

Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales

etsii UPCT

Estudio Reológico de Dispersiones de Líquido iónico con Nanotubos de Carbono

Titulación: Ingeniería Industrial

Intensificación:

Alumno/a: Juan García Sánchez

Director/a/s: Francisco J. Carrión Vilches

Codirector/a: Cayetano Espejo Conesa

Cartagena, 11 de septiembre de 2012

Índice

I. Introducción	1
1.1. Reología	1
1.1.1. Introducción.....	1
1.1.2. Conceptos.....	6
1.1.2.1. Esfuerzo y deformación.....	6
1.1.2.1.1. Esfuerzo.....	6
1.1.2.1.2. Deformaciones y desplazamientos.....	9
1.1.2.2. Elasticidad.....	16
1.1.2.3. Viscosidad.....	18
1.1.3. Comportamiento de los fluidos.....	21
1.1.3.1. Otros términos de viscosidad.....	22
1.1.3.1.1. Viscosidad aparente.....	22
1.1.3.1.2. Viscosidad cinemática.....	23
1.1.3.2. Variables que afectan a la viscosidad.....	23
1.1.3.2.1. Efecto de la velocidad de cizalla.....	24
1.1.3.2.2. Efecto del tiempo de aplicación de la cizalla.....	25
1.1.3.2.3. Efecto de la temperatura.....	25
1.1.3.2.4. Efecto de la presión.....	26
1.1.3.3. Fluidos No Newtonianos.....	27
1.1.3.3.1. Fluidos independientes del tiempo de aplicación del esfuerzo.....	27
1.1.3.3.1.1. Fluidos Pseudoplásticos.....	29
1.1.3.3.1.2. Fluidos Dilatantes.....	31
1.1.3.3.1.3. Fluidos Plásticos.....	32
1.1.3.3.1.4. Modelos reológicos.....	33
1.1.3.3.2. Fluidos dependientes del tiempo de aplicación del esfuerzo.....	35
1.1.3.3.2.1. Fluidos tixotrópicos.....	36
1.1.3.3.2.2. Fluidos reopécticos.....	38
1.1.4. Viscoelasticidad.....	38
1.1.4.1. Modelos Mecánicos.....	40
1.1.4.2. Experimentos dinámicos u oscilatorios.....	44
1.1.4.2.1. Experimentos oscilatorios con los modelos mecánicos.....	49
1.2. Líquidos iónicos	51
1.2.1. Introducción.....	51
1.2.2. Propiedades de los líquidos iónicos.....	53
1.2.3. Aplicaciones de los líquidos iónicos en ingeniería.....	55
1.2.4. Propiedades lubricantes de los líquidos iónicos.....	57
1.2.4.1. Introducción.....	57
1.2.4.2. Líquidos iónicos como lubricantes de metales o cerámicos.....	58
1.2.4.3. Líquidos iónicos como agentes modificadores de nanotubos de carbono en tribología de polímeros.....	58
1.2.4.4. Líquidos iónicos en nanotecnología.....	58

1.3. Nanotubos de carbono.....	59
1.3.1. Introducción.....	59
1.3.2. Síntesis de nanotubos de carbono.....	59
1.3.3. Morfología y tipos de nanotubos de carbono.....	61
1.3.4. Propiedades.....	63
1.3.4.1. Propiedades mecánicas.....	64
1.3.4.2. Propiedades térmicas.....	64
1.3.4.3. Propiedades eléctricas.....	65
1.3.4.4. Propiedades ópticas.....	65
 II. Objetivos.....	 66
 III. Materiales y Métodos Experimentales.....	 67
3.1. Materiales utilizados en la experimentación.....	67
3.1.1. Nanotubos de carbono de pared múltiple.....	67
3.1.2. Líquido iónico L-To102.....	68
3.2. Equipos empleados en la experimentación.....	70
3.2.1. Reómetro.....	70
3.2.1.1. Plato Peltier.....	74
3.2.1.2. Platos paralelos.....	76
3.3. Procedimiento experimental.....	76
3.3.1. Preparación de dispersiones.....	76
3.3.2. Compensación térmica.....	77
3.3.3. Puesta en marcha del equipo.....	78
3.3.4. Carga y llenado de muestra.....	81
3.3.5. Metodología de los ensayos.....	84
3.3.5.1. Ensayos oscilatorios.....	85
3.3.5.1.1. Barrido de esfuerzo o amplitud.....	88
3.3.5.1.2. Barrido de frecuencia.....	93
3.3.5.2. Ensayo de flujo.....	94
3.3.5.2.1. Ensayo de flujo estable.....	94
 IV. Discusión de Resultados.....	 97
4.1. Estudio Reológico.....	97
 V. Conclusiones.....	 106

Índice de figuras

- Figura I.1. Trabajos que han marcado la evolución de la reología.
- Figura I.2. Una barra cargada con una fuerza normal.
- Figura I.3. Definición del tensor de tensiones - dos vectores: la fuerza, F y la orientación de la superficie, n .
- Figura I.4. Estado tensional tridimensional. Definición de las componentes del tensor de tensiones
- Figura I.5. Desplazamientos de dos puntos en un cuerpo. Origen de deformaciones.
- Figura I.6. Superposición de dos deformaciones de cizalla que conducen a la rotación de un elemento en un cuerpo.
- Figura I.7. Dos maneras de realizar una deformación grande- extensión en dos pasos (I) o extensión en un paso (II)
- Figura I.8. Respuesta de un sólido elástico a un esfuerzo de cizalla, 1) reposo, 2) deformación instantánea mientras se ejerce el esfuerzo, y 3) recuperación instantánea al liberar el esfuerzo.
- Figura I.9. Representación de la respuesta de un sólido elástico a un esfuerzo, según las etapas descritas en la Fig. I.8.
- Figura I.10. Curvas de esfuerzo/deformación de materiales elástico lineal (a), elástico no lineal (b) y elastoplástico (c).
- Figura I.11. Flujo de líquido entre dos planos paralelos para condiciones de baja velocidad de cizalla (1) y alta velocidad de cizalla (2)
- Figura I.12. Representación de un líquido como un amortiguador
- Figura I.13. Curvas de flujo (a) y viscosidad (b) de un líquido newtoniano.
- Figura I.14. Evaluación de las curvas de flujo de fluidos no newtonianos
- Figura I.15. Ciclo de histéresis observado para un fluido tixotrópico
- Figura I.16. Efecto de la presión en las curvas de flujo (σ) y viscosidad (η) de un aceite
- Figura I.17. Clasificación de los fluidos No Newtonianos independientes del tiempo
- Figura I.18. Curvas de flujo de los distintos tipos de comportamiento reológico
- Figura I.19. Curvas de viscosidad de los distintos tipos de comportamiento reológico
- Figura I.20. Efecto de la cizalla en la estructura de una dispersión
- Figura I.21. Curvas de flujo (a) y viscosidad (b) de un material fluidificante.
- Figura I.22. Estructura en reposo (a) y estructura desorientada tras la aplicación de una perturbación.
- Figura I.23. Material con comportamiento fluidificante a baja cizalla y espesante a alta.
- Figura I.24. Diferencia entre tixotropía y reopexia
- Figura I.25. Curva de flujo y curva de viscosidad de una sustancia tixotrópica
- Figura I.26. Ejemplo de proceso sol-gel, destrucción de estructura y posterior reordenación
- Figura I.27. reograma de un material reopéctico
- Figura I.28. Respuesta del esfuerzo con el tiempo para una deformación instantánea; a) sólido de Hooke, b) líquido newtoniano, y c) fluido viscoelástico.
- Figura I.29. Relajación del esfuerzo para una deformación instantánea representados como variación del esfuerzo con el tiempo (a) y variación de $\log G$ con $\log t$ (b)
- Figura I.30. Representación mecánica de un sólido de Hooke (a) y un líquido newtoniano (b), y de los modelos de Kelvin (c), Maxwell (d) y Burgers (e).
- Figura I.31. Representación de las funciones sinusoidales resultantes del flujo oscilatorio, con las componentes del esfuerzo en fase y fuera de fase.
- Figura I.32. Representación de modelos de sólido elástico, líquido viscoso y material viscoelástico.
- Figura I.33. Comportamiento de Maxwell típico en ensayos de oscilación (escala \log/\log)

