



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Efecto de la adición de nanofases de carbono en la viscoelasticidad de líquidos iónicos

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA

Autor: Laura Sánchez Quiles
Director: Ramón Francisco Pamies Porras
Codirector: María Dolores Avilés

Cartagena, Octubre de 2017



Universidad
Politécnica
de Cartagena

ÍNDICE

I) Introducción.....	2
1.1. Líquidos iónicos.....	3
1.1.1. Propiedades de los líquidos iónicos.....	4
1.1.2. Aplicaciones de los líquidos iónicos.....	5
1.1.3. Propiedades lubricantes de los líquidos iónicos.....	6
1.2. Grafeno.....	9
1.2.1. Estructura.....	9
1.2.2. Propiedades.....	10
1.3.3. Aplicaciones.....	11
1.3. Nanotubos de carbono.....	11
1.3.1. Tipos de nanotubos.....	12
1.3.2. Propiedades.....	14
1.3.3. Aplicaciones.....	15
1.4. Reología.....	15
1.4.1. Fluidos newtonianos y no newtonianos.....	16
1.4.2. Viscoelasticidad.....	18
II) Objetivos.....	22
III) Materiales y Metodología.....	23
3.1. Materiales.....	23
3.1.1. Líquido iónico dicianamida de 1-etil- 3-metilimidazolio.....	23
3.1.2. Tipos de nanofases de carbono.....	23
3.2. Instrumentación.....	25
3.2.1. Preparación de muestras.....	25
3.2.2. Reómetro.....	28
3.3. Estudio reológico.....	30
IV) Resultados.....	34
V) Conclusiones.....	44
VI) Posibles líneas futuras de actuación.....	45
VII) Bibliografía.....	46

I) Introducción.

En las últimas décadas, la rama del conocimiento relacionada a los materiales se designaba como 'Ciencia e Ingeniería de los Materiales'. En esta disciplina concurren conocimientos de ciencia básica y de práctica ingenieril. Este campo ha ido creciendo gracias a la adquisición de los conocimientos de ramas como la Metalurgia, la Cerámica tradicional, la Química de los polímeros, la Física del Estado Sólido y la Química - Física.

El aspecto científico y el ingenieril de esta disciplina son complementarios. La vertiente científica se ocupa de investigar la relación que existe entre la estructura interna de los materiales y las propiedades que estos demuestran. La vertiente ingenieril se encarga de proyectar la estructura interna que debe tener un material para que demuestre unas determinadas propiedades.

El desarrollo de las tecnologías ha permitido poder manipular la estructura de los materiales, combinándolos con otros y así conseguir las propiedades requeridas. El proceso utilizado para la fabricación del material también influye en las propiedades.

[1]

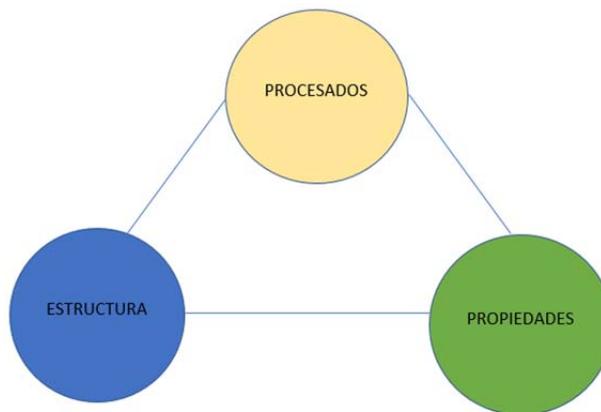


Figura 1. Los tres pilares fundamentales sobre los que se sustenta la Ciencia y la Ingeniería de los Materiales. [1]

Los materiales híbridos están formados por la mezcla de dos o más materiales pertenecientes a distintas familias (metálicos, cerámicos, moleculares o poliméricos), lo que permite alcanzar una combinación ventajosa de las características de cada componente. Muchos consisten en una serie de fibras de un determinado material introducidas en el seno de otro material de distinto grupo. Ejemplos típicos son el cemento, la resina, reforzados por fibra de vidrio.

La mayoría de los materiales desarrollados en la actualidad son materiales híbridos. Los exigentes requerimientos de las nuevas tecnologías son difícilmente satisfechos por los materiales simples, por lo que la combinación se hace cada vez más imprescindible. [1]

Los materiales híbridos formados por nanomateriales de carbono y líquido iónico representan una clase muy interesante de materiales. Debido a sus propiedades únicas, que se derivan de la combinación de ambos componentes, pueden utilizarse como elementos de dispositivos electroquímicos y de almacenamiento de energía.

Sin embargo, hasta la fecha, la aplicación generalizada de nanotubos de carbono (CNTs, por sus siglas en inglés) ha sido limitada por la dificultad en el procesamiento debido a su tendencia a la aglomeración.

Según las interacciones entre los líquidos iónicos (LIs) y los nanomateriales, las propiedades superficiales pueden ser modificadas llevando a su mejor dispersión en varios medios, proporcionando una solución alternativa al principal problema en el procesamiento de estos materiales.

Por lo tanto, el desarrollo de nuevos y eficaces métodos para dispersar los CNTs es de fundamental importancia para mejorar las propiedades de los derivados. El líquido iónico surge como una alternativa material para obtener bien dispersos los nanomateriales.

En los últimos años, los líquidos iónicos han recibido considerable atención debido a sus singulares características, como baja toxicidad, alto punto de ebullición y alta conductividad iónica, que dramáticamente cambian el resultado de diversas reacciones. [2]

1.1. Líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos se conocieron en 1914 cuando se obtuvo el nitrato de etilamina que es líquido a temperatura ambiente. Durante la década de los años 40 se utilizaron líquidos iónicos derivados del cloruro de aluminio en procesos de deposición electrolítica a alta temperatura. En los años 70 se desarrollaron intencionadamente nuevos líquidos iónicos para su uso en baterías nucleares. Hasta entonces se utilizaban sales fundidas con alto punto de fusión que resultaban muy corrosivas. Debido a

aquello se vio en la necesidad de desarrollar otras sales que permanecieran liquidas a temperaturas más bajas. Se comenzó el interés científico y tecnológico por los líquidos iónicos. [2]

Los líquidos iónicos son sales con bajo punto de fusión ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Los que tienen puntos de fusión por debajo de la temperatura ambiente son los más utilizados. Los LIs a menudo están compuestos por un catión orgánico, normalmente contienen nitrógeno o fósforo, y un anión débil.

Algunos de los cationes más comunes son imidazolio, piridinio, pirazolio, amonio y fosfonio (Figura 2); mientras que algunos aniones comunes son tetrafluoruroborato (BF_4^-), hexafluorurofosfato (PF_6^-), CF_3SO_3^- y $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$.

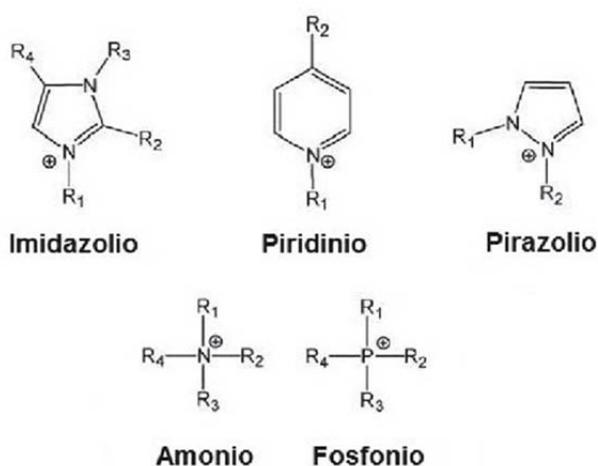


Figura 2. Ejemplos de cationes. [4]

1.1.1. Propiedades de los líquidos iónicos

Las propiedades físicas y químicas de los LIs, como el punto de fusión, la hidrofobicidad, la polaridad y la miscibilidad, pueden ajustarse variando las estructuras de los cationes y aniones y sus combinaciones, siendo esta versatilidad una de las principales características de estos materiales.

En cuanto al punto de fusión, parece ser que no hay una correlación total basada en los cambios de catión y anión. Sin embargo, se han encontrado varias tendencias para disminuir el punto de fusión, como la incorporación de cadenas más largas y más asimétricas. En los últimos años se están realizando investigaciones para comprender porque ciertas combinaciones presentan puntos de fusión muy bajos.

Los líquidos iónicos con aniones altamente fluorados (BF_4^- , PF_6^- , etc.) son generalmente líquidos a bajas temperaturas, formando estructuras cristalinas al solidificar, produciéndose una cristalización lenta. Se ha observado que el punto de fusión decrece en ese orden: $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$. [2]

Además de presentar bajos puntos de fusión, se pueden enumerar una serie de características comunes a la gran mayoría de líquidos iónicos:

- Bajas presiones de vapor.
- Mayor densidad que el agua.
- Mayor viscosidad que los disolventes convencionales.
- Elevada estabilidad térmica y química.
- Gran capacidad para disolver compuestos orgánicos, compuestos inorgánicos e incluso materiales poliméricos.
- Baja volatilidad.
- Amplio intervalo de temperatura en el que son líquidos.
- Alta conductividad.
- Baja toxicidad.

Debido a su baja volatilidad, se dice que los LIs son 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. Distinto a lo que ocurre con los disolventes orgánicos convencionales que presentan alta volatilidad. Estas características los hacen ideales candidatos como nuevos lubricantes bajo condiciones severas, mientras que los aceites convencionales y las grasas y los lubricantes sólidos fallan.

1.1.2. Aplicaciones de los líquidos iónicos

Gracias a la posibilidad de modificar las propiedades químicas y físicas combinando los distintos aniones y cationes resulta relativamente fácil descubrir un nuevo tipo de LI. Esta combinación es responsable del creciente número de aplicaciones, principalmente en aplicaciones químicas y extracción de procesos; pero también como fluidos de

ingeniería, en nanotecnología o incluso procesos farmacéuticos. Algunas de las aplicaciones más destacadas las mencionamos a continuación:

- **Sistemas de energía solar:** La conversión de energía solar en calor necesita fluidos térmicos con propiedades físicas y químicas únicas. Los LIs tienen una gran estabilidad térmica y unas capacidades caloríficas superiores a los fluidos convencionales por lo que son capaces de almacenar grandes cantidades de calor.
- **Industria electroquímica:** La amplia ventana de potencial electroquímico y la buena conductividad eléctrica de los LIs, así como el amplio rango y la habilidad para la solvatación de compuestos han provocado su uso como electrolitos de baterías, células de combustible, etc. Además, los LIs miscibles con agua pueden tener una aplicación importante en campos como el electro catálisis y la síntesis de la bioelectroquímica.
- **Plastificantes:** La necesidad de plastificantes con propiedades térmicas y de volatilidad mejoradas, que puedan ser usados a baja temperatura ha motivado la investigación de los LIs en este campo, hallando buenos resultados en el polimetilmetacrilato (PMMA).
- **Lubricantes:** Los LIs tienen todas las propiedades que un buen lubricante debe tener: baja volatilidad, alta estabilidad térmica y baja temperatura de fluidez. Permiten reducir la fricción y el desgaste entre las superficies en las que se aplica. [2]

1.1.3. Propiedades lubricantes de los líquidos iónicos

Las singulares características que hemos descrito para los LIs, como su presión de vapor casi inexistente, su bajo punto de fusión y su alta estabilidad térmica por lo que se pueden usar en aplicaciones como lubricantes en campos como la aeronáutica, la electrónica, sistemas de refrigeración y los ordenadores.

La estructura dipolar única de los LIs podría permitir su fácil adsorción por parte de las superficies en deslizamiento, de modo que se forme una capa límite efectiva. Esta adsorción física/química de los LIs se podría ver reforzada por la existencia de enlaces

de hidrógeno con la superficie, de forma que sus propiedades tribológicas se vean mejoradas, sobre todo como lubricación límite. [2]

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. Usualmente es reportada como viscosidad dinámica, también llamado coeficiente de viscosidad. Esta propiedad afecta la disolución de solutos y aspectos prácticos en ingeniería, tales como la agitación y el bombeo. Los líquidos iónicos son inherentemente muchos más viscosos que los disolventes moleculares, y pueden variar sobre un rango de 10-1000 cP a temperatura ambiente.

La dependencia de la viscosidad con la temperatura en la mayoría de los disolventes moleculares se puede expresar mediante una ecuación tipo Arrhenius,

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{E/RT} \quad (\text{ec. 1})$$

Donde T es la temperatura, R es la constante de los gases, E es la energía de activación para flujo viscoso y η_0 es una constante. La ecuación 1 nos indica que la viscosidad disminuye exponencialmente con la temperatura. En un diagrama logarítmico esta ecuación presentaría un comportamiento lineal.

