



industriales  
etsii

Escuela Técnica  
Superior  
de Ingeniería  
Industrial

# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Industrial

## Desarrollo de nuevos nanofluidos. Caracterización y comportamiento reológico

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERIA QUÍMICA INDUSTRIAL

**Autor:** Ana Sherezade Carrillo Parra  
**Director:** Ramón Francisco Pamies Porras  
**Codirector:** Francisco José Carrión Vilches

Cartagena, Julio de 2016



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena



## **Agradecimientos**

De cara al final del TFG, completando los últimos detalles, quisiera hacer un pequeño recordatorio y mostrar mi mayor agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que han hecho posible el desarrollo de este trabajo.

En primer lugar, destacar el gran trabajo de Ramón Francisco Pamies Porras como director de este proyecto y agradecer su tiempo, disponibilidad, esfuerzo y dedicación en la guía, elaboración y redacción de éste, así como su ayuda en mi formación personal y profesional.

También agradecer al resto de miembros del Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación, y del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) de la Universidad Politécnica de Cartagena, por su gran colaboración en el desarrollo de este trabajo, por aportarme nuevos conocimientos en equipos y materiales que desconocía y permitirme realizar los ensayos necesarios para la elaboración de este trabajo en sus instalaciones. En especial, destacar la colaboración de Ana Vanesa Caparros, miembro del Servicio de Apoyo a la Investigación, y de la Doctora Tulia Espinosa, miembro del Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación.

Por último, y no por ello menos importante, agradecer a mi familia, amigos y a todas aquellas personas que no han sido citadas pero que, de diversas formas, me han apoyado y ayudado en la realización de este trabajo.



# Índice

<b>1. Estado del arte.</b>	<b>8</b>
<b>1.1. Fluidos newtonianos y no newtonianos.</b>	<b>9</b>
<b>1.2. Líquidos iónicos.</b>	<b>11</b>
1.2.1. Propiedades	12
1.2.2. Propiedades y estructura.	14
1.2.3. Usos y aplicaciones.	17
1.2.4. Síntesis.	17
<b>1.3. Nanotubos de carbono.</b>	<b>19</b>
1.3.1. Estructura y tipos de superficies de carbono.	20
1.3.2. Propiedades	22
1.3.3. Usos y aplicaciones.	24
1.3.4. Síntesis.	24
<b>1.4. Tamaño de partículas.</b>	<b>28</b>
1.4.1. Fundamentos del tamaño de partículas.	28
1.4.2. Técnicas de medida.	28
1.4.3. Clasificación de las partículas según su tamaño.	32
<b>1.5. Reología.</b>	<b>32</b>
1.5.1. Viscosidad.	33
1.5.2. Esfuerzo de corte.	33
1.5.3. Deformación y velocidad de deformación.	34
1.5.4. Fundamentos básicos de la reología: viscoelasticidad.	35
<b>2. Objetivos.</b>	<b>38</b>
<b>3. Materiales y metodología.</b>	<b>39</b>

<b>3.1. Materiales</b>	<b>39</b>
3.1.1. Líquido iónico 1-etil, 3-metilimidazolio dicianamida.	39
3.1.2. Tipos de superficies de carbono.	40
<b>3.2. Equipos empleados.</b>	<b>42</b>
3.2.1. Equipos empleados en la preparación de las muestras.	42
3.2.1.1. Ultrasonidos.	42
3.2.1.2. Pulidora.	42
3.2.1.3. Rugosímetro.	43
3.2.2. Equipos empleados en las técnicas de caracterización.	44
3.2.2.1. Microscopio electrónico de transmisión.	44
3.2.2.2. Microscopio óptico.	45
3.2.2.3. Difractómetro.	45
3.2.2.4. Conductímetro.	46
3.2.2.5. Reómetro.	46
3.2.3. Equipos empleados en las técnicas de ensayos	48
3.2.3.1. Tribómetro	49
<b>3.3. Procedimiento experimental.</b>	<b>50</b>
3.3.1. Preparación de las dispersiones.	50
3.3.2. Preparación de la superficie de las probetas de acero inoxidable AISI 316L.	51
3.3.3. Técnicas de caracterización.	52
3.3.3.1. Microscopia electrónica de transmisión.	53
3.3.3.2. Microscopia óptica.	53
3.3.3.3. Difracción láser.	54

3.3.3.4.	Conductividad.	55
3.3.3.5.	Estudio Reológico.	56
3.3.4.	Técnicas de ensayo.	58
3.3.4.1.	Ensayos Tribológicos.	58
<b>4.</b>	<b>Discusión de los resultados.</b>	<b>61</b>
4.1.	Análisis del tamaño de partículas por Difracción láser.	61
4.2.	Conductividad.	62
4.3.	Estudio Reológico.	63
4.3.1.	Influencia del flujo de cizalla.	63
4.3.2.	Influencia del tipo de nanotubo de carbono.	67
4.3.3.	Influencia de la temperatura.	68
4.3.4.	Determinación de la región de viscoelasticidad lineal (LVR).	71
4.3.5.	Influencia de la frecuencia en la estabilidad.	73
4.4.	Estudio Tribológico.	75
<b>5.</b>	<b>Conclusiones.</b>	<b>81</b>
<b>6.</b>	<b>Posibles líneas futuras de investigación.</b>	<b>83</b>
<b>7.</b>	<b>Bibliografía.</b>	<b>84</b>

## 1. Estado del arte

El uso de líquidos iónicos ha despertado un gran interés en los últimos años, tanto a nivel científico como tecnológico, como consecuencia de sus propiedades físico-químicas [1,2]. Son objeto de estudio ya que presentan potenciales aplicaciones industriales, como la lubricación, debido a su alta viscosidad y a su gran estabilidad térmica y química. Otra de sus grandes aplicaciones industriales es como disolvente verde, ya que debido a su carácter iónico tienen una baja presión de vapor, lo que hace que presenten una volatilidad baja, disminuyendo así la emisión de vapores a la atmósfera y reduciendo, por tanto, el impacto ambiental [2].

Los nanotubos de carbono también han generado un gran interés a nivel científico debido a que pueden modificar sus propiedades por la adsorción de átomos o moléculas en las paredes exteriores de los nanotubos de carbono. Luego pueden obtener cambios en las propiedades físicas de la superficie de estas nanopartículas, y así variar su solubilidad y dispersión [3].

La dispersión de nanotubos de carbono en un fluido base, en nuestro caso, en el líquido iónico dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM DCA), nos permite obtener fluidos con características muy específicas, ayudando al desarrollo de nuevos nanofluidos. Los nanofluidos, en otras palabras, son un sistema de dos fases con una fase sólida (nanotubos de carbono) dispersada en otra fase líquida (EMIM DCA).

Este proyecto se centrará en la caracterización y comportamiento reológico del líquido iónico y de sus dispersiones con distintos nanotubos de carbón, así como en sus

potenciales aplicaciones tribológicas, como protección al desgaste de superficies metálicas.

### 1.1. Fluidos newtonianos y no newtonianos

Un fluido se define como sustancia que se deforma continuamente bajo la acción de un esfuerzo [4]. Según su respuesta a este esfuerzo podemos hablar de fluidos newtonianos y no newtonianos.

Un fluido newtoniano es aquel cuya viscosidad puede considerarse constante con el tiempo cuando se le aplica un esfuerzo cortante. Un ejemplo característico de este tipo de fluidos es el agua.

Por el contrario, un fluido no newtoniano es aquel cuya viscosidad varía con el tiempo cuando se le aplica un esfuerzo cortante, por lo que no podemos obtener un valor de viscosidad específico. Un conocido ejemplo de fluido no newtoniano sería una disolución de maicena en agua.

Los fluidos newtonianos se caracterizan por cumplir la Ley de la viscosidad de Newton [4]:

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

donde  $\tau$  es el esfuerzo cortante (mPa),  $\mu$  la viscosidad dinámica del fluido (Pa · s) y

$\frac{du}{dy}$  la velocidad de deformación del fluido ( $s^{-1}$ ) [4].

El esfuerzo cortante es la medida del efecto que produce una fuerza paralela al área a la que se aplica dicho esfuerzo. La constante de proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación del fluido es la viscosidad. Ésta se define como la resistencia a la deformación de un fluido [4].

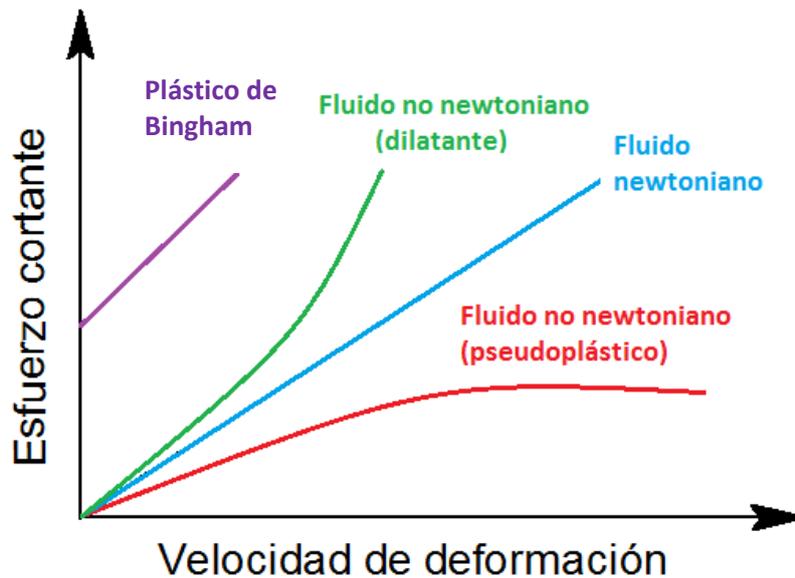


Figura 1. Ley de Newton de la viscosidad

Podemos destacar 4 tipos de comportamientos principales, tal y como se observa en la figura 1 [5]:

- **Plástico de Bingham:** es aquel que se comporta como un sólido hasta superar un cierto valor umbral de esfuerzo cortante. A partir de este valor comienza a fluir. Algunos ejemplos de comportamiento plástico son la mayonesa y la pasta de dientes [4].
- **Dilatante:** se produce un aumento de la viscosidad con la velocidad de formación. Ejemplos de este tipo de fluido son la harina de maíz, la arena mojada, etc [4].
- **Fluido newtoniano:** existe una relación lineal entre el esfuerzo y la velocidad de deformación. Un claro ejemplo de fluido newtoniano es el agua [4].
- **Pseudoplásticos:** se produce una disminución de la viscosidad, y del esfuerzo cortante, con la velocidad de deformación. Ejemplos de fluidos pseudoplásticos son algunas clases de pinturas [4].

## 1.2. Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos son sales constituidas por un catión de gran tamaño y un anión de menor tamaño cuya temperatura de fusión está por debajo de los 100 °C. El catión suele tener naturaleza aromática, con átomos de nitrógeno en el anillo, y el anión suele estar constituido por diferentes elementos químicos [6, 7]. En las figuras 2 y 3 podemos observar algunos ejemplos de los cationes y aniones más comunes:

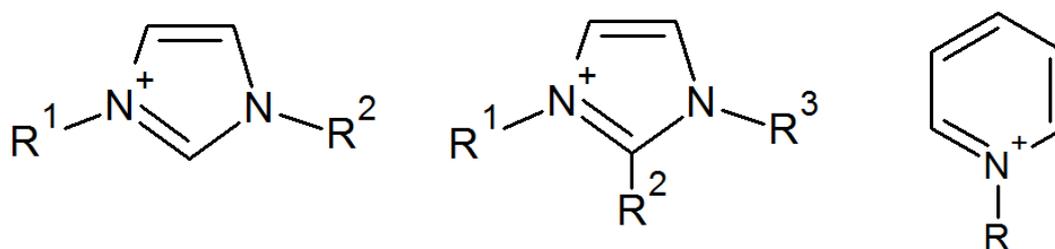


Figura 2. Ejemplos de cationes presentes en líquidos iónicos: *N,N*-dialquil-imidazolio; *N*, *N*-trialquil-imidazolio y *N*-alquil-piridinio

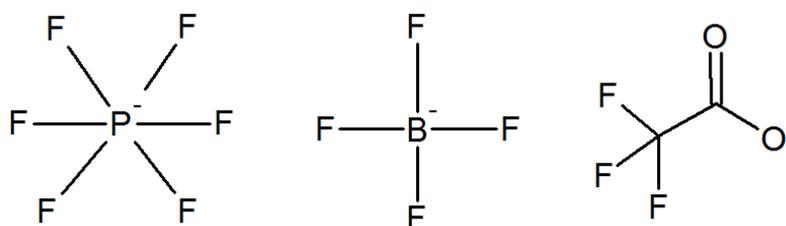


Figura 3. Ejemplos de aniones presentes en líquidos iónicos: Hexafluorofosfato, Tetrafluoroborato y Trifluoroacetato

Los líquidos iónicos son compuestos constituidos exclusivamente por iones que se encuentra en fase líquida. En cambio, las sales fundidas son líquidos que están constituidos por iones pero, debido a su elevada temperatura de fusión, gran poder de corrosión y alta viscosidad, no pueden utilizarse como fase líquida para efectuar reacciones químicas [7].

Los líquidos iónicos no deben ser confundidos con las sales fundidas de altos puntos de fusión (NaCl, KCl, etc), ya que debido a su elevada temperatura de fusión, las sales fundidas son muy corrosivas y difíciles de manejar [6, 7].

La aparición de los líquidos iónicos se remonta a 1914, año en el que se obtuvo el primer líquido iónico conocido como nitrato de etilamonio ([EtNH<sub>3</sub>][NO<sub>3</sub>]), cuyo punto de fusión es 285 K. Posteriormente, en el año de 1948 surgió el desarrollo de líquidos iónicos conformados por iones cloroaluminatos por parte de Hurley y Wier. Sin embargo, fue en el año 1992 cuando el concepto de líquidos iónicos dio un giro inesperado. En este año Wilkes y su equipo descubrieron los fluidos iónicos basados en los aniones tetrafluoroborato [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> y hexafluorofosfato [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. En comparación con los líquidos iónicos a base de iones cloroaluminatos, estos sistemas brindan una alta tolerancia a la hidrólisis, generando una gama más amplia de aplicaciones [8, 9].

A partir de la década de los 90 hasta la actualidad, el estudio de líquidos iónicos se ha centrado en la caracterización de sus peculiares propiedades físicas y químicas y en el desarrollo de nuevas aplicaciones como disolventes [8, 9].

### 1.2.1. Propiedades generales

El campo de los líquidos iónicos se ha ido expandiendo en los últimos años. El descubrimiento de los líquidos iónicos a temperatura ambiente como disolventes, es decir, compuestos químicos cuya temperatura de fusión es inferior a 100 °C, inaugura un gran avance en la industria química [7].

Otro de los motivos por los que los líquidos iónicos han despertado un gran interés en esta industria, es la existencia de un gran número de aniones y cationes que permiten

elegir la combinación más apropiada de ellos para formar un líquido iónico que se adapte a las exigencias de una determinada aplicación. El catión, es el principal responsable del comportamiento químico y, el anión, el que aporta la mayor parte de las propiedades físicas, luego se pueden obtener líquidos iónicos con una gran variedad de propiedades físicas y químicas que los hagan muy específicos.

Entre sus propiedades más comunes cabe destacar [7]:

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

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

### 1.2.2. Propiedades termodinámicas y estructura

Las propiedades de los líquidos iónicos dependen de sus estructuras especiales. Así, se pueden obtener líquidos iónicos con propiedades muy distintas de otros variando la estructuras, es decir, variando los iones que hay presentes. Algunas de las propiedades específicamente diseñadas son [8, 9]:

#### a. Punto de fusión

El punto de fusión de un líquido iónico es una de las características que mejor lo define, luego es de gran importancia conocer la relación entre su estructura y su punto de fusión.

Cationes con bajo punto de fusión se corresponden con una baja simetría, interacciones moleculares débiles y una buena distribución de carga en el catión [8].

Además, el anión también tiene cierta influencia en el punto de fusión. En general, un incremento en el tamaño del anión con la misma carga supone una disminución del punto de fusión [8].

#### b. Densidad

La densidad es una de las propiedades termofísicas más frecuentemente medida, probablemente debido a que casi todas las aplicaciones de los líquidos iónicos requieren el conocimiento de ésta.

La dependencia de la densidad de un líquido iónico sobre el tipo de catión y anión es muy clara. Existe una relación casi lineal entre la densidad del líquido iónico y la longitud de la cadena del catión: la densidad disminuye a medida que la cadena del alquilo en el catión se hace más largo [1]. En general, se puede concluir que la

densidad de los líquidos iónicos disminuye a medida que aumenta el volumen de los cationes [8].

### c. Viscosidad

La viscosidad de los líquidos iónicos está determinada por su tendencia a formar puentes de hidrógeno y por la resistencia de sus interacciones de van der Waals, además de por la estructura del catión [8].

Estudios evidencian que la viscosidad aumenta como resultado de la formación de puentes de hidrógeno entre los átomos de hidrógeno del catión imidazolio y el anion, y debido a las interacciones fuertes de van der Waals que se producen entre los iones. Además, como hemos afirmado anteriormente la viscosidad del líquido iónico también está influenciada por la estructura del catión. Las viscosidades más bajas son usualmente obtenidas para sales que contienen el ion 1-etil-3-metilimidazolio [8].

Se cree que aniones de baja masa molar provocan un aumento de la viscosidad como podemos ver en los resultados obtenidos en ensayos realizados con líquidos iónicos de la familia imidazolio [12]:

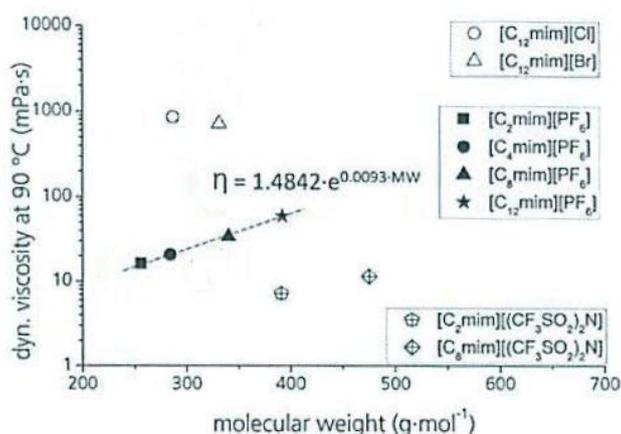


Figura 4. Viscosidad frente al peso molecular de algunos líquidos iónicos. Este estudio se ha llevado a cabo con un flujo de cizalla de 1000 s<sup>-1</sup> y a 90 °C [12].

