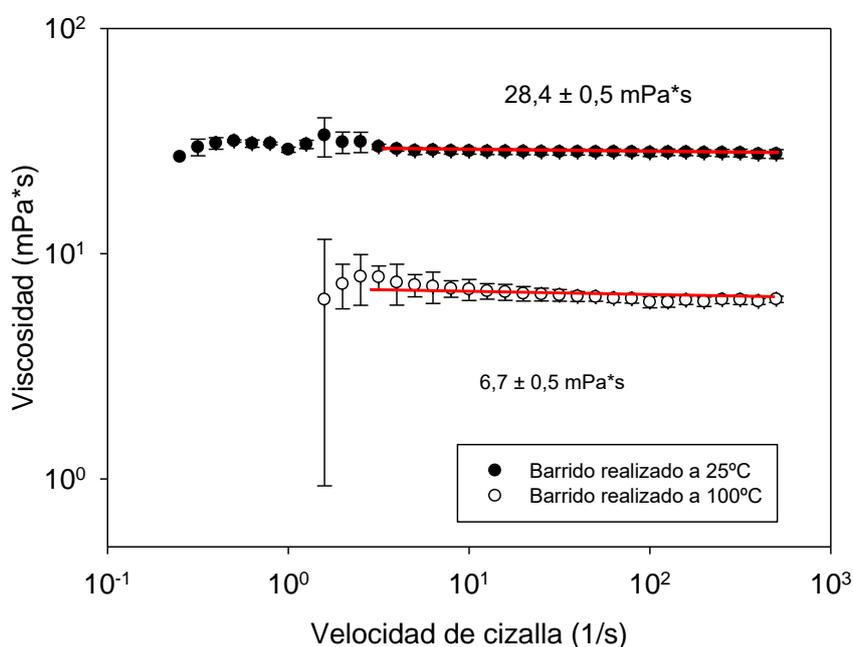


Figura 33. Barrido de flujo del [EMIM] [TFSI] puro.

Podemos observar que efectivamente se trata de un líquido newtoniano, ya que mantiene una viscosidad constante y que al aumentar la temperatura, la viscosidad disminuye. También se puede decir que la viscosidad de esta sustancia es baja en comparación con otros líquidos iónicos, como [BMIM] [MDEGS04] con 1033 mPa · s o el [BMIM] [PF6] con 370 mPa · s. Por debajo de 0,1 s<sup>-1</sup> se podría decir que no sigue un comportamiento newtoniano exacto debido a que a velocidades de cizalla tan bajas los resultados tienen menos precisión, por la baja sensibilidad del aparato.

A continuación se muestra el comportamiento que tiene este líquido al añadirle una concentración de grafeno. En la figura 34, se muestra la dispersión de la muestra con un 1% de

grafeno y en la figura 35 la dispersión de la muestra con 0,5% de grafeno y tienen las siguientes formas:

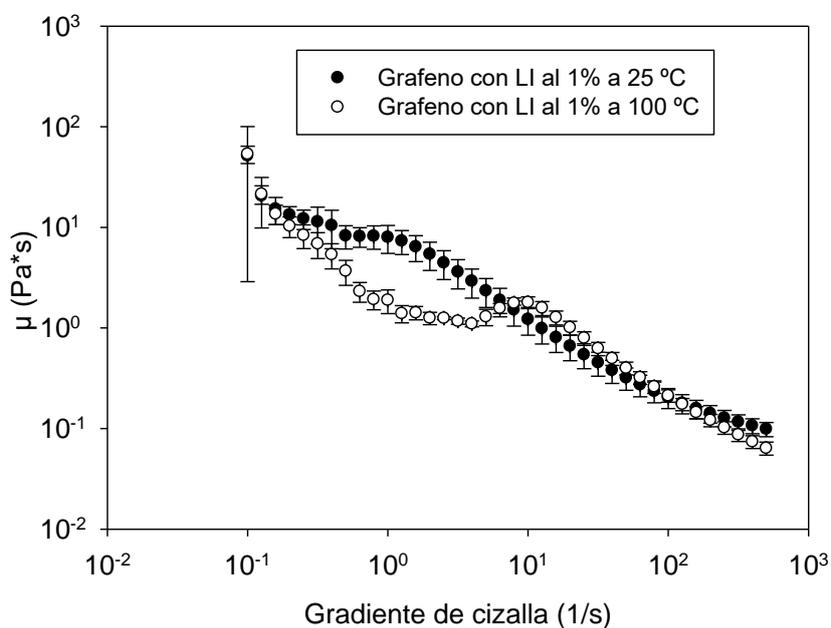


Figura 34. Barrido de flujo del [EMIM] [TFSI] a 1 % de grafeno

En este ensayo podemos decir que la dispersión pasa de ser un fluido Newtoniano a uno no Newtoniano ya que su viscosidad no permanece constante. Es importante destacar que la viscosidad se ve claramente aumentada por la presencia de grafeno en el líquido iónico, de manera que el grafeno actúa como un espesante formando una dispersión con un orden estructural más elevado que el líquido iónico en estado puro.