En el caso de los líquidos iónicos resulta que no se ajustan a este tipo de ecuación, ya que presentan una ligera curvatura en una gráfica logarítmica, como podemos observar en la Figura 3. [4]

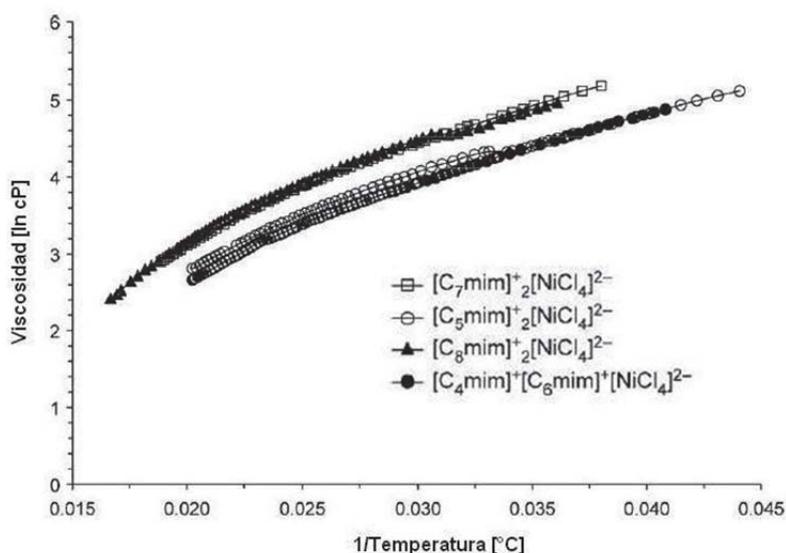


Figura 3. Dependencia de la viscosidad dinámica [cP] de líquidos iónicos 1,3-dialquimidazolio tetracloroniquelato con respecto a la temperatura, intervalo de temperatura de 23-60°C. [4]

Las viscosidades más bajas son usualmente obtenidas para sales que contienen el ión 1-etil- 3-metilimidazolio. [5]

Se cree que aniones de baja masa molar provocan un aumento de la viscosidad como podemos ver en los ensayos realizados con líquidos iónicos de la familia imidazolio (Figura 4).

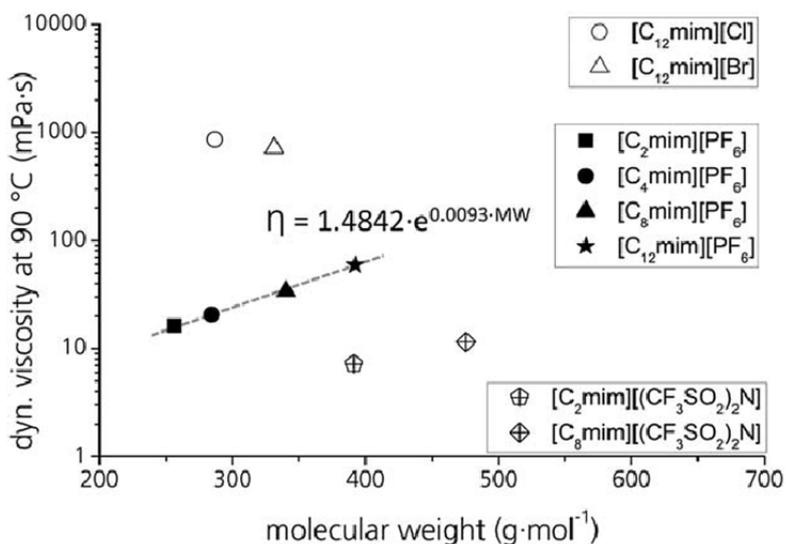


Figura 4. Viscosidad frente al peso molecular de algunos líquidos iónicos. [5]

Los resultados obtenidos de las pruebas reológicas se realizaron a 90 °C para los LIs. Las viscosidades dinámicas se ilustran en la Figura 4 a una velocidad de cizallamiento

de 1000 s^{-1} , porque algunos fluidos probados tienen un comportamiento de flujo no newtoniano a bajas tasas de cizallamiento. [5]

1.2. Grafeno.

El grafeno fue estudiado teóricamente en 1947 por Wallace como un ejemplo en un libro de texto para cálculos en Física del Estado Sólido. Además, las estructuras tipo grafeno ya se conocían en 1960, pero hubo dificultades experimentales en aislar una capa estable. Fue una sorpresa cuando en 2004 cuando Andre Geim, Konstantin Novoselov y sus colaboradores de la Universidad de Manchester (UK) y el Instituto Microelectronic Technology en Chernogolovka (Rusia), tuvieron éxito en lograr aislar una monocapa de grafeno.

Usaron un método simple y efectivo de exfoliación mecánica, para extraer una monocapa de grafeno a partir de un cristal de grafito, usando una cinta adhesiva y luego transfirieron esa monocapa a un sustrato de silicio.

Hoy en día existen varios métodos de elaboración de monocapa de grafeno, uno de ellos es el crecimiento de películas de grafeno a partir de un sustrato de Carburo de Silicio (SiC), mediante la sublimación de átomos de Silicio. [6]

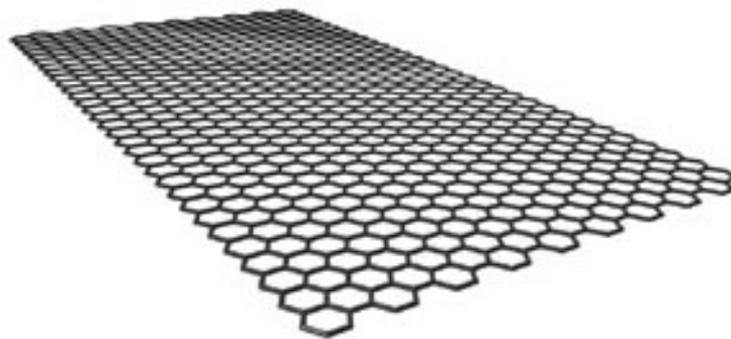


Figura 5. Representación esquemática de una lamina de grafeno con hibridación sp^2 .

El grafeno es un estado alotrópico del carbono, además es uno de los materiales más innovadores. Tiene infinitas aplicaciones en todos los ámbitos de la tecnología, y esto siendo un material de solo un átomo de grueso. Es la base de tres de los alótropos del carbono: el grafito, los fullerenos y los nanotubos. [7]

1.2.1. Estructura

El grafeno tiene la misma estructura que el grafito ya que se obtiene de éste. Puede ser una lámina única o varias capas, de un átomo de carbono grueso (Figura 5). Esta

lámina procede del grafito, que es una estructura tridimensional de numerosas capas de grafeno unidas entre ellas por fuerzas de Van der Waals. Los átomos están organizados en hexágonos; cada átomo va en los vértices y los lados son los enlaces (Figura 6). Cada átomo forma enlaces con tres átomos más y así sucesivamente formando una gran red. Los enlaces que forman son covalentes y forman 120° el uno del otro de un mismo átomo. Puesto que presenta dobles enlaces, se le añade el sufijo “-eno” al nombre “graf-“ . La distancia de un átomo con otro con el cual forma un enlace es de 142 pm. [7]

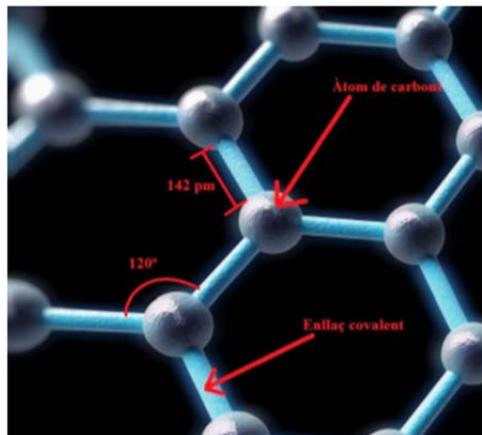


Figura 6. Estructura de una red de grafeno. [7]

1.2.2. Propiedades

El grafeno es un material sorprendente debido a las propiedades extremas que presenta. Como las que se indican a continuación:

- El grafeno es un material bidimensional. Esto se debe a su grosor, que es solo de un átomo de carbono. Aunque la lámina de grafeno tuviera más de una capa seguiría siendo extremadamente delgado.
- El material es totalmente impermeable. Debido a la gran densidad, hay unos poros nanométricos que no dejan pasar ninguna sustancia, excepto el agua.
- Es un material altamente elástico, se puede expandir un 10 % de forma reversible.
- A pesar de extremadamente delgado el grafeno tiene una gran dureza, por lo que es muy complicado de rayar. También tiene una resistencia muy alta, mucho más que la del acero.
- Es muy buen conductor, conduce perfectamente el calor y la electricidad.

- Es ecológico, es decir, no contamina el medio ambiente, ya que es materia orgánica. Solo está formada de carbono aunque una lámina con el material puede estar oxidada.
- Es muy ligero; una lámina de metro cuadrado pesa tan solo 0,77 mg; por lo que resulta muy cómodo tener aparatos de grafeno. Pesa doscientas veces menos que el acero teniendo la misma superficie.
- Su punto de fusión es superior a los 3000 °C. [7]

1.3.3. Aplicaciones

Las propiedades del grafeno lo hacen un material idóneo para múltiples aplicaciones en tecnología, sobre todo en electrónica en la fabricación de circuitos integrados, que serán más rápidos y eficientes.

Se ha puesto en práctica la fabricación de transistores con grafeno. Estos transistores resultan ser más rápidos que los ordinarios y aprovechan la alta movilidad de portadores con bajo nivel de ruido que presenta.

Se pueden citar otras aplicaciones como detectores ultrasensibles de gas, células solares y desalinización.

El principal problema actual del grafeno es su producción, ya que no se ha encontrado la manera de fabricarlo a gran escala y de que los costes sean asumibles para su uso. [8]

1.3. Nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono (CNTs) fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima que observó la existencia de moléculas tubulares en el hollín formado a partir de las descargas de arco electrónico, empleando grafeno. Predecesor de los CNTs es el fullereno, el cual presenta una forma alotrópica del carbono. El intento de producir fullerenos dopados con metales resultó en el descubrimiento de los nanotubos, llamados al principio Buckytubes. Estos CNTs presentaban diferentes estructuras en función de la orientación de los hexágonos del grafeno respecto al eje. Los nanotubos tienen un diámetro de unos nanómetros y, sin embargo, su longitud puede ser de hasta un milímetro, por lo que dispone de una relación longitud-anchura tremendamente alta y hasta ahora sin precedentes. [9]

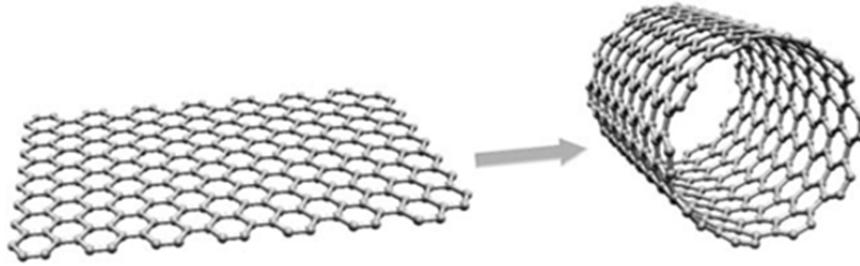


Figura 7. Lamina de grafeno enrollada da lugar a un nanotubo de pared simple.

1.3.1. Tipos de nanotubos

Una forma alotrópica del carbono en la cual los átomos de carbono presentan una hibridación intermedia entre la sp^2 y la sp^3 es el fullereno. Este tipo de hibridación hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas. Los CNTs presentan también estas hibridaciones intermedias y pueden considerarse como láminas de grafeno enrolladas en forma de tubos. Los nanotubos pueden ser abiertos o cerrados, en cuyo caso la estructura que cierra el nanotubo es similar a la mitad de un fullereno. Los CNTs también pueden ser de monocapa (de una sola capa) o multicapa (varias capas concéntricas). Los nanotubos de una sola capa se llaman single wall carbon nanotubes (SWCNTs) y los de varias capas, multiple wall carbon nanotubes (MWCNTs). [9]

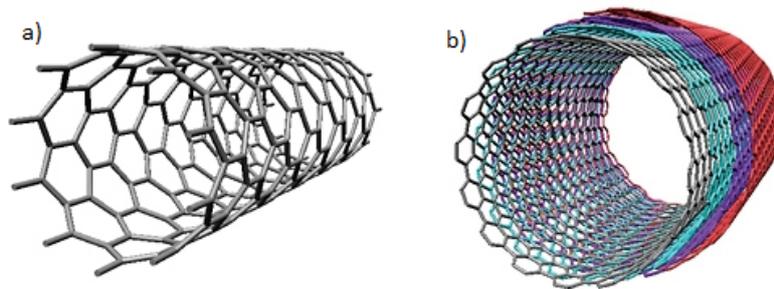


Figura 8. Esquema de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) (a) y de pared múltiple (MWCNT) (b). [9]

Los nanotubos de pared simple están formados por una lámina de grafeno curvada y cerrada. La estructura de los SWCNTs viene determinada por la forma en que se enrolla sobre si misma la red hexagonal de grafeno, dando lugar a tres tipos diferentes de nanotubos, los de tipo sillón, de carácter metálico y aquiral, los de tipo quiral, de carácter semiconductor y los de tipo zigzag de carácter aquiral. [10]

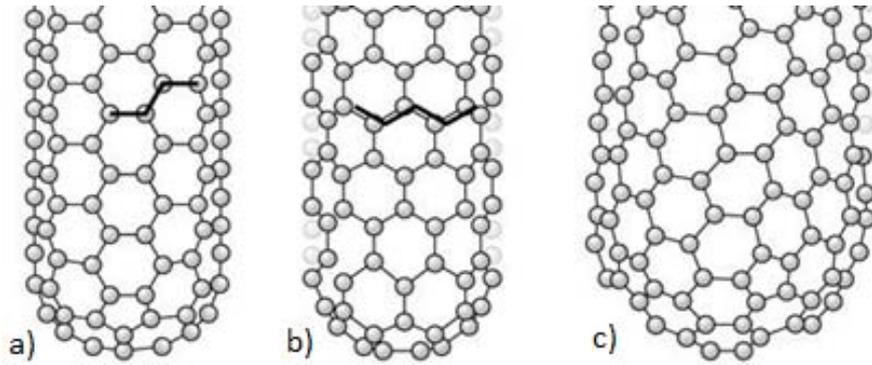


Figura 9. Tipos de estructuras de SWCNTs: Sillón (a), ZigZag (b) y Quiral (c).