- Figura I.34. Evolución del grafeno en distintas especies gráficas: fulerenos 0D, nanotubos 1D y grafito 3D.
- Figura I.35. Esquema descriptivo de la quiralidad en nanotubos de carbono y representación molecular de los mismos. a) Nanotubo tipo sillón ($m=n$). b) Nanotubo tipo zig-zag ($m,0$). c) Nanotubo quiral (m,n).
- Figura I.36. Micrografías TEM de un SWCNT (arriba) y un MWCNT (abajo).
- Figura III.37. Nanotubos de carbono de pared múltiple.
- Figura III.38. Estructura molecular del L-To102.
- Figura III.39. Análisis termogravimétrico en N_2 del L-To102.
- Figura III.40. Análisis termogravimétrico en aire del L-To102.
- Figura III.41. Espectro infrarrojo del L-To102.
- Figura III.42. Fotografía y esquema del Reómetro Rotacional AR-G2.
- Figura III.43. Sección del AR-G2: Los componentes rotatorios se muestran en rojo y los estáticos en gris.
- Figura III.44. Esquema de la Placa Peltier.
- Figura III.45. Sistema de medición de placas paralelas.
- Figura III.46. Dispersión de MWCNT en el líquido iónico
- Figura III.47. Pantalla de calibración de la compensación térmica
- Figura III.48. Rampa de temperatura.
- Figura III.49. Carga de la muestra.
- Figura III.50. Llenado de la muestra.
- Figura III.51. Ajuste automático del gap.
- Figura III.52. Esquema del montaje del Solvent Trap Cover.
- Figura III.53. Detalle del montaje antes de realizar los ensayos.
- Figura III.54. LTo102 (izquierda) y sus dispersiones.
- Figura III.55. Esquema del valor de esfuerzo función del tiempo en el ensayo de barrido de amplitud.
- Figura III.56. Comportamiento en ensayo de barrido de amplitud.
- Figura III.57. Esquema esfuerzos oscilatorios en zona de viscoelasticidad lineal
- Figura III.58. Respuesta del material en ensayo de barrido de frecuencia.
- Figura III.59. Parámetros del barrido de amplitud
- Figura III.60. Modulo elástico en función del % de deformación a distintas temperaturas. LTo102.
- Figura III.61. Modulo viscoso en función del % de deformación a distintas temperaturas. LTo102.
- Figura III.62. Angulo delta en función del % de deformación a distintas temperaturas. LTo102.
- Figura III.63. Modulo elástico en función del % de deformación a distintas temperaturas. LTo102+MWCNT0.5%.
- Figura III.64. Modulo viscoso en función del % de deformación a distintas temperaturas. LTo102+MWCNT0.5%.
- Figura III.65. Angulo delta en función del % de deformación a distintas temperaturas. LTo102+MWCNT0.5%.
- Figura III.66. Modulo elástico en función del % de deformación a distintas temperaturas. LTo102+MWCNT1%.
- Figura III.67. Modulo viscoso en función del % de deformación a distintas temperaturas. LTo102+MWCNT1%.
- Figura III.68. Angulo delta en función del % de deformación a distintas temperaturas. LTo102+MWCNT1%.
- Figura III.69. Parámetros del barrido de frecuencia.

- Figura III.70. Parámetros del ensayo de flujo estable.
- Figura III.71. Rampa por etapas o estado de flujo estable.
- Figura IV.72. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla a distintas temperaturas. (□) L-To102; (■) L-To102+MWCNT 0.5%.
- Figura IV.73. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla a distintas temperaturas. (□) L-To102+MWCNT 0.5%; (■) L-To102+MWCNT 1%.
- Figura IV.74. Viscosidad frente a temperatura a una velocidad de cizalla de 100 s^{-1}
- Figura IV.75. Diagrama de Arrhenius para la viscosidad. Velocidad de cizalla 100 s^{-1}
- Figura IV.76. Módulo de almacenamiento y de pérdida en función de la velocidad angular. $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Figura IV.77. Módulo de almacenamiento y de pérdida en función de la velocidad angular. $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Figura IV.78. Módulo de almacenamiento y de pérdida en función de la velocidad angular. $T=75 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Figura IV.79. Módulo de almacenamiento y de pérdida en función de la velocidad angular. $T=100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Índice de tablas

- Tabla I.1. Velocidades de cizallamiento típicas de algunas materiales y procesos comunes [1]
- Tabla I.2. Casos particulares del modelo de Herschel-Bulkley
- Tabla I.3. Modelos reológicos más frecuentes.
- Tabla I.4. Funciones del material para cizalla oscilatoria.
- Tabla I.5. Técnicas de obtención de nanotubos de carbono
- Tabla III.6. Componentes MWNTs.
- Tabla III.7. Dimensiones del reómetro AR-G2.
- Tabla III.8. Especificaciones del reómetro AR-G2.
- Tabla III.9. Límites de temperatura y límites de capacidad del recirculador "Julabo".
- Tabla III.10. Características técnicas de la Placa Peltier.
- Tabla IV.11. Parámetros de la ecuación de Arrhenius para la viscosidad en función de la temperatura.
- Tabla IV.12. Frecuencia angular de cruce de comportamiento plástico a elástico.

I. Introducción

1.1. Reología

1.1.1. Introducción

La reología es la ciencia del flujo y la deformación de la materia, y estudia la relación entre esfuerzos y deformaciones en los materiales [1]. Su aplicación es esencial en muchas industrias, pues la aparición a gran escala de procesos de producción de materiales como polímeros, adhesivos, alimentos, cosméticos, plásticos, pinturas, detergentes, fluidos biológicos, asfaltos, aceites, combustibles,...etc., dio lugar a un conjunto de nuevos productos con un comportamiento de flujo algo fuera de lo normal que no puede ser explicado por las leyes clásicas. El estudio del comportamiento reológico de dichos materiales contribuye al conocimiento de su estructura, al control de procesos y al diseño de máquinas que se adecuen a las características de los productos con los que van a ser utilizadas.

Es una de las pocas materias cuya génesis tiene lugar en una fecha exacta: el 29 de abril de 1929. En esa fecha, y durante el transcurso del Tercer Simposio de Plasticidad, se decidió crear una organización permanente (“The American Society of Rheology”) para el desarrollo de una nueva disciplina cuyo objetivo era el estudio del flujo y deformación de todas las formas de la materia. El nombre reología fue propuesto por Bingham y Reiner basándose en la célebre máxima de Heráclito “ $\pi\alpha\nu\tau\alpha \rho\eta\iota$ ”, “panta rhei” (todo fluye). La palabra reología, por tanto, está formada por las raíces “rheo” (flujo, corriente) y “logos” (estudio), es decir, estudio del flujo.

Aunque es una ciencia relativamente moderna se podría decir que el estudio del comportamiento del flujo nació en la antigüedad, pero hasta prácticamente el siglo XVII no se crearon las bases de lo que hoy en día se conoce como reología. En la Fig. I.1 se recogen los precedentes más significativos que han marcado la evolución de la reología, que servirán de base para la discusión posterior.

Hasta mediados del s.XIX existían cuatro grupos generales de materiales ideales:

1) *Sólido rígido perfecto*. La mecánica clásica trata de cuerpos ideales euclidianos en los que solo la masa (o la densidad) es relevante y que no sufren deformación. Esta es la base de las leyes de la mecánica de Newton, publicadas en 1687 en el libro “Philosophiae Naturalis Principia Mathematica”.

2) *Sólido elástico ideal*. Fue Robert Hooke, en 1678, quien primero describió la respuesta mecánica de un sólido sometido a una deformación. Así, en su libro “True Theory of Elasticity”, Hooke postulaba que la potencia de un muelle era proporcional a la tensión aplicada. Dicho de otra forma, al duplicar el esfuerzo (σ) se duplicaba la deformación (γ).

Young demostró que la constante de proporcionalidad (módulo elástico o módulo de Young) era una propiedad intrínseca del material. Cauchy planteó la primera ecuación fundamental de la elasticidad en 1827, basándose en los trabajos previos de Navier, Coulomb y Poisson.

3) *Fluido aviscoso*. Se definen así aquellos fluidos que no ofrecen resistencia al flujo. Fue Pascal, en 1663, quien estableció que la presión en un líquido es igual en todas las direcciones. Posteriormente, surgió el campo de la hidrodinámica, que trata del movimiento de fluidos en los que no hay efectos de viscosidad, cuyo desarrollo fue posible merced a los trabajos de Bernouilli (1738) y Euler (1755).

Clase de fluidos/modelos		Época	Trabajos representativos
Material Ideal	Cuerpo rígido	Antigüedad	Arquímedes, Newton (1687)
	Sólido elástico	s.XVII	Hooke (1678), Young (1807)
	Fluido de Pascal	s. XVIII	Pascal (1663), Bernouilli (1738), Euler (1755)
	Líquido newtoniano	ss.XVIII-XIX	Newton (1687), Navier (1823), Stokes (1845), Hagen (1839), Poiseuille (1841)
Viscoelasticidad lineal		Mediados s.XIX	Weber (1835), Maxwell (1867), Poynting & Thomson (1902)
Líquidos newtonianos generalizados		s.XIX-s.XX	Trouton & Andrews (1904), Bingham (1922), Ostwald (1925), De Waele (1923), Herschel-Bulkley (1926)
Viscoelasticidad no lineal		s.XX	Poynting (1913), Zaremba (1903), Jaumann (1905), Hencky (1929)
Descripción clave de materiales	Suspensiones Polimeros Viscosidad extensional	Principios s.XX	Einstein (1906) Backeland (1909), Staudinger (1920) Trouton (1906), Tamman & Jenckel (1930)
Génesis de la reología		1929	Bingham, Reiner y otros

Figura I.1. Trabajos que han marcado la evolución de la reología.

4) *Líquido newtoniano*. Newton desarrolló sus leyes para cuerpos rígidos en su “Principia Mathematica”, introduciendo un corolario en donde describía el comportamiento mecánico de un líquido. Según Newton, la resistencia derivada de la falta de deslizamiento de las partes de un líquido era proporcional a la velocidad a la que se separan entre sí. Es decir, al duplicar la tensión aplicada a un líquido, se duplica el gradiente de velocidad ($\dot{\gamma}$). Nace así el término coeficiente de viscosidad o, simplemente, viscosidad, que da cuenta de la fricción interna que experimentan las capas de líquido según un régimen laminar. Hagen (1839)

hizo el primer estudio de viscosidad de líquidos y estableció que la caída de presión para el flujo capilar era la suma de un término de viscosidad y una corrección de energía cinética. Poiseuille (1841) realizó estudios empíricos de capilaridad en tubos estrechos, observando que la velocidad de flujo era proporcional al gradiente de presión y a la cuarta potencia del radio. Las leyes del movimiento de fluidos reales las establecieron Navier (1823) y Stokes (1845). La conocida ecuación de Navier-Stokes permite predecir las distribuciones de velocidad y flujo entre cilindros rotacionales y tubos cilíndricos. Couette (1890) mostró que las viscosidades medidas con un aparato de cilindros concéntricos y con flujo en un tubo eran iguales, demostrando que la viscosidad es una propiedad intrínseca del material.