En otro reciente estudio sobre el líquido iónico dicianamida de N-alkil-N-metilmorfolinio, encontramos la relación existente entre la densidad, la viscosidad y la conductividad en función de la longitud de la cadena del alquilo [1]:

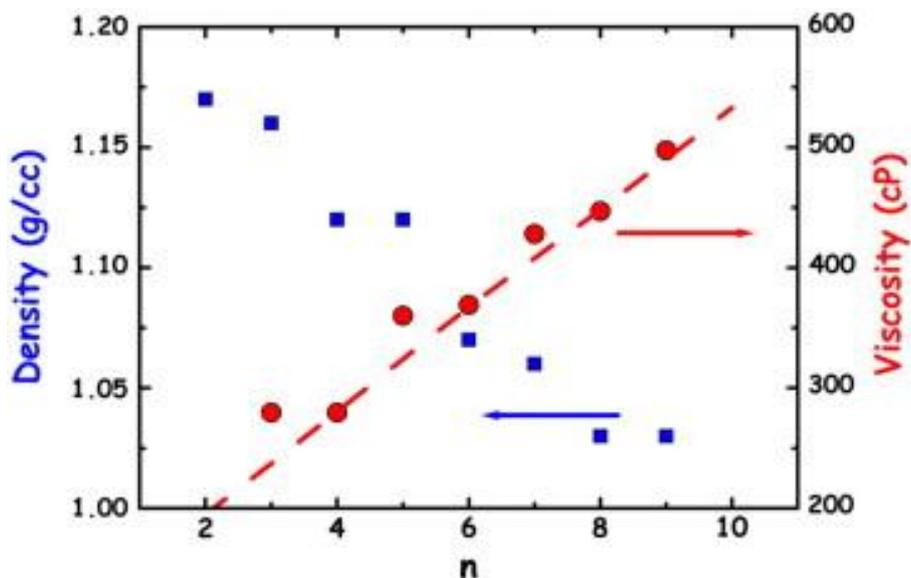


Figura 5. Densidad y viscosidad del N-alkyl-N-methylmorpholinium dicyanamide.

Figura extraída de [1].

Como podemos observar en la figura 4, las cadenas de alquilo más largas conducen a un aumento de la viscosidad. Los valores de densidad de las sales de morfolinio investigadas se encuentran en el rango de 1.17 a 1.3 g / cm<sup>3</sup>. Por lo tanto, podemos llegar a la conclusión de que la densidad disminuye a medida que la cadena de alquilo en el catión se hace más larga [1].

La longitud de la cadena de alquilo también presenta un efecto notable en la conductividad de algunas sales: las cadenas de alquilo más largas conducen a un aumento de la viscosidad y una correspondiente disminución en la conductividad [1].

### 1.2.3. Usos y aplicaciones

Todas sus aplicaciones están basadas en sus propiedades. Entre sus múltiples aplicaciones, además de su capacidad para disolver numerosas sustancias, podemos destacar su comportamiento como [9, 10]:

- **Fluidos de transferencia de calor en sistemas de energía solar**, debido al amplio rango de temperatura en el que se encuentran en estado líquido y su alta estabilidad térmica [10].
- **Lubricantes**, debido a su baja volatilidad y alta estabilidad térmica. Permiten disminuir la fricción y el desgaste en contactos metal-metal, metal-cerámico y cerámico/cerámico [11].
- **Plastificantes**, debido a la necesidad de plastificantes con propiedades térmicas y de volatilidad mejoradas que puedan ser usados a baja temperatura [10].
- **Adhesivo** en la fabricación de nuevas pinturas [10].
- Su utilización en la **síntesis de fármacos** [10].
- Como **fluidos en ingeniería**, para la modificación superficial de materiales en forma de nanopartículas.
- En la industria electroquímica como **electrolitos en baterías y en condensadores**, debido a sus buenas propiedades de transferencia de carga y materia [9].

### 1.2.4. Síntesis de los líquidos iónicos

Los líquidos iónicos se obtienen principalmente a partir de dos métodos [8]:

- Reacciones de cuaternización.
- Reacciones de intercambio.

El método de cuaternización consiste en poli-sustituir una amina o una fosfina hasta obtener una estructura cuaternaria mediante la reacción con un haluro de alquilo [8].

Este método posee un amplio rango de haloalcanos disponible. Las reacciones transcurren a temperaturas moderadas. Sin embargo, el tiempo de reacción es muy dependiente de la reactividad del haloalcano utilizado, por lo que es aconsejable trabajar en atmosferas inertes.

En situaciones donde no es posible formar el anión deseado por medio de la reacción de cuaternización, se requiere de una etapa adicional de intercambio iónico [8].

En el método de intercambio iónico podemos seguir tres alternativas para modificar el anión y obtener el líquido iónico. La primera opción es tratar el haluro con un ácido de Lewis; la segunda se fundamenta en la adición de una sal metálica  $\text{NaBF}_4$ ; y, por último, el tercer camino consiste en la reacción de desplazamiento de ion haluro por un ácido fuerte  $\text{HPF}_6$  [8].

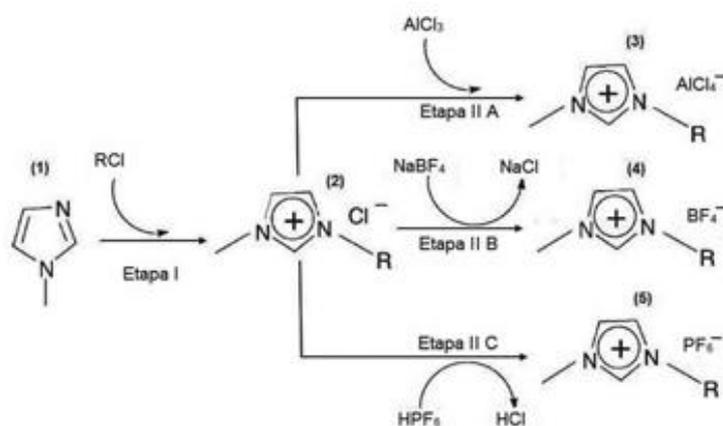
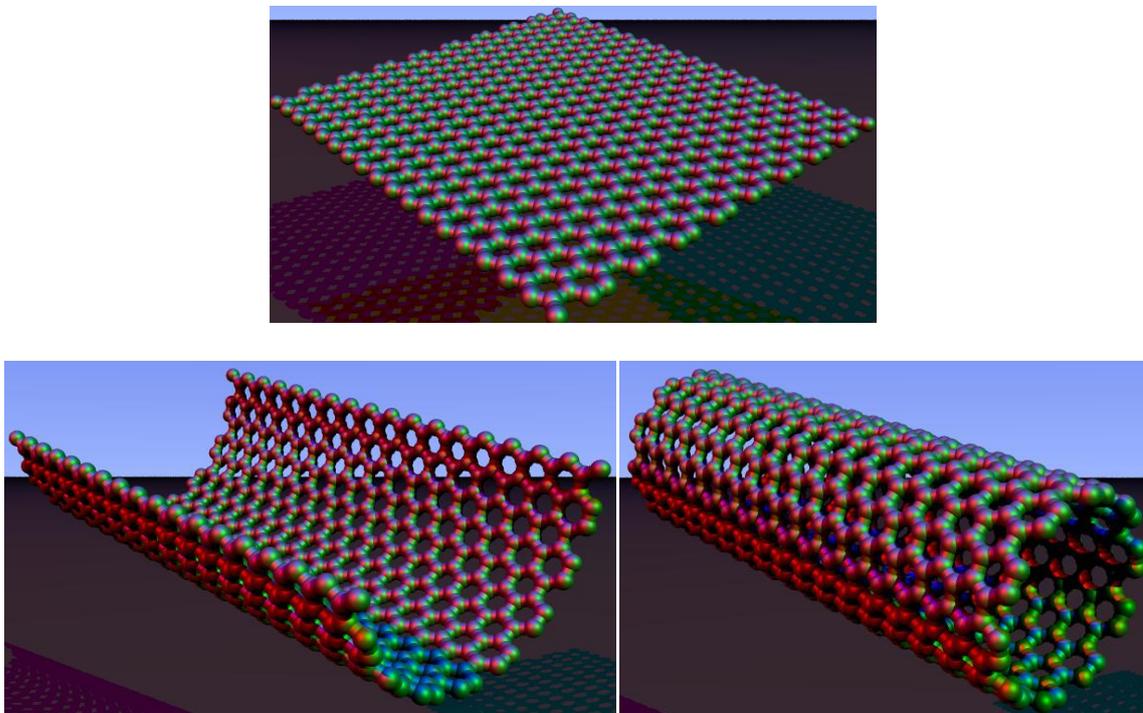


Figura 6. Trayectorias de síntesis de líquidos iónicos (1): metilimidazolio  $[\text{MIM}]^+$ . (2): *R*-metilimidazolio cloro  $[\text{RMIM}]^+\text{Cl}^-$ , (3): *R*-metilimidazolio tetracloroaluminato  $[\text{RMIM}]^+[\text{AlCl}_4]^-$ , (4): *R*-metilimidazolio tetrafluoroborato  $[\text{RMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ , (5): *R*-metilimidazolio hexafluorofosfato  $[\text{RMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$ . Figura extraída de [8].

### 1.3. Nanotubos de carbono

Los Nanotubos de Carbono fueron descubiertos en Japón por S. Iijima en 1991, durante sus trabajos de investigación sobre fullerenos. En un principio éstos fueron denominados Buckytubes [13].

Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono. Presentan una nanoestructura única como podemos ver en la figura 4 constituida por una lámina formada por redes hexagonales de carbono enrollada sobre sí misma formando tubos de carbono con diámetros nanométricos y longitudes del orden de las micras [14].



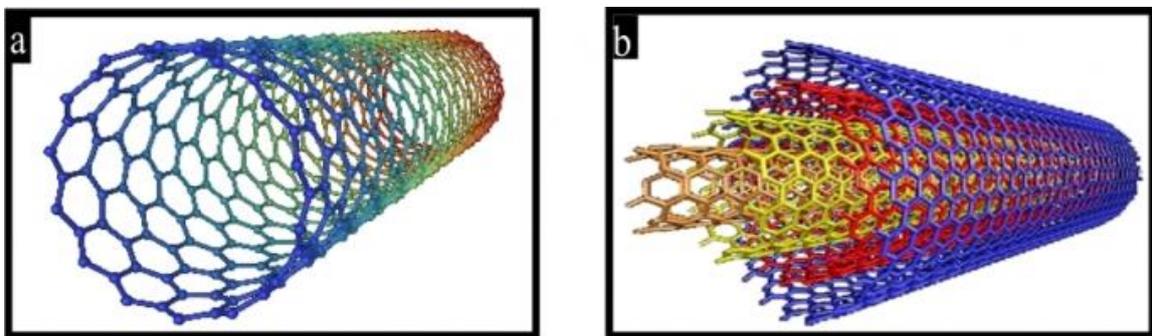
*Figura 4. Formación de un nanotubo de carbono a partir de una lámina de grafeno.*

Dependiendo del grado de enrollamiento y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna [14].

### 1.3.1. Estructura y tipos de superficies de carbono

Estructuralmente, como hemos mencionado anteriormente, los nanotubos de carbono (NTC) están compuestos por láminas de grafeno enrolladas formando un tubo. Las paredes laterales de los tubos están formadas por redes hexagonales de carbono mientras que aquellos que posean extremos, éstos se alternan con redes heptagonales y pentagonales [15]. Dependiendo del rango de los diámetros podemos distinguir dos grandes tipos de nanotubos: los de pared simple (SWCNTs) y los de pared múltiple (MWCNTs).

Los nanotubos de pared simple (SWCNTs) están compuestos por una única estructura, mientras que los nanotubos de pared múltiple (MWCNTs) están formados por dos o más estructuras dispuestas de forma concéntrica, como podemos ver en la figura 5.



*Figura 5. Nanotubos de pared simple (a), Nanotubos de pared múltiple (b). Figuras extraídas de [15].*

#### Nanotubos de pared simple

Se trata de una sola capa de grafeno enrollada sobre si misma formando un tubo. La mayoría de los nanotubos de pared simple (SWCNT) tienen un diámetro aproximadamente de 1 nanómetro, y pueden llegar a ser muy largos.

Los nanotubos de este tipo están caracterizados por los índices de quiralidad ( $n, m$ ) que describen como se enrolla la lámina de grafeno. Dependiendo de los valores que  $n$  y  $m$  tomen podemos tener 3 estructuras básicas de nanotubos de pared simple: ZigZag ( $m=0$  y  $\theta=0$ ), Sillón ( $m=n$  y  $\theta=30^\circ$ ) y quirales ( $m \neq n \neq 0$  y  $0 < \theta < 30^\circ$ ) como se muestra en las imágenes 6 y 7 [15, 16].

En la configuración zig-zag, las uniones C-C de cada hexágono son perpendiculares al eje del tubo, mientras que en la configuración sillón son paralelas a dicho eje. Cuando la unión C-C forme un ángulo con el eje principal del tubo, la configuración se denomina quiral.



Figura 6. Configuraciones posibles de los nanotubos de carbono, extraída de [15].

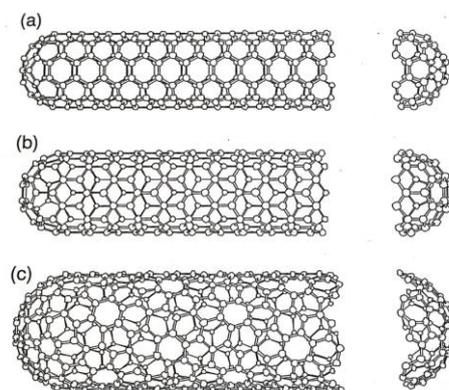


Figura 7. Tipos de estructura de nanotubos: (a) Sillón, (b) ZigZag, (c) Quiral. Figura extraída de [19].

## Nanotubos de pared múltiple

Se trata de un nanotubo en cuyo interior hay otros nanotubos de diámetro cada vez menor. Los nanotubos de pared múltiple (MWCNT) constan de varias capas laminadas (tubos concéntricos) de grafeno (figura 5b). Estos nanotubos están radialmente separados por aproximadamente 0.34 nm, además poseen un diámetro externo de 10 a 50 nm [16]. Los nanotubos alineados de pared múltiple se caracterizan por no tener separación radial entre los tubos concéntricos.

Para describir las estructuras de los nanotubos de paredes múltiples podemos recurrir a dos tipos de modelos: el modelo de la muñeca rusa, en el que las láminas de grafito están dispuestas en tubos concéntricos que van reduciendo su diámetro, y el modelo del pergamino, en el que una sola lámina de grafito se enrolla en torno a sí mismo [17].

### 1.3.2. Propiedades

#### a. Propiedades eléctricas

Los nanotubos se caracterizan por presentar una gran complejidad electrónica. La propiedad eléctrica más importante es la conductividad. Este tipo de estructuras pueden comportarse, desde el punto de vista eléctrico, como semiconductores e incluso pueden presentar, en algunos casos, superconductividad, dependiendo de la forma en la que se enrolle la lámina de grafito, del diámetro y de los índices de quiralidad [16, 18, 19].

#### b. Propiedades mecánicas

Desde el punto de vista mecánico, los nanotubos de carbono se conocen como las fibras más fuertes hasta el momento debido a la estabilidad de los enlaces entre los

átomos de carbono. Las propiedades mecánicas se deben principalmente a la estructura molecular del grafeno [19].

Se ha observado que los nanotubos de carbono son capaces de variar su forma en función de la deformación a la que estén sometidos, sin que esto suponga un cambio irreversible de su estructura molecular. Es decir, frente a esfuerzos de deformación, éstos recuperan su forma original en un cierto margen. Presentan un módulo de Young que oscila entre los 0,3 y 1,8 terapascales para los MWCNTS, si bien hasta la fecha solo se han podido obtener experimentalmente hasta los 0,8 TPa [16, 19].

Por otro lado, estudios afirman que los nanotubos no pueden ser comprimidos o flexionados en la dirección de su eje, ya que esto supone el colapso del mismo [16].

### c. Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas están relacionadas con el diámetro de los nanotubos mientras que la longitud de éstos no influye notablemente [16, 20].

Los nanotubos de carbono presentan una conductividad térmica muy alta en la dirección del eje. Algunos modelos predicen que su conductividad podría llegar a ser de 6000 W/m·K (mientras que la del diamante es de 3320W/m·K). En cambio, si se les aplica calor en la dirección perpendicular al eje, se les pueden considerar aislantes térmicos. Debido a esto, sería posible obtener materiales con alta conductividad térmica en una dirección pero aislantes en otra, dependiendo de la orientación de los nanotubos de carbono [20].

Además son muy estables térmicamente, siendo estables a 2.800 °C en el vacío y a 750 °C en el aire.

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

### 1.3.3. Usos y aplicaciones

Debido a sus excelentes propiedades, los nanotubos poseen aplicaciones en una infinidad de campos.

Entre sus aplicaciones podemos destacar su utilización como pinturas en aeronaves y como supercondensadores flexibles. Su adición a ciertos materiales permite obtener nuevos materiales con propiedades físicas excelentes. Además presentan una buena capacidad de almacenamiento de combustible ya que son capaces de absorber cualquier gas [16].

Por otro lado, sus estructuras los hacen muy atractivos en aplicaciones bioelectricomecánicas [16].

### 1.3.4. Síntesis

Los métodos utilizados para la síntesis de los nanotubos de carbono son: descarga por arco, vaporización láser y deposición química en fase vapor.