El vector quiral (n,m) es el que define la forma en que la lámina será enrollada. Según los valores que tomen n y m pueden dar lugar a 3 estructuras básicas de nanotubos de pared simple: ZigZag ($m=0$ y $\theta=0^\circ$), Sillón ($m=n$ y $\theta=30^\circ$) y quirales ($m \neq n \neq 0$ y $0 < \theta < 30^\circ$) como aparece en la Figura 10.

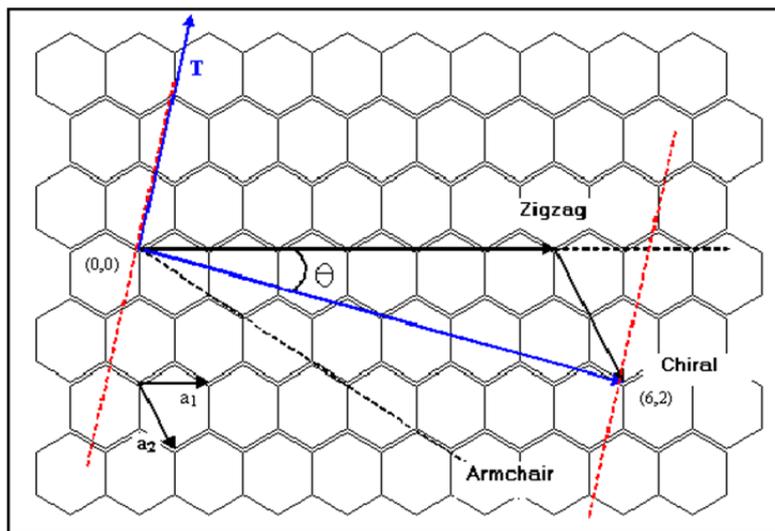


Figura 10. Se muestra que dependiendo de cómo se enrolle la lámina de grafeno, dan lugar a una estructura u otra. [11]

Los nanotubos de carbono de pared múltiple contienen varias unidades de nanotubos de pared simple concéntricos (Figura 8b), representa el modelo de la “muñeca Rusa”. Estos nanotubos están radialmente separados por aproximadamente 0,34 nm, además poseen un diámetro externo de 10 a 50 nm. [12]

Podemos encontrar el modelo del “Pergamino”, una única capa de grafeno se enrolla en torno a sí mismo, se asemeja a un rollo de pergamino o a un periódico enrollado.

Luego están los bicapa, denominados los Double - walled carbon nanotubes (DWNT). Es un tipo de nanotubos multicapa que comparte muchas de las propiedades con los nanotubos monocapa aumentando significativamente su resistencia química. [13]

1.3.2. Propiedades

Muchas son las propiedades que contienen los nanotubos, aunque solo mencionaremos las más importantes.

Propiedades eléctricas

Los nanotubos se caracterizan por presentar buena conductividad eléctrica. Este tipo de estructuras pueden comportarse como conductores, semiconductores o presentar superconductividad. Dependiendo de la forma en la que se enrolle la lámina de grafeno, del diámetro y de los índices de quiralidad. Siendo conductor cuando la diferencia de n y m sea múltiplo de tres, sino será semiconductor. [11,12]

Propiedades mecánicas

Desde el punto de vista mecánico, se ha comprobado que los nanotubos de carbono tienen mayor resistencia mecánica y mayor flexibilidad que las fibras de carbono. Son capaces de variar su forma en función de la deformación a la que estén sometidos, es decir, frente a esfuerzos de deformación, éstos recuperan su forma original en un cierto margen. Presentan un módulo de Young que oscila entre los 1,3 y 1,8 TPa para los MWCNTs, si bien hasta la fecha solo se han podido obtener experimentalmente hasta los 0,8 TPa. Además los SWCNTs presentan una resistencia mecánica a la tracción de 45 GPa, cuando las aleaciones de acero de alta resistencia se rompen alrededor de 2 GPa.

Por otro lado, estudios afirman que los nanotubos no pueden aguantar grandes deformaciones radiales ya que esto supone que sean inestables (colapso). Ocurre principalmente en nanotubos de gran diámetro. [12]

Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas varían con el diámetro de los nanotubos, ya que la diferencia de radio/longitud es muy grande. Se pueden considerar unidimensionales.

Los nanotubos de carbono presentan una conductividad térmica muy alta en la dirección del eje. Algunos modelos predicen que su conductividad podría llegar a ser de 6000 W/m·K (mientras que la del diamante es de 3320W/m·K). En cambio, si se les aplica calor en la dirección perpendicular al eje, se les pueden considerar aislantes térmicos. Debido a esto, sería posible obtener materiales con alta conductividad térmica en una dirección, pero aislantes en otra, dependiendo de la orientación de los nanotubos de carbono. Además, son muy estables térmicamente, siendo estables a 2.800 °C en el vacío y a 750 °C en el aire.

Las propiedades de los nanotubos pueden modificarse encapsulando metales o gases en su interior. En este sentido, serían unos extraordinarios almacenes de hidrógeno. [14]

1.3.3. Aplicaciones

Debido a las increíbles propiedades mencionadas anteriormente los nanotubos pueden emplearse en una gran variedad de aplicaciones.

Las propiedades eléctricas y la capacidad de disipar el calor permiten que los nanotubos sean una gran alternativa para fabricar diodos, transistores, sensores, etc. Es posible su miniaturización gracias a la escala nanométrica.

Los nanotubos sirven como excelente refuerzo en las matrices metálicas o poliméricas, ya que les permite crear materiales de alta resistencia. Concediéndole al material compuesto una enorme elasticidad y resistencia a la tracción.

Además, como presentan una buena capacidad de almacenamiento de hidrógeno e iones, los nanotubos podrían almacenar hueco y liberarlo gradualmente en pilas de combustible baratas y eficientes. [11,15]

1.4. Reología.

Es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir. Las propiedades mecánicas estudiadas por la reología se pueden medir mediante aparatos que permiten someter al material a diferentes tipos de deformaciones controladas y medir los esfuerzos, o viceversa. Es posible caracterizar reológicamente dispersiones como las que van a ser ensayadas en este proyecto, así como realizar estudios de viscoelasticidad. [22]

1.4.1. Fluidos newtonianos y no newtonianos

Se va a definir a continuación que se entiende por fluido. Tanto los líquidos como los gases se consideran fluidos y se define como “una sustancia que se deforma continuamente, al ser sometida a un esfuerzo cortante, no importa lo pequeño que este sea”. Por lo que cuando se les aplica un esfuerzo tangencial, no se produce una deformación sino una velocidad de deformación o gradiente de velocidades, cada capa de fluido se mueve a una velocidad distinta.

En los sólidos cuando se le aplica un esfuerzo tangencial se produce una deformación proporcional. En cambio, en los fluidos no ocurre eso debido a que no tiene una forma definida por lo tanto si se le aplica un esfuerzo tangencial no quiere decir que la deformación vaya a ser proporcional.

Algunas sustancias que son aparentemente sólidas resisten un cierto esfuerzo cortante y a partir de este umbral se comportan como fluidos. A este tipo de fluidos se les llama fluidos no Newtonianos, la parte de la Mecánica de Fluidos encargada de su estudio es la Reología. Los fluidos que presentan una relación aproximadamente lineal entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación, se les llama fluidos Newtonianos, a este grupo pertenecen la mayoría de lubricantes y combustibles. Se les llama así porque verifican la ley de la viscosidad de Newton:

$$\tau = \eta \cdot \frac{du}{dy} \quad (\text{ec. 2})$$

donde τ es el esfuerzo cortante (mPa), η la viscosidad dinámica del fluido ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) y $\frac{du}{dy}$ la velocidad de la deformación del fluido (s^{-1}).

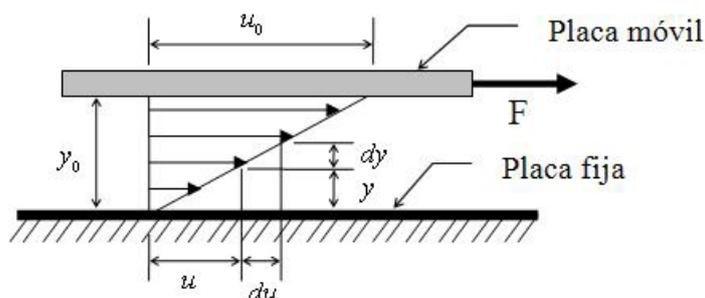


Figura 11. Capa de fluido sometida a un esfuerzo cortante entre dos placas.

En los fluidos Newtonianos, el esfuerzo cortante es proporcional al gradiente de velocidades y a la velocidad de deformación, tal y como se observa en la Figura 11.

El coeficiente de proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad, o la velocidad es η , coeficiente de viscosidad dinámica. Esta relación se puede representar:

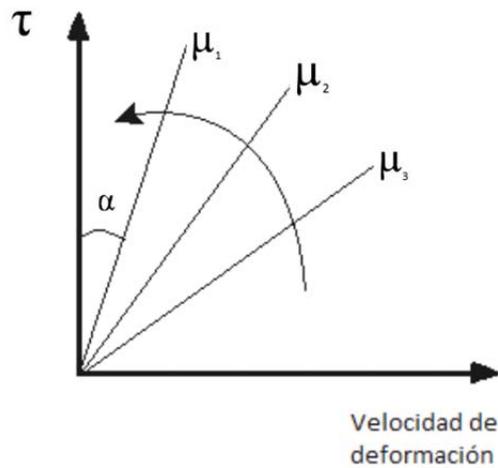


Figura 12. Reograma correspondiente a fluidos Newtonianos.

En la Figura 12, cuanto mayor es la pendiente menor es la velocidad de deformación o de cizallamiento.

En los fluidos no Newtonianos la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación no es lineal.

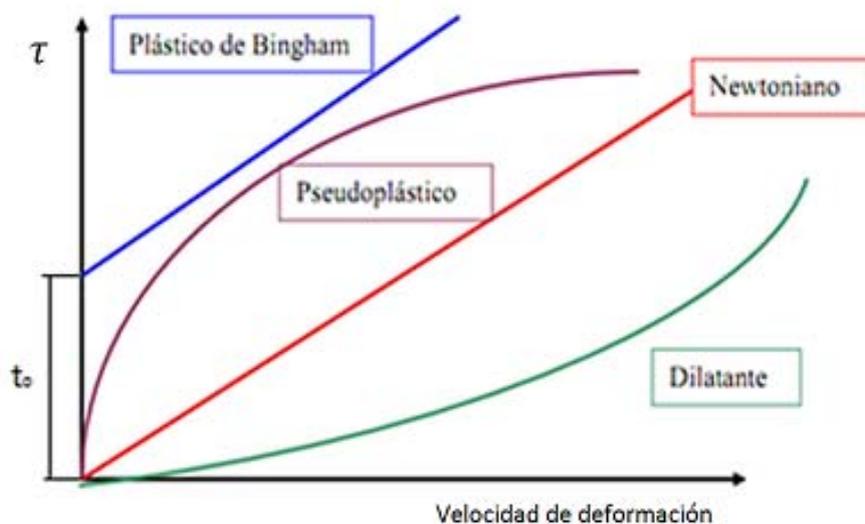


Figura 13. Reograma comparativo para distintos tipos de fluidos Newtonianos y no Newtonianos.

Los fluidos no Newtonianos pueden ser de diversos tipos:

a) Dilatante: su resistencia a la deformación aumenta al aumentar el esfuerzo cortante, es decir, aumenta su viscosidad aparente. Ejemplo: arena húmeda.

b) Pseudo-plásticos: Cuando disminuye la resistencia a la deformación, al aumentar el esfuerzo cortante, es decir, disminuye la viscosidad aparente. Ejemplo: chocolate.

c) Fluido newtoniano: existe una relación lineal entre el esfuerzo y la velocidad de deformación. Un claro ejemplo de fluido newtoniano es el agua.

d) Plástico ideal (plásticos Bingham): Son aquellos en los que se requiere un esfuerzo cortante finito (límite de fluencia, t_0) antes de que comience a fluir. Ejemplo: pasta de dientes. [16]

1.4.2. Viscoelasticidad

El estudio de la reología incluye dos ramas de la mecánica muy distintas denominadas mecánica de los sólidos y mecánica de los fluidos. Mientras muchos materiales pueden ser clasificados como sólidos o fluidos, hay muchos otros en la región media del espectro que no son ni sólidos ni líquidos, sino que tienen ciertas propiedades características de ambos.

Un fluido experimenta una deformación continua sin ruptura cuando está sometido a un esfuerzo constante, mientras que un sólido asumirá una configuración de equilibrio estático bajo tales condiciones.

Las propiedades viscoelásticas en un material depende en gran medida de las condiciones medioambientales, particularmente de la temperatura y del tipo de régimen de carga aplicado al material. En general, la mayoría de los polímeros exhiben un comportamiento viscoelástico a las temperaturas de servicio cuando la carga es aplicada durante un cierto periodo de tiempo. Por consiguiente, es importante considerar las propiedades de estos materiales en la etapa de diseño.

El comportamiento mecánico de los polímeros no resulta fácil de caracterizar, ya que tenemos que tener en cuenta los siguientes fenómenos: elasticidad, inelasticidad y flujo viscoso.

La componente elástica es la dominante en los sólidos, por tanto, sus propiedades pueden describirse mediante la ley de Hooke, que afirma que el esfuerzo aplicado (σ) es proporcional a la deformación resultante (ϵ), pero es independiente de la velocidad de deformación ($\frac{d\epsilon}{dt}$), es decir:

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (\text{ec. 3})$$

donde E es el módulo elástico o de Young.