Las leyes establecidas por Hooke y Newton, nacidas del estudio de la respuesta elástica de sólidos y la respuesta viscosa de líquidos, respectivamente, fueron consideradas leyes universales durante dos siglos, en los que no se produjo ningún cambio sustancial.

En el s.XIX, Weber, siguiendo los pasos iniciados dos siglos antes por Hooke sobre el comportamiento elástico de sólidos, realizó experimentos de deformación con hilos de seda. Weber (1835) observó que al aplicar una carga longitudinal se producía una extensión inmediata del hilo, seguida de un posterior alargamiento con el tiempo. De igual forma, al eliminar la carga, tenía lugar una contracción inmediata, seguida de una contracción gradual hasta alcanzar la longitud inicial. El comportamiento descrito corresponde a una respuesta elástica distorsionada con elementos asociados a la respuesta de un líquido. Por otra parte, Maxwell (1867) desarrolló un modelo matemático para describir fluidos que, a su vez, presentan ciertas propiedades elásticas, esto es, elementos asociados a la respuesta de un sólido. Estos dos modelos constituyen el origen de la viscoelasticidad. En el primero se considera que un sólido elástico puede comportarse como un fluido viscoso. En el segundo, por el contrario, es el fluido viscoso el que puede tener elementos de comportamiento elástico (sólido).

Todos los modelos reseñados hasta ahora son lineales, lo que supone una proporcionalidad directa entre la carga aplicada y la deformación o la velocidad de deformación producida. Es ya entrado el s.XX cuando cobra importancia la no-linealidad, apareciendo modelos que asumen que propiedades tales como el módulo de rigidez o la viscosidad pueden variar con el esfuerzo aplicado. En los modelos reológicos no lineales, al contrario de lo que ocurre en los fluidos newtonianos, la viscosidad depende del gradiente de velocidad, lo que da origen a dos tipos de comportamiento reológico, según la viscosidad de la sustancia disminuya al aumentar la velocidad de cizalla (caso de sustancias fluidificantes), o aumente con la velocidad de cizalla (sustancias espesantes). Además, aparecen los primeros modelos que consideran el tiempo como una variable más a tener en cuenta. Así, en ensayos reológicos en los que el ciclo de subida no coincide con el de bajada, se habla de tixotropía.

En las primeras décadas del s.XX se comienzan a definir otros parámetros reológicos, como el punto de flujo o la plasticidad, que aparecen en el modelo lineal de Bingham en 1922. Empiezan a proponerse ecuaciones para describir un comportamiento de flujo no lineal (dependiente de la velocidad de cizalla), como son la de Ostwald (1925)-de Waele (1923) y la de Herschel-Bulkley (1926) a la que siguen otros modelos de uso generalizado,

como el de Casson (1956), ya en la segunda mitad del s.XX. También en los inicios del s.XX comienzan a desarrollarse los primeros modelos de viscoelasticidad no-lineal. Los primeros trabajos sobre este tema son los de Zaremba (1903), Jaumann (1905) y Poynting (1913).

En función de lo anterior, los materiales reales pueden presentar un comportamiento puramente elástico, como un sólido, un comportamiento puramente viscoso, como un líquido, o una combinación de ambos, es decir, un comportamiento viscoelástico. Desde una perspectiva más general, cabe pues decir que, en realidad, todos los materiales son viscoelásticos, donde los cuerpos elásticos “puros” y los cuerpos viscosos “puros” no son sino los extremos de una vasta gama de posibilidades. Esta combinación de propiedades intrínseca a la materia conduce inexorablemente a la pregunta: ¿Tal sustancia es un sólido o un líquido? La respuesta menos comprometida es que depende de la tensión aplicada y de su duración. De esta forma, la clasificación del comportamiento reológico de un material debe ser ampliada con la introducción de una escala de tiempo relacionada con el proceso de deformación. Este factor de tiempo fue introducido por primera vez en 1945 por Reiner, que definió el llamado número de Deborah, D_e , como la relación:

$$D_e = \tau/T \quad (1.1)$$

en donde τ es un tiempo característico del material y T es un tiempo característico del proceso de deformación. Un sólido elástico posee tiempos característicos muy largos ($\tau \rightarrow \infty$), por lo que el número de Deborah es elevado. Por el contrario, en un líquido viscoso $\tau \rightarrow 0$, (para líquidos como el agua, $= 10^{-12}$ s) y los valores de D_e son bajos.

Siguiendo esta argumentación, Barnes y Walters revolucionaron la reología moderna en 1985, con un trabajo titulado “¿El mito del punto de flujo?”, en el que, de acuerdo a la escala de tiempo introducida por Reiner, negaban la existencia de un esfuerzo crítico o punto de flujo. Desde una perspectiva teórica podemos asumir la no-existencia del punto de flujo. Sin embargo, desde el punto de vista de ingeniería de procesos, en donde el tiempo es un factor limitante, dicho punto de flujo sigue siendo una estratagema útil para caracterizar la respuesta al flujo de una sustancia. Tras el auge de la no-linealidad, en la segunda mitad del s.XX se producen cambios revolucionarios en las leyes de la reología. Por una parte, hay un cambio notable en lo que se refiere al desarrollo de equipos experimentales. Así, cabe destacar la creciente popularidad de instrumentos de laboratorio, precisos y relativamente económicos, que permiten realizar medidas en modo de esfuerzo o de deformación controlados, lo que ha permitido conocer la curva de flujo general, teniendo en cuenta valores de velocidad de cizalla extremos. En las décadas de los 60 y 70 surgen diversos modelos para describir la curva de flujo general, entre los cuales cabe mencionar los de Sisko (1958), Cross (1965) y Carreau (1972), entre otros. A partir de los modelos simples que emplean 2-parámetros, surgieron modelos que hacen uso de 4-parámetros para describir la curva de flujo general. Dichos parámetros son la viscosidad (a una velocidad de cizalla determinada), la velocidad de cizalla, la viscosidad límite (definida

como el valor de viscosidad extrapolado a una velocidad de cizalla nula, o sea, en reposo) y el valor de viscosidad extrapolado a una velocidad de cizalla infinita. Asimismo, han aparecido en el mercado diversos reómetros capaces de determinar el comportamiento viscoelástico de los materiales, lo que ha favorecido el auge de este tipo de estudios.

Gracias a estos avances, el uso de la reología se extiende a nuevas áreas de aplicación de creciente demanda, como las industrias de procesamiento de plásticos, fibras sintéticas, alimentación, farmacia, biotecnología, etc., cuyo desarrollo ha estado acompañado de una creciente implicación de la reología. Tras su génesis en 1929, las aportaciones más relevantes en reología se pueden resumir en los siguientes puntos:

1) *Ecuaciones constitutivas*. Desarrollo de modelos diferenciales. Los primeros trabajos se centran en la descripción del flujo para aplicaciones industriales. En la segunda mitad del s. XX se usan modelos integrales que consideran que el esfuerzo en cualquier posición y tiempo depende de la historia previa de la deformación local. Se empiezan a describir fenómenos de relajación en polímeros reticulados (teorías de red) y aparecen las teorías de reptado en tubos y las teorías moleculares.

2) *Avances experimentales y caracterización reológica*. Se describe el flujo bajo cizalla y las condiciones de contorno de no deslizamiento, se empieza a estudiar el papel de los esfuerzos normales para diversas aplicaciones, se comienzan los estudios dinámicos de baja deformación, se estudia el fenómeno de tixotropía, se desarrolla la reología elongacional, así como la instrumentación adecuada para su estudio, etc.

3) *Estudio del comportamiento de materiales avanzados, como los cristales líquidos, los materiales cerámicos, los materiales compuestos, etc.* El interés por optimizar el procesamiento de materiales y los avances experimentados en la química de superficies y coloides fomentan el desarrollo de ecuaciones que describan la reología de suspensiones y permitan evaluar la estabilidad de las mismas en relación con los potenciales de interacción entre partículas. En 1949 se describen por primera vez los fluidos electroreológicos y magnetoreológicos, que sufren cambios drásticos en viscosidad al aplicar un campo eléctrico o magnético, lo que abre nuevas posibilidades de aplicación en electrónica, robótica, etc.

4) *Reología computacional*. A partir de 1960 aparecen estudios teóricos basados en técnicas como el método de elementos finitos o los métodos espectroscópicos, así como el modelado de dinámica molecular, en donde se trata de relacionar la microestructura con propiedades reológicas macroscópicas haciendo uso de la mecánica estadística [2].

1.1.2. Conceptos

1.1.2.1. Esfuerzo y deformación

El comportamiento reológico de una sustancia viene dado por la respuesta que ofrece a un esfuerzo externo o a una deformación. Por lo tanto, es necesario entender estos dos conceptos.

1.1.2.1.1. Esfuerzo

Cualquier fuerza externa aplicada a un cuerpo puede dar lugar a un movimiento del cuerpo en su conjunto, a un cambio de su forma inicial o a ambos simultáneamente. El movimiento de un cuerpo en el espacio y/o su rotación alrededor de su centro de gravedad, sin ningún cambio en su forma, es objeto de estudio de la mecánica. El principal foco de análisis de la reología son los cambios que se producen dentro de un cuerpo debido a la aplicación de una fuerza externa. Las fuerzas aplicadas crean reacciones dinámicas en cualquier punto de un cuerpo, que se caracterizan por una magnitud física llamada tensión.