#### **Descarga por arco**

Los primeros nanotubos descubiertos en 1991, fueron creados por este método. Esta técnica se basa en dos barras de grafito de alta pureza que son usadas como cátodo y ánodo, entre los cuales se establece un arco eléctrico cuando se aplica una diferencia de potencial entre ambos que acelera a una gran cantidad de electrones hacia el

ánodo como podemos ver en la figura 8. La fuente de tensión normalmente oscila entre los 20 y 40 V y la corriente entre 50 y 100 A [15, 16].

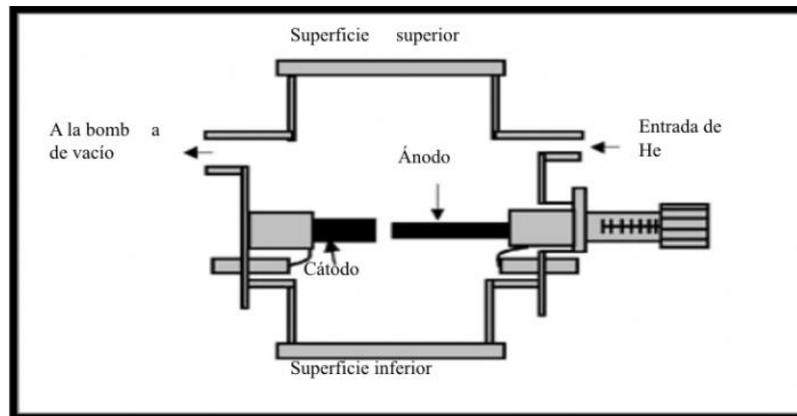


Figura 8. Equipo del proceso Descarga por arco. Figura extraída de [15].

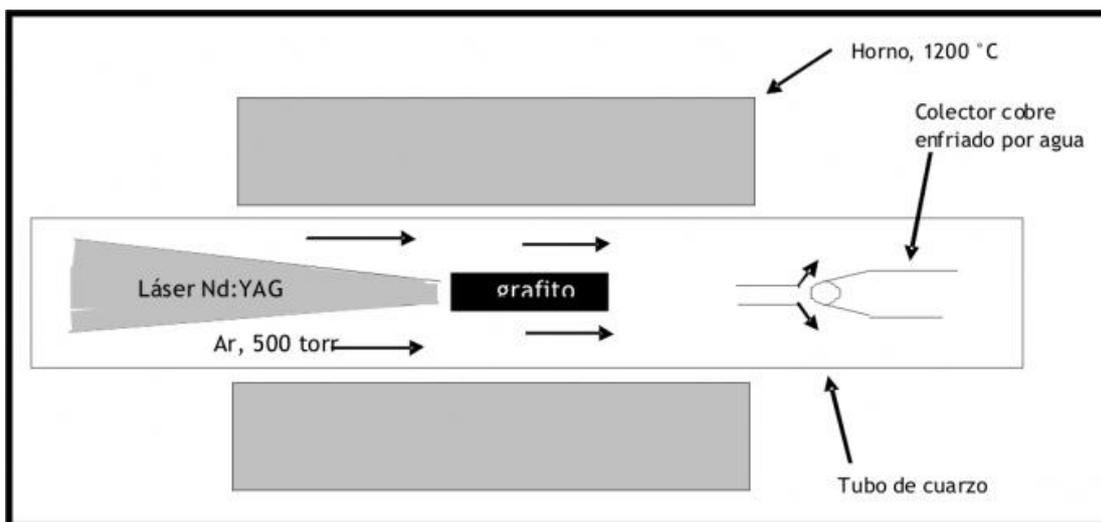
El ánodo (con un diámetro aproximado de 6 mm) se va consumiendo durante la reacción por lo que se debe ajustar su posición desde el exterior de la cámara, de forma tal que se mantenga constante la distancia entre los electrodos durante la generación del arco (alrededor de 1 mm). El cátodo (con un diámetro de 9 mm) cuenta con un sistema de enfriamiento para evacuar el calor generado en el proceso. El carbono se evapora y parte del mismo se vuelve a condensar en forma de nanotubos en el centro del cátodo. La cámara trabaja en una atmósfera inerte a bajas presiones [15, 16].

Este método se utiliza para producir fundamentalmente nanotubos de pared múltiple, aunque también se puede utilizar para los de pared. Se obtiene nanotubos de excelente calidad, ya que una vez obtenidos se calientan para que las impurezas se oxiden y se desprendan de los mismos [15, 16].

## Vaporización láser

La técnica se basa en la vaporización de un blanco de grafito mediante la radiación de un láser de alta potencia. Este proceso se lleva a cabo en un horno a 1200°C utilizando un tubo de cuarzo como reactor como podemos observar en la figura 9. Se emplea una atmósfera inerte a una presión de 500 torr [15, 16].

El grafito es arrastrado por un flujo de gas inerte desde el horno a un colector de cobre refrigerado por agua, que se encuentra a la salida del horno. Los nanotubos se forman cuando el grafito vaporizado entra en contacto con la superficie fría, condensando sobre las paredes del reactor.



*Figura 9. Equipo del proceso de vaporización láser. Figura extraída de [15].*

Si utilizamos un blanco de grafito puro obtendremos nanotubos de pared múltiple. En cambio, si el grafito es dopado con Co, Ni o Fe (materiales ferromagnéticos), esta técnica nos permite sintetizar nanotubos de pared simple [15, 16].

En los procesos de descarga por arco y vaporización láser se alcanzan temperaturas de hasta 3000 o 4000 °C (punto de fusión del grafito) para permitir la evaporación de las

posibles fuentes de carbono y, así, obtener nanotubos de carbono tras la condensación de estos vapores. Por lo que estas técnicas suponen un gran coste.

### Deposición química en fase vapor

La técnica de deposición de vapor químico se basa en la descomposición de hidrocarburos a altas temperaturas sobre un metal de transición para posteriormente obtener nanotubos en un reactor de deposición química en fase de vapor (CVD).

En este procedimiento el sustrato (nanopartículas de un metal como el Co o Ni) se mezcla con un catalizador (como puede ser MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y ambos son calentados en un pequeño horno. La materia prima (hidrocarburo en estado gaseoso) fluye a través de un tubo de cuarzo (reactor de deposición química) durante un determinado periodo de tiempo, para posteriormente obtener los nanotubos cuando el medio en el que están contenidos se enfría hasta alcanzar una temperatura ambiente, tal y como se puede observar en la figura 10 [15, 16].

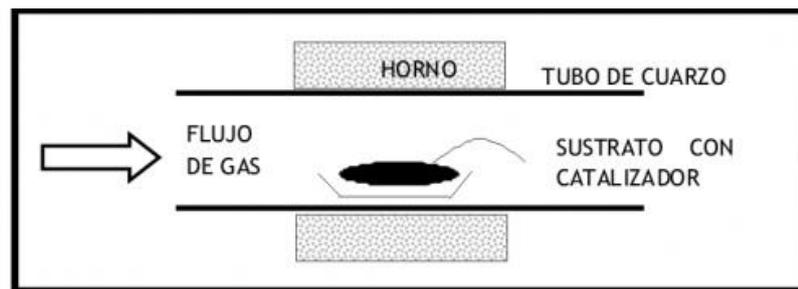


Figura 10. Equipo del proceso de deposición química en fase vapor. Figura extraída de [15].

## 1.4. Tamaño de partículas

El análisis del tamaño de partícula es un parámetro muy importante en muchas aplicaciones industriales y de investigación.

### 1.4.1. Fundamentos del tamaño de partículas

Para determinar el tamaño de un sólido lo habitual es medir tres dimensiones (X, Y, Z), pero no todos los cuerpos tridimensionales son regulares, lo que dificulta la determinación de sus dimensiones.

Por ello, aquellos cuerpos irregulares se aproximan a una esfera, caracterizada únicamente por su diámetro. De esta forma surge el concepto de diámetro equivalente y la teoría de la esfera equivalente. Esta teoría consiste en asemejar cualquier cuerpo irregular a una esfera hipotética cuyo diámetro equivalente será el que nos determine la dimensión aproximada del cuerpo. Para la aplicación de esta teoría es necesario conocer algunas propiedades del cuerpo. En función de la técnica empleada usaremos distintas propiedades [25, 26].

### 1.4.2. Técnica experimental

Cada técnica medirá un diámetro diferente, de modo que cada una considerará la partícula como una esfera de diferente tamaño. Aunque cada técnica nos proporcione un diámetro distinto, en función de la propiedad determinada, todas son correctas.



Figura 11. Diferentes diámetros medidos en función de la técnica empleada. Figura extraída de [25].

Disponemos de las siguientes técnicas para la determinación del tamaño de partículas:

a. Retención por tamices

Es uno de los métodos más sencillos para medir el tamaño y distribución de las partículas. Consiste en hacer pasar el material por un sistema de cilindros paralelos que incluyen una maya o tela metálica interior con agujeros cuadrados de diferentes tamaños. Los tamices se someten a vibración durante 10 min de manera que el material pase por todos los tamices y quede disperso en diversas fracciones entre los tamices [25, 26].

b. Análisis por imagen

Mide el área de cada partícula y se divide por el número de partículas. También podemos estudiar otras propiedades de las partículas (longitud máxima, mínima, perímetro, etc) [25].

### c. Microscopia

Este método permite visualizar las propias partículas, observando su forma, comprobando así si se ha realizado una correcta dispersión. Es un método muy exacto porque además de informar del tamaño, deduce la forma y el grosor de partícula predominante [25].

### d. Análisis con Grindómetro

Consiste en medir el tamaño máximo de aglomerados de pigmentos presentes en una pintura [25].

### e. Análisis por Sedimentación

Está basada en la Ley de Stokes, que relaciona la velocidad de sedimentación con el radio de la partícula. Genera una medida de tamaño de una esfera con la misma tasa de sedimentación.

Es una técnica sencilla, aunque lenta. Además, no sirve para emulsiones donde las partículas sedimenten de forma rápida o no sedimenten [25].

### f. Difracción láser

Es una de las técnicas más utilizadas debido a su amplio rango de mediciones y al alto rendimiento de las muestras.

Esta técnica mide las distribuciones de tamaño de partícula en función del ángulo de refracción de la luz dispersada cuando un rayo láser pasa a través de una muestra de partículas dispersadas. Las partículas grandes dispersan la luz en ángulos pequeños en relación con el rayo láser, y las partículas pequeñas dispersan la luz en ángulos grandes. Luego se analizan los datos de la intensidad de dispersión angular para

calcular el tamaño de las partículas responsables de crear el patrón de dispersión. La imagen que obtenemos nos muestra el diámetro de la esfera equivalente [25].

Es importante tener en cuenta que al realizar los ensayos de difracción no se obtiene el número exacto de partículas como tal, sino que se obtiene una distribución de tamaño en volumen, es decir, el porcentaje de volumen ocupado por partículas de cada tamaño.

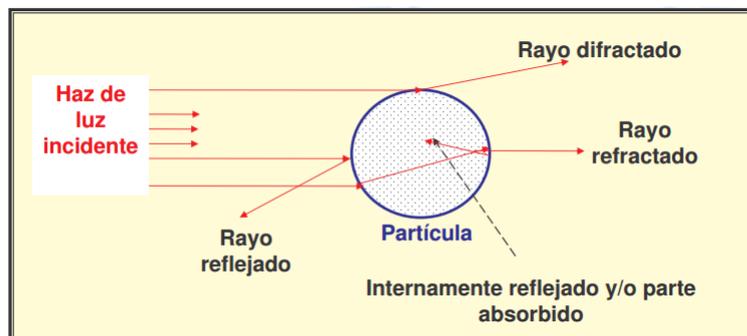


Figura 12. Partícula incidida por un haz láser. Figura extraída de [25].

Este método consiste en hacer pasar un láser de He-Ne con una  $\lambda=632,8$  nm sobre una muestra pulverizada, en seco o en suspensión en un líquido no reactivo. La luz se difracta y se produce una figura de difracción [27, 28].

El equipo cuenta con un sistema de alimentación y dispersión, un sistema óptico y un sistema para el proceso de datos. [27, 28].

Esta técnica posee grandes ventajas como la capacidad para realizar mediciones rápidas (resultados en menos de un minuto); la capacidad de repetitividad (en cada medición se muestrea un gran número de partículas); la capacidad de retroalimentación debido al monitoreo y control del proceso de alimentación y de dispersión; y la no necesidad de calibrado debido a la facilidad de verificación de los resultados con estándares de referencia [27, 28].

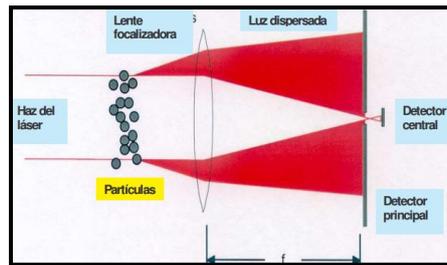


Figura 13. Equipo de difracción láser por dentro. Figura extraída de [25].

### 1.4.3. Clasificación de las partículas según su tamaño

La Convención de la Farmacopea de Estados Unidos (USP) define los siguientes estándares de tamaño de partículas [26]:

- Muy grueso: > 1000  $\mu\text{m}$ .
- Grueso: 355-1000  $\mu\text{m}$ .
- Moderadamente fino: 180- 355  $\mu\text{m}$ .
- Fino: 125- 180  $\mu\text{m}$ .
- Muy fino: 90- 125  $\mu\text{m}$ .

## 1.5. Reología

La reología es la ciencia que estudia el comportamiento de los fluidos sometidos a diferentes tipos de esfuerzos. Dicho en otras palabras, es la rama de la física que estudia el flujo y la deformación de la materia. Esta ciencia es aplicable a todos los materiales, desde gases hasta sólidos, y consiste en estudiar la relación existente entre la fuerza que se ejerce sobre un material y la deformación que éste experimenta al fluir y, así, caracterizar la materia y definir sus parámetros reológicos (como viscosidad y elasticidad); diseñar equipos y dispositivos que se adecuen a la materia que se va a procesar; e incluso diseñar materiales nuevos con respuestas mecánicas definidas y

muy específicas [21]. Fue el científico estadounidense Eugene Cook Bingham quien propuso este concepto en el siglo XX (1878-1945) [21, 22].

Hoy en día, este campo de estudio es de gran interés debido a su aplicación en algunos materiales como alimentos, aceites, adhesivos, etc [23].

### 1.5.1. Viscosidad

Se habla de viscosidad para hacer referencia a la resistencia que ejerce un fluido ante una deformación tangencial. En otras palabras, esta magnitud determina la velocidad con la que se deforma un fluido cuando este es sometido a un esfuerzo, como podemos observar en la Ley de la viscosidad de Newton mencionada anteriormente [21].

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

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

### 1.5.2. Esfuerzo de corte

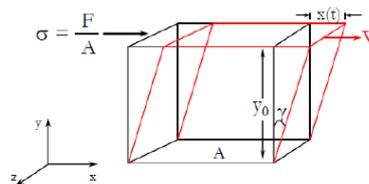


Figura 14. Esfuerzo y deformación de un fluido al aplicar una fuerza  $F$ .

Figura extraída de [23].

Para entender mejor la imagen anterior vamos a definir dos conceptos claves: esfuerzo cortante y deformación.

La fuerza requerida para mover un cuerpo está relacionada con el área en contacto con la sustancia a trabajar, de esta forma podemos definir el esfuerzo de corte como la fuerza por unidad de superficie [22]:

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

Donde  $\tau$  se mide en Pascales (Pa), F en Newton (N) y la superficie en  $m^2$ .

### 1.5.3. Deformación y velocidad de deformación

Como podemos ver en la figura 11, al aplicar una fuerza sobre un material este se deforma, es decir, se produce un cambio en la dimensión o forma del material debido a los esfuerzos producidos al aplicar dicha fuerza.

En otras palabras, la deformación ( $\varepsilon$ ) unitaria o axial, se define como la modificación de la longitud de un cuerpo ( $\Delta L$ ) por unidad de longitud (L):

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

La velocidad de deformación es una magnitud que mide el cambio de deformación respecto al tiempo:

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

La velocidad de deformación también se puede expresar como:

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

Donde  $V$  se mide en (m/s) y  $L$  en (m). Por tanto, la unidad de la velocidad de deformación, también llamada gradiente de cizalla, es ( $s^{-1}$ ) [24].

#### 1.5.4. Fundamentos básicos de reología: viscoelasticidad

El comportamiento reológico de un material está basado en la viscoelasticidad. Es decir, este comportamiento es el resultante de un sistema fluido (newtoniano o no) y un sistema elástico (fluidos viscoelásticos) [22].

Como hemos visto anteriormente, podemos describir el comportamiento de los fluidos simples a través de la Ley de la viscosidad de Newton. Estos materiales se deforman tras la aplicación de una fuerza y al superar un cierto esfuerzo umbral no recuperan su posición inicial ya que se produce una deformación permanente llegando incluso, en algunos casos, a la rotura del material. Esto sucede cuando el esfuerzo aplicado supera el límite de resistencia del material, provocando deformaciones irreversibles que hacen que el material comience a fluir tras la ruptura de su estructura. [22].

En cambio, el comportamiento de un sólido elástico perfecto, también llamado sólido ideal, viene definido por la ley de elasticidad de Hooke, la cual establece que el esfuerzo de corte es proporcional al desplazamiento. Es decir, al aplicar un esfuerzo al sólido, se produce una deformación proporcional al esfuerzo aplicado que desaparecerá cuando éste cese, volviendo a su posición inicial [22].

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

donde  $E$  es el módulo de elasticidad de Young, el cual define la rigidez del material o resistencia a la deformación elástica (no permanente).

Sin embargo, como su nombre indica este comportamiento ideal de recuperar su forma inicial solo sucedería en sólidos ideales.