Cuando aplicamos un flujo de cizalla, tenemos una estructura con una determinada resistencia a ser deformada que vamos rompiendo debido al desplazamiento producido por el esfuerzo aplicado. Esta ruptura hace que el fluido resulte más fácil de deformar y, por tanto, disminuya su resistencia a la deformación y su viscosidad. A 25 °C se observa un descenso de la viscosidad, este fenómeno se denomina aclaramiento por cizalla, también conocido como “shear thinning”. Las fuerzas intermoleculares que forman la dispersión se ven debilitadas por la acción del flujo de cizalla. Sin embargo, el comportamiento más interesante ocurre a 100 °C, ya que a intensidades altas de flujo se observa el aclaramiento por cizalla, pero cuando la intensidad del flujo es intermedia, en torno a los  $10 \text{ s}^{-1}$ , se observa un espesamiento por cizalla o “shear thickening”. El aumento de la temperatura provoca una interacción más débil entre las moléculas del líquido iónico lo que provoca que el grafeno se asocie más fuertemente consigo

mismo. Al aumentar la intensidad del flujo, se favorece que las partículas de grafeno interactúen unas con otras y forman agregados que actúan como una resistencia al flujo, por lo que la viscosidad aumenta. Cuando finalmente se aplica un gradiente de cizalla muy intenso, en estas condiciones sí que el flujo es lo suficientemente fuerte como para desordenar la estructura del fluido y dar lugar al aclaramiento de cizalla.

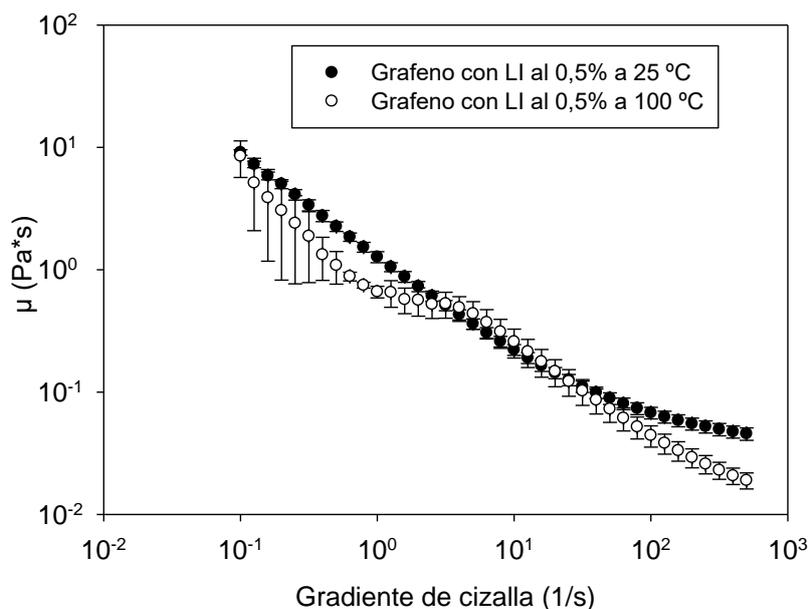


Figura 35. Barrido de flujo del [EMIM] [TFSI] a 0,5 % de grafeno

Al disminuir la concentración de grafeno en la dispersión únicamente cambia la viscosidad de este fluido, siendo menor. A 25 °C, se observa de nuevo el comportamiento de aclaramiento por cizalla, pero es interesante observar que el espesamiento por cizalla que ocurría con la muestra al 1 % no pasa cuando disminuimos la concentración al 0,5 % en peso de grafeno. Sí que se observa que la disminución de la viscosidad en la región entre 1 y 10 s<sup>-1</sup> es mucho menos intensa, con una viscosidad casi constante en esa región. Esto es debido a que la estructura formada a esta temperatura es lo suficientemente fuerte como para resistir esas intensidades de flujo.

Con estos ensayos podemos decir que se cumple la Ley de la viscosidad de Newton, explicada anteriormente, en el caso del líquido iónico, pero que al adicionar grafeno obtenemos fluidos no Newtonianos. Dependiendo de la cantidad de grafeno que se le añade al líquido iónico, afecta de una forma o de otra al mismo, pudiéndose observar un espesamiento de cizalla al 1 % en grafeno y a una temperatura de 25 °C. Cuanta más cantidad se le añada, mayor será su

viscosidad y menos le afectará el gradiente de cizalla. Esto se debe a que la estructura que se forma con estas dispersiones es mucho más ordenada.

#### 4.2.2. Barrido de amplitud.

En estos ensayos se registra la influencia de la deformación de los fluidos a una frecuencia constante en la viscosidad. Además nos sirven para determinar la región viscoelástica lineal (LVR) del LI y de sus dispersiones.