La tensión puede ser explicada con un ejemplo sencillo. Consideramos el cuerpo de la Fig. I.2. El área de su sección transversal normal, es S . La fuerza, F , es normal a la superficie, S . La fuerza específica en cualquier punto de la sección transversal es igual a F/S . Esta relación es una *tensión normal* o un *esfuerzo de tracción*, σ_E :

$$\sigma_E = \frac{F}{S} \quad (1.2)$$

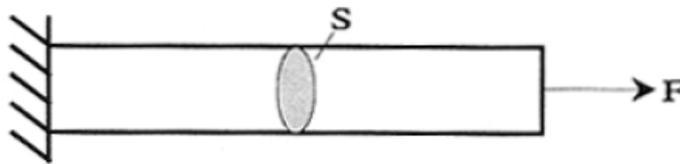


Figura I.2. Una barra cargada con una fuerza normal.

es decir, *tensión es la fuerza por unidad de área superficial*. La fuerza en una superficie libre puede no ser constante, sino distribuida, es decir, función de la coordenada. En este caso escogemos un área pequeña, ΔS , y la correspondiente fuerza, ΔF , actuando sobre el área, para determinar la relación $\Delta F/\Delta S$. Si reducimos la superficie, llegamos al límite de la expresión:

$$\sigma = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} (\Delta F / \Delta S) = \frac{dF}{dS} \quad (1.3)$$

Esta es una definición más general y exacta de la tensión que la dada por la Ec. 1.2, ya que se relaciona con un punto de referencia, tal como el área de la superficie, ΔS . Sin embargo, la definición todavía no está completa. Una fuerza en el área ΔS puede tener cualquier dirección, ya que la fuerza es un vector \mathbf{F} . Este vector se puede descomponer en tres componentes a lo largo de tres ejes de coordenadas, en particular, se puede descomponer en una componente perpendicular y dos tangenciales. La componente perpendicular es la *tensión normal*, y las componentes tangenciales son los *esfuerzos cortantes*.

La elección de un área pequeña ΔS es arbitraria, por lo que es mejor expresarla mediante el vector \mathbf{n} , que determina la orientación normal a ΔS . La tensión viene descrita por una combinación de dos vectores, \mathbf{F} y \mathbf{n} , definidos en cualquier punto de referencia. Esto se muestra en la Fig. I.3. La tensión es una derivada $d\mathbf{F}/d\mathbf{n}$, y es independiente de los ejes de coordenadas. Cualquier vector es un objeto físico existente independientemente de la elección de un sistema de coordenadas.

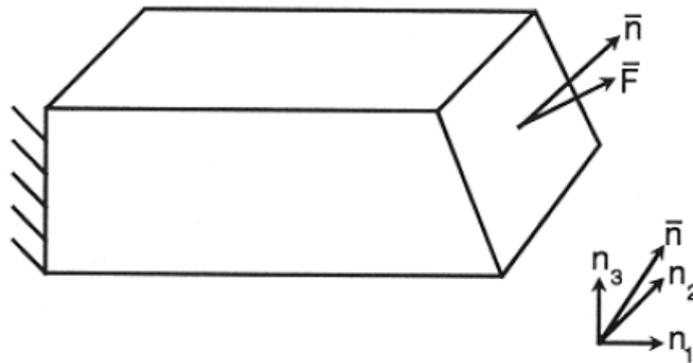


Figura I.3. Definición del tensor de tensiones - dos vectores: la fuerza, \mathbf{F} y la orientación de la superficie, \mathbf{n} .

En aplicaciones prácticas, es más conveniente operar con las proyecciones sobre los ejes coordenados en lugar de con el propio vector. Cualquier vector se puede descomponer en tres proyecciones sobre los ejes coordenados ortogonales, en coordenadas cartesianas, x_1 , x_2 y x_3 .

Se deduce de las explicaciones anteriores que una caracterización completa de la tensión como magnitud física requiere la identificación de dos vectores: una fuerza y una orientación normal a la superficie a la que se aplica este vector. Los objetos físicos

determinados, de tal manera se llaman *tensores*, y es por eso que la tensión es una magnitud de naturaleza tensorial.

Que los dos vectores, \mathbf{F} y \mathbf{n} , definidos en cualquier punto de referencia, se representen por sus proyecciones sobre los tres ejes coordenados ortogonales da lugar a:

$$\mathbf{n} = n (n_1, n_2, n_3)$$

$$\mathbf{F} = F (F_1, F_2, F_3)$$

Nueve valores se obtienen a partir de las tres proyecciones de la fuerza sobre las superficies determinadas por los tres vectores de coordenadas. Todos los valores de fuerza, F_i ($i= 1, 2, 3$), deben ser divididos por el área de la superficie para obtener los componentes del tensor de esfuerzos, σ_{ij} . El primer índice indica la orientación de la fuerza, y el segundo índice indica la orientación la superficie.

El resultado se escribe en la forma matricial, como sigue:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (1.4)$$

Donde las componentes del tensor de esfuerzos, σ_{ij} , significan lo siguiente: la primera columna representa las componentes de un vector de fuerza actuando sobre el plano normal al eje x_1 , la segunda, lo misma para el eje x_2 , y la tercera para el eje x_3 . Las direcciones normales se indican mediante los segundos índices.

La matriz contiene todas las componentes (proyecciones) de un vector fuerza aplicado a diferentes planos en un punto arbitrario dentro de un cuerpo. La Fig. I.4 muestra todas las componentes del tensor de tensiones actuando sobre un punto. Las componentes que tienen el mismo número en el índice son las tensiones normales, que son equivalentes a la definición inicial del esfuerzo normal en la Ec. 1.2, y todos los valores con números diferentes en el índice son los esfuerzos cortantes.

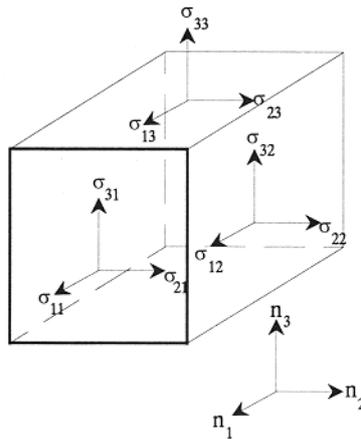


Figura I.4. Estado tensional tridimensional. Definición de las componentes del tensor de tensiones

Todas las componentes del tensor de esfuerzos se determinan en un punto, y pueden ser constantes o variables en el espacio (dentro de un medio). Todo depende de la distribución de las fuerzas externas aplicadas al cuerpo. Por ejemplo, el campo de fuerza es homogéneo en la Fig. I.2, y por lo tanto el tensor de esfuerzos es constante (dentro del cuerpo). Sin embargo, el campo de tensión (o distribución de la tensión) es muy compleja en muchos otros casos, por ejemplo, en un líquido que fluye dentro de un canal o en el caso de un techo cubierto de nieve.

Los valores de las componentes del tensor de esfuerzos dependen de la orientación de los ejes de coordenadas. Cambian con la rotación de los ejes de coordenadas en el espacio, aunque el estado de tensión en este punto es el mismo. Es importante recordar que, independientemente de la elección de los ejes de coordenadas, este es el mismo objeto físico, invariante para la elección de los ejes de coordenadas [3].

1.1.2.1.2. Deformaciones y desplazamientos

El cambio de la forma de un cuerpo es esencialmente la variación de las distancias entre diferentes puntos dentro del material, y este fenómeno se denomina deformación. La deformación es simplemente un concepto geométrico y todas las interpretaciones de este concepto tienen claras imágenes geométricas.

El cambio de distancias entre puntos dentro de un cuerpo puede ser monitorizado por variaciones muy pequeñas (infinitesimales) en la distancia entre dos puntos cercanos.

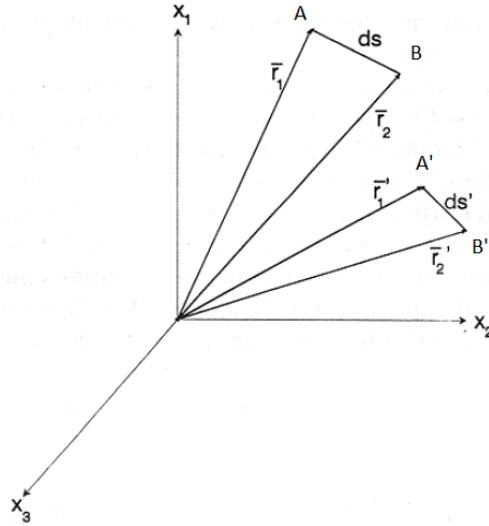


Figura I.5. Desplazamientos de dos puntos en un cuerpo. Origen de deformaciones.

Sea ds , la distancia inicial entre dos puntos A y B (Fig. I.5). Por alguna razón, ambos se mueven y sus nuevas posiciones pasan a ser A' y B'. Su movimiento en el espacio no es de interés por sí mismo para la mecánica de medios continuos. Sólo la nueva distancia entre ellos, que se convierte en ds' , es de interés. Además, el valor absoluto de la diferencia ($ds' - ds$) no es importante, debido a que la longitud ds inicial puede ser arbitraria. Sólo el cambio relativo de la distancia entre dos puntos es relevante, y se determina como:

$$\varepsilon = \frac{ds' - ds}{ds} \quad (1.5)$$

La distancia entre los puntos A y B es infinitesimal. Suponiendo que un cuerpo después de la deformación sigue siendo continuo, la distancia entre los puntos A' y B' sigue siendo infinitesimal.

