industriales
etsii

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Estudio reológico y caracterización de nuevas dispersiones de nanofluidos

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

Autor: **Miriam López Muñoz**
Director: María Dolores Avilés González
Codirector: Noelia Saurín Serrano

Cartagena, Septiembre de 2017

Universidad Politécnica de Cartagena

Agradecimientos

Este trabajo es resultado de la actividad desarrollada en el marco del Programa de Ayudas a Grupos de Excelencia de la Región de Murcia, de la Fundación Séneca, Agencia de Ciencia y Tecnología de la Región de Murcia, mediante el proyecto 19877/GERM/15.

f SéNeCa (+)
Agencia de Ciencia y Tecnología
Región de Murcia

Agradecimientos al Ministerio de Economía y Competitividad (GRANT#BES-2012-056621; #MAT2014-55384P; GRANT#BES-2015-074836).

GOBIERNO DE ESPAÑA
MINISTERIO DE ECONOMÍA Y COMPETITIVIDAD
SECRETARÍA DE ESTADO DE INVESTIGACIÓN, DESARROLLO E INNOVACIÓN

Índice

1. Introducción 5

1.1. Líquidos iónicos 5

1.1.1. Líquidos iónicos próticos y apróticos 7

1.1.2. Síntesis de líquidos iónicos 7

1.1.3. Propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos 9

1.1.3.1. Viscosidad 10

1.1.3.2. Densidad 11

1.1.3.3. Coloración 11

1.1.3.4. Punto de fusión 12

1.1.3.5. Temperatura de descomposición 12

1.1.3.6. Miscibilidad 13

1.1.3.7. Conductividad eléctrica 13

1.1.4. Aplicaciones de los líquidos iónicos 13

1.2. Química Verde 15

1.2.1. Los doce principios de la Química Verde 16

1.3. Grafeno 17

1.3.1. Métodos de síntesis del grafeno 19

1.3.1.1. Sonicación del grafito 20

1.3.1.2. Exfoliación micromécanica 20

1.3.1.3. Mediante nanotubos de carbono 21

1.3.1.4. Reducción de óxido de grafito 22

1.3.1.5. Crecimiento epitaxial utilizando SiC como sustrato 23

1.3.1.6. Deposición química de vapor (CVD) 24

1.3.2. Propiedades del grafeno 24

1.3.2.1. Propiedades eléctricas 24

1.3.2.2. Propiedades físico-químicas 25

1.3.2.3. Propiedades térmicas 25

1.3.2.4. *Propiedades mecánicas* 26

1.3.2.5. Propiedades ópticas 26

1.3.3. Aplicaciones del grafeno 26

1.4. Reología 29

1.4.1. Tipos de fluidos según su comportamiento viscoso 30

1.4.2. Variables que afectan a la viscosidad 31
1.4.2.1. Efecto de la velocidad de cizalla 31
1.4.2.2. *Efecto de la temperatura* 33
1.4.2.3. Efecto de la presión 33
2. Objetivos 34
3. Materiales, equipos y procedimientos 35
3.1. Materiales 35
3.1.1. Líquidos iónicos 35
3.1.2. Grafeno 35
3.1.3. Acero inoxidable AISI 316L 36
3.2. Equipos 37
3.2.1. Preparación de muestras 37
3.2.2. Caracterización y análisis 40
3.3. Procedimiento experimental 47
3.3.1. Preparación de los discos de acero AISI 316L 47
3.3.2. Preparación de las dispersiones 47
3.3.3. Obtención de las partículas para TEM y Raman 48
3.3.4. Medida del ángulo de contacto sobre acero 48
3.3.5. Estudio reológico 48
3.3.6. Caracterización mediante DSC 49
3.3.7. Caracterización mediante TGA 50
4. Discusión de resultados 51
4.1. Ángulos de contacto 51
4.2. Caracterización térmica mediante TGA 52
4.3. Caracterización térmica mediante DSC 55
4.4. Espectrografía infrarroja 57
4.4.1. Espectrografías infrarrojas para DCi y sus dispersiones con grafeno 57
4.4.2. Espectrografías infrarrojas para DSu y sus dispersiones con grafeno 58
4.5. Estudio reológico 58
4.5.1. Estudio reológico de DCi, DCi+0,1%G y DCi+0,05%G 58
4.5.2. Estudio reológico de DSu, DSu+0,1%G y DSu+0,05%G 64
4.6. Espectroscopía Raman 71
4.7. Microscopía TEM 73

4.7.1. Micrografías TEM de las dispersiones de grafeno en líquido iónico DCi 74
4.7.2. Micrografías TEM de las dispersiones de grafeno en líquido iónico DSu 76
5. Conclusiones 79
6. Posibles líneas futuras de investigación 80
7. Referencias 81

1. Introducción

1.1. Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (LIs) son sales con bajo punto de fusión, menor a 100ºC. Están compuestos por una parte aniónica y otra catiónica y debido a su gran estabilidad térmica y química se pueden emplear en procesos a altas temperaturas no superiores a 300ºC, temperaturas superiores a esta, inducen su descomposición. Algunas de las ventajas de los líquidos iónicos es que se mantienen líquidos a temperaturas por encima de la temperatura ambiente, no reaccionan o se alteran en presencia de los reactivos, productos o catalizadores de una reacción [1].

Muchos de los LIs están formados por un catión orgánico y un anión que puede ser orgánico o inorgánico. Algunas propiedades tales como la estabilidad térmica y la miscibilidad dependen principalmente del anión, mientras que otras propiedades como la viscosidad, tensión superficial y densidad dependen de la longitud del grupo alquilo del catión y/o su forma y simetría [2].

Existen un gran número de líquidos iónicos debido a todas las posibles combinaciones de cationes y aniones, razón que pone de manifiesto que estos líquidos ofrecen una amplia variedad de propiedades fisicoquímicas adecuadas para diferentes aplicaciones. Se les considera líquidos verdes de diseño debido a que sus propiedades se pueden ajustar o modificar variando el catión y/o el anión, además de que no generan emisiones contaminantes a la atmósfera [1].

Inicialmente, estos materiales fueron desarrollados para su exclusiva utilización en electroquímica [3], aunque han ido ganando importancia y un particular interés haciendo que estén presentes en muchos campos de la química tal y como se puede ver en la Figura 1.

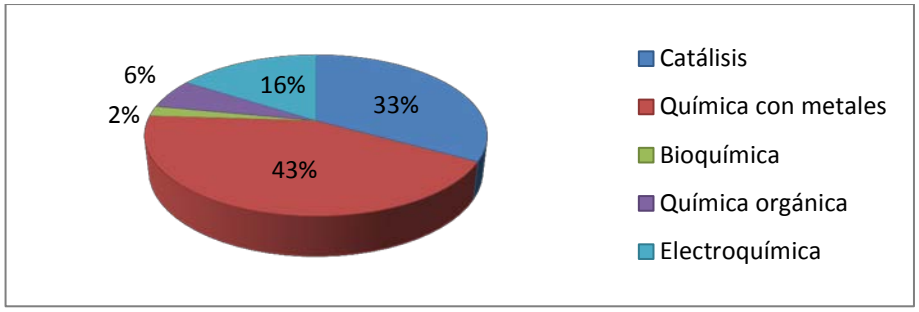


Figura 1. Aplicaciones de los líquidos iónicos en distintos ámbitos de la química [4]

Sin embargo, los líquidos iónicos tienen multitud de aplicaciones debido a las importantes características que poseen: una volatilidad prácticamente nula, con una presión de vapor casi cero ya que están compuestos completamente de iones [5]; inflamabilidad despreciable; un amplio rango de *liquidus*, es decir, una alta estabilidad térmica y un bajo punto de fusión; y una miscibilidad controlada con los compuestos orgánicos y con agua [6, 7].

Algunas propiedades como la baja volatilidad, la alta estabilidad térmica y la baja temperatura de fluidez son deseadas por todo buen lubricante. Esto los convierte en perfectos candidatos a lubricantes en diferentes áreas como, por ejemplo, aplicaciones aeroespaciales. Por otro lado, la baja volatilidad y la muy baja o nula en algunos casos inflamabilidad, potencia su uso como disolventes, ya que proporcionan mayor seguridad que los disolventes orgánicos utilizados de forma general, siendo más respetuosos con el medio ambiente [8].

Otro de los usos más extendidos de los líquidos iónicos es en situaciones por debajo de las condiciones ambientales y en vacío, por ejemplo la fabricación de dispositivos electroquímicos para técnicas de caracterización de líquidos, como es la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) [8]. Además, el hecho de que tengan una baja volatilidad e inflamabilidad, llegando a ser prácticamente nula en algunos casos, hace que sean más seguros que los disolventes orgánicos utilizados normalmente [8].

Como se puede observar, debido a la facilidad de acomodar sus propiedades a las condiciones deseadas, los líquidos iónicos tienen innumerables aplicaciones. Por lo que, su temprana aparición, ya que la primera síntesis de un LI estable en presencia de humedad fue publicada por Wilkes y Zawarotko [9] y Cooper y O'Sullivan [10] en 1992, ha supuesto una revolución en el mundo científico [11]. Este hecho se refleja en la Figura 2, en la que aparecen el número de publicaciones anuales registradas en la base de datos *ISI Web of Science* sobre los líquidos iónicos. Sólo en el año 2013, se recogieron 7778 publicaciones, superando las de fluidos supercríticos (923), superconductividad (1781) y fulerenos o C_{60} (2260) conjuntamente [12].

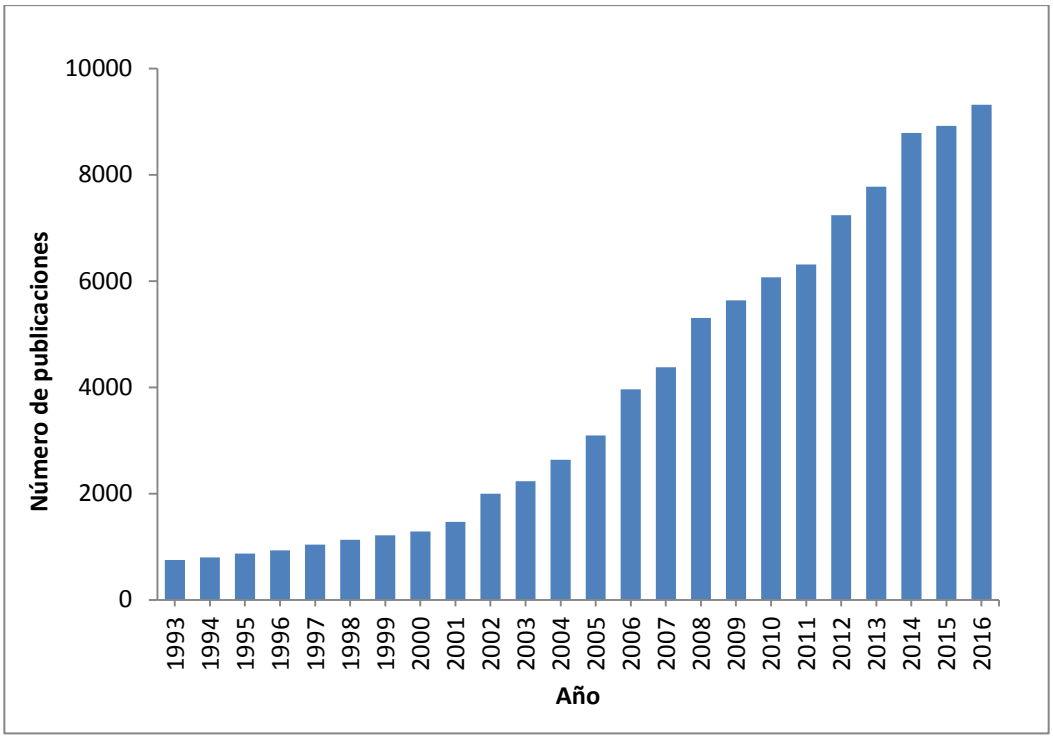


Figura 2. Evolución del número de publicaciones sobre líquidos iónicos [13]

1.1.1. Líquidos iónicos próticos y apróticos

Los líquidos iónicos se pueden dividir en dos tipos diferentes: los líquidos iónicos próticos o sales de Brönsted y los líquidos iónicos apróticos o convencionales. La diferencia entre ambas familias es su forma de obtención y la organización química [1]. Inicialmente, la mayoría de las investigaciones sobre líquidos iónicos se centraron en líquidos iónicos apróticos. Estos últimos son generalmente sales que consisten únicamente en cationes, que no están protonados, y aniones [14].

Por otro lado, los LIs próticos son aquellos que contienen un protón ácido en el catión y se obtienen por medio de una transferencia de protón entre un ácido de Brönsted y una base de Brönsted. Este tipo de LIs pueden ser preparados por el tratamiento de una amina o fosfina con el ácido correspondiente al anión deseado, como se describe más adelante en el Apartado 1.1.1.1 Reacciones de cuaternización. Un ejemplo clásico de líquido iónico prótico es nitrato de etilamonio, $[C_2H_5NH_3][NO_3]$, que se forma a partir de la protonación de etilamina [14]:

$$C_2H_5NH_2 + HNO_3 \rightarrow [C_2H_5NH_3]^+ + [NO_3]^-$$

Apenas hace unos años comenzó un creciente interés en los líquidos iónicos próticos, grupo al que pertenecen los líquidos iónicos empleados en este trabajo. Este reciente interés se debe a que los líquidos iónicos próticos tienen un modo de síntesis química más simple, menor costo de producción, perfil toxicológico mucho más aceptable y mejor biodegradabilidad, en comparación con los líquidos iónicos apróticos. Los principales estudios de los líquidos iónicos próticos se han enfocado principalmente en su caracterización, logrando probar su baja toxicidad, bajos costos de producción y la simpleza de su síntesis [1].

1.1.2. Síntesis de líquidos iónicos

Durante la síntesis de los líquidos iónicos se pueden distinguir dos etapas: la primera consiste en la formación del catión y la segunda en el intercambio del anión según las necesidades específicas.

Se pueden encontrar situaciones en las que con la primera etapa es suficiente para obtener el producto deseado. En dicha etapa se produce la protonación o alquilación de un reactivo de partida para obtener la formación del par iónico catión-anión y el segundo, siempre y cuando fuese necesario, en el intercambio del anión por otro para obtener el LI deseado. No obstante, en otros casos el catión que se necesita está disponible comercialmente y por lo tanto es suficiente con el intercambio aniónico [15, 16].

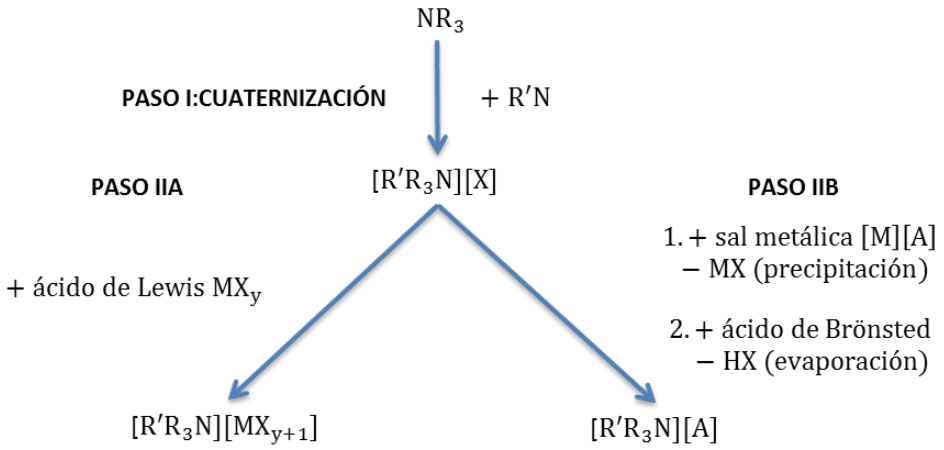


Figura 3. Procedimientos sintéticos para la obtención de LIs para el caso de una sal de amonio.

1.1.2.1. Reacciones de cuaternización

Uno de los métodos para sintetizar LIs es por medio de la cuaternización de una amina, fosfina o sulfuro, para formar el correspondiente catión orgánico. La cuaternizacion de estos compuestos para dar lugar al LI correspondiente se lleva a cabo, normalmente, con haloalcanos y, en general, con cualquier derivado de alquilo que tenga un buen grupo saliente (Figura 4).

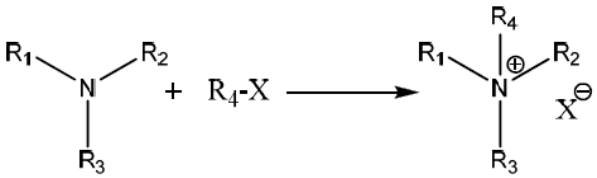


Figura 4. Esquema de la reacción de cuaternización para una amina terciaria con un derivado alquilo [15].

Por otro lado, la formación del catión también se puede realizar mediante la protonación de la molécula que constituirá la parte catiónica del líquido iónico con un ácido como, por ejemplo, ácido clorhídrico, nítrico, tetrasluorobórico (HBF_4) o hexafluorofosfórico (HPF_6). No obstante, la alquilación presenta ciertas ventajas frente a la protonación, ya que existe una amplia gama de haloalcanos susceptibles de ser empleados como agentes alquilantes y son materiales baratos de fácil adquisición. Además, este tipo de reacciones son mucho más suaves que las protonaciones debido a la naturaleza de los reactivos utilizados.

Generalmente, el procedimiento experimental de la cuaternización es muy sencillo, tan solo consiste en la adición del agente alquilante sobre la amina o fosfina correspondiente y dejar esta mezcla agitándose a una temperatura determinada hasta el fin de reacción. El tiempo de reacción y la temperatura necesaria dependerán del agente alquilante que se utilice en cada caso.

1.1.2.2. Reacciones de intercambio iónico

Cuando no es posible formar la sal de un determinado anión directamente por reacción de cuaternización, se puede intercambiar un anión no deseado (habitualmente un halogenuro) por otro diferente. Este tipo de reacciones pueden ser divididas en dos categorías: reacción directa de sales de haluro con ácidos de Lewis, y la formación de líquidos iónicos por metátesis del anión.

1.1.2.2.1. Reacción de metátesis del anión

Este tipo de reacciones consisten en el tratamiento del halogenuro de la sal orgánica, a partir del cual se llevaba a cabo la reacción de cuaternización, con distintas sales como la sal de un metal o la sal de amonio. La principal dificultad de este tipo de reacciones es obtener el LI deseado sin impurezas de cationes y aniones no deseados, lo que es más complicado en el caso de los LIs hidrofílicos debido a las enormes cantidades de residuos sólidos que se generan.

1.1.2.2.2. Reacción con ácidos de Lewis

Este método consiste en el tratamiento de la sal de haluro del catión deseado con un ácido de Lewis tipo MX_n. Generalmente, dependiendo de las proporciones de los reactivos, este tipo de reacciones dan lugar a la formación de más de un tipo de anión. Por ejemplo, la reacción del cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, $[C_2C_1Im][Cl]$, con $AlCl_3$ da lugar a los siguientes equilibrios:

$$[C_2C_1Im][Cl] + AlCl_3 \longleftrightarrow [C_2C_1Im][AlCl_4] \quad (1)$$

$$[C_2C_1Im][AlCl_4] + AlCl_3 \longleftrightarrow [C_2C_1Im][Al_2Cl_7] \quad (2)$$

$$[C_2C_1Im][Al_2Cl_7] + AlCl_3 \longleftrightarrow [C_2C_1Im][Al_3Cl_{10}] \quad (3)$$

En los casos en los que se emplea un exceso de $[C_2C_1Im][Cl]$ sólo se da el primero de los equilibrios y el LI es básico. Cuando se emplea un exceso de $AlCl_3$, los equilibrios 2 y 3 son los mayoritarios y el LI obtenido es ácido.

1.1.3. Propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos

Las propiedades de los LI, como se ha comentado previamente, pueden ajustarse variando las estructuras de los cationes y aniones y sus combinaciones [17], siendo esta versatilidad una de las principales características de estos materiales.

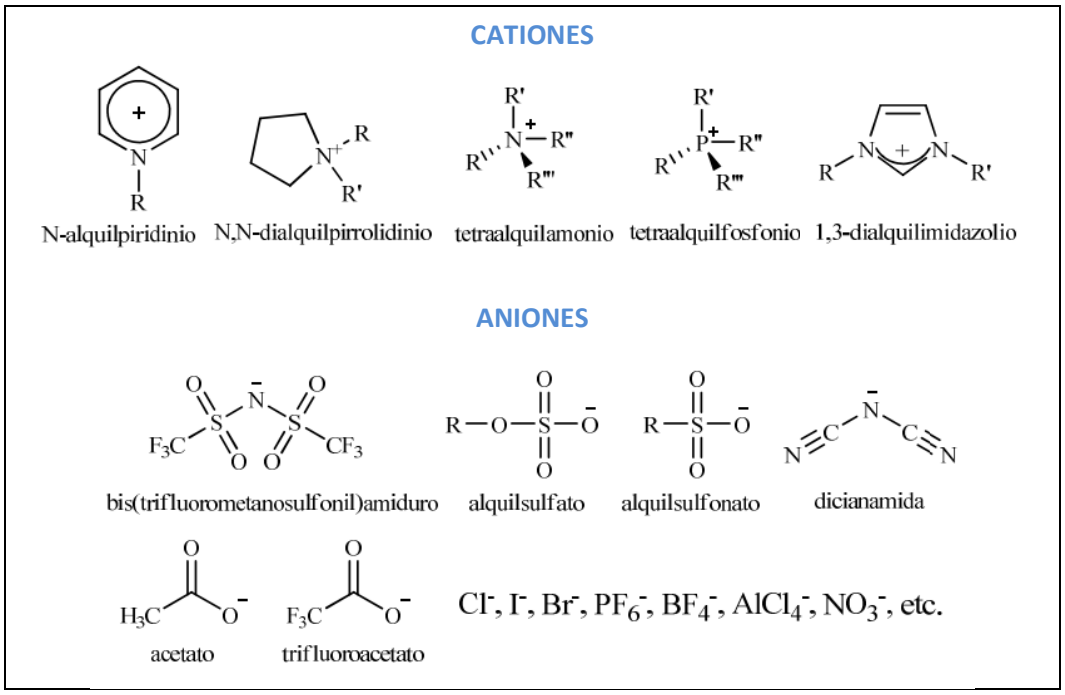


Figura 5. Algunos de los cationes y aniones más comunes en líquidos iónicos.

1.1.3.1. Viscosidad

La viscosidad es una propiedad de transporte fundamental desde un punto de vista industrial. Es clave a la hora de diseñar unidades de proceso para analizar la eficacia de cada fluido en aplicaciones tales como la lubricación, para estudiar procesos de transferencia de calor o masa y para diseñar equipamiento como motores de bombeo y tuberías [18].

Esta propiedad ha sido estudiada bajo la condición de que éstos sean fluidos newtonianos. La viscosidad de la mayoría de disolventes convencionales es menor que la de los líquidos iónicos, que a temperatura ambiente puede comprender un rango desde los 10 cP hasta los 500 cP. Esta propiedad que poseen todos los fluidos, está muy afectada por los cambios de temperatura [19, 20] y en concreto, en los líquidos iónicos, influye sobremanera el porcentaje de impurezas, es más, cantidades inapreciables de impurezas [21, 22] pueden hacer variar drásticamente la viscosidad de estos compuestos.

Debido a la influencia que ejercen factores externos a los propios compuestos sobre sus viscosidades, es complicado cuantificarlas de forma exacta y determinar cuál es la dependencia de la viscosidad con respecto a la estructura de los líquidos iónicos. Al menos cabe destacar que tanto el anión como el catión intervienen directamente en la viscosidad. En el caso de los aniones, cuanto mayor número de interacciones débiles tipo puente de hidrógeno sean capaces de generar, más aumentará la viscosidad, mientras que los cationes harán que la viscosidad aumente cuanto más grandes y en mayor número estén los sustituyentes orgánicos [4, 15].

1.1.3.2. Densidad

La densidad, que disminuye según aumenta la temperatura, es una de las propiedades más importantes para cualquier fluido. Ésta parece ser la propiedad física menos sensible a las variaciones de temperatura, como se ha observado en algunos estudios [23]. Además, el impacto de las impurezas sobre la densidad de los LI es menos dramático que en el caso de otras propiedades físicas como la viscosidad [16, 24].

La densidad de los LIs depende de la longitud y del tipo de sustituyentes del catión y del tipo de anión y, para la mayor parte de los mismos, a presión y temperatura ambientales suele encontrarse en el rango de 1.05 a 1.64 g/cm^3 [25].

Puede decirse, de forma general, que la densidad de LIs del mismo tipo disminuye al aumentar el volumen del catión. También se ha observado que un aumento en el tamaño de las cadenas alquílicas del catión lleva asociado un descenso en la densidad del LI. La estructura del anión afecta a la densidad de un modo similar, y un volumen mayor del mismo suele llevar asociada una disminución en la densidad del LI. Por otro lado, la densidad está relacionada con la masa molecular de los LIs y la presencia de átomos pesados conduce a LIs más densos. Asimismo, la sustitución de átomos de hidrógeno por átomos de elementos más pesados, tales como flúor, cloro o bromo conlleva un aumento de la densidad [26].

1.1.3.3. Coloración

Aunque la mayoría de los líquidos iónicos son incoloros, la posible coloración de estos es debida a la presencia de trazas de impureza con color, que se originan por oxidación o degradación térmica de cantidades ínfimas de reactivos de partida. Desde el punto de vista económico, trabajar con líquidos iónicos incoloros no sería viable debido a que el proceso de purificación incrementa considerablemente los costes de producción. Además, estas impurezas se encuentran en cantidades que son prácticamente imposibles de detectar mediante métodos analíticos convencionales y no afectan a sus propiedades fisicoquímicas [16].

Figura 6. Diferentes grados de coloración en líquidos iónicos.

1.1.3.4. Punto de fusión

El punto de fusión (p.f.) es una característica clave a la hora de determinar la aplicabilidad de cada LI. Muchas veces la determinación del mismo no es sencilla, ya que muchos LIs poseen un comportamiento térmico muy complicado. Por ejemplo, se ha encontrado que muchos LIs pueden cristalizar con diferentes morfologías mientras que otros son difíciles de cristalizar, formando en su lugar sólidos amorfos [27]. El método más empleado para la determinación de los p.f. de los LIs es la calorimetría diferencial de escaneado (DSC) [15].

Aunque parece que no existe una correlación total, basada en cambios del tipo de catión y anión, entre la composición de un LI y su punto de fusión estas podrían estar relacionadas. Se ha visto que algunos LI tienen tendencia a disminuir su punto de fusión con la incorporación de cationes mayores y más asimétricos que evitan la compactación efectiva de la red cristalina [28]. Además, otras razones que justifican los bajos puntos de fusión son las débiles interacciones intermoleculares, a causa de la débil atracción anion-cation por el elevado tamaño de los iones, y la eficiente distribución de las cargas [29] en el propio ión [16].

1.1.3.5. Temperatura de descomposición

Esta propiedad se suele medir por medio del análisis termogravimétrico (TGA). El rango de estabilidad térmica de los LIs es muy grande y las temperaturas de descomposición de algunos LIs pueden llegar a encontrarse incluso por encima de los 400ºC. Esta propiedad está determinada principalmente por la naturaleza de los aniones [15].

Como se puede ver en la Figura 7, los datos de descomposición del TGA para un grupo de sales agrupadas según el tipo de anión muestran que las temperaturas de descomposición varían según este, cumpliéndose el siguiente orden: $Cl^- < PF_6^- < BF_4^- < (CF_3SO_2)_2N^-$ [16, 24].

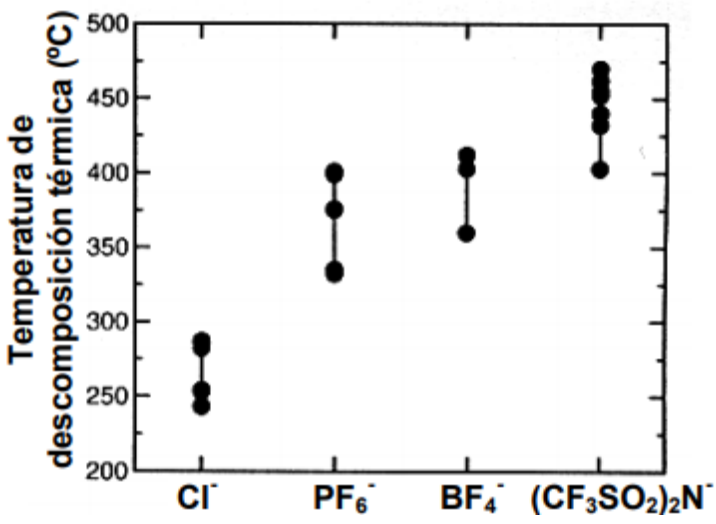


Figura 7. Rangos de la temperatura de descomposición según el anión [24]

1.1.3.6. Miscibilidad

La miscibilidad de los LIs con el agua puede variar de completamente miscible a casi totalmente inmiscible, cambiando el anión de Cl^- a PF^{6-}. Los aniones pequeños del tipo de los haluros generalmente producen LIs solubles en agua, mientras que la presencia de aniones grandes, genera líquidos iónicos hidrofóbicos.