En muchos materiales de ingeniería existe una componente de la deformación elástica que depende del tiempo, es decir, la deformación elástica continúa aumentando después de aplicar la carga, y al final retirarla se requiere que transcurra algún tiempo para que el material se recupere completamente, es lo que se conoce como inelasticidad.

La deformación también es reversible pero dependiente del tiempo. La carga provoca que se estiren las cadenas del polímero por lo que los movimientos moleculares necesitan un tiempo para su desarrollo.

Por último, el flujo viscoso, el cual se debe al deslizamiento dependiente del tiempo de unas cadenas sobre otras. Es una deformación no reversible o permanente.

En el flujo viscoso la componente viscosa es dominante en los líquidos, y por tanto sus propiedades pueden describirse mediante la ley de Newton como se explicó en el apartado anterior.

Una vez explicados los distintos comportamientos que teóricamente puede adoptar un polímero, continuaremos con el viscoelástico. Podemos referirnos a la viscoelasticidad como yuxtaposición de los tres fenómenos considerados anteriormente.

El comportamiento viscoelástico está caracterizado por:

$$\tau = F(\gamma, t) \quad (\text{ec. 4})$$

Que es la expresión general para un sólido con comportamiento viscoelástico no lineal donde la tensión es una función general (F) de la deformación y del tiempo. Para pequeñas deformaciones (típicamente <1%) las respuestas debidas al tiempo y a la

deformación pueden separarse, dando lugar a la ecuación general para un material con comportamiento viscoelástico lineal como sigue:

$$\tau = \gamma G(t) \quad (\text{ec. 5})$$

Donde $G(t)$ es el módulo del material dependiente del tiempo o módulo de relajación. Para el mismo instante, la tensión es proporcional a la deformación. [17]

En los ensayos oscilatorios que se realizaran en este trabajo, el esfuerzo podrá ser descompuesto en dos componentes sinusoidales, que se encontrará en fase con la deformación, y la otra con un desfase de 90° , por lo que quedara:

$$\sigma = \sigma' + \sigma'' = \sigma'_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) + \sigma''_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (\text{ec. 6})$$

De estos cálculos surgen dos módulos, uno en fase, G' , y otro en desfase, G'' , son definidos de la siguiente manera:

$$G' = \frac{\sigma'_0}{\gamma_0} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \cos \delta \quad (\text{ec. 7})$$

$$G'' = \frac{\sigma''_0}{\gamma_0} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \sin \delta \quad (\text{ec. 8})$$

Además, para caracterizar el comportamiento viscoelástico de un fluido, podremos usar la viscosidad compleja η^* , definida como:

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' \quad (\text{ec. 9})$$

$$\eta' = \frac{\sigma''_0}{\gamma_0} = \frac{G''}{\omega} \quad (\text{ec. 10})$$

$$\eta'' = \frac{\sigma'_0}{\gamma_0} = \frac{G'}{\omega} \quad (\text{ec. 11})$$

Así, en un fluido viscoelástico tendremos dos módulos, un módulo elástico o módulo de almacenamiento (G'), y un módulo viscoso o módulo de pérdida (G'').

El módulo G' se corresponde con el módulo de Young de la teoría de la elasticidad de Hooke, indicando la energía usada en la deformación elástica, que es almacenada. Mientras que el módulo G'' 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 [18].

En este proyecto realizaremos ciertos ensayos en los cuales calcularemos ambos módulos bajo ciertas condiciones con el fin de determinar el comportamiento de nuestro líquido iónico y sus dispersiones. Estos ensayos se explicarán más detenidamente en apartados posteriores.

II) Objetivos

Los principales objetivos de este trabajo son:

- Caracterización y comportamiento reológico del líquido iónico dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio y de sus dispersiones con grafeno y nanotubos de carbono alineados.
- Comparación del comportamiento reológico del líquido iónico y sus dispersiones con el grafeno y los nanotubos de carbono alineados.
- Determinación del comportamiento viscoso de los nanofluidos en flujo de cizalla en estado estacionario.
- Estudio del efecto de la temperatura en las dispersiones.
- Estudio del efecto de la concentración de nanofase en el comportamiento reológico.

III) Materiales y Metodología

3.1. Materiales

Los materiales empleados para realizar este trabajo son los siguientes.

3.1.1. Líquido iónico dicianamida de 1-etil- 3-metilimidazolio

El líquido iónico (LI) utilizado en este trabajo es dicianamida de 1-etil- 3-metilimidazolio ([EMIM][DCA], por sus siglas en inglés), cuya fórmula empírica es $C_8H_{11}N_5$ y su peso molecular es 177,21 g/mol. Su estructura la podemos ver en la figura 14.

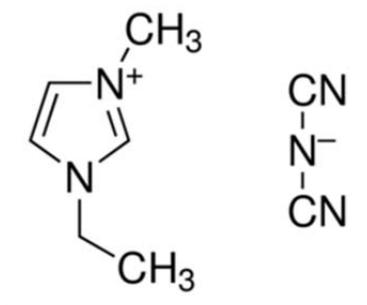


Figura 14. Estructura del [EMIM][DCA]

El [EMIM][DCA] es de color amarillo formado por el catión 1-etil-3-metilimidazolio y el anión dicianamida.

Este LI ha sido suministrado por la empresa Ionic Liquids Technologies GmbH (IoLiTec). Este producto se identifica por su código de producto: IL-0003. Revisando la ficha técnica nos informamos de que la pureza es >98 %, su estado físico es líquido y que es miscible en agua. Se utiliza a menudo por su baja toxicidad ya que no contiene elementos como azufre, fósforo o boro. [19]

3.1.2. Tipos de nanofases de carbono

En este trabajo hemos empleado dos tipos de nanofases de carbono: grafeno y nanotubos multicapa alineados.

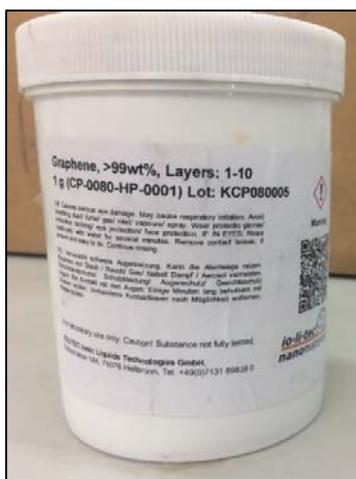


Figura 15. Grafeno >99 wt%

El grafeno que hemos utilizado tiene un 99 % de pureza. El grosor de la capa de grafeno varía entre 0,6-3,8 nm y presenta una superficie específica de 500-1000 m²/g. Aunque el grafeno utilizado puede tener entre 1-10 capas (Figura 15).

Este grafeno ha sido suministrado por la empresa Ionic Liquids Technologies GmbH (IoLiTec), donde aparecían las características anteriores y se ha encontrado nuestro código de producto, CP 0080. [19]

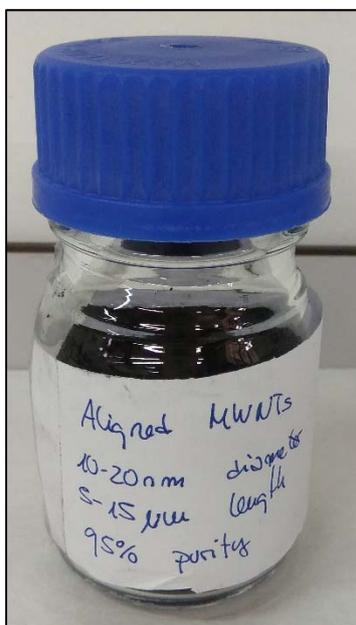


Figura 16. Nanotubos de carbono de pared múltiple alineados.

Los nanotubos que hemos empleado en este proyecto son los alineados de pared múltiple, estos tienen una pureza del 95 %. Su diámetro exterior se encuentra entre 10

y 20 nm, con una longitud de entre 5 y 15 μm . Presenta una superficie específica de 40-300 m^2/g y una densidad de 2,1 g/cm^3 .

Estos nanotubos de carbono han sido fabricados por Nanostructures & Amorphous Materials Inc. (Texas, USA), de donde se ha obtenido la ficha técnica. Este producto se identifica por su código de producto: 1215NMGA.

En la ficha técnica nos aparecen los distintos componentes:

Componentes	Contenido (%)
MWCNT	95-98
Carbón amorfo	<3
Ni	0,12
La	0,06
Silicato	0,02

Tabla 1. Contenido de los MWCNTs alineados.

Estas nanofases de carbono pueden causarnos daños en los ojos y en los pulmones en el caso en que respiremos dichas partículas. Por lo tanto debemos tomar acciones preventivas antes de manipularlos. Deberemos ponernos gafas de protección, mascarilla y guantes antes de trabajar con ellos. [20]

3.2. Instrumentación

Para la realización de la fase experimental de este proyecto se ha requerido el uso de ciertas técnicas instrumentales facilitadas por las instalaciones del departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación de la ETSII y el Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica de la UPCT.

3.2.1. Preparación de muestras

Las dispersiones de grafeno y MWCNTs se realizaron al 1 % y 0,5 %. De esta forma se podría estudiar el comportamiento de las dispersiones a diferentes concentraciones, además de la temperatura.

En el caso de grafeno se realizaron al 1 % de grafeno y 99 % de LI; se pesaron aproximadamente 0,02 g de grafeno en el mortero de ágata, sobre los que se añadieron los gramos necesarios de LI para alcanzar el 99 % del total de la dispersión.

También se realizaron dispersiones al 0,5 % de grafeno y 99,5 % de LI de la misma manera que anteriormente explicada.

En el caso de los MWCNTs se realizaron al 1 % de nanotubos de carbono y 99 % de LI; se pesaron aproximadamente 0,04 g de nanotubos de carbono en el mortero de ágata, sobre los que se añadieron los gramos de LI para alcanzar el 99 % del total de la dispersión. Del mismo modo se realizaron dispersiones al 0,5 % de MWCNTs y 99,5 % de LI.

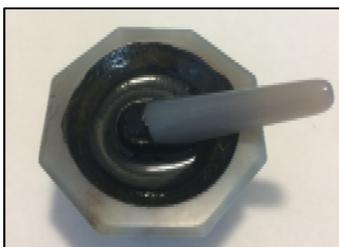


Figura 17. Dispersión de CNTs en líquido iónico mediante molienda mecánica.

Una vez añadido cada uno de los componentes que componen cada dispersión procederemos a mezclarlos para que la disolución final sea lo más homogénea posible (Figura 17).

En primer lugar, se agitará en el mortero de ágata vigorosamente durante 10 minutos, quedando así preparados para sonicarlos a continuación.

La sonicación se utiliza de modo habitual en nanotecnología para dispersar uniformemente las nanopartículas en los líquidos, es decir, sirve para acelerar la disolución de sólidos, al romper las interacciones intermoleculares. Es especialmente útil para conseguir una dispersión bien consolidada.

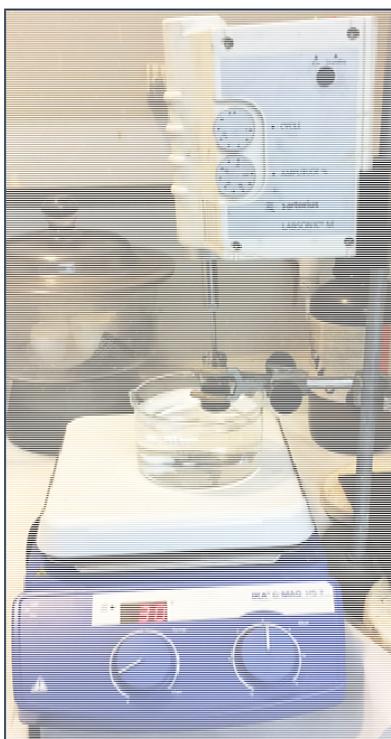


Figura 18. El montaje al sonicar una muestra.

En la Figura 18 podemos observar el instrumento utilizado para sonicar las dispersiones de este trabajo. Su mecanismo consiste en transformar la corriente eléctrica en vibraciones de alta intensidad que generan ultrasonidos provocando la vibración de las partículas de la dispersión.

En este caso se trata de un LABSONIC M que combina fuente de alimentación, generador, controlador y transductor en una sola unidad, esto es lo que hace que sea más compacto. La amplitud de la sonicación se puede ajustar entre el 20% y el 100% de la potencia nominal. Además, el período activo dentro de un segundo puede ser ajustado entre 0,2 segundos y 1,0 segundos. Esto ayuda a prevenir problemas de calentamiento o espuma. Es un práctico instrumento portátil que permite una sonicación rápida con un máximo de 100 W de salida. El rango de aplicación está entre 10 μ l con la sonda de 0,5 mm de diámetro y 750 ml como máximo. La frecuencia de trabajo está muy por encima del nivel de audición para proteger a los usuarios. [21]

Estos instrumentos están hechos de titanio lo que les permite ser muy resistentes a las fuerzas de cavitación, aunque siempre está la posibilidad de que se desgasten con su uso prolongado. Por lo tanto, la longitud de la sonda es determinada automáticamente

por el procesador y la frecuencia se ajusta para restablecer condiciones de salida óptimas. [21]

En este trabajo hemos sometido a las dispersiones anteriormente comentadas a un tiempo de sonicación de 30 min, ya que demasiado tiempo podría romper con los enlaces intermoleculares que forman entre si cada uno de los componentes que forman la dispersión. La amplitud de sonicación se ha establecido que sea del 100 % y se ha realizado dicha sonicación con una temperatura de 30 °C.