La definición de la Ec. 1.5 no está ligada a ningún sistema de coordenadas, y eso significa que ε es una magnitud escalar. Sin embargo, este valor puede ser expresado a través de las componentes del tensor de deformación, ε_{ij} .

La posición de un punto en un cuerpo se caracteriza por su radio-vector, \mathbf{r} , y como hemos considerado dos puntos, es necesario introducir dos vectores: \mathbf{r}_1 para el punto A y \mathbf{r}_2 para el punto B. La determinación cuantitativa de la deformación pueden llevarse a cabo considerando el desplazamiento relativo entre los dos vectores, expresado como $(d\mathbf{r}_1 - d\mathbf{r}_2)/d\mathbf{r}_1$. Si asumimos que un cuerpo después de la deformación sigue siendo continuo, la distancia entre los puntos A' y B' es todavía infinitesimal.

La diferencia ($d\mathbf{r}_1 - d\mathbf{r}_2$) es un desplazamiento, \mathbf{u} . Como la diferencia entre dos vectores es un vector, puede ser expresada por sus tres proyecciones: \mathbf{u} (u_1, u_2, u_3). El desplazamiento relativo se caracteriza no sólo por su longitud sino también por su orientación en el espacio. Dado que dos vectores, \mathbf{u} y \mathbf{x} (x_1, x_2, x_3), describen el desplazamiento relativo, este último es de carácter tensorial. En efecto, la deformación y el desplazamiento relativo son tensores y los componentes de estos tensores se pueden calcular como las derivadas du/dx . Se obtienen nueve valores (tres proyecciones del vector \mathbf{u} y tres del vector \mathbf{x}), como se podía esperar de un tensor. Los valores de todas las derivadas son adimensionales y se expresan en términos numéricos absolutos o porcentajes.

Cálculos precisos de las componentes del tensor de deformación dan la siguiente expresión:

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial u_1}{\partial x_j} + \frac{\partial u_2}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial u_2}{\partial x_j} + \frac{\partial u_3}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial u_3}{\partial x_j} \right) \quad (1.6)$$

La expresión completa de ϵ_{ij} consiste en un término lineal (primer paréntesis) y otro cuadrático (segundo paréntesis).

En muchos casos, las derivadas de esta fórmula son muy pequeñas ($\ll 1$) y sus productos en el segundo paréntesis de la Ec. 1.6 son despreciables frente a las derivadas. De ahí que se pueda omitir, y por lo tanto sólo los dos primeros miembros (primer paréntesis) de la ecuación son esenciales. Esto es cierto sólo si las deformaciones son pequeñas, y por ello el tensor que consiste solamente en las primeras derivadas se llama tensor de deformación infinitesimal. Este tensor, d_{ij} , es como sigue:

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_1} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_1} + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \right) & \frac{\partial u_2}{\partial x_2} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_2} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_3}{\partial x_1} + \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_3}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_3} \right) & \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \end{bmatrix} \quad (1.7)$$

donde la primera línea representa las proyecciones de la deformación a lo largo del eje x_1 , y así sucesivamente.

En esta sección vamos a hablar sólo de pequeñas deformaciones. Las grandes deformaciones (si las primeras derivadas de la Ec. 1.6 no son pequeñas) serán consideradas por separado a continuación.

El desplazamiento relativo es, sin duda, la causa de las deformaciones dentro de un cuerpo. Cabe por tanto plantearse la pregunta ¿Son ambos, desplazamiento y deformación, idénticos en este caso? Para responder a esta pregunta, vamos a calcular el desplazamiento relativo, que es, por definición, un gradiente de u :

$$\mathbf{g} = \text{grad } \mathbf{u} \quad (1.8)$$

El resultado puede ser presentado en forma de matriz:

$$g_{ij} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} & \frac{\partial u_1}{\partial x_2} & \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \\ \frac{\partial u_2}{\partial x_1} & \frac{\partial u_2}{\partial x_2} & \frac{\partial u_2}{\partial x_3} \\ \frac{\partial u_3}{\partial x_1} & \frac{\partial u_3}{\partial x_2} & \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \end{bmatrix} \quad (1.9)$$

donde la primera línea incluye las derivadas de la componente u_1 del desplazamiento a lo largo de tres ejes de coordenadas, la segunda línea es la misma para la componente u_2 , y la tercera, para la componente u_3 del vector \mathbf{u} .

Es evidente que los tensores \mathbf{d}_{ij} y \mathbf{g}_{ij} no son equivalentes. La diferencia entre ellos se aprecia más clara si se descomponen los componentes del tensor \mathbf{g}_{ij} en dos elementos de la siguiente forma:

$$g_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.10)$$

La primera parte del tensor \mathbf{g}_{ij} , llamada simétrica, coincide con el tensor de deformación \mathbf{d}_{ij} , pero es evidente que las deformaciones son algo diferente de los desplazamientos.

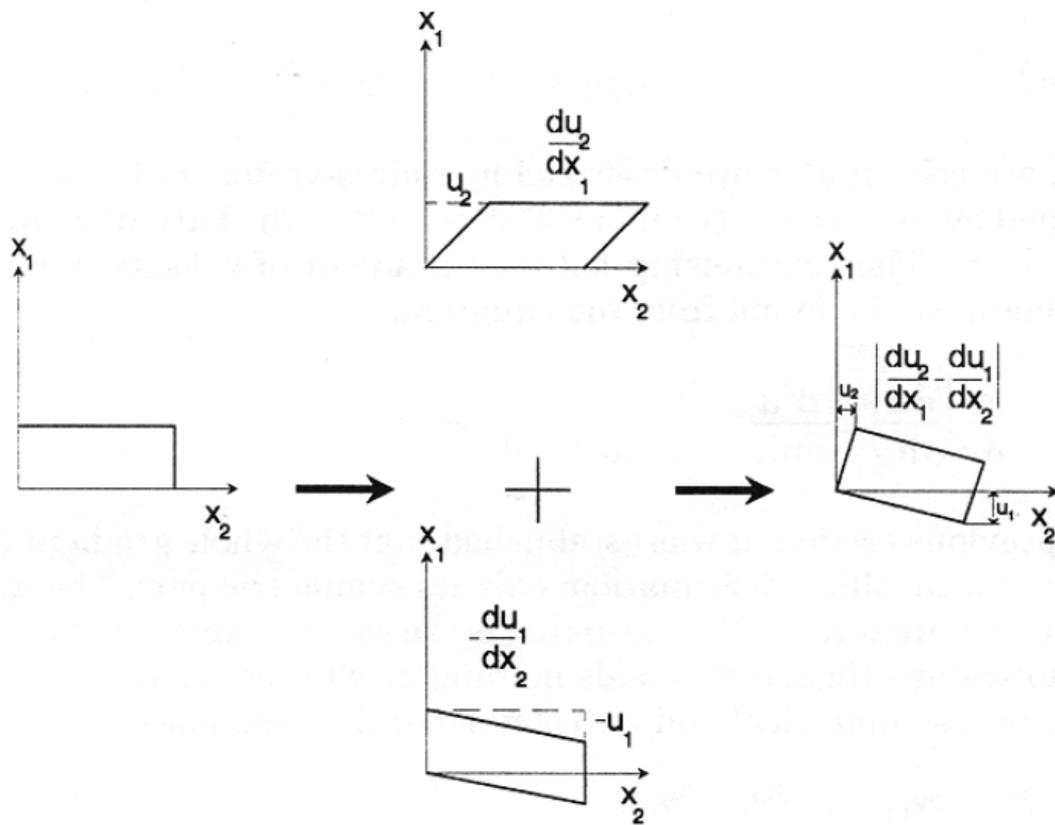


Figura I.6. Superposición de dos deformaciones de cizalla que conducen a la rotación de un elemento en un cuerpo.

Entonces, tenemos que entender el significado físico de esta diferencia o lo que es lo mismo, el significado de la segunda parte del tensor desplazamiento, la llamada parte antisimétrica. La Fig. I.6. ayuda a explicar este concepto. Sigamos la deformación de un elemento del cuerpo, dibujado como un rectángulo. Dos desplazamientos, u_2 y u_1 , con gradientes du_2/dx_1 y du_1/dx_2 , pueden producirse como se muestra en la parte central de la Fig. I.6. Ahora, vamos a superponer estos dos desplazamientos, como se muestra en el diagrama de la derecha. Es evidente que la suma de du_2/dx_1 y $-du_1/dx_2$ no da lugar a la deformación, pero sí a la rotación del elemento del cuerpo. Esto significa que el segundo término de Ec. 1.10 representa la rotación. Se puede escribir por tanto de la siguiente forma:

$$g_{ij} = d_{ij} + \theta_{ij} \quad (1.11)$$

donde θ_{ij} viene dado por la siguiente expresión:

$$\theta_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.12)$$

y describe las rotaciones (giros) de los volúmenes infinitesimales dentro de un cuerpo. Por lo tanto el desplazamiento en cualquier punto de un cuerpo es la suma de una deformación y una rotación [3].

Grandes deformaciones

La diferencia entre pequeñas y grandes deformaciones depende del valor de las derivadas de la Ec. 1.6. Si todas las derivadas son mucho menores que 1, el término cuadrático se pueden despreciar, y el tensor de d_{ij} se utiliza en lugar de ϵ_{ij} .