Se han realizado 6 barridos de amplitud en este trabajo fin de grado para las diferentes concentraciones de grafeno que utilizamos a 25 °C y 100 °C y para el líquido iónico puro. Todas ellas se han llevado a cabo con una frecuencia constante de 1 Hz, con un rango de deformación de 0,05 % a 10 % y diez puntos por década, siendo representadas en las siguientes gráficas:

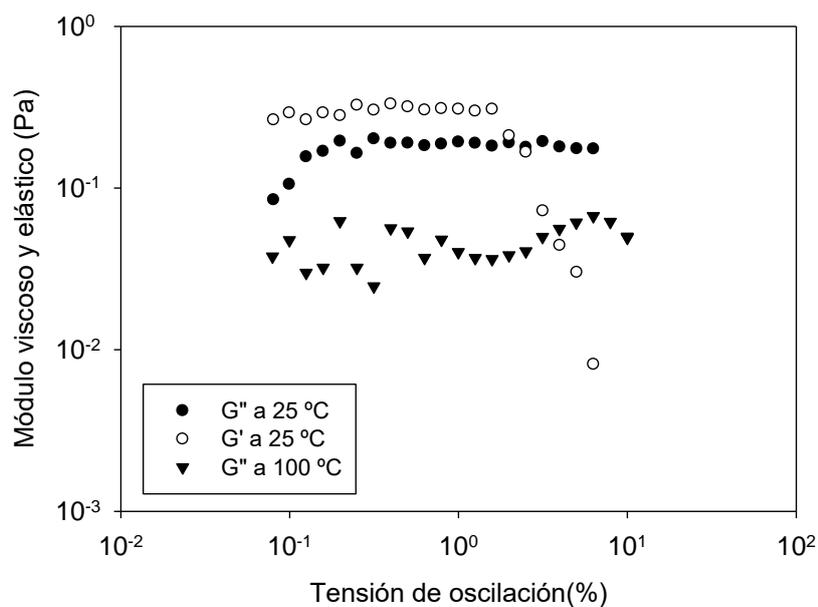


Figura 36. Barrido de amplitud del líquido iónico puro

Podemos ver que no existe módulo elástico para 100°C, ya que es un fluido Newtoniano de baja viscosidad, por lo que la componente elástica es tan pequeña que el aparato no es capaz de registrar su valor.

A continuación, en la figura 37, vamos a ver qué sucede cuando se le añade grafeno al líquido iónico

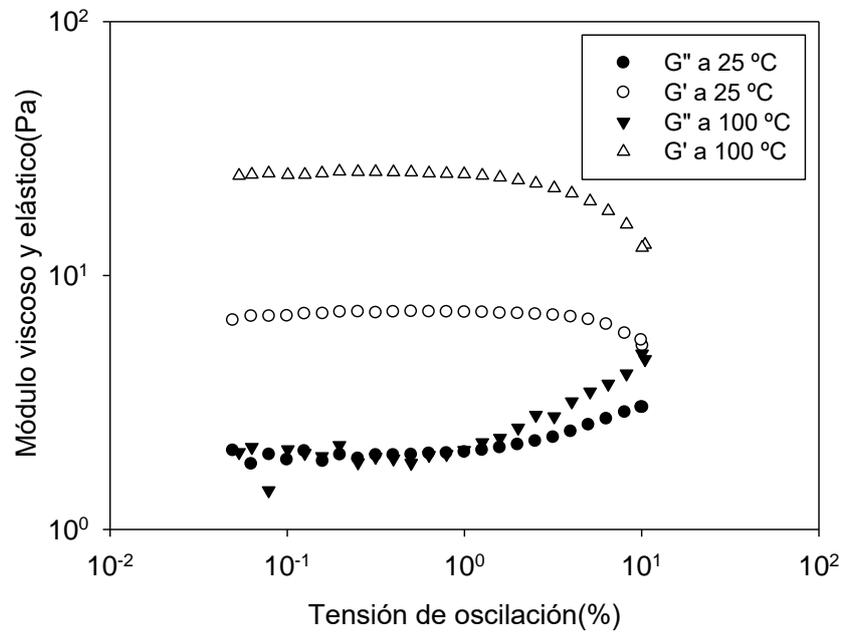


Figura 37. Barrido de amplitud a 0,5 % de grafeno

En esta gráfica podemos observar que los módulos son mayores que en el caso del líquido iónico puro. En este caso si hay módulo viscoso para 100 °C, debido a que esta dispersión posee una mayor viscosidad en comparación el LI puro y los datos aparecen de forma más ordenados, posiblemente es debido a que con la presencia de grafeno, la estructura del líquido iónico se ordene.

