



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial

Estudio Reológico de Dispersiones de Nanotubos de Carbono en Tosilato de 1-etil-3- metilimidazolio

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Autor: Jorge Luis Palomo Aparicio
Director: Ramón Francisco Pamies Porras

Cartagena, Julio de 2015

Agradecimientos

Quisiera mostrar mis agradecimientos a todas las instituciones y personas que han hecho posible la elaboración de este trabajo.

En primer lugar, agradecer a Ramón Francisco Pamies Porras, director de este trabajo, por su tiempo y esfuerzo empleado en la dirección del mismo, guiándome de la mejor forma posible en la elaboración de mis ensayos y en la redacción de esta memoria.

También deseo ofrecer mi agradecimiento a aquellas personas del Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación de la Universidad Politécnica de Cartagena, que me han ayudado, de una forma u otra, a alcanzar los objetivos marcados al comienzo de este proyecto.

Deseo agradecer especialmente a los miembros del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT), y en especial a Ana Caparrós, por permitirme realizar los ensayos necesarios para la elaboración de este trabajo en sus instalaciones, mostrando una gran colaboración cuando ha sido necesario.

Agradecer a mi familia darme la posibilidad de realizar mis estudios y apoyarme durante todo este periodo.

Por último, agradecer a todas aquellas personas que no han sido citadas anteriormente y que, de diversas formas, me han apoyado para realizar este trabajo de cualquier forma posible.

Índice

I. Introducción	5
1.1. Líquidos iónicos	5
1.1.1. Propiedades generales	6
1.1.2. Relación entre propiedades y estructura química	7
1.1.3. Aplicaciones tecnológicas de los líquidos iónicos	9
1.1.4. Métodos de obtención.....	10
1.1.5. Desventajas y retos de los líquidos iónicos	11
1.2. Nanotubos de carbono	12
1.2.1. Estructura y tipos de nanotubos de carbono.....	13
1.2.2. Métodos de obtención.....	14
1.2.3. Propiedades generales	15
1.3. Reología	17
1.3.1. Esfuerzo, deformación y viscosidad.....	17
1.3.2. Viscoelasticidad	19
1.3.3. Tipos de fluidos según su comportamiento viscoso.....	22
1.4. Tamaño de partículas	24
1.4.1. Esfera equivalente	24
1.4.2. Técnicas de medida de tamaño de partículas	26
II. Objetivos	29
III. Materiales y métodos experimentales	31

3.1. Materiales	31
3.1.1. Líquido iónico.....	31
3.1.2. Nanotubos de carbono.....	31
3.2. Preparación de dispersiones	32
3.3. Equipos y procedimientos experimentales	33
3.3.1. Difracción de luz láser.....	33
3.3.2. Reología	35
IV. Resultados	41
4.1. Conductividad eléctrica	41
4.2. Difracción de luz láser	41
4.3. Reología	43
4.3.1. Tratamiento de datos	43
4.3.2. Ensayos de flujo.....	44
4.3.3. Rampas de temperatura	50
4.3.4. Ensayos de amplitud.....	54
4.3.5. Ensayos de frecuencia.....	57
4.3.6. Fluencia	59
V. Conclusiones	63
VI. Posibles líneas futuras de investigación	65
VII. Anexo	67
VIII. Bibliografía	69

I. Introducción

En los últimos años, el interés, cada vez más creciente, suscitado por los líquidos iónicos ha dado lugar a un gran número de éstos siendo estudiados como reemplazo de otros compuestos en la industria, con aplicaciones como, por ejemplo, la lubricación. La adición de nanotubos de carbono a estos líquidos para formar dispersiones, y así obtener unos fluidos con características muy específicas nos dotan de una gran capacidad de actuación en la obtención de nuevos materiales nanocompuestos.

1.1. Líquidos iónicos

Se conocen como líquidos iónicos a aquellas sales con puntos de fusión menores de 100°C. Dentro de estos, nos encontramos con aquellos con un punto de fusión menor que el de la temperatura ambiente, llamados líquidos iónicos a temperatura ambiente, los cuales tienen más aplicaciones y son de mayor interés científico. Sin embargo, las diferencias entre las sales tradicionales y LIs no sólo se limitan a la diferencia entre sus puntos de fusión.

El primer líquido iónico (LI) obtenido en 1914 fue el nitrato de etilamonio, líquido a temperatura ambiente con un punto de fusión de 12°C. A lo largo del siglo XX empezaron a usarse LIs, sobre todo en la industria electroquímica debido a los problemas de corrosión que mostraban las sales fundidas tradicionales con altas temperatura de fusión [1]. A partir de la década de los 90, hasta nuestros días, el interés que despertaban los LIs empezó a crecer de manera exponencial, publicándose anualmente miles de artículos referentes a ellos.

Los líquidos iónicos están normalmente compuestos por dos iones: un catión orgánico, siendo bastante común que contengan fósforo o nitrógeno, y un anión orgánico o mineral de elevado tamaño. Debido a la enorme cantidad existente de iones con los que se pueden formar LIs, el posible número de estos que pueden ser sintetizados es indeterminado. Algunos ejemplos de cationes son imidazolio, fosfonio o piridinio, mientras que algunos aniones comunes son BF_4^- o PF_6^- , como podemos ver en la figura 1.

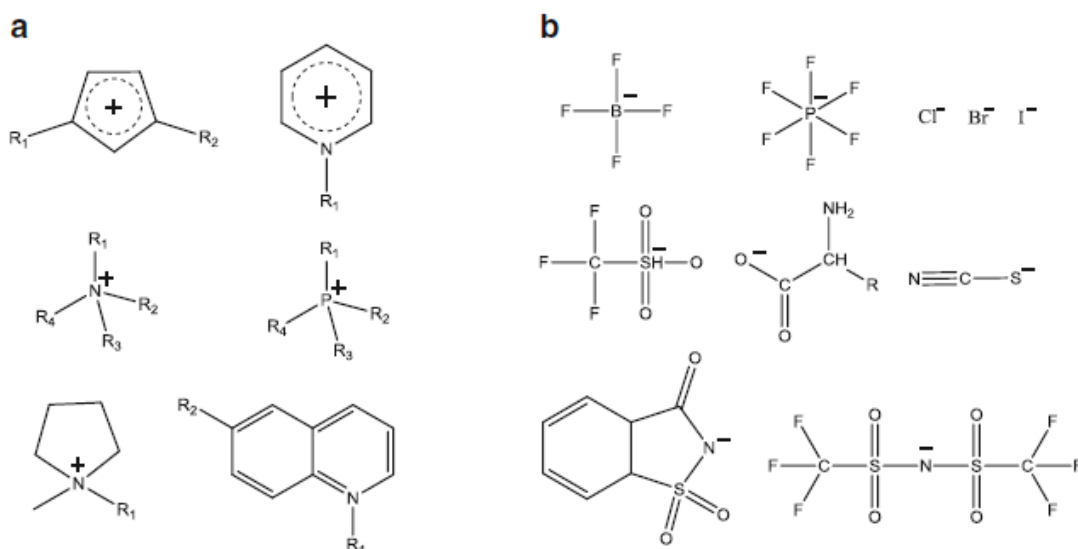


Figura 1. Ejemplos de cationes y aniones presentes en líquidos iónicos [2]

1.1.1. Propiedades generales

Las posibles combinaciones entre diferentes aniones y cationes es extremadamente alta, por lo que cada año son descubiertos un gran número de nuevos líquidos iónicos. Además, cada líquido iónico se comporta de una forma bastante independiente respecto a los otros, dependiendo de los iones de los que está compuesto. Esta es la principal razón por la que tienen un gran interés en la industria química, ya que se pueden obtener líquidos iónicos con una gran

variedad de propiedades físicas y químicas que los hagan muy específicos para determinadas aplicaciones simplemente alterando el catión y/o el anión presentes en su estructura.

A pesar del gran abanico de propiedades que presentan, podemos nombrar una serie de ellas como comunes a la gran mayoría de líquidos iónicos:

- Presión de vapor prácticamente nula.
- Difícil purificación.
- Bajo punto de fusión.
- Elevada estabilidad térmica y electroquímica.
- Nula inflamabilidad.
- Alta conductividad iónica y térmica.
- Amplia ventana de potencial electroquímico.
- Higroscópicos, es decir, absorben humedad.
- Densidad más grande que la del agua.
- Excelente solubilidad en H_2 , CO_2 y O_2 .
- Alta polaridad.
- Viscosidad mayor que la de disolventes moleculares.

1.1.2. Relación entre propiedades y estructura química

La estructura de los líquidos iónicos influye de manera notoria en las propiedades que presenta cada compuesto, pudiéndose adquirir LIs con propiedades muy distintas de los otros tan sólo con variar los iones presentes. Algunos ejemplos de éstos son los siguientes [2]:

1.1.2.a) Viscosidad: Siendo de una a tres veces mayor que la de disolventes convencionales, muestra una gran dependencia del anión presente. Se cree que aniones pequeños, pocos pesados y simétricos provocan un aumento de la viscosidad, al igual que aquellos que puedan formar puentes de hidrógeno o enlaces de Van der Waals. Las cationes son menos influyentes, aunque para cationes de cadena orgánica, la viscosidad aumenta, debido a que forman enlaces de Van der Waals más fuertes.

Según los resultados obtenidos en ensayos realizados con LI de la familia imidazolio [3], que podemos observar en la figura 2, comprobamos la dependencia que presentan la viscosidades de LI según su peso molecular. Los experimentos se llevaron a cabo comparando varios LI de la familia imidazolio, y podemos ver que, en los LI que compartían catión, eran más viscosos los que poseían el anión menos pesado. También, manteniendo el mismo anión y variando el catión, la viscosidad aumentaba exponencialmente al aumentar la longitud (y con ella el peso) de la cadena.

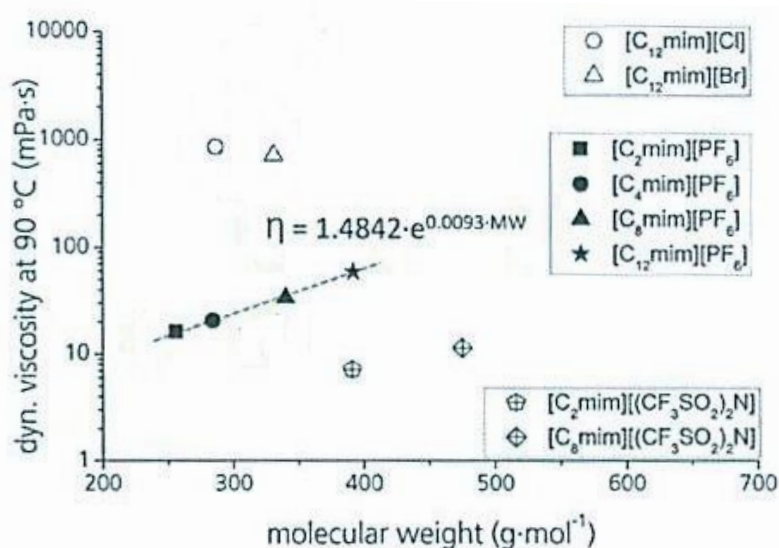


Figura 2. Viscosidad frente a peso molecular de algunos LI con aniones diferentes [3]

1.1.2.b) Temperatura de fusión: Es una de las propiedades cuyo estudio despierta mayor interés. Muchos líquidos iónicos tienen temperaturas de fusión por debajo, incluso, de 0°C. La simetría y longitud de la cadena del catión influye en ella, de modo que las cadenas alquílicas cortas y con alta simetría podrían incrementar la temperatura de fusión.

1.1.2.c) Conductividad: Está inversamente ligada a la viscosidad. Sin embargo, se han encontrado muchos casos sin relación aparente. Aun así, se ha comprobado que los líquidos iónicos de la familia imidazolio suelen tener una conductividad más alta que los que tienen amonios cuaternarios.

1.1.3.d) Entalpía de vaporización: La no volatilidad es una propiedad muy importante, sobre todo en la posibilidad de actuar como sustituyentes de disolventes orgánicos volátiles. Los líquidos iónicos con iones simétricos suelen tener entalpías de vaporización más altas. Esta propiedad es la que da pie a que se usen en química verde.

1.1.3. Aplicaciones tecnológicas de los líquidos iónicos

El conjunto de todas estas propiedades es el causante de su cada vez más creciente abanico de aplicaciones, entre las que podemos citar las siguientes [4]:

- En la industria farmacéutica, para la obtención de medicamentos con alto grado de pureza.
- Como lubricantes, debido a su gran estabilidad térmica, ya que pueden soportar temperaturas superiores a 300°C sin descomponerse.

Disminuyen el desgaste de las piezas, gracias a que reducen la fricción y el calentamiento de ellas.

- Los que son poco solubles en agua, funcionan como agentes de extracción líquido-líquido de especies hidrofóbicas, siendo especialmente útiles en biotecnología.
- En la industria electroquímica, debido a sus buenas propiedades de transferencia de carga y materia. Un ejemplo, es el uso como electrolitos en baterías y en condensadores.
- Se las califica como disolventes verdes, ya que son de fácil uso, seguros y ecológicos.
- En sistemas de energía solar, debido a su alta estabilidad térmica y altas capacidades caloríficas, que permiten el almacenamiento de calor.

1.1.4. Métodos de obtención

Los líquidos iónicos se obtienen principalmente a partir de dos métodos:

- Reacciones de cuaternización.
- Reacciones de intercambio aniónico.

Las reacciones de cuaternización consisten en reacciones de polisustitución sobre aminas y fosfinas, sobre las cuales se añaden cadenas alquílicas hasta obtener una estructura cuaternaria. Este método se realiza en una atmósfera inerte, con el fin de evitar sustancias indeseables como son el oxígeno y agua.

Las reacciones de intercambio iónico pueden ser de dos maneras diferentes. La primera es una reacción de una sal de haluro con un ácido de Lewis. La segunda,

más utilizada, se basa en una reacción de metátesis aniónica. El mayor uso de este método es debido principalmente a que permite la síntesis de líquidos iónicos basados en el grupo imidazolio.

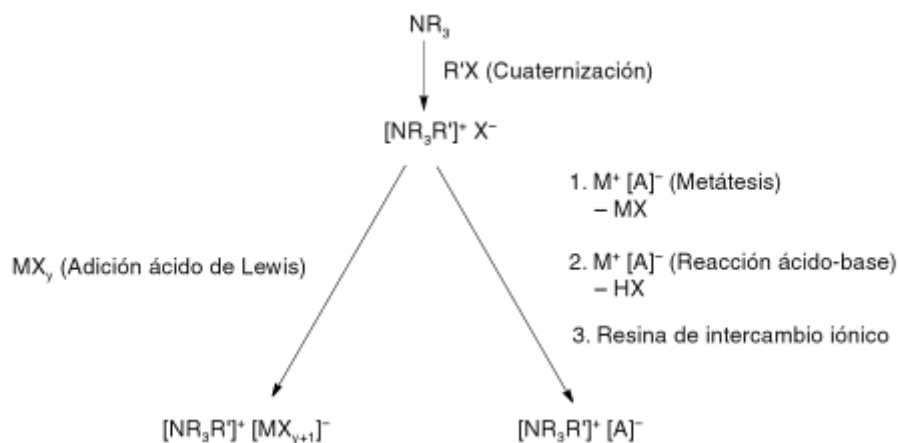


Figura 3. Síntesis de líquidos iónicos [5]

1.1.5. Desventajas y retos de los líquidos iónicos

A pesar de las excepcionales características que tienen los LIs, a día de hoy presentan algunas desventajas que evitan que su uso se extienda con mayor rapidez.