3.2.2. Reómetro

Un reómetro es un instrumento de precisión que contiene material de interés en una configuración geométrica, controla el ambiente que lo rodea y aplica y mide amplios rangos de esfuerzo, deformación y velocidad de deformación. El reómetro empleado para llevar a cabo este proyecto es del tipo AR-G2 de TA Instruments. Este reómetro está disponible en el servicio de apoyo a la investigación tecnológica (SAIT) de la universidad politécnica de Cartagena.



Figura 19. Reómetro AR-G2.

Es uno de los reómetros rotativos más avanzados ya que su sistema de funcionamiento se basa en un cojinete axial magnético, el cual permite un control muy preciso del torque, eliminando cualquier perturbación de ruido o señal de vibración causada por las turbulencias de aire como ocurría habitualmente en los de cojinete de aire. [22]

Características y especificaciones

Algunas de las características de este modelo son:

- 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 y en cizalla: 10^{-5} – 200 mN.m aprox.

- 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.
- Rango de temperatura con plato Peltier: -20 – 200°C. [22]

Accesorios

El reómetro es controlado por un software llamado TRIOS, el cual nos permite conseguir una gran flexibilidad. En este programa aparecen las opciones necesarias para que se pueda configurar los parámetros dependiendo del experimento que quiera realizar.

Una vez habiendo parametrizado el ensayo continuamos con la colocación de la muestra. En este caso se ha elegido la configuración de sensores de placas paralelas. Los platos que utilizaremos serán de 40 y 60 mm de diámetro. [22]

El momento de la colocación de la muestra es crucial para que el experimento salga correctamente (Figura 20). Debido a que debe estar dispuesta de una manera continua y bien acoplada hasta el borde del plato de este modo no se crearan burbujas que puedan falsear los datos.

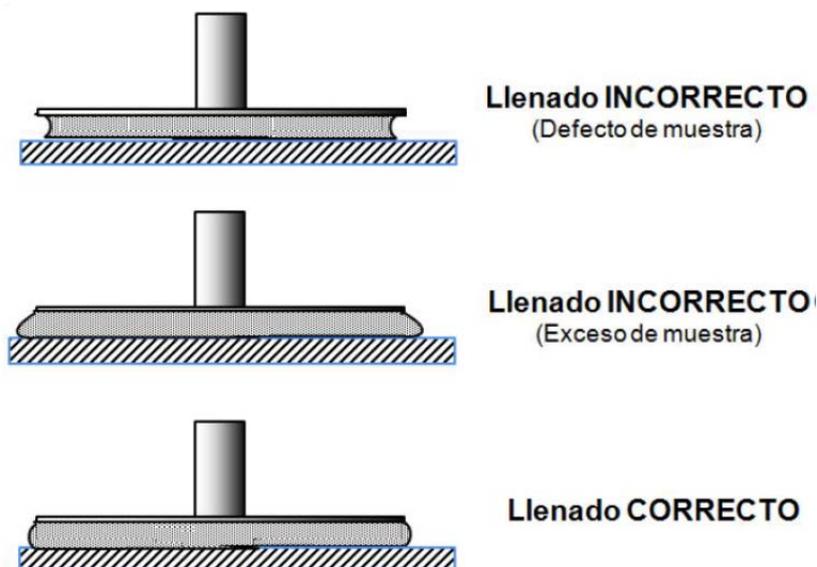


Figura 20. Colocación de la muestra correctamente. [18]

Otro factor de gran importancia para la correcta realización de los experimentos es el control preciso de la temperatura. Sobre todo en aquellos ensayos donde tengamos que mantener la temperatura constante. Por eso disponemos del plato Peltier, que

ofrece velocidades de calentamiento de hasta de 50 °C/minuto y una exactitud de temperatura de 0,1 °C.



Figura 21. Plato Peltier.

Cuatro elementos de calentamiento Peltier se colocan directamente en contacto con un disco de cobre delgado de 80 mm de diámetro con una superficie endurecida y sumamente resistente. Un termómetro de resistencia de platino (PRT, Platinum Resistance Thermometer) está ubicado exactamente en el centro; esto garantiza un control y una medición de la temperatura precisos. Este diseño proporciona un control de temperatura rápido, preciso y uniforme en toda la superficie.

Además del plato Peltier comentado en el párrafo anterior, el reómetro está provisto de varios accesorios, algunos son:

- Platos desechables y rugosos de varios tamaños.
- Trampa de disolventes para evitar la desecación de la muestra.
- Accesorio interfacial para análisis superficial de sustancias tensoactivas.
- Accesorio de torsión para muestras sólidas.
- Célula presurizada con gas, para evitar la fricción, de hasta 138 bar, utilizable de -10 a 150 °C. [22]

Gracias a las mejoras que se han ido incorporando al reómetro, este se ha vuelto más eficaz y preciso a la hora de obtener resultados. No obstante, no hay que olvidar que es una máquina y como todas pierden cierta precisión debido a la fricción producida por los componentes mecánicos que la componen.

3.3. Estudio reológico

En este estudio se van a realizar dos tipos de ensayos para la caracterización del líquido iónico y sus dispersiones. El primer ensayo consiste en un barrido de oscilación de tiempo, en el cual observamos como se ve afectada la muestra tras la deformación aplicada y la estabilidad de la misma, por lo que podremos determinar la región de viscoelasticidad lineal. Una vez determinada deberemos escoger un valor que se encuentre en dicha región y continuar con el siguiente ensayo.

El segundo ensayo se denomina “Creep-recovery”, se experimenta una deformación que depende del tiempo como respuesta a la aplicación a una tensión constante. Esta deformación se denomina fluencia viscoelástica y se determina con el valor de la tensión obtenida en el ensayo de oscilación. [17]

Antes de realizar los ensayos tenemos que comprobar que el reómetro esté configurado correctamente y llevar cuidado a la hora de colocar la muestra como aparece explicado en el apartado 3.2.2. (Figura 20).

A continuación, se explicaran los dos ensayos reológicos mas detalladamente.

Ensayo de oscilación-deformación:

Este ensayo nos sirve para medir las propiedades viscoelásticas como una función del tiempo, mientras que la temperatura, la deformación y la frecuencia se mantienen constantes. Los barridos de tiempos de oscilación son importantes para rastrear los cambios en la estructura del material con el paso del tiempo. A medida que avanza el ensayo, los dos módulos se cruzan en el punto de gel; pasado ese punto, G' (Módulo Elástico) se convierte en más grande que G'' (Modulo Viscoso) y el material tiene un comportamiento menos fluido. [23]

Se realizaron ensayos manteniendo la frecuencia constante a 1 Hz y variando la deformación desde 0,001 Pa hasta 10 Pa con el fin de conocer la región de viscoelasticidad lineal de cada una de las dispersiones utilizadas que se comentaron en el apartado de los materiales (3.1.). Se realizó este ensayo con cada una de las dispersiones mencionadas y a distintas temperaturas: 25 °C, 100 °C y 150 °C.

Una vez realizados los ensayos y habiendo determinado la región de viscoelasticidad lineal se procederá a escoger el valor de la tensión, que será necesario para realizar el siguiente ensayo.

Fluencia y recuperación:

El ensayo del Creep-Recovery (fluencia y recuperación) consiste en aplicar un esfuerzo determinado, causando con esto una deformación (creep), después de un periodo determinado en el cual se mantuvo el esfuerzo constante, se retira totalmente el

esfuerzo aplicado, dejando así que la estructura del material se recupere de la deformación (recovery).

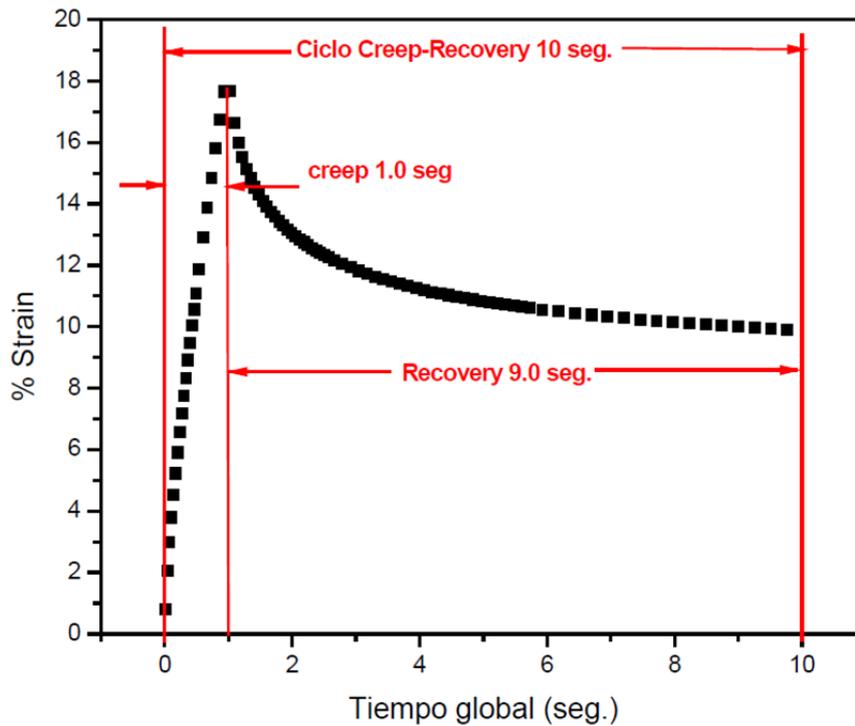


Figura 23. Ejemplo de Creep-Recovery, 1 seg. a esfuerzo constante y 9 seg. en el segmento de recuperación a esfuerzo cero.

Se obtienen gráficas donde podemos ver representadas la deformación en porcentaje (strain %) que se consigue frente al tiempo real que dura el ensayo (Figura 23).

La manera más rápida de saber si una muestra tiene una buena recuperación es fijándonos en la caída de pendiente que sufre la curva. En ese instante el esfuerzo que se aplica se vuelve cero y, por lo tanto, cuanto mayor es la caída mejor es la recuperación. Con esto podemos deducir que la muestra soporta suficiente el esfuerzo como para recuperar sus condiciones iniciales (Figura 24). [23]

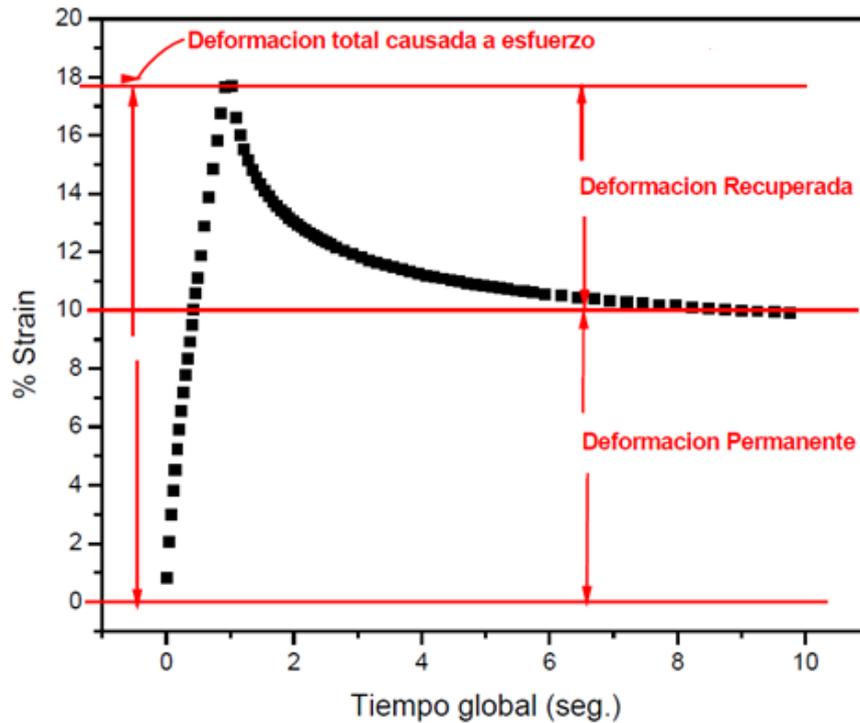


Figura 24. Representa la deformación total, la recuperada y la permanente.

Esta modalidad de pruebas es una herramienta poderosa para medir las propiedades viscoelásticas y predecir el desempeño del material bajo cargas durante periodos prolongados. [23]

En este trabajo se aplica un esfuerzo constante cuyo valor se ha obtenido en el anterior ensayo, de 1 min de duración (creep). En los ensayos realizados se dejará unos 9 min de recuperación a esfuerzo cero (recovery).

En el siguiente apartado aparecerán representados los resultados obtenidos de estos ensayos.

IV) Resultados

A continuación se van a presentar los resultados realizados en los ensayos reológicos que hemos definido anteriormente, donde podremos evaluar el comportamiento de las dispersiones de [EMIM][DCA] con grafeno y con MWCNTs alineados a las concentraciones de 0,5 % y 1 %.

Los resultados obtenidos con el programa TRIOS, mencionado en el apartado 3.2.2., se han podido exportar al programa SigmaPlot 10.0 el cual he utilizado para realizar las representaciones que veremos a continuación.

Para un mejor entendimiento de los resultados explicaremos el ensayo de oscilación y de creep-recovery por separado.

Ensayo de oscilación-deformación:

En este ensayo las propiedades viscoelásticas aparecerán representadas frente a la tensión (Pa) aplicada que variará en un rango de 0,001-10 Pa, como comentamos en el apartado anterior.

En primer lugar, representaremos el comportamiento del LI para comparar el efecto que sufre la propiedad viscoelástica del módulo viscoso (G'') a 25 °C, 100 °C y 150 °C.