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

En este trabajo se llevaran a cabo ensayos de oscilación, variando la deformación y la frecuencia del esfuerzo aplicado, las cuales son descritas por las siguientes ecuaciones:

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

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta)$$

donde  $\gamma_0$  es la deformación máxima,  $\sigma_0$  el esfuerzo máximo,  $\omega$  la velocidad angular,  $t$  el tiempo y  $\delta$  el desfase entre el esfuerzo y la deformación.

Aplicando reglas trigonométricas, en función de valor de  $\delta$ , el esfuerzo se puede descomponer en dos componentes sinusoidales, una en fase con la deformación y otra desfasada 90°, por lo que la ecuación anterior quedaría de la siguiente manera:

$$\sigma = \sigma' + \sigma'' = \sigma'_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) + \sigma''_0 \cdot \cos(\omega \cdot t)$$

De esta ecuación nace el concepto de módulo elástico ( $G'$ ) y módulo viscoso ( $G''$ ) definidos como:

$$G' = \frac{\sigma'_0}{\gamma'_0} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \cos(\delta)$$

$$G'' = \frac{\sigma''_0}{\gamma''_0} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \text{sen}(\delta)$$

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

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

Mientras que el módulo  $G''$  nos muestra la energía perdida en la deformación durante el proceso de cizalla ya que la deformación de un cuerpo viscoso no es reversible y, por tanto, la energía se pierde [23].

En los ensayos de oscilación llevados a cabo en este proyecto, calcularemos ambos módulos bajo ciertas condiciones con el fin de determinar el comportamiento de nuestro líquido iónico y sus dispersiones y la evolución de su deformación respecto al tiempo tras someter la muestra a un esfuerzo constante.

## 2. Objetivos

Los principales objetivos de este trabajo son:

- Caracterización y comportamiento reológico del líquido iónico 1-etil, 3-metilimidazolio dicianamida y de sus dispersiones con distintos tipos de nanotubos de carbono.
- Comparación del comportamiento reológico del líquido iónico y sus dispersiones con los nanotubos de carbono.
- Determinación del comportamiento viscoso de los nanofluidos en flujo de cizalla en estado estacionario.
- Determinación de la región de viscoelasticidad lineal y el comportamiento viscoelástico del líquido iónico y de los nanofluidos.
- Estudio del efecto de la temperatura en las dispersiones.
- Determinación de la distribución de tamaño de partículas a temperatura ambiente mediante difracción láser del líquido iónico y sus dispersiones.
- Estudio de la conductividad eléctrica del líquido iónico y de sus dispersiones.
- Ensayos de rayado (Tribología) para el estudio del comportamiento de nuestras dispersiones como lubricante.

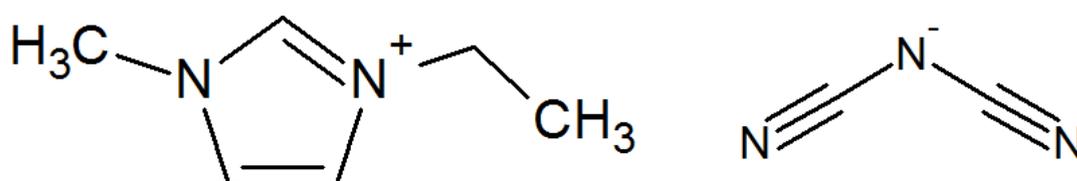
### 3. Materiales y metodología

#### 3.1. Materiales

A continuación se especifican los materiales utilizados en todo el proceso experimental.

##### 3.1.1. Líquido iónico 1-etil, 3-metilimidazolio dicianamida

En este proyecto hemos trabajado con el líquido iónico (LI) 1-etil- 3-metilimidazolio dicianamida (EMIM DCA), cuya fórmula molecular es  $C_8H_{11}N_5$  y su peso molecular, 177,21 g/mol [29].



*Figura 15. Estructura del 1-etil- 3-metilimidazolio dicianamida*

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

Uno de los motivos principales por los que se ha seleccionado este líquido iónico como material de trabajo es por su baja toxicidad ya que no contiene elementos como azufre, fósforo o boro.

Este LI, que aun sigue siendo objeto de estudio, por lo que muchas de sus propiedades aun no están disponibles, ha sido suministrado por la compañía Ionic Liquids Technologies (io-li-tec) GmbH, de donde hemos obtenido la ficha técnica correspondiente a nuestro líquido iónico.

### 3.1.2. Tipos de superficies de carbono

Los nanotubos utilizados en nuestras dispersiones han sido los siguientes:

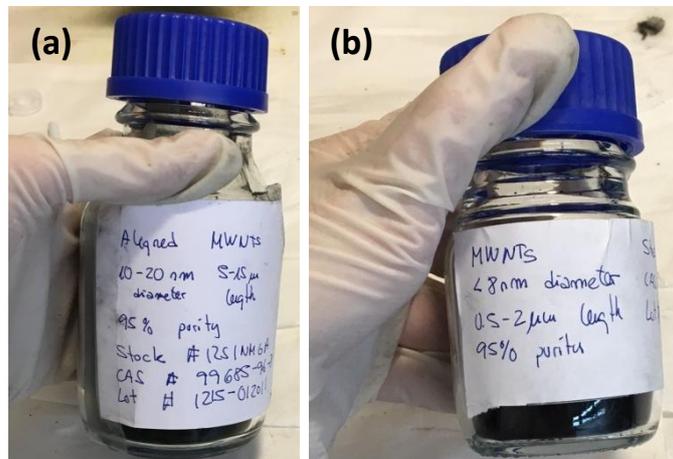


Figura 16. Nanotubos de carbono (a) de pared múltiple, (b) de pared múltiple alineados

Ambos nanotubos son de pared múltiple, con una pureza del 95 %. En el caso de los alineados (a) su diámetro oscila entre los 10 y 20 nm y su longitud entre 15  $\mu\text{m}$  los más largos y 5  $\mu\text{m}$  los más cortos. Además presenta una superficie específica de 40-300  $\text{m}^2/\text{g}$  y una densidad de 2,1  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Mientras que los de pared múltiple cortos (b) presentan un diámetro exterior de hasta 8 nm y un diámetro interior de 2-5 nm, una longitud que oscila entre 0,5  $\mu\text{m}$  los más cortos y 2  $\mu\text{m}$  los más largos, y una superficie específica de 500  $\text{m}^2/\text{g}$  [30].

No se ha podido realizar el estudio reológico de los nanotubos de pared simple por falta de material pero si hemos podido caracterizar el tamaño de sus partículas, así como medir su conductividad eléctrica, por lo que también haremos una breve introducción de sus características. Éstos presentan un diámetro exterior que oscila entre los 1 y 2 nm, y un diámetro interior entre los 0,8 y 1,6 nm. Además tienen una longitud entre los 5 y 30  $\mu\text{m}$ , y una superficie específica de 380  $\text{m}^2/\text{g}$ .

	<b>MWCNTs</b>	<b>Alineados</b>	<b>SWCNTs</b>
Pureza (%)	95	95	95
Diámetro (nm)	<8/ 2-5	10-20	1-2/ 0,8-1,6
Longitud (µm)	0,5-2	5-15	5-30
SSA (m <sup>2</sup> /g)	500	40-300	380
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	-	2,1	-

*Tabla 1. Características de los nanotubos de carbono suministradas por el fabricante.*

Estos nanotubos de carbono han sido fabricados por Nanostructures & Amorphous Materials Inc. (Texas, USA), de donde hemos obtenido las fichas técnicas de estas nanofases.

<b>(a)</b>		<b>(b)</b>	
Componentes	Contenido (%)	Componentes	Contenido (%)
MWCNT	<b>95-98</b>	C	<b>97.46</b>
Carbón amorfo	<b>&lt;3</b>	Al	<b>0.19</b>
Ni	<b>0.12</b>	Cl	<b>1.02</b>
La	<b>0.06</b>	Co	<b>1.09</b>
Silicato	<b>0.02</b>	S	<b>0.24</b>

*Tabla 2. Contenido de los nanotubos de carbono, (a) MWCNTs Alineados 1215NMGA, (b) MWCNTs 1225YJS. Datos obtenidos del fabricante.*

## 3.2. Equipos empleados

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

### 3.2.1. Equipos empleados en la preparación de las muestras

#### 3.2.1.1. Ultrasonidos

Este equipo se utiliza en la preparación de las dispersiones de líquido iónico y nanotubos de carbono, con el objetivo de mejorar la agitación de las nanofases.

El equipo utilizado es un generador de ultrasonidos (sonicador) de alta eficiencia Labsonic M de Sartorius (Goettingeng, Alemania) [31].

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

#### 3.2.1.2. Pulidora

Para pulir los discos de acero inoxidable que posteriormente se utilizaran en los ensayos tribológicos hemos utilizado una pulidora Buehler modelo Phoenix Beta (figura 17), hasta conseguir valores de rugosidad superficial aceptables ( $< 0.15 \mu\text{m}$ ), que serán comprobados a continuación [31, 32].

Este equipo está formado por un eje rotor que acciona el cabezal por medio de un mecanismo que ofrece velocidades entre 30 y 600 rpm.



*Figura 17. Pulidora Buehler modelo Phoenix BETA.*

### 3.2.1.3. Rugosímetro

Con el fin de verificar que la rugosidad de los discos para los ensayos de rayado estén dentro de un rango aceptable se ha utilizado el rugosímetro mecánico Profiltest SM-7 (figura 18) el cual mide la rugosidad media de la probeta [31, 32].



*Figura 18. Rugosímetro Profiltest SM-7*

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, en este caso, medición de la rugosidad media de la probeta.

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

En este proyecto se han utilizado numerosos equipos para la caracterización fisicoquímica y estructural de los materiales estudiados.

#### 3.2.2.1. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La TEM se ocupa de la información suministrada por los electrones que traspasan una muestra delgada sobre la que se ha hecho incidir un haz electrónico a gran velocidad.

Cuando incide un haz electrónico sobre una muestra, los electrones pueden no desviarse de la trayectoria inicial, o ser desviados elástica o inelásticamente dependiendo, respectivamente, de que la interacción sea con el núcleo o con algún orbital electrónico de alguno de los átomos que forman parte del material. Los electrones desviados de forma inelástica experimentan un cambio en su velocidad como consecuencia de la energía perdida en la colisión con la muestra, mientras que los desviados de forma elástica mantienen su velocidad y son los responsables de los fenómenos de difracción. Los electrones no desviados y los desviados elásticamente son los únicos que contribuyen de forma constructiva a la formación de la imagen, mientras que los desviados de forma inelástica son los responsables del ruido de fondo presente en toda imagen de microscopía electrónica.

El microscopio electrónico de transmisión consta de un sistema de iluminación formado por un filamento de W o LaB6 que emite electrones. Éstos serán acelerados por la elevada diferencia de potencial a que son sometidos (100–1000 kV). El haz de electrones es focalizado hacia la muestra mediante dos lentes. El vacío existente en la columna permite la transmisión de los electrones, a través de ella, hacia la muestra.

Por último, se encuentra la lente objetivo que amplía la imagen y finalmente la lente protectora que la dirige hacia la pantalla fluorescente que recoge la imagen final.

El microscopio electrónico de transmisión utilizado es el JEOL JEM-2100.

#### 3.2.2.2. Microscopio óptico

Para la observación de las huellas y partículas de desgaste del punzón y las probetas empleadas en los ensayos de rayado se ha utilizado un microscopio óptico LEICA modelo DMRX (figura 19) [31, 32].



*Figura 19. Microscopio óptico LEICA modelo DMRX*

El microscopio lleva incorporado un analizador de imagen que utiliza el software Optimas para medir el ancho de las huellas del punzón y las probetas.

#### 3.2.2.3. Difractómetro láser

Para la realización de los ensayos de difracción, se ha utilizado el analizador MASTERSIZER 2000LF fabricado por Malvern Instruments (figura 20) [35].



*Figura 20. Analizador Malvern Instruments Mastersizer 2000LF*

Este difractor, que permite medir el tamaño de partículas en un rango de 0,02 a 2000  $\mu\text{m}$ , está formado por un láser de He-Ne combinado con una fuente de luz azul de baja longitud de onda [35].

El equipo trabaja con la siguiente potencia: 240 V, 50 Hz, 60 VA.

#### 3.2.2.4. Conductímetro

Para medir la conductividad del 1-etil-3-metilimidazolio dicianamida y de sus dispersiones, se ha utilizado un medidor CyberScan COND serie 600 [32].

En la parte de las técnicas experimentales se incluye una fotografía del montaje para la toma de medidas de conductividad.

#### 3.2.2.5. Reómetro

Los ensayos de reología sobre el líquido iónico y sus dispersiones se llevaron a cabo en un reómetro AR-G2 TA Instruments (New Castle, Delaware, USA) de tipo rotacional (figura 21).



*Figura 21. Reómetro AR-G2 de TA INSTRUMENTS*

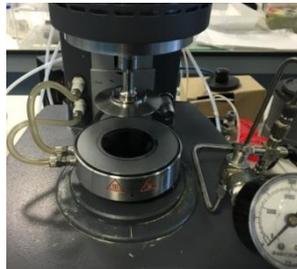
Este equipo cuenta con un sistema de cojinete axial magnético, que permite un control muy preciso del par de fuerza, eliminando cualquier perturbación de ruido o señal de vibración causada por turbulencias de aire [36].

Las principales características de este equipo son [36]:

- Capacidad de realizar experimentos a velocidad controlada y a esfuerzo controlado.
- Rango de control de fuerza normal: 0,01 - 50 N.
- Rango de par de fuerzas en oscilación:  $3 \cdot 10^{-6}$  – 200 mN.m.
- Rango de par de fuerzas en cizalla:  $10^{-5}$  – 200 mN.m.
- Resolución del par de fuerzas: 0,1 nN.m.
- Inercia del motor: 18  $\mu$ N.m.s.
- Rango de velocidad angular en esfuerzo controlado: 0 - 300 rad/s.
- Rango de velocidad angular en deformación controlada:  $1,4 \cdot 10^{-9}$  - 300 rad/s.
- Rango de frecuencias:  $7,5 \cdot 10^{-7}$  - 628 rad/s.

- Rango de temperatura con plato Peltier: -20 a 200 °C.

Todos los ensayos se han realizado con una configuración plato-plato (figura 22): el superior es un plato rotor de 60 mm y el inferior es una célula Peltier, constituida por un disco de cobre cubierto por una placa de cromo superficial. Esta placa es el sistema de control de temperatura del reómetro. Se usa el cobre ya que permite tener gradientes de temperaturas despreciables en toda la superficie debido a su alta conductividad térmica, mientras que la función de la placa de cromo es de protección contra daños mecánicos y químicos [23].



*Figura 22. Montaje configuración plato-plato.*

La geometría de platos paralelos consiste en una placa que permanece fija (célula Peltier) y otra que 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 [23].

El sistema está refrigerado con agua, para eliminar el calor residual procedente de la energía aportada [23].

### 3.2.3. Equipos empleados en las técnicas de ensayos

Se han realizado ensayos de fricción, desgaste y lubricación en un tribómetro de configuración punzón sobre disco.

### 3.2.3.1. Tribómetro

Para realizar dichos ensayos se ha utilizado un tribómetro, modelo ISC-200 (Figura 19), de Implant Science Corporation Inc. representado en la figura 23.



Figura 23. Tribómetro ISC-200. Figura extraída de [31].

En la siguiente imagen se representa un esquema de las partes que forman este equipo, así como de su funcionamiento (figura 24).

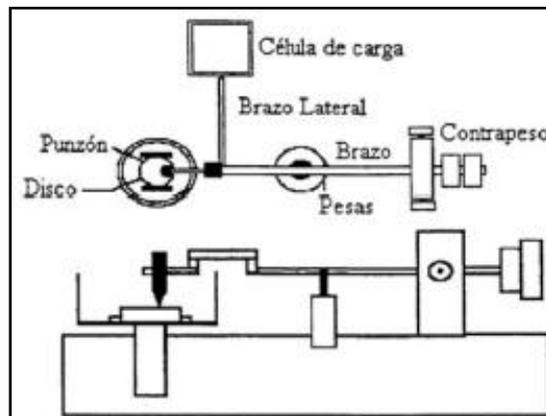
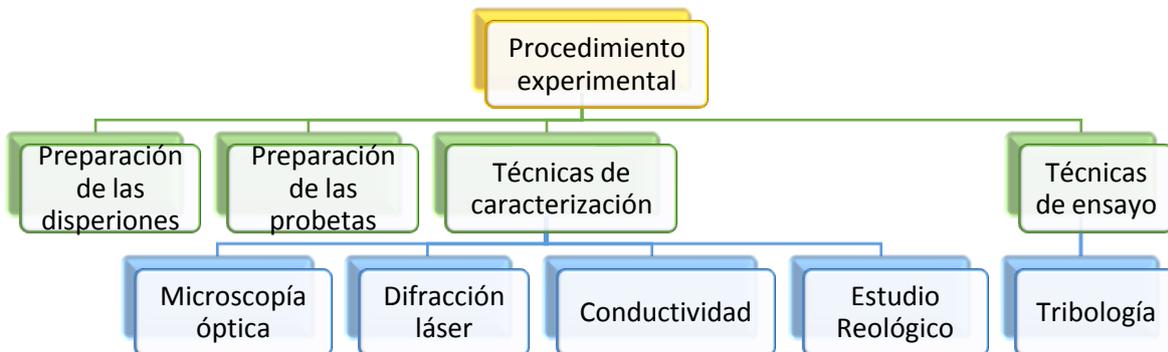


Figura 24. Esquema funcionamiento. Figura extraída de [31].

Los datos de fricción se registran en tiempo real mediante el programa informático PCStripchar instalado en el tribómetro, proporcionando las gráficas de coeficiente de fricción frente al recorrido para cada uno de los ensayos realizados [32].

### 3.3. Procedimiento experimental



#### 3.3.1. Preparación de las dispersiones

Para la preparación de las dispersiones se mezclan en un mortero Agatha 0,04 g de nanotubos con la dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio hasta alcanzar los 4 g de dispersión que se necesitan al 1% de concentración.

A continuación, se realiza una molienda manual durante 10 minutos donde obtendremos una dispersión de color negro como podemos observar en la figura 25.