Una de ellas es la dificultad en su síntesis, debido a la imposibilidad de eliminar sus impurezas por completo. Estas impurezas pueden afectar de manera notoria a sus características. Además, el gran cuidado que debe tenerse en su síntesis dificulta que los LIs puedan ser producidos a gran escala.

Además, aunque antes habíamos hablado de que sus características hacían de los LIs unos compuestos muy respetuosos con el medio ambiente, algunos

pueden resultar tóxicos al incorporarse a medios acuosos [6]. Se han observado en algunos LIs de la familia imidazolio toxicidad en algunos compuestos de cadena larga, y escasa biodegradabilidad en algunos de cadena corta [7].

A pesar de estas desventajas, los líquidos iónicos se nos presentan como unos compuestos prometedores dentro de la industria, presentando muchos retos que deberemos abordar en los próximos tiempos.

Uno de ellos es el de seguir trabajando en conocer mejor sus propiedades, ya que, al no conocerse en profundidad, la aplicación a procesos verdaderos de muchos de los LIs se ve ralentizada. Ligado a este aspecto, conocer la relación entre los aniones y cationes presentes en cada LI y sus propiedades es un tema que se debe abordar próximamente.

Por último, sería interesante seguir trabajando en los procesos de síntesis de estos compuestos, con el fin de que se puedan producir más fácilmente en un futuro.

1.2. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNT) son una forma alotrópica de carbono dispuesta de forma tubular. Se puede considerar como estructura unidimensional debido a que la relación longitud/radio suele ser muy elevada. Así, un nanotubo se puede entender como una hoja hexagonal de átomos de carbono, enrollada formando una estructura cilíndrica. Los nanotubos se pueden diferenciar dependiendo de sus diámetros, de la cantidad de capas que tengan, o de su ángulo de arrollamiento.

1.2.1. Estructura y tipos de nanotubos de carbono

Su estructura es, principalmente, una capa de grafeno enrollada sobre sí misma formando una estructura cilíndrica, tal y como se observa en la figura 4, en la que la figura 8a representa una lámina de grafeno y en la figura 8b se esquematiza un CNT. En ocasiones, sus extremos pueden estar cubiertos por una estructura de fullereno en sus extremos.

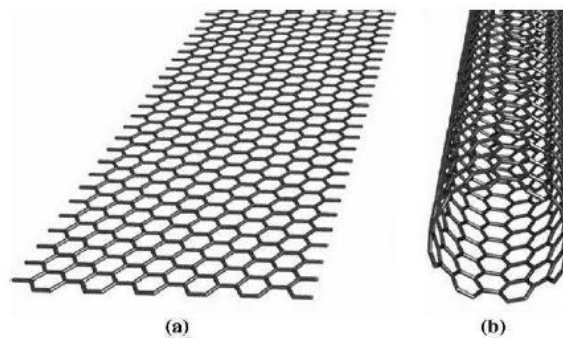


Figura 4. a) Lámina de grafeno b) Nanotubo [8]

Los nanotubos de pared simple (SWCNT, por sus siglas en inglés, de single wall carbon nanotubes) están compuestos por una única estructura, mientras que los nanotubos de pared compuesta (MWCNT, del inglés multiple wall carbon nanotubes) están formados por dos o más estructuras dispuestas de forma concéntrica, lo que se aprecia en la figura 5.

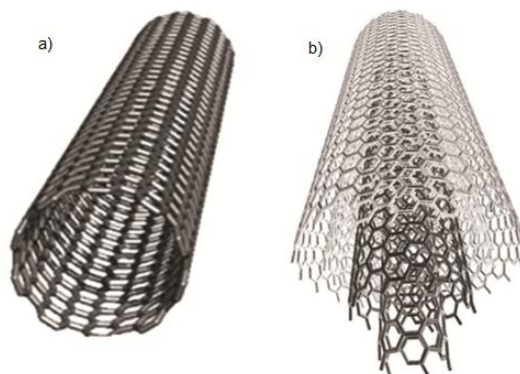


Figura 5. Nanotubos. a) De pared simple. b) De pared múltiple [9]

Además de esta clasificación, también se pueden dividir dependiendo de su ángulo de arrollamiento (θ).

Si $\theta=0$, tenemos un nanotubos en forma de zig-zag. Tendremos un nanotubo en forma de sillón si $\theta=30^\circ$. Entre 0 y 30° , nos encontramos con nanotubos quirales. En la figura 6 podemos observar, de manera gráfica, los tres tipos de nanotubos que acabamos de explicar. Se observa que la diferente orientación de los hexágonos de grafeno que forman los nanotubos, variando 30° la orientación entre los CNT de sillón y los de zig-zag. Los quirales, sin embargo, muestran una orientación intermedia entre las dos anteriores.

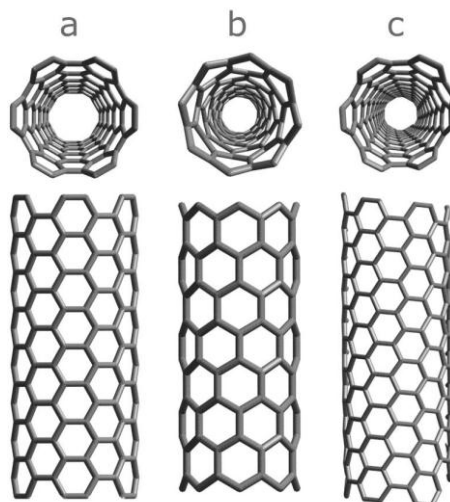


Figura 6. Tipos de nanotubos: a) De sillón b) De zigzag c) Quirales [10]

1.2.2. Métodos de obtención

Los nanotubos de carbono se pueden obtener principalmente a partir de tres métodos: ablación láser, descarga de arco y deposición química de vapor.

2.2.2.a) Ablación láser: consiste en vaporizar grafito mediante un pulso láser en presencia de un catalizador en un horno a altas temperaturas. Al condensar el grafito vaporizado, se promueve la formación de nanoestructuras.

2.2.2.b) Descarga de arco: consiste en dos electrodos, un ánodo de grafito y un cátodo de otro material, entre los cuales se aplica un voltaje y una intensidad lo suficientemente alta para generar un arco eléctrico. El material evaporado se deposita en el cátodo, en el que se obtienen los nanotubos.

2.2.2.c) Deposición química de vapor (CDV): partimos de un sustrato sobre el cual unas moléculas en estado gas (precursores) se descomponen para producir los nanotubos. Se suministra energía al sustrato para romper la molécula y generar carbono atómico, que forma los nanotubos en el sustrato en presencia de catalizadores.

1.2.3. Propiedades generales

1.2.3.a) Propiedades mecánicas:

Estas propiedades son debidas principalmente a la estructura molecular del grafeno. Los enlaces en el plano de este son covalentes, mucho más fuertes que los enlaces perpendiculares al plano.

Los resultados obtenidos experimentalmente muestran módulos de Young de gran variedad (de 0,3 a 1,8 TPa para MWCNT). Estas diferencias podrían deberse al método de síntesis empleado, defectos presentes en los nanotubos o problemas para realizar las medidas [11].

1.2.3.b) Propiedades térmicas:

Los nanotubos de carbono presentan una altísima conductividad térmica en la dirección del eje. Se predice teóricamente que su conductividad podría llegar a ser de $6000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [12], mientras que la del diamante es de $3320 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, aunque experimentalmente aún no se han obtenido resultados cercanos a esos valores, acercándose más a los del diamante. De forma contraria, si se les aplica calor en dirección perpendicular al eje, lo reflejan.

Estas propiedades se transfieren a los compuestos que contienen nanotubos de carbono. Debido a esto, sería posible obtener materiales con alta conductividad térmica en una dirección pero aislantes en otra, dependiendo de la orientación de los nanotubos de carbono.

Su estabilidad térmica también es muy alta, siendo estables temperaturas de 2800°C en el vacío y 750°C en el aire. Su resistencia a la oxidación es superior a la de otras formas de carbono, como fulerenos, grafito o diamantes.

1.2.3.c) Propiedades eléctricas.

Dependen del diámetro y de la quiralidad del nanotubo, pudiendo ser conductores o semiconductores en función de ambos parámetros. Los nanotubos de carbono presentan una alta conductividad, pudiendo soportar densidades de corriente de 10^9 A/cm^2 frente al 10^6 A/cm^2 de la plata [13].

1.3. Reología

La reología es la parte de la física que estudia la deformación y el flujo de la materia. Dicho de otro modo, es la ciencia que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación de aquellos materiales que poseen la capacidad de fluir. Sin ir más lejos, la palabra reología proviene de las raíces griegas 'rheo' (flujo) y 'logos' (estudio). Hoy en día, esta campo de estudio ocupa un lugar relevante debido a su aplicación práctica en algunos materiales como pinturas, alimentos, aceites, adhesivos, etc. [14] El estudio del comportamiento reológico contribuye al conocimiento de la estructura del material, control de los procesos y diseño de maquinaria y dispositivos que se adecúen a las características de los productos con los que se van a ver utilizadas. Sin embargo, la reología no sólo nos da información acerca del comportamiento de los líquidos que fluyen, sino que también abarca el comportamiento con el que se deforman los sólidos, ya que estos, al sufrir una deformación suficientemente grande, pueden llegar a fluir [15]. Para entender el comportamiento de nuestros materiales, el primer paso será definir los conceptos de deformación y esfuerzo.

1.3.1. Esfuerzo, deformación y viscosidad

Al aplicar sobre un material una fuerza, F , normal a la sección S , se produce lo que llamamos tensión normal o esfuerzo.

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (\text{ec.1})$$

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

Por otro lado, la deformación, γ , se puede definir como el cambio de dimensiones o de forma de un material debido a los esfuerzos producidos al aplicar una fuerza en él. La deformación es, por otra parte, el aumento de longitud por unidad de longitud. En la figura 7 podemos observar gráficamente la relación entre esfuerzo y deformación.

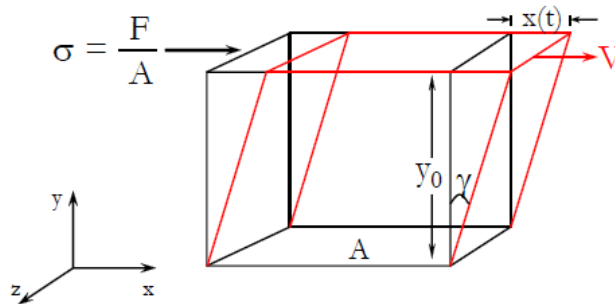


Figura 7. Esfuerzo y deformación de un fluido al aplicar una fuerza [1]

En un sólido ideal, al aplicar un esfuerzo a un material sólido, se produce una deformación que es proporcional al esfuerzo aplicado y que, cuando cesa este esfuerzo, desaparece, volviendo el sólido a su posición inicial. Este comportamiento se ve reflejado en la teoría de la elasticidad de Hooke, según la fórmula

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (\text{ec. 2})$$

donde G es el módulo de elasticidad de Young.

Sin embargo, en los materiales reales, hay un valor de esfuerzo límite tras el cual, superado este, no recupera su posición inicial, por lo cual la deformación es permanente. Este punto se llama esfuerzo umbral o punto de flujo. En algunos casos, hay un valor de esfuerzo, que al superarlo, el sólido se rompe, definiendo así su fragilidad.

Si el esfuerzo supera al límite de resistencia del material, la estructura de este podría romperse, produciéndose deformaciones irreversibles, es decir, comenzando a fluir. A partir de este momento, la muestra se comporta como un fluido. Este comportamiento puede verse reflejado en la siguiente ecuación (modelo de Newton):

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{ec. 3})$$

Donde η es la viscosidad y $\dot{\gamma}$ es el gradiente de velocidad o velocidad de cizalla. Matemáticamente, deformación y velocidad de cizalla son definidos de la siguiente manera:

$$\gamma = \frac{x(t)}{y_0} \quad (\text{ec. 4})$$

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{y_0} \frac{dx(t)}{dt} \quad (\text{ec. 5})$$

Por lo tanto, la viscosidad se define como la resistencia que tiene un material a fluir. Es decir, determina la velocidad con la que se deforma un fluido cuando a este se le aplica un esfuerzo. A veces, se emplea la magnitud inversa de la viscosidad, conocida como fluencia.

1.3.2. Viscoelasticidad

El comportamiento de todos los materiales se basa en la combinación de sus comportamientos viscosos y elásticos, lo que se conoce como viscoelasticidad.

La deformación elástica es instantánea, es decir, es la deformación que ocurre en el mismo instante que se aplica el esfuerzo. Además, cuando el esfuerzo cesa, este tipo de deformación se recupera en su totalidad. De forma contraria, en un material con el comportamiento totalmente viscoso, su deformación depende del tiempo y la deformación no es reversible. Entre estos dos tipos de

comportamiento frente al esfuerzo están los materiales viscoelásticos, en los que encontraremos una deformación instantánea seguida de una deformación viscosa dependiente del tiempo [16].

En la figura 8 se puede observar la comparación entre los tipos de deformación cuando aplicamos una carga idéntica durante un determinado intervalo de tiempo.

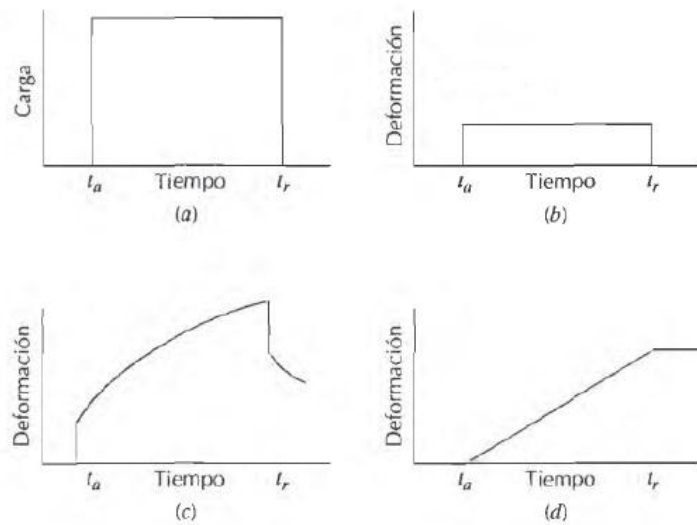


Figura 8. a) Carga aplicada frente al tiempo. La carga se aplica en t_a y se elimina en t_r , b) respuesta totalmente elástica, c) viscoelástica y d) viscosa [16]

En los ensayos oscilatorios que llevaremos a cabo en este trabajo, variaremos la deformación y la frecuencia del esfuerzo aplicado. En estos casos, la deformación y el esfuerzo podrán ser descritos de forma sinusoidal de manera que:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (\text{ec. 6})$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (\text{ec. 7})$$

Donde γ_0 y σ_0 son la deformación y esfuerzo máximo, respectivamente, ω es la velocidad angular ($\omega=2\pi f$, siendo f la frecuencia angular) y t es el tiempo. δ hace referencia al desfase entre el esfuerzo aplicado y la deformación.

El esfuerzo podrá ser descompuesto en dos componentes sinusoidales, una en fase con la deformación, y otra con un desfase de 90° , por lo que nos quedará:

$$\sigma = \sigma' + \sigma'' = \sigma'_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) + \sigma''_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (\text{ec. 8})$$

De estos cálculos surgen dos módulos, uno en fase, G' , y otro fuera de fase, G'' , que son definidos de manera matemática como:

$$G' = \frac{\sigma'_0}{\gamma_0} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos\delta \quad (\text{ec. 9})$$

$$G'' = \frac{\sigma''_0}{\gamma_0} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \text{sen}\delta \quad (\text{ec. 10})$$

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

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (\text{ec. 11})$$

$$\eta' = \frac{\sigma''_0}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G''}{\omega} \quad (\text{ec. 12})$$

$$\eta'' = \frac{\sigma'_0}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G'}{\omega} \quad (\text{ec. 13})$$

Se conoce como viscosidad dinámica a η' , mientras que a η'' no se le conoce con ningún nombre específico [14].