En lo que se refiere a los disolventes no polares, de la observación empírica se ha determinado que los LI tienden a ser inmiscibles con ellos. Se han realizado estudios [30] de solubilidad de los hexafluorofosfatos de 1-alquil, 3-metilimidazolio en diversos hidrocarburos aromáticos. La disolución de los LI en disolventes no polares implica la transferencia de las unidades presentes en la red de iones del LI a la disolución. Por tanto, la estructura de los LI sería la responsable de los diagramas de fase resultantes de estas mezclas binarias. Entre los disolventes con mayor polaridad, los ésteres exhiben una solubilidad variable con los LI, en función de la naturaleza de los mismos [24].

1.1.3.7. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de los líquidos iónicos es baja a temperatura ambiente, pero aumenta de forma considerable con la temperatura. Esta propiedad está íntimamente relacionada con la movilidad iónica y, por tanto, con la viscosidad (a mayor viscosidad menor conductividad iónica) y otros factores como el peso molecular, densidad y tamaño de los iones [31]. En general, las conductividades iónicas de LIs heterocíclicos aumentan al disminuir la masa molecular y la simetría del catión [25, 31]. Se ha visto que un aumento en el tamaño de los aniones provoca un descenso en la movilidad iónica, lo que conlleva una conductividad más baja [32].

1.1.4. Aplicaciones de los líquidos iónicos

La posibilidad de modular las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos ha dado lugar a una gran variedad de aplicaciones. Además, en el campo de la ingeniería, existen diversas áreas en las que los LIs se están aplicando como nuevos materiales “verdes” [33]:

- **Sistemas de energía solar [24, 34, 35].** La conversión de la energía solar en calor necesita fluidos térmicos con propiedades físicas y térmicas únicas, que no siempre pueden alcanzarse con los materiales comerciales. Los LIs tienen una estabilidad térmica y unas capacidades caloríficas superiores a los fluidos térmicos convencionales, siendo capaces de almacenar cantidades considerables de calor. Se han investigado [36] las características térmicas y de corrosión de varios LIs que pueden utilizarse en este tipo de aplicaciones. También se ha propuesto su uso como electrolitos en las células solares [37], debido a sus buenas propiedades eléctricas y su compatibilidad con las resinas epoxi utilizadas en la construcción de estas células.

- **Industria electroquímica [15, 24, 34].** Debido a la alta conductividad, amplio rango de temperaturas de operación, baja constante dieléctrica, baja inflamabilidad y escasa

volatilidad, su aplicación en ésta área ha sido una de las más ampliamente estudiadas [38]. Además, se ha demostrado [39] que los LI miscibles con agua pueden tener una aplicación importante en la electrocatálisis y la síntesis bioelectroquímica, así como para fabricar electrolitos compuestos de LI/polímero [40]. En resumen, los LIs se utilizan como disolventes en electrodeposición de metales, supercondensadores, pilas de combustible, células solares y dispositivos basados en polímeros conductores como sensores electroquímicos, músculos artificiales y dispositivos electrocrómicos [34].

- **Cristales líquidos.** Aunque se han identificado numerosas moléculas termotrópicas, sólo se han estudiado un número limitado de estructuras cristalinas de los LI [41, 42].

- **Disolventes limpios para procesos de separación [43].** Debido a la dificultad que entraña la separación de mezclas azeotrópicas, que no pueden ser destiladas, los LIs han sido estudiados para la separación de este tipo de mezclas. Los LIs tienen una gran capacidad para separar mezclas azeótropas [44] y unas propiedades físicas, como su baja volatilidad, además de la posibilidad de ser reutilizados, que los hacen adecuados para este tipo de procesos.

- **Preparación y estabilización de nanopartículas [45].** Las propiedades estéricas y electrónicas de los LIs los convierten en buenos disolventes y agentes estabilizantes tanto para la formación como para la estabilización de nanopartículas. Además, gracias a su presión de vapor prácticamente despreciable, los LIs permiten la investigación in situ del tamaño y la forma de las nanopartículas empleando microscopía de transmisión electrónica o espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

- **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, encontrándose buenos resultados para el PMMA (polimetilmetacrilato).

- **Separación de gases [46].**

- **Biosensores.** Se ha demostrado recientemente [47] que diversos LIs de imidazolio, usados ampliamente en otras aplicaciones, tienen un gran potencial como disolventes biosensores para sustancias poco solubles en agua como los pesticidas, fungicidas y drogas ilícitas.

- **Combustible para reactores de uso espacial.** La naturaleza de los LIs está siendo investigada [48] para desarrollar nuevos materiales con alta densidad de energía que puedan ser usados como monopropulsores líquidos para cohetes.

- **Mineralogía.** La síntesis de LI con índices de refracción mayores de 1,4 [49] permite su uso como fluidos de inmersión para el examen de las inclusiones en gemas y minerales.

- **Lubricantes [15, 24].** Los LIs se han estudiado y aplicado como lubricantes debido, entre otras propiedades, a sus buenas conductividades térmica, que permite la disipación del calor generado en la fricción, y eléctrica, que hace posible su uso como lubricantes en ciertas aplicaciones eléctricas [50]. Recientes estudios han mostrado que pueden disminuir la fricción y el desgaste en contactos metal-metal, metal-cerámico y cerámico/cerámico [34].

A pesar de la multitud de aplicaciones, el uso de los LI en la industria no está muy extendido, ya que, previamente, es importante saber si los LI se degradan con el tiempo, si son potencialmente dañinos a largo plazo o cómo manejar sus residuos. Existen grupos de investigación conjuntos con la industria [51] para determinar los peligros eco-toxicológicos de los LIs y proponer una estrategia que considere el ciclo total de vida de estos nuevos materiales. Por otro lado, diversos grupos [33, 52, 53] trabajan en el reciclaje y tratado de los residuos producidos por los LI.

1.2. Química Verde

En 1970 en Estados Unidos surge la Agencia de Protección Ambiental (EPA por su sigla en inglés), con el objetivo de cuidar la salud humana y el medio ambiente. El término "Química Verde" fue propuesto originalmente por los profesores P. T. Anastas y J. C. Warner, en su libro "Green Chemistry: Theory and Practice" [54], para referirse a aquellas tecnologías químicas que apuntan a prevenir la contaminación [16].

La Química verde se diferencia de la química convencional en diferentes aspectos como la utilización de productos de partida naturales, el uso de reactivos inocuos o unas condiciones de reacción menos dañinas para el medio ambiente. Su éxito se basa en que intenta compatibilizar al mismo tiempo los objetivos económicos de la industria, los de protección ambiental y el beneficio social [55].

Una forma de definir la Química Verde sería como la aplicación de la ciencia y la manufactura químicas de manera sustentable, segura, no contaminante, consumidora de cantidades mínimas de materia y energía y productora de poco o ningún material de desecho. Así pues, la química y la ingeniería química se pueden considerar verdes cuando modifican o rediseñan totalmente procesos y productos químicos con el objetivo de minimizar los residuos y el uso o generación de materiales potencialmente peligrosos [4].

Los líquidos iónicos han sido reconocidos como una alternativa menos perjudicial en algunas de sus aplicaciones debido principalmente a su prácticamente nula presión de vapor. Su mayor aporte, es que su uso permitiría transformar procesos de producción y bienes contaminantes en otros más sanos y limpios.

Para un uso seguro de estos nuevos disolventes es necesario conocer su toxicidad y biodegradabilidad. Aunque estos datos no son conocidos para muchos líquidos iónicos, la volatilidad prácticamente nula de éstos reduce las potenciales vías de exposición, siendo el contacto directo con la piel y la ingestión las únicas vías posibles. La mayoría de los líquidos

iónicos que se han investigado son irritantes y tienen una toxicidad comparable a los compuestos que se pretenden sustituir. Sin embargo, es posible el diseño de líquidos iónicos no tóxicos mediante la adecuada selección del catión y el anión constituyentes. Se ha observado que los líquidos iónicos con sustituyentes alquílicos más cortos en el catión normalmente presentan menores toxicidades [56, 57]. Por otro lado, cuando algunos líquidos iónicos presentan un grupo éster en la cadena alquílica lateral del catión estos muestran una elevada biodegradabilidad [57, 58, 59]. Además, recientemente se ha obtenido un líquido iónico a partir de materias primas bio-renovables [60].

De esta forma, aunque no se puede afirmar con seguridad que todos los líquidos iónicos sean "verdes", el empleo de estos en distintas aplicaciones presenta notables beneficios medioambientales al reducir la generación de residuos y el consumo de energía. Además, como se ha comentado con anterioridad, es posible el diseño de líquidos iónicos no tóxicos y biodegradables mediante la adecuada selección del catión y el anión.

1.2.1. Los doce principios de la Química Verde

Los doce Principios de la Química Verde fueron desarrollados por Paul Anastas y John Warner; y nos ayudan a valorar como de sostenible puede ser el diseño de productos y procesos químicos, con las siguientes reglas:

1. Prevención de residuos.
2. Economía atómica.
3. Metodologías de síntesis de toxicidad reducida.
4. Diseño de compuestos químicos más seguros.
5. Disminución del uso de sustancias auxiliares.
6. Eficiencia energética.
7. Utilización de materias primas renovables.
8. Reducción de derivados.
9. Potenciación de la catálisis.
10. Diseño de productos biodegradables.
11. Desarrollo de técnicas para análisis en tiempo real.
12. Minimizar el potencial de accidentes químicos.

Es obvio que puede ser imposible cumplir todos los principios de la química verde de manera simultánea [55]. Asimismo, está claro que nada es completamente inocuo; todas las substancias y actividades ejercen un impacto debido a su propia naturaleza. Lo que en realidad pretende la química verde es desarrollar una química lo más benigna posible, que tenga en cuenta el mayor número posible de los principios enunciados.

1.3. Grafeno

El Carbono es un elemento químico que puede encontrarse en la naturaleza en diferentes formas alotrópicas [61] en función de las condiciones de formación. Las primeras formas alotrópicas conocidas del carbono fueron el grafito y el diamante. En la Figura 8 se muestra la estructura molecular del grafito y del diamante. En el grafito, cada átomo de carbono está unido a otros tres átomos de carbono en un plano generando láminas con estructura hexagonal. Estas láminas están unidas entre sí mediante fuerzas de Van der Waals. En el caso del diamante, cada átomo de carbono se une a otros cuatro átomos de carbono dando lugar a una estructura tridimensional rígida e isótropa [62].

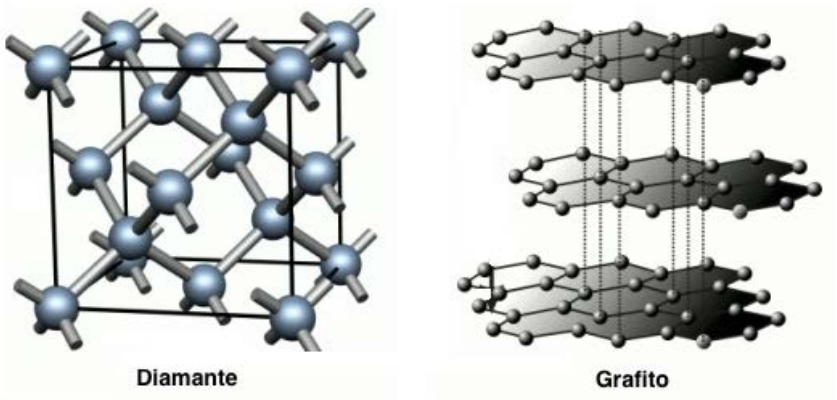


Figura 8. Estructuras moleculares del grafito y el diamante.

En 1985 Harold Kroto descubrió los fullerenos en los que los átomos de carbono se combinan formando hexágonos y pentágonos en una estructura cerrada en forma de esfera. En 1991 S. Iijima [63] descubrió los nanotubos de carbono de pared múltiple y, dos años después, los nanotubos de carbono de pared simple [64]. Estos consisten en una estructura en forma de redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas.

Finalmente, en 2004, Konstantin Novoselov y Andrew Geim consiguieron aislar láminas individuales de grafeno utilizando una técnica de exfoliación mecánica. Hasta ese momento se creía que el grafeno solo podía existir como constituyente básico de otros materiales grafíticos ya que se suponía que los cristales estrictamente bidimensionales eran termodinámicamente inestables, por ello, su obtención aislada abrió la puerta a una nueva línea de investigación: la de los materiales bidimensionales.

El grafeno es un alótropo del carbono de un sólo átomo de espesor [65], cuya estructura está compuesta por una única lámina plana en la cual los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 y donde cada átomo está unido mediante un enlace covalente a otros tres átomos de carbono (Figura 9). Éstos, se encuentran densamente empaquetados en una red cristalina en forma de estructura hexagonal de dos dimensiones (2D) compuesta, a su vez, de 2 subredes triangulares superpuestas [66]. Al ser un cristal bidimensional, cada átomo de carbono es

accesible por ambos lados, lo que supone una mayor interacción con las moléculas que le rodean [67].

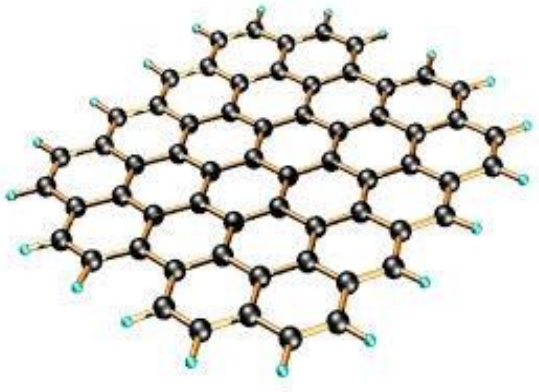


Figura 9. Estructura del grafeno

En el grafeno cada átomo de carbono se une a otros tres mediante fuertes enlaces covalentes tipo σ, los cuales dan lugar a su estructura hexagonal [68]. El enlace tipo π, perpendicular al plano, proporciona una interacción débil entre las diferentes capas de grafeno y es el causante de sus peculiares propiedades electrónicas.

Además, se considera al grafeno como la base para el entendimiento de las propiedades de otros alótropos de carbono [69], y se puede considerar como el constituyente básico de otras sustancias grafíticas. Así, si se envolviera en forma de bola proporcionaría fullerenos; si lo hiciera cilíndricamente originaría nanotubos; si se superpusiera tridimensionalmente daría lugar a grafito como se muestra en la Figura 10 [65].

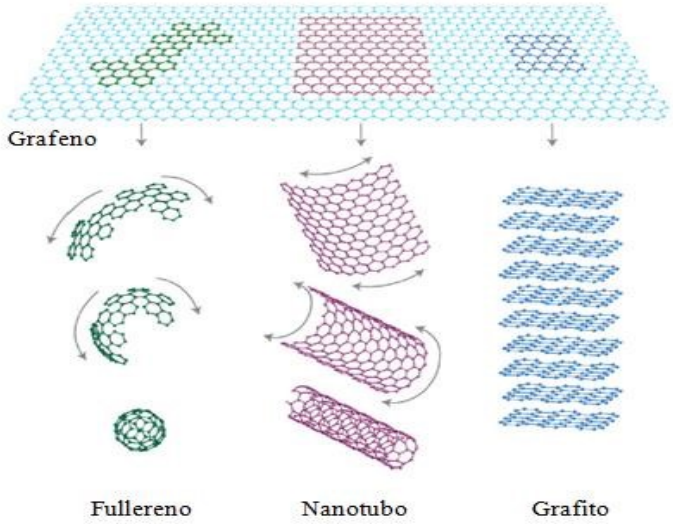


Figura 10. Estructuras derivadas del grafeno: fullereno (0D), nanotubo de carbono (1D) y grafito (3D).

El término grafeno fue usado por primera vez en el año 1987 por Boehm y sus colaboradores [70] para describir láminas individuales de grafito, como constituyentes de los compuestos de intercalación del grafito. Oficialmente, la IUPAC formalizó la definición de grafeno en el año 1997 [71].

Debido a la importancia que ha adquirido este material, en el año 2010, la Real Academia de las Ciencias de Suecia decidió galardonar a Andre Geim y Kostya Novoselov con el Premio Nobel de Física por sus investigaciones [72]. A pesar del gran potencial del grafeno, el reto se encuentra en la posibilidad de sintetizar este material a gran escala con una buena calidad y un coste bajo. En 2013, con la intención de profundizar en la investigación del grafeno surge la iniciativa Graphene Flagship [73].

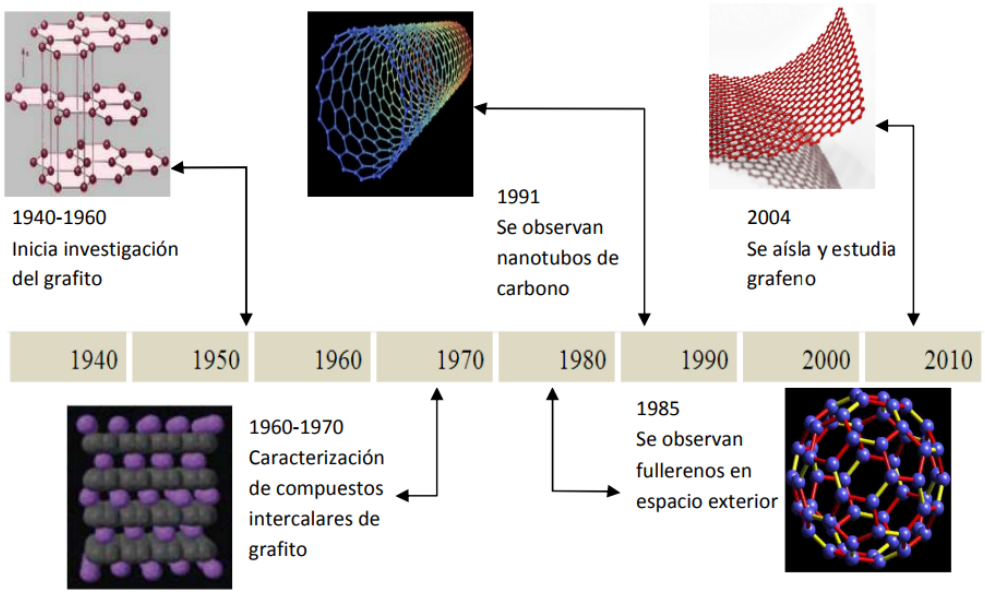


Figura 11. Línea de tiempo de la investigación en alótropos de carbono [74]

1.3.1. Métodos de síntesis del grafeno

La obtención de capas individuales de grafeno con los métodos de fabricación actuales no es una tarea fácil. En consecuencia, en la literatura se pueden encontrar términos como el grafeno de una sola capa, grafeno de doble capa y grafeno multicapa (entre 9 y 12 capas). Estos tres tipos de presentan propiedades comunes que permiten caracterizarlos como grafeno [75], sin embargo, a partir de unas 12 capas, el material tiende a un comportamiento más parecido al grafito.

Desde 2004 se han realizado una serie de trabajos para la obtención del grafeno aplicando diversas técnicas, las cuales se pueden agrupar como técnicas top-down [76] y buttom-up [77]. Los métodos top-down producen estructuras muy pequeñas desde materiales de mayores dimensiones, mientras que en los métodos bottom-up se parte de pequeñas moléculas, generalmente en forma gaseosa, para formar láminas de grafeno [62].

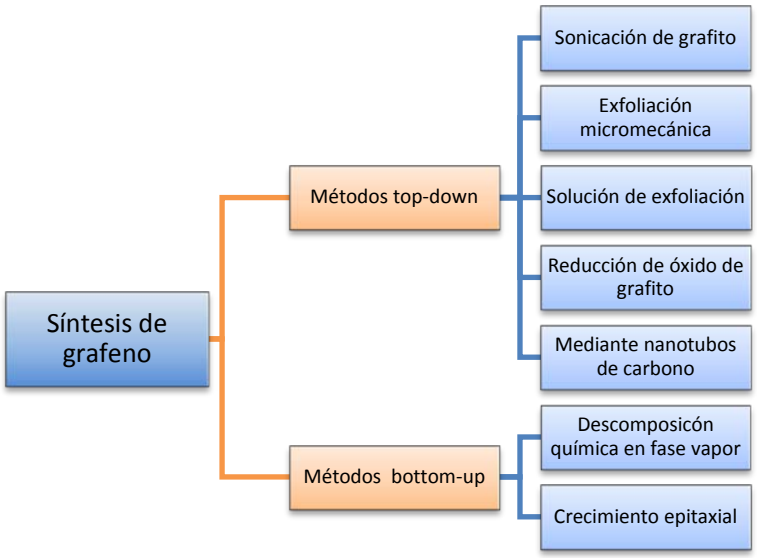


Figura 12. Esquema de los métodos de producción de grafeno.

Las técnicas top-down son relativamente más sencillas que las técnicas bottom-up, sin embargo la principal desventaja de esta técnica es la imperfección en la superficie de la estructura que podría influir en las propiedades físicas y en la superficie. En la obtención bottom-up el proceso es altamente controlado e involucra síntesis química compleja.

El principal objetivo en la síntesis de grafeno es desarrollar métodos simples y eficientes para la producción de láminas con un tamaño controlado y grandes cantidades para su amplia gama de aplicaciones. A continuación se mencionarán algunos de los trabajos que los investigadores han llevado a cabo para la obtención del grafeno.

1.3.1.1. Sonicación del grafito

Basado en la dispersión de grafito en un medio líquido, el cual recibe ondas sonoras que hacen agitar sus partículas. Después, mediante centrifugación, el grafeno se separa del grafito. Es un método efectivo y que ha conseguido concentraciones altas de grafeno y gran pureza del material [78].

1.3.1.2. Exfoliación micromécanica

Mediante este sencillo procedimiento resulta posible la obtención de láminas de grafeno monocapa de una calidad tanto estructural como electrónica excelente. El problema radica en que, por ser un proceso totalmente manual, la obtención del material es considerablemente laboriosa y de un rendimiento extremadamente bajo [79].

En este método, esquematizado en la Figura 13, un cristal de grafito es adherido a cinta adhesiva (A) y, posteriormente, se exfolia el copo en repetidas ocasiones, obteniéndose varias láminas o escamas (B). Se presionan las láminas contra una superficie limpia de Si/SiO_2 que

actuará como substrato (C) y se frota con suavidad la parte trasera de la cinta adhesiva, asegurándose así un contacto entre las láminas y el substrato (D). Al retirar la cinta, las láminas de grafeno permanecen sobre el substrato junto con una gran cantidad de material grafítico (E). Por último, con la ayuda de un microscopio óptico, se pueden identificar las láminas de grafeno gracias a un fenómeno de interferencia provocado por la diferencia de recorridos ópticos, permitiendo discriminar entre grafenos de diferentes capas (F).

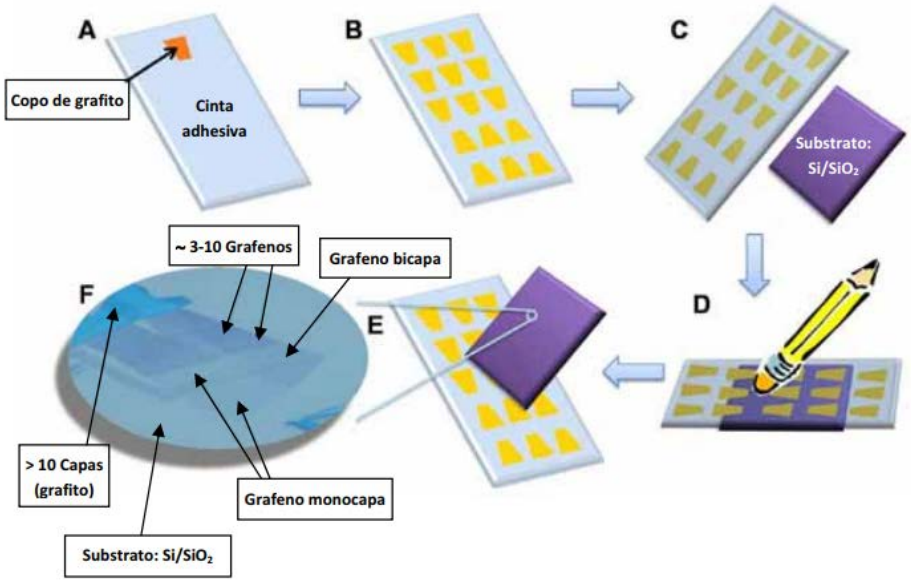


Figura 13. Proceso de exfoliación micromecánica de grafito.

1.3.1.3. Mediante nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono pueden ser abiertos mediante diferentes métodos para formar hojas bidimensionales de grafeno con un ancho de decenas de nanómetros y con un grosor de un átomo (Figura 14). Esta técnica fue desarrollada de manera simultánea por dos grupos de investigación en 2009 [62].

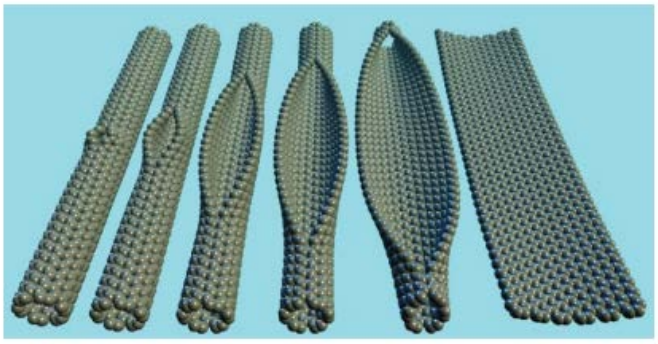


Figura 14. Apertura de un nanotubo de carbono para originar una lámina de grafeno.

Varios investigadores [80] obtuvieron nanoláminas de grafeno oxidadas dispersando nanotubos de carbono de pared múltiple en ácido sulfúrico concentrado con un agente oxidante (permanganato potásico) [81]. El mecanismo de apertura de los nanotubos se basa en la propagación de la reacción de oxidación a lo largo del nanotubo en lugar de en sitios al azar (Figura 15) [62].

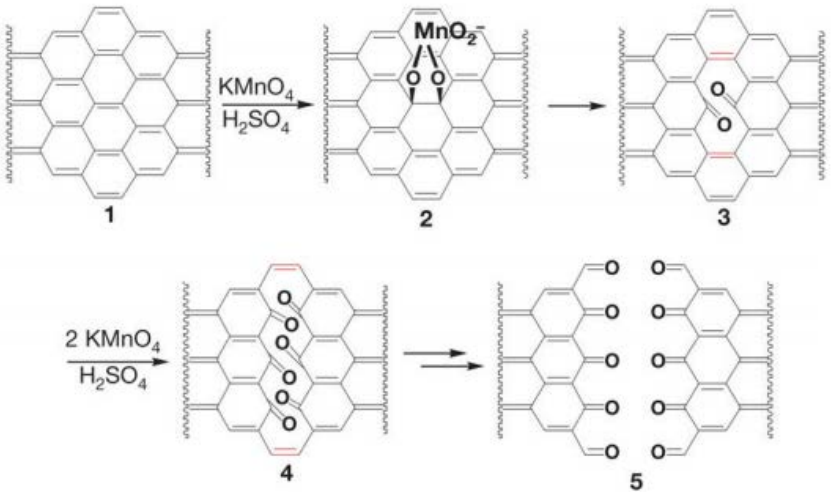


Figura 15. Mecanismo químico de apertura de nanotubos de carbono por oxidación ácida con $KMnO_4$ [80]

Los grafenos obtenidos por este procedimiento presentan peores cualidades a los obtenidos por exfoliación micromecánica debido a los defectos que presentan en los bordes, pero se puede controlar su tamaño con facilidad y, por su forma de cinta, pueden ser de gran interés en ciertas aplicaciones, principalmente en electrónica [82].

1.3.1.4. Reducción de óxido de grafito

Se trata de un método que, a día de hoy, resulta prometedor con vistas a su producción y procesado a gran escala. Esto es debido a que se obtiene una gran cantidad de material estable en forma de dispersión acuosa u orgánica sin la necesidad de emplear surfactantes o estabilizadores, y con un bajo coste económico.

El óxido de grafito fue preparado por vez en 1859 por el químico B.C. Brodie [83] mediante un método que fue perfeccionado cerca de un siglo más tarde por W.S. Hummers y R.E. Offeman [84], y que involucra el empleo de sustancias fuertemente oxidantes ($KMnO_4$) en medio ácido (H_2SO_4). Tras el proceso de oxidación se obtiene un material que posee una estructura laminar constituida por capas apiladas de óxido de grafeno. Estas capas presentan una gran cantidad de funcionalidades de oxígeno, por lo que son altamente hidrófilas [85]. Los grupos oxigenados y las moléculas de agua adsorbidas hacen aumentar de manera considerable la distancia entre láminas, con lo que la energía de interacción entre capas disminuye y el óxido de grafito resulta fácilmente exfoliable.

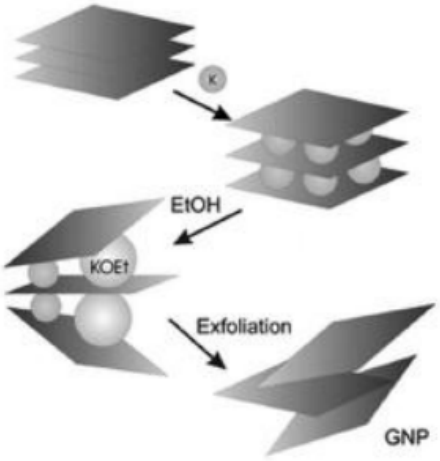


Figura 16. Proceso de intercalación y exfoliación para producir láminas de grafeno [62].