*Figura 25. Dispersión de CNTs en el líquido iónico mediante molienda mecánica.*

Esta dispersión se traslada a un vial y, posteriormente, se somete a sonicación a 30 °C durante media hora (ver figura 26).

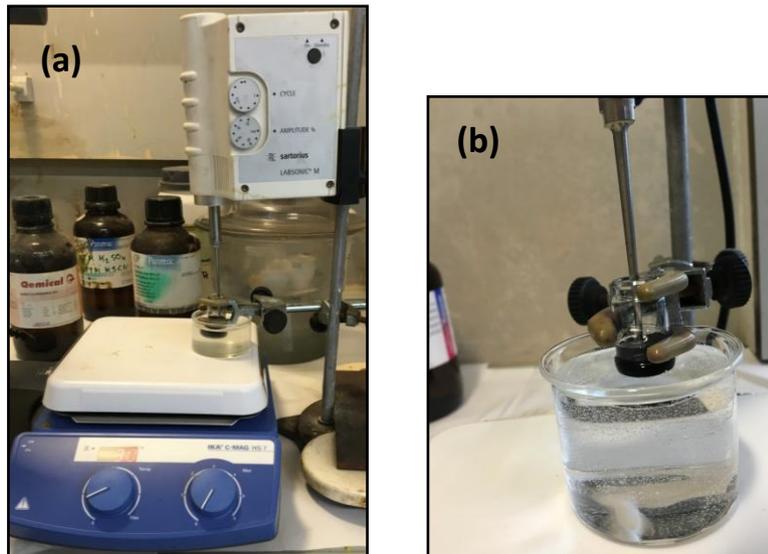


Figura 26. (a) Sonicación de una muestra, (b) Ampliación del montaje.

Por último, se procede al etiquetado del vial correspondiente a cada muestra y se envía al Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) para su posterior estudio del tamaño de partículas.

Previo a la preparación de las dispersiones es muy importante tomar las medidas de seguridad necesarias para la manipulación de los materiales utilizados, como una mascarilla, unos guantes y una bata, ya que los nanotubos son altamente tóxicos.

### 3.3.2. Preparación de la superficie de las probetas de acero inoxidable

#### AISI 316L

Para los ensayos de fricción, desgaste y lubricación vamos a estudiar el contacto entre discos de acero inoxidable AISI 316 L, cuya composición química se refleja en la siguiente tabla, frente a punzones con bolas de zafiro.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
≤ 0,03	≤ 0,75	≤ 2,00	≤ 0,040	≤ 0,030	16,00-18,00	10,00-12,00	2,00-2,50

Tabla 3. Composición química del acero inoxidable AISI 316L.

En primer lugar, hemos preparado la superficie de las probetas (discos) mediante un ensayo que consta de dos etapas: desbaste y pulido, con el fin de obtener una superficie uniforme que refleje la luz y libre de huellas.

En la primera etapa, se han empleado cinco papeles de lija de distinto tamaño (400, 600, 1200, 2400 y 4000 granos/pulgada) empezando por el de mayor tamaño de grano (400) y terminando con el de tamaño más fino (4000). Conforme aumenta el tamaño de granos por pulgada, se reduce el tamaño de dichos granos y, por tanto, obtenemos una superficie más fina. En el desbaste, en cada papel se lija en una sola dirección y en los dos sentidos, alternando la dirección perpendicularmente al cambiar de plato.

Tras desbastar se lleva a cabo el pulido empleando dos suspensiones de abrasivo (alúmina gruesa en el prepulido y alúmina fina en el pulido final). En esta etapa se hace girar la probeta en todas las direcciones pero en sentido contrario al del giro del disco de la pulidora hasta obtener una superficie uniforme. Por último rociamos la superficie pulida con etanol y secamos.

En todo el proceso es muy importante lavar la probeta entre plato y plato para evitar contaminación.

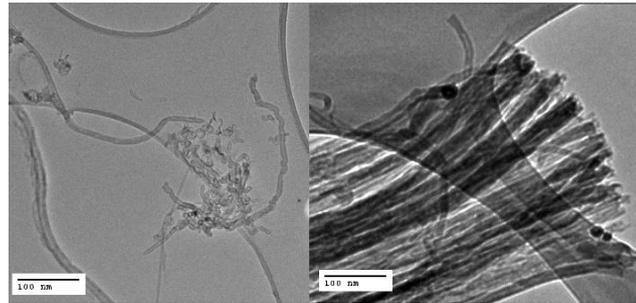
A continuación, se verifica la rugosidad media de los discos en el rugosímetro, que debe ser menor de  $0,15 \mu\text{m}$ . Para ello se realizan tres medidas en direcciones distintas.

### 3.3.3. Técnicas de caracterización

En este apartado se describen las técnicas utilizadas para la caracterización fisicoquímica y estructural de las dispersiones del líquido iónico y nanotubos utilizados.

### 3.3.3.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mediante microscopía electrónica de transmisión se ha observado a escala nanométrica la estructura y distribución de los distintos tipos de nanotubos de carbono.



*Figura 27. Microestructura: (a) MWCNTs y (b) Alineados.*

Como podemos observar en las micrografías anteriores, los nanotubos de pared múltiple MWCNTs son más cortos y están dispuestos de una forma más aleatoria, en cambio, en la figura 27.b observamos que el otro tipo de nanotubo está perfectamente alineado, lo que da un mayor orden.

### 3.3.3.2. Microscopía óptica

Es importante destacar el papel que juega la microscopía óptica en la realización de los ensayos tribológicos ya que antes de llevar a cabo dichos ensayos nos ayuda a comprobar la ausencia de huellas en la zona de la bola de nuestro punzón donde tendrá lugar el contacto con el disco. Además, tras los ensayos se observan y determinan las anchuras de las huellas de desgaste en las probetas con el software analizador de imagen Optimas. Las imágenes se realizan a 20 aumentos.

### 3.3.3.3. Difracción láser: tamaño de partículas

Para realizar los ensayos de difracción se ha usado un analizador de tamaño de partículas modular diseñado para la medida de la distribución de tamaño de partículas de muestras en dispersión húmeda y seca.

En primer lugar se introduce la muestra en el difractor con una pipeta por un orificio, donde se diluye en un líquido, en este caso agua. Entonces se hace pasar un láser de He-Ne sobre la muestra. La radiación usada ha sido  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda=0,154$  nm). Las partículas absorben parte de la luz y reflejan el resto formando un ángulo de refracción que será revelado por el detector. Luego se analiza la variación angular de la intensidad de la luz dispersada utilizando la teoría de Mie de la dispersión de la luz, suponiendo un modelo de esfera equivalente al volumen [23]. Esta teoría requiere que se conozcan las propiedades ópticas de la muestra (índice de refracción y el índice de absorción).

El desarrollo de esta técnica requiere que el usuario seleccione en el programa los ajustes óptimos de dispersión para lograr resultados estables y reproducibles.

Al ofrecerse información instantánea sobre el proceso de dispersión se ve rápidamente cuando la concentración de la muestra es adecuada para la medición. El software muestra la disminución de tamaño de la partícula que ocurre durante la dispersión hasta que el tamaño se estabiliza y no hay más aglomerados. Una vez que se obtienen mediciones estables, una secuencia limpia prepara el sistema para la siguiente medición.

Para realizar el ajuste de los difractogramas y la identificación de las fases presentes en cada muestra se ha empleado la base de datos ICDD (International Center for Diffraction Data).

#### 3.3.3.4. Conductividad

Previo a la medición de las conductividades del líquido iónico y sus dispersiones, según el montaje de la figura 28, hemos calibrado el conductímetro con una solución patrón.



Figura 28. Montaje para la medida de las conductividades a 30 °C.



Figura 29. Solución patrón.

Una vez calibrado, sumergimos parte del vial que contiene la muestra en un baño a 30 °C, introducimos el electrodo del conductímetro en dicho vial y realizamos medidas hasta llegar a un valor estable.

### 3.3.3.5. Estudio Reológico

En este estudio para la caracterización del líquido iónico y sus dispersiones se han llevado a cabo cuatro tipos de ensayos distintos: en primer lugar, aplicando flujos de cizalla distintos observamos como varía la viscosidad en función del flujo; en el segundo tipo de ensayo observamos la influencia de la temperatura en la viscosidad para un gradiente de cizalla constante, para ello se aplica un gradiente de Temperaturas y se observa si la muestra sigue la ecuación de Arrhenius; y los dos últimos ensayos corresponden a los de oscilación, en el primero de ellos observamos la influencia de la deformación aplicada y la estabilidad de la muestra y determinamos la región de viscoelasticidad y a partir de éste, asegurando un valor de deformación que se encuentre en esta región, se realiza el último ensayo variando la frecuencia de giro para estudiar el comportamiento de la muestra en función de la velocidad.

Previo a la realización de los ensayos se debe comprobar que el sistema funciona correctamente y en las condiciones de presión adecuadas. Antes de llevar a cabo la carga del material, se realiza un mapeo y se calibra el sistema a la temperatura a la que se va a realizar el ensayo. Para cargar la muestra, se emplea una jeringuilla para un mayor control del volumen de muestra utilizado, ya que todos los ensayos deben ser realizados con la misma cantidad de muestra. Ésta se esparce por el centro de la placa Peltier de manera que quede centrada y formando una circunferencia, evitando la formación de burbujas que podrían variar los resultados. Una vez cargada, hacemos descender el plato superior y se introduce el espacio o gap necesario para que la muestra quede alineada con el borde de este. Es muy importante evitar el exceso o

defecto de muestra y que ésta quede perfectamente alineada con el borde del plato rotor.

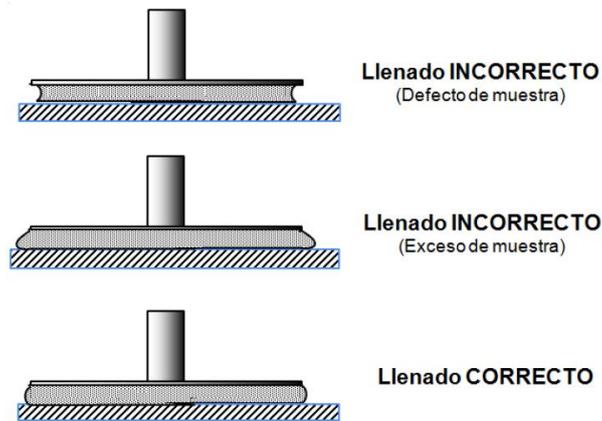


Figura 30. Llenado de la muestra. Figura extraída de [23].

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

#### a. Ensayos de flujo

Con este ensayo se determina la variación de la viscosidad con respecto a la velocidad de cizalla, que va aumentando de forma logarítmica desde  $10^{-3}$  a  $500 \text{ s}^{-1}$  en los ensayos de flujo creciente. Los ensayos se realizan a temperatura constante, a  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  y a  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , y con flujos crecientes y decrecientes. Estos ensayos tiene como objetivo determinar en qué zonas la muestra se comporta como un fluido newtoniano y en cuáles no.

También se han realizado ensayos análogos con flujo decreciente para determinar si existe histéresis en los valores de viscosidad.

#### b. Rampas de temperatura

Se aumenta de forma exponencial la temperatura desde  $25$  a  $100^{\circ}\text{C}$  para un flujo cizalla constante, y se mide la viscosidad del fluido. Estos ensayos se han realizado con

un gradiente de cizalla de  $50 \text{ s}^{-1}$ , ya que en los ensayos de flujo habíamos comprobado que a esa velocidad de cizalla el fluido se comportaba de forma newtoniana.

#### c. Ensayos de oscilación-deformación

Se realizaron ensayos manteniendo la frecuencia constante, a 1 Hz, y variando el porcentaje de deformación desde 0,1 %, en algunos, y 1%, en otros, hasta 200 % con el fin de conocer la región de viscoelasticidad lineal del fluido.

#### d. Ensayos de oscilación-frecuencia

En estos ensayos se mantiene constante el porcentaje de deformación, a un 70 % para el líquido iónico y a un 0,2 % para las dispersiones con nanotubos alineados, y vamos modificando la frecuencia, desde 0,1 hasta 100 rad/s, de modo que se pueda observar como varían los módulos de elasticidad ( $G'$ ) y viscosidad ( $G''$ ). El valor de deformación se escoge al observar la región de viscoelasticidad lineal de cada muestra, por eso puede variar de unas muestras a otras.

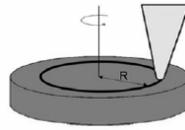
### 3.3.4. Técnicas de ensayo

Se han realizado ensayos de fricción y desgaste en dos tribómetros de configuración punzón sobre disco pero debido a la inestabilidad de uno de ellos, solo trabajaremos con los resultados del tribómetro más estable y fiable.

#### 3.3.4.1. Ensayos Tribológicos

Se han realizado ensayos de lubricación con la configuración punzón sobre disco representada en la figura 31. Estos ensayos consisten en añadir el lubricante (líquido

iónico y sus dispersiones) entre el contacto de los discos de acero inoxidable AISI 316 L y el punzón con bola de zafiro, mientras va girando.



*Figura 31. Diagrama del ensayo punzón sobre disco. Figura extraída de [31].*

En estos ensayos se ha estudiado la influencia que tienen las distintas nanofases de carbono en el coeficiente de fricción y en el factor de desgaste. El valor de fricción, que es el resultado de realizar la media aritmética de los datos registrados a lo largo de la distancia de deslizamiento, se registra en tiempo real mediante una tarjeta de adquisición y el programa informático MT4001 [31].

Antes de cada ensayo debemos preparar el punzón y para ello hemos de lavar la bola de zafiro con etanol (ya que el EMIM DCA es soluble en él) y observar en el microscopio que no hay huellas en la zona donde se producirá el contacto.

En la realización de estos ensayos se han utilizado probetas de acero inoxidable AISI 316 L de 25 mm de diámetro y con rugosidad media  $R_a < 0,15 \mu\text{m}$  contra punzones con bolas de zafiro de 0,75 mm de radio.

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente con una presión de contacto media de 1,3 GPa y una presión de contacto máxima de 1,95 GPa, bajo una carga normal de 0,98 N, con una velocidad lineal de 0,10 m/s, para una distancia de deslizamiento de 1500 m, con un radio de ensayo de 9 mm y con un volumen de lubricante de 0,5 mL. Una vez configurado el ensayo y nivelado el tribómetro, añadimos el lubricante con

una pipeta, colocamos la pesa de 200 g y ponemos en marcha el método. Los resultados serán registrados en el ordenador.

## 4. Discusión de los resultados

### 4.1. Análisis del tamaño de partículas por Difracción láser

En primer lugar, se ha realizado un estudio de la distribución de los distintos tipos de nanotubos de carbono. Como resultado de los ensayos, obtenemos una función de distribución en volumen, que podemos observar en la figura 32.

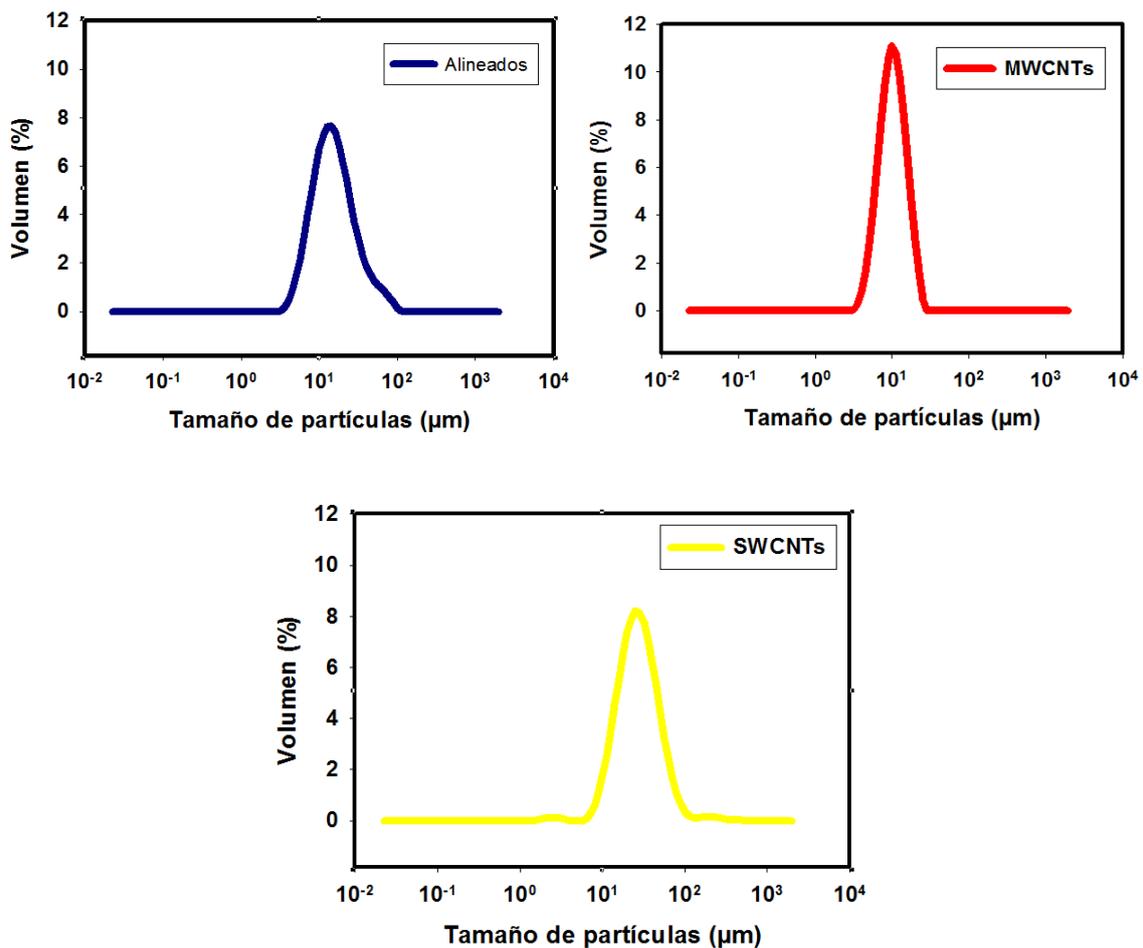


Figura 32. Distribución del tamaño de partículas en EMIM DCA: (a) Alineados, (b) MWCNTs, (c) SWCNTs.