En la figura 38 representamos el ensayo realizado al 1 % de grafeno y sucede lo siguiente:

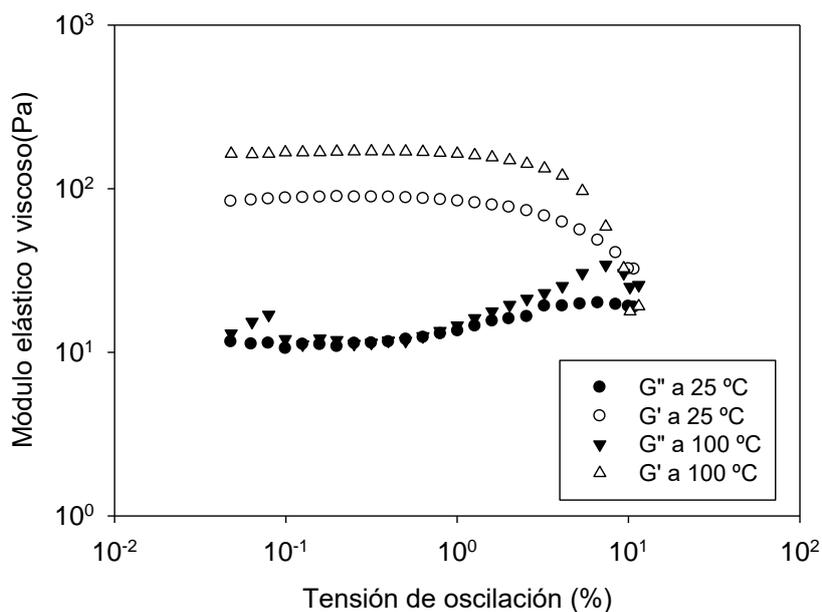


Figura 38. Barrido de amplitud al 1 % de grafeno

En primer lugar podemos observar que el módulo elástico  $G'$  es mayor que el módulo viscoso  $G''$ , por lo que hay una región de viscoelasticidad lineal con predominio de la componente elástica. En ambos ensayos se muestra una clara relación lineal entre los módulos, lo que determina una gran región de viscoelasticidad lineal y, por tanto, una gran estabilidad de la muestra.

Podemos destacar la gran similitud entre las curvas de amplitud de las figuras 38 y 39. Sin embargo, al aumentar la temperatura de 25 °C a 100 °C se observa una disminución de la región viscoelástica lineal, así como un crecimiento de ambos módulos, por lo que la temperatura actúa como un agente debilitador de la estabilidad de este tipo de dispersiones.

Además, al aumentar la temperatura, la diferencia entre el valor de  $G'$  y  $G''$  va aumentando, significando que la componente elástica, también llamada módulo de almacenamiento, va ganando peso frente a la viscosa. Esto sucede porque al aumentar la temperatura el fluido recibe

mucha energía, que almacena y, por tanto, las partículas fluyen mejor y podemos observar que sucede lo mismo con la componente viscosa  $G''$ .

Una vez realizada esta toma de datos, tenemos determinada la región de viscoelasticidad lineal del fluido, y vamos a escoger el mismo valor de deformación para los barridos de frecuencia, y este es del 0.5%.

Podemos concluir que en este caso tenemos unos geles más débiles al disminuir la cantidad de grafeno, lo que concuerda con las conclusiones extraídas en el apartado anterior cuando se observaban valores mayores de viscosidad al aumentar la concentración de grafeno.

### 4.2.3. Barridos de frecuencia

A partir de los barridos de amplitud vamos a poder realizar estos barridos, en los que vamos a trabajar con un valor de deformación constante perteneciente a la región de viscoelasticidad lineal y lo que vamos a variar ahora es la frecuencia de giro, con el fin de observar como varían las componentes elástica y viscosa y, por tanto, conocer el comportamiento del fluido. También evaluamos la viscosidad compleja, que es una suma de las aportaciones elástica y viscosa a la resistencia a fluir.

En este trabajo fin de grado hemos realizado este tipo de ensayo para los diferentes casos de dispersiones (líquido iónico puro, con grafeno al 0,5 % y al 1 %) a 25 °C y 100 °C, tres veces por cada caso, con un rango de frecuencia desde 100 HZ hasta 0,1 Hz por diez puntos por década. Los resultados vienen mostrados en las siguientes gráficas.

Vamos a ver qué sucede si no añadimos grafeno al líquido iónico en la figura 39 y 40:

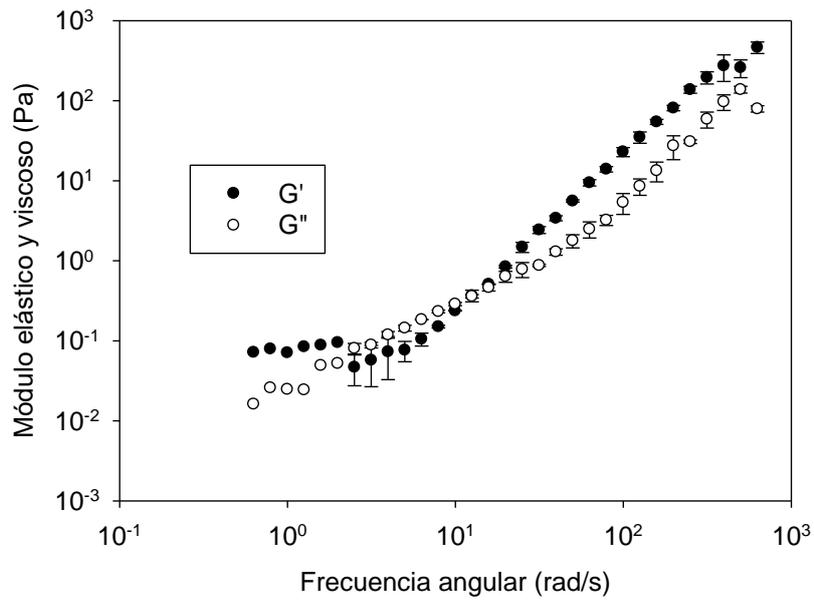


Figura 39. Barrido de frecuencia del líquido iónico puro

En las figuras 39 y 40 hemos representado la variación de los módulos elástico y viscoso y de la viscosidad compleja para el líquido iónico puro. En este caso se producen tres etapas, en las cuales primero el líquido es un gel, después pasa a fluido y de nuevo pasa a gel. Ambos módulos son ascendentes conforme aumenta la frecuencia angular. Esto se puede deber a que la estructura del líquido puro sea inestable.

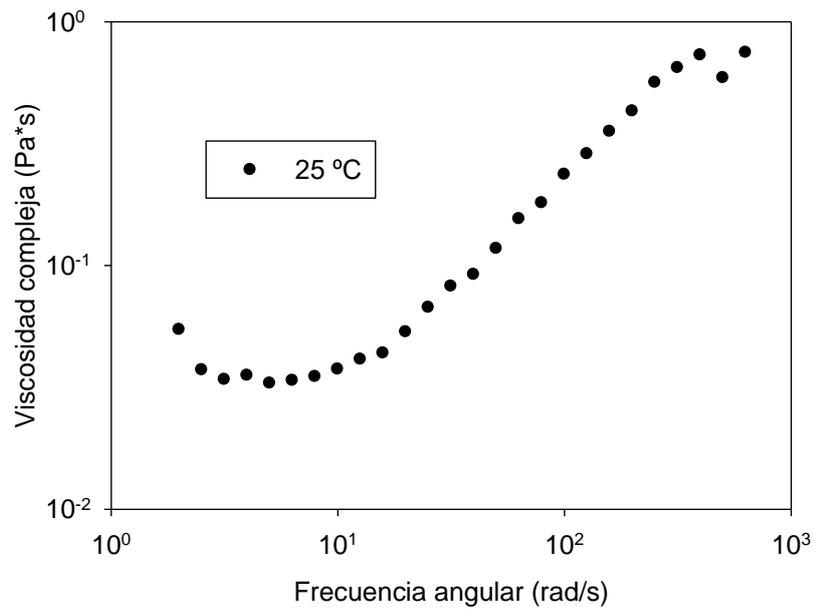


Figura 40. Viscosidad compleja del líquido iónico puro.

Como podemos ver, la viscosidad del líquido iónico aumenta conforme aumenta la frecuencia angular, todo lo contrario que al estar en contacto con el grafeno, como se verá más adelante. Esto se debe a que el aumento de la frecuencia angular es lo que nos forma el gel y se puede observar una transición sol-gel.

A continuación vamos a ver qué sucede al utilizar grafeno al 0,5 % de concentración:

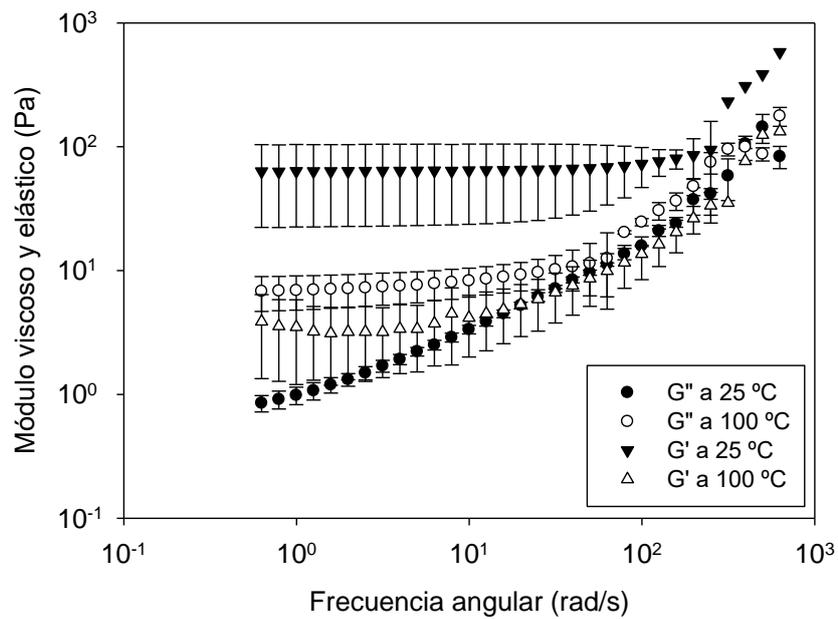


Figura 41. Barrido de frecuencia del grafeno al 0,5 %

En la figura podemos ver que el módulo elástico es mucho mayor que el viscoso para cualquier temperatura, por lo que tenemos un material gel, que es muy útil para aplicaciones de lubricación.