1.3.1.5. Crecimiento epitaxial utilizando SiC como sustrato

Uno de los métodos bottom-up es la descomposición térmica de carburo de silicio (SiC) para conseguir la evaporación de los átomos de silicio del cristal de SiC y la grafitización parcial de la lámina superior al reorganizarse los átomos de carbono sobre un sustrato. Una técnica que utiliza este principio es la de crecimiento epitaxial por haces moleculares, la cual consiste en hacer crecer una capa uniforme y de poco espesor de un determinado material sobre la cara de un cristal de material semiconductor, de forma que adopte la misma estructura cristalina que éste. Se calienta el semiconductor hasta casi su punto de fusión y se pone en contacto con el material de base o sustrato para que, al enfriarse, recristalice con la estructura adecuada [62, 79].

Este proceso puede realizarse en fase vapor, en fase líquida o por haces moleculares. El crecimiento epitaxial por haces moleculares se produce en alto vacío o en ultra alto vacío (10-8 Pa) de forma que los átomos o moléculas que se van evaporando no interactúan entre ellos sino que forman un "haz" hasta alcanzar la superficie en la que se depositan. Para la síntesis de grafeno se utiliza la reducción de carburo de silicio a altas temperaturas.

Este proceso es relativamente sencillo puesto que el carburo de silicio desorbe silicio en torno a 1000^{o}C en ultra alto vacío [86, 87]. Sin embargo, la necesidad de trabajar a alto vacío y la gran temperatura necesaria son limitantes para la aplicación de este proceso a gran escala. Recientes estudios realizados a presión atmosférica en Ar parecen indicar que es posible obtener láminas de una calidad estructural mejor incluso que la de las láminas obtenidas en vacío [88].

1.3.1.6. Deposición química de vapor (CVD)

Se expone un substrato metálico a hidrocarburos (generalmente metano), produciéndose una nucleación y crecimiento de una lámina de grafeno al descomponerse los hidrocarburos en la superficie metálica [89, 90]. Mediante este método se sintetizan láminas monocapa de grafeno de una gran calidad estructural, aunque el hecho de involucrar altas temperaturas y bajas presiones lo convierte en un método muy costoso e instrumentalmente complejo.

1.3.2. Propiedades del grafeno

El grafeno es uno de los materiales más investigados actualmente y está considerado, debido a las peculiares propiedades que presenta y sus posibles aplicaciones, como un material fascinante [91].

Figura 17. Resumen de las características del grafeno [92]

1.3.2.1. Propiedades eléctricas

La característica más interesante del grafeno tiene que ver con la conductividad eléctrica. Su conductividad eléctrica, $0{,}96 \cdot 10^{8}$ $(\Omega \cdot m)^{-1}$, es superior a la del cobre y el silicio, siendo estas de $0{,}60 \cdot 10^{8}$ $(\Omega \cdot m)^{-1}$ y $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ $(\Omega \cdot m)^{-1}$, respectivamente.

Según la capacidad para conducir la electricidad, los materiales se pueden clasificar en conductores, semiconductores y aislantes. Como se puede observar en la Figura 18, el grafeno no pertenece a ninguno de estos tres materiales, sino que comparte características de los conductores y los semiconductores [93, 94].

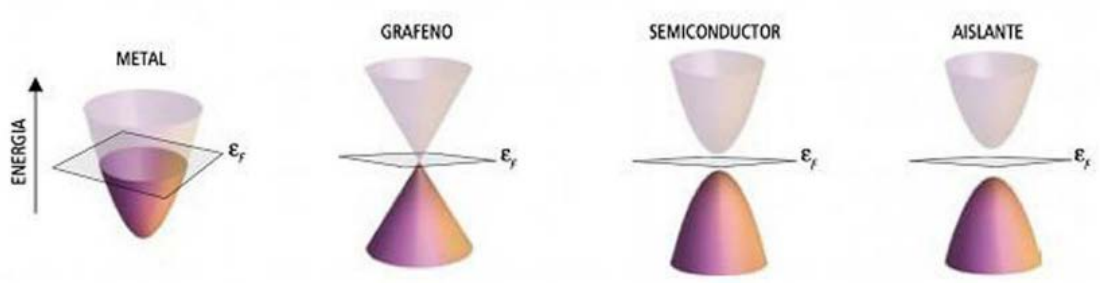


Figura 18. Posicionamiento de las bandas de energía de los materiales según su conductividad eléctrica

La Figura muestra el posicionamiento de las bandas de energía (las curvas parabólicas) de los materiales según su conductividad. La inferior es la banda de valencia y la superior es la banda de conducción. El plano representa la energía de Fermi (ε_f), que es el nivel de energía máximo hasta el que llegan los electrones de un sólido a temperatura cero.

Cuando el nivel de Fermi se encuentra en la banda de conducción se trata de un metal (material conductor) debido a que los electrones circulan libremente por esta banda. En el caso de los semiconductores y los aislantes, el nivel de Fermi está entre las bandas de valencia y de conducción y sólo se diferencian en la anchura de la brecha, llamada gap.

En los semiconductores, el gap no es demasiado grande, lo que permite que si se les da la suficiente energía puedan conducir la corriente eléctrica. Sin embargo, en los aislantes el gap es mucho mayor y es necesario un aporte energético muy superior, lo que dificulta la conducción.

En el caso del grafeno, lo que nos encontramos es que no hay gap (como en los metales), con la peculiaridad de que el nivel de Fermi está justo en la unión entre ambas bandas de energía, es decir, que siendo la densidad de estados en el nivel de Fermi nula (como ocurre en los semiconductores) los electrones pueden saltar sin problema de la capa de valencia a la capa de conducción y facilitar en gran medida la conducción eléctrica [93, 94].

1.3.2.2. Propiedades físico-químicas

El grafeno es el material más fino descubierto hasta el momento, con sólo una lámina de átomos de carbono, un espesor de 0,34 nm y una baja densidad de 2,22 g/cm^3 [95].

El grafeno presenta una elevada área superficial específica de aproximadamente 2600 m^2 g^{-1} [96]. Además, es de 100 a 1000 veces más grande que las moléculas orgánicas típicas por lo que estas redes cristalinas sirven de base para la síntesis de nuevas moléculas híbridas.

1.3.2.3. Propiedades térmicas

La conductividad térmica del grafeno, capacidad de un material para transferir calor, es mayor que la de cualquier material conocido. En 2008, Balandin y sus colaboradores llevaron a cabo una serie de experimentos utilizando una técnica óptica de no contacto que permitía medir la

conductividad térmica de una lámina monoatómica de grafeno suspendida sobre un sustrato de Si/SiO_2. El valor obtenido a raíz de estos experimentos fue de 5000 W/mK [97].

1.3.2.4. *Propiedades mecánicas*

Se ha demostrado, mediante experimentos mecánicos, que el grafeno es el material más duro medido hasta el momento [68]. Presenta un elevado módulo de Young de aproximadamente 1TPa, lo que le permite soportar tensiones elevadas antes de romperse. Simultáneamente, presenta una elevada flexibilidad que se evidencia en la formación de pliegues en sus hojas [98].

Además, el grafeno posee una fuerza de ruptura de 42 N/m [68] y presenta deformaciones elásticas reversibles de hasta un 20%, valor superior a cualquier otro material conocido en la naturaleza [99]. Estas excepcionales propiedades mecánicas son de suma importancia para aprovechar el grafeno como material estructuralmente fuerte así como para comprender y controlar la durabilidad del grafeno utilizado en electrónica y almacenamiento de energía [100].

1.3.2.5. Propiedades ópticas

El grafeno es un material muy atractivo debido a su elevada transparencia óptica ya que, al tratarse de un material con un ínfimo espesor, los fotones lo atraviesan fácilmente. Posee una tasa de absorción sorprendentemente alta para tratarse de un material con una sola capa atómica de espesor. Una lámina de grafeno absorbe casi el 2,3% de la intensidad de la luz blanca que llega a su superficie [101], aumentando dicha absorción linealmente con la adición de sucesivas capas [102]. Además, presenta una transmitancia óptica muy elevada de, aproximadamente, un 97,4% [103].

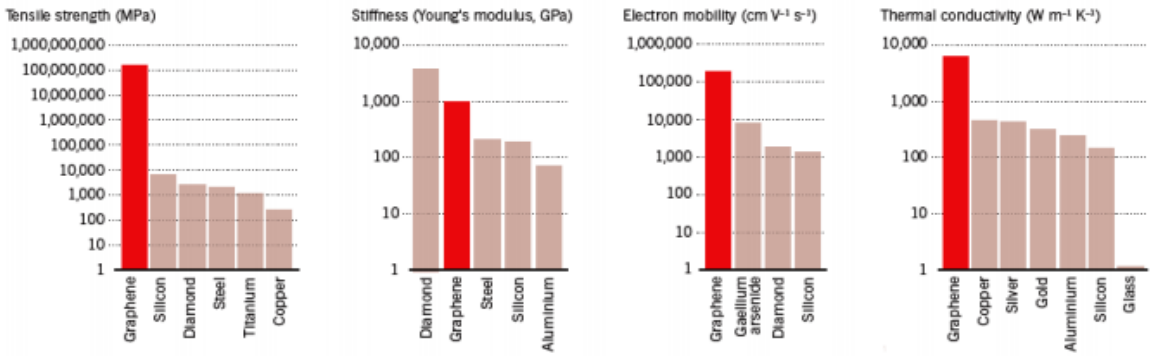


Figura 19. Propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas del grafeno comparadas con otros materiales [104].

1.3.3. Aplicaciones del grafeno

El grafeno tiene una amplia variedad de aplicaciones posibles como, por ejemplo, en ciencia de materiales, electrónica o nanotecnología. A continuación, se describen algunas de las aplicaciones del grafeno más interesantes y a las que se les está prestando más atención.

- **Aparatos biónicos.** El grafeno es resistente a las soluciones iónicas saladas dentro del tejido vivo, por lo que los aparatos biónicos de grafeno (corazones artificiales, implantes cocleares, etc) podrían tener una larga vida útil, quizás durar toda la vida. Esto en contraste con las partes metálicas que se pueden corroer después de unos años, posiblemente liberando metales tóxicos en el cuerpo.

- **Transistores [93, 105, 106, 107, 108].** La realización de transistores más pequeños, nos ha permitido aumentar la capacidad de proceso de nuestros circuitos integrados, sin embargo, la miniaturización comenzaba a ser un problema hoy en día con tamaños que hacen aflorar inestabilidades en el silicio. Una de las soluciones que más se barajan en el campo de la microelectrónica es el uso de nuevos materiales que puedan complementar al silicio para poder traspasar esta barrera, por ejemplo el grafeno.

- **Baterías [93, 109, 110].** En esta área gracias a su conductividad el grafeno entra para disminuir los tiempos de carga y descarga de baterías. Se ha desarrollado un nuevo ánodo basado en grafeno que puede ser cargado o descargado 10 veces más rápido que los ánodos de grafito que se utilizan actualmente en las baterías de litio.

- **Dispositivos emisores de luz [106, 111, 112].** En los diodos emisores de luz orgánicos (OLED) también es posible emplear el grafeno obteniendo ventajas. Un OLED cuenta con una capa electroluminiscente entre dos electrodos de inyección de carga, al menos uno de ellos transparente (TCF). Tradicionalmente ITO (iridium tin oxide) es utilizado como TCF. El mismo es costoso, frágil, de flexibilidad limitada y se reduce su rendimiento con en el tiempo (debido a la difusión). El grafeno promete ser un substituto flexible y barato, que además no tendrá el problema de la difusión.

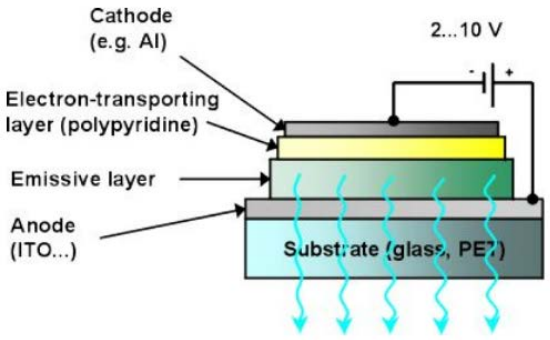


Figura 20. Estructura de un OLED

- **Mejora en captación de fotones [106, 111, 112].** Se ha conseguido una gran absorción de luz situando una capa cristalina de puntos cuánticos sobre la hoja de grafeno. Los puntos cuánticos son esferas de 5 nanómetros de diámetro que absorben la luz con gran eficiencia. De este modo, se ha podido superar el obstáculo que planteaba la baja capacidad de absorción de luz que tiene el grafeno. Según los resultados de la investigación presentados se ha multiplicado por mil millones la sensibilidad del grafeno a la luz.

- **Pantallas táctiles [93, 113].** Dada su transparencia y buena conductividad, el grafeno se puede emplear en la fabricación de pantallas táctiles flexibles de dispositivos electrónicos con una vida útil casi ilimitada y a bajo costo.

Figura 21. Ejemplos de dispositivos desarrollados a partir de grafeno.

- **Celdas solares [93, 111, 114].** Se ha alcanzado una eficiencia del 8,6 % con nuevas celdas solares, gracias un tratamiento químico en el que se dopa al grafeno con silicio amorfo (TFSA). Dopar con TFSA al grafeno hace que se vuelva mejor conductor y eso incrementa el potencial del campo eléctrico dentro de la célula solar, volviéndola más eficiente en la conversión de la luz del Sol en electricidad.

- **Supercapacitadores [93, 115].**Un gran avance en el desempeño de los capacitores ha sido alcanzado con el desarrollo de un dispositivo que puede almacenar tanta energía como una batería y es capaz de recargarse en segundos. El supercapacitor basado en grafeno puede almacenar tanta energía por unidad de masa como las baterías de níquel metal hidruro y podrían ser usadas algún día para proporcionar energía a aparatos diversos como teléfonos móviles, cámaras digitales y micro vehículos eléctricos.

- **Desalinizadoras [93, 116].** Buscando una manera eficiente y barata en términos energéticos de obtener agua potable a partir de agua salada se ha desarrollado un filtro empleando láminas de grafeno. El método empleado actualmente osmosis inversa, requiere una elevada presión del agua, lo que se traduce en una gran cantidad de energía.

- **Membranas para filtrar gases [117].** Se ha demostrado que empleando membranas de grafeno con pequeños poros es posible, eficaz y eficientemente, separar moléculas de gas. El grafeno es un material ideal para las membranas de separación por su durabilidad y mínimo espesor, lo que implica baja energía para empujar las moléculas a través de ella.

- **Recubrimientos [93].** Diversos grupos de investigación están trabajando para desarrollar materiales compuestos de grafeno para emplearlos como recubrimientos para proteger los metales contra la corrosión. Científicos de la Universidad de Vanderbilt, en Nashville, han llevado a cabo experimentos y demostraron que un recubrimiento basado en grafeno proporcionaba la misma protección a la corrosión que un recubrimiento orgánico convencional cinco veces más grueso.

La Tabla 1 muestra la relación existente entre las propiedades del grafeno y las principales aplicaciones derivadas de cada una de ellas.

Tabla 1. Características y aplicaciones del grafeno.

PROPIEDADES	APLICACIONES	REF.
Elevada movilidad de electrones	Transistores Láseres Foto detectores	[118, 119]
Elevada área superficial **Conductancia**	Sensores	[65, 120]
Estructura de banda lineal (espectro de Dirac para fermiones sin masa)	Transistores de efecto de campo	[67]
Elevada conductividad electrónica **Elevada movilidad de electrones** **Elevada tansmitancia óptica**	Películas transparentes conductoras	[120]
Elevada área superficial **Transferencia de electrones a lo largo de la superficie 2D**	Dispositivos de energía limpios	[120]
Efecto Hall cuántico anómalo	Transistores balísticos	[121]
Elevada conductividad	Materiales conductores Baterías eléctricas	[65]
Fácil absorción de gases	Control de la contaminación	[119]
Transparencia (>99%) **Elevada conductividad electrónica**	Pantallas táctiles	[122]
Impermeabilidad	Recubrimientos	[123]
Elevada Resistencia mecánica (dureza)	Construcción	[118]

1.4. Reología

La definición aceptada por la American Society of Rheology, fundada en 1929, nos dice que la reología es una disciplina científica que se dedica al estudio de la deformación y flujo de la materia o, más precisamente, de los fluidos. La palabra reología proviene del griego *rheos* la cual significa corriente o flujo. A pesar de que la reología pudiera cubrir todo lo que tiene que ver con los comportamientos de flujos en aeronáutica, mecánica de fluidos e inclusive la mecánica de sólidos, el objetivo de la reología está restringido a la observación del comportamiento de materiales sometidos a deformaciones muy sencillas. Por medio de la

observación y del conocimiento del campo de deformación aplicado, el reólogo puede en muchos casos desarrollar una relación constitutiva o modelo matemático que permite obtener, en principio, las funciones materiales o propiedades que caracterizan el material. Su estudio es esencial en muchas industrias, incluyendo las de plásticos, pinturas, alimentación, tintas de impresión, detergentes o aceites lubricantes, entre otras [124].

1.4.1. Tipos de fluidos según su comportamiento viscoso

La viscosidad es una magnitud que expresa la deformación que sufre un fluido cuando se la aplican fuerzas externas, produciendo pérdidas energéticas por fricción o choques entre las distintas moléculas que forman el seno del mismo. Así, si se aplicaba un esfuerzo cortante en la dirección x sobre la superficie y de un fluido (τ_{yx}), se producía un movimiento de las distintas capas del líquido, creándose un perfil de velocidades en la dirección x respecto al eje vertical (Figura 22). La viscosidad μ es precisamente la relación existente entre el esfuerzo cortante y el perfil de velocidades creado [125].

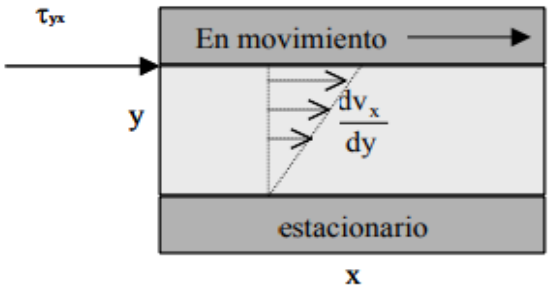


Figura 22. Perfil de velocidades creado en un fluido newtoniano

La expresión denominada Ley de Newton de la viscosidad es aquella sobre la que se asienta todo el transporte de la cantidad de movimiento y se expresa de la siguiente forma:

$$\tau_{yx} = \mu \frac{dv_x}{dy}$$

Debido a la viscosidad, se genera un escalonamiento o distinto movimiento relativo de las distintas "laminas" sobre las que se asienta el fluido (unas "rozan" con otras, y se arrastran), produciéndose el perfil de velocidades descrito en la Figura 22. En el caso hipotético de un fluido no viscoso, cualquier esfuerzo cortante aplicado no produciría ningún movimiento en el líquido, al no haber rozamiento entre las diferentes capas del fluido. Así, se denominan fluidos newtonianos a aquellos en los que la viscosidad es inherente a la naturaleza fisicoquímica de los mismos, y por tanto independiente del esfuerzo cortante aplicado. De esta forma, la viscosidad es una constante en la ley de Newton de la viscosidad. La viscosidad de los fluidos newtonianos variará en función de su presión y temperatura, siendo sus unidades en el SI de Pa·s, aunque es frecuente utilizar la unidad del sistema CGS, el poise [125].

Son newtonianos la mayoría de los líquidos con estructura química simple y la totalidad de los gases. Son fluidos no-newtonianos aquellos que no cumplen la Ley de Newton de la viscosidad. Así la viscosidad de un fluido no-newtoniano no existe como tal, ya que esta depende del valor que tenga el esfuerzo cortante y por tanto no es una constante. Para estos fluidos la Ley de Newton quedaría como:

$$\tau_{yx} = \eta \frac{dv_x}{dy}$$

Donde η se denomina viscosidad aparente, de iguales unidades a la viscosidad, pero no solo varía con la temperatura sino que también depende del esfuerzo cortante. Cuando la viscosidad aparente disminuye con el esfuerzo cortante se denominan fluidos pseudoplásticos, y cuando su viscosidad aparente aumenta, dilatantes. La Figura 23 muestra la evolución del esfuerzo cortante con el perfil de velocidades o velocidad de cizalla para estos fluidos no newtonianos y su comparativa con los newtonianos. Así mismo, se muestra el comportamiento de los Plásticos de Bingham, que es un sólido (y por tanto no fluye) que una vez alcanzado un determinado valor de esfuerzo cortante, fluye como un fluido newtoniano [125].

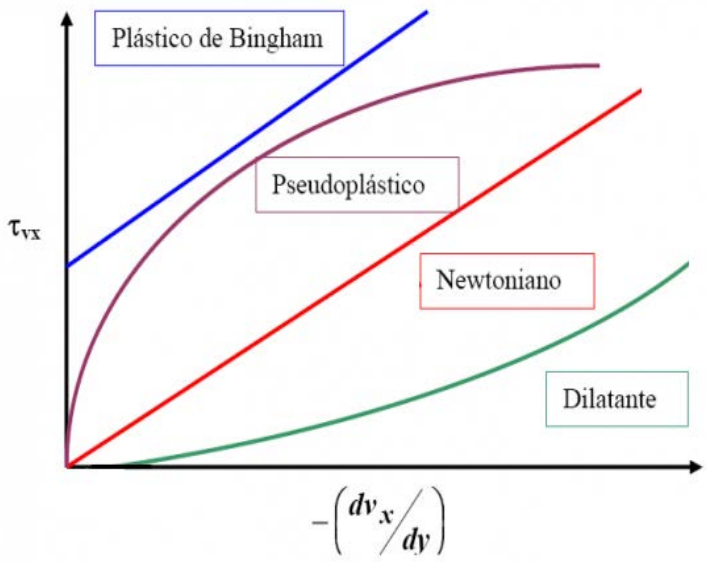


Figura 23. Comportamiento de fluidos no newtonianos

1.4.2. Variables que afectan a la viscosidad

La viscosidad real de los materiales puede ser afectada significativamente por factores como velocidad de cizalla, temperatura, presión y tiempo de cizalla, aunque de todos ellos, la velocidad de cizalla es el factor más interesante desde el punto de vista reológico.

1.4.2.1. Efecto de la velocidad de cizalla

Una gran cantidad de fluidos, casi todos de interés industrial, presentan desviaciones de la ley de Newton al ser su viscosidad una función de la velocidad de cizalla aplicada. La diferencia

básica entre el comportamiento Newtoniano y el no Newtoniano es la longitud de la molécula del fluido, de forma que aquellos fluidos con moléculas de pequeño tamaño (agua, metanol, etanol, etc.) presentan un comportamiento Newtoniano en contraposición de aquellos (disoluciones de polímeros, polímeros fundidos, etc.) que posean moléculas de mayor tamaño.

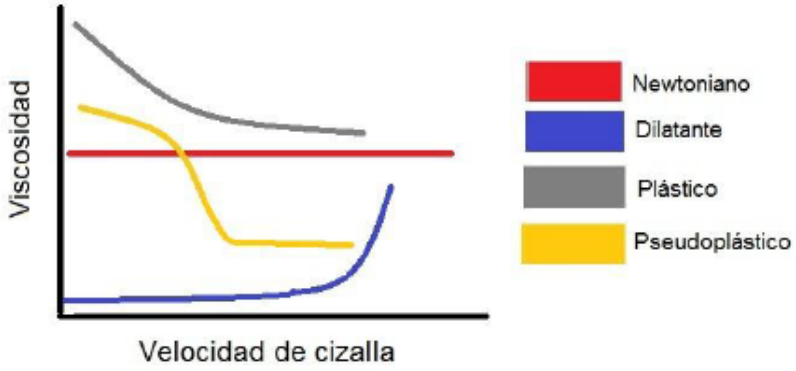


Figura 24. Curvas de viscosidad de los distintos tipos de comportamiento reológico.

En la Tabla 2, se muestra el rango de velocidades de deformación utilizadas en diversos procesos industriales y situaciones cotidianas. El rango aproximado de velocidades de deformación se ha calculado dividiendo la velocidad media de flujo del fluido por una longitud característica de la geometría donde está fluyendo (como el radio de una tubería o el espesor de una capa). En vista del amplio rango de velocidades de deformación, es muy importante tener en cuenta la variación que pueda sufrir la viscosidad de un fluido que no sigue la ley de Newton con la velocidad de deformación [126].

Tabla 2. Velocidades de cizallamiento típicas de algunos materiales y procesos comunes [127].

Tipo de proceso	Velocidad de cizalla (s^{-1})	Aplicaciones
Sedimentación de partículas finas en suspensión líquida	10^{-6} - 10^{-4}	Medicinas, pinturas
Nivelación debido a tensión superficial	10^{-2} - 10^{-1}	Pinturas, tintas de impresión
Drenaje por gravedad	10^{-1} - 10^{1}	Dar mano de pintura, blanquear lavabos
Extrusión	10^{0} – 10^{2}	Polímeros
Mezclado y agitado	10^{1} – 10^{3}	Líquidos
Flujo en tuberías	10^{0} – 10^{3}	Bombeado
Fricción	10^{4} – 10^{5}	Cremas y lociones de piel
Lubricación	10^{3} – 10^{7}	Motores de gasolina

1.4.2.2. *Efecto de la temperatura*

La viscosidad depende también de la temperatura. La viscosidad de líquidos newtonianos disminuye al aumentar la temperatura siguiendo, aproximadamente, la ley de Arrhenius,

$$\eta = A \cdot e^{-B/T}$$

donde T es la temperatura absoluta y A y B son constantes del líquido. En general, cuanto mayor es la viscosidad, mayor tiende a ser su dependencia con la temperatura.

Dada la fuerte dependencia de la viscosidad con la temperatura, las medidas reológicas deben llevarse a cabo con un cuidadoso control. Por ejemplo, la sensibilidad a la temperatura del agua es de 3% por ^{o}C, por lo que para realizar medidas con una precisión del 1% es necesario mantener la temperatura de la muestra en un intervalo de ±0,3^{o}C. Es cierto que los reómetros actuales están equipados con un termostato que permite mantener la temperatura dentro de unos márgenes muy precisos. Sin embargo, la propia cizalla a la que se somete la muestra puede generar efectos térmicos no controlados. Se considera que la velocidad de disipación por unidad de volumen del líquido sometido a cizalla es el producto entre esfuerzo de cizalla y velocidad de cizalla [128].

1.4.2.3. Efecto de la presión

La viscosidad de los líquidos aumenta exponencialmente con la presión, a excepción del agua por debajo de 30^{o}C, en cuyo caso la viscosidad disminuye primero y después aumenta exponencialmente.

En general, el efecto de la presión no se tiene en cuenta, ya que los cambios son muy pequeños para diferencias de presión de ±1bar con respecto a la presión atmosférica. Sin embargo, hay situaciones en las que prescindir de la presión nos aleja de las condiciones reales a las que está sometido el sistema, por lo que las medidas pueden inducir a error. Tal es el caso de algunos procesos industriales que se llevan a cabo en condiciones de alta presión. En la Figura 25 se aprecia el efecto de la presión en la viscosidad de un aceite lubricante.

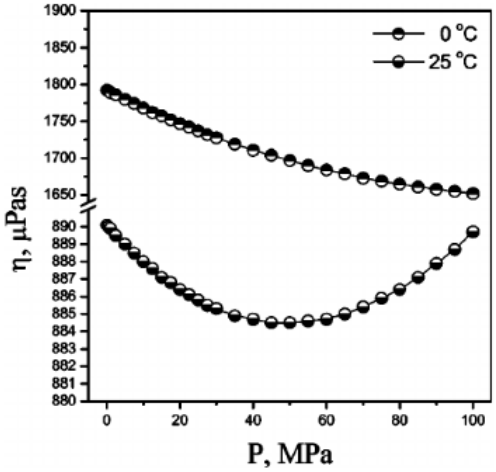


Figura 25. Efecto de la presión en la viscosidad del agua a temperaturas de 0 y 25^{o}C [129].

2. Objetivos

El objetivo de este proyecto es el estudio del comportamiento reológico y caracterización de nuevas dispersiones de grafeno en liquidos iónicos próticos libres de haluros con el fin de obtener nuevos nanolubricantes más eficientes y respetuosos con el medio ambiente.

Con esto se pretende:

- Estudiar el diferente comportamiento reológico del lubricante en función de la concentración de aditivo y de la temperatura.

- Analizar los ángulos de contacto del lubricante sobre superficies de acero inoxidable.

- Estudio de las interacciones del lubricante con la nanofase mediante microscopia TEM y espectroscopía Raman.

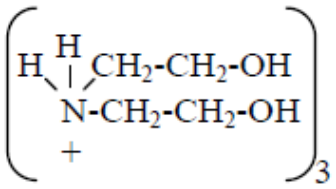
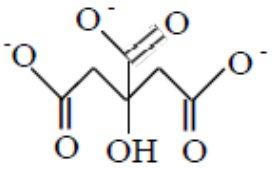
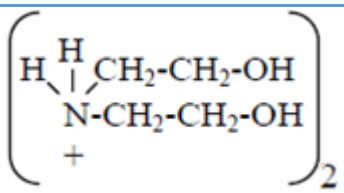
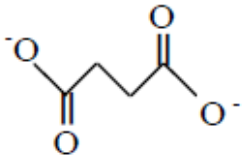
3. Materiales, equipos y procedimientos

3.1. Materiales

3.1.1. Líquidos iónicos

En la Tabla 3 se muestra la nomenclatura y estructura de los líquidos iónicos próticos utilizados en la preparación de las dispersiones a caracterizar. Estos líquidos iónicos están compuestos por carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, por lo tanto no suponen un problema para el medio ambiente.