En las imágenes anteriores podemos observar que todas las dispersiones siguen una distribución normal, formando una campana gaussiana, lo que muestra una gran simetría en la distribución de las partículas. En los alineados podemos observar que la

mayor parte de las partículas tienen un tamaño aproximado de 13  $\mu\text{m}$  y que se forma un pequeño hombro a partir de los 45  $\mu\text{m}$  aproximadamente, probablemente debido a la presencia de aglomerados en dicha muestra. Las partículas de los nanotubos de pared múltiple tendrían un tamaño aproximado de 10  $\mu\text{m}$  y forman una campana de gauss perfecta. Y, por último, los nanotubos de pared simple siguen una distribución normal con un tamaño de partículas alrededor de los 50  $\mu\text{m}$ .

#### 4.2. Conductividad

La conductividad eléctrica se define como la medida de la capacidad de un material para dejar pasar la corriente eléctrica y, por tanto, depende de la estructura atómica y molecular del material. Como hemos mencionado anteriormente, la dicianamida de 1-etil, 3-metilimidazolio presenta una alta conductividad.

CONDUCTIVIDAD A 25 °C		
	Conductividad ( $\mu\text{S}$ )	Desviación estándar
<b>LÍQUIDO IÓNICO</b>	28,03	0,02
<b>MWCNTS</b>	35,93	0,52
<b>SWCNTS</b>	39,53	0,36
<b>MWCNTS ALINEADOS</b>	40,65	0,61

*Tabla 4. Media y desviación de las medidas de conductividad*

Como podemos observar en los resultados de las medidas de conductividad, al añadir nanofases de carbono aumenta la conductividad del líquido iónico. Salazar et al. [37] comprobaron el efecto que producen los nanotubos en LIs de la familia imidazolio concluyendo que los nanotubos debilitan las uniones entre cationes y aniones, aumentando así la movilidad de los iones.

Además los nanotubos presentan una alta conductividad, de ahí el uso de los MWCNTs como aditivos para mejorar las propiedades eléctricas de los materiales, por lo que éstos podrían conferirle cierta conductividad a la dispersión.

### 4.3. Estudio Reológico

A continuación, se presentan los resultados del estudio reológico del líquido iónico EMIM DCA y sus dispersiones con distintos tipos nanotubos de carbono de pared múltiple. Este estudio nos orienta sobre el comportamiento del fluido y nos indica el valor de su viscosidad, que es un parámetro fundamental en la caracterización de cualquier lubricante. Además nos da una idea de la estructura interna del fluido, es decir, de la ordenación de las moléculas del líquido iónico y las nanofases.

Para una mejor visualización y comprensión de los resultados los hemos dividido en cinco bloques: influencia del flujo de cizalla, influencia del tipo de CNTs, influencia de la temperatura, influencia de la deformación en la estabilidad y, por último, influencia de la frecuencia en la estabilidad.

#### 4.3.1. Influencia del flujo de cizalla

En primer lugar se ha llevado a cabo una serie de ensayos a 25 y 100 °C para observar la influencia del gradiente de cizalla en la viscosidad del líquido iónico y de sus dispersiones.

En las figuras 33 y 34 tenemos representadas las dos curvas correspondientes al flujo de cizalla creciente y flujo de cizalla decreciente. Es muy importante tener en cuenta que las medidas tomadas por debajo de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  pueden ser inestables debido a la baja sensibilidad del aparato.

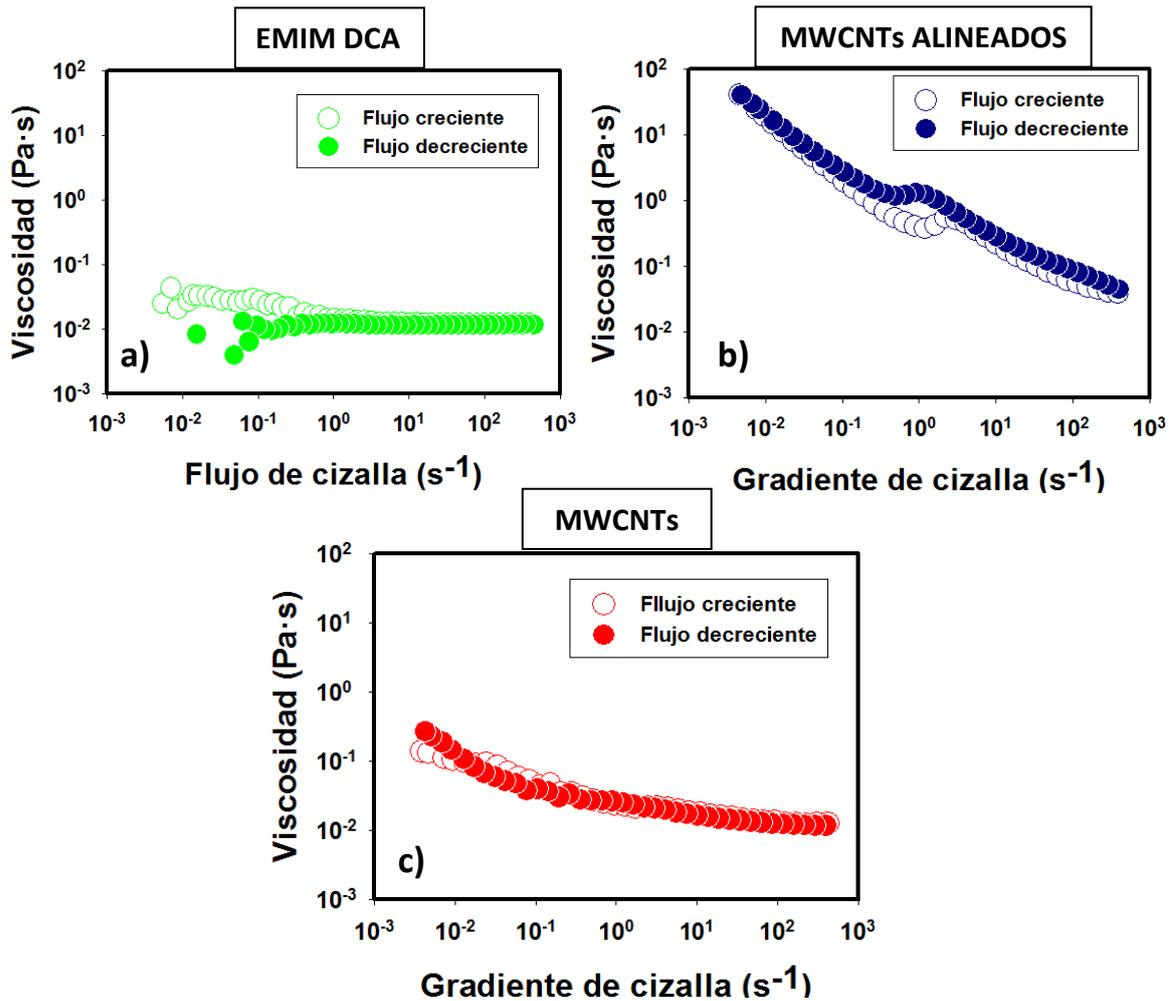


Figura 33. Influencia del flujo de cizalla en la viscosidad de los nanofluidos a 25 °C:

a) EMIM DCA, b) MWCNTs ALINEADOS, c) MWCNTs.

En la figura 33.a. podemos observar el comportamiento del líquido iónico con una velocidad de cizalla alrededor de los  $8 \text{ s}^{-1}$ . El EMIM DCA se comporta como un fluido newtoniano ya que su viscosidad permanece constante e igual a  $10^{-2}$  Pa·s para cualquier flujo de cizalla. Por debajo de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  se podría decir que no sigue un comportamiento newtoniano pero como hemos mencionado anteriormente a velocidades de cizalla tan bajas los resultados tienen menos precisión.

En cambio, tanto la figura 33.b como la 33.c, nos revelan que ninguna de las dispersiones estudiadas tiene un comportamiento de fluido newtoniano. Pero sí

debemos destacar la formación de un pseudoplateau newtoniano en la dispersión con nanotubos de carbono alineados de pared múltiple. Por el contrario, las curvas correspondientes al líquido iónico y a la dispersión con nanotubos de pared múltiple son isotrópicas, es decir, se han obtenido los mismos resultados para la variación de flujo de cizalla creciente y decreciente.

Cuando aplicamos un flujo de cizalla, tenemos una estructura con una determinada resistencia a ser deformada que vamos rompiendo debido al desplazamiento producido por el esfuerzo aplicado. Esta ruptura hace que el fluido resulte más fácil de deformar y, por tanto, disminuya su resistencia a la deformación y su viscosidad como se representa en la figura 33.c

Al añadir nanotubos de carbono alineados tenemos un aumento de viscosidad de tres órdenes de magnitud con respecto a la del líquido iónico ya que la estructura que se forma es mucho más ordenada. Como hemos mencionado anteriormente a flujos de cizalla intermedios se produce un pseudoplateau newtoniano, es decir, la viscosidad es constante en un pequeño rango de cizalla debido a la posible formación de una estructura más resistente o a la existencia de dos tipos diferentes de ordenación molecular dentro de la red tridimensional y que una de ellas sea más resistente, pero al aumentar la velocidad de cizalla, se acaba rompiendo y, por tanto, el fluido muestra una disminución de la viscosidad.

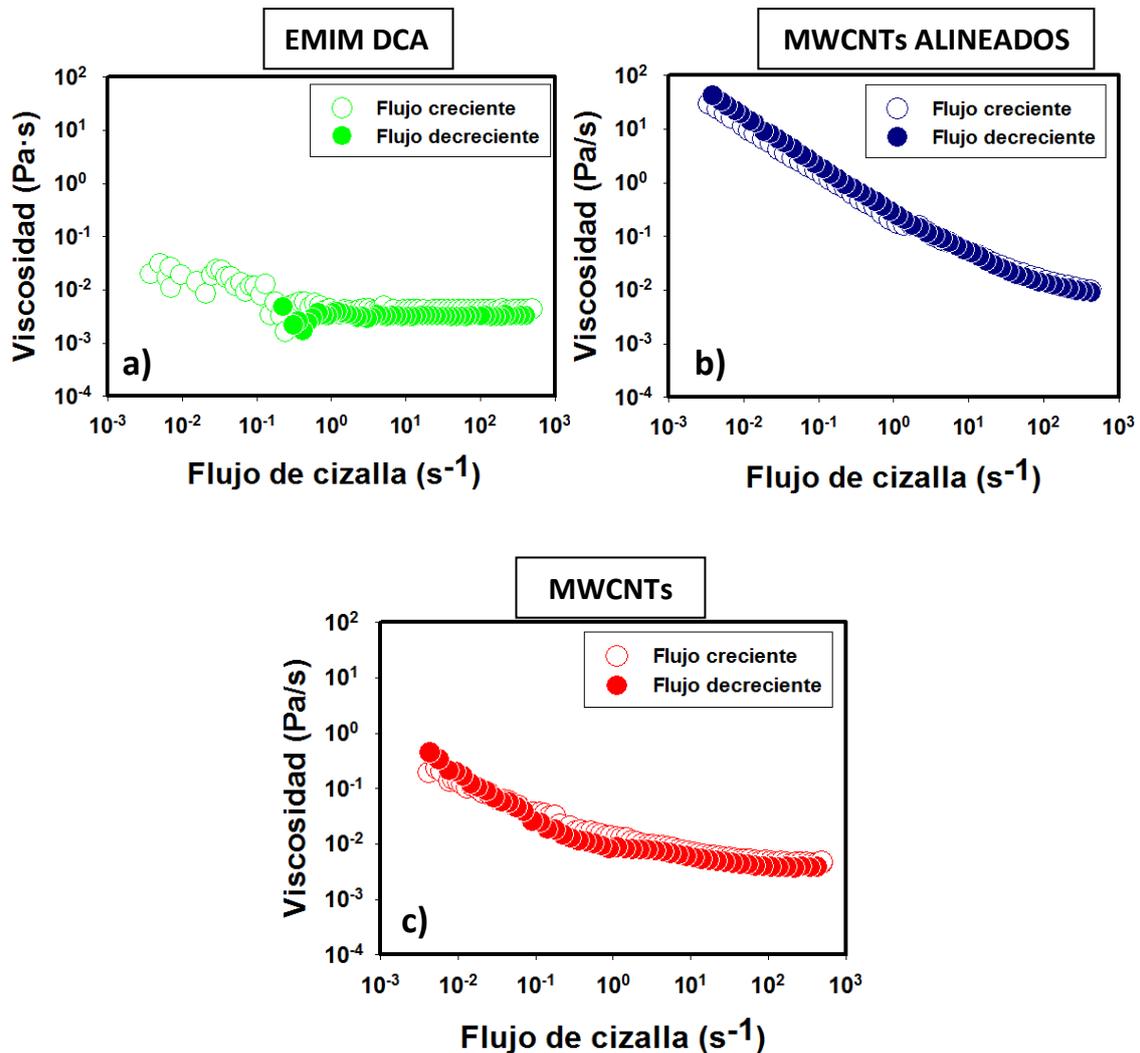


Figura 34. Ensayos de flujo de cizalla a 100 °C: a) EMIM DCA, b) MWCNTs ALINEADOS, c) MWCNTs.

Se han realizado una serie de experimentos análogos a los anteriores pero a 100 °C para evaluar el efecto de la temperatura en el comportamiento viscoso de las dispersiones y el líquido iónico. Lo primero que podemos destacar al aumentar la temperatura es la disminución de la viscosidad, que explicaremos con más detenimiento en la próxima sección. Además se observan unos resultados muy reproducibles ya que las curvas de flujo creciente y decreciente son muy parecidas.

De la figura 30.b podemos destacar la desaparición del pseudoplateau newtoniano en los nanotubos de carbono alineados ya que por acción de la temperatura la estructuras

que formada el pseudoplástico es más lábil. En cambio, en el líquido iónico y en la dispersión con MWCNTs el comportamiento sigue siendo muy similar. Por tanto, podemos decir que el líquido iónico y las dispersiones, en reposo, tienen una estructura ordenada que se rompe por acción del flujo de cizalla y se desordena, de modo que fluye con más facilidad dando lugar a un aclaramiento por cizalla que tras un valor de velocidad crítico, da lugar a un comportamiento newtoniano.

#### 4.3.2. Influencia del tipo de nanotubo de carbono.

En la Figura 35 se muestra la viscosidad en función del gradiente de cizalla para el líquido iónico EMIM DCA y sus dispersiones con MWCNTs y MWCNTs alineados a diferentes temperaturas: 25 y 100 °C.

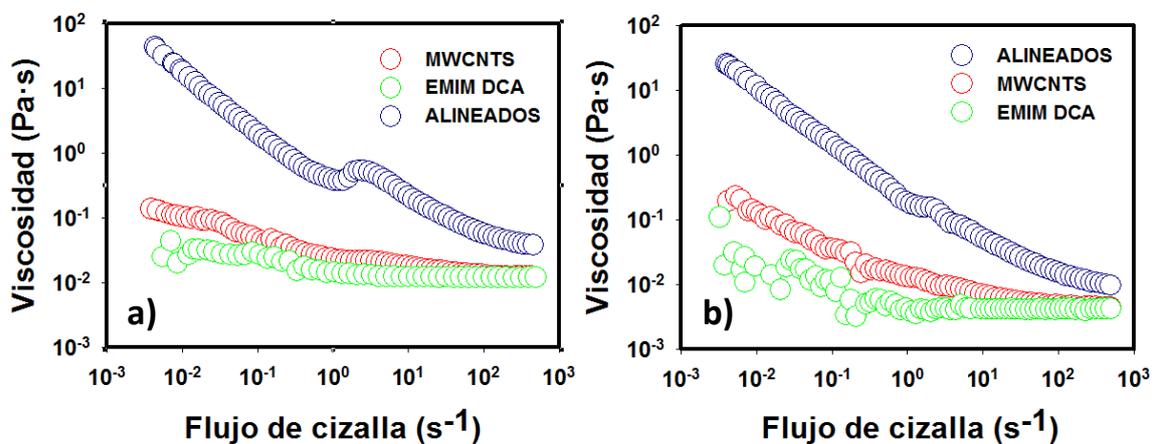


Figura 35. Líquido iónico y distintos tipos de CNTs a) A 25 °C, b) A 100 °C.

En la figura 35 podemos observar la influencia del tipo de nanotubo de carbono en la viscosidad. Es decir, el líquido iónico puro presenta viscosidades bajas, entre los  $10^{-2}$  y  $10^{-1}$  Pa·s, pero al añadir nanotubos de carbono se produce un aumento de la viscosidad. En la dispersión con nanotubos de carbono de pared múltiple se ve un ligero aumento, que también se observa en las dispersiones con nanotubos alineados

de forma mucho más pronunciada, unas 1000 veces la viscosidad del LI. Como ya hemos comentado antes, esto es debido a la formación de una red tridimensional con mayor grado de ordenamiento molecular y, por tanto, más resistente a la deformación.

Además, en esta figura queda recogido de forma mucho más visual la desaparición del pseudoplateau newtoniano en la dispersión con nanotubos alineados explicada anteriormente, así como la disminución general de la viscosidad al aumentar la temperatura.

#### 4.3.3. Influencia de la temperatura.

Además de las curvas de fluidez, se ha estudiado el comportamiento de las muestras con el objetivo de observar cómo influye la temperatura en la viscosidad, a un gradiente de cizalla constante e igual a  $50 \text{ s}^{-1}$  en la zona newtoniana. Se ha trabajado en un rango de temperaturas entre 25 y 100 °C.