El módulo viscoso aumenta conforme aumenta la frecuencia angular y que a mayor temperatura, mayor será este módulo. Es interesante indicar que el módulo elástico disminuye su valor al aumentar la temperatura, tal y como cabe de esperar en un fluido. Sin embargo, el módulo viscoso aumenta notablemente al aumentar la temperatura. Si analizamos ambas componentes juntas en el valor de la viscosidad compleja (figura 42), vemos que en contra de lo esperado la viscosidad aumenta con la temperatura, en lugar de verse reducida como cabría esperar.

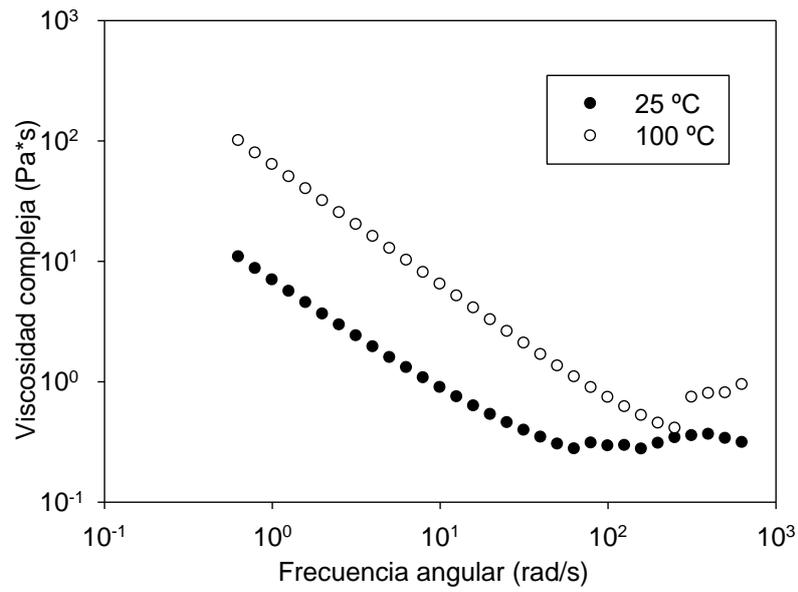


Figura 42. Barrido de frecuencia del grafeno al 0,5%

Para finalizar, realizamos un estudio análogo a las dispersiones con 1 % de grafeno.

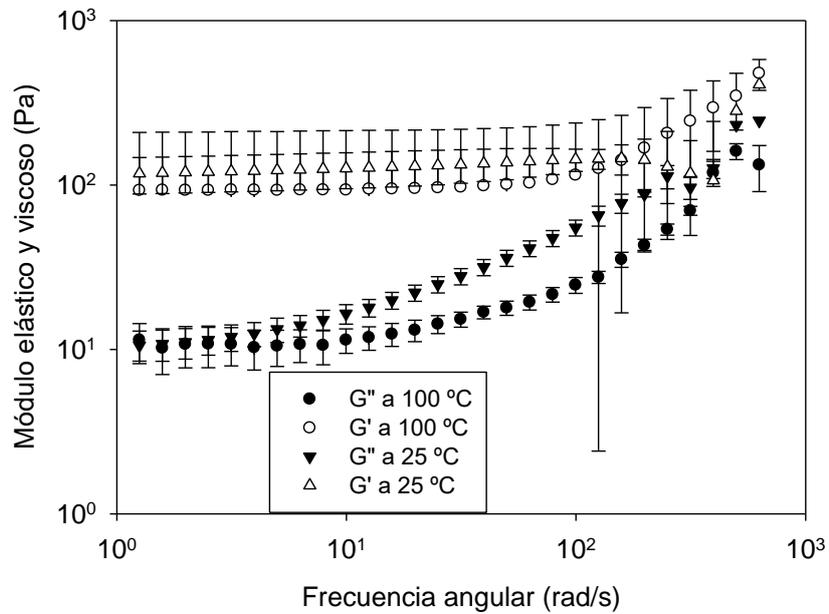
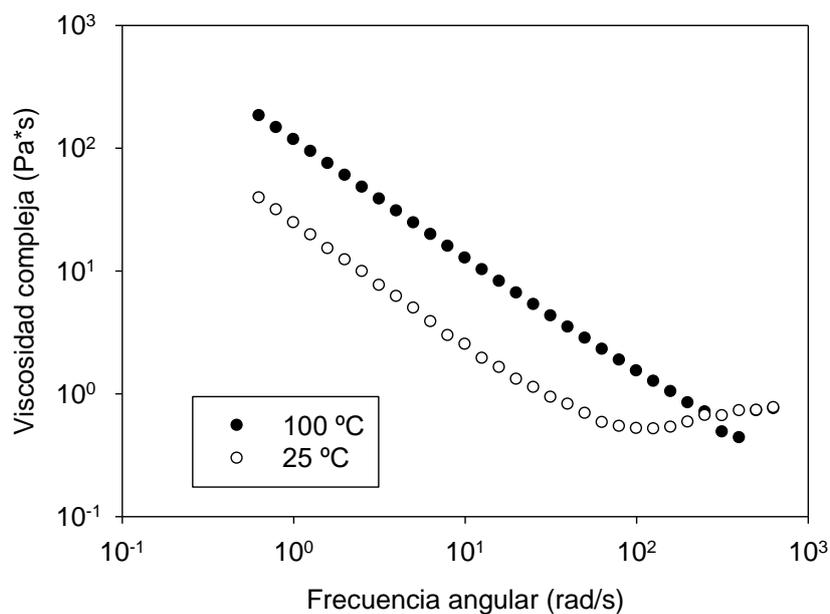