Tabla 3.Nomenclatura y estructura de los líquidos iónicos próticos utilizados.

Nomenclatura y abreviatura	Catión	Anión
Citrato de Tri-[bis(2-hidroxietil)amonio] (DCi)		
Succinato de Di-[bis(2-hidroxietil)amonio] (DSu)		

Las propiedades más relevantes de estos líquidos iónicos próticos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades de los líquidos iónicos próticos utilizados.

	DCi	DSu
pH	8,00	6,93
Conductividad (mS/cm)	0,27	1,68
Temperatura de descomposición (ºC)	234	297,02

3.1.2. Grafeno

En el presente trabajo se utiliza grafeno comercial fabricado y proporcionado por IOLITEC (Alemania) que contiene de 1 a 10 capas, según el fabricante.

El nombre del producto comercial es CP-0080 y presenta las siguientes características:

- Espesor: 0,6 - 3,8 nm.
- Área superficial específica: 500 - 1000 m^2/g.
- Pureza: superior al 99%.

3.1.3. Acero inoxidable AISI 316L

Para realizar la medida del ángulo de contacto se hacía caer una gota de la dispersión sobre discos de acero inoxidable AISI 316L. Estos discos fueron previamente pulidos hasta alcanzar un valor de rugosidad superficial (Ra) menor de 0,15 µm.

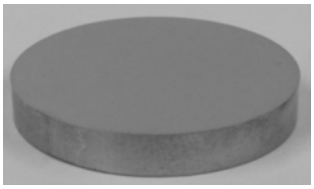


Figura 26.Disco de acero AISI 316L (CES).

Las principales propiedades de este acero se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Propiedades del acero inoxidable AISI 316L.

Composición	**<0,03%C, 16-18,5%Cr, 10-14%Ni, 2-3%Mo, <2%Mn, <1%Si, <0,045%P, <0,03%S, Resto Fe**
Densidad	$8x10^3$ kg/m^3
Módulo de Young	197,5 GPa
Coeficiente de Poisson	0,27
Dureza	195 HV
Temperatura máxima de servicio	750-925 ^oC

La microestructura del acero se muestra en la Figura 27.

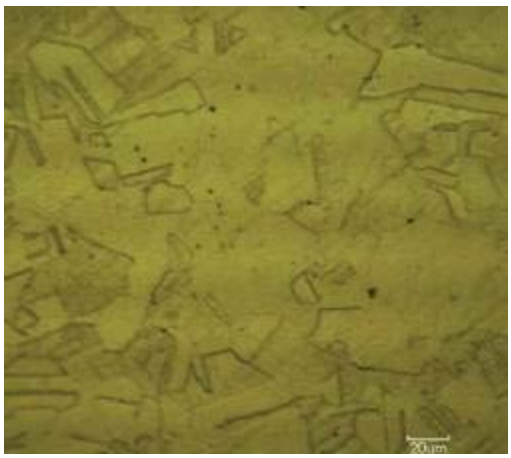


Figura 27. Microestructura del acero inoxidable AISI 316L.

3.2. Equipos

3.2.1. Preparación de muestras

3.2.1.1. Pulidora metalofráfica

Para pulir los discos de acero inoxidable, que posteriormente se utilizan para caracterizar las dispersiones, se ha utilizado una pulidora de la casa Buehler, modelo Phoenix Beta (Figura 28). Las principales características de esta pulidora son:

- Velocidad: 30-600 rpm.
- Fuerza aplicada: 0-50 N.
- Dispensador de agua.

Figura 28. Pulidora Phoenix Beta.

3.2.1.2. Rugosímetro

Para medir la rugosidad de las probetas se ha utilizado el rugosímetro de laboratorio Profiltest SM-7 (Figura 29). Este equipo permite evaluar y medir la rugosidad según tres normas: DIN, ISO y CNOMO. En el presente trabajo se ha utilizado la norma DIN 4768. Tanto con la norma DIN como con la ISO se puede seleccionar tanto el recorrido entre puntos de lectura o *cut off* (a elegir entre 0,25, 0,8 y 2,5 mm) como el número de puntos de lectura (entre 2 y 32). El valor de *cut off* se elegirá en función de la rugosidad media esperada en las probetas.

El rugosímetro va equipado con una pantalla digital LCD y un teclado de membrana con autorrepetición que permiten, junto con el menú, la configuración y ejecución de todas las funciones.

Figura 29. Rugósimetro de laboratorio Profiltest SM-7.

3.2.1.3. Placa calefactora

Durante la preparación de las dispersiones de grafeno en los líquidos iónicos se ha hecho uso de una placa calefactora modelo C-MAG HS 7 de IKA (Figura 30).

Figura 30. Placa calefactora C-MAG HS 7.

3.2.1.4. Estufa de vacío

En el proceso de obtención de las partículas de grafeno, se ha utilizado una estufa de vacío Binder VD 23 (Figura 31) con calefacción y posibilidad de conexión a vacío. Sus características principales son:

- Capacidad: 23 l.
- Rango de temperaturas: hasta 200^{o}C con desviación de ±3 ^{o}C.
- La potencia nominal de la estufa es de 0,8 kW.
- Conexión gas inerte.
- Vacío final admisible: 0,01 mbar.
- Bomba de vacío con capacidad desde 1 m^3/h a 30 m^3/h.

Figura 31. Estufa de vacio Binder VD 23

3.2.1.5. Homogeneizador ultrasónico

Para preparar las dispersiones de grafeno en los líquidos iónicos, se ha utilizado un homogeneizador ultrasónico Labsonic M de Sartorius Group (Figura 32). La amplitud de los ultrasonidos puede ser regulada entre un 20% y un 100% de la potencia máxima de 100 W, con intervalos de tiempo entre 0,2 y 1 s. La sonda del equipo está fabricada con una aleación de titanio.

Aunque la agitación podría realizarse de forma manual o mecánica, el uso de ultrasonidos asegura una eficaz y rápida disolución del grafeno en el líquido iónico. La disolución asistida por ultrasonidos se produce debido a las vibraciones causadas por la entrada de ondas ultrasónicas en líquidos [130].

Figura 32. Homogeneizador ultrasónico Labsonic M.

3.2.1.6. Centrífuga

Con el fin de obtener las partículas de grafeno para después analizarlos, se ha utilizado una centrífuga CENTROMIX II-BL, de P. Selecta (Figura 33). Sus principales características son:

- Modelo con cabezales y adaptadores intercambiables.
- Mueble exterior en aleación DUR-AL.

- Cubeta estampada en acero inoxidable AISI 304.
- Volumen máximo: 120 ml.
- Capacidad máxima: 8 tubos de 15 ml.
- Velocidad angular máxima: 440 rpm.
- Dimensiones (exterior): 23x30x35 cm.

Figura 33. Centrífuga CENTROMIX II-BL.

3.2.2. Caracterización y análisis

3.2.2.1. Medidor de ángulo de contacto

Con el fin de conseguir un mejor conocimiento acerca del comportamiento tanto de las diferentes dispersiones como de los líquidos iónicos puros sobre la superficie de un metal, se ha realizado la medición de los ángulos de contacto de los líquidos iónicos sobre una superficie de acero inoxidable AISI 316L. La muestra se ha depositado sobre éste mediante una jeringuilla de 1,8 mm de diámetro.

Para realizar la medición se ha utilizado el equipo DSA (*Drop Shape Analyzer*), de la marca Krüss, modelo DSA30B (Figura 34). Este aparato permite medir la tensión superficial además del ángulo de contacto. Las características principales de este equipo son:

- Rango de medidas:
  - Ángulo de contacto: 1-180º.
  - Tensión superficial: 0,01-1000 mN/m.
- Resolución:
  - Ángulo de contacto: 0,01º.
  - Tensión superficial: 0,01 mN/m.
- Dimensiones: 660x240x610 mm.

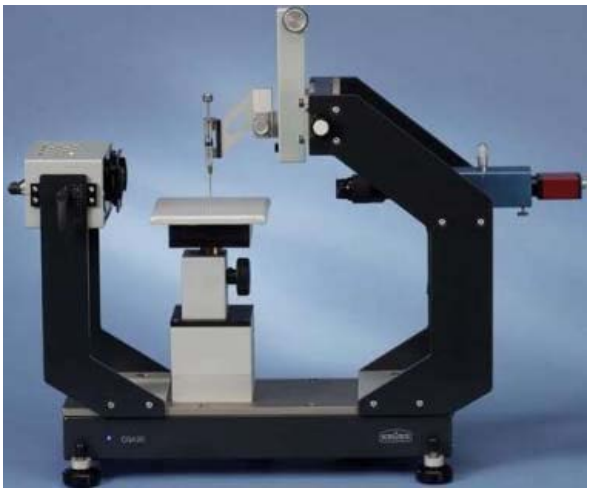


Figura 34. Equipo para medida del ángulo de contacto DSA30B.

Se ha medido el ángulo izquierdo, el derecho y el medio justo al inicio y durante 5 intervalos de 60 segundos cada uno, con el software DSA1. Se ha tomado como valor del ángulo el valor medio del obtenido a los 5 minutos (Figura 35).

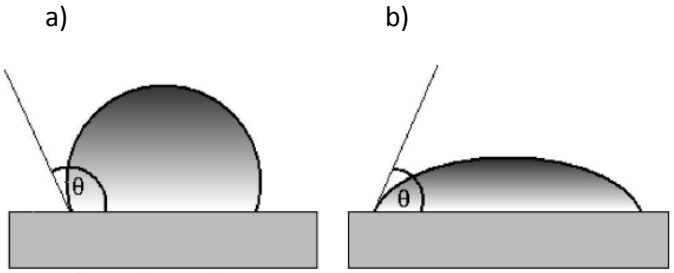


Figura 35. Modificación del ángulo de contacto estático en función del tiempo: a) Inmediatamente tras laformación de la gota y b) Transcurridos 5 minutos.

3.2.2.2. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

Para observar la estructura de las capas de grafeno en las dispersiones de líquido iónico, se han obtenido micrografías con un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), Jeol JEM-2010 (Figura 36). En el microscopio electrónico de transmisión se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

Este microscopio cuenta con un detector de rayos X marca OXFORD modelo INCA Energy TEM 100 para microanálisis (EDS). La cámara de adquisición de imágenes es de la marca GATAN modelo ORIUS SC600. Está montada en eje con el microscopio en la parte inferior y está integrada dentro del programa de adquisición y tratamiento de imágenes GATAN

DigitalMicrograph 1.80.70 para GMS 1.8.0. Además existe la posibilidad de obtener diagramas de difracción de electrones, aportando una valiosa información sobre el orden cristalográfico de las muestras.

Figura 36. Microscopio de transmisión electrónica JEM-2010.

3.2.2.3. Microscopio Raman con focal

Con el fin de caracterizar las dispersiones con nanofases utilizadas en el presente trabajo, se han obtenido los espectros Raman mediante un microscopio Raman confocal Reinshaw (Figura 37). El equipo consta de dos fuentes de excitación: Diodo Láser 785 nm, refrigerado por aire, (potencia de salida 300 mW) y Laser ion Ar 514 nm de Láser-Physics, refrigerado por aire, (potencia de salida 20mW) y una potencia láser variable mediante filtros de intensidad neutra. Lleva incorporados un conjunto de filtros dieléctricos de tipo *edge* con trasmisión a partir de 100 cm^{-1}. Incorpora dos redes de difracción de alta resolución: 1200 L/mm para láser 785 nm y 1800 L/mm para láser de 514 nm y dos juegos de lentes intercambiables. Los espectros de grafeno y sus dispersiones se han obtenido utilizando el láser de 514 nm.

Figura 37. Microscopio Raman confocal Reinshaw.

Las principales características y especificaciones del equipo son:

- Rango espectral hasta 4000 para láser de 785 nm y hasta 9000 para láser de 514 nm. Resolución espectral > 1 cm^{-1}.
- Precisión de la medida de la frecuencia Raman 0,2 cm^{-1}. Spot láser variable de 1 a 300 µm dependiendo del objetivo y la longitud de onda.
- Función "extended Scan". Detector cámara CCD ampliada para NIR y UV, refrigerada por sistema Peltier (-70 ^{o}C).
- Microscopio confocal LEIKA DM LM: Confocalidad totalmente controlada vía software con resolución espacial de 1 µm lateral y 2 µm en profundidad.
- Objetivos N-PLAN 5x, 20x, 50x, 100x.
- Referencia interna de silicio y fuente de calibración multilínea (mezcla de He y Ar)
- Plataforma motorizada XYZ para Raman "mapping".
- Software Wire 2.0 en entorno Windows para control del instrumento y tratamiento de los datos.
- Base de datos para polímeros y materiales inorgánicos.

3.2.2.4. Analizador termogavimétrico (TGA)

La termogravimetría se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra, en función de la temperatura o el tiempo, cuando esta es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Esta técnica permite realizar estudios de evaporación de constituyentes volátiles, descomposiciones en atmósfera inerte u oxidante, así como estudios de oxidación y ferromagnetismo.

Se han realizado análisis termogravimétricos (TGA) de las dispersiones con grafeno y de los líquidos iónicos utilizados en este trabajo. Para ello, el equipo utilizado ha sido un analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT de METTLER-TOLEDO (Figura 38).

Figura 38. Analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT.

Las principales características y especificaciones del analizador TGA/DSC 1HT se detallan a continuación:

- Horno horizontal, con un rango desde temperatura ambiente hasta 1600ºC.
- Exactitud térmica: ±0,5ºC.
- Reproducibilidad térmica: ±0,3ºC.
- Carga máxima: 1 g (tras el tarado).
- Registro simultáneo de la señal de flujo de calor.
- Resolución: 0,1 µg.
- Deriva de la línea de base: <2 µg.
- Robot automuestreador de 34 posiciones.
- Control automático de gases de purga de 0 a 200 ml/min.

3.2.2.5. Reómetro

Para obtener información acerca de la viscosidad de los líquidos iónicos y las dispersiones con grafeno, se ha utilizado un reómetro AR-G2 de TA Instruments (Figura 39). El equipo consta de un sistema de cojinete axial magnético, que permite un control muy preciso del par de fuerzas, eliminando cualquier perturbación de ruido o señal de vibración causada por turbulencias en los reómetros habituales de cojinetes de aire.

Figura 39. Reómetro AR-G2 de TA Instruments.

Sus características y especificaciones son las siguientes:

- Capacidad de realizar experimentos a velocidad controlada y a esfuerzo controlado.
- Amplio rango de control de fuerza normal: 0,01 - 50 N.
- Rango de par de fuerzas en oscilación: 3·10-6 – 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 µN·m·s.
- Rango de velocidad angular en esfuerzo controlado: 0 - 300 rad/s.
- Rango de velocidad angular en deformación controlada: 1,4·10-9 - 300 rad/s.

- Rango de frecuencias: 7,5 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 200ºC.
- Rango de temperatura con platos calientes: 30-400ºC.

3.2.2.6. Espectrofotómetro infrarrojo (FTIR)

La espectroscopía infrarroja es una técnica utilizada en la identificación de compuestos orgánicos e inorgánicos, en la determinación de grupos funcionales en matrices orgánicas y en el estudio de la composición molecular de superficies. Debido a la extensa gama de accesorios de muestreo, es posible analizar casi cualquier sólido, líquido o gas, de forma cualitativa y cuantitativa.

Para la caracterización de los líquidos iónicos y las distintas dispersiones, se ha utilizado un espectrofotómetro infrarrojo Thermo Nicolet 5700 (Figura 40) aplicando reflectancia a 32 barridos y situando la muestra directamente sobre el sensor. El sistema óptico de este equipo 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 FTIR de altas prestaciones.

Figura 40. Espectrofotómetro infrarrojo Thermo Nicolet 5700.

Las principales características se exponen a continuación:

- Interferómetro tipo Michelson de geometría en 45º, de colchón de aire generado por el propio mecanismo interferométrico, de modo que no necesita fuente externa de gas para trabajar.
- Resolución mejor de 0,5 cm^{-1}.

- 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^{-1} para cada punto de dato, medida a 2000 cm^{-1} y controlada por el láser.
- Precisión en ordenadas mejor del 0,07% de desviación, medida a 4 cm^{-1} con lámina de poliestireno de 8 µm. Divisor de haz de Ge/KBr, con un intervalo espectral de 7400 a 350 cm^{-1}.
- Detector DTGS/KBr, con un intervalo espectral de 12500 a 350 cm^{-1}.
- Fuente infrarroja cerámica, operando a 1525 K, con un intervalo espectral de 9600 a 15 cm^{-1}.
- Láser de referencia de helio-neón, operando a 15798 cm^{-1}, prealineado y de alta capacidad.
- Generador de gas de purga, para eliminar la contribución espectral ambiental.
- Programa «*Omnic*», 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.

3.2.2.7. Calorímetro diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico que mide el flujo de calor de una sustancia en presencia de un material de referencia, mientras dicha sustancia se calienta, enfría o se mantiene a temperatura constante. Permite detectar efectos endotérmicos y exotérmicos, medir entalpías de reacción, determinar temperaturas que caracterizan las diversas transiciones térmicas, así como determinar la capacidad calorífica.

El equipo de calorimetría diferencial de barrido utilizado es el modelo DSC 822E de METTLER-TOLEDO (Figura 41). Las principales características y especificaciones aparecen a continuación:

- Intervalo de temperatura: -150 a 700 ºC.
- Exactitud térmica: ± 0,2 ºC.
- Reproducibilidad térmica : 0,1ºC.
- Velocidad de calentamiento: 0 a 200 ºC/min en incrementos de 0,01 ºC.
- Tiempo de respuesta: < 2,3 s.
- Resolución: 0,04 µW.
- Temperatura modulada.
- Robot automuestreador de 34 posiciones.
- Controlador de gases de purga.

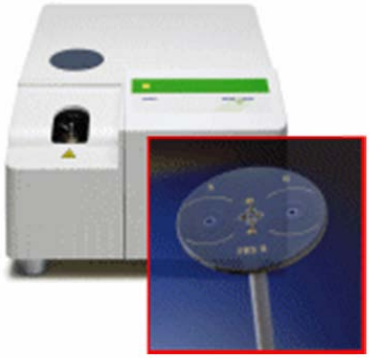


Figura 41. Calorímetro diferencial de barrido DSC 822E.

3.3. Procedimiento experimental

3.3.1. Preparación de los discos de acero AISI 316L

El objetivo es conseguir una superficie uniforme que refleje la luz y esté libre de huellas para, posteriormente, realizar la medición del ángulo de contacto. Inicialmente, se somete a la probeta a una etapa de desbaste en la que se utilizan discos de diferente granulometría y, finalmente, se emplean discos de pulido con el abrasivo óptimo que, para el caso del acero, es una suspensión de alúmina.

Después de la etapa de pulido, se comprueba con el rugosímetro que los valores de rugosidad media, R_a, de las probetas se encuentran dentro del límite admisible, es decir, son menores de 0,15 µm. Para ello, se han realizado tres medidas de rugosidad en distintas direcciones.

3.3.2. Preparación de las dispersiones

Se han preparado diferentes dispersiones utilizando los líquidos iónicos DCi y DSu. Para cada uno de estos, se han preparado dos dispersiones de grafeno en una proporción de 0,05% y 0,1% en peso.

Figura 42. Mortero de ágata

Durante la preparación de las dispersiones se ha necesitado un mortero de ágata (Figura 42), donde se han añadido las cantidades necesarias de líquido iónico y grafeno de manera que el porcentaje de grafeno en las dispersiones sea de 0,1% y 0,05% en peso. Seguidamente, se realiza una molienda mecánica durante cinco minutos y, pasado este tiempo, se vierte en un vial. Finalmente, se le somete a ultrasonidos (1 ciclo, 100% de amplitud) durante treinta minutos en baño de agua a una temperatura de 30 ^{o}C.

3.3.3. Obtención de las partículas para TEM y Raman

Para aislar las partículas de grafeno de las dispersiones, se introduce una pequeña cantidad de la dispersión y se procede a lavarlo con el disolvente más adecuado para cada líquido iónico, que será agua de tipo II para el DCi y etanol para el DSu. Después de realizar 5 lavados a una velocidad de 440 rpm durante 3 minutos, se deja en el interior de la estufa a 100 ^{o}C hasta que el líquido se evapore.

3.3.4. Medida del ángulo de contacto sobre acero

Se ha medido el ángulo izquierdo, el derecho y el medio justo al inicio y durante 5 intervalos de 60 segundos cada uno, con el software DSA1. Se ha tomado como valor del ángulo el valor medio del obtenido a los 5 minutos.

3.3.5. Estudio reológico

Con el fin de determinar la viscosidad de los líquidos iónicos y las dispersiones preparadas, se van a llevar a cabo ensayos de flujo. Al finalizar dichos ensayos, obtenemos la evolución de la viscosidad según la velocidad de cizalla, y a partir de ella, se puede determinar si el fluido se comporta de forma newtoniana o no.

Los experimentos se han realizado con una configuración de doble plato. El inferior de ellos, dónde se sitúa la muestra, es el plato Peltier y se encarga de controlar la temperatura del reómetro. La geometría de platos paralelos consiste en una placa que permanece fija, mientras que otra gira, en este caso la superior. Debido a que ambas placas son paralelas y planas el flujo no es homogéneo y se produce un gradiente. Dicho gradiente se produce debido a la fuerza centrífuga, siendo la deformación nula en el centro y máxima en el extremo de la placa.

Figura 43. Carga de la muestra

Antes de empezar con los ensayos, es importante realizar la calibración del sistema a la temperatura necesaria y comprobar el correcto funcionamiento del equipo. La carga de la muestra es

un detalle fundamental para el correcto desarrollo de los ensayos. Se deposita la muestra sobre la placa Pletier con ayuda de una pipeta, esta tiene que quedar centrada y en ausencia de burbujas de aire que puedan afectar a los resultados. Posteriormente, hacemos descender el plato superior hasta que la muestra se encuentre situada correctamente, es decir, hasta que la muestra quede alineada con el borde del plato, tal y como se muestra en la Figura 44.

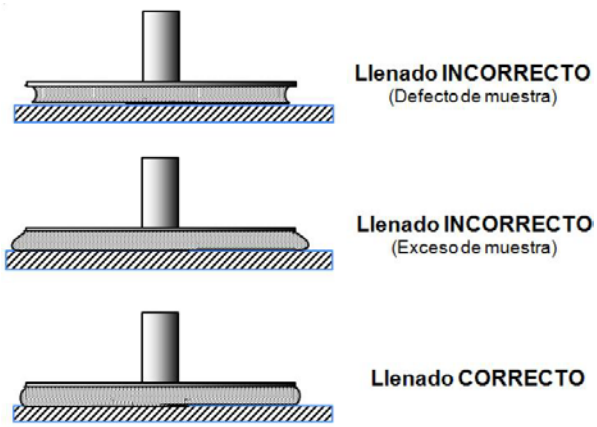


Figura 44. Llenado de la muestra en el estudio reológico

Durante los ensayos, se han realizado medidas de viscosidad dinámica a 25, 40 y 100ºC de los líquidos iónicos y las dispersiones con grafeno empleados en este trabajo. El proceso de medida consiste en una fase inicial en la que la velocidad de cizalla aumenta de forma progresiva desde cero hasta 300 s^{-1} hasta llegar a una fase en la que la velocidad permanece constante durante un minuto para después volver a reducir la velocidad hasta cero. Los datos de viscosidad presentados corresponden a los medidos en la fase de velocidad constante de los ensayos.

3.3.6. Caracterización mediante DSC

Como se ha señalado, la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) mide la diferencia entre el flujo de calor de una muestra en relación con un crisol vacío de referencia sometido al mismo programa de temperatura. Para polímeros, la temperatura de transición vítrea (Tg) es una de las transiciones principales que se registran y aparece como un cambio abrupto de la línea base del termograma.

El método empleado ha sido el descrito en la norma ISO 11357-2 [131], consistente en un calentamiento inicial hasta una temperatura inferior a la de degradación del polímero y posterior enfriamiento a 0ºC para eliminar la posible historia térmica del material. A continuación se ejecuta un segundo calentamiento, a partir del cual se obtendrá la temperatura de transición vítrea (Tg).

Los ensayos se realizaron en atmósfera inerte, con un flujo de 50 ml/min de N2 siguiendo la siguiente secuencia de temperaturas:

I. 0-250^{o}C (10^{o}C/min)
II. 250^{o}C (5 min)
III. 250 – 0^{o}C (10^{o}C/min)
IV. 0^{o}C (5 min)
V. 0-250^{o}C (10^{o}C/min)

3.3.7. Caracterización mediante TGA

Esta técnica se utiliza para determinar los cambios de peso que se producen en una muestra que es sometida a un programa de temperatura. Los experimentos pueden realizarse midiendo el cambio de peso de la muestra al variar la temperatura a una velocidad constante, o bien variando el tiempo y manteniendo constante la temperatura. El análisis resultante se denomina dinámico e isotérmico, respectivamente.

En el análisis termogravimétrico (TGA), la masa de la muestra, la cual se registra de forma continua gracias a una balanza electrónica de precisión mientras, está siendo sometida a un proceso de calentamiento. Los experimentos se pueden llevar a cabo en atmósfera inerte (nitrógeno) u oxidante (oxígeno).

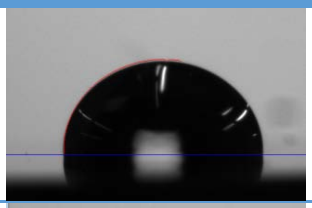
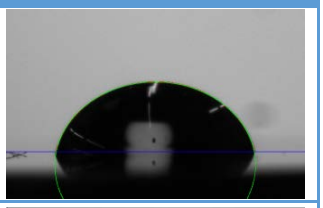
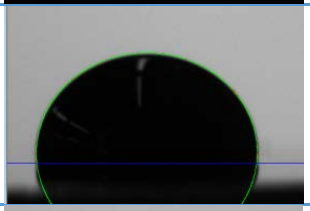
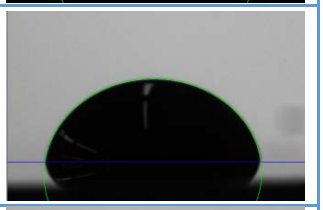
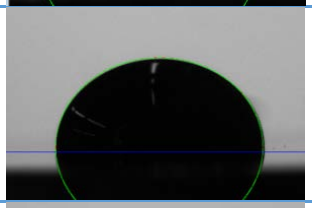
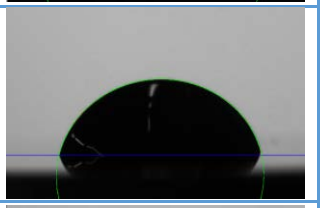
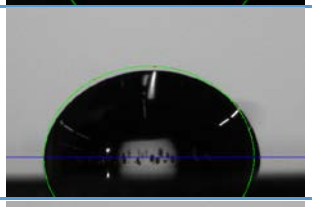
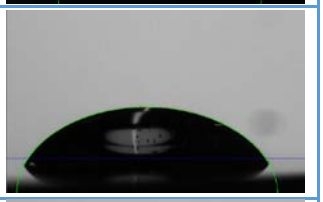
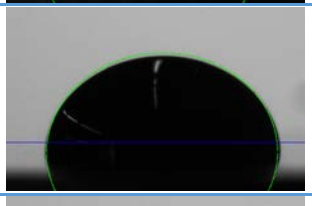
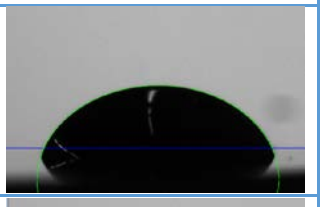
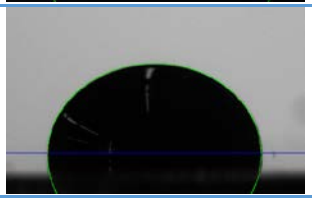
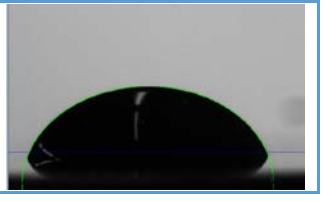
Se define la temperatura de degradación (Td) como la temperatura a la que la muestra pierde la mitad de su peso inicial. El método empleado consistió en un análisis dinámico con un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 800^{o}C a una velocidad de 10^{o}C/min en atmósfera inerte con un flujo de 40 ml/min de N_2.

4. Discusión de resultados

4.1. Ángulos de contacto

Según se ha descrito en el apartado 3.3.4. Medida del ángulo de contacto sobre acero, se han medido los ángulos de contacto de los líquidos iónicos puros y de las distintas dispersiones sobre un disco de acero AISI 316L. La Tabla muestra los resultados obtenidos para cada caso y las fotografías de la evolución de la gota sobre la superficie.

Tabla 6. Ángulos de contacto de los líquidos iónicos DCi y DSu y sus dispersiones sobre acero AISI 316L y fotografía inicial y final.