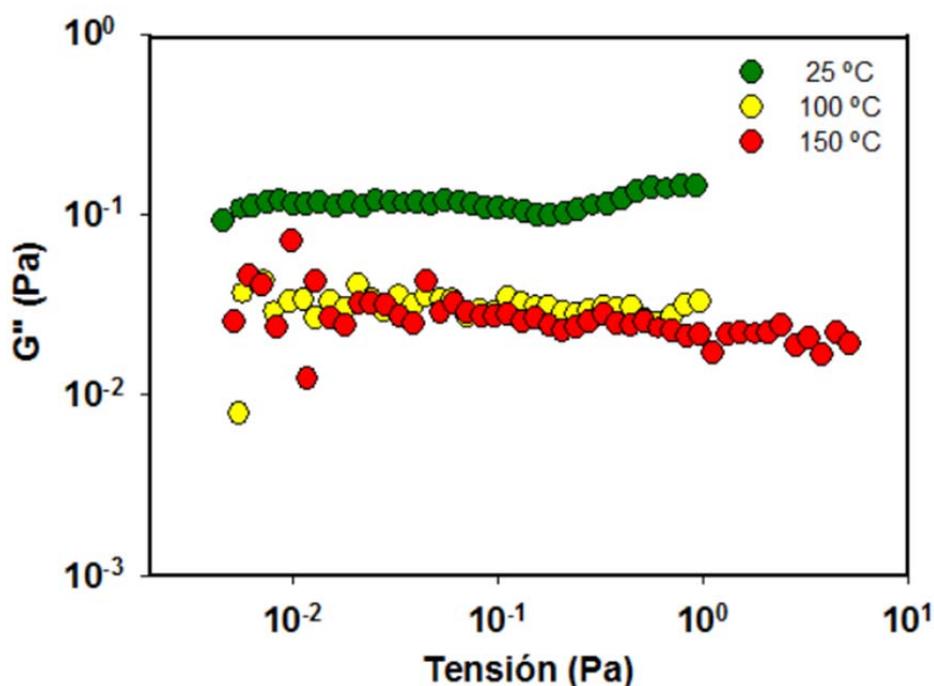


Figura 25. Influencia de la temperatura al módulo viscoso (G'') del [EMIM][DCA].

Como se observa en la figura 25, el líquido iónico es un fluido el cual sólo presenta la propiedad viscoelástica del módulo viscoso (G''). En este caso, la componente elástica de la viscosidad tiene un valor tan pequeño que el equipo de medida no es capaz de registrar ningún valor. En consecuencia podemos afirmar que el líquido iónico se comporta como un fluido puramente viscoso, en consonancia con trabajos anteriores en los que se ha observado un comportamiento Newtoniano [25]. Como cabía esperar, al aumentar la temperatura la viscosidad del fluido disminuye. De esta forma, vemos que la región de viscoelasticidad lineal es bastante amplia y la muestra se mantiene estable tanto a bajos como elevadas tensiones aplicadas.

A continuación se representarán los resultados de las distintas dispersiones, pudiendo comparar el efecto a distintas temperaturas. En las dispersiones de [EMIM][DCA] con las nanofases de carbono aparecen caracterizadas las dos propiedades viscoelásticas, G' y G'' .

En la Figura 26, se puede comparar el comportamiento que tiene la muestra [EMIM][DCA] con 0,5 % de grafeno según la influencia de la temperatura.

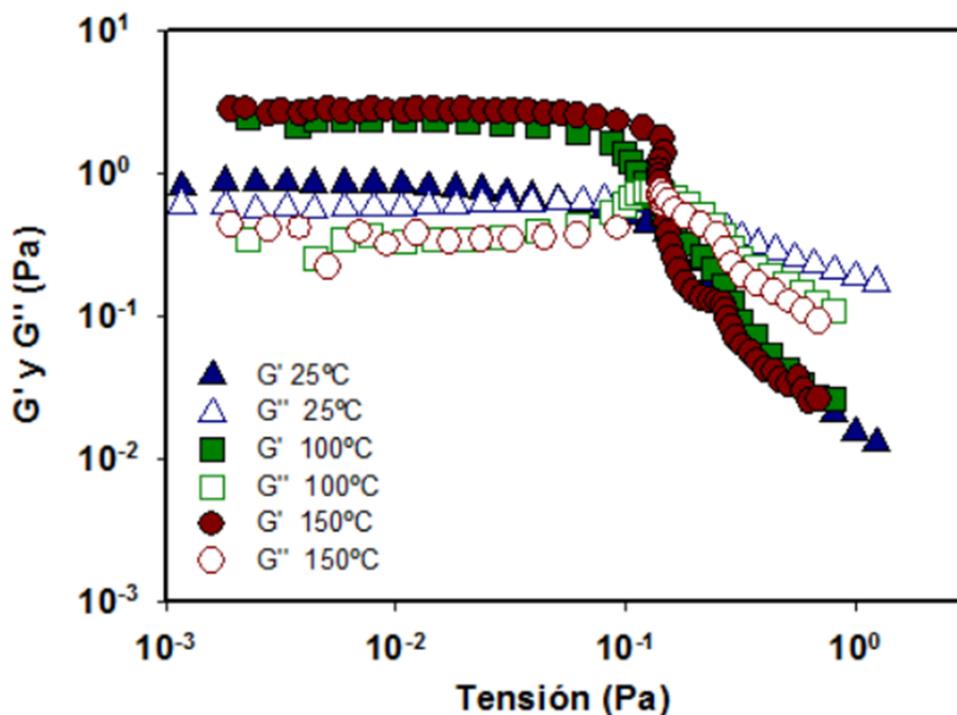


Figura 26. Influencia de temperatura de [EMIM][DCA] + 0,5% Grafeno.

Lo primero que podemos observar es que en este caso sí tenemos registros del valor de G' , es más, se obtiene un valor mayor del módulo de almacenamiento que del

módulo de pérdida, lo que indica que esta dispersión tiene un comportamiento de gel. Este hecho nos puede hacer pensar que el comportamiento lubricante de esta dispersión sea mejor que el del líquido iónico ya que este fluido podrá soportar mejor la carga aplicada. En todos los casos la región de viscoelasticidad lineal se encuentra antes del 0,1 Pa aproximadamente. Más allá de este punto se puede observar una caída de los valores de G' y G'' que nos indican que esos valores de tensión producen un efecto de “cedencia” en el cual el fluido pierde sus propiedades. En este caso la temperatura sí afecta al comportamiento viscoso de la dispersión ya que a 100°C y 150°C la diferencia entre G' y G'' es mucho mayor que a 25°C. Es decir, el módulo de carga se ve significativamente incrementado al aumentar la temperatura. Este aumento puede ser debido a que el grafeno se dispersa mejor en el líquido iónico al aumentar la temperatura y se forma una estructura más ordenada.

Se realizó el ensayo con la dispersión de [EMIM][DCA] con grafeno pero esta vez al 1%, para ver si el cambio de concentración tiene una gran influencia en el comportamiento reológico de la dispersión.

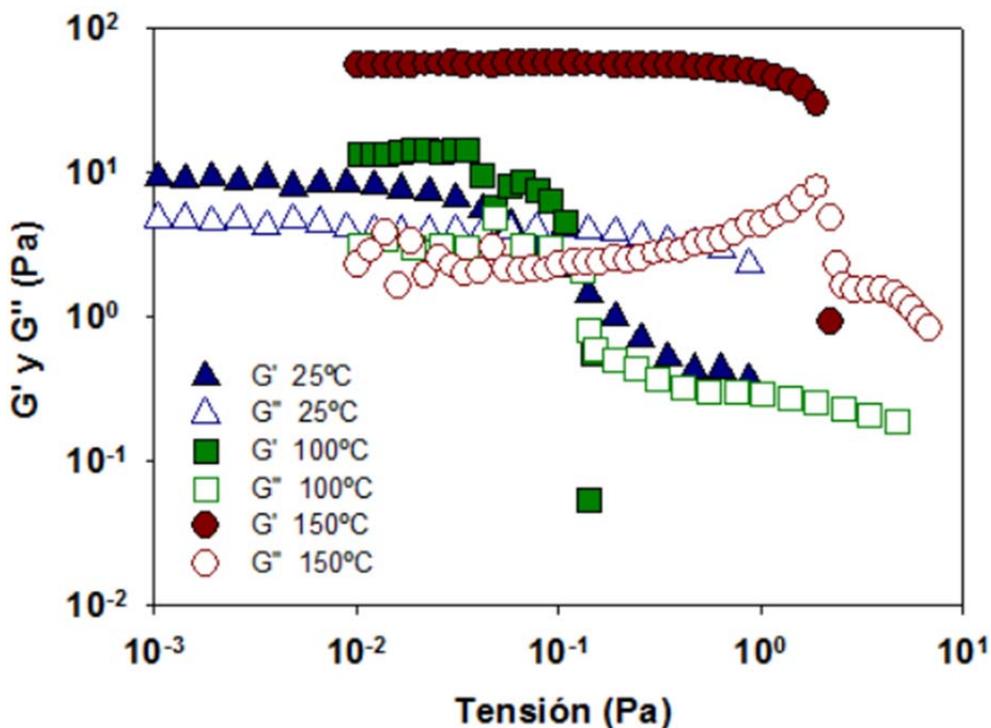


Figura 27. Influencia de temperatura de EMIMDCA + 1% Grafeno.

En la Figura 27, se pueden observar varios puntos en cuestión. Por un lado, se puede apreciar un aumento general en los valores de las propiedades viscoelásticas (G' y G''),

como cabía esperar ya que al aumentar la concentración de grafeno se pueden formar estructuras de mayor orden que ofrecen una mayor oposición a deformarse cuando se les aplica un flujo. Por otro lado, la temperatura de 100°C presenta una reducida región viscoelástica lineal, de la cual no se podrá sacar resultados adecuados. En cambio, en la dispersión a 25°C encontramos la región viscoelástica lineal antes de 0,1 Pa. Aunque en el caso de la dispersión a 150°C el punto donde G' es igual a G'' es donde la tensión vale 2 Pa aproximadamente. En este caso también se forman geles debido a que $G' > G''$.

Una vez que hemos determinado el comportamiento de las dispersiones de grafeno vamos a realizar los mismos ensayos con los MWCNTs alineados, con el fin de comentar las diferencias que observemos con respecto al grafeno.

En la siguiente figura (Figura 28), se representa la muestra de [EMIM][DCA] con 0,5 % de MWCNTs alineados.

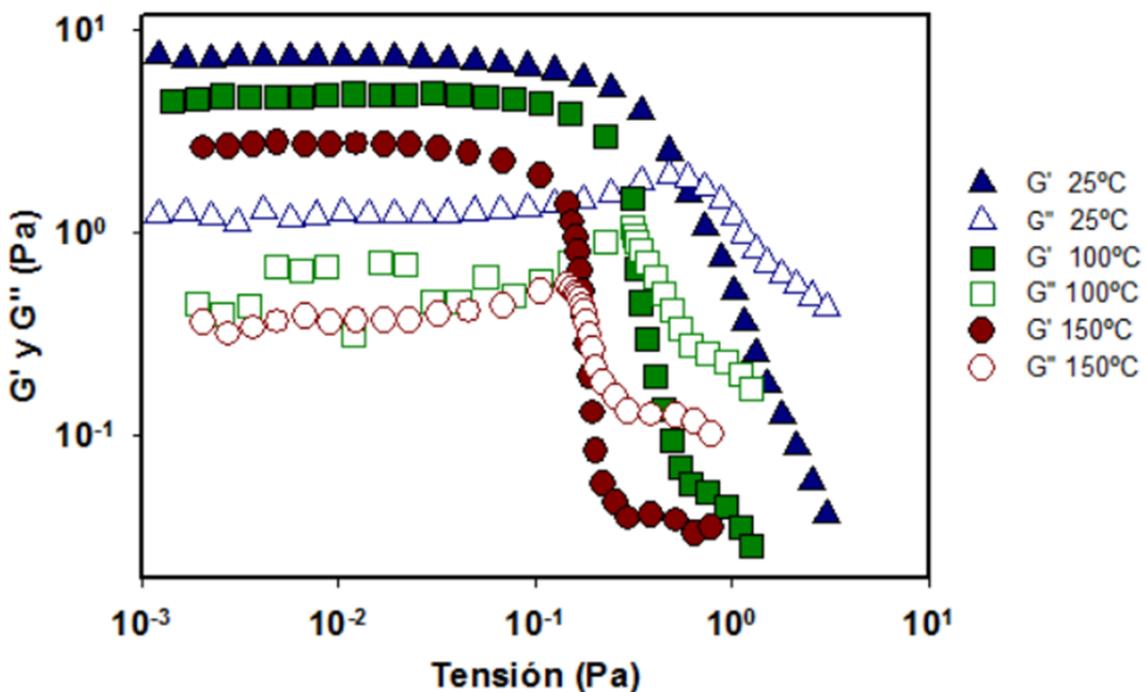


Figura 28. Influencia de temperatura de [EMIM][DCA] + 0,5 % MWCNTs alineados.

En la Figura 28, se vuelve a observar la formación de geles en todos los casos en la zona viscoelástica lineal ($G' > G''$). Esto es lo mismo que lo ocurrido en el grafeno al 0,5% (Figura 26). Lo que resulta diferente es que cuanto menor es la temperatura mayor son los valores que alcanza el módulo elástico (G'). Esto puede significar que a

bajas temperaturas esta dispersión se comporta mas bien como un sólido con alta viscosidad y a medida que aumenta la temperatura, la viscosidad disminuye. También podemos fijarnos que en esta figura los resultados salen diferentes en función de la temperatura estudiada entre las distintas temperaturas. Un comportamiento similar ya fue observado cuando estos nanotubos se dispersaban en la sal de tosilato de 1-etil-3-metilimidazolio [26].