Figura 43. Barrido de frecuencia al 1 % de grafeno

Observamos que el módulo elástico a 25 °C es el mismo que el caso de grafeno al 0,5 % de concentración, pero a 100 °C se mantiene. Podemos ver que la dispersión se comporta como un gel, ya que el módulo de elasticidad  $G'$  es mucho mayor que el módulo viscoso  $G''$ . También podemos decir que conforme aumenta la frecuencia aumenta la componente viscosa y que, como hemos visto anteriormente, la temperatura disminuye los valores de las componentes de la viscosidad. Sucede lo mismo con las componentes elásticas. La componente elástica permanece constante hasta llegar a la frecuencia de 100 rad/s, en el cual se produce un aumento, posiblemente debido a que nos estemos saliendo de la región de viscoelasticidad, por lo que el material no aguante el esfuerzo y se separe.

En este caso no hay punto gel, ya que el módulo elástico permanece siempre más alto que el viscoso, lo que quiere decir que el material podría ser muy bueno como lubricante. Al examinar el comportamiento de este fluido con la temperatura, en esta ocasión ambas componentes viscosa y elástica aumentan con la temperatura, por lo que el efecto es aún más pronunciado que al añadir sólo un 0,5 % de grafeno.



*Figura 44. Barrido de frecuencia grafeno al 1%.*

Sucede lo mismo que en el caso del grafeno al 0,5 % de concentración, lo único diferente es que la viscosidad es mayor. Se puede apreciar como al aumentar la frecuencia angular disminuye la viscosidad compleja, lo que significa que la estructura de la dispersión se va deformando. Para que el material no se deforme, la viscosidad compleja debería permanecer constante. Llama la atención que tengamos mayores valores de viscosidad al 100 °C, posiblemente porque a alta temperatura se disperse mejor el grafeno en el líquido iónico y se pueda formar una estructura más resistente a la acción de un flujo oscilatorio <sup>[25]</sup>.

## 5. Conclusiones

Hemos obtenido las siguientes conclusiones a partir de los experimentos realizados:

1. Los modos vibracionales del líquido iónico no son afectados con la presencia del grafeno, como hemos podido observar en los estudios de infrarrojos.
2. Con el estudio TGA, hemos obtenido que la descomposición del IL se produce a temperaturas más bajas con la presencia de grafeno.
3. Con los barridos de flujo hemos comprobado que el TFSI es un fluido Newtoniano y al mezclarse con grafeno pasa a ser no Newtoniano, y que a mayor gradiente de cizalla, menor será su viscosidad.
4. El comportamiento no Newtoniano de las dispersiones es de aclaramiento de cizalla debido a que al aplicar un flujo de cierta intensidad, la organización de la estructura desciende ya que se disminuye la viscosidad.
5. A 100 °C, la dispersión de 1 % en peso, muestra un espesamiento de cizalla a intensidades de flujo intermedias debido a que se promueve la interacción entre las partículas de grafeno.
6. La región de viscoelasticidad no cambia en estos ensayos y se ha podido ver que las dispersiones se comportan como geles, ya que el módulo elástico es mayor que el viscoso.
7. Con los barridos de frecuencia nos han mostrado que el módulo elástico prevalece sobre el viscoso en todo momento, por lo que su comportamiento es de un gel. También que a menor temperatura, los módulos serán mayores y estos crecen conforme aumenta la frecuencia angular.
8. Las dispersiones con grafeno muestran un comportamiento anómalo con la temperatura, ya que la viscosidad aumenta al aumentar la temperatura en contra del efecto esperado, probablemente debido a una mejor dispersión del grafeno.