Líquido	Ángulo medio (Desviación estándar)	Inicial	Final
DCi	Inicial: 93,10º (1,12) Final: 78,26º (0,11)		
DCi + 0,05%G	Inicial: 96,77º (1,09) Final: 81,3º (1,57)		
DCi + 0,1%G	Inicial: 92,93º (1,00) Final: 72,06º (5,78)		
DSu	Inicial: 89,56º (1,90) Final: 57,10º (3,00)		
DSu + 0,05%G	Inicial: 83,63º (1,12) Final:64,13º (1,81)		
DSu + 0,1%G	Inicial: 87,10º (1,70) Final: 64,23º (3,56)		

Si comparamos ambos líquidos iónicos, se puede observar claramente cómo se han obtenido unos ángulos de contacto tanto iniciales como finales, superiores para el caso del DCi puro y sus dispersiones.

En cuanto a la relación de los ángulos de contacto con la adición de grafeno al líquido iónico prótico DSu, se puede observar que la presencia de la nanofase disminuye el ángulo de contacto inicial, sin embargo, las diferencias entre el ángulo final e inicial con respecto al DSu puro son inferiores.

Con respecto al DCi, se puede observar como los mayores ángulos de contacto inicial y final se obtienen para la dispersión con menor porcentaje de grafeno, siendo la dispersión del 0,1% de grafeno en DCi la que presenta unos menores valores de los ángulos de contacto. Estos resultados podrían deberse a las dificultades que se tuvieron para hacer caer las gotas de DCi ya que, en ocasiones, estas permanecían unidas a la jeringuilla tardando bastante en depositarse sobre el acero.

4.2. Caracterización térmica mediante TGA

Se ha llevado cabo el análisis TGA para los líquidos iónicos puros y sus diferentes dispersiones Con el fin de determinar la temperatura de degradación (Td), en la cual la muestra ha perdido la mitad de su peso inicial.

En la Figura 45, donde se representa la evolución de la pérdida de masa con la temperatura del DCi y las dispersiones de grafeno en este líquido iónico, se puede observar como al añadir grafeno, el valor de la Td disminuye con respecto al DCi puro.

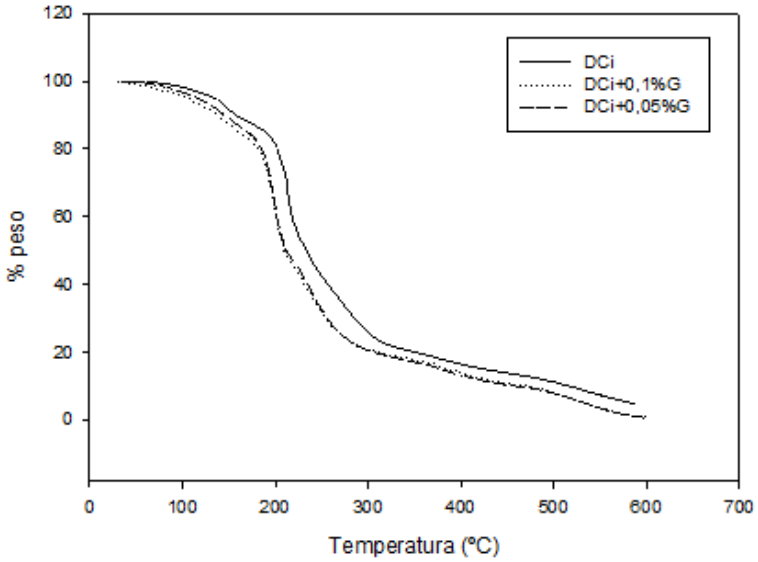


Figura 45. Termograma TGA de DCi, DCi+0,1%G y DCi+0.05%G.

En la Figura 46 se muestra el termograma obtenidos para el DSu. En cuanto a los resultados obtenidos, se puede observar cómo no se dan diferencias significativas entre las temperaturas de degradación de las dispersiones con grafeno y el líquido iónico puro.

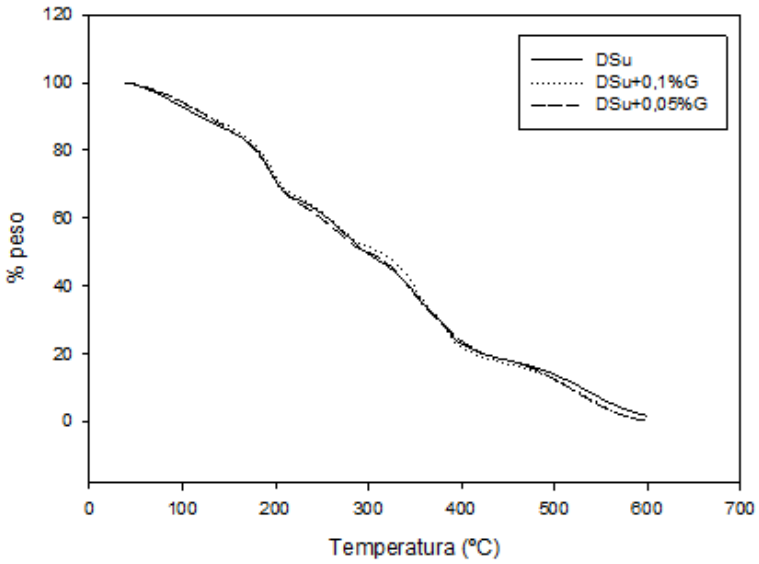


Figura 46. Termograma TGA de DSu, DSu+0,1%G y DSu+0.05%G.

En las Tablas 7 y 8 están reflejados los datos obtenidos para la temperatura de descomposición. Para el caso del DCi, estos indican que una mayor cantidad de grafeno en el líquido iónico incrementa la pérdida de peso desde el inicio del calentamiento. En relación a los datos de Td obtenidos para el DSu, no se observa un comportamiento similar al obtenido con el DCi.

Tabla 7. Valores de Td (°C) para DCi y sus dispersiones.

	Td(°C)
DCi	234
DCi+0,05% Grafeno	212,53
DCi+0,1% Grafeno	209,8

Tabla 8. Valores de Td (°C) para DSu y sus dispersiones.

	Td(°C)
DSu	297,02
DSu+0,05% Grafeno	298,53
DSu+0,1% Grafeno	311,78

En ambos casos, cuando existe un mayor porcentaje de grafeno se han obtenido valores de Td que se alejan de los del líquido iónico puro. Esto tiene sentido, ya que cuanto mayor es la cantidad de grafeno en la dispersión menos se parece al líquido iónico sin alterar. Sin embargo, para el caso del DCi, se observa como la temperatura de descomposición disminuye con la

presencia de grafeno, lo cual indica que es estable en un rango menor por la posible existencia de impurezas en el grafeno. Mientras tanto, para el caso del DSu, al añadir grafeno se produce un aumento de Td debido quizás a una mejor dispersión del grafeno en este líquido iónico.

Como se muestra en la Figura 47, en el caso del DSu y sus dispersiones se observa la descomposición de la muestra en varios escalones. En la representación de la curva de la primera derivada, donde queda representada la variación de la velocidad de la pérdida de masa, se observan dos picos principales correspondientes a los cambios de pendiente que aparecen en el termograma.

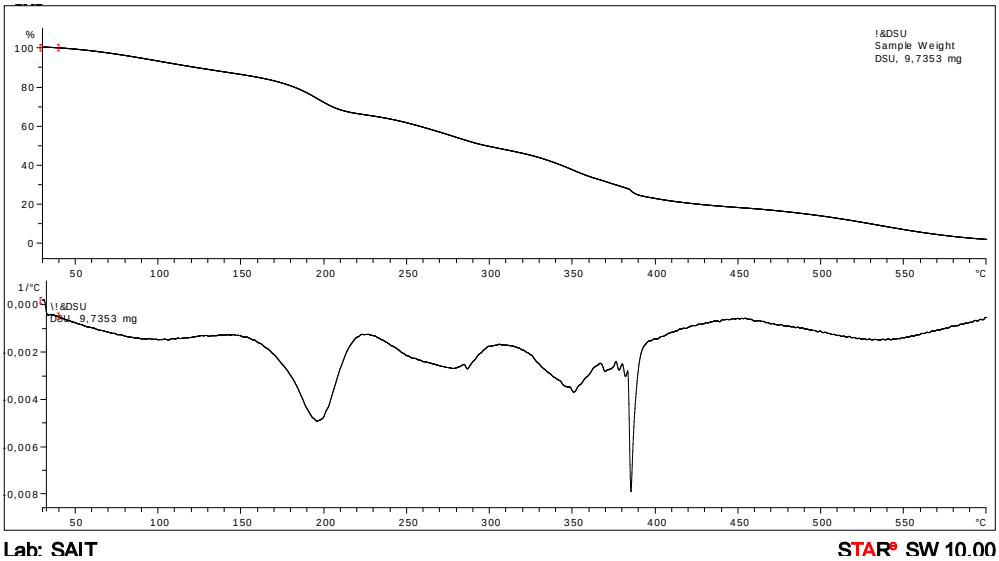


Figura 47. Análisis Termogravimétrico del DSu y primera derivada de la curva

En la Tabla 9, se muestran, para el líquido iónico DSu y sus dispersiones con grafeno, los valores de temperatura para cada etapa con su correspondiente pérdida de masa. En el caso del líquido iónico prótico puro, las pérdidas de masa se producen a temperaturas más elevadas que en el caso de las dispersiones de grafeno.

Tabla 9. Temperatura y % de Pérdida de peso en las diferentes etapas de descomposición del DSu y dispersiones de grafeno en DSu.

	1ª Etapa		2ª Etapa	
	%Pérdida de peso	T (ºC)	%Pérdida de peso	T (ºC)
DSu	51,61	194,15	42,51	388,74
DSu+0,05% Grafeno	43,83	183,99	53,95	379,83
DSu+0,1% Grafeno	45,36	190,13	52,69	381,81

Para el DCi y sus dispersiones, a diferencia de lo anterior, sólo se aprecia una única etapa de descomposición importante, es decir, un solo cambio de pendiente (Figura 48).

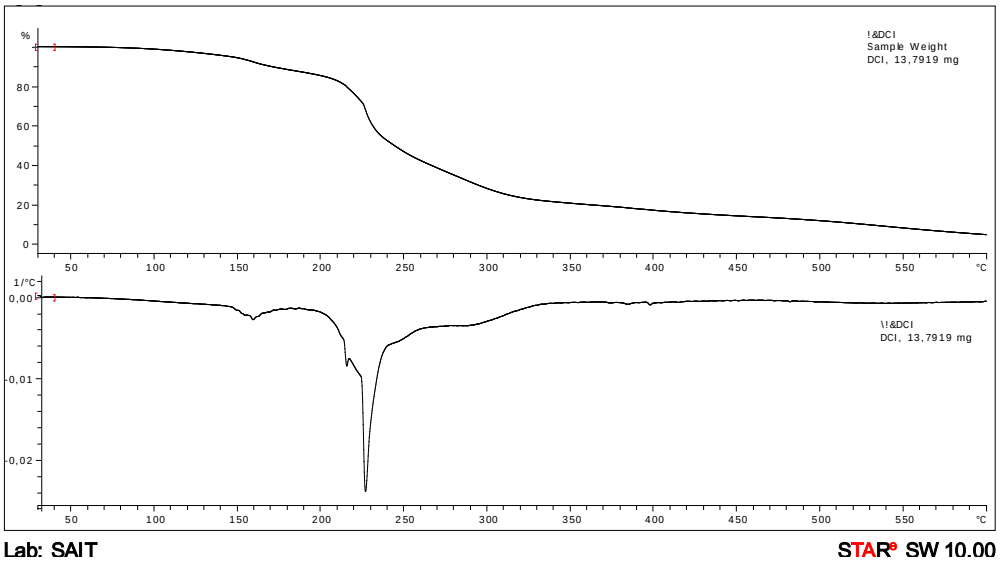


Figura 48. Análisis Termogravimétrico del DCi y primera derivada de la curva

Los resultados correspondientes a la etapa de descomposición del DCi y sus dispersiones se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 10. Temperatura y % de Pérdida de peso en las diferentes etapas de descomposición del DCi y dispersiones de grafeno en DCi.

	1ª Etapa	
	%Pérdida de peso	T (ºC)
DCi	88,45	223,43
DCi+0,05% Grafeno	88,47	205,33
DCi+0,1% Grafeno	92,06	205,65

4.3. Caracterización térmica mediante DSC

Se han sometido a los líquidos iónicos y a las dispersiones de éstos con distinto contenido de grafeno a un análisis DSC Figuras 49 y 50 con el fin de obtener sus correspondientes termogramas y calcular el valor de la temperatura de transición vítrea (Tg).

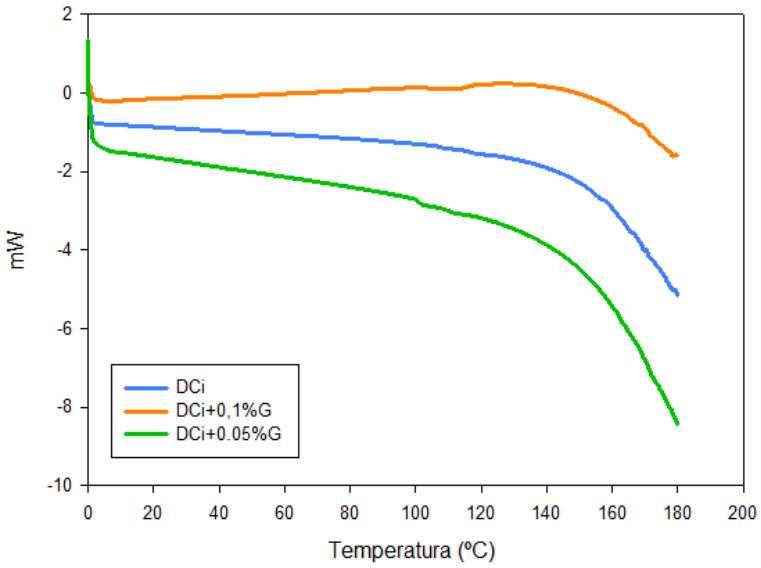


Figura 49. Termograma DSC de DCi, DCi+0,1%G y DCi+0.05%G.

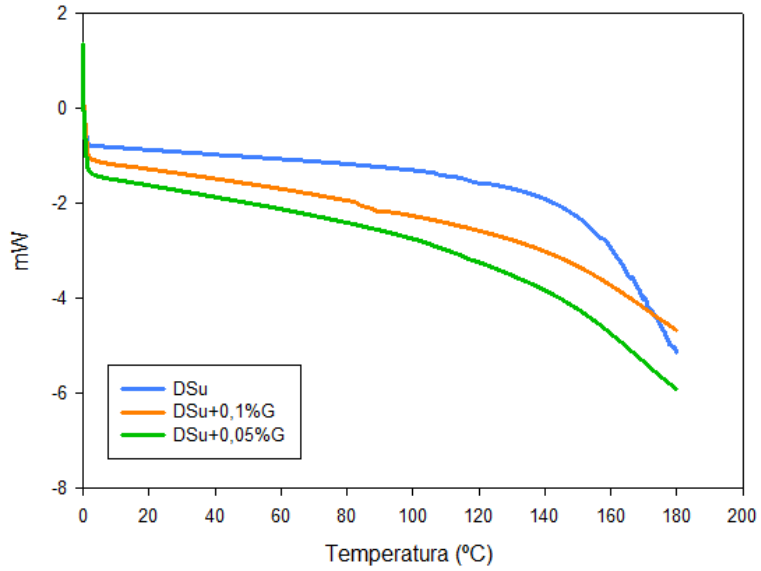


Figura 50. Termograma DSC de DSu, DSu+0,1%G y DSu+0.05%G.

En la Tabla 11 se observa que los valores de Tg obtenidos para el DCi son superiores a los del DSu (Tabla 12). Además, en relación al DCi y sus dispersiones, se produce un incremento de la temperatura de transición vítrea cuando el contenido de grafeno en la dispersión es mayor. Por el contrario, este comportamiento no se produce para el caso del DSu ya que para una menor cantidad de grafeno se ha obtenido una Tg mayor, aunque los valores obtenidos tanto para el líquido puro como para las dispersiones son muy similares.

Tabla 11. Valores de Tg (°C) para DCi y sus dispersiones.

	Tg(°C)
DCi	161,12
DCi+0,05% G	162,81
DCi+0,1% G	166,08

Tabla 12. Valores de Tg (°C) para DSu y sus dispersiones.

	Tg(°C)
DSu	152,95
DSu+0,05% G	151,50
DSu+0,1% G	150,55

4.4. Espectrografía infrarroja

Se han analizado los espectros infrarrojos de los líquidos iónicos DCi y DSu y de las dispersiones con distinto contenido de grafeno (0,1%G y 0,05%G).

4.4.1. Espectrografías infrarrojas para DCi y sus dispersiones con grafeno

Sólo se muestra el espectro infrarrojo obtenido para el DCi (Figura 51) debido a que no existen cambios significativos, en comparación a los espectros realizados de las dispersiones de líquido iónico, tal y como se puede ver en la Tabla 13.

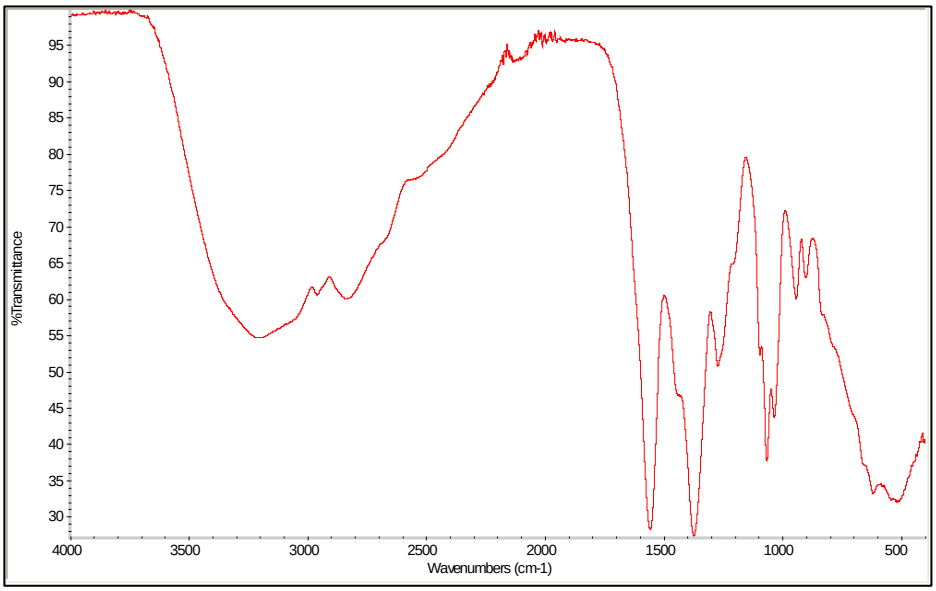


Figura 51. Espectro infrarrojo del DCi.

Tabla 13. Grupos funcionales presentes en DCi y sus dispersiones.

	Enlace OH	Enlace N-H	Enlace C-O
DCi	3201,98 cm^{-1}	2961,60 cm^{-1}	1566,87 cm^{-1}
DCi+0,05% G	3202,71 cm^{-1}	2960,75 cm^{-1}	1557,43 cm^{-1}
DCi+0,1% G	3197,14 cm^{-1}	2961,66 cm^{-1}	1556,82 cm^{-1}

4.4.2. Espectrografías infrarrojas para DSu y sus dispersiones con grafeno

Al igual que en el caso anterior, se han obtenido unos espectros infrarrojos muy similares, como se puede observar en la Tabla 14, al espectro del DSu puro (Figura 52). Además, apenas existen variaciones entre los espectros infrarrojos de DCi y DSu ya que presentan el mismo catión y los grupos funcionales presentes en los diferentes cationes son similares.

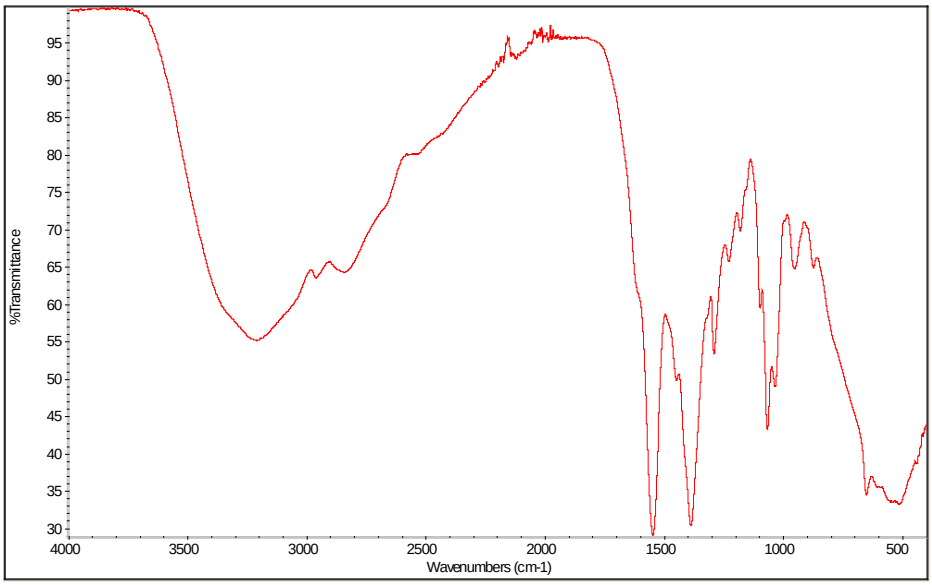


Figura 52. Espectro infrarrojo del DSu

Tabla 14. Grupos funcionales presentes en DSu y sus dispersiones.

	Enlace OH	Enlace N-H	Enlace C-O
DSu	3211,21 cm^{-1}	2960,54 cm^{-1}	1548,21 cm^{-1}
DSu+0,05% G	3213,25 cm^{-1}	2960,66 cm^{-1}	1548,16 cm^{-1}
DSu+0,1% G	3209,34 cm^{-1}	2960,61 cm^{-1}	1548,19 cm^{-1}

4.5. Estudio reológico

4.5.1. Estudio reológico de DCi, DCi+0,1%G y DCi+0,05%G

Como se ha descrito en el Apartado 3.3.5. Estudio reológico, se han realizado tres ensayos para cada uno de los distintos casos estudiados a 25, 40 y 100ºC. Los resultados obtenidos en las

gráficas muestran la influencia del gradiente de cizalla en la viscosidad de los líquidos iónicos y de sus dispersiones durante la rampa de ascenso a diferentes temperaturas.

En primer lugar, se han realizado los experimentos para el líquido iónico DCi y sus dispersiones.

En la Figura 53 se pueden observar como a partir de una velocidad de cizalla en torno a 5 s^{-1} los resultados son similares para las tres repeticiones a 25ºC y que, además, el valor de viscosidad no varía con la velocidad alcanzando este un valor de 1,92 Pa·s.

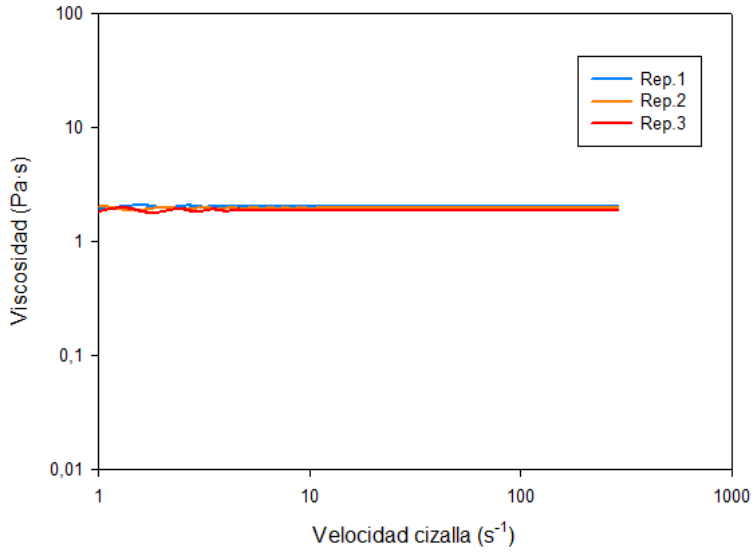


Figura 53. Influencia del flujo de cizalla en la viscosidad de DCi 25ºC.

Durante los ensayos del líquido iónico DCi a 40ºC (Figura 54) se han obtenido valores estables de viscosidad a partir de 5 s^{-1} siendo el valor de ésta de 0,72 Pa·s.

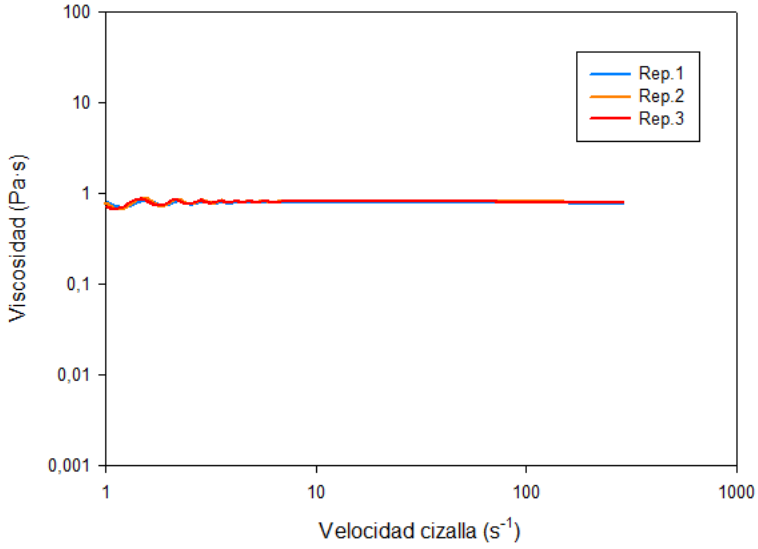


Figura 54. Influencia del flujo de cizalla en la viscosidad de DCi 40ºC.

En la Figura 55 se observan mayores fluctuaciones que en los casos anteriores. Estas fluctuaciones se pueden producir por las condiciones de trabajo, donde la precisión de la medida disminuye a menores velocidades de cizalla, y este hecho se aprecia más a elevadas temperaturas por la posible inestabilidad del líquido iónico. En cuanto al valor de viscosidad obtenida para DCi a 100ºC ha sido de 0,092 Pa·s.

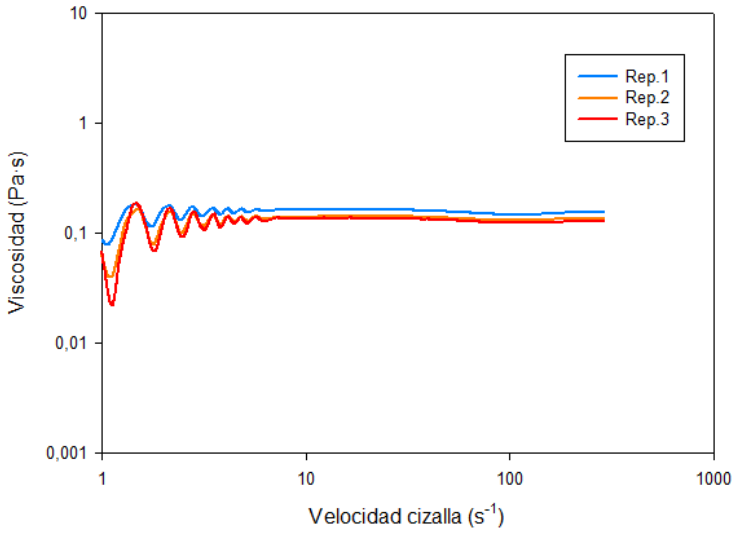


Figura 55. Influencia del flujo de cizalla en la viscosidad de DCi 100ºC.

En la Figura 56 correspondiente a la dispersión de DCi+0,1%G apenas se aprecian fluctuaciones al comienzo del ensayo, aunque no se han obtenido unos valores de viscosidad muy similares. Esto puede ser debido a que la dispersión no se ha realizado correctamente o se ha tardado demasiado en realizar el ensayo. El valor promedio de viscosidad para DCi+0,1%G a 25ºC ha sido de 2,91 Pa·s.

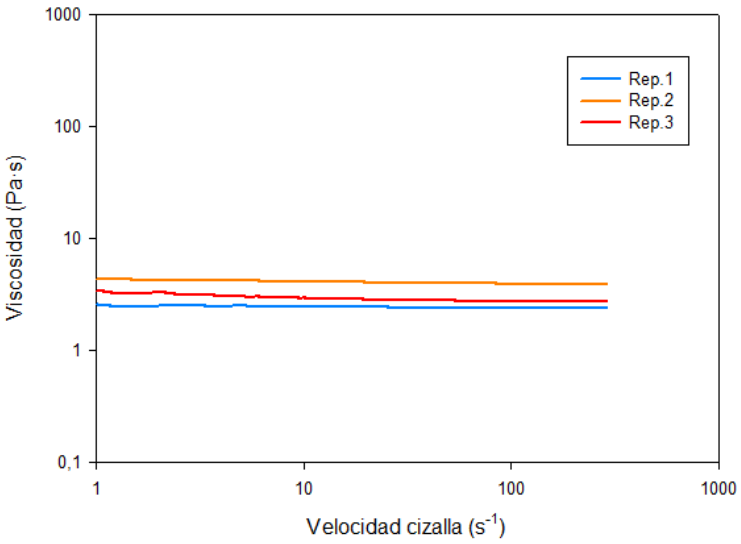


Figura 56. Influencia del flujo de cizalla en la viscosidad de DCi+0,1%G a 25ºC.