En la discusión del concepto de grandes deformaciones, siempre se supone que puede ser establecido un estado de referencia para la deformación. En este sentido, el flujo de un líquido no se puede considerar como deformación debido a que todos los estados son equivalentes. Los líquidos no tienen un estado inicial (o de referencia). Es por eso que sólo los materiales que tiene memoria de su estado inicial son importantes aquí. Visto tal enfoque, es muy fácil de ilustrar la diferencia esencial entre las pequeñas y grandes deformaciones utilizando el modelo de la Fig. I.7. Un barra de longitud L se extiende una longitud ΔL . La simple pregunta es: ¿Qué es la deformación en este caso?

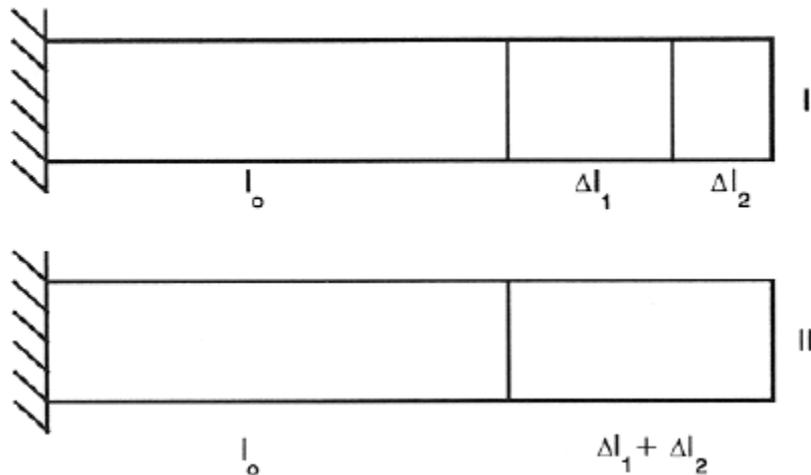


Figura I.7. Dos maneras de realizar una deformación grande- extensión en dos pasos (I) o extensión en un paso (II)

En el primer caso, consideramos $l_0 = 1$ y $\Delta l = 0,1$. La llamada deformación ingenieril es igual a $\epsilon^* = \Delta l/l = 0,1$ (o 10%), y se expresa como $\epsilon_{11} = du_1/dx_1$. El razonamiento se

vuelve mucho más complicado si Δl es comparable con l , por ejemplo, si $\Delta l = l$. Ciertamente, en este caso también podemos usar una medida ingenieril de la deformación, como una característica del cambio de longitud de la muestra, y sería igual a 1 (o 100%). Sin embargo, esta aproximación a la definición de la deformación contiene una contradicción inherente. Vamos a comparar las dos situaciones, dibujadas en la Fig. I.7: En el primer caso (caso I), el aumento en la longitud se produce en dos etapas: inicialmente Δl_1 y Δl_2 a continuación. Entonces la deformación en el primer paso es $\varepsilon_1^* = \Delta l_1 / l_0$ y $\varepsilon_2^* = \Delta l_2 / l_1$ en el segundo paso, porque la longitud inicial de la muestra en el segundo paso es l_1 . Entonces la deformación completa es la suma de ambos

$$\varepsilon_I^* = \varepsilon_1^* + \varepsilon_2^* = \frac{\Delta l_1}{l_0} + \frac{\Delta l_2}{l_1} = \frac{l_0(\Delta l_1 + \Delta l_2) + \Delta l_1^2}{l_0 l_1}$$

En el segundo caso (caso II), el aumento de la longitud se consigue en un solo paso. Este incremento es igual a $(\Delta l_1 + \Delta l_2)$ y el deformación ε_{II}^* se calcula como

$$\varepsilon_{II}^* = \frac{\Delta l_1 + \Delta l_2}{l_0} = \frac{l_0(\Delta l_1 + \Delta l_2) + \Delta l_1^2 + \Delta l_1 \Delta l_2}{l_0 l_1}$$

El $\varepsilon_I^* \neq \varepsilon_{II}^*$ contradice el significado físico de la interpretación del experimento: en la realidad el resultado final es el mismo en ambos casos y la muestra no “sabe” de que manera fue llevada al estado final, mientras que los cálculos muestran una diferencia. Este resultado aparece sólo con grandes deformaciones, porque si las deformaciones son pequeñas, los términos cuadráticos en las fórmulas para ε_I^* y ε_{II}^* son insignificantes en comparación con los términos lineales, y en esta aproximación (que es bastante razonable si Δl_1 y $\Delta l_2 \ll l_0$) ambas medidas de deformación se vuelven idénticas.

De lo anterior, resulta evidente que existe una necesidad de introducir una medida de la deformación que no dependa del orden de las operaciones. Tal medida se denomina deformación de Hencky, ε^H , y se define como:

$$\varepsilon^H = \ln\left(\frac{\Delta l}{l}\right) \quad (1.13)$$

Analizando las grandes deformaciones con esta medida el resultado no depende de la historia de deformación, como se requiere [3].

$$\varepsilon_I^H = \varepsilon_{II}^H$$

1.1.2.2. Elasticidad

Al aplicar un esfuerzo a un sólido se produce una deformación instantánea proporcional al esfuerzo aplicado, de acuerdo con la teoría de elasticidad de Hooke. Cuando desaparece el esfuerzo, el sólido recupera instantáneamente su posición inicial. Este comportamiento se representa en la Fig. I.8, cuyas tres etapas corresponden a un instante previo a la aplicación del esfuerzo, la deformación que tiene lugar mientras se aplica el esfuerzo y la recuperación instantánea al liberarlo. Este tipo de comportamiento se ha representado clásicamente por un muelle, como se muestra en la Fig. I.9.

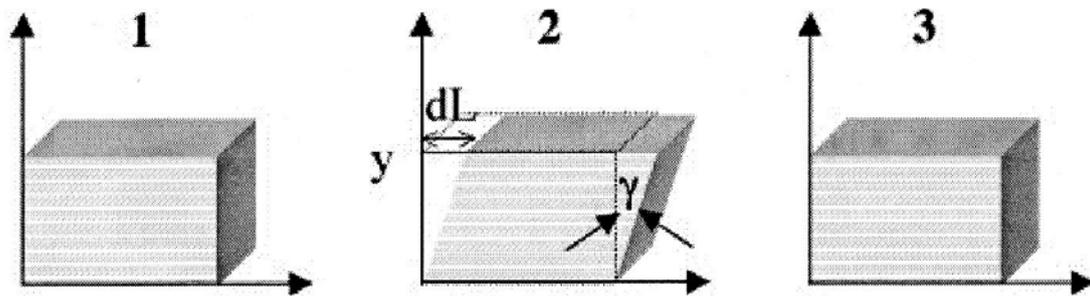


Figura I.8. Respuesta de un sólido elástico a un esfuerzo de cizalla, 1) reposo, 2) deformación instantánea mientras se ejerce el esfuerzo, y 3) recuperación instantánea al liberar el esfuerzo.

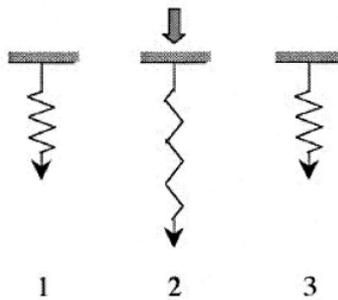


Figura I.9. Representación de la respuesta de un sólido elástico a un esfuerzo, según las etapas descritas en la Fig. I.8.

Cuando se aplica una fuerza tangencial F a un material uniforme de superficie A , la tensión o esfuerzo de cizalla (σ) es F/A y está relacionada con la deformación (γ) mediante la ley de Hooke:

$$\sigma = G \frac{dL}{dy} = G \cdot \text{tg } \gamma \approx G \cdot \gamma \quad (1.14)$$

donde G es el *modulo de Young* o *modulo de elasticidad*. En los textos de reología se emplea con frecuencia el termino *modulo de rigidez*, queriendo reflejar con este nombre la elasticidad de muestras que, normalmente, no son solidas. El modulo de elasticidad viene dado en unidades de F/A , $[N/m^2 = \text{Pascal, Pa}]$. En general, un *modulo* viene dado por la relación esfuerzo/deformación, mientras que la relación deformación/esfuerzo se define como *capacitancia*. Las ecuaciones que relacionan esfuerzo y deformación se denominan *ecuaciones constitutivas*.

La unidad de medida del esfuerzo es el Pascal, mientras que la deformación viene dada por la relación $\gamma = dL/y$, por lo que es adimensional. Es frecuente encontrar en artículos y libros el símbolo τ para expresar el esfuerzo de cizalla en vez de σ .

Un material elástico recupera su forma inicial cuando se elimina la deformación. Sin embargo, un sólido elástico puede no seguir un comportamiento lineal. Así, se pueden distinguir tres casos generales, según la forma de la curva esfuerzo/deformación, como se ilustra en la Fig. I.10. Un material con *elasticidad lineal* (Hooke) se representa como una línea recta que parte del origen (Fig. I.10a). En un *material elástico no lineal* (Fig. I.10b) la variación del esfuerzo con la deformación no es lineal. Pero hay un tercer caso (Fig. I.10c) en el que la deformación depende de la cizalla aplicada, que da origen al llamado *comportamiento elastoplástico*. En él, el material sigue un comportamiento lineal hookeniano hasta un cierto valor de esfuerzo, que define el esfuerzo umbral o punto de flujo, pero fluye por encima de ese valor, produciendo una deformación permanente. Por otra parte, si se supera un cierto límite de esfuerzo, el sólido puede romperse. Si esto ocurre a valores de esfuerzo bajos, se dice que el sólido es frágil [4].