Así, en un fluido viscoelástico tendremos dos módulos, un primer módulo G' , denominado módulo elástico o módulo de almacenamiento, y un segundo módulo G'' conocido como módulo de pérdida o viscoso.

El módulo G' coincide con el módulo de Young de la teoría de la elasticidad de Hooke, indicando la energía usada en la deformación elástica, que es almacenada. El módulo G'' nos muestra la medida de la energía que se ha destinado a la deformación durante el proceso de cizalla. Como la deformación de un cuerpo viscoso no era reversible, esta energía se perderá, por lo que se conoce como módulo de pérdida [15].

El fluido con el trabajaremos más adelante, como veremos en la parte experimental, se comporta como un fluido. Para comprobarlo, calcularemos sus módulos G' y G'' bajo ciertas condiciones, y la someteremos a un esfuerzo constante para ver como evoluciona su deformación respecto al tiempo.

1.3.3. Tipos de fluidos según su comportamiento viscoso

Podemos clasificar a los fluidos como newtonianos o no newtonianos, basándonos en la relación entre el esfuerzo aplicado y la velocidad y tipo de deformación que presenta el fluido.

Según esta clasificación, nos encontraremos con un fluido newtoniano si la relación entre el esfuerzo aplicado y la velocidad de cizalla es directamente proporcional, de forma lineal. Así mismo, si representamos la viscosidad frente a la velocidad de cizalla, esta será constante. Además, en los líquidos newtonianos, la viscosidad permanece constante con el tiempo. Este comportamiento es el que se puede apreciar en la línea roja de la figura 9.

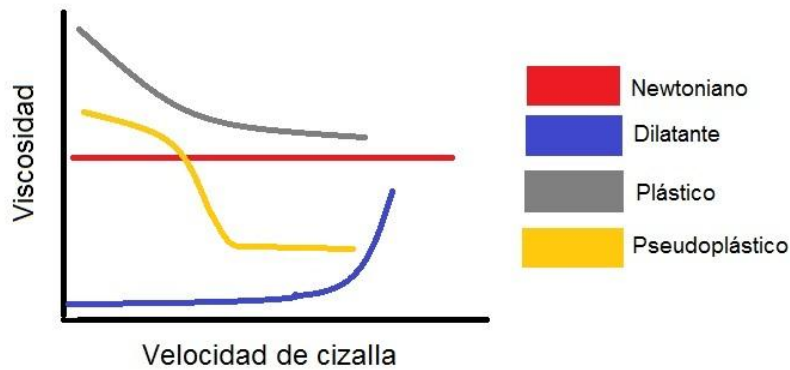


Figura 9. Curvas de viscosidad para distintos tipos de fluidos

Por el contrario, los fluidos que no siguen tal linealidad entre el esfuerzo y el gradiente de cizalla son los llamados no newtonianos. Dependiendo de cómo varíe el esfuerzo en función de la velocidad de deformación, nos podemos encontrar con diferentes tipos de fluidos no newtonianos, que son los siguientes [17]:

- Pseudoplástico: disminuye su resistencia al aumentar el esfuerzo. Es decir, disminuye su viscosidad conforme aumenta la velocidad de cizalla, como podemos ver en la línea amarilla de la figura 9. Este comportamiento se conoce como adelgazamiento de cizalla o shear thinning.
- Dilatante: este tipo de fluidos, en azul en la figura 9, presenta un comportamiento inverso al de los pseudoplástico, es decir, un aumento del esfuerzo se traduce en un aumento de su resistencia. Dicho de otro modo, al incrementar su velocidad de cizalla, la viscosidad del fluido aumentará, comportamiento conocido como espesamiento por cizalla o shear thickening.
- Plástico: de gris en la figura 9, estos fluidos se comporta de manera similar a los pseudoplástico, pero de manera más exagerada. A velocidades de cizallas baja, presentan gran resistencia a la deformación, de manera muy

similar a como lo haría un sólido. A partir de alcanzar un determinado valor del esfuerzo, conocido como esfuerzo umbral, el material se comporta como un fluido normal. Un caso límite es el de los fluidos conocidos como “plástico de Bingham”, los cuales requieren un esfuerzo determinado antes de empezar a fluir.

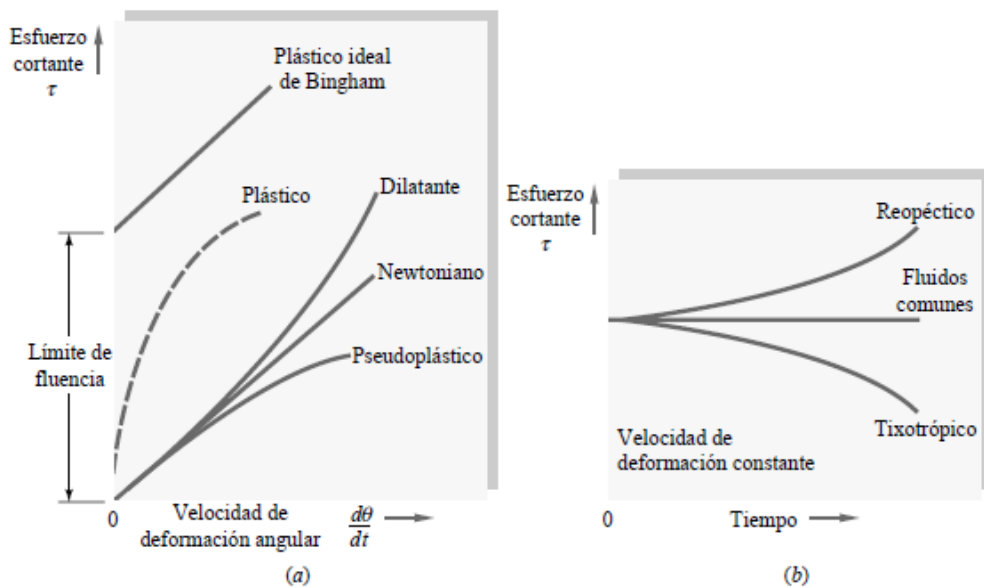


Figura 10. Comportamiento reológico de diversos materiales: a) esfuerzo vs velocidad de deformación; b) efecto del tiempo sobre los esfuerzos aplicados [17].

1.4. Tamaño de partículas

1.4.1. Esfera equivalente

El problema fundamental que se nos presenta al realizar un análisis del tamaño de partículas es la definición de las dimensiones de un cuerpo tridimensional. Si tenemos un cuerpo rectangular, podemos definir sus dimensiones como $a \times b \times c$, pero no podemos dimensionalizarlo con un único número o parámetro. Este problema se acentúa cuando disponemos de partículas cuya forma es irregular, como por ejemplo, un grano de arena.

Sin embargo, hay una forma perteneciente a algunos cuerpos cuyo tamaño puede describirse utilizando un único número: la esfera. En una esfera, sólo basta conocer el diámetro para poder conocer sus dimensiones, al contrario que pasa con el resto de formas.

Gracias a esta característica de las esferas, podemos tratar cualquier forma como si fuera el de una esfera y calcular, de este modo, su diámetro equivalente. Nos bastará con conocer su peso y su densidad, para calcular su diámetro equivalente, ya que:

$$\frac{\text{Peso}}{\text{Densidad}} = V = \frac{4}{3} \pi \cdot r_{eq}^3 \quad (\text{ec. 14})$$

Así, obtendremos $D_{eq} = 2r_{eq}$.

También podemos calcular el D_{eq} de un objeto del que conozcamos sus dimensiones, como una un cilindro o un paralelepípedo:

$$\text{Para un cilindro: } V = \pi \cdot r^2 \cdot h = \frac{4}{3} \pi \cdot r_{eq}^3 \quad (\text{ec. 15})$$

$$\text{Para un paralelepípedo: } V = a \cdot b \cdot c = \frac{4}{3} \pi \cdot r_{eq}^3 \quad (\text{ec. 16})$$

Es decir, conociendo las dimensiones o propiedades físicas de un cuerpo, podemos calcular el diámetro de una esfera análoga, pudiendo describir el tamaño de dicho cuerpo con un solo valor numérico.

1.4.2. Técnicas de medida de tamaño de partículas

Si tenemos una partícula y la observamos en el microscopio, veremos dicha partícula en dos dimensiones y podremos distinguir distintos tipos de diámetro que podremos medir para caracterizar la partícula.

Cada técnica que empleemos medirá un diámetro diferente, de modo que cada una considerará la partícula como una esfera de diferente tamaño, es decir, el tamaño que obtendremos como respuesta dependerá de la técnica empleada. Esto no quiere decir que unas técnicas sean correctas y otras no, ya que todas lo son pero cada una indica que ha sido medida una propiedad determinada.

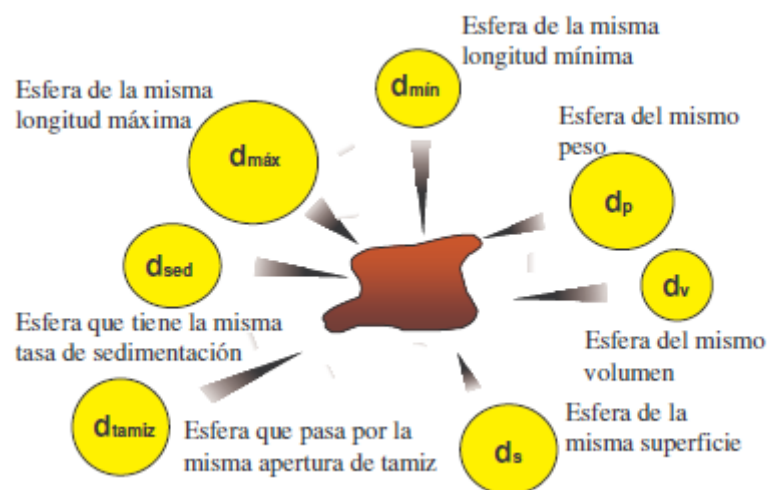


Figura 11. Diferentes diámetros que se pueden medir para caracterizar una partícula [18]

Las diferentes técnicas de medida son las siguientes [18]:

a) Tamices: La más antigua y la más barata, es usada sobre todo para partículas grandes. Sin embargo, su reproducibilidad es limitada, no es posible medir sprays o emulsiones, y se encuentran problemas en la distribución de peso, entre otras desventajas.

b) Sedimentación: Se basa en la ley de Stokes, que relaciona la velocidad de sedimentación con el radio de la partícula. Es una técnica sencilla, aunque lenta. Además, no sirve para emulsiones donde las partículas no sedimenten, o para partículas que sedimenten de forma rápida.

c) Microscopía: Esta técnica permite visualizar las propias partículas, observando su forma, comprobando así si se ha realizado una correcta dispersión. Es una técnica relativamente barata, pero requiere un trabajo muy laborioso, tanto en el proceso de preparar la muestra como en el proceso de medida.

d) Difracción láser: Se basa en el ángulo de refracción de la luz de las partículas, inversamente proporcional al tamaño de estas. Consiste en un láser (normalmente de He-Ne), un detector y algunos medios de paso de la muestra a través del haz de luz (como sprays de aerosoles). Es muy precisa, aunque hay que conocer previamente los índices de refracción de la partícula y del medio. Otra de sus ventajas es que no es necesario calibrar el aparato periódicamente, ya que es un método que se basa en principios científicos fundamentales. Además, permite realizar mediciones en un amplio rango de tamaño, entre 0,02 y 2000 micras y tiene una gran flexibilidad en las condiciones en la que se puede realizar una medida.

La difracción láser permite medir una gran variedad de partículas, desde polvos secos hasta emulsiones y suspensiones líquidas, teniendo la ventaja de que la muestra es medida por completo, es decir, se obtiene la difracción de todas la partículas. Es una técnica rápida y reproducible, permitiendo analizar la muestra varias veces en un corto periodo de tiempo.

Al realizar los ensayos de difracción, obtendremos una distribución de tamaño en volumen. En ella veremos representado el porcentaje de volumen ocupado por partículas de cada tamaño. Es decir, no nos indica cuantas partículas hay de cada tamaño, si no, qué proporción ocupan de forma volumétrica unas respecto a otras, a diferencia de una distribución de número. Además, el tamaño que nos indica no es el real, si no que obtenemos el diámetro de la esfera equivalente a estas partículas, es decir, es una aproximación del tamaño real de nuestras partículas.

II. Objetivos

Los principales objetivos de este trabajo son:

1. Caracterización reológica del líquido iónico tosilato de 1-etil-3-metilimidazolio y de sus dispersiones con nanotubos de carbono.
2. Comparación del comportamiento del líquido iónico anterior y sus dispersiones con nanotubos de carbono.
3. Influencia de la temperatura en el comportamiento reológico del líquido iónico y sus dispersiones.
4. Conocer la estabilidad del líquido iónico y sus dispersiones frente a algunos parámetros como la temperatura o la velocidad de cizalla.

III. Materiales y métodos experimentales

3.1. Materiales

3.1.1. Líquido iónico

El líquido iónico empleado a lo largo del proyecto ha sido el tosilato de 1-etil-3-metilimidazolio suministrado por Sigma-Aldrich, con número de lote BCBG3137V . Es un líquido a temperatura ambiente formado por un catión orgánico y un anión inorgánico sulfurado de cadena corta. Su estructura química aparece en la figura 12. Su fórmula química es $C_{13}H_{18}N_2O_3S$, por lo que tiene un peso molecular de 282.36 g/mol.

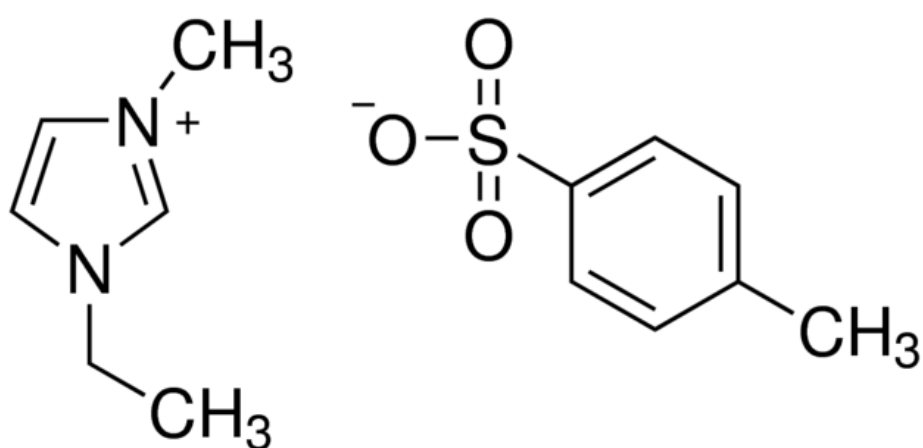


Figura 12. Estructura del tosilato de 1-etil-3-metilimidazolio

3.1.2. Nanotubos de carbono

Los nanotubos utilizados en nuestras dispersiones han sido fabricados por Nanostructures & Amorphous Materials Inc. (Texas, USA). Son nanotubos de pared múltiple, con una pureza superior al 95%. Su diámetro exterior es de entre 10 y 20 nm, mientras que el interior es de 7 nm, aproximadamente. La longitud

mínima de los tubos es de 5 μm y el máximo 15 μm . Tiene una superficie específica de 40-300 m^2/g , y una densidad de 2.1 g/cm^3 .