El valor de viscosidad que se puede obtener de las 3 repeticiones de DCi+0,1%G a 40ºC (Figura 57) es de 0,91 Pa·s. En este caso, sólo la primera repetición se desvía ligeramente y ya se empiezan a apreciar fluctuaciones debido al incremento de temperatura.

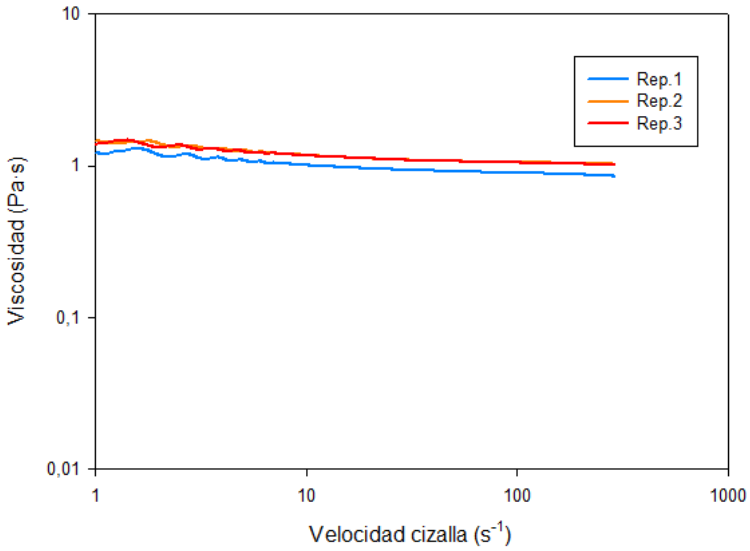


Figura 57. Influencia del flujo de cizalla en la viscosidad de DCi+0,1%G a 40ºC.

Al finalizar los ensayos de las dispersiones de DCi y grafeno a 100ºC (Figura 58) se ha observado una separación de fases debida quizás a las altas temperaturas. En este caso se puede ver como el valor de la viscosidad no se estabiliza, tendiendo a disminuir ligeramente con el aumento de la velocidad de cizalla, y es de 0,007 Pa·s.

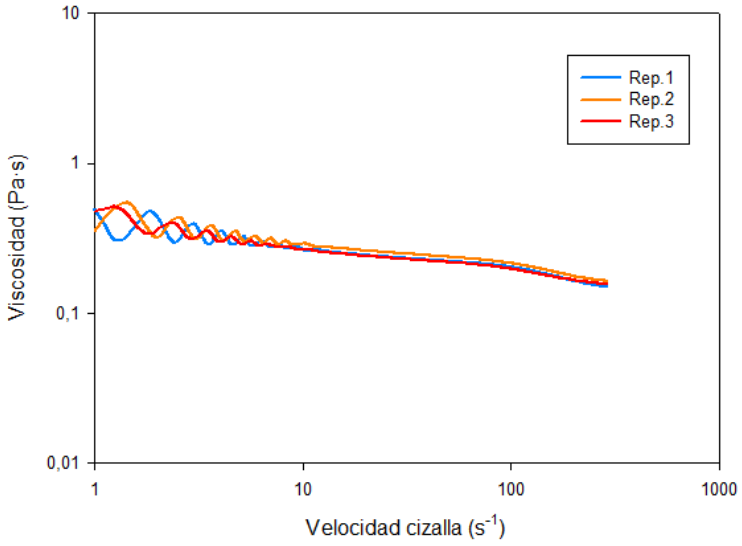


Figura 58. Influencia del flujo de cizalla en la viscosidad de DCi+0,1%G a 100ºC.

En el caso de las dispersiones de un 0,05% de grafeno en DCi a 25ºC, Figura 59, no aparecen casi fluctuaciones y a partir de una velocidad de cizalla en torno a 5 s^{-1} los resultados son similares para las tres repeticiones obteniéndose un valor de viscosidad de 2,02 Pa·s.

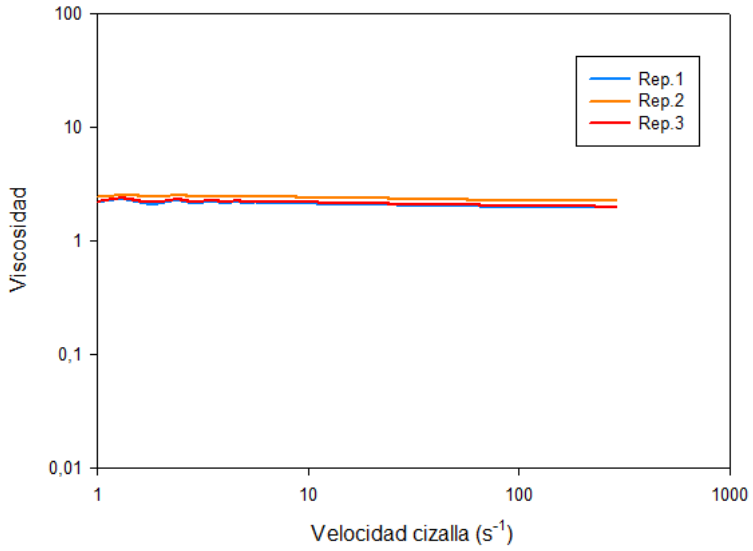


Figura 59. Influencia del flujo de cizalla en la viscosidad de DCi+0,05%G a 25ºC.

En el caso de DCi+0,05%G a 40ºC (Figura 60), aparecen más fluctuaciones para velocidades de cizalla menores obteniéndose, finalmente, un valor de viscosidad de 1,21 Pa·s.

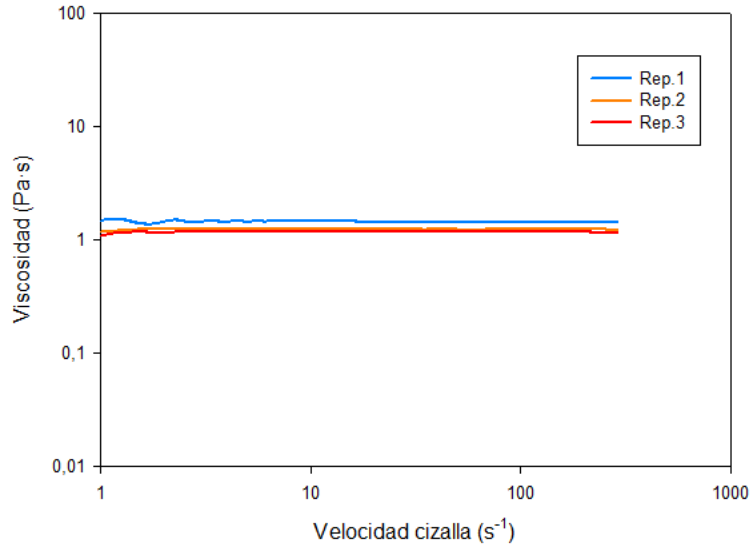


Figura 60. Influencia del flujo de cizalla en la viscosidad de DCi+0,05%G a 40ºC.

Al igual que los resultados obtenidos para DCi puro a 100ºC, se puede ver en la Figura 61 la presencia de fluctuaciones con el aumento de temperatura. Después de realizar los tres ensayos se obtiene un valor de viscosidad de 0,11 Pa·s.

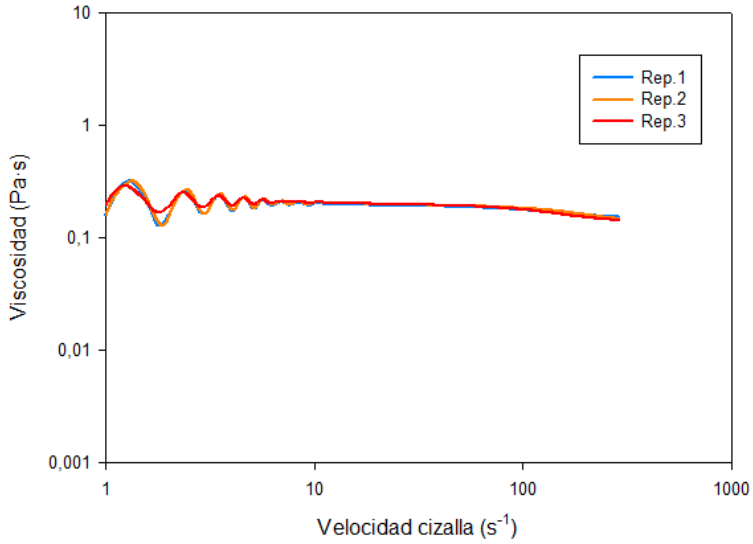


Figura 61. Influencia del flujo de cizalla en la viscosidad de DCi+0,05%G a 100ºC.

Además, se han realizado comparaciones de los resultados más representativos obtenidos para cada temperatura para los casos de DCi y sus dispersiones.

Para una temperatura de 25ºC (Figura 62), se observa un valor mayor de viscosidad en el caso de la dispersión con un mayor porcentaje de grafeno.

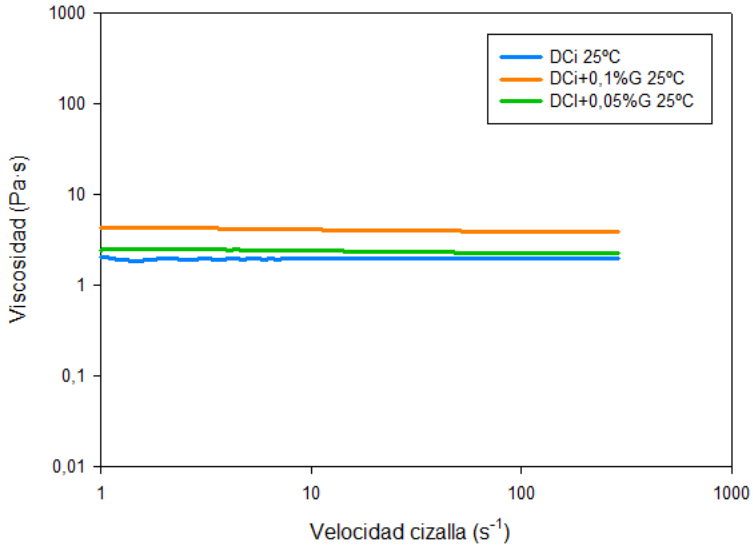


Figura 62. Comparativa de los resultados más representativos a 25ºC para DCi.

En el caso de emplear una temperatura superior, como 40ºC (Figura 63) se produce una mayor diferencia de viscosidad entre las dispersiones con grafeno y el líquido iónico puro. En este caso tanto las dispersiones con un 0,05% y un 0,1% de grafeno en DCi presentan una evolución similar de la viscosidad entre 5 y 300s^{-1} de velocidad de cizalla.

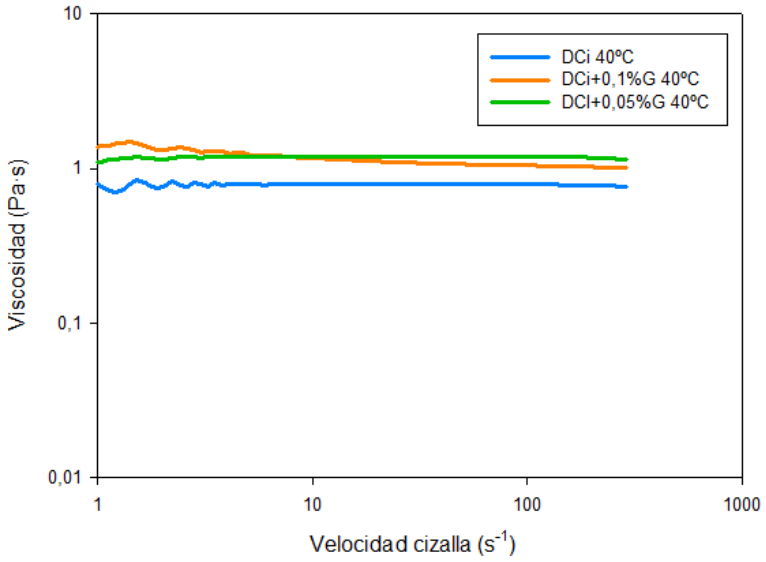


Figura 63. Comparativa de los resultados más representativos a 40ºC para DCi.

En la Figura 64 se presenta la evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla a 100ºC para el DCi y las dispersiones de 0,05% y 0,1% de grafeno. Se observa en esta comparativa un mayor período de inestabilidad al inicio del experimento debido posiblemente a la mayor temperatura empleada. Como en ha ocurrido en los casos anteriores, la mayor viscosidad la presenta la dispersión con mayor contenido en grafeno.

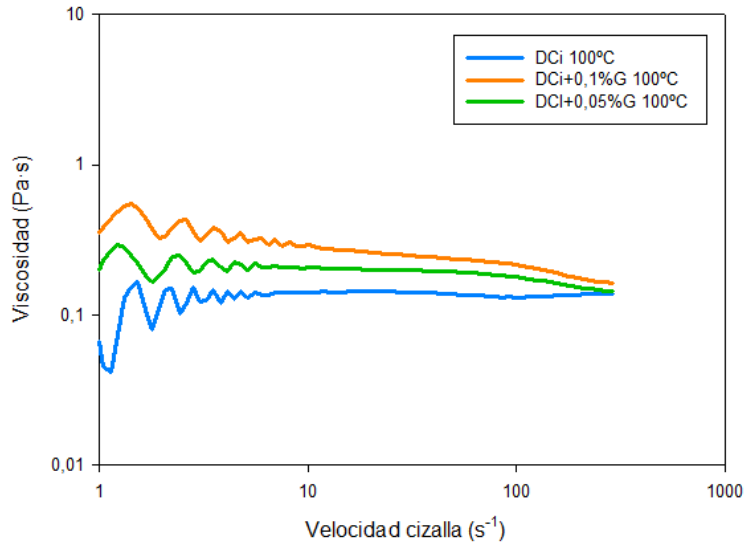


Figura 64. Comparativa de los resultados más representativos a 100ºC para DCi.

4.5.2. Estudio reológico de DSu, DSu+0,1%G y DSu+0,05%G

Se han realizado los mismos experimentos para evaluar el efecto de la temperatura en el comportamiento viscoso de las dispersiones y el líquido iónico DSu.

Si comparamos los resultados obtenidos para DSu y DCi a 25ºC, en las Figuras 65 y 53, respectivamente, se observa como con el líquido iónico DSu existen mayores fluctuaciones, lo que parece indicar que será un líquido iónico más inestable sin la necesidad de aumentar la temperatura. Además, como se ha comentado con anterioridad, para velocidades de cizalla bajas la precisión en las medidas obtenidas por el reómetro es bastante baja.

En cuanto al valor de viscosidad obtenido para DSu a 25ºC es de 0,28 Pa·s estabilizándose este valor en torno a 9 s^{-1}.

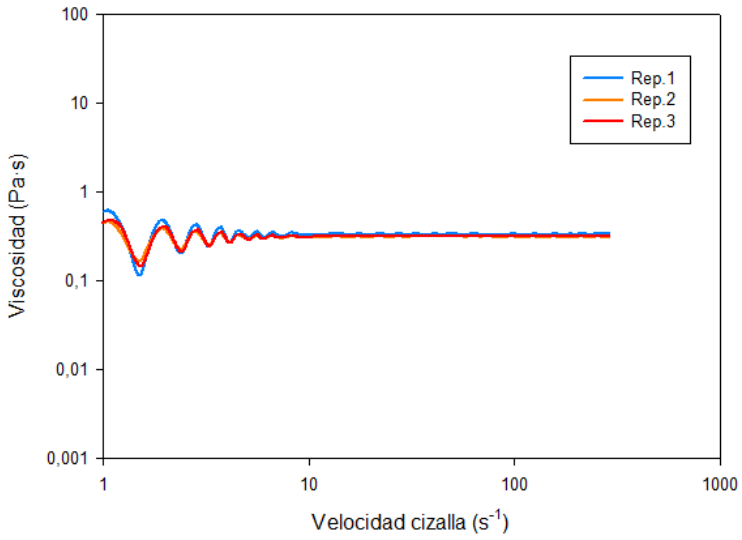


Figura 65. Influencia del flujo de cizalla en la viscosidad de DSu a 25ºC.

Al analizar los resultados de los ensayos de DSu realizados a 40ºC (Figura 66), podemos ver como siguen apareciendo fluctuaciones con el incremento de temperatura. Se ha obtenido un valor de viscosidad de 0,125 Pa·s.

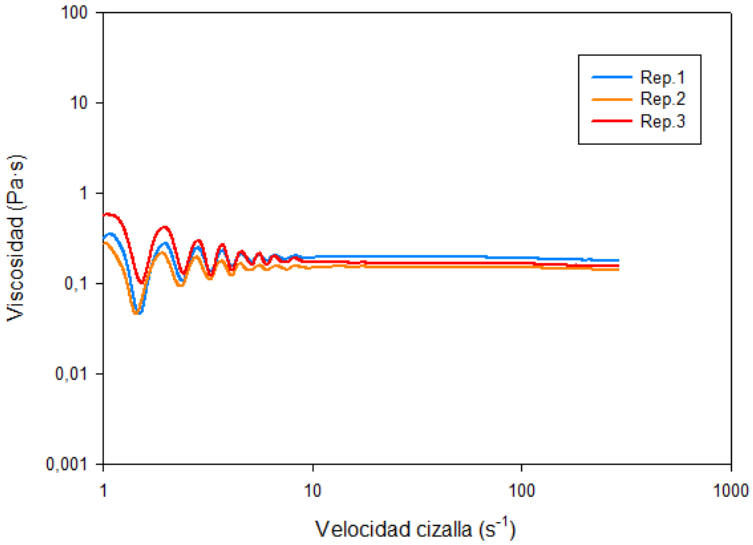


Figura 66. Influencia del flujo de cizalla en la viscosidad de DSu a 40ºC.

En la Figura 67, se observa aumenta la zona de variación inicial con la temperatura por la posible inestabilidad del líquido iónico y a la baja precisión del equipo al emplear velocidades de cizalla inferiores a 10 s^{-1}. En este caso se obtiene un valor de viscosidad estable en torno a este valor de 10 s^{-1} , el cual, se mantiene durante el resto del ensayo y su valor promedio es 0,033 Pa·s.

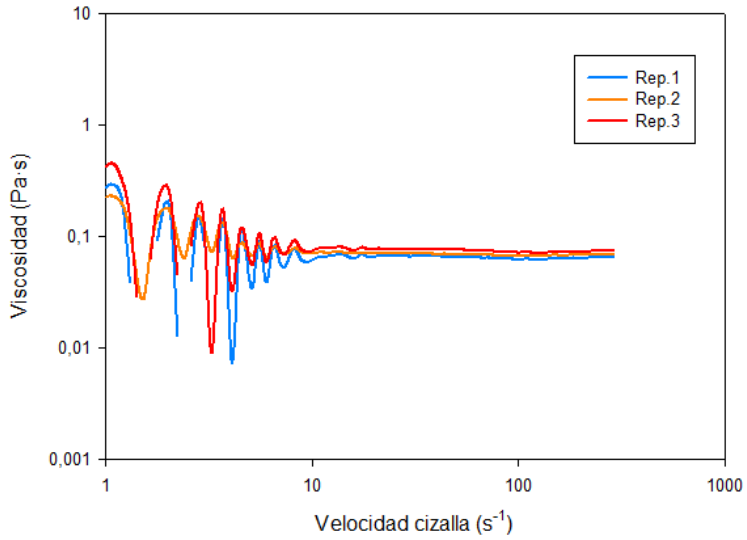


Figura 67. Influencia del flujo de cizalla en la viscosidad de DSu a 100ºC.

También se ha estudiado el comportamiento reológico de la dispersión de un 0,1% de grafeno en el líquido iónico prótico DSu a diferentes temperaturas.

Como se puede ver en la Figura 68, en todas las repeticiones se han obtenido unas curvas muy similares estabilizándose esta en un valor de 0,69 Pa·s y a una velocidad de cizalla de 5 s^{-1}.

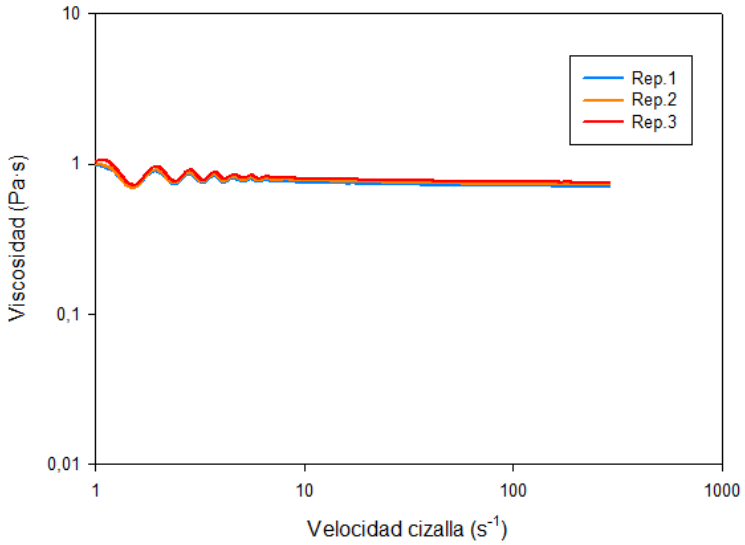


Figura 68. Influencia del flujo de cizalla en la viscosidad de DSu+0,1%G a 25ºC.

A diferencia de los ensayos anteriores, en la Figura 69, se observan mayores fluctuaciones para velocidades de cizalla menores a 5 s^{-1}, valor a partir del cual se alcanza un valor de viscosidad estable de 0,206 Pa·s.

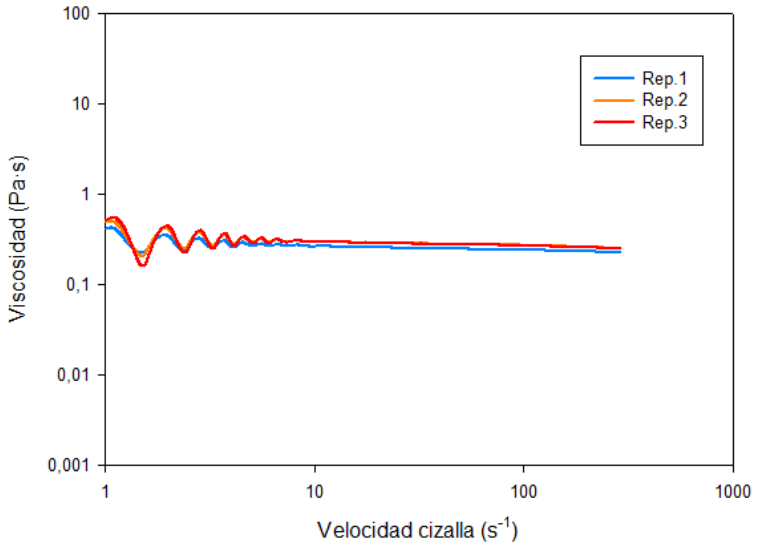


Figura 69. Influencia del flujo de cizalla en la viscosidad de DSu+0,1%G a 40ºC.

En la Figura 70, se observa como la variabilidad de los valores iniciales aumenta con la temperatura por la posible inestabilidad del líquido iónico DSu o la baja precisión del instrumento a bajas velocidades de cizalla. En este caso se obtiene un valor de viscosidad estable en torno a 10 s^{-1} de 0,036 Pa·s.

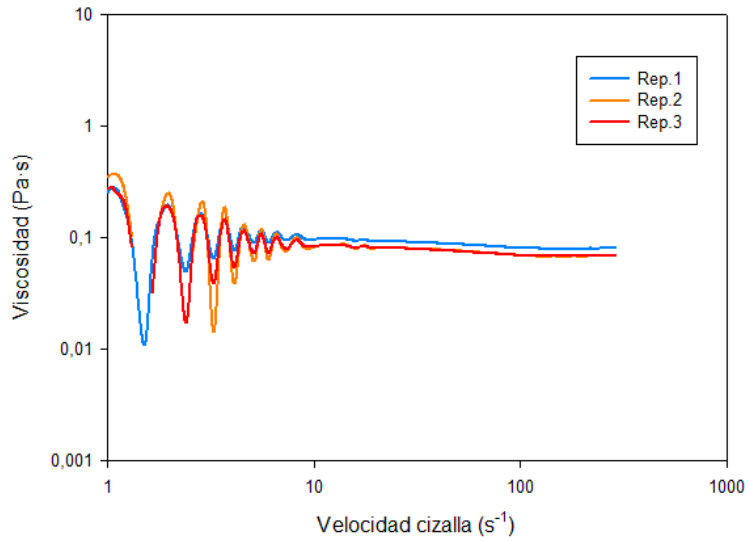


Figura 70. Influencia del flujo de cizalla en la viscosidad de DSu+0,1%G a 100ºC.

Para la dispersión de DSu+0,05%G (Figura 71), se observan zona de inestabilidad inicial para velocidades de cizalla menores a 10 s^{-1} a pesar de que la temperatura de los ensayos es baja. Se alcanza un valor promedio de viscosidad de 0,31 Pa·s.

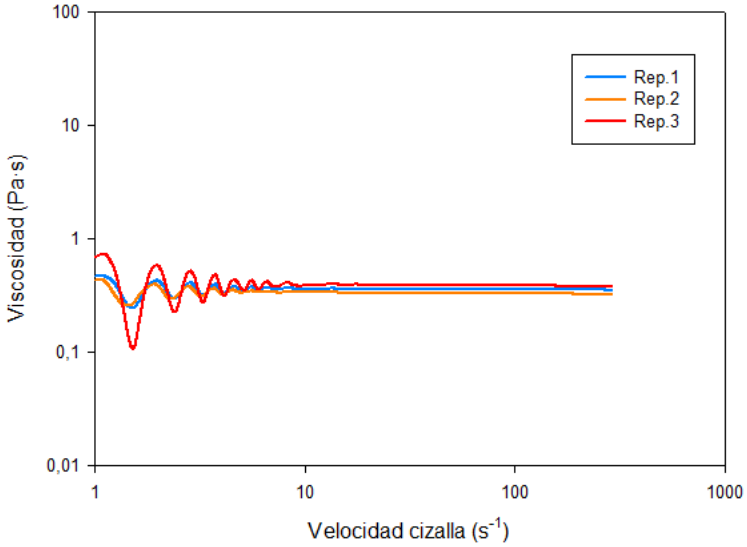


Figura 71. Influencia del flujo de cizalla en la viscosidad de DSu+0,05%G a 25ºC.

En la Figura 72 las fluctuaciones producidas en los ensayos podrían estar relacionadas con las condiciones de trabajo, como se ha comentado con anterioridad, donde la precisión de la medida disminuye a menores velocidades de cizalla. Los valores de viscosidad se estabilizan en torno a 10 s^{-1} y se alcanza un valor de 0,034 Pa·s en el caso de la dispersión de 0,05% de grafeno en DSu a 40ºC.

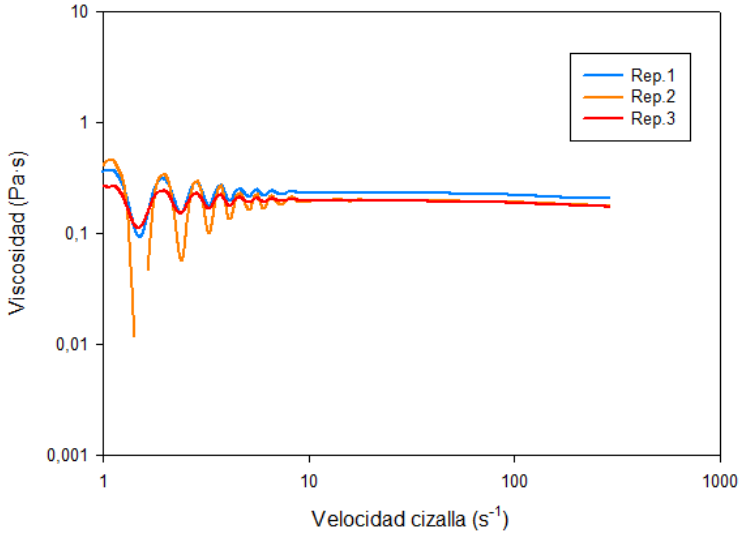


Figura 72. Influencia del flujo de cizalla en la viscosidad de DSu+0,05%G a 40ºC.

En la Figura 73 aparecen los resultados obtenidos para el DSu+0,05%G a 100ºC, los cuales se estabilizan en torno a 10 s^{-1} obteniendo un valor de viscosidad promedio de 0,034 Pa·s.