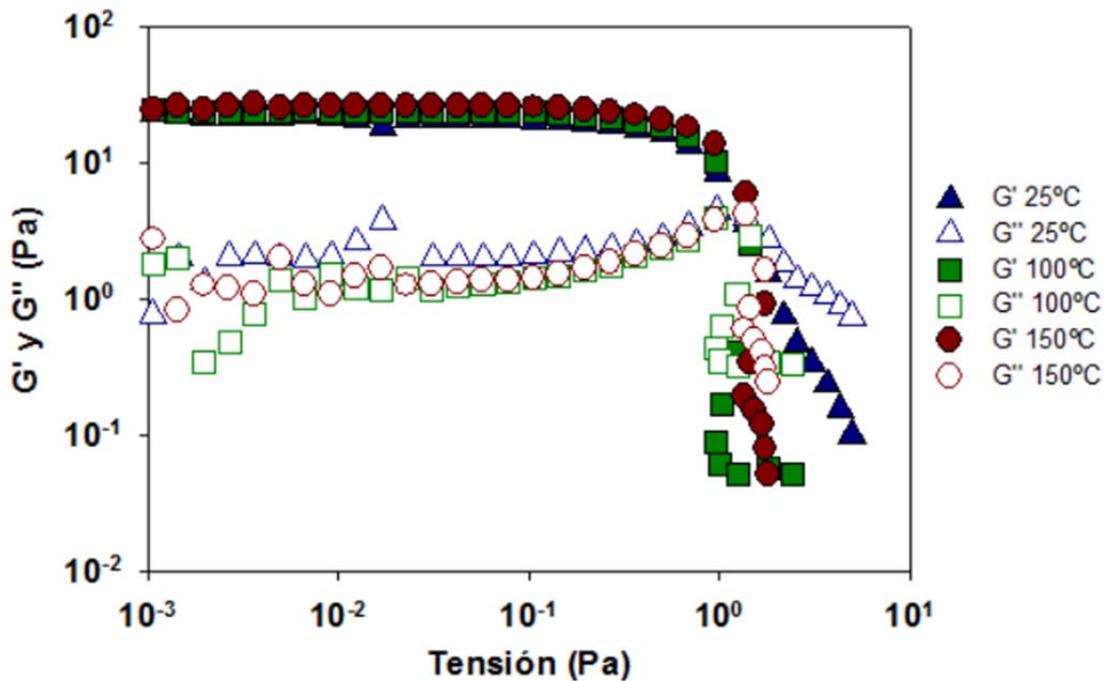


Figura 29. Influencia de temperatura de [EMIM][DCA] + 1% MWCNTs alineados.

En la Figura 29, podemos ver representado los resultados de las dispersiones con los MWCNTs alineados al 1 % de concentración y en lo primero que nos fijamos es que los resultados son prácticamente iguales independientemente de la temperatura. Esta gráfica presenta una amplia zona de viscoelasticidad lineal que llega hasta el valor de 1 Pa, la cual sigue presentando la formación de geles.

Una vez que se han realizado todos estos ensayos se ha podido determinar en cada caso el valor del esfuerzo que se utilizara para el ensayo de creep-recovery. Se ha intentado elegir el valor de la zona viscoelástica lo mas centrado posible para que los siguientes resultados salgan mas o menos adecuados y sin muchos errores.

Ensayo de creep-recovery:

En este ensayo se le aplicara el esfuerzo constante elegido en el apartado anterior, donde se representará la deformación que produce este frente al tiempo total que dura el ensayo.

En la Figura 30 se ven representados los resultados del [EMIM][DCA]. Se determinó en el ensayo anterior un esfuerzo que coincidiera con las tres temperaturas, 0,18 Pa. En el liquido iónico no existe ninguna recuperación cuando el esfuerzo es cero debido a que el fluido solo presenta componente viscosa.

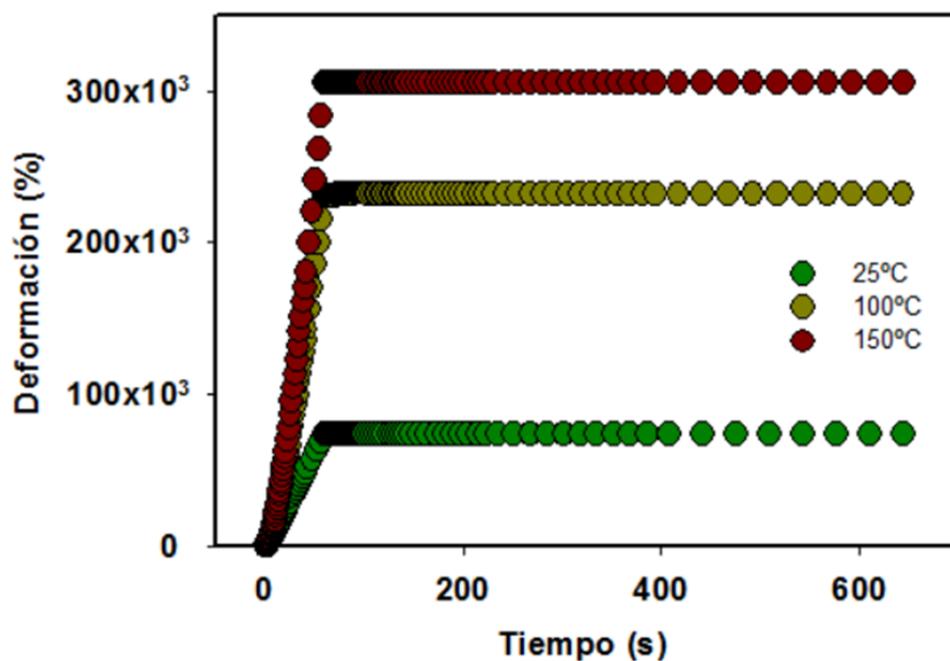


Figura 30. Influencia de temperatura en el creep-recovery de [EMIM][DCA].

En la Tabla 2 podemos ver representados los valores máximos de deformación del LI:

VALORES MÁXIMOS DE DEFORMACION – γ (%)			
Temperatura	25 °C	100 °C	150 °C
[EMIM][DCA]	74.000	230.000	300.000

Tabla 2. Valores máximos de deformación (%) de [EMIM][DCA].

También se puede apreciar que cuanto menor es la temperatura, menor es la deformación ya que la componente viscosa es mayor que a una temperatura alta (Tabla 2).

En el ensayo del Creep- recovery, las nanofases de carbono se tendrán que representar de una manera diferente que el LI. Debido a que se quiere representar varios ensayos del creep en una misma gráfica para compararlos, se deberá calcular la deformación relativa en cada caso para representarlo frente al tiempo. Esto se consigue dividiendo los valores de deformación entre el valor máximo de deformación alcanzado. Los cuales podremos ver en la tabla 3. Es interesante comentar de estos valores que al aumentar la concentración en todos los casos se puede observar que la deformación registrada disminuye, ya que una mayor concentración de nanofase de carbono (grafeno o nanotubos) nos va a dar lugar a la formación de una estructura más estable y más difícil de hacer fluir, como se ha podido constatar en el apartado anterior al determinar las regiones de viscoelasticidad lineal.

VALORES MÁXIMOS DE DEFORMACION – γ (%) DE NANOFASES						
Temperatura	25 °C		100 °C		150 °C	
Concentraciones	0,5 %	1 %	0,5 %	1 %	0,5 %	1 %
Grafeno	651	0,09	41,4	0,38	12.461	1,03
MWCNTs alineados	5,86	0,94	3,19	1,65	6,53	2,08

Tabla 3. Valores máximos de deformación (%) de las nanofases de carbono.

En la Figura 31, se encuentran representados la deformación relativa frente al tiempo que dura el ensayo, por la razón explicada anteriormente.

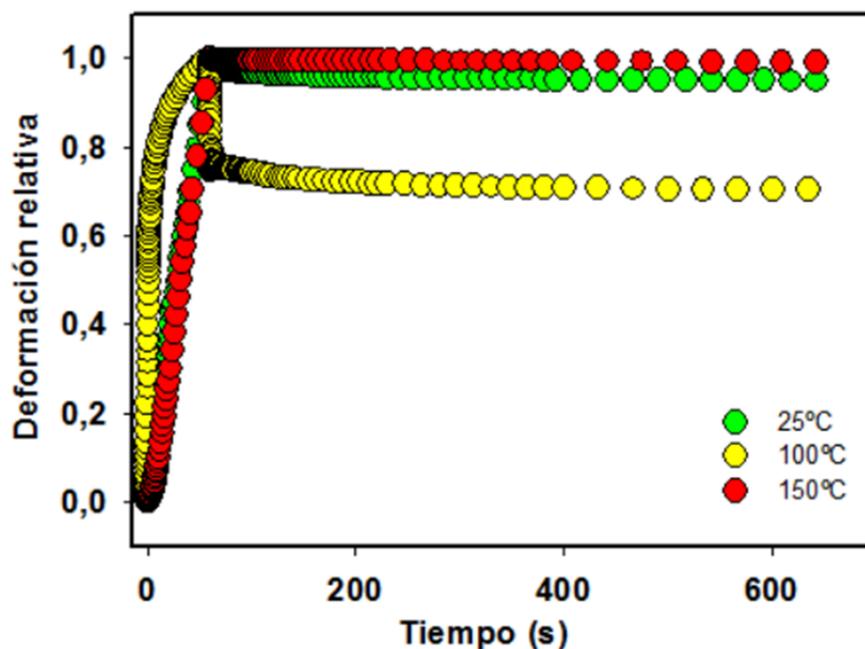


Figura 31. Influencia de temperatura en el creep-recovery de [EMIM][DCA] + 0,5 % Grafeno.

Al realizar este ensayo con las nanofases de carbono se esperaba que en todos los casos se mostrara cierta recuperación ya que cuentan con la componente elástica y viscosa.

En este caso la dispersión de 25 °C y 150 °C no ha mostrado una recuperación significativa, eso significa que su comportamiento es similar al del LI, al contrario de lo esperado. Sin embargo, esto no ocurre con la muestra a 100 °C la cual muestra una recuperación del 25 %. Una explicación posible es que las partículas del grafeno se separarán del LI y se posaran en el fondo, por lo que los resultados se hayan visto afectados. Es decir, tenemos una separación de fases que afectan a los valores obtenidos. Algunas soluciones que se proponen para este problema son:

-aumentar el tiempo de sonicado de las muestras para mejorar la dispersabilidad del grafeno en el líquido iónico.

-reducir el tiempo que transcurre entre la preparación de la muestra y la realización de las medidas.

En la Figura 32, se representa el [EMIM][DCA] con 1 % de grafeno a 25 °C y 150 °C.

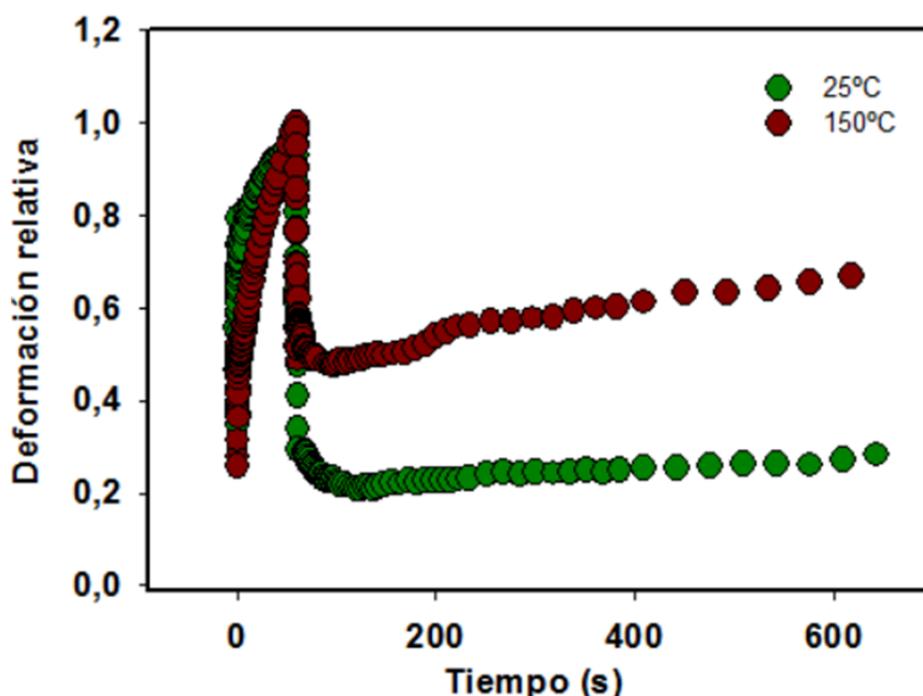


Figura 32. Influencia de temperatura en el creep-recovery de [EMIM][DCA] + 1 % Grafeno.

Hemos decidido omitir la dispersión a 100 °C ya que los resultados no eran repetitivos, además de que la deformación relativa daba valores negativos.

En la representación observamos que la muestra a 25 °C presenta una recuperación del 80 % mientras que la de 150 °C es del 50 %. Una posible razón de que esto ocurra puede ser debido a que $G'_{150^{\circ}\text{C}} \gg G'_{25^{\circ}\text{C}}$, esto quiere decir que la de mayor temperatura presenta un estructura más ordenada por lo que al deformarse es mas difícil que se recupere su posición inicial (Figura 27) . En cambio, la de 25 °C está constituida por una estructura menos ordenada que puede presentar aglomeraciones de grafeno y que cuando se aplique el esfuerzo solo se deforme la zona de la muestra que contenga solo el LI con algunas partículas de grafeno lo que permite gran parte de su recuperación.