Figura 13. Nanotubos de carbono

Tabla 1. Contenido de los nanotubos de carbono

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

3.2. Preparación de dispersiones

Para preparar las dispersiones, se añadieron entre 3,8 y 4g de MWCNT a un mortero de ágata y a continuación se añadieron los gramos necesarios de LI hasta obtener una dispersión al 1%. Posteriormente se realizaba una molienda mecánica en el mortero durante 10 minutos, quedando una dispersión de color negro. A continuación, se centrifugaba la dispersión a 4400 rpm durante una hora, obteniendo así una dispersión diluida de concentración desconocida. Tras la centrifugación, se obtenía un precipitado negro y un sobrenadante amarillento, como se puede observar en la figura 14b. Este sobrenadante será

la parte de la muestra que nos interesa de cara a los ensayos. Este proceso se repitió tres veces para la preparación de cada muestra.

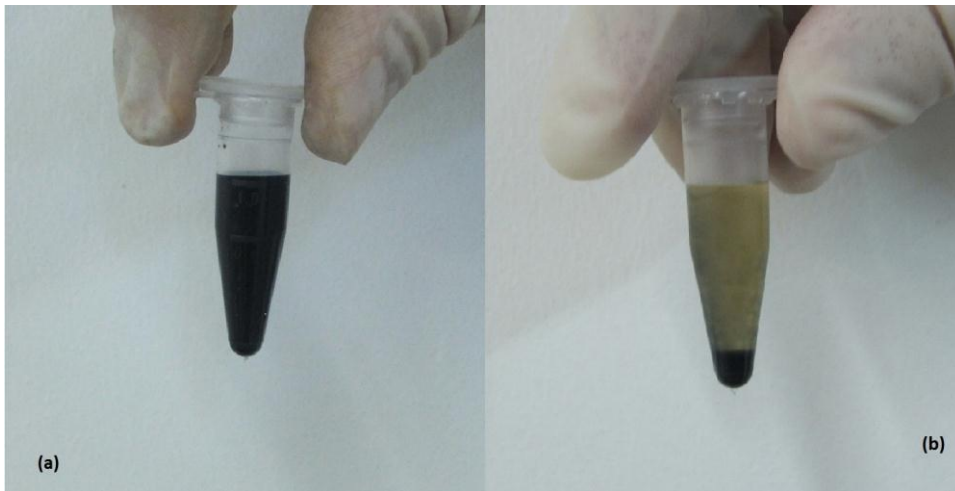


Figura 14. Dispersiones de EMIMTsO + MWCNT a) antes y b) después de la centrifugación

3.3. Equipos y procedimientos experimentales

3.3.1. Difracción de luz láser

Para realizar los ensayos de difracción, se ha usado el difractor de luz láser Mastersizer 2000, fabricado por Malvern Instruments. Se trata de un analizador de tamaño de partículas modular diseñado para la medida de la distribución de tamaño de partículas de muestras en dispersión líquida y seca.

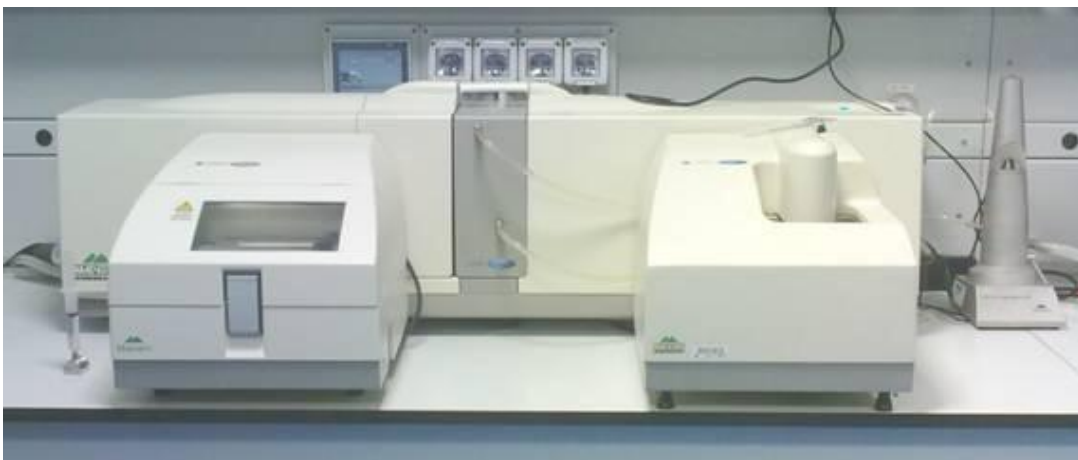


Figura 15. Analizador de partículas Mastersizer 2000 presente en el Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT)

Para colocar la muestra en el difractor, bastará con introducirla con una pipeta por un orificio, donde se diluirá en un líquido, en este caso agua, para que se realicen las medidas. En la tabla 2 se describen las principales características técnicas de este aparato.

Tabla 2. Especificaciones del analizador de partículas Mastersizer 2000

Rango de tamaño	0.02 a 2000 micras, dependiendo de las propiedades del material
Principio de medida	Dispersión de luz "Mie"
Sistemas de detección	
Luz roja	Dispersión frontal, lateral y en reflexión o "back scattering"
Luz azul	
Fuentes de luz	
Luz roja	Láser de Helio Neon
Luz azul	Fuente de luz de estado sólido
Sistema de alineamiento óptico	Sistema de alineado rápido y automático con retícula óptica de campo oscuro y autoalineación del multidetector
Precisión	+/- 1% sobre el Dv50 (mediana) con las muestras estándares "Quality Audit Standard"
Reproducibilidad	Mejor del 1% de la RSD (Desviación Estándar Relativa) sobre el Dv50 con las muestras estándares "Quality Audit Standard".
Sistema de intercambio de las unidades de dispersión	Reconocimiento automático de las unidades de dispersión, con inserción de las células de medida en el banco óptico con sistema de "cassette" de incorporación directa
Potencia	240 V, 50 Hz, 60 VA

3.3.2. Reología

Los ensayos relativos a la caracterización reológica del líquido iónico y las dispersiones se han realizado a través del reómetro AR-G2, fabricado por TA Instruments, presente en el Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT). Hemos incluido en la tabla 3 las características técnicas más relevantes del reómetro.

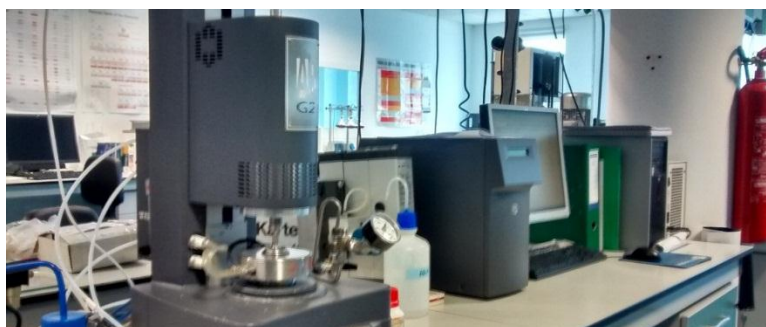


Figura 16. Reómetro del SAIT

Tabla 3. Especificaciones del reómetro AR-G2

Suministro de energía	110 – 230 Vac
Suministro de frecuencia	50 – 60 Hz
Potencia	1.4 kW
Par de torsión máximo	200 mNm
Mínimo par oscilatorio CR	0.003 $\mu\text{N} \cdot \text{m}$
Mínimo par oscilatorio CS	0.003 $\mu\text{N} \cdot \text{m}$
Mínimo par fijo CR	0.01 $\mu\text{N} \cdot \text{m}$
Mínimo par fijo de deformación	0.01 $\mu\text{N} \cdot \text{m}$
Rango de frecuencias	7.5 10^{-7} – 628 rad \cdot s $^{-1}$
Rango de velocidad angular	Tensión controlada: 0 – 300 rad \cdot s $^{-1}$
	Torsión controlada: 1.4 10^{-9} – 300 rad \cdot s $^{-1}$
Resolución del desplazamiento angular	25 nRad
Paso de cambio de velocidad	7 ms.
Paso de cambio de torsión	30 ms.
Rango de fuerzas normales	0.005 – 50 N
Suministro de aire	2.1 bar (30 PSI)

Todos los experimentos se han realizado con una configuración de doble plato. El inferior de ellos es el plato Peltier. Esta placa es el sistema de control de temperatura del reómetro. Está constituido por un disco de cobre cubierto por una placa de cromo superficial. Se usa el cobre debido a que su alta conductividad térmica permite tener gradientes de temperaturas despreciables en toda la superficie del plato, mientras que la función de la placa de cromo es de protección contra daños mecánicos y químicos.

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

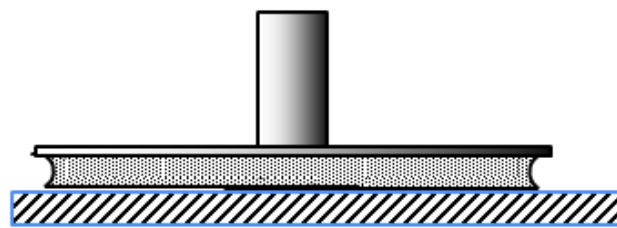


Figura 77. Placa Peltier con configuración de doble plato

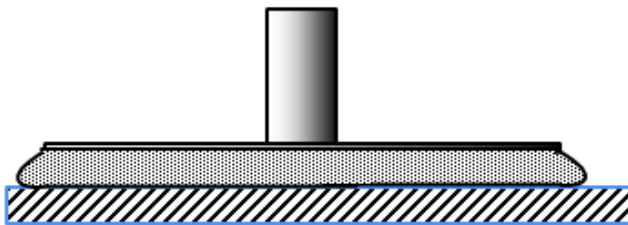
Para eliminar el calor residual procedente de la energía aportada, se emplea un refrigerante, en este caso agua, que atraviesa la parte inferior de la placa.

La geometría de platos paralelos consiste en una placa que permanece fija, mientras que otra gira, en este caso la superior. Al ser ambas placas paralelas y planas, el flujo no es homogéneo, sino que se produce un gradiente, siendo la deformación nula en el centro y máxima en el extremo de la placa.

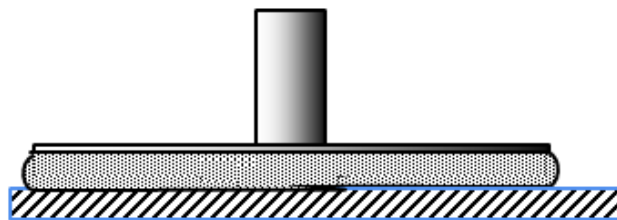
Para cargar la muestra, la depositamos directamente sobre la placa Pletier con una pipeta, de forma que quede centrada y formando una circunferencia, con cuidado de no formar burbujas. A continuación, hacemos descender el plato paralelo y se introduce el espacio o gap necesario para que la muestra quede alineada con el borde de este.



Llenado INCORRECTO
(Defecto de muestra)



Llenado INCORRECTO
(Exceso de muestra)



Llenado CORRECTO

Figura 88. Llenado de la muestra

En la figura 18 se describe el llenado correcto del reómetro, sin que haya defecto ni exceso de muestra, ya que las medidas se verían sistemáticamente afectadas.

Las dispersiones de EMIMTsO + MWCNT se estudiaron reológicamente realizando varios tipos de ensayos, los ensayos de flujo y rampas de temperatura, los oscilatorios (barrido de frecuencia y barrido de amplitud) y el de fluencia o creep.

a) Ensayos de flujo: con este ensayo determinamos la variación de la viscosidad con respecto a la velocidad de cizalla. Durante el ensayo, de quince minutos de duración, incrementamos, de forma logarítmica, la velocidad de cizalla desde 10^{-3} a 500 s^{-1} , manteniendo constante la temperatura. Estos ensayos tenían como objetivo determinar la evolución de la viscosidad según la velocidad de cizalla, y a partir de ella, comprobar si el fluido se comporta de forma newtoniana.

b) Rampas de temperatura: manteniendo la velocidad de cizalla constante, aumentamos de forma gradual la temperatura desde 25 a 100°C , midiendo la viscosidad del fluido. Escogimos realizar los ensayos con una velocidad de cizalla de 10 s^{-1} , ya que en los ensayos de flujo habíamos comprobado que a esa velocidad de cizalla el fluido se comportaba de forma newtoniana.

c) Barridos de amplitud: para cada temperatura, se realizaron ensayos manteniendo la frecuencia angular constante, a 0.1 rad/s , y variando la

deformación, desde 0.1 hasta 100%. Este ensayo se realiza con el fin de conocer la región de viscoelasticidad lineal del fluido.

d) Barridos de frecuencia: es similar al anterior, pero esta vez se mantiene el porcentaje de deformación constante, a un 20%, y vamos modificando la frecuencia, desde 0.1 hasta 200 rad/s, de modo que se pueda apreciar cómo evolucionan los módulos G' y G'' . El valor de deformación se escogió al observar que todas las muestras presentaban viscoelasticidad lineal.

e) Fluencia o creep: este ensayo consiste en aplicar, para cada temperatura, una carga constante durante cierto periodo de tiempo. El objetivo es ver como varía la deformación en función del tiempo cuando la carga es aplicada, y durante un tiempo de relajación posterior con la carga ya retirada. Este comportamiento nos dirá de qué tipo de fluido son nuestras muestras desde el punto de vista viscoelástico. Nuestras muestras fueron sometidos a cargas de 10 Pa durante cinco minutos, y luego se dejaron otros cinco minutos de relajación.

IV. Resultados

4.1. Conductividad eléctrica

Como se ha comentado con anterioridad, los LI son fluidos con alta conductividad eléctrica, ya que son sales fundidas a temperatura ambiente. Los MWCNT se utilizan como aditivos para mejorar las propiedades eléctricas de los materiales [19]. Hemos realizado una serie de medidas de conductividad para evaluar el efecto de MWCNT en EMIMTsO.

Las medidas se realizaron con un conductímetro convencional y a 22,5°C.

Los resultados muestran una conductividad de 346,15 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para el líquido y de 530,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para la dispersión. Aunque no se profundizó más en los ensayos relativos a la conductividad, se puede suponer que la presencia de MWCNT permite una mejor conducción de la electricidad del líquido iónico, incrementando un 153% el valor original.

Este efecto de los ya fue comprobado por Salazar et al, que estudiando dispersiones de CNT en LI de la familia imidazolio, concluyeron que los nanotubos debilitan las uniones entre cationes y aniones, aumentando así la movilidad de los iones [19].

4.2. Difracción de luz láser

Ahora estudiaremos la estabilidad de las dispersiones de nanotubos de carbono, observando de qué manera se distribuyen los MWCNT de distintos tamaño y su evolución con el tiempo.

Como resultado de los ensayos, obtenemos una función de distribución en volumen, que podemos observar en la figura 19.