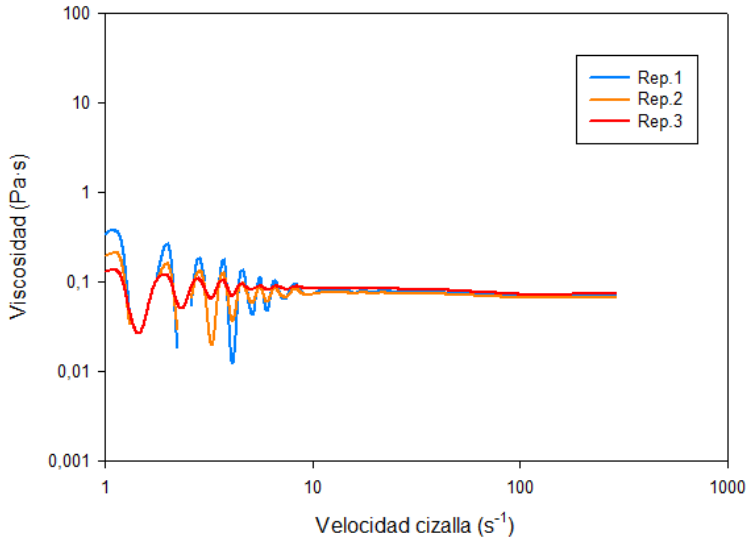


Figura 73. Influencia del flujo de cizalla en la viscosidad de DSu+0,05%G a 100ºC.

Algo destacable al analizar los resultados es que la presencia de fluctuaciones en los ensayos realizados para el líquido iónico DSu es mucho mayor que para el caso del DCi, incluso a bajas temperaturas donde, supuestamente, este debería ser más estable.

A continuación, Figuras 74, 75, y 76, se presenta una comparativa de la evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla del líquido iónico DSu y las dispersiones de grafeno en este líquido iónico prótico a 25, 40 y 100ºC respectivamente. En todos los casos, la dispersión con mayor porcentaje de grafeno presenta un mayor valor de viscosidad mientras que los valores obtenidos para DSu puro y la dispersión de un 0,05% de grafeno son bastante similares.

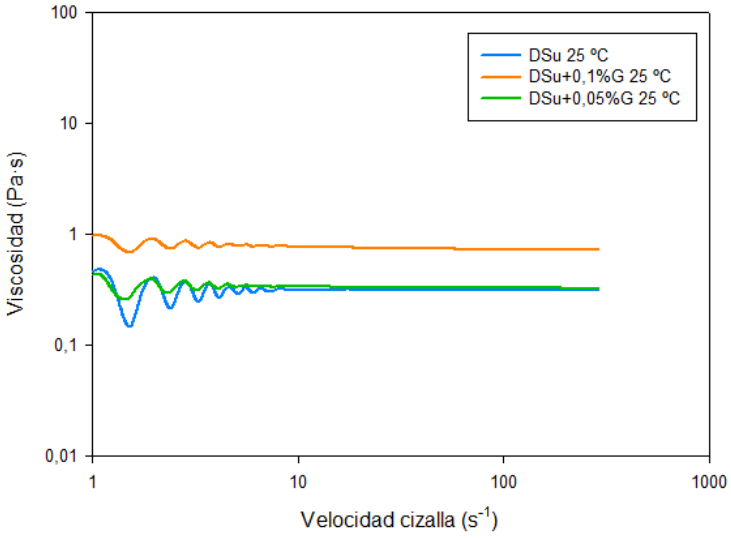


Figura 74. Comparativa de los resultados más representativos a 25ºC para DSu.

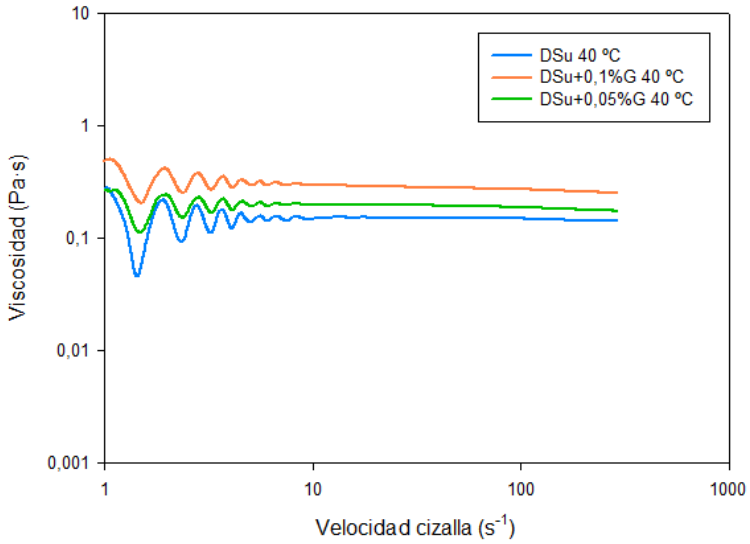


Figura 75. Comparativa de los resultados más representativos a 40ºC para DSu.

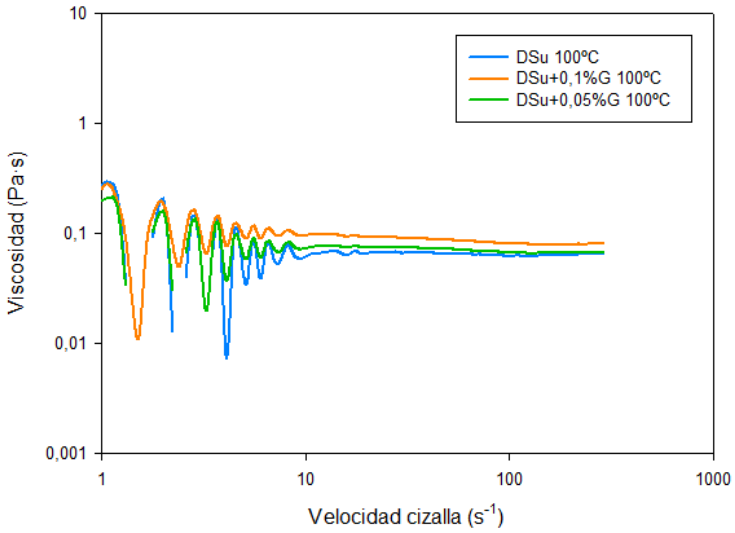


Figura 76. Comparativa de los resultados más representativos a 100ºC para DSu.

Como podemos observar en la Tabla 15, la viscosidad del DSu es mucho menor que la del DCi, hecho que también se ha visto reflejado en los resultados obtenidos para el ángulo de contacto ya que se han obtenido unos ángulos mayores a los del DSu.

Además, para todos los ensayos, se observa un comportamiento newtoniano debido a que la viscosidad permanece constante con la variación de la velocidad de cizalla y, además, se produce la disminución de la viscosidad al aumentar la temperatura. Esta disminución está relacionada con el aumento de la energía térmica y, a su vez, el aumento de la agitación de las moléculas que debilitan las interacciones entre el líquido iónico y el grafeno y aumenta la probabilidad de que las partículas superen el valor umbral de energía de activación del proceso viscoso y la materia fluya.

Esta diferencia de viscosidades se puede apreciar mejor a temperaturas bajas, disminuyendo cuando incrementamos la temperatura. Mientras que para los ensayos a temperaturas elevadas la viscosidad es muy similar.

Otro aspecto destacable es que la viscosidad de las dispersiones es mayor que la del líquido iónico puro. Esto podría deberse a que al agregar grafeno se forma una estructura mucho más ordenada y, por tanto, existe un mayor número de interacciones, entre el líquido iónico y grafeno, que debemos romper para que el material fluya.

Tabla 15. Valores de viscosidad obtenidos para DCi, DSu y sus dispersiones a 25, 40 y 100°C.

	25°C		40°C		100°C	
	Promedio	Desviación	Promedio	Desviación	Promedio	Desviación
DCi	1,926	0,079	0,728	0,019	0,092	0,015
DCi+0,05% Grafeno	2,021	0,153	1,216	0,164	0,117	0,006
DCi+0,1% Grafeno	2,917	0,816	0,919	0,096	0,125	0,007
DSu	0,285	0,012	0,125	0,019	0,033	0,005
DSu+0,05%Grafeno	0,315	0,029	0,149	0,018	0,034	0,003
DSu+0,1% Grafeno	0,692	0,024	0,206	0,016	0,036	0,007

4.6. Espectroscopía Raman

La técnica de espectroscopía Raman es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización de grafeno, ya que mediante el análisis de las bandas que aparecen en el espectro se permite conocer la calidad y cantidad de las capas que se pueden aglomerar de grafeno. Como se puede ver en la Figura 77, las bandas que se identifican en el espectro Raman de grafeno son G, D y 2D. La intensidad de la banda G aumenta con el número de capas de grafeno solapadas. La banda D se activa por la presencia de defectos, por lo que está ausente en muestras totalmente cristalinas. Por otro lado, la banda 2D siempre aparece siendo, para muestras de una sola capa de grafeno, simétrica y ajustable a un solo pico Lorentziano [132].

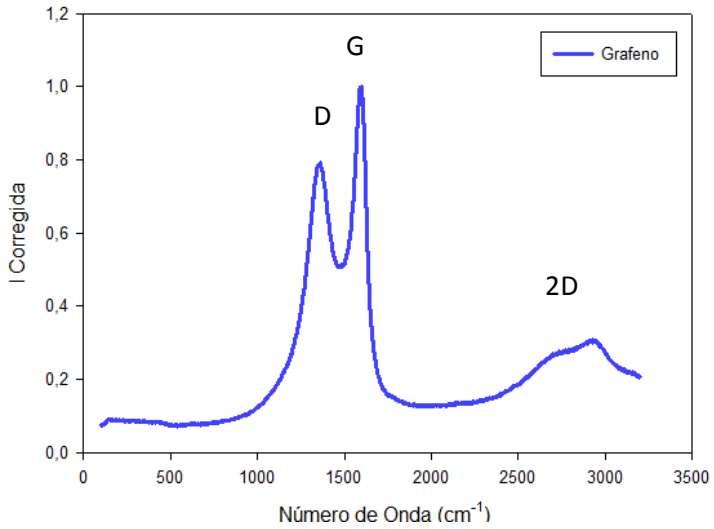


Figura 77. Espectro Raman de grafeno.

A continuación, se comparan los espectros Raman del líquido iónico puro y de las partículas obtenidas de las dispersiones con una concentración del 0,1%G y 0,05% en DCi (Figura 78). Dichas partículas se han obtenido, según el Apartado 3.3.3. Obtención de las partículas para TEM y Raman, eliminado el exceso de LI mediante lavados con agua y, finalmente, se procede a su secado.

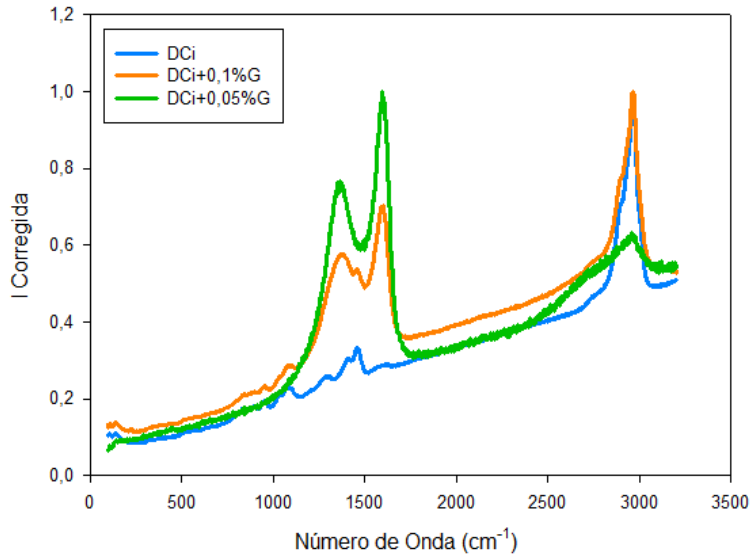


Figura 78. Espectro Raman de DCi, DCi+0,1%G y DCi+0,05%G.

En los espectros superpuestos de la Figura 78 se identifican las bandas características G y D del grafeno en las partículas de la dispersión en el líquido iónico. Sin embargo, la banda 2D aparece solapada por una banda característica del líquido iónico.

En la Tabla 16 se muestran los números de onda para los que aparecen dichas bandas características. Las bandas G y D para ambas dispersiones tienen unos valores muy similares.

Tabla 16.Valores de las bandas características del espectro Raman de DCi+0,1%G y DCi+0,05%G.

	Número de Onda (cm^{-1})			Relación de Intensidades	
Material	Banda D	Banda G	Banda 2D	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
DCI+0,1%G	1370,49	1595,23	-	0,82	-
DCi+0,05%G	1368,77	1598,04	-	0,768	-

La relación entre las intensidades de las bandas D y G es superior para la dispersión con un contenido más elevado de grafeno, lo que demuestra para la dispersión de DCi+0.1%G existe un número mayor de defectos.

También se ha realizado los espectros Raman de las partículas obtenidas de las dispersiones con líquido iónico DSu y grafeno al 0,1% y 0,05% (Figura 79). Si los comparamos con los del espectro Raman obtenido para el líquido iónico puro se pueden distinguir claramente las bandas D y G,

mientras que la banda 2D se encuentra solapada por una banda característica del líquido iónico al igual que sucedía para el DCi.

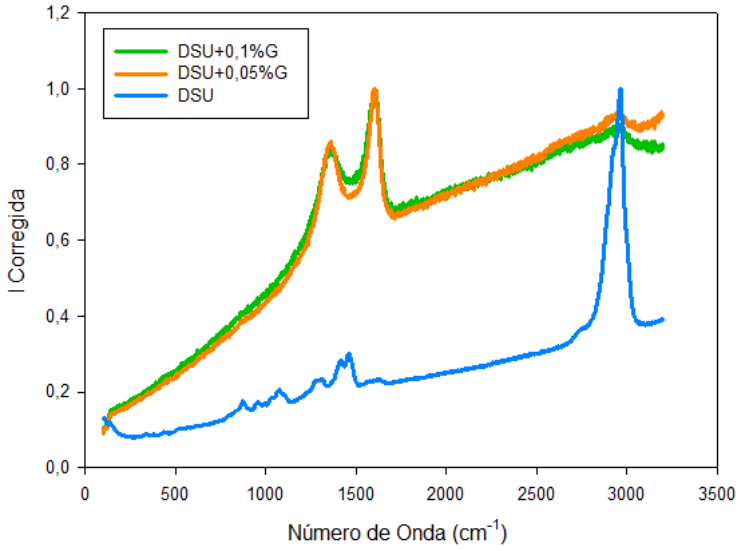


Figura 79. Espectro Raman de DSu, *DSu+0,1%G y DSu+0,05%G.*

Como aparece en la Tabla, las bandas G y D son prácticamente coincidentes para ambas dispersiones y la relación de intensidades de estas bandas es ligeramente superior para la dispersión de DSu+0,1%G.

Tabla 17. Valores de las bandas características del espectro Raman de DSu+0,1%G y DSu+0,05%G.

	Número de Onda (cm^{-1})			Relación de Intensidades	
Material	Banda D	Banda G	Banda 2D	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
DSu+0,1%G	1352,06	1602,77	-	0,86	-
DSu+0,05%G	1359,77	1601,27	-	0,84	-

4.7. Microscopía TEM

Se han obtenido micrografías TEM con el objetivo de estudiar y comparar la morfología de las partículas de grafeno en las dispersiones de ambos líquidos iónicos. Para ello, se han observado muestras de las dispersiones de grafeno y de grafeno puro. En la Figura 80, se muestran las micrografías TEM para dos zonas distintas del grafeno sin modificar. En la primera micrografía A) se puede observar una única capa de grafeno y en la micrografía B) se aprecian unos pequeños pliegues en la lámina. Cabe destacar que no aparecen aglomerados de capas de grafeno.

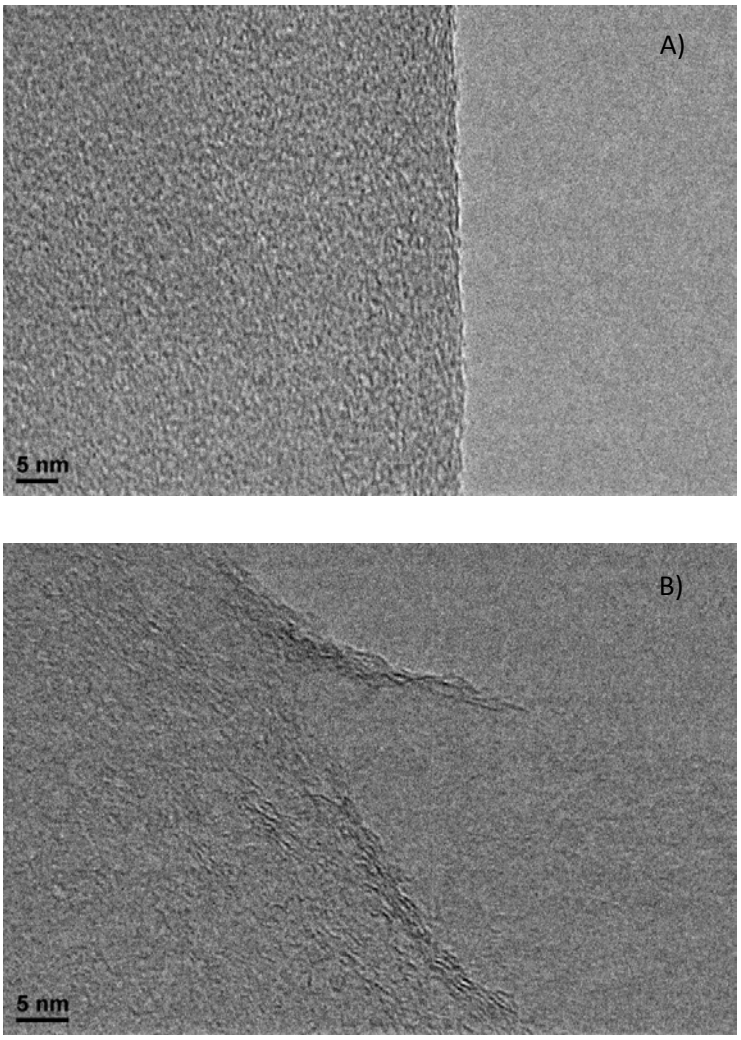


Figura 80. Micrografías TEM de grafeno: A) Zona 1; B) Zona 2.

4.7.1. Micrografías TEM de las dispersiones de grafeno en líquido iónico DCi

Se han observado las partículas de ambas dispersiones, DCi+0,1%G y DCi+0,05%G, mediante microscopía TEM, con el fin de estudiar la interacción de líquido iónico con el grafeno.

En la Figura 81 se muestra la micrografía TEM de las partículas de grafeno modificado por el líquido iónico DCi tras haber sido eliminado el exceso de éste de la dispersión DCi+0,1%G. En la imagen es posible identificar una o dos capas de grafeno separadas y una morfología similar a la mostrada por el grafeno puro (Figura 80).

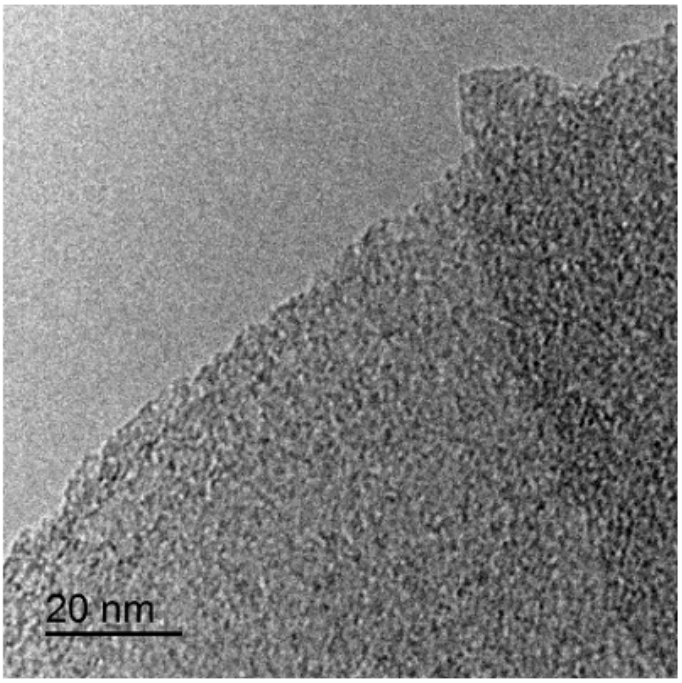


Figura 81. Micrografía TEM de las partículas de DCi+0,1%G.

En el caso de la Figura 82, tomada a menos aumentos que la figura anterior, se observan varias láminas de grafeno superpuestas. Se identifican unas zonas con defectos, con forma circular, debidas quizás a restos de líquido iónico.

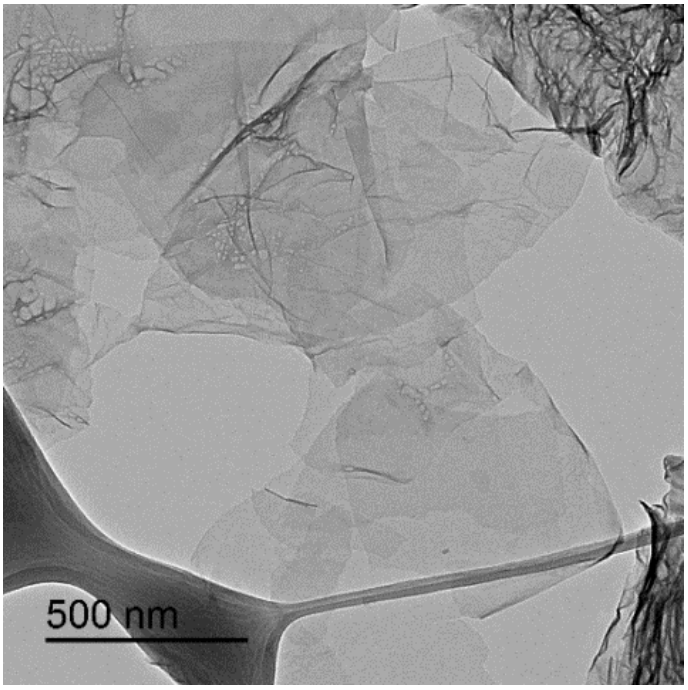


Figura 82. Micrografía TEM de las partículas de DCi+0,1%G.

En el caso de la dispersión de DCi+0,05%G, se han obtenido distintas micrografías TEM como se pueden ver en las Figuras 83 y 84. En estas se aprecian un mayor número de aglomerados y pliegues, en comparación a los resultados obtenidos para las partículas de la dispersión DCi+0,1%G. En este caso, no se aprecian los defectos que aparecían en la Figura 82.

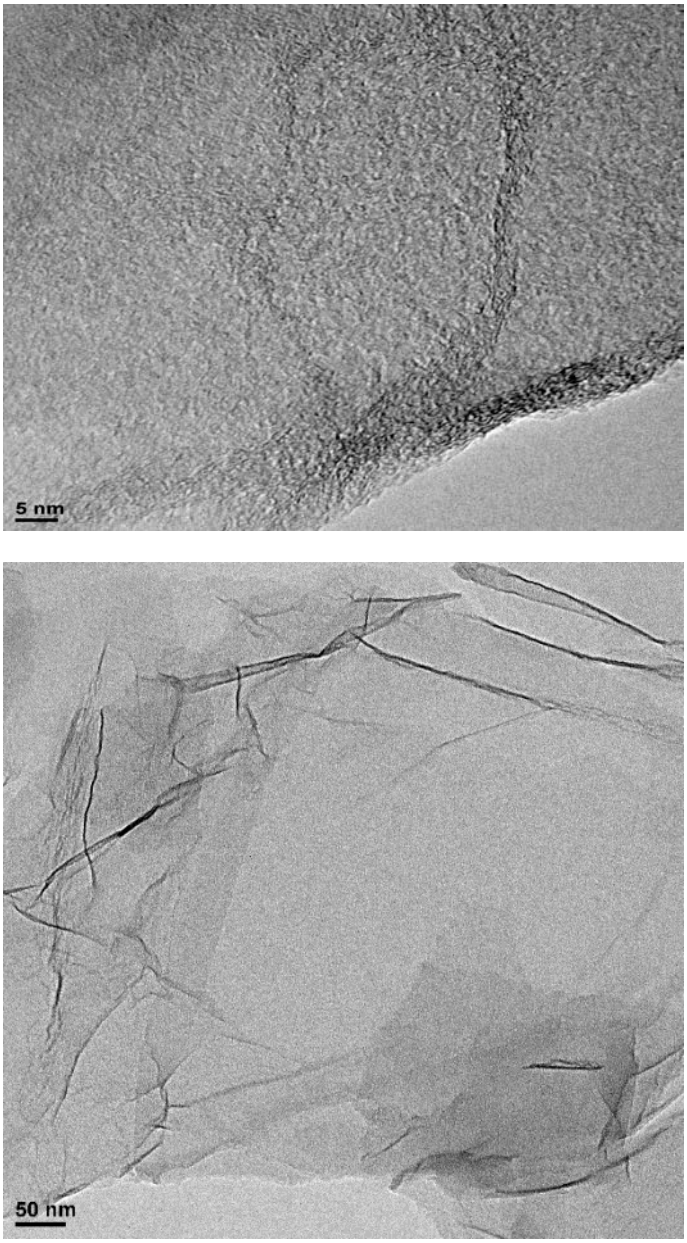


Figura 83. Micrografías TEM de las partículas de DCi+0,05%G.

4.7.2. Micrografías TEM de las dispersiones de grafeno en líquido iónico DSu

Al igual que para el DCi, se han observado las partículas de ambas dispersiones, DSu+0,1%G y DSu+0,05%G, mediante microscopía TEM, con el fin de estudiar la interacción de líquido iónico con el grafeno.

En el caso de las partículas de la dispersión de DSu con un 0,1% de grafeno se observan capas de grafeno aglomeradas (Figura 84). Al igual que en el caso las partículas grafeno de la dispersión con un 0,05% de DCi, se observan varias láminas plegadas (Figura 85).

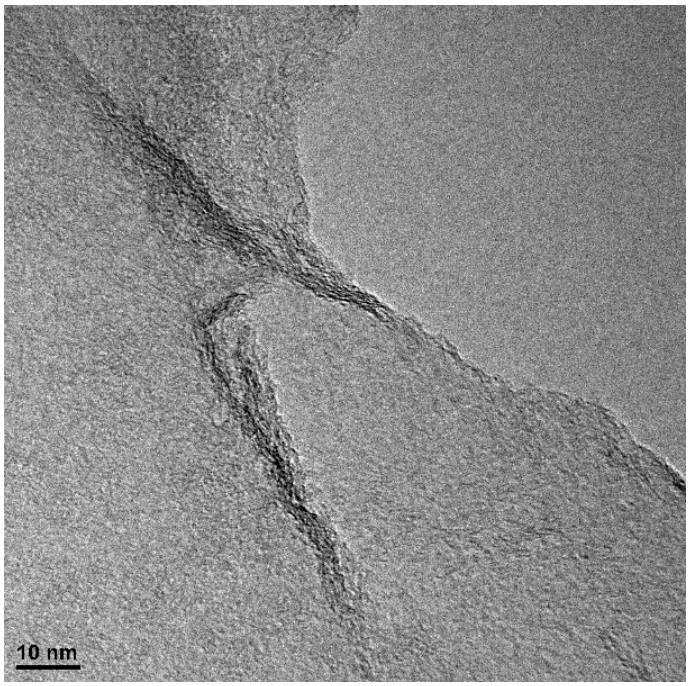


Figura 84. Micrografías TEM de las partículas de DSu+0,1%G a 10nm.

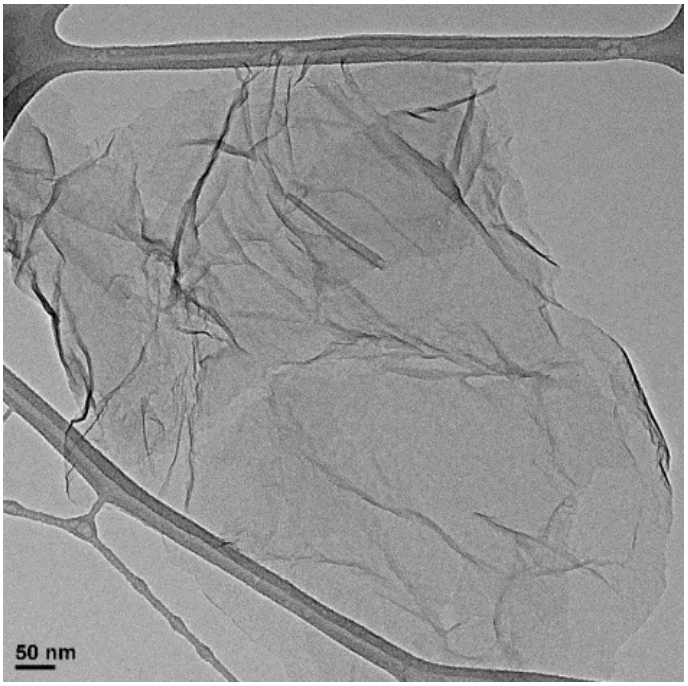


Figura 85. Micrografías TEM de las partículas de DSu+0,1%G a 50nm.

Las figuras 86 y 87 muestran las micrografías TEM de las partículas de grafeno obtenidas de la dispersión de 0,05% de grafeno en DSu. En este caso se pueden observar las distintas capas de grafeno, así como la presencia de defectos, quizá debido a restos procedentes del líquido iónico.