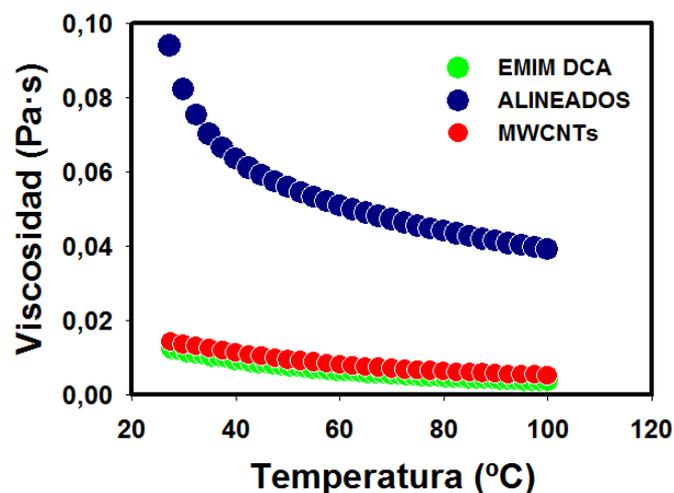


Figura 36. Ensayos con un gradiente de cizalla constante igual a  $50 \text{ s}^{-1}$ .

Como podemos observar en la figura 36, la viscosidad disminuye exponencialmente con la temperatura ya que al aumentar ésta, aumenta la energía térmica y con ella la agitación, en consonancia con los experimentos realizados en las secciones anteriores (figuras 35a y 35b). Como consecuencia del aumento de agitación de las partículas, las interacciones entre el líquido iónico y los nanotubos de carbono se debilitan y aumenta la probabilidad de que las partículas superen el valor umbral de energía de activación del proceso viscoso y la materia fluye. Esta diferencia de viscosidades es más notoria a temperaturas bajas, disminuyendo cuando incrementamos la temperatura. Además podemos observar como a temperaturas elevadas la viscosidad es muy similar, aproximándose a un valor asintótico que indica la viscosidad mínima de este fluido, denominada viscosidad crítica.

Otro aspecto a destacar es que la viscosidad de las dispersiones es mayor que la del líquido iónico puro, también en consonancia con los experimentos anteriores. Podemos intuir que esto puede deberse a que al agregar los nanotubos de carbono se forma una estructura mucho más ordenada y, por tanto, hay un mayor número de interacciones entre el líquido iónico y los nanotubos que debemos romper para que el material fluya.

El objetivo de estos ensayos es establecer una relación analítica entre la viscosidad y la temperatura, por medio de una ecuación que nos permita predecir el valor de la viscosidad a determinadas temperaturas. La ecuación que nos relaciona ambos parámetros sería la ecuación de Arrhenius:

$$\mu = \mu_0 \cdot e^{\frac{Ea}{R \cdot T}}$$

donde  $\mu_0$  es la viscosidad cuando la temperatura tiende al infinito,  $E_a$  la energía de activación del proceso de fluidez y  $R$  la constante de los gases ideales .

A continuación, se ha realizado un ajuste lineal al modelo de Arrhenius y hemos obtenido los valores de Energía de activación y viscosidad para el líquido iónico puro y sus dispersiones.

	$\ln(\mu_0)$	$E_a/R$	$R^2$
EMIM DCA	-3,4917	1802,1	0,9977
MWCNTs alineados	1,1639	926,93	0,99
MWCNTs	-2,596	1570,9	0,9951

*Tabla 5 .Valores de los parámetros del ajuste lineal de la ecuación de Arrhenius.*

Para un valor de la constante de los gases ideales igual a 8,314 J/mol·K obtenemos las siguientes energías de activación y viscosidades iniciales:

	$E_a$ (J/mol)	$\mu_0$ (Pa·s)
<b>EMIM DCA</b>	14982,659	0,030
<b>MWCNTs alineados</b>	7706,496	3,202
<b>MWCNTs</b>	13060,462	0,074

*Tabla 6. Valores de la energía de activación y viscosidad cuando  $T \rightarrow \infty$*

La energía de activación presenta signo positivo porque en los procesos de fricción se produce una disipación de energía.

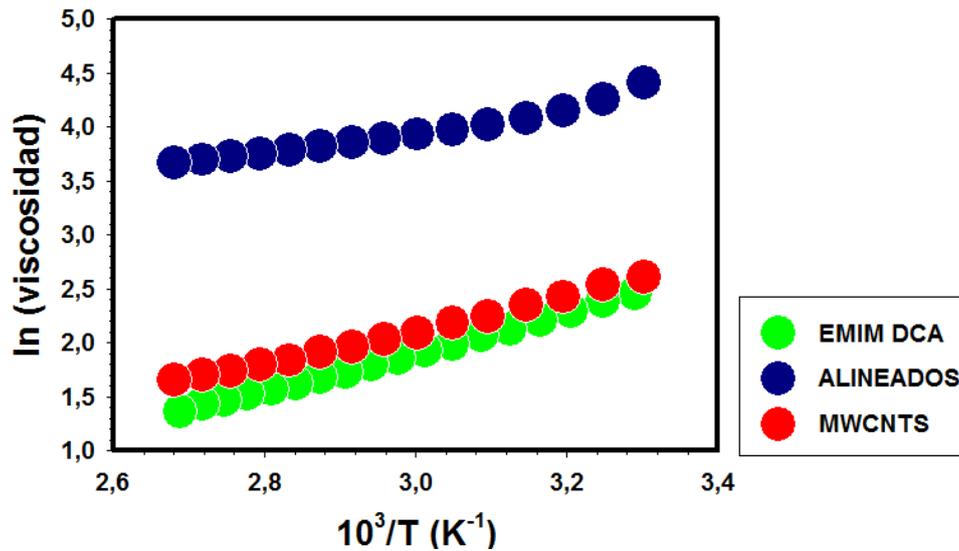


Figura 38. Ajuste lineal del modelo de Arrhenius.

Podemos observar 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. Por tanto, podemos concluir que el EMIM DCA es más sensible a los cambios de temperatura que sus dispersiones con nanotubos de pared múltiple, es decir, frente al mismo aumento de temperatura, el EMIM DCA varían su viscosidad en mayor medida que sus dispersiones.

#### 4.3.4. Influencia de la deformación en la estabilidad

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

En la figura 39 se representa el modulo elástico y modulo viscoso frente al porcentaje de deformación para hallar LVR con el fin de construir una idea benévola de la

estabilidad del fluido. En este tipo de ensayo, se realiza un barrido de deformación a una frecuencia constante de 1 Hz.

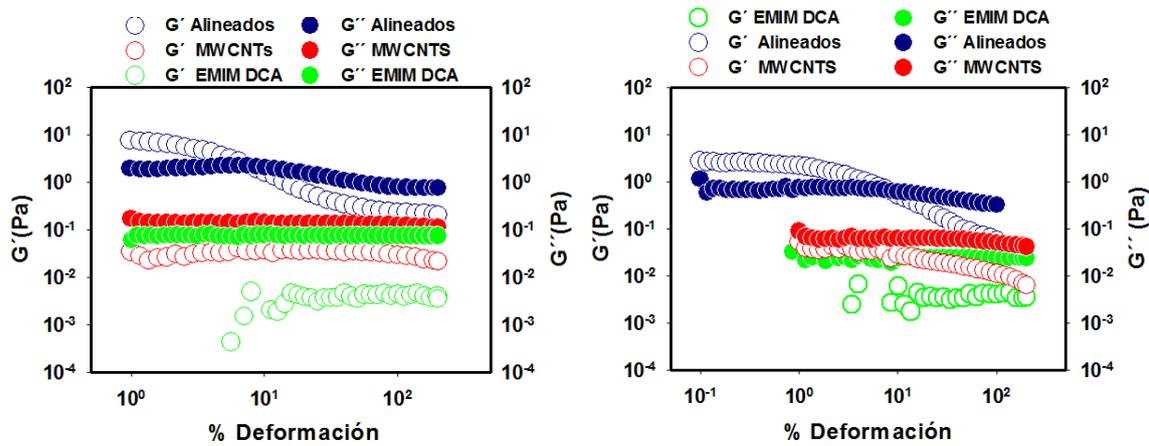


Figura 39. Curvas de amplitud del líquido iónico y algunos tipos de CNTs: (a) A 25 °C, (b) A 100 °C.

En primer lugar podemos observar que tanto en el EMIM DCA como en la dispersión con MWCNTs el módulo viscoso  $G''$  es mayor que el módulo elástico  $G'$ , por lo que sabemos que predomina el comportamiento viscoso independientemente de la deformación aplicada. En ambas muestras se observa una clara relación lineal entre los módulos, lo que determina una gran región de viscoelasticidad lineal y, por tanto, una gran estabilidad en la muestra.

En la dispersión con nanotubos alineados, en cambio, ocurre algo diferente. En un primer momento predomina el módulo elástico y conforme se deforma el material la diferencia entre el valor de  $G'$  y  $G''$  va disminuyendo hasta llegar a un punto en el que se igualan. A partir de este momento la componente elástica  $G''$  va ganando peso hasta predominar sobre la componente elástica  $G'$ . Por tanto, a deformaciones bajas podemos observar una región de viscoelasticidad lineal con predominio de la componente elástica y a deformaciones altas una región viscoelástica lineal con predominio de la componente viscosa.

Otro aspecto a destacar es la gran similitud entre las curvas de amplitud de las figuras 39.a y 39.b. Sin embargo, al aumentar la temperatura de 25 a 100 °C se observa una disminución de la región viscoelástica lineal, así como una disminución de ambos módulos.

Además, al aumentar la temperatura, la diferencia entre el valor de  $G'$  y  $G''$  va disminuyendo, significando que la componente elástica, también llamada módulo de almacenamiento, va ganando peso frente a la viscosa. Como habíamos dicho antes esto sucede porque al aumentar la temperatura el fluido recibe mucha energía, que almacena y, por tanto, las partículas fluyen mejor. En cambio, la componente viscosa  $G''$ , definida anteriormente como la energía que pierde el fluido, disminuye al aumentar la temperatura porque la energía suministrada al fluido va destinada a la agitación de las partículas, luego se pierde menos energía.

#### 4.3.5. Influencia de la frecuencia en la estabilidad

Una vez determinada la región de viscoelasticidad lineal, escogemos un valor de deformación constante perteneciente a esta región y realizamos nuevos ensayos variando la frecuencia de giro con el fin de observar como varían las componentes elástica y viscosa y, por tanto, conocer el comportamiento del fluido.

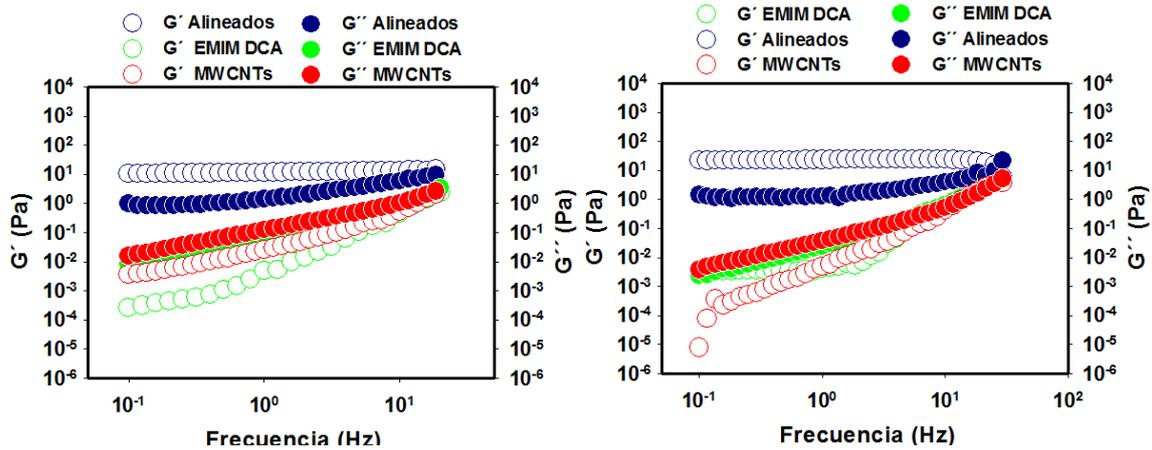


Figura 40. Ensayos de frecuencia del líquido iónico y algunos tipos de CNTs: (a) A 25 °C, (b) A 100 °C.

En una primera toma de contacto, independientemente de la temperatura, podemos observar que a bajas frecuencias tanto en el EMIM DCA como en la dispersión con MWCNTs predomina el módulo viscoso  $G''$ , comportamiento típico de un fluido. En cambio, en la dispersión con nanotubos alineados predomina la componente elástica  $G'$ . A pesar de que el módulo elástico es mayor que el viscoso y, por definición, se podría considerar como un sólido, al tener una componente viscosa tan grande, la dispersión puede fluir, comportándose como un gel. Además, aunque el EMIM DCA y la dispersión con MWCNTs se comportan como un fluido, las componentes elástica y viscosa van aumentando al aumentar la frecuencia porque al girar más rápido no disponen de tiempo suficiente para deformarse, y es a frecuencias próximas a los 50 Hz donde observa el punto de gel, en el cual los módulos viscoso y elástico se igualan.

Otro aspecto a considerar es que el módulo  $G''$  no se ve influenciado por la adición de MWCNT, a diferencia del módulo  $G'$ , pero, en cambio, con la adición de nanotubos alineados ambos módulos se ven influenciados notablemente. Esto quiere decir que

tanto los MWCNTs como los MWCNTs alineados aumentan la componente elástica. Esto puede ser debido a una mayor organización molecular de los iones por la presencia de las nanofases, tal y como se ha visto también en los ensayos de flujo de cizalla.

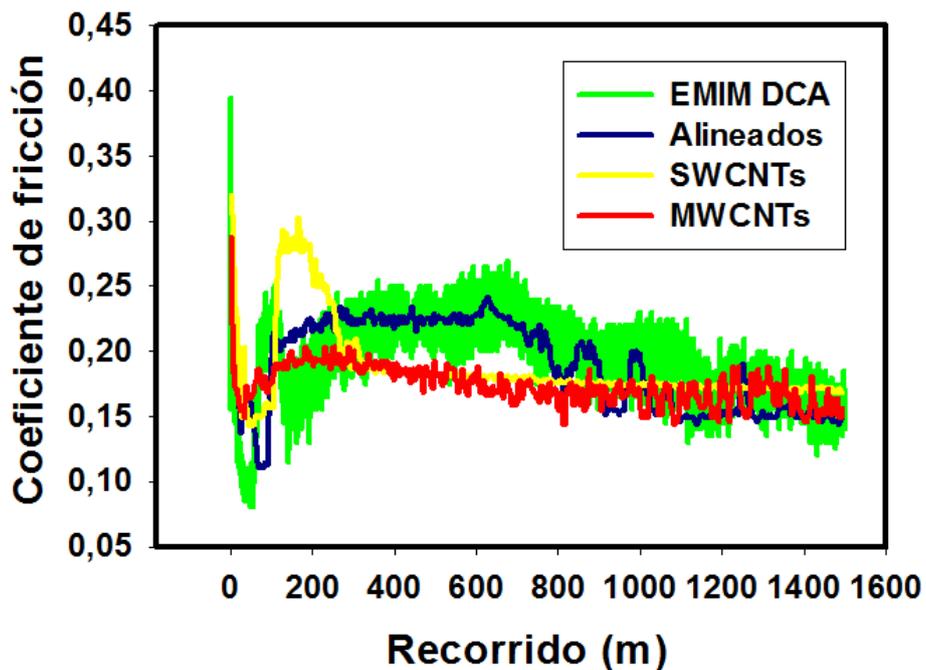
En una visión global de las imágenes 40.a y 40.b, vemos que el aumento de temperatura provoca un pequeño descenso de  $G'$  y  $G''$  que coincide con los datos de disminución de viscosidad.

A 100 °C, en el caso del EMIM DCA podemos observar que mientras  $G''$  aumenta de forma lineal en todo el rango de frecuencias,  $G'$  se mantiene constante hasta alcanzar una frecuencia aproximada de 25 Hz a partir de la cual comienza a crecer hasta alcanzar el valor de la componente viscosa. En el caso de la dispersión con MWCNTs, tanto el módulo elástico como el módulo viscoso aumentan de forma lineal en todo el rango de frecuencias. En cambio, en la dispersión con nanotubos alineados, ambos módulos se mantienen constantes a frecuencias bajas y a partir de frecuencias intermedias experimentan un ligero ascenso. Por tanto, se puede observar como a frecuencias elevadas se cruzan los módulos elástico y viscoso y de esta forma verificar el comportamiento de gel.

#### 4.4. Estudio Tribológico

Una de las potenciales aplicaciones de los nanofluidos es su uso como agentes lubricantes. En un estudio preliminar se han realizado los siguientes ensayos tribológicos para comprobar la eficacia del líquido iónico EMIM DCA y sus dispersiones

como lubricantes. Para ello estudiamos el coeficiente de fricción y el desgaste del contacto entre el disco de acero AISI 316L y un punzón con bola de zafiro con una carga de 0,98 N y una velocidad lineal de 0,1 m/s. En la figura 41 se representa el coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento.



*Figura 41. Evolución del coeficiente de fricción del líquido iónico y sus dispersiones con la distancia recorrida.*

Al principio, en la región dinámica (región donde las superficies entran en contacto) hay valores inestables, aparece un periodo transitorio inicial con picos de alta fricción, pero conforme avanza el ensayo y se estabiliza entramos en la región estática.

Los valores medios de los coeficientes de fricción se resumen en la siguiente tabla, calculados a partir de todo el experimento.

	<b>Coefficiente de fricción</b>	<b>Desviación estándar</b>
<b>EMIM DCA</b>	0,19	0,034
<b>ALINEADOS</b>	0,19	0,03
<b>MWCNTs</b>	0,17	0,015
<b>SWCNTs</b>	0,19	0,030

*Tabla 7 .Media y desviación de los coeficientes de fricción*

A pesar de que los valores medios de fricción son muy similares, en la figura 41 podemos observar como la adición de los nanotubos de carbono mejora notablemente la fricción a lo largo del ensayo, excepto en el caso de los alineados. En la figura se observa que el periodo transitorio inicial es mayor para el caso del líquido iónico puro y la dispersión con alineados generándose valores de fricción más altos y tardando más en estabilizarse. Sin embargo, una vez superado dicho periodo transitorio, los valores de fricción de las dispersiones con nanotubos de pared simple y de pared múltiple se mantienen estables durante todo el ensayo.