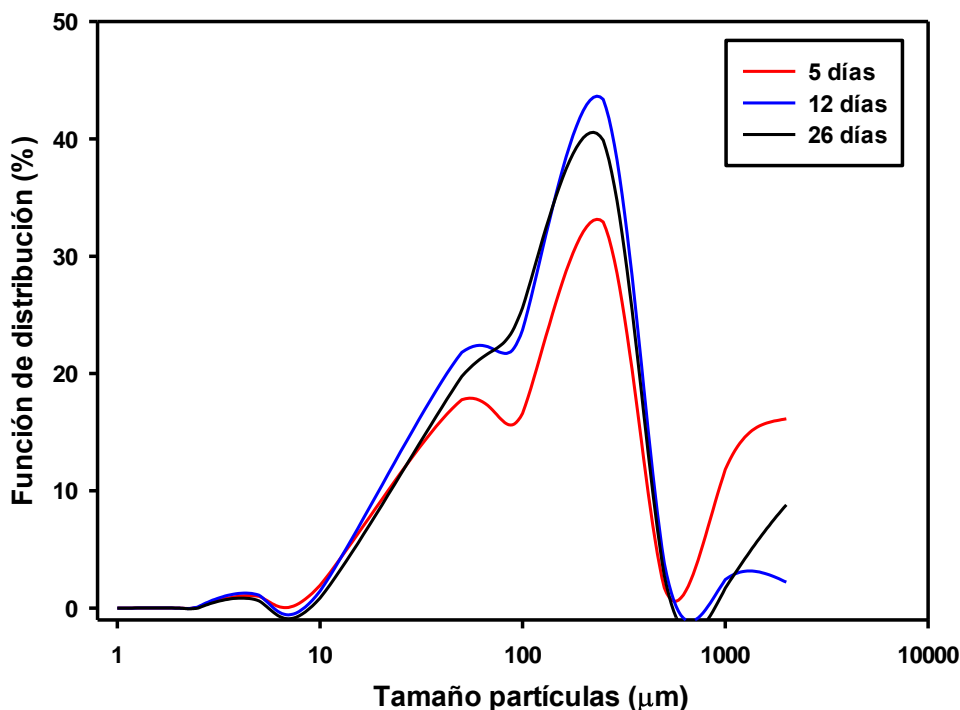


Figura 19. Distribución de volumen del tamaño de las partículas de MWCNT en EMIMTsO respecto al tiempo.

Los resultados obtenidos nos muestran tres poblaciones principales de partículas: de 4, 230 y una última superior a 1000 μm . Al ver su evolución en el tiempo, observamos que, tras unos días, la población de menor tamaño, que correspondería a los MWCNT, apenas varían su tamaño, mientras que el de la población de mayor tamaño sí se ve reducido, aumentando el porcentaje de la población de 230 μm . Tanto esta población como las dos de tamaño intermedios están constituidas por agregados de nanotubos.

A pesar de esta disminución de nanotubos más grandes, se observa que las principales poblaciones de MWCNT siguen siendo las mismas, no

produciéndose un desplazamiento de éstas, por lo que se comprueba que las dispersiones cuentan con una alta estabilidad. Esto también indica que la disminución de la población mayor se debe a la precipitación de estos agregados, ya que no aparecen nuevas poblaciones como sucedería en caso de que éstos se rompieran. Por lo tanto, podemos establecer que estas dispersiones tienen una buena estabilidad con el tiempo por lo que pueden ser almacenadas sin que sus propiedades se vean afectadas.

4.3. Reología

4.3.1. Tratamiento de datos

Cuando realizamos un determinado ensayo, obtenemos unos datos numéricos que nos sirven para observar la relación entre dos o más magnitudes, de forma que podamos obtener una serie de conclusiones lo más acertadas posibles. Para ello, debemos realizar más de un ensayo en unas determinadas condiciones de modo que nuestros resultados sean lo más cercanos al comportamiento verdadero de nuestra muestra, de forma independiente de los posibles errores que podamos cometer. Una vez que tenemos todos los resultados, debemos realizar una serie de tratamientos de estos datos con el fin de presentarlos de la manera adecuada.

Se realizaron, en este caso para el estudio de flujo, tres ensayos tanto para el EMIMTsO como para las dispersiones de EMIMTsO y MWCNT. En la figura 20a se pueden observar los ensayos para LI puro a 25°C.

Posteriormente, se calculó la media de los parámetros realizados, de modo que se obtiene un gráfico que tienen en cuenta ambos ensayos (figura 20b). Por

último, se representaron los datos con los errores ya calculados en la figura 20c, pudiendo así comprobar la reproducibilidad de los resultados y la estabilidad de las dispersiones. Se puede observar que a bajas velocidades de cizalla, nuestros resultados tienen errores muy grandes, debido a la baja sensibilidad del aparato. De aquí en adelante, no representaremos las barras de error debido a razones estéticas.

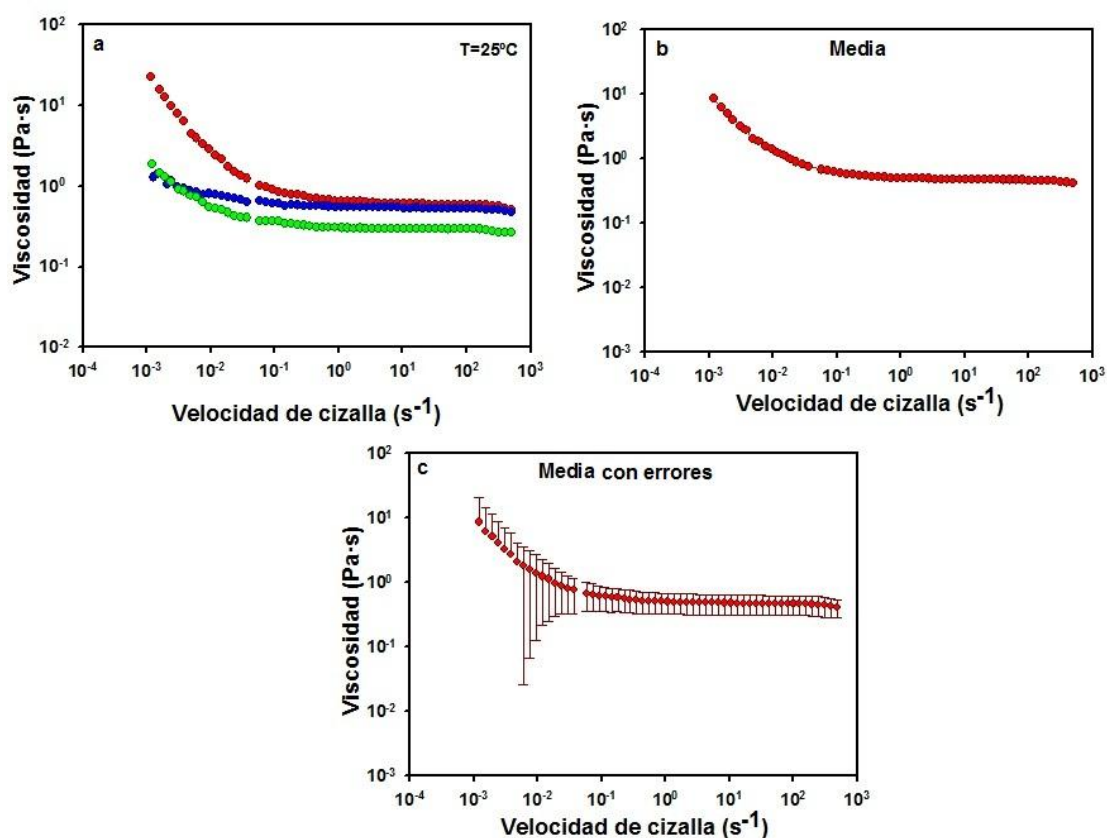


Figura 20. Tratamiento de datos para los ensayos de flujo del EMITsO a 25°C

4.3.2. Ensayos de flujo

En primer lugar se ha abordado el estudio de la influencia del gradiente de cizalla en la viscosidad para EMIMTsO y EMIMTsO + MWCNT.

Los ensayos se han realizado a diferentes temperaturas (25, 50, 75 y 100°C) y a continuación veremos el comportamiento de nuestros fluidos y calcularemos la

velocidad crítica de cizalla, que es la velocidad de cizalla a partir de la cual el fluido empieza a comportarse de forma newtoniana.

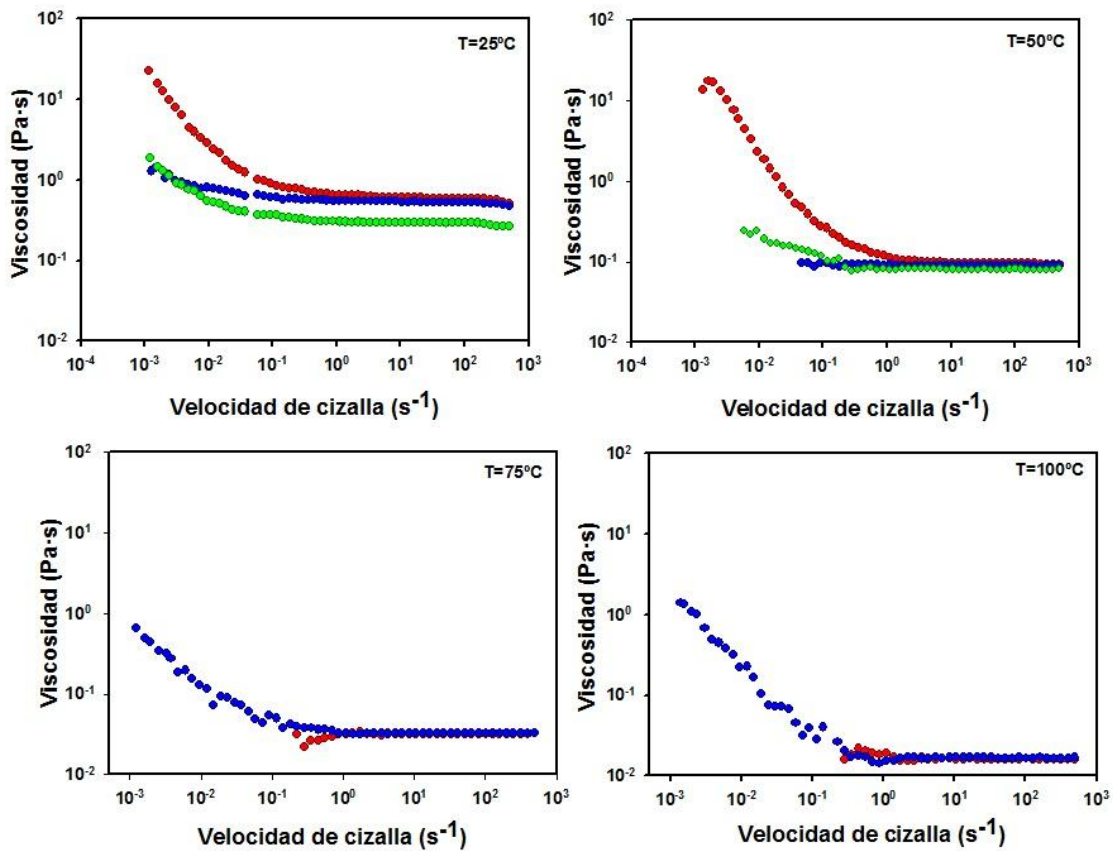


Figura 21. Ensayos de flujo para el tosionato puro a distintas temperaturas

En la figura 21, referente al líquido iónico puro, podemos ver dos zonas claramente diferenciadas. En la primera, la viscosidad no es constante con el tiempo, y es a partir de, aproximadamente, una velocidad de cizalla de $1 s^{-1}$ cuando la viscosidad se mantiene constante, es decir, el líquido iónico tiene un comportamiento newtoniano. La de cizallas bajas no es demasiado estable, variando mucho respecto de un ensayo a otro, con un error elevado. Aunque en un mayor número de ensayos se produce una disminución de la viscosidad antes de llegar a la zona newtoniana, no se puede comprobar, debido a que esta zona, muy inestable, muestra resultados con poca reproducibilidad entre ellos. En la

zona newtoniana, sin embargo, observamos unos resultados muy reproducibles a la misma temperatura, además de mantenerse la viscosidad constante.

El comportamiento que precede al newtoniano puede deberse a que el LI forme agregados dando lugar a una estructura pseudoordenada, causando en sus moléculas una mayor dificultad para fluir. Al aumentar la velocidad de cizalla, estos agregados se rompen, mostrando el fluido una menor viscosidad. Dicho de otro modo, podemos hablar que el líquido iónico en reposo tiene una estructura ordenada, conforme aumentamos la velocidad de cizalla, esta estructura se rompe y se desordena, de modo que fluye con más facilidad.

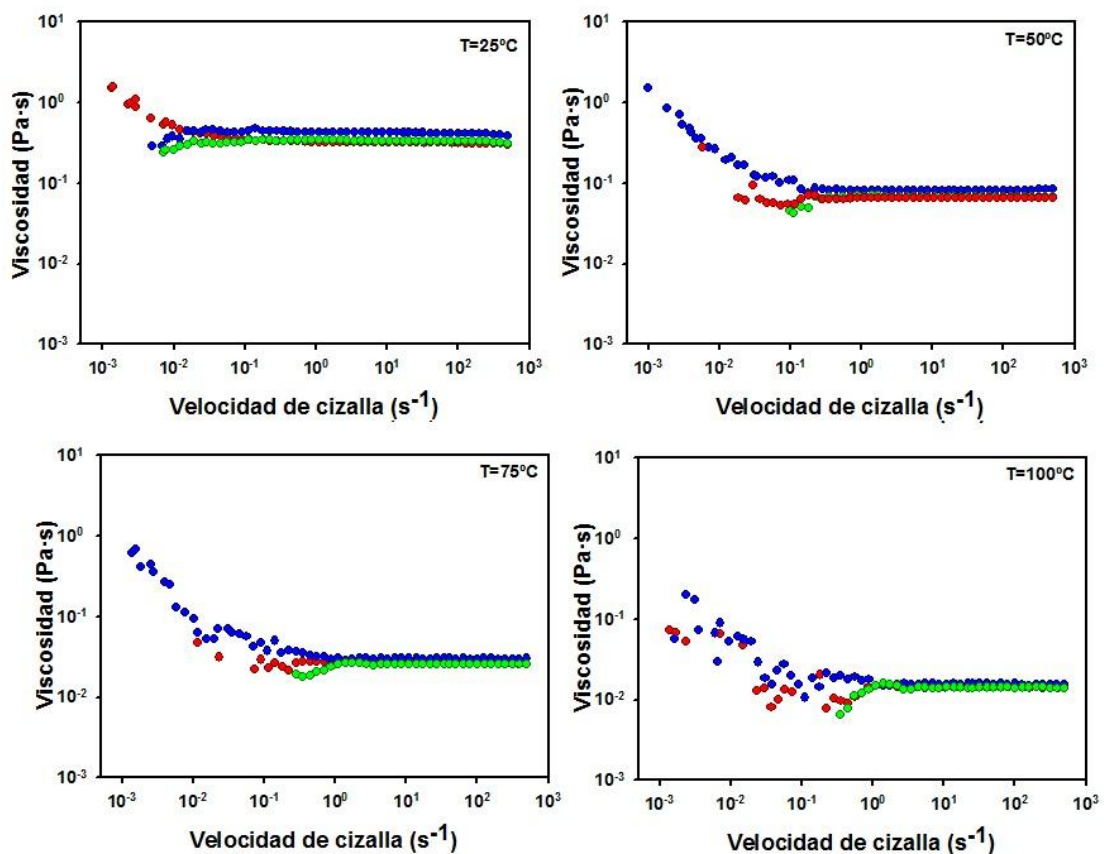


Figura 22. Ensayos de flujo para las dispersiones con nanotubos a distintas temperaturas

En la figura 22, relativa a las dispersiones con nanotubos, podemos comprobar que también sigue con el mismo comportamiento en este sentido, disminuyendo la viscosidad con el aumento de velocidad de cizalla hasta alcanzar un determinado valor, comportándose de forma newtoniana a partir de éste. Así, también tenemos una estructura ordenada que se rompe por acción del flujo de cizalla dando lugar a un aclaramiento por cizalla que tras un valor crítico, da lugar a un comportamiento newtoniano.

Ahora veremos cómo varía la viscosidad con la temperatura en ambos fluidos. La temperatura es un parámetro del que depende fuertemente la viscosidad. Ésta disminuye con el aumento de la temperatura, debido a que las partículas del fluido obtienen una mayor energía para desplazarse, permitiendo un mayor flujo.