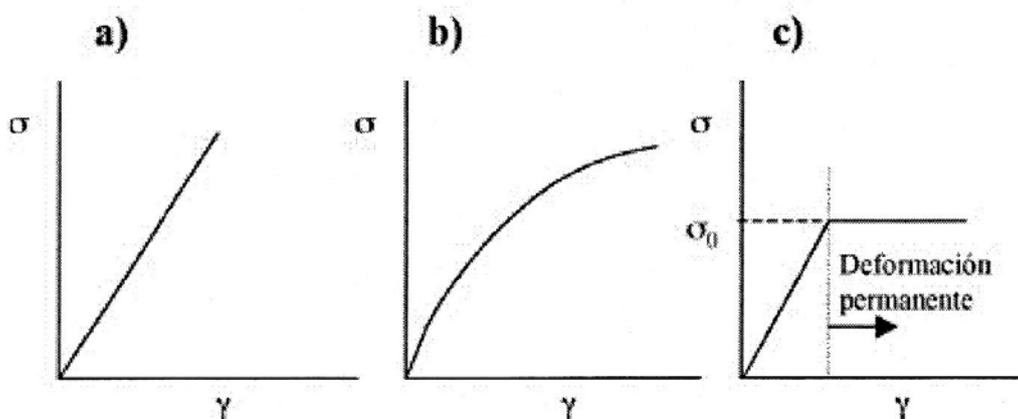


Figura I.10. Curvas de esfuerzo/deformación de materiales elástico lineal (a), elástico no lineal (b) y elastoplástico (c).

1.1.2.3. Viscosidad

Si el esfuerzo aplicado es mayor que el límite de resistencia que el material puede soportar se puede romper la estructura de la muestra, que sufre una deformación irreversible, o lo que es igual, comienza a fluir.

En ese caso, la muestra se comportara como un líquido y seguirá la ley de Newton de la viscosidad, que se puede ilustrar representando dos planos paralelos de superficie A cuyo espacio de separación está lleno del líquido cizallado, según se ilustra en la Fig. I.11. Al aplicar una fuerza tangencial sobre el plano superior, este se desplaza con una velocidad relativa V y se genera un régimen laminar en el que la velocidad de las sucesivas capas de líquido disminuye al aumentar la distancia con el plano cizallado. El esfuerzo de cizalla aplicado es proporcional al *gradiente de velocidad* (V/y), que normalmente se representa con el símbolo $\dot{\gamma}$, en donde el punto indica que la velocidad de cizalla es la derivada con respecto al tiempo de la deformación provocada por la cizalla. Considerando esto, la ecuación constitutiva posee la forma:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1.15)$$

en donde el coeficiente de proporcionalidad η es el *coeficiente de viscosidad* o, simplemente, *viscosidad*. Esta ecuación define el comportamiento en condiciones de flujo estacionario, es decir, cuando el valor en cada punto no depende del tiempo, y solo se aplica para describir el flujo laminar entre dos planos paralelos.

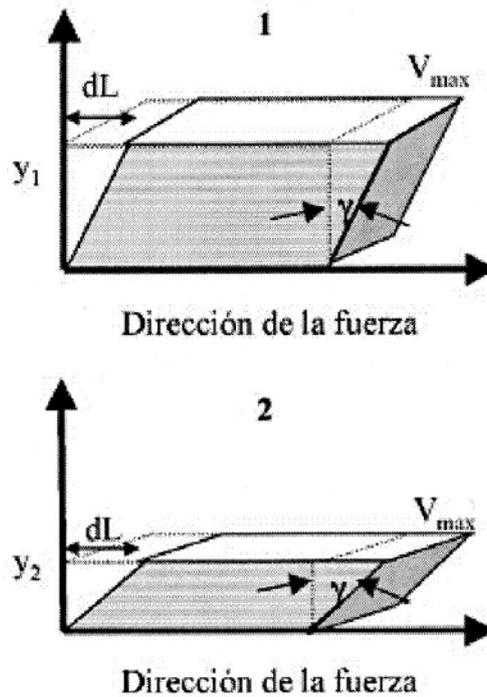


Figura I.11. Flujo de líquido entre dos planos paralelos para condiciones de baja velocidad de cizalla (1) y alta velocidad de cizalla (2)

A la vista de la Fig. I.11 se puede comprobar que

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dy} = \frac{dL/dy}{dt} = \frac{dL/dt}{dy} = \frac{dv}{dy} \quad (1.16)$$

La unidad de viscosidad en el SI es el [Pascal.segundo, Pa.s]. Sin embargo, hasta fechas muy recientes, ha sido frecuente expresar la viscosidad en Poise [P], cuya equivalencia con la anterior es [1 mPa.s=1 cP]. La velocidad de cizalla se expresa en unidades de [s⁻¹]. En muchos textos y artículos, la velocidad de cizalla se representa como D.

De igual forma que un sólido elástico se representa por un muelle, un líquido viscoso suele representarse por un amortiguador. Esta analogía "muelle-amortiguador" fue introducida para ilustrar el modelo de viscoelasticidad de Maxwell por Poynting y Thomson en 1902.

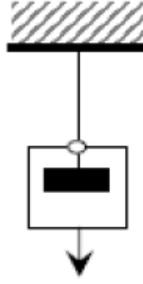


Figura I.12. Representación de un líquido como un amortiguador

Como en el caso del sólido elástico, para caracterizar completamente el estado de esfuerzo o deformación se debe considerar el tensor de esfuerzos. Sin embargo, en el flujo estacionario por cizalla simple el sistema de coordenadas debe orientarse en la dirección del flujo, por lo que el tensor de esfuerzos se reduce a:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (1.17)$$

Para describir el estado de esfuerzos en un fluido, se requieren tres funciones dependientes de la velocidad de cizalla, llamadas colectivamente *funciones viscosimétricas*, e individualmente, *función de viscosidad* $\eta(\dot{\gamma})$ y *primer y segundo coeficiente de esfuerzo normal*, $\Psi_1(\dot{\gamma})$ y $\Psi_2(\dot{\gamma})$, respectivamente, las cuales vienen definidas por las ecuaciones:

$$\eta = f(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_{21}}{\dot{\gamma}} \quad (1.18)$$

$$\Psi_1 = f(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{(\dot{\gamma})^2} = \frac{N_1}{(\dot{\gamma})^2} \quad (1.19)$$

$$\Psi_2 = f(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{(\dot{\gamma})^2} = \frac{N_2}{(\dot{\gamma})^2} \quad (1.20)$$

Las diferencias de esfuerzo normal primera ($\sigma_{11} - \sigma_{22}$) y segunda ($\sigma_{22} - \sigma_{33}$) se representan como N1 y N2, respectivamente. La primera es siempre positiva y se suele considerar que

es unas 10 veces mayor que la segunda. En un fluido newtoniano, η es constante y N_1 y N_2 , son cero [4].

1.1.3. Comportamiento de los fluidos

El modelo de Newton asume que existe una proporcionalidad directa entre el esfuerzo aplicado y el gradiente de velocidad producido. La representación gráfica del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla se denomina *curva de flujo*. En un líquido newtoniano, la curva de flujo es una línea recta que comienza en el origen y cuya pendiente viene dada por un ángulo α . En esa línea, cada valor de viscosidad (η) es el resultado de dividir pares de valores de σ y $\dot{\gamma}$, por lo que se puede definir como la tangente del ángulo α . Otra forma de representar el comportamiento al flujo es mediante las llamadas *curvas de viscosidad*, en donde se representa la viscosidad en función de la velocidad de cizalla. Para un líquido newtoniano la curva de viscosidad será una recta paralela al eje de abscisas. La Fig. I.13 muestra la forma de las curvas de flujo y viscosidad de un líquido newtoniano y no newtoniano.

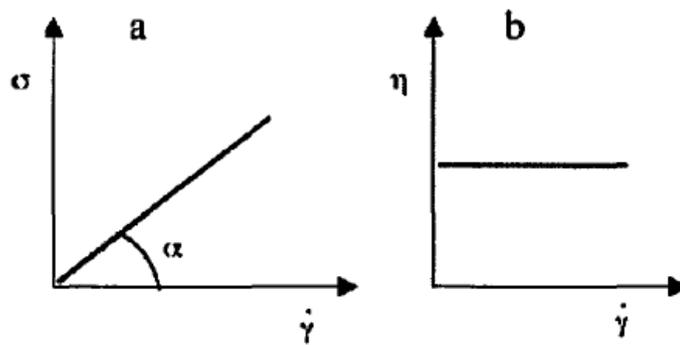


Figura I.13. Curvas de flujo (a) y viscosidad (b) de un líquido newtoniano.

El comportamiento newtoniano presenta las siguientes características:

- 1) la única componente del esfuerzo es la de cizalla, siendo nulas las dos diferencias entre esfuerzos normales,
- 2) la viscosidad no varía con la velocidad de cizalla,
- 3) la viscosidad es constante durante el tiempo de cizalla y el esfuerzo cae instantáneamente a cero al interrumpir la cizalla,

4) las viscosidades medidas en distintas condiciones de deformación son proporcionales. Así, por ejemplo, la viscosidad medida en flujo extensional es siempre tres veces la medida en condiciones de flujo por cizalla [1].

Una sustancia que se desvíe de cualquiera de estas características se dice que es *no newtoniana*.