## 6. Bibliografía:

- [1]: Rosa Menéndez y Clara Blanco “¿Qué sabemos de? El grafeno”.
- [2]: F. Rietzler, J. Nagengast, H.-P. Steindück, and F.Maier “Interface of Ionic Liquids and Carbon: Ultrathin  $[C_1 C_1Im]$   $[TFSI]$  Films on Graphite and Graphene”. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119* (50), pp 28068–28076.
- [3]: Parker D. McCarary, Preston A. Beasley, Spencer A. Alaniz, Chris S. Griggs, Rachel M. Frazier, and Robin D. Rogers “Graphene and Graphene Oxide Can ”Lubricate” Ionic Liquids base on Specific Surface Interactions Leading to Improved Low-Temperature Hypergolic Performance”. *Angew. Chem. Int. Ed-* 2012, vol 51, Pág. 9784-9787.
- [4]: Jing-Yi Huang , Lang Zhao , Wan Leia , Wei Wena,b, Yi-Jia Wang , Ting Baoa , Hua-Yu Xionga,b , Xiu-Hua Zhanga , Sheng-Fu Wang “A high-sensitivity electrochemical aptasensor of carcinoembryonic antigen based on graphene quantum dots-ionic liquid-nafion nanomatrix and DNAzyme-assisted signal amplification strategy”. *Biosensors & Bioelectronics*, vol 99, pág. 28-33, 2017.
- [5]: H.R. Azimia , Mahmood Ghorannevissa, S.M. Elahia, Ramin Yousef “Enhancing photovoltaic performance of PbS/rGO nanocomposites: The role of buffer layer of ZnS/rGO nanocomposites”. Vol 43, pág 128-132. *Ceramics International* 2016.
- [6]: Ana Sherezade “Desarrollo de nuevos nanofluidos. Caracterización y comportamiento reológico”.
- [7]: Arturo Romero Salvador “LÍQUIDOS IÓNICOS A TEMPERATURA AMBIENTE: UN NUEVO MEDIO PARA LAS REACCIONES QUÍMICAS”. *Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp)* Vol. 102, pp 79-90, 2008.
- [8]: M. González, “Líquidos iónicos” <https://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/liquido-ionico>.
- [9]: J.C Díaz Alvarez, R. Martínez Rey, R. Barrero Acosta, “Líquidos iónicos: propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados” *Revista ION*, vol.25 (2012).

[10]: E. García Bernal, A.P. de los Ríos, FJ. Hernández Fernández, A. Larrosa-Guerrero, A. Ginestá, S. Sánchez Segado, L.J. Lozano, C. Godínez “Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química”.

[11]: Dra Rebeca González Hernández <https://es.slideshare.net/valeryareyesvilchez/reologia-de-lquidos-viscosos>.

[12]: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S521C.pdf> O. Rojas, M.Isabel Briceño y J.Avenidaño, “Fundamentos de la Reología”, Laboratorio de formulación, interfaces, reología y procesos.

[13]: Revista Ion. Centro de Estudios de Ingeniería Química. Volumen 7. 1983. Pag.77-86, <http://fluidos.eia.edu.co/hidraulica/articulosos/conceptosbasicosmfluidos/reologia/reologia.html>

[14]: Raquel G. Seoane, Sandra Corderí, Elena Gómez, Noelia Calvar, Emilio J.González, Eugenia A. Macedo y Ángeles Domínguez. “Temperature Dependence and Structural Influence on the Thermophysical Properties of Eleven Commercial Ionic Liquids”. Ind. Eng. Chem. Res. 2012, vol 51, pp 2492–2504.

[15]: A. K. Singh “Thermal Conductivity of Nanofluids”. Defence Science Journal, Vol. 58, No. 5, September 2008, pp. 600-607.

[16]: P.K.Nagarajan<sup>1\*</sup>, J.Subramani<sup>1</sup>, S.Suyambazhahan<sup>1</sup>, Ravishankar Sathyamurthy<sup>2</sup> “Nanofluids for solar collector applications: A Review”. Energy Procedia, vol 61, 2014, pp. 2416 – 2434.

[17]: Sandra Rodríguez Bou “Estudio de dispersión de nanopartículas de grafeno en agua”. 2016.

[18]: [http://fenix-sd.com/content/user\\_files/File/Labsonic-M\\_SB-1021-e.pdf](http://fenix-sd.com/content/user_files/File/Labsonic-M_SB-1021-e.pdf)

[19]: Servicio de apoyo a la Investigación Tecnológica de la UPCT, <http://www.upct.es/sait/es/reologia-granulometria-y-tribologia/reologia>

[20]: J. Palomo; Estudio reológico de dispersiones de nanotubos de carbono en Tosilato de 1-etil-3-metilimidazolio; Proyecto Fin de Grado, UPCT; 2015.

[21]: María-Dolores Avilés, Noelia Saurín, José Sanes, Francisco-José Carrión and María-Dolores Bermúdez, “Ionanocarbon Lubricants. The Combination of Ionic Liquids and Carbon Nanophases in Tribology”. May 2017.

[22]: Tekko Arquitectos, 26 mayo 2016. [http://tekkoarquitectos.blogspot.com.es/2016/05/nano-materiales-en-el-hormigon-el\\_26.html](http://tekkoarquitectos.blogspot.com.es/2016/05/nano-materiales-en-el-hormigon-el_26.html)

[23]: <http://nanotecnologia2014.blogspot.com.es/2017/05/crecimiento-epitaxial-remoto-de.html>

[24]: Johannes Kiefer, Juergen Fries and Alfred Leipertz. “Experimental Vibrational Study of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Raman and Infrared Spectra of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate”. Vol 61, number 12, 2007. Pag. 1306-1311.

[25]: Ramón Pamies, María Dolores Avilés, Tulia Espinosa, Francisco José Carrión Vilches, María Dolores Bermúdez. “Dispersión de grafeno en un líquido iónico cuya viscosidad aumenta con la temperatura” Patente ES 2609671 B2.