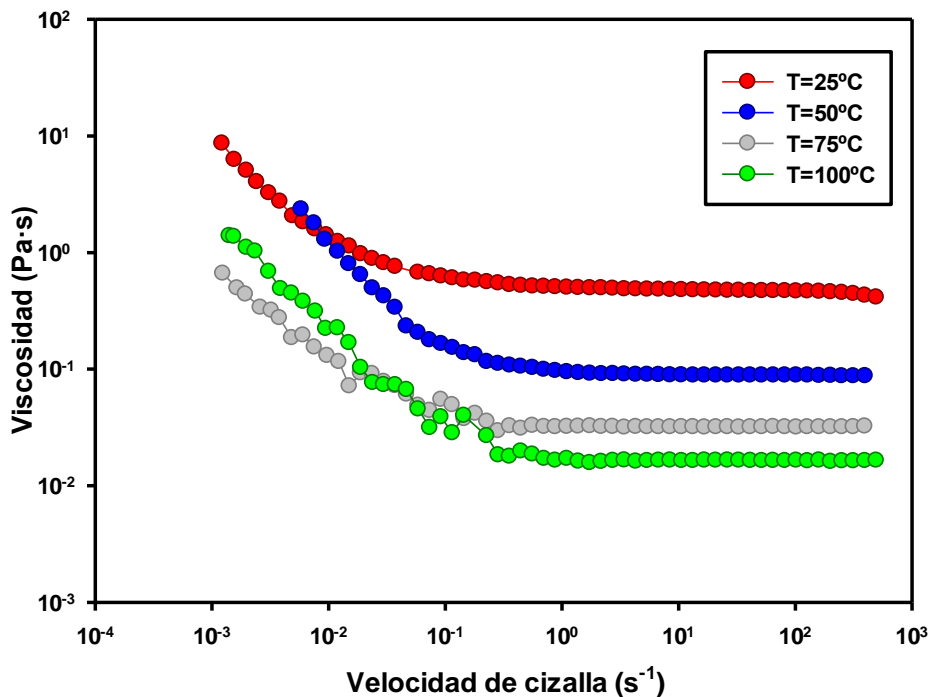


Figura 23. Viscosidad frente a velocidad de cizalla para el EMIMTsO a distintas temperaturas

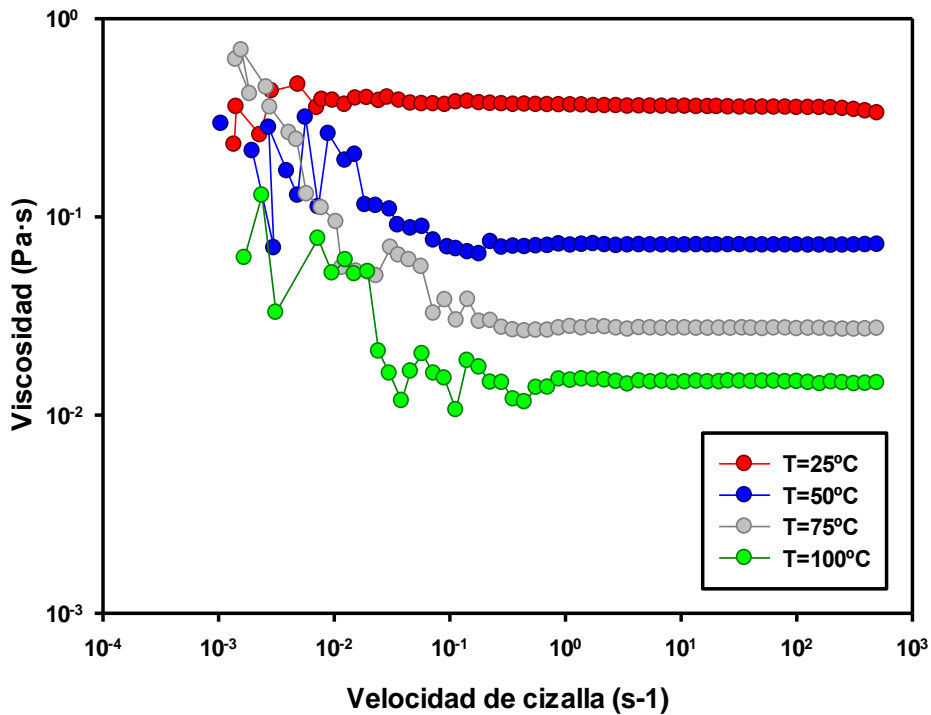


Figura 24. Viscosidad frente a velocidad de cizalla para el EMIMTsO + MWCNT a distintas temperaturas

Como podemos observar en las figuras 23 y 24, la viscosidad disminuye conforme aumenta la temperatura a un valor fijo de la velocidad de cizalla, tal y como ocurre en los fluidos newtonianos.

Se puede intuir ya que la viscosidad y la temperatura guardarán una relación exponencial, ya que comprobamos que conforme aumenta la temperatura, la variación de viscosidad en la zona newtoniana aumenta en menor medida.

La figura 25 muestra una comparación entre las dos gráficas previas. Vemos que la viscosidad de las dispersiones es menor que las del líquido iónico puro. Esta diferencia de viscosidades es más notoria a temperaturas bajas, disminuyendo cuando incrementamos la temperatura hasta llegar a 100°C, donde las viscosidades de ambos fluidos tienen valores similares.

En estudios anteriores [14] se comprobaba que los nanotubos de carbono aumentaban la viscosidad de las dispersiones, cosa que no ocurre en este caso. Por tanto, la adición de MWCNT debe provocar una disminución del orden en el fluido.

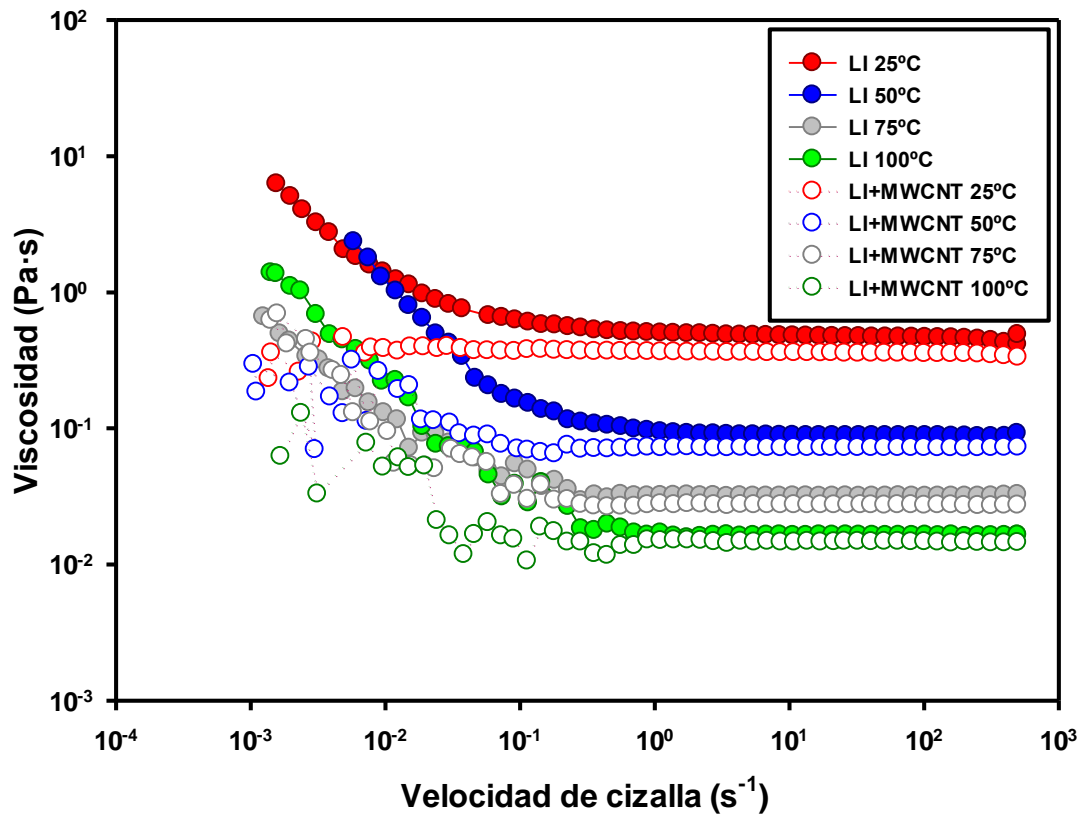


Figura 25. Viscosidad vs velocidad de cizalla para el tosilato puro y sus dispersiones

En la figura 26 vemos la evolución de la cizalla crítica en función de la temperatura. Como podemos observar, ésta aumenta con la temperatura, es decir, el fluido no alcanza el comportamiento newtoniano hasta que tenemos una velocidad de cizalla mayor. También observamos que el LI puro tiene una velocidad crítica de cizalla mayor que la de la dispersión, es decir, se comporta de forma newtoniana a partir de velocidades de cizalla mayores. Esto puede

deberse a que los MWCNT se orientan en la dirección del flujo permitiendo una mejor fluidez.

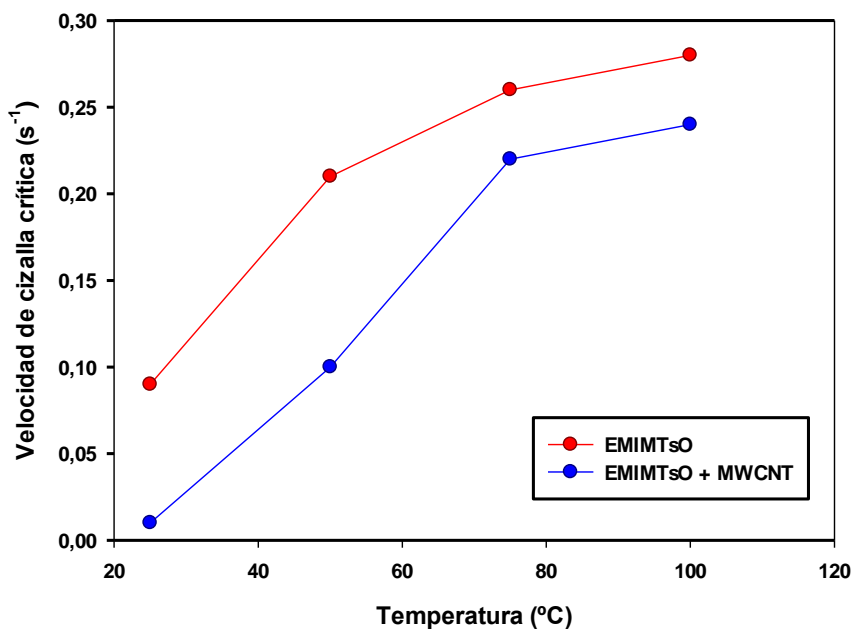


Figura 26.9. Velocidad de cizalla crítica para ambas muestras

4.3.3. Rampas de temperatura

Además de las curvas de fluidez, se ha estudiado el comportamiento de las muestras a una velocidad de cizalla constante en la zona newtoniana y variando la temperatura, con el objetivo de establecer una relación analítica entre estos dos parámetros, por medio de una ecuación que nos permita predecir el valor de la viscosidad a determinadas temperaturas en otras futuras dispersiones. En este caso hemos optado por un valor de velocidad de cizalla de 10s^{-1} , para asegurar un comportamiento newtoniano en las dos muestras a todas las temperaturas.

En la figura 27 apreciamos que la viscosidad disminuye cuando aumenta la temperatura. También observamos de manera más gráfica, que las diferencias de viscosidad entre el líquido iónico puro y la dispersión con nanotubos disminuye conforme aumenta la temperatura, de forma que a temperaturas muy elevadas, la viscosidad es muy similar, aproximándose a un valor asintótico que indica la viscosidad mínima de este compuesto, denominada viscosidad crítica. De acuerdo con los datos anteriores, se observa un efecto fluidizante de los MWCNT.

Aun así, podemos afirmar que el EMIMTsO es más sensible a los cambios de temperatura que sus dispersiones con MWCNT, es decir, frente al mismo aumento de temperatura, el EMIMTsO varía su viscosidad en mayor medida que las dispersiones.

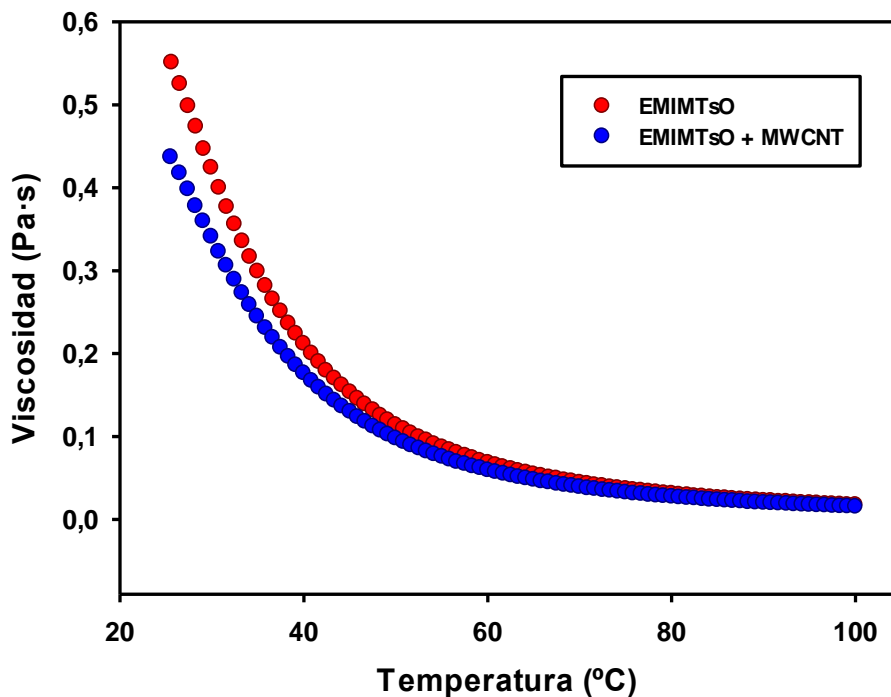


Figura 27.

Efecto de la temperatura para el EMIMTsO y su dispersión a 10 s^{-1}

La viscosidad se comporta como función de la temperatura, y para describir este fenómeno existen multitud de modelos que podemos usar. Algunos ejemplos son los siguientes:

- Arrhenius: $\eta = A \cdot e^{-B/T}$ (ec. 17)

- Vogel: $\ln(\eta) = C_1 + \frac{C_2}{T+C_3}$ (ec. 18)

- Vogel-Tamman-Fulchers: $\ln(\eta) = \ln(\eta_\infty) + \frac{E_\infty}{RT}$ (ec. 19)

- Andrade: $\ln(\eta) = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \cdot \ln(T)$ (ec. 20)

Tras ajustar nuestros datos de forma analítica a varios de los modelos anteriores, comprobamos que el modelo que mejor describía el comportamiento mostrado por el EMIMTsO y sus dispersiones era el modelo de Arrhenius, como podemos ver en el anexo. Este resultado obtenido concuerda con lo que pudimos suponer al observar los datos obtenidos tras nuestros ensayos, en donde se apreciaba que la viscosidad se comportaba de forma exponencial con respecto a la temperatura.