Según los resultados que se han mostrado del grafeno es complicado dar una explicación que incluya el efecto que se ha producido en el [EMIM][DCA] con grafeno al 0,5 % y al 1 %.

A continuación comentaremos los resultados del creep con los MWCNTs alineados.

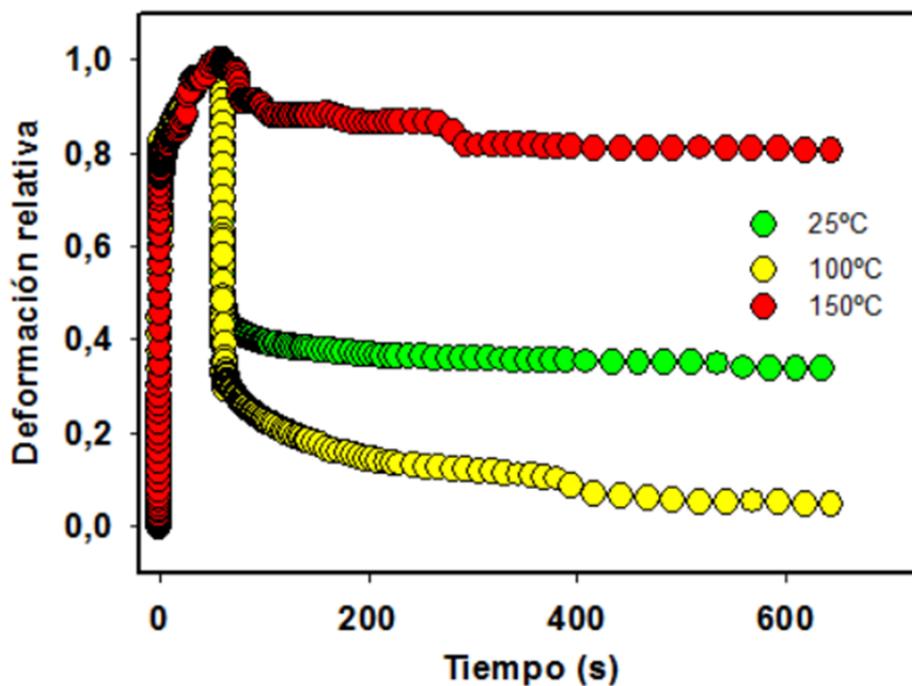


Figura 33. Influencia de temperatura en el creep-recovery de [EMIM][DCA] + 0,5% MWCNTs alineados.

En la Figura 33, podemos decir que la muestra se comporta como un fluido viscoelástico debido que a medida que aumenta la temperatura disminuye la viscosidad, como hemos visto en la Figura 28. Los MWCNTs alineados se encuentran lo suficientemente disueltos en el LI a 25°C por lo que a temperaturas bajas tienen una

gran recuperación, en cambio a altas temperaturas disminuye tanto la viscosidad que se encuentra muy fluido por lo que no tiende a recuperar su estado inicial. La recuperación de la muestra a 25 °C es del 60 %, a 100 °C del 70 % y a 150 °C del 10 %.

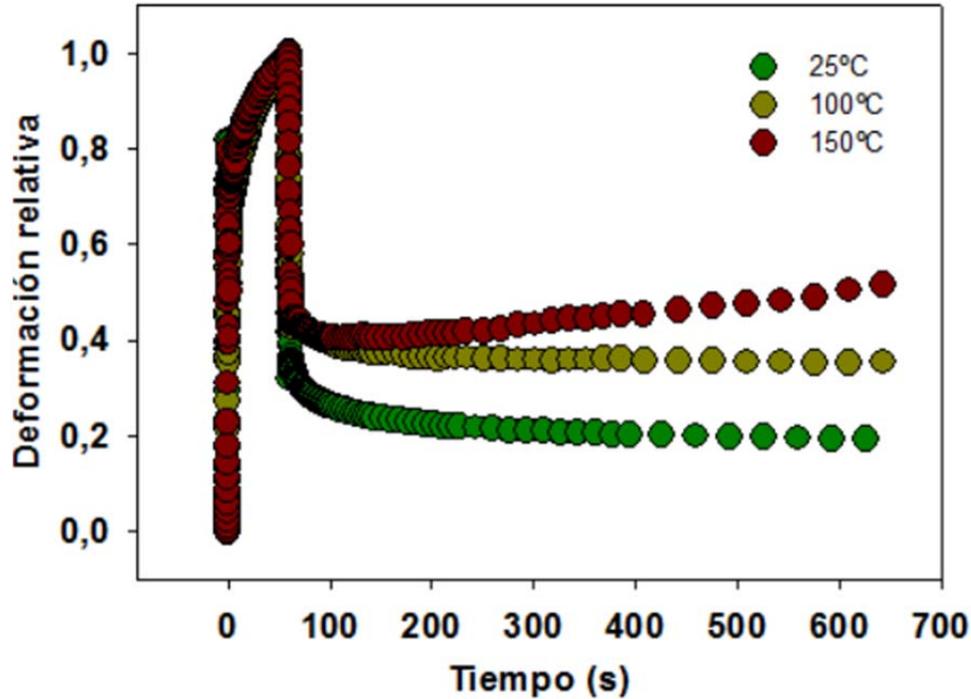


Figura 34. Influencia de temperatura en el creep-recovery de [EMIM][DCA] + 1% MWCNTs alineados.

En la concentración de [EMIM][DCA] con 1% de MWCNTs alineados se ha observado que la viscosidad no se ve apenas afectada por la temperatura (Figura 29), esto puede ocurrir porque al 1 % de MWCNTs alineados se forme una estructura bastante sólida con la [EMIM][DCA] como para que se rompa. En la Figura 34, se ve en los tres casos que tiende a recuperarse bastante, a 25 °C presenta una recuperación del 70 %, a 100 °C del 55 % y 150 °C del 60 %. Esta pequeña variación en la recuperación se debe que la viscosidad disminuye con el aumento de la temperatura.

V) Conclusiones.

Una vez analizados los resultados del apartado anterior procederemos a determinar ciertas conclusiones.

1. El líquido iónico [EMIM][DCA] presenta unos valores de módulo de almacenamiento negligibles en comparación con los de pérdida, tal y como se esperaba de un fluido Newtoniano.
2. En los ensayos de oscilación de las dispersiones de [EMIM][DCA] con nanofases de carbono de este trabajo se ha constatado la formación de geles ($G' > G''$), esto es una buena característica que tendría un lubricante ya que ante una carga aplicada el gel es capaz de proteger mejor la superficie.
3. Se ha determinado la región de viscoelasticidad lineal de las dispersiones grafeno y nanotubos de carbono alineados de pared múltiple en dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio y el líquido iónico.
4. La adición de nanofases de carbono al [EMIM][DCA] ha permitido mejorar las propiedades viscoelásticas del líquido iónico se podría utilizar como lubricante.
5. En la dispersión de [EMIM][DCA] con 1% de grafeno, se observa que la viscosidad aumentaba con la temperatura, ésta sería una buena propiedad para el lubricante, además de que tienen bastante recuperación según los resultados obtenidos, ya que se soportan cargas más elevadas al aumentar la temperatura.
6. Al aumentar la concentración de nanofase de carbono disminuye la deformación.
7. En general, se ha comprobado que la estabilidad de las dispersiones de MWCNTs alineados es mayor que en el caso de las de grafeno.

VI) Posibles líneas futuras de actuación.

- Realizar el estudio reológico con otras nanofases de carbono como los nanotubos simples o los multicapa no alineados, para comprobar si los resultados que se obtengan sean más de nuestro interés.
- Además del estudio reológico realizar otros tipos de ensayos que puedan permitirnos comprender mejor las estructuras que se crean entre las nanofases de carbono y el [EMIM][DCA].
- También se puede probar a cambiar el líquido iónico utilizado por otro con mayores valores de viscosidad.
- Debido a que las dispersiones de este proyecto tienen unas propiedades reológicas interesantes, se puede plantear utilizarlos en otros campos de aplicación que no sea el de la lubricación, como por ejemplo en intercambiadores de calor o almacenamiento de energía.

VII) Bibliografía.

- [1] MONTES MARTOS, J. M., GÓMEZ CUEVAS, F., & CINTAS FÍSICO, J. (2014). *Ciencia e Ingeniería de los materiales*, Madrid: Paraninfo. Pg: 5,10.
- [2] SANES MOLINA, J., CARRIÓN, F. J., & BERMÚDEZ, M. D. (2008) , *Líquidos iónicos como lubricantes de contactos polímero-metal. Preparación y propiedades de las primeras dispersiones de líquidos iónicos y de nanopartículas en polímeros*. Cartagena: UPCT. Pg:16,18,20.
- [3] TUNCKOL, M., DURAND, J. & SERP, P. (2012) *Carbon nanomaterial-ionic liquid hybrids*, Carbon 50, 4303-4334.
- [4] DÍAZ, J.C., MARTÍNEZ, R. & BARRERO, R. (2012). *Líquidos iónicos:propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados*. Santander, 61-87. Pg: 65,69,70.
- [5] AMANN, T., DOLD, C. & KAILER, A. (2012). *Rheological characterization of ionic liquids and ionic liquid crystals with promising tribological performance*, Soft Matter 8, 9840-9846. Pg: 9842.
- [6] HERNÁNDEZ GERVACIO, C. & QUIROZ CEBALLOS, D.M. (2015).*Grafeno: Estado del arte*. Tesis. México:Centro de investigación en materiales avanzados,S.C. Pg: 4.
- [7] BOSCH COCH, D. (2014). *Estudio, aplicaciones y obtención del grafeno*. Girona:Treball de recerca. Pg:12-14.
- [8] SEAS (2012). *El Grafeno: propiedades, características y aplicaciones*, en automatización, 22 de Octubre. [Consulta: 29 de Septiembre de 2017] <https://www.seas.es/blog/automatizacion/el-grafeno-propiedades-caracteristicas-y-aplicaciones/>
- [9] MAUBERT, M., SOTO, L., LEÓN , A.M., FLORES, J. (2009). *Nanotubos de carbono - La era de la nanotecnología*. Razón y Palabra [Consulta: 27 de Septiembre de 2017] <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=199520297017> ISSN 1605-4806
- [10] MARTÍN, N.(2011). *Sobre Fullerenos, Nanotubos de Carbono y Grafenos*. ARBOR Ciencia, Pensamiento y Cultura (115-131).ISSN 0210-1963. pg 123
- [11] ALCCA QUISPE, F. (2005). *Estructura y Síntesis de Nanotubos de Carbono*. Tesis. Perú: Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Pg: 10-11.
- [12] ORELLANA CALLE, J.D. (2012). *Los Nanotubos de Carbono*. Ecuador: Universidad Politécnica Salesiana, 4 de Julio. [Consulta: 29 de Septiembre de 2017] <http://www.monografias.com/trabajos93/nanotubos-de-carbono/nanotubos-de-carbono.shtml#ixzz4tRISIPCY>
- [13] ADRIANA (2012). *Nanotecnología (Nanotubos)*, 29 de Mayo. [Consulta: 27 de Septiembre de 2017] <http://nanotecnologiaynanotubos.blogspot.com.es/>

- [14] ZANG, Z. H., YU, N. y CHAO, W.H. (2012). *Estimating the Thermal Conductivities and Elastic Stiffness of Carbon Nanotubes as a Function of Tube Geometry*, Journal of Nanomaterials, Article ID 939806, 8 pages.
- [15] Universidad de Barcelona. *Materials: Nanotubo de Carbono*. [Consulta: 27 de Septiembre de 2017] <http://www.ub.edu/cmematerials/es/content/nanotubo-de-carbono>
- [16] PÉREZ GARCÍA, J., HERRERO MARTÍN, R. (2012) *Mecánica de Fluidos: adaptada al Espacio Europeo de Educación Superior*. Bellisco. Madrid:Ediciones Técnicas y Científicas. Pg:7-10.
- [17] *Lección 2.- Comportamiento Reológico de los Polímeros. Viscoelasticidad*. [Consulta: 26 de Septiembre de 2017] <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion2.Viscoelasticidad.pdf> Pg: 3-5.
- [18] PALOMO, J. (2015). *Estudio reológico de dispersiones de nanotubos de carbono en Tosilato de 1-etil-3-metilimidazolio*. Proyecto Fin de Grado. Cartagena: UPCT.
- [19] Ionic Liquids Technologies GmbH, <http://www.iolitec.de/>
- [20] Nanostructures & Amorphous Materials Inc. (Texas, USA), <http://www.nanoamor.com/home>
- [21] Lab Equipment Information and Discussions. Sartorius LaBSonic M and P Description. <http://www.labwrench.com>
- [22] SAIT (UPCT). Sección Reología, granulometría tribología> Reología. <http://www.upct.es/sait/es/recursos/reologia-granulometria-y-tribologia>
- [23] ARES-G2 TA Instruments. <http://www.tainstruments.com/ares-g2/>
- [24] SANDOVAL NAVARRO, I. & CREMADES IBÁÑEZ, I. *Caracterización de asfaltos mediante creep repetido multi-esfuerzo en reómetro de corte dinámico*. SURFAX S.A. de C.V. Pg: 17,18.
- [25] CARRILLO, S. (2016). *Desarrollo de nuevos nanofluidos. Caracterización y comportamiento reológico*. Trabajo Fin de Grado. Cartagena: UPCT.
- [26] PAMIES, R., ESPEJO, C., CARRIÓN, F.J., MORINA, A., NEVILLE, A., BERMÚDEZ, M.D. Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube-imidazolium tosylate ionic liquid dispersions. *Journal of Rheology*, 61, 279-289 (2017)