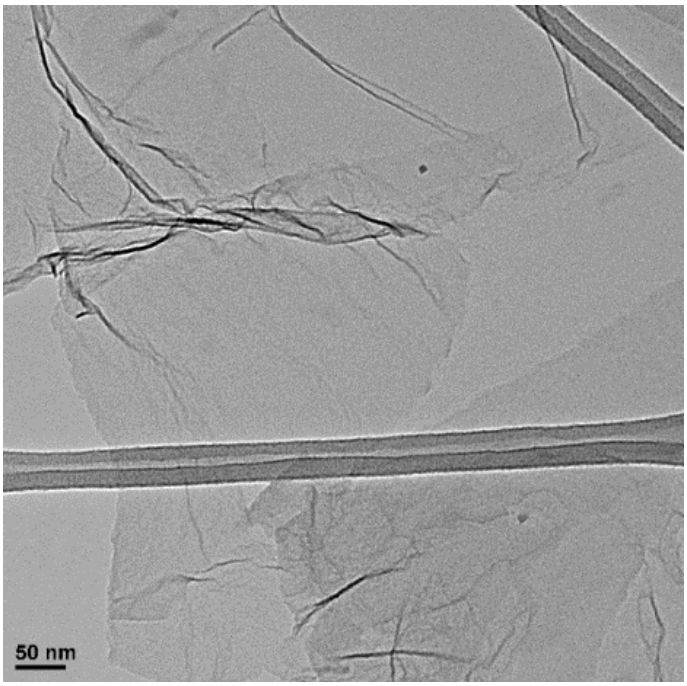


Figura 86. Micrografías TEM de las partículas de DSu+0,05%G.

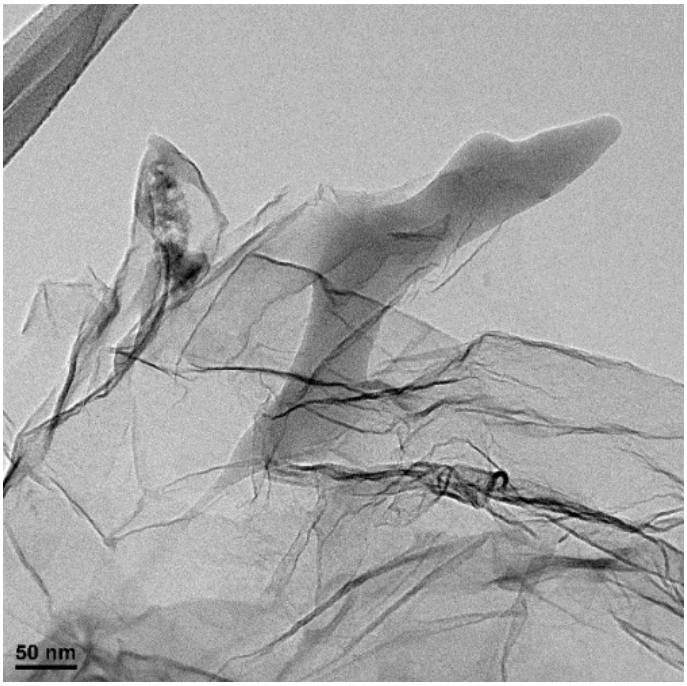


Figura 87. Micrografías TEM de las partículas de DSu+0,05%G.

5. Conclusiones

- Los ángulos de contacto obtenidos para las dispersiones de grafeno en el líquido iónico DCi son superiores a los obtenidos para el líquido iónico DSu.

- Para el caso de la dispersión de grafeno en DCi, una mayor cantidad de grafeno en el líquido iónico incrementa la pérdida de peso desde el inicio del calentamiento. Para las dispersiones de grafeno en DSu y DCi, cuando existe un mayor porcentaje de grafeno se han obtenido valores de Td que se alejan de los del líquido iónico puro.

- En relación al DCi y sus dispersiones, se produce un incremento de la temperatura de transición vítrea cuando el contenido de grafeno es mayor en la dispersión. Por el contrario, este comportamiento no se produce para el caso del DSu ya que para una menor cantidad de grafeno se ha obtenido una Tg mayor.

- Los espectros infrarrojos obtenidos para las dispersiones de grafeno en DCi y DSu apenas se diferencian de los de los líquidos iónicos puros. Además, los espectros infrarrojos para DCi y DSu son muy similares ya que presentan el mismo catión.

- Se ha visto cómo se produce la disminución de la viscosidad al aumentar la temperatura. También se ha observado que la viscosidad de las dispersiones es superior a la del líquido iónico puro por la posible existencia de una estructura mucho más ordena después de la adición de grafeno, y, por tanto, existe un mayor número de interacciones.

- Los valores de viscosidad obtenidos para DSu y las dispersiones de grafeno en DSu son mucho menores que los del DCi.

- Se ha caracterizado el grafeno presente en las dispersiones de DSu y DCi mediante espectroscopía Raman, determinándose que cuanto mayor es la concentración de grafeno en la dispersión, mayor es la relación de intensidades I_D/I_G y por tanto se produce un incremento el porcentaje de defectos.

- La caracterización de las partículas de grafeno, procedentes de las correspondientes dispersiones mediante microscopía electrónica de transmisión, indica que al estar en contacto con líquido iónico las nanopartículas varían su morfología, presentando una mayor cantidad de pliegues, aglomerados y defectos.

6. Posibles líneas futuras de investigación

- Estudiar el comportamiento tribológico de las dispersiones estudiadas.

- Emplear las dispersiones para realizar capas finas en base agua para reducir la cantidad de lubricante necesaria.

- Usar diferentes nanofases o variación de la concentración de grafeno.

7. Referencias

[1] Castillo Borja F., "*Líquidos Iónicos: Métodos de Síntesis y Aplicaciones".* Instituto Tecnológico de Aguascalientes, México, 2015.

[2] Han D., Row K.R., "*Recent Applications of Ionic Liquids in Separation Technology Molecules"*, volumen 15, No. 4, 2010, p. 2405-2426.

[3] Galiński M., Lewandowski A., Stępniak I., "*Ionic liquids as electrolytes"*. Electrochimica Acta 2006, *51*, 5567-5580.

[4] https://www.educacion.gob.es/teseo/imprimirFicheroTesis.do?idFichero=24175 (agosto de 2017)

[5] Smith E. F., Villar J., Briggs D., Licence P., "*Ionic Liquids in Vacuo; Solution-Phase XRay Photoelectron Spectroscopy*", Chemical Communications, 2005, 5633-5635.

[6] Hagiwara R., Ito Y., "*Room Temperature Ionic Liquids of Alkylimidazolium Cations and Fluoroanions*", Journal of Fluorine Chemistry, 105, 2000, 221-227.

[7] Olivier H., "*Recent Developments in the Use of Non-Aqueous Ionic Liquids for TwoPhase Catalysis*", Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 146, 1999, 285-289.

[8] Torimoto T., Tsuda, T., Okazaki, K., Kuwabata S., "*New frontiers in materials science opened by ionic liquids"*. Advanced Materials 2010, *22*, 1196-1221.

[9] Wilkes J. S., Zaworotko M. J., "*Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids*. *Journal of the Chemical Society",* Chemical Communications 1992, 965-967.

[10] Cooper E. I., O'Sullivan E. J. M. In *PV92-16*, "8th International Symposium on Molten Salts", 1992; R. J. Gale, G. B., H. Kojima, Ed. 1992.

[11] Patel D. D., Lee J. M., "*Applications of ionic liquids".* The Chemical Record 2012, *12*, 329-355.

[12] Deetlefs M., Fanselow M., Seddon K. R., "*Ionic liquids: the view from Mount Improbable*". RSC Advances 2016, 6, 4280-4288.

[13] Park J., Jung Y., Kusumah P., Lee J., Kwon K., Lee C. K., "*Application of Ionic Liquids in Hydrometallurgy*", 2014.

[14] Freemantle M., *"An Introduction to Ionic Liquids".* The Royal Society of Chemistry, 2010.

[15] Verdía Barbará P., *"Diseño y síntesis de Líquidos Iónicos para aplicaciones específicas". Universidad de Vigo, 2012.*

[16] Reyes Aguilar Y., "*Líquidos iónicos, características, propiedades, usos y perspectivas"*. Instituto Politécnico Nacional, 2013.

[17] Earle M. J., Seddon K. R., "*Ionic Liquids. Green Solvents for the Future*", Pure and Applied Chemistry, 72, 2000, 1391-1398.

[18] Aparicio S., Atilhan M., Karadas F., "*Thermophysical Properties of Pure Ionic Liquids: Review of Present Situation*".Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49, 9580.

[19] Baker S.N., Baker G.A., Kane M.A., Bright F.V., "*The cybotactic region surrounding fluorescent probes dissolved in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: effects of temperature and added carbon dioxide*". J. Phys. Chem. B, 2001, 105, 9663.

[20] Harris S.N., Woolf L.A., Kanakubo M., "*Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate***".** J. Chem. Eng. Data, 2005, 50, 1777.

[21] Seddon K.R., Stark A., Torres M.J., "*Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids".*Pure Appl. Chem., 2000, 72, 2275.

[22] Widegren J.A., Laesecke A., Magee J.W., "*The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room-temperature ionic liquids*". Chem. Commun., 2005, 1610.

[23] Vila J., Gines P., Pico J. M., Franjo C., Jimenez E., Varela L. M., Cabeza O., "*Temperature Dependence of the Electrical Conductivity in EMIM-Based Ionic Liquids - Evidence of Vogel-Tamman-Fulcher Behavior*", Fluid Phase Equilibria, 242, 2006, 141-146.

[24] Jiménez Ballesta A. E. "*Fluidos Iónicos en Lubricación de Contactos Aluminio-Acero. Interacciones Superficiales y Triboquímicas*". Universidad Politécnica de Cartagena, 2007.

[25] Aparicio S., Atilhan M., Karadas F., "*Thermophysical properties of pure ionic liquids: review of present situation*". Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 9580.

[26] Zhao H., *"Review: Current Studies on Some Physical Properties of Ionic Liquids".* Physics and Chemistry of Liquids, 2003, 41(6), 545.

[27] Castner E. W. Jr., Margulis C. J., Maroncelli M., Wishart J. F., "*Ionic liquids: structure and photochemical reactions".* Annu. Rev. Phys. Chem., 2011, 62, 85

[28] Ngo H. L., LeCompte K., Hargens L., McEwen A. B., "*Thermal Properties of Imidazolium Ionic Liquids*", Thermochimica Acta, 357-358, 2000, 97-102.

[29] Stegemann H., Rhode A., Reiche A., Schnittke A., Füllbier H., "*Room temperature molten polyiodides*". Electrochim. Acta, 1992, 37, 379.

[30] Domanska U., Marciniak A., "*Solubility of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate in Hydrocarbons*". Journal of Chemical and Engineering Data, 48, 2003, 451-456.

[31] Greaves T. L., Drummond C. J., "*Protic Ionic Liquids: Properties and Applications*". *Chem. Rev.*, 2008, *108*, 206.

[32] Anouti M., Caillon-Caravanier M., Dridi Y., Galian H., Lemordant D., "*Synthesis and characterization of new pyrrolidinium based protic ionic liquids. Good and superionic liquids". J. Phys. Chem. B,* 2008, *112,* 13335.

[33] Zhao H., *"Innovative Applications of Ionic Liquids As "Green" Engineering Liquids*", Chemical Engineering Communications, 193, 2006, 1660-1677.

[34] *"Los líquidos iónicos en la Industria Química (I): Propiedades y aplicaciones.* https://www.researchgate.net/publication/230580428_Los_liquidos_ionicos_en_la_Industria_Quimica_I_Propiedades_y_aplicaciones (agosto de 2017)

[35] Bridges N. J., Visser A. E., Fox E. B., "*Potential of Nanoparticle-Enhanced Ionic Liquids (NEILs) as Advanced Heat-Transfer Fluids*". Energy Fuels, 2011, 25(10), 4862.

[36] Reddy R. G., Zhang Z. J., Arenas M. F., Blake D. M., "*Thermal Stability and Corrosivity Evaluations of Ionic Liquids as Thermal Energy Storage Media*", High Temperature Materials and Processes, 22, 2003, 87-94.

[37] Holbrey J. D., Seddon K. R., "*Ionic Liquids*", Clean Products and Processes, 1, 1999, 223-236.

[38] Gorlov M., Kloo L., "*Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells*". Dalton Trans., 2008, 2655-2666.

[39] Yu P., Lin Y. Q., Xiang L., Su L., Zhang J., Mao L. Q., "*Molecular Films of WaterMiscible Ionic Liquids Formed on Glassy Carbon Electrodes: Characterization and Electrochemical Applications*", Langmuir, 21, 2005, 9000-9006.

[40] Lu W., Fadeev A. G., Qi B. H., Smela E., Mattes B. R., Ding J., Spinks G. M., Mazurkiewicz J., Zhou D. Z., Wallace G. G., MacFarlane D. R., Forsyth S. A., Forsyth M., "Use of Ionic Liquids for Pi-Conjugated Polymer Electrochemical Devices", Science, 297, 2002, 983-987.

[41] Holbrey J. D., Seddon K. R., "*The Phase Behaviour of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborates; Ionic Liquids and Ionic Liquid Crystals*", Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, 1999, 2133-2139.

[42] Gordon C. M., Holbrey J. D., Kennedy A. R., Seddon K. R., "*Ionic Liquid Crystals: Hexafluorophosphate Salts*", Journal of Materials Chemistry, 8, 1998, 2627-2636.

[43] Pereiro A. B., Araujo J. M. M., Esperanca J. M. S. S., Marrucho I. M., Rebelo L. P. N., "*Ionic liquids in separations of azeotropic systems".* Journal of Chemical Thermodynamics, 2012, 46, 2.

[44] Plechkova, N. V., Seddon K. R., "*Applications of ionic liquids in the chemical industry*", 2007.

[45] Welton T., Wasserscheid P., "*Ionic Liquids in Synthesis"*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003, Volume 1, pp. 37-41

[46] Husson-Borg P., Majer V., Costa Gomes M. F., "*Solubilities of Oxygen and Carbon Dioxide in Butyl Methyl Imidazolium Tetrafluoroborate as a Function of Temperature and at Pressures Close to Atmospheric Pressure*". J. Chem. Eng. Data, 2003, 48, 480.

[47] Baker S. N., Brauns E. B., McCleskey T. M., Burrell A. K., Baker G. A., "*Fluorescence Quenching Immunoassay Performed in an Ionic Liquid*", Chemical Communications, 2006, 2851-2853.

[48] Jones C. B., Haiges R., Schroer T., Christe K. O., "*Oxygen-Balanced Energetic Ionic Liquid*", Angewandte Chemie-International Edition, 45, 2006, 4981-4984.

[49] Deetlefs M., Seddon K. R., Shara M., "*Neoteric Optical Media for Refractive Index Determination of Gems and Minerals*", New Journal of Chemistry, 30, 2006, 317-326.

[50] Predel T., Pohrer B., Schluecker E., "*Ionic liquids as alternative lubricants for special applications*". Chemical Engineering and Technology, 2010, 33, 132.

[51] Jastorff B., Molter K., Behrend P., Bottin-Weber U., Filser J., Heimers A., Ondruschka B., Ranke J., Schaefer M., Schroder H., Stark A., Stepnowski P., Stock F., Stormann R., Stolte S., Welz-Biermann U., Ziegert S., Thoming J., "*Progress in Evaluation ofRisk Potential of Ionic Liquids-Basis for an Eco-Design of Sustainable Products*", Green Chemistry, 7, 2005, 362-372.

[52] Scammells P. J., Scott J. L., Singer R. D., "*Ionic Liquids: The Neglected Issues*", Australian Journal of Chemistry, 58, 2005, 155-169.

[53] Earle M. J., Esperanca J. M. S. S., Gilea M. A., Lopes J. N. C., Rebelo L. P. N., Magee J. W., Seddon K. R., Widegren J. A., "*The Distillation and Volatility of Ionic Liquids*",Nature, 439, 2006, 831-834.

[54] Anastas P. T., Warner J.C. "*Green Chemistry: Theory and Practice*". Oxford University Press. New York, 1998.

[55] Cabildo Miranda M. P., Cornago Ramírez P., Escolátsico León C., Esteban Santos S., Farrán Morales A., Pérez Torralba M., Sanz del Castillo D., "Procesos orgánicos de bajo impacto ambiental". Química verde, 2006.

[56] K. M. Docherty, C. F. Jr. Kulpa, Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids, Green Chem. 7 (2005) 185-189.

[57] N. Gathergood, M. T. Garcia, P. J. Scammells, Biodegradable ionic liquids. Part I. Concept, preliminary targets and evaluation, Green Chem. 6 (2004) 166-175.

[58] M. T. Garcia, N. Gathergood, P. J. Scammells, Biodegradable ionic liquids. Part II. Effect of the anion and toxicity, Green Chem. 7 (2005) 9-14.

[59] N. Gathergood, P. J. Scammells, M. T. Garcia, Biodegradable ionic liquids. Part III. The first readily biodegradable ionic liquids, Green Chem. 8 (2006) 156-160.

[60] S. T. Handy, M. Okello, G. Dickenson, Solvents from bio-renewable sources: Ionic liquids based on fructose, Org. Lett. 5 (2003) 2513-2515.

[61] Adler, J., Pine, P., "*Visualization techniques for modelling carbon allotropes"*. Computer Physics Communications, 2009, 180 (4): p. 580-582.

[62] García Pellicer A. J., "*Comportamiento mecánico y caracterización de resinas autopolimerizables aditivas con nanofibras de grafeno para el refuerzo implantoprotético de prótesis híbridas*", Universidad Católica de Murcia, 2016.

[63] Iijima S., "*Helical microtubules of graphitic carbon*". Nature, 1991, 354: 56-58.

[64] Iijima S., Ichihashi T., "*Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*". Nature. 1993, 363: 603-605.

[65] Geim, A. K.; Novoselov, K. S., "*The rise of grapheme*". Nature Materials, 2007, 6 (3): p. 183-191.

[66] Horing N. J. M., "*Aspects of the theory of grapheme".* Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2010, 368 (1932): p. 5525-5556.

[67] Novoselov K. S., Geim, A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., "*Electric field in atomically thin carbon films*". Science, 2004, 306 (5696): p. 666-669.

[68] Lee C., Wei X., Kysar J. W., Hone J., "*Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer grapheme"*. Science, 2008, 321 (5887): p. 385-388.

[69] Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim, A. K., "*The electronic properties of grapheme*". Reviews of Modern Physics, 2009, 81 (1): p. 109-162.

[70] Hamwi A., Mouras S., Djurado D., Cousseins J. C., "*New synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides"*. Journal of Fluorine Chemistry, 1987, 35 (1): p. 151.

[71] http://goldbook.iupac.org/G02683.html (agosto de 2017)

[72] Kungliga Vetenskapsakademien – Hem. http://www.kva.se/en/ (agosto de 2017)

[73] http://graphene-flagship.eu/ (agosto de 2017)

[74] Imágenes obtenidas de:
www.neoteo.com http://flagellum.wordpress.com/2011/06/13/circuitos-integrados-con-grafeno (agosto de 2017)

[75] Guinaldo Fernández E., "*Procesos de fabricación de nanocomposites poliméricos con fines estructurales*". Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2011. Disponible en: http://es.slideshare.net/jendark/procesos-de-fabricacin-denanocomposites-polimricos-con-fines-estructurales (acceso en agosto de 2017)

[76] Oshima C., Itoh A., Rokuta E., Tanaka T., "*Hetero-epitaxial-double-atomic-layer system of monolayer graphene/monolayer h-BN on Ni(111)".* Solid State Communications, 2000, 116: pp37.

[77] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Yiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., "*Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*". Science, 2004, 306: pp666.

[78] http://www.nanomadrid.es/wp-content/uploads/2014/10/Trabajo-del-Grafeno.pdf (agosto de 2017)

[79] Solís Fernández P., "*Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno*". Universidad de Oviedo, 2011.

[80] Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitskii A., Lomeda J.R., Dimiev A., Price B.K., "*Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons"*. Nature, 2009, 458: 872-876.

[81] Gómez-Navarro C., Weitz R.T., Bittner A.M., Scolari M., Mews A., Burghard M., Kern K., "*Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets*". Nano Lett. 2007, 7 (11): 3499-3503.

[82] Botas Velasco C., "*Síntesis y caracterización de materiales grafénicos*", Universidad de Oviedo, 2013.

[83] Leconte N., Moser J., Ordejón P., Tao H., Lherbier, A. l., Bachtold, A., Alsina, F., Sotomayor Torres C. M., Charlier J.C., Roche S., "*Damaging graphene with ozone treatment: a chemically tunable metal-insulator transition*". ACS Nano, 2010, 4, 4033-4038.

[84] Lerf, A., He, H., Forster, M., Klinowski, "*Structure of Graphite Oxide Revisited*". J. J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 4477-4482.

[85] Paredes, J. I., Martínez-Alonso, A., Tascón, "*Atomic force microscopy investigation of the surface modification of highly oriented pyrolytic graphite by oxygen plasma*". J. M. D. J. Mater. Chem., 2000, 10, 1585-1591.

[86] Camara N, Rius G, Huntzinger JR, Tiberj A, Mestres N, Godignon P, "*Selective epitaxial growth of graphene on SiC"*. Appl Phys Lett. 2008, 93(12): 1-3.

[87] De Heer WA, Berger C, Wu XS, First PN, Conrad EH, Li XB, "*Epitaxial grapheme"*. Solid State Commun. 2007, 143(1-2): 92-100.

[88] Xu, S. C., Irle, S., Musaev, D. G., Lin M. C., "*Quantum Chemical Study of the Dissociative Adsorption of OH and H_2O on Pristine and Defective Graphite (0001) Surfaces: Reaction Mechanisms and Kinetics*". J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 1355-1365.

[89] Lahaye, J.; Ehrburger, P., "*Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity, Kluwer Academic Publishers"*, Dordrecht, 1991.

[90] Gómez-Navarro, C., Meyer, J. C.; Sundaram, R. S., Chuvilin, A., Kurasch, S., Burghard, M., Kern, K., Kaiser, U, "*Atomic structure of reduced graphene oxide*" Nano Lett. 2010, 10, 1144-1148.

[91] Reina A., Jia X.; Ho J., Nezich D., Son H., Bulovic V., Dresselhaus M. S., Jing K., "*Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition*". Nano Letters, 2009, 9 (1): p. 30-35.

[92] http://graphenano.com/que-es-el-grafeno/ (agosto de 2017)

[93] http://www.tecnologiaeinnovacion.defensa.gob.es/Lists/Publicaciones/Attachments/182/monografia_sopt_12.pdf (agosto de 2017)

[94] Rodríguez González C., "*Obtención de hojas de óxido de grafeno para el desarrollo de nanocompositos poliméricos"*, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2012 (http://eprints.uanl.mx/3192/1/1080224380.pdf)

[95] Dong L. X. y Chen Q., "*Properties, synthesis, and characterization of grapheme"*. Signal, Image and Video Processing, 2010, 4 (1): p. 45-51.

[96] Peigney A., Laurent C., Flahaut E., Bacsa R. R., Rousset A., "*Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes"*. Carbon, 2001, 39 (4): p. 507-514.

[97] Balandin A. A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau, C. N., "*Superior thermal conductivity of single-layer grapheme"*. Nano Letters, 2008, 8 (3): p. 902-907.

[98] Geim A. K., "*Graphene: Status and prospects"*. Science, 2009, 324 (5934): p. 1530-1534.

[99] Pereira V. M., Castro Neto A. H., Peres, N. M. R., "*Tight-binding approach to uniaxial strain in grapheme"*. Physical Review B, 2009, 80 (4): p. 045401.

[100] Ovid'ko I. A., "*Metal-graphene nanocomposites with enhanced mechanical properties: A review"*. Reviews on Advanced Materials Science, 2014, 38 (2): p. 190-200.

[101] Bae S., Kim H., Lee, Y., Xu X., Park J. S., Zheng Y., Balakrishnan, J., Lei T., Ri Kim H., Song Y. I., Kim Y. J., Kim K. S., Özyilmaz B., Ahn J. H., Hong B. H., Iijima, S., "*Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes"*. Nature nanotechnology, 2010, 5 (8): p. 574-578.

[102] Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker S. I., Seal, S., "*Graphene based materials: Past, present and future"*. Progress in Materials Science, 2011, 56 (8): p. 1178-1271.

[103] Zhu S. E., Yuan S., Janssen, G. C. A. M., "*Optical transmittance of multilayer grapheme"*. EPL, 2014, 108 (1).

[104] Savage, N., "*Materials science: Super carbon"*. Nature, 2012, 483 (7389 SUPPL.): p. S30-S31.

[105] Lin Y. M., Jenkins K. A., Valdes-Garcia A., Small J. P., Farmer D. B., Avouris P, "*Operation of Graphene Transistors at Gigahertz Frequencies*", IBM T.J. Watson Research Center, 2008.

[106] Sordan R., Traversi F., Russo V., "*Cargèse Graphene Pirjo Pasanen*", Nokia Research Center, Helsinki, 2010.

[107] Fellet M., "*High-performance graphene transistors made using sticky tape*". (http://arstechnica.com/science/2012/07/high-performance-graphene-transistorsmade-using-sticky-tape/)

[108] Hun J. M., Cho B. J., "*Physical-gap-channel graphene field effect transistor with high on/off current ratio for digital logic applications".* Appl. Phys. Lett., 2012.

[109] http://news.rpi.edu/update.do?artcenterkey=3071 (agosto de 2017)

[110] http://news.stanford.edu/news/2012/june/ultrafast-edison-battery-062612.html (agosto de 2017)

[111] Bonaccorso F., Sun Z., Hasan T., Ferrari A. C., "Graphene Photonics and Optoelectronics", Department of Engineering, University of Cambridge, 2010.

[112] Pang S., Hernandez Y., Feng X., Müllen K., "*Graphene as Transparent Electrode Material for Organic Electronics*". Advance materials, 2011.

[113] Saldivar Larré C. J., "*El Grafeno: Propiedades y Aplicaciones"*. Facultad de Ciencias y Tecnologías, Universidad Católica Nuestra Señora de Asunción, 2012.

[114] http://koppensgroup.icfo.es/research/graphene-plasmonics.html (agosto de 2017)

[115] Vivekchand S. R. C., Rout C. S., Subrahmanyam K. S., Govindaraj A., Rao C. N. R., "*Graphene-based electrochemical supercapacitors*", CSIR-Centre of Excellence in chemistry and DST Unit on Nanoscience, Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, 2008, 120 (1), 9-13.

[116] http://web.mit.edu/newsoffice/2012/graphene-water-desalination-0702.html (agosto de 2017)

[117] http://www.graphene-info.com/graphene-used-make-efficient-molecular-gasmembranes (agosto de 2017)

[118] Lavin-Lopez M. P., Valverde J. L., Cuevas M. C., Garrido A., Sanchez-Silva L., Martinez P., Romero-Izquierdo A., "*Synthesis and characterization of graphene: Influence of synthesis variables"*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16 (7): p. 2962-2970.

[119] Katsnelson M. I., "*Graphene: carbon in two dimensions"*. Materials Today, 2007, 10 (1-2): p. 20-27.

[120] Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J. W., Potts J. R., Ruoff R. S., "*Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications".* Advanced Materials, 2010, 22 (35): p. 3906-3924.

[121] Geim A. K., Dubonos S. V., Lok J. G. S., Grigorieva I. V., Maan J. C., Theil Hansen L., Lindelof P. E., "*Ballistic hall micromagnetometry*". Applied Physics Letters, 1997, 71 (16): p. 2379-2381.

[122] Nair R. R., Wu H. A., Jayaram P. N., Grigorieva I. V., Geim A. K., "*Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes"*. Science, 2012, 335 (6067): p. 442-444.

[123] Boukhvalov D. W., Katsnelson M. I., "*Chemical functionalization of grapheme"*. Journal of Physics Condensed Matter, 2009, 21 (34).

[124] Palomo Aparicio J. L., "*Estudio reológico de dispersiones de nanotubos de carbono en Tosilato de 1-etil-3-metilimidazolio"*. Universidad Politécnica de Cartagena, 2015.

[125] https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/20299/1/tema1_Flujo%20interno.pdf (agosto de 2017)

[126] García J. C., "*Tema 2. Fluidos Viscosos"*. Universidad de Alicante. Dpto. de Ingeniería Química, 2008. (http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3623/1/tema2RUA.pdf)

[127] Barnes H.A., Hutton J.F., Walters K., "*An Introduction to Rheology*". Rheology Series Vol. 3, Elsevier, 1998.

[128] Moreno R., "*Reología de Suspensiones Cerámicas*". CSIC, Biblioteca de Ciencias, Madrid, 2005.

[129] Schmelzer J. W. P., Zanotto E. D., Fokin V. M., "*Pressure dependence of viscosity*", The Journal of Chemical Physics 122,2005, 074511.

[130] https://www.hielscher.com/es/ultrasonic-dissolving-of-solids-in-liquids.htm (agosto de 2017)

[131] Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 2: Determination of glass transition temperature and glass transition step height. In ISO 11357-2:2013, ISO, Ed.2013.

[132] Hao Y., Wang Y., Wang L., Ni Z., Wang Z., Wang R., Koo C. K., Shen Z., Thong J. T.L., "*Probing layer number and stacking order of few-layer graphene by Raman spectroscopy"*. Small*,* 2010, *6*, 195-200.

[133] García Sánchez J., "*Estudio reológico de dispersiones de líquido iónico con nanotubos de carbono*", Universidad Politécnica de Cartagena, 2012.

[134] Saurín Serrano N., "*Estudio tribológico de nuevos nanofluidos iónicos y nanomateriales*". Universidad Politécnica de Cartagena, 2016.