Para representar los datos de forma que sigan el modelo de Arrhenius, debemos transformar la expresión de la ec. 17, quedando:

$$\ln(\eta) = a - \frac{b}{T} \quad (\text{ec. 20})$$

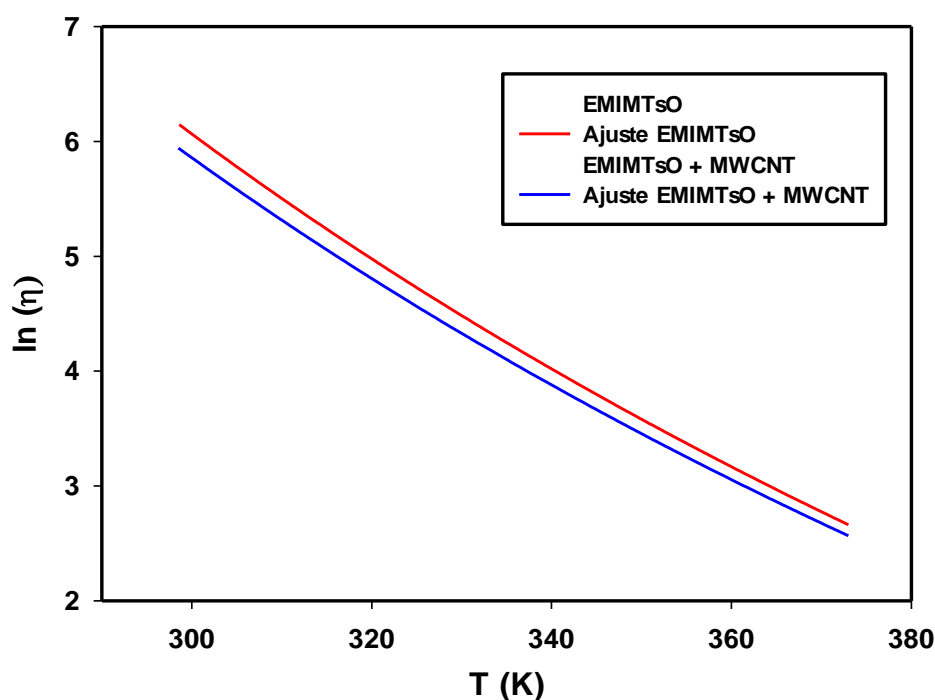


Figura 28. Ajuste de Arrhenius para el EMIMTsO y el EMIMTsO + MWCNT

Ahora, los coeficientes a y b tienen sentido físico:

- $a \equiv$ viscosidad cuanto $T \rightarrow \infty$.
- $b \equiv Q/R$; Q es la energía de activación del proceso de fluidez, y siendo R la constante de los gases ideales, de valor $8,3143 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Así, obtenemos los siguientes valores:

Tabla 4. Valores de η_∞ y E_a para la muestra de EMIMTsO y su dispersión con MWCNT tras el ajuste de Arrhenius

	EMIMTsO	EMIMTsO + MWCNT
η_∞ (mPa·s)	$1,201 \cdot 10^{-5}$	$1,73 \cdot 10^{-5}$
E_a (kJ/mol)	42,43	41,05

Vemos que la energía de activación es mayor para el LI puro que para las dispersiones. Esto quiere decir que el comportamiento viscoso del LI depende

más de la temperatura que las dispersiones, ya que se precisa una energía mayor para empezar a fluir, exactamente 1,41 kJ más por cada mol de líquido, es decir, un 3,37% más.

La energía de activación es positiva, lo que indica que para fluir las muestras necesitan que se les suministre energía. Por esta razón la fluidez se ve favorecida cuando aumentamos la temperatura.

4.3.4. Ensayos de amplitud

Estos ensayos, en los cuales variamos la deformación de los fluidos a una frecuencia constante, nos sirven para determinar la región viscoelástica lineal de nuestras muestras, a cada temperatura.

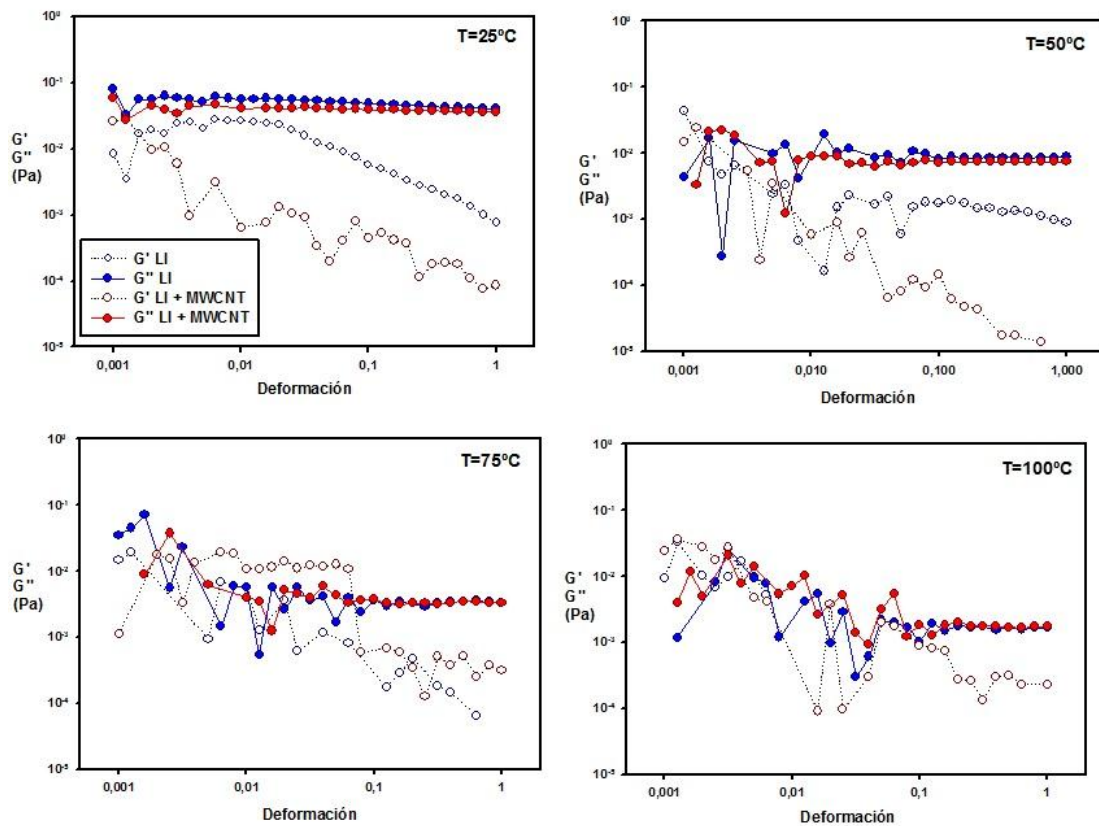


Figura 29. Curvas de amplitud a diferentes temperaturas para el líquido iónico puro y la dispersión con nanotubos

Como vemos en la figura 29, a 25 y 50°C, el comportamiento es similar. Lo primero que podemos apreciar es que la región viscoelástica lineal es más pequeña a temperaturas altas, apareciendo a deformaciones más grandes conforme aumentamos la temperatura.

Además, en ambas muestras el módulo viscoso, G'' , es mayor que el elástico, G' , lo que indica que el comportamiento viscoso es dominante.

Sin embargo, a temperaturas más altas, la diferencia entre el valor de G'' y G' va disminuyendo, significando que la componente elástica va ganando peso frente a la viscosa conforme aumenta la temperatura. Esto sucede porque, el fluido, a altas temperaturas, recibe más energía. Para alcanzar una determinada deformación, se le suministra energía al fluido, por lo que a altas temperaturas existirá un exceso de energía que el fluido almacena, por lo que el módulo de almacenamiento G' aumenta respecto al de pérdida, G'' .

Es decir un aumento de temperatura provoca una disminución de la viscosidad, en consonancia con los resultados anteriores, que habíamos visto anteriormente en las curvas de flujo.

En las figuras 30 y 31 se observa, con más claridad, la evolución de G'' y G' en referencia a la temperatura del fluido. Efectivamente, la componente viscosa disminuye en ambos fluidos de una forma muy similar a como lo hacía la viscosidad en los ensayos anteriores (figuras 23 y 24). Entonces habíamos dicho que a altas temperaturas, las partículas del fluido fluían mejor debido a un aumento de la energía suministrada. La componente viscosa G'' , indica la

energía que pierde el fluido. Al suministrar más energía, ésta va destinada al movimiento de las partículas, por lo que se pierde menos energía.

Respecto a la componente elástica, esta parece disminuir también, aunque los resultados nos muestran una inestabilidad considerable, sobre todo a altas temperaturas, en los ensayos. Esto se debe a que la componente viscosa es muy predominante y hay mayor imprecisión en los valores de G' .

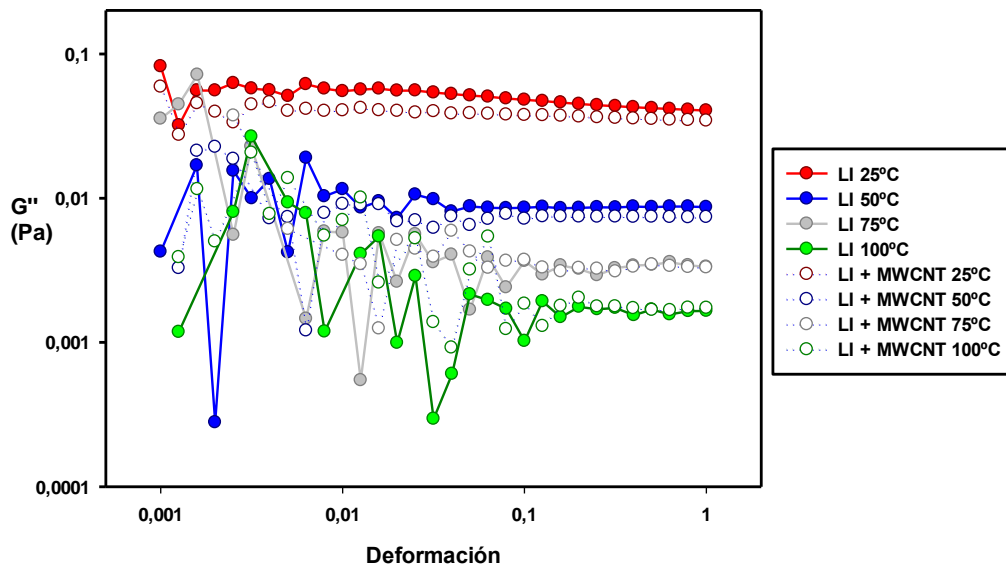


Figura 30. G'' para el tosilato y sus dispersiones según la temperatura

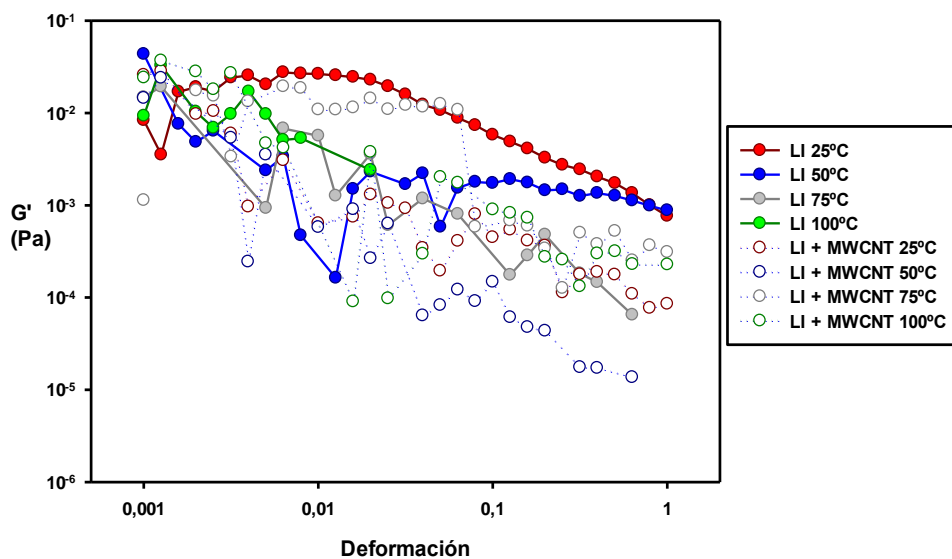


Figura 31. G' para el tosilato y sus dispersiones según la temperatura

4.3.5. Ensayos de frecuencia

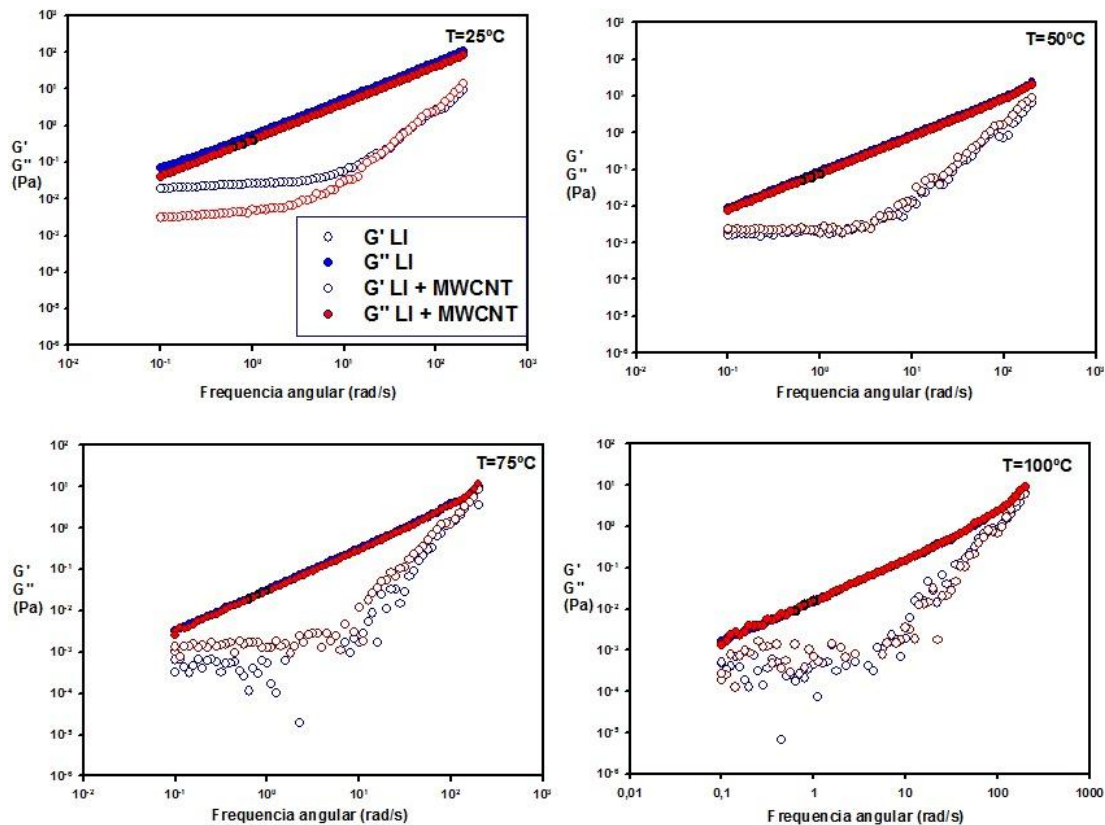


Figura 32. Ensayos de frecuencia según temperatura

En la figura 32 vemos los resultados de los ensayos de frecuencia, similares a los de oscilación pero esta vez variando la frecuencia, manteniendo el porcentaje de deformación constante en 20%, ya que con ese grado de deformación las muestras están en la región viscoelástica lineal independientemente de la temperatura.

Lo primero que podemos apreciar es que el módulo G'' no se ve influenciado por la adición de MWCNT, a diferencia del módulo G' . Esto quiere decir que los MWCNT no modifican mucho la componente viscosa de la viscosidad compleja a estos valores de concentración.