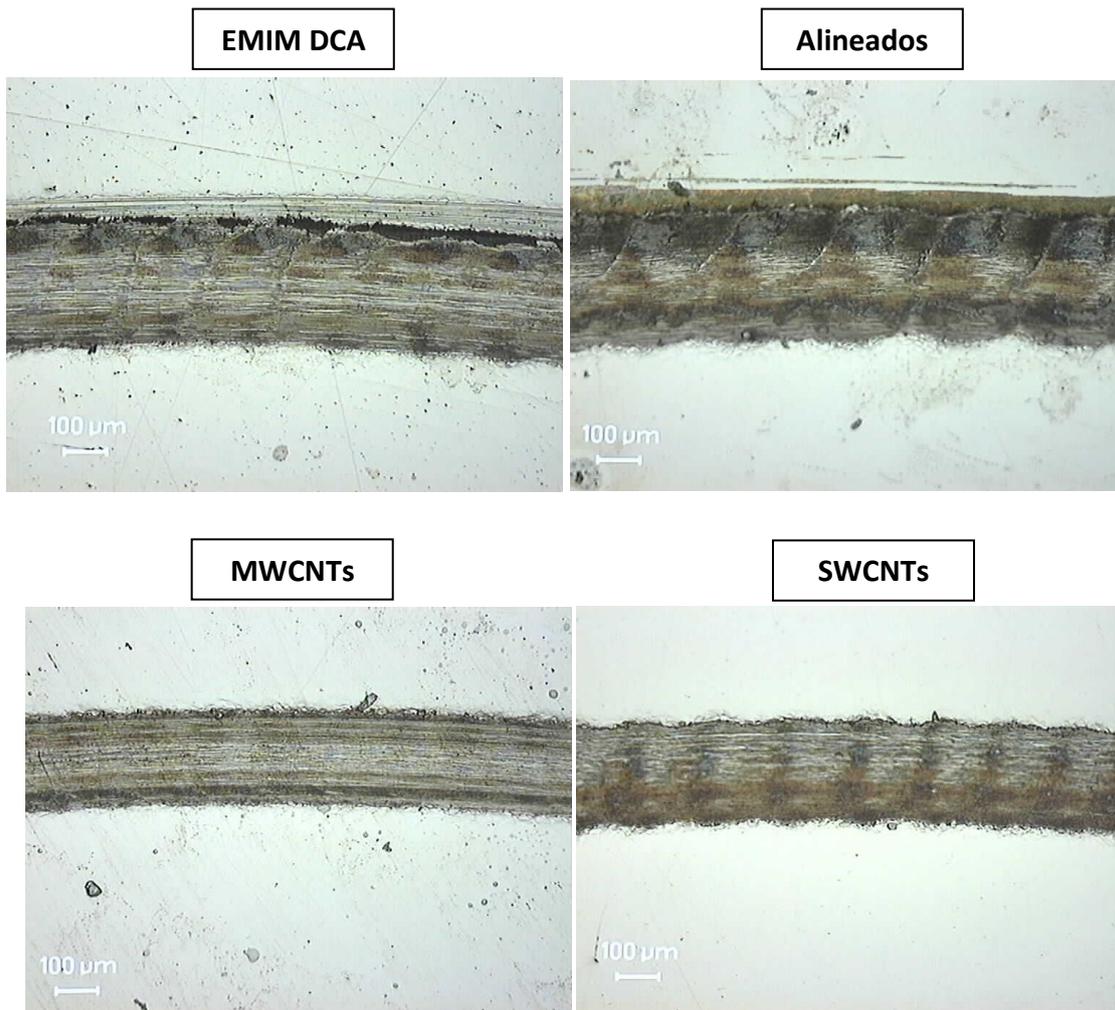
Esta mejora de fricción en los nanotubos de pared simple y de pared múltiple puede deberse al aumento de viscosidad con respecto al LI puro. Sin embargo, a pesar de que la dispersión con nanotubos alineados también presenta una viscosidad alta, su adición al líquido iónico EMIM DCA no parece mejorar sus propiedades tribológicas.

A continuación, se va a estudiar el desgaste producido en el ensayo mediante la caracterización de la huella en el disco de acero.

## Caracterización de la huella de desgaste

Para caracterizar el desgaste producido en los contactos, se han obtenido micrografías de los discos de acero inoxidable AISI 316 L tras los ensayos realizados utilizando tanto el líquido iónico puro como sus dispersiones con nanotubos de carbono.

Las micrografías para los discos se han realizado a 10 y 20 aumentos.

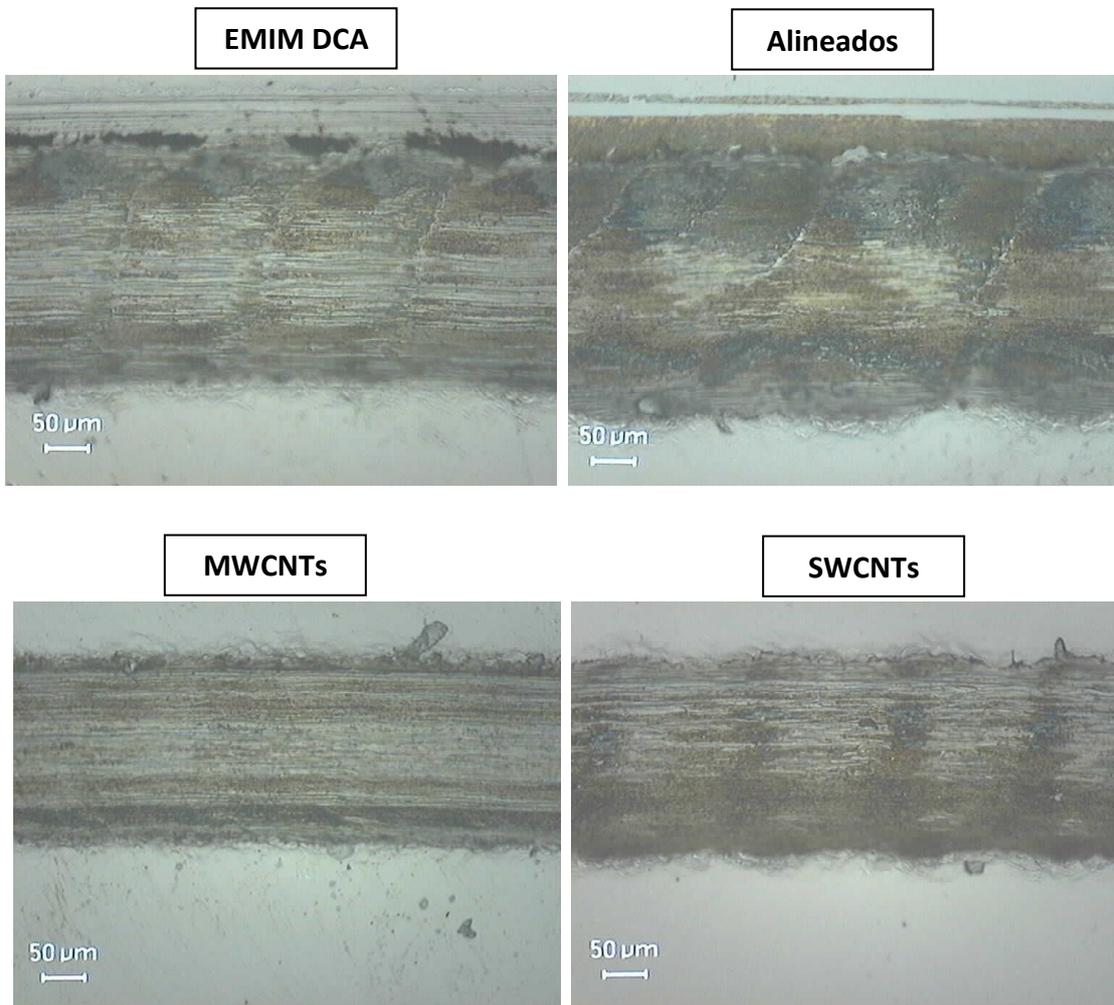


*Figura 42. Micrografías a 10 aumentos de la superficie de las probetas lubricadas con:*

*(a) EMIM DCA, (b) Alineados, (c) MWCNTs y (d) SWCNTs.*

En la figura 42 podemos observar marcas paralelas de abrasión en el interior de la huella y deformación plástica en el interior y en los bordes. También se observó

presencia de acero adherido a la bola de zafiro por lo que el desgaste sería abrasivo y adhesivo.



*Figura 43. Micrografías a 20 aumentos de la superficie de las probetas lubricadas con: (a) EMIM DCA, (b) Alineados, (c) MWCNTs y (d) SWCNTs.*

En concordancia con los datos de fricción, podemos observar como el EMIM DCA y la dispersión con nanotubos alineados son los de peor capacidad de lubricación ya que su huella es más ancha que el resto. Como vimos anteriormente en el estudio de la distribución del tamaño de partículas, estas dispersiones presentan unos aglomerados

de mayor tamaño que podrían actuar como elementos abrasivos aumentando, por tanto, la fricción y el desgaste.

Por tanto, podemos concluir que las dispersiones con MWCNTs y SWCNTs mejoran la capacidad lubricante del EMIM DCA. Basándonos en el ancho de la huella de desgaste, así como en los datos de fricción, podríamos afirmar que la dispersión que mejor se comporta como lubricante es la de nanotubos de pared múltiple.

Se podría atribuir esta mejora en la capacidad lubricante de las dispersiones de nanotubos con respecto al LI puro a la formación de una película protectora en la superficie de contacto que disminuye la abrasión.

## 5. Conclusiones

1. Se han obtenido nuevos nanofluidos iónicos mediante la dispersión mecánica de nanotubos de carbono en la dicianamida de 1-etil, 3-metilimidazolio con aplicaciones tribológicas.
2. La dispersión de EMIM DCA + MWCNTs alineados muestra un pequeño hombro en la distribución de partículas debido a la presencia de aglomerados.
3. Los CNTs provocan un gran aumento de la conductividad eléctrica del líquido iónico EMIM DCA.
4. Los MWCNTs alineados presentan una estructura más ordenada que los MWCNTs cortos, de ahí que los alineados muestren una mayor viscosidad debido a que las interacciones entre el EMIM DCA y los nanotubos forman una red tridimensional más fuerte.
5. La dispersión con alineados presenta un comportamiento no newtoniano a bajas velocidades de cizalla, pero a partir de un determinado valor de velocidad de cizalla sí se comporta como un fluido newtoniano.
6. Las viscosidades tanto del líquido iónico como de sus dispersiones disminuyen de forma exponencial con el aumento de temperatura, ajustándose al modelo de Arrhenius, que nos muestra que el LI puro es más sensible a los cambios de temperatura que sus dispersiones con nanotubos de pared múltiple.
7. Al aumentar la temperatura hay una disminución de la región viscoelástica lineal, así como una disminución de los módulos elástico y plástico.
8. La adición de MWCNTs alineados influye notablemente en los módulos  $G'$  y  $G''$ .
9. La dispersión con MWCNTs presenta un comportamiento típico de gel.

10. La adición de nanotubos MWCNTs y SWCNTs mejora la fricción y el desgaste entre los discos de acero y el punzón con bola de zafiro y, por tanto, mejora la capacidad lubricante con respecto al EMIM DCA.

## 6. Posibles líneas futuras de investigación

- Continuar el estudio tribológico preliminar con el fin de obtener conclusiones más reforzadas.
- Completar el estudio reológico añadiendo los nanotubos de carbono de pared simple.
- Investigar con más profundidad la influencia de los nanotubos de carbono en la conductividad eléctrica de líquidos iónicos.

## 7. Bibliografía

- [1] O.Russina, R. Caminiti, A. Triolo, S. Rajamani, B. Melai, A. Bertoli, C. Chiappe. "Physico-chemical properties and nanoscale morphology in N-alkyl-N-methylmorpholinium dicyanamide room temperature ionic liquids", Journal of molecular liquids, 187, 252-259 (2013).
- [2] SINC - Servicio de información y noticias científicas. UVIGO | 05 mayo 2009 17:27. Los líquidos iónicos pueden ser empleados en la industria como disolventes de diseño.
- [3] M. Lariza Andrade Guel, L. Itzel López López, A. Sáenz Galindo, "Nanotubos de carbono: funcionalización y aplicaciones biológicas", vol.43 (2012).
- [4] R. González Hernández, "Reología de Líquidos Viscosos", Instituto Tecnológico de Saltillo, <http://es.slideshare.net/valeryareyesvilchez/reologa-de-liquidos-viscosos> (2013).
- [5] <http://gygingenieros.blogspot.com.es/2010/06/viscosidad-y-tipos-de-fluidos.html>
- [6] M. González, "Líquido iónico", <http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/liquido-ionico>, (2010).
- [7] A. Romero Salvador, "Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas", Vol. 102, Nº. 1, pp 79-90, (2008).
- [8] J.C Díaz Alvarez, R. Martínez Rey, R. Barrero Acosta, "Líquidos iónicos: propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados", Revista ION, vol.25 (2012).
- [9] "Structures and Interactions of Ionic Liquids", Eds. S. Zhang, J. Wang, Q. ZHAO, Zhou, (2014).

- [10] E. García Bernal, A.P. de los Ríos, F.J. Hernández Fernández, A. Larrosa-Guerrero, A. Ginestá, S. Sánchez Segado, L.J. Lozano, C. Godínez, “Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química”.
- [11] M. D. Bermudez; A. E. Jimenez; J. Sanes; F. J. Carrion, “Ionic Liquids as Advanced Lubricant Fluids”, Vol. 14, 2888-2908 (2009).
- [12] T. Amann, C. Dold y A. Kailer, “Rheological characterization of ionic liquids and ionic liquid crystals with promising tribological performance”, *Soft Matter*, 8, 9840-9846, (2012).
- [13] “Historia de los nanotubos”, <http://nanotecnologiaynanotubos.blogspot.com.es/2012/05/historia-de-los-nanotubos.html>, (2012).
- [14] R. R. Sánchez, <http://nanotubosdecarbono.com/home>.
- [15] M. Escobar, <http://www.nanotubo.com.ar/nanotubos-de-carbono.php>
- [16] O. Calle, J. Diego, “Los nanotubos de carbono”, <http://www.monografias.com/trabajos93/nanotubos-de-carbono/nanotubos-de-carbono.shtml>
- [17] “Que son los nanotubos y tipos”, <http://nanotecnologiaynanotubos.blogspot.com.es/2012/05/que-son-nanotubos-y-tipos.html>, (2012).
- [18] F. Alca Quispe, “Propiedades y aplicaciones de los nanotubos”, Estructura y síntesis de nanotubos de carbono, Tesis digitales UNMSM.
- [19] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus y Ph. Avouris, “Carbon nanotubes”.

- [20] Z. H. Zang, N.Yu y W. H. Chao, “Estimating the Thermal Conductivities and Elastic Stiffness of Carbon Nanotubes as a Function of Tube Geometry”, Journal of Nanomaterials, Volume: 2012, Article ID 939806, 8 pages, (2012).
- [21] Revista ION. Centro de Estudios de Ingeniería Química. Volumen 7. 1983. pag. 77–86,<http://fluidos.eia.edu.co/hidraulica/articulos/conceptosbasicosmfluidos/reologia/reologia.html>
- [22] O. Rojas, M. Isabel Briceño y J. Avendaño, “Fundamentos de la Reología”, Laboratorio de formulación, interfaces, reología y procesos, Versión 8 (2012) <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S521C.pdf>
- [23] J. Palomo; Estudio reológico de dispersiones de nanotubos de carbono en Tosilato de 1-etil-3-metilimidazolio; Proyecto Fin de Grado, UPCT; 2015.
- [24] T. G. Mezger; The Rheology Handbook; 3ª ed, (2011).
- [25] Iesmat, “Principios básicos. Fundamentos sobre el tamaño de una partícula”, <http://www.iesmat.com/iesmat/upload/file/Malvern/Productos-MAL/DIF-Fundamentos%20tam.%20de%20particula.pdf>
- [26] R. Archbold Joseph, “Análisis del tamaño de partículas”,
- [27] Malvern, “Difracción láser”, <http://www.malvern.com/es/products/technology/laser-diffraction/>
- [28] M. Frías, M.P. de Luxan y M. I. Sanchez de Rojas, “Espectrometría de difracción por rayos láser”, Madrid, (15-IX-88)
- [29] Ionic Liquids Technologies GmbH, <http://www.iolitec.de/>
- [30] Nanostructures & Amorphous Materials Inc. (Texas, USA), <http://www.nanoamor.com/home>.

- [31] C. Espejo Conesa, “ Estudio de líquidos iónicos y nanotubos de carbono en la reducción de la fricción y el desgaste del poliestireno, policarbonato y polimetilmetacrilato”, Tesis Doctoral (2012).
- [32] G. Ojados Sánchez, “Resistencia al desgaste y a la abrasión de polímeros técnicos y nanocomposites”, PFC (2013).
- [33] Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica de la UPCT,  
[http://www.upct.es/sait/sit/recursos\\_termico\\_calorimetria.html](http://www.upct.es/sait/sit/recursos_termico_calorimetria.html)
- [34] Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica de la UPCT,  
[http://www.upct.es/sait/sit/recursos\\_termico\\_termogravimetria.html](http://www.upct.es/sait/sit/recursos_termico_termogravimetria.html)
- [35] Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica de la UPCT,  
[http://www.upct.es/sait/sit/recursos\\_fisico\\_gra.html](http://www.upct.es/sait/sit/recursos_fisico_gra.html)
- [36] Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica de la UPCT,  
[http://www.upct.es/sait/sit/recursos\\_fisico\\_reometro.html](http://www.upct.es/sait/sit/recursos_fisico_reometro.html)
- [37] 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; 161(9), H481-H486, (2014).