Además, a bajas frecuencias domina la componente viscosa. Sin embargo, conforme aumentamos la frecuencia, el fluido se comporta de forma menos viscosa, aumentando su componente elástica. No hemos visto en ningún caso que se alcance el punto de gel en el que ambas componentes se igualan, aunque a frecuencias muy elevadas se aproximan bastante.

En las figuras 33 y 34 vemos como varía cada componente con la temperatura para cada líquido, mostrando comportamientos muy similares.

En la figura 33, vemos que para el LI tanto G' como G'' disminuyen al aumentar la temperatura. Mientras que el incremento de G'' es lineal para todo el rango de frecuencias estudiado, G' se mantiene constante hasta alcanzar un cierto valor de la frecuencia a partir el cual comienza a crecer. El efecto de la temperatura en el módulo G' es bastante elevado, pasando de 10^{-2} Pa a 25°C hasta menos de 10^{-3} Pa a 100°C .

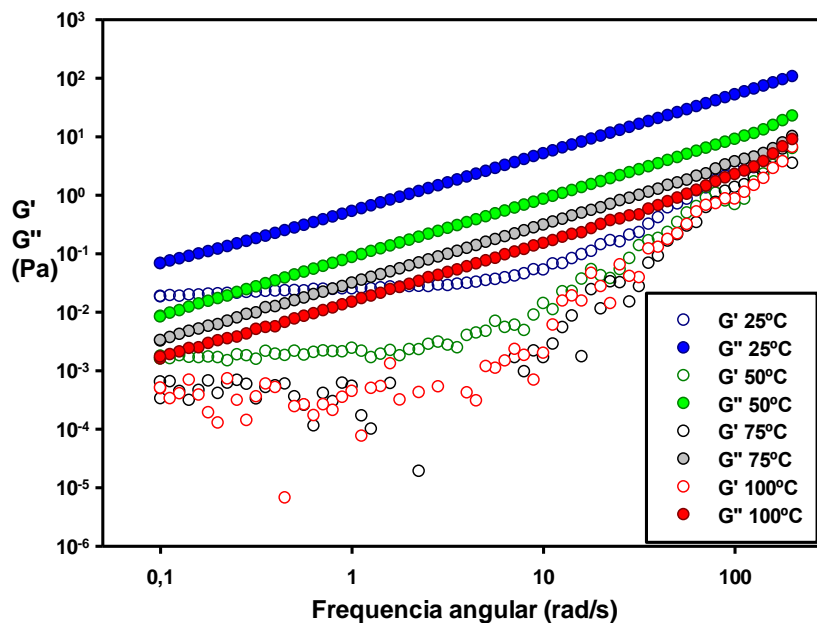


Figura 33. Ensayos de frecuencia para el líquido iónico puro

En el caso de las dispersiones, el comportamiento de G'' es muy similar al del LI puro. Sin embargo, el módulo G' no se ve casi afectado por la temperatura (figura 34), aunque se puede apreciar un pequeño descenso.

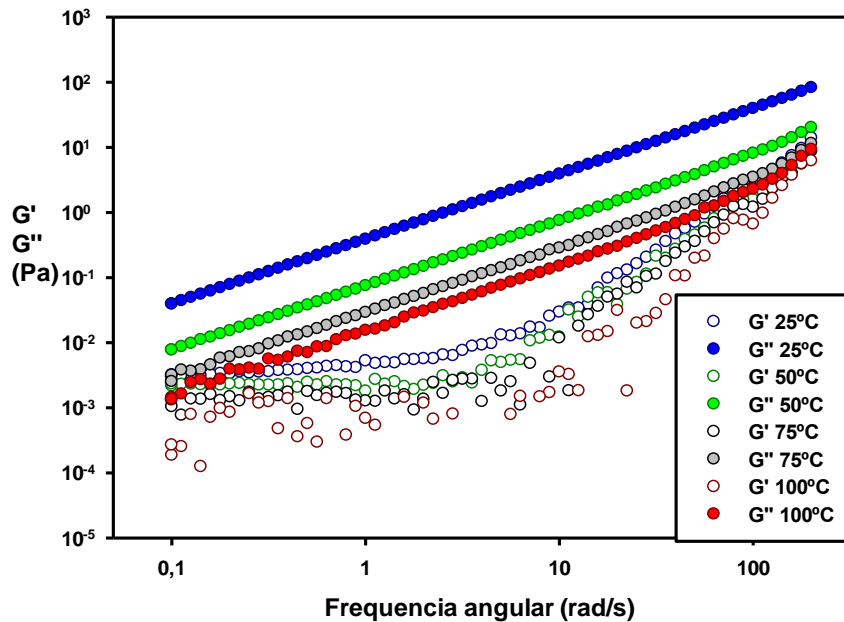


Figura 34. Ensayos de frecuencia para las dispersiones

4.3.6. Fluencia

Para finalizar, hemos realizado unos ensayos de fluencia o creep para ver de qué forma se recuperan nuestras muestras de un esfuerzo tras el cese de éste.

Las muestras se sometieron a un esfuerzo de 10 Pa durante 5 minutos. A continuación, se dejó otro periodo de relajación de igual duración, midiendo en cada momento el porcentaje de deformación que mostraba en cada muestra.

Como podemos observar en las figuras 35 y 36, ambas muestras mostraron un comportamiento muy similar. Las muestras mostraban una deformación totalmente dependiente del tiempo, incrementándose de forma lineal con el paso

de éste. Una vez que cesaba el esfuerzo, tanto el EMIMTsO como el EMIMTsO + MWCNT no presentaban ninguna recuperación en su deformación.

Como habíamos visto en la figura 2, este comportamiento obtenido representa el de un fluido completamente viscoso, totalmente diferente del de un elástico, que mostraría una deformación instantánea y una recuperación total.

Además, podemos observar el mismo comportamiento para todas las temperaturas, afirmando entonces que el único parámetro que influye en la deformación de la muestra es el tiempo.

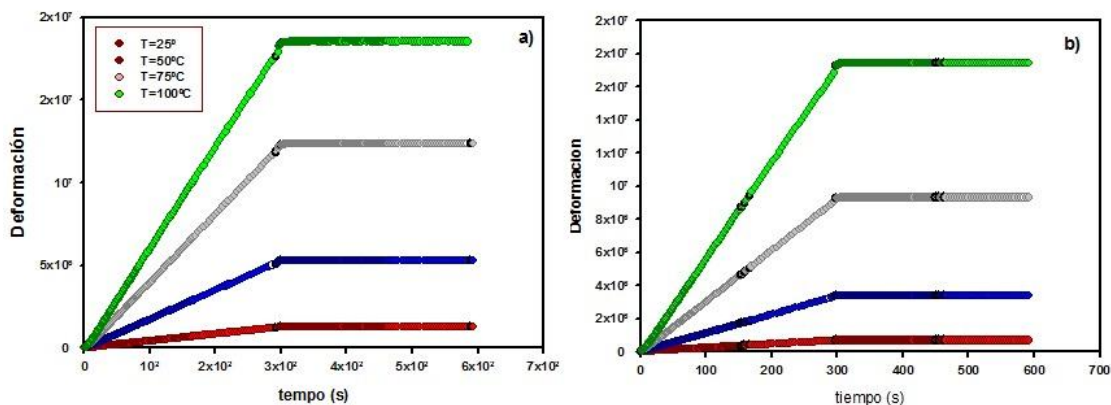


Figura 35. Deformación del a) EMIMTsO y b) EMIMTsO + MWCNT

En la figura 35 podemos observar que a mayores temperaturas, tanto el LI como su dispersión sufren una deformación mayor al elevar la temperatura. Esto concuerda con lo visto en los ensayos anteriores, donde veíamos que un aumento de temperatura se traducía en un descenso de viscosidad. Al ser menos viscoso, las muestras se deforman más fácilmente a altas temperaturas.

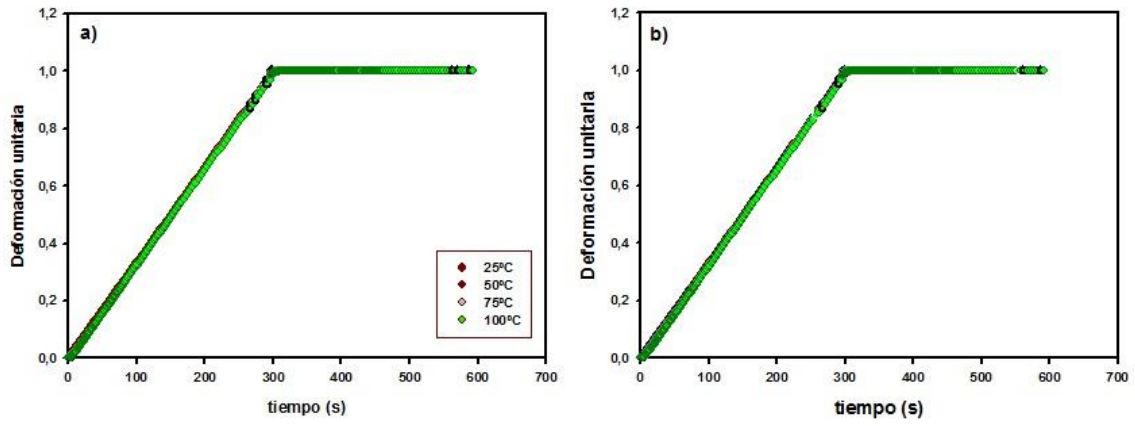


Figura 36. Deformación unitaria del a) EMIMTsO y b) EMIMTsO + MWCNT

V. Conclusiones

1. Los MWCNT provocan un gran aumento de la conductividad eléctrica del EMIMTsO.
2. Las dispersiones de EMIMTsO + MWCNT se muestran estables con el tiempo respecto al tamaño de sus partículas. Los agregados más grandes precipitan con el tiempo.
3. Tanto el líquido iónico como sus dispersiones, presentan un comportamiento no newtoniano a bajas velocidades de cizalla. A partir de un determinado valor de velocidad de cizalla, sí se comportan como un fluido newtoniano.
4. Las dispersiones con MWCNT, tras el proceso de centrifugación, poseen una viscosidad menor que la del EMIMTsO, de forma contraria a los resultados obtenidos en otros estudios anteriores donde no se centrifugaron las dispersiones.
5. Las viscosidades tanto del líquido iónico como de sus dispersiones disminuyen de forma exponencial con el aumento de temperatura, ajustándose el comportamiento a una ecuación de Arrhenius.
6. La región viscoelástica lineal disminuye con la temperatura tanto para el EMIMTsO como sus dispersiones, apareciendo ésta al alcanzar deformaciones más grandes a temperaturas más elevadas.
7. La adición de MWCNT no influye en la variación del módulo viscoso G'' . Sin embargo, sí lo hace en el módulo elástico G' . Ambas componentes disminuyen al aumentar la temperatura.
8. Ambas muestras se comportan de forma totalmente viscosa, con una deformación totalmente dependiente del tiempo y una nula recuperación tras el cese del esfuerzo.

VI. Posibles líneas futuras de investigación

- Realizar un estudio análogo con la misma dispersión pero sin realizar el proceso de centrifugación con el fin de comparar los resultados.
- Investigar con más profundidad la influencia de los nanotubos de carbono en la conductividad eléctrica de líquidos iónicos, para así poder encontrar una dependencia.
- Realizar ensayos para comprobar la influencia de los nanotubos de carbono en la conductividad térmica de los líquidos iónicos.
- Al ser un líquido usado con potenciales aplicaciones lubricantes, se podrían realizar ensayos para comprobar cómo influyen los nanotubos de carbono en las propiedades mecánicas de los fluidos.

VII. Anexo

En el presente anexo hemos recogido todos los parámetros referentes a los distintos ajustes que hemos realizado para nuestros datos, ya que sólo hemos visto anteriormente los resultados de Arrhenius, ya que es el que presenta un mejor ajuste respecto a nuestros datos.

		EMIMTsO	EMIMTsO + MWCNT
Arrhenius ($\ln(\eta)=a-b/T$)	a	-11,32	-10,96
	b	5216,41	5046,23
	R ²	0,9905	0,9919
Vogel ($\ln(\eta)=y_0+a*b/(b+T)$)	y ₀	-12,78	-12,42
	a	199,40	187,51
	b	31,28	32,38
	R ²	0,9895	0,9910
Andrade ($\ln(\eta)=y_0+a*b/(b+T)+(b/a)*\ln(T)$)	y ₀	-14,42	-13,95
	a	178,76	176,59
	b	36,34	35,42
	R ²	0,9894	0,9909

Como vimos en el apartado 4.3.3, el modelo de Arrhenius es el que presenta un mejor ajuste, ya que posee un coeficiente de correlación mayor para ambos fluidos.

VIII. Bibliografía

- [1] C. Espejo Conesa; Estudio de líquidos iónicos y nanotubos de carbono en la reducción de la fricción y el desgaste de poliestireno, policarbonato y polimetilmetacrilato; Tesis Doctoral, UPCT; 2012.
- [2] S. Zhang, J. Wang, X. Lu, Q. Zhou; Structures and Interactions of Ionic Liquids; Struct Bond; 2014, 151.
- [3] T. Amann, C. Dold, A. Kailer; Rheological characterization of ionic liquids and ionic liquid crystals with promising tribological performance; Soft Matter; 2012, 8, 9840.
- [4] F. A. Martínez Tortosa; PFC, Universidad Politécnica de Cartagena; 2013.
- [5] M. P. Cabildo Miranda, P. Cornago Ramírez, C. Escolástico León, S. Esteban Santos, A. Farrán Morales, M. Pérez Torralba, D. Sanz del Castillo, Procesos orgánicos de bajo impacto ambiental. Química verde; 2006.
- [6] A. Franco-Vega, E. Palou, N. Ramírez-Corona, A. López-Malo; Líquidos iónicos: una alternativa “verde” para procesos de extracción en la industria de alimentos; 2014.
- [7] W. Kunz, E. Maurer, R. Klein, D. Tourad, D. Rengstl, A. Harrar, S. Dengler, O. Zech; Low toxic liquids, liquid cationics, and ionic liquid microemulsions; Journal of Dispersion Science and Technology; 2011, 32, 1694-1699.
- [8] I. Lafragüeta; Preparación y Caracterización de Dispersiones de Nanotubos de Carbono de Capa Única en Medios Acuoso; Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Zaragoza; 2013.
- [9] V. Choudhary, A. Gupta; Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites, Carbon Nanotubes; 2011.
- [10] <https://sites.google.com/site/cntcomposites/structure-of-cnts>

- [11] M-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, R. S. Ruoff; Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load; Science; 2000, 287, 637-640.
- [12] Y-K. Kwon, P. Kim; Estimating the Thermal Conductivities and Elastic Stiffness of Carbon Nanotubes as a Function of Tube Geometry; Physical Review Letters; 2000, 84, 4613-4616.
- [13] P. R. Bandaru; Electrical properties and applications of carbon nanotube structures; Journal of Nanoscience and Nanotechnology; 2007, 7, 1-29.
- [14] J. García Sánchez; Estudio reológico de dispersiones de líquido iónico con nanotubos de carbono; Proyecto Fin de Carrera, UPCT; 2012.
- [15] T. G. Mezger; The Rheology Handbook; 3^a ed, 2011.
- [16] W. D. Callister; Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales; 2^aed, 2006.
- [17] F. M. White; Mecánica de fluidos; 6^aed, 2008.
- [18] A. Rawle; Basic Principles of Particle Size Analysis; Report WR141XZ Malvern Instruments.
- [19] P. F. Salazar, K. J. Chan, S. T. Stephens, B. A. Cola; Enhanced Electrical Conductivity of Imidazolium-Based Ionic Liquids Mixed with Carbon Nanotubes: A Spectroscopic Study; Journal of The Electrochemical Society; 2014, 161(9), 481-486.