1.1.3.1. Otros términos de viscosidad

La mayoría de los ejemplos muestran un comportamiento newtoniano bajo circunstancias normales, por lo que queremos decir que η es independiente de la velocidad de cizallamiento para las velocidades de cizallamiento de interés. Para los líquidos newtonianos, η se denomina a veces el coeficiente de viscosidad pero es más comúnmente llamado simplemente como *la viscosidad*. Tal terminología es muy útil en el contexto de la reología, ya que, para la mayoría de los líquidos, η no es un coeficiente, sino una función de la velocidad de cizallamiento $\dot{\gamma}$. Se define la función como la viscosidad de cizallamiento o simplemente viscosidad, aunque en la literatura se refieren a menudo como la viscosidad aparente o, a veces como la viscosidad de cizallamiento-dependiente.

1.1.3.1.1. Viscosidad aparente

En la Ec. 1.18 se definió la función de viscosidad como la relación entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla,

$$\eta = f(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_{21}}{\dot{\gamma}} \quad (1.21)$$

En fluidos newtonianos, la viscosidad aparente y la newtoniana (que para distinguirla de la anterior y en ciertas aplicaciones a veces se denota como μ) son idénticas. Sin embargo al ensayar un fluido no newtoniano y calcular los pares de valores de esfuerzo de cizalla/velocidad de cizalla en algunos puntos de una curva no lineal (Curva continua de la Fig. I.14), se obtendrán valores distintos de viscosidad que no tienen sentido por sí mismos, aun cuando vayan acompañados de su correspondiente valor de velocidad de cizalla. En los puntos señalados (1, 2 y 3) en la curva de la Fig. I.14 los valores de viscosidad son idénticos a los que tendrían sendos fluidos newtonianos cuyas curvas de flujo partieran desde el origen e interceptaran en los puntos 1, 2 y 3, respectivamente, para los que la viscosidad sería el cociente entre y_1 , y_2 , e y_3 entre las correspondientes velocidades de cizalla (100, 200 y 300 s^{-1} respectivamente). El término viscosidad aparente supone que el comportamiento al flujo de un fluido no newtoniano se compara al de uno newtoniano, pero solo en un punto singular de la curva, no siendo capaz de describir el comportamiento

a velocidades de cizalla distintas. En la viscosidad real se tiene en cuenta la pendiente de la tangente en cada punto. Por esta razón, algunos instrumentos de control diseñados para ensayos en un punto pueden provocar serios errores en la medida [4].

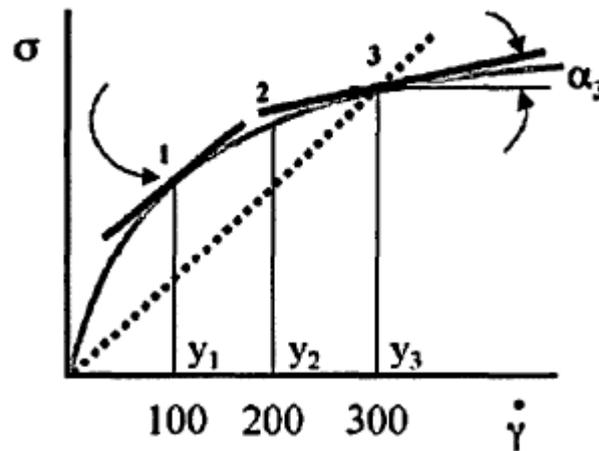


Figura I.14. Evaluación de las curvas de flujo de fluidos no newtonianos

1.1.3.1.2. Viscosidad cinemática

Algunos instrumentos, como los viscosímetros capilares o de caída de bola, por ejemplo, permiten medir la viscosidad de líquidos newtonianos teniendo en cuenta la acción de la gravedad, que es la fuerza conductora para el movimiento del líquido en el tubo o capilar. En este caso, además de la gravedad, la densidad del líquido (ρ) es un parámetro adicional. La viscosidad así determinada recibe el nombre de *viscosidad cinemática* (ν) y está relacionada con la *viscosidad dinámica* estudiada hasta ahora (η) por,

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (1.22)$$

y viene expresada en Stokes [St], siendo [1 cSt = 1 mm²/s] [4].

1.1.3.2. Variables que afectan a la viscosidad

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

1.1.3.2.1. Efecto de la velocidad de cizalla

Una gran cantidad de fluidos, casi todos de interés industrial, presentan desviaciones de la ley de Newton al ser su viscosidad una función de la velocidad de cizalla aplicada; la diferencia básica entre el comportamiento Newtoniano y el no Newtoniano es la longitud de la molécula del fluido, de forma que aquellos fluidos con moléculas de pequeño tamaño (agua, metanol, etanol, etc.) presentan un comportamiento Newtoniano en contraposición de aquellos (disoluciones de polímeros, polímeros fundidos,...) que posean moléculas de mayor tamaño.

En la tabla I.1, se muestra el rango de velocidades de deformación utilizadas en diversos procesos industriales y situaciones cotidianas. El rango aproximado de velocidades de deformación se ha calculado dividiendo la velocidad media de flujo del fluido por una longitud característica de la geometría donde está fluyendo (como el radio de una tubería o el espesor de una capa).

En vista del amplio rango de velocidades de deformación, es muy importante tener en cuenta la variación que pueda sufrir la viscosidad de un fluido que no sigue la ley de Newton con la velocidad de deformación [5].

Tabla I.1. Velocidades de cizallamiento típicas de algunas materiales y procesos comunes [1]

Situación	Rango típico de velocidades de cizalla (s ⁻¹)	Aplicaciones
Sedimentación de polvos finos en suspensión líquida	10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁴	Medicamentos, pinturas
Nivelación debido a la tensión superficial	10 ⁻² – 10 ⁻¹	Pinturas, tintas de impresión
Drenaje por gravedad	10 ⁻¹ - 10 ¹	Pinturas y revestimientos. Lejías de baño
Extrusión	10 ⁰ - 10 ²	Polímeros
Masticar y tragar	10 ¹ - 10 ²	Alimentos
Recubrimiento por inmersión	10 ¹ - 10 ²	Pintura, confitería
Mezcla y agitación	10 ¹ – 10 ³	Fabricación de líquidos
Tubos y conducciones	10 ⁰ – 10 ³	Bombeo. Flujo sanguíneo
Pulverización y cepillado	10 ³ – 10 ⁴	Secado por pulverización, pintura, atomización de combustible Aplicación de cremas y lociones en la piel
Fricción	10 ⁴ – 10 ⁵	
Pigmentos de molienda en bases fluidas	10 ³ – 10 ⁵	Pinturas, tintas de impresión
Revestimiento de alta velocidad	10 ⁵ – 10 ⁶	Papel
Lubricación	10 ³ – 10 ⁷	Motores de combustión

1.1.3.2.2. Efecto del tiempo de aplicación de la cizalla

A menudo los valores de viscosidad encontrados para unos determinados valores de velocidades de cizalla no se mantienen constantes conforme aumenta el tiempo de aplicación de la deformación. Si el valor de esta viscosidad disminuye es el caso de un fluido *tixotrópico*, mientras que si aumenta es un fluido *reopéctico*. Por lo tanto, el comportamiento de un fluido de este tipo depende en gran medida de la historia y podrían obtenerse distintas curvas para una misma muestra, dependiendo del procedimiento experimental. Ejemplos de fluidos tixotrópicos son pastas de almidón, gelatinas, mahonesas, pinturas, adhesivos, etc. Sin embargo la reopexia es un fenómeno más difícil de encontrar. Las causas más comunes que provocan la variación de la viscosidad con el tiempo suelen estar asociadas a ruptura o formación de agregados coloidales e interacciones que formen una estructura reticular en la muestra.

El efecto de la tixotropía en una muestra podría ser observado en la Fig. I.15 donde se observa una reducción en la viscosidad tras la aplicación previa de una cizalla; de esta forma se observa un ciclo de histéresis denominado a veces como ciclo de tixotropía al medirse una viscosidad mayor durante una primera medida, al incrementar la velocidad de cizalla, que durante la segunda medida, al disminuir paulatinamente la velocidad de cizalla [5].

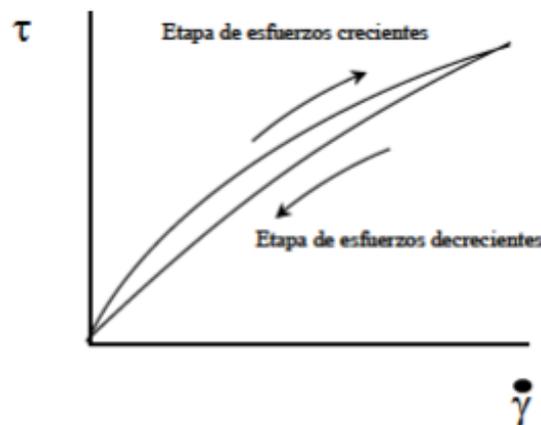


Figura I.15. Ciclo de histéresis observado para un fluido tixotrópico

1.1.3.2.3. Efecto de la temperatura

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

$$\eta = A \cdot e^{-B/T} \quad (1.23)$$

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

Dada la fuerte dependencia de la viscosidad con la temperatura, las medidas reológicas deben llevarse a cabo con un cuidadoso control. Por ejemplo, la sensibilidad a la temperatura del agua es de 3% por °C, por lo que para realizar medidas con una precisión del 1% es necesario mantener la temperatura de la muestra en un intervalo de $\pm 0,3^\circ\text{C}$. Es cierto que los reómetros actuales están equipados con un termostato que permite mantener la temperatura dentro de unos márgenes muy precisos. Sin embargo, la propia cizalla a la que se somete la muestra puede generar efectos térmicos no controlados. Se considera que la velocidad de disipación por unidad de volumen del líquido sometido a cizalla es el producto entre esfuerzo de cizalla y velocidad de cizalla, $\sigma \cdot \dot{\gamma}$, o lo que es igual, $\eta \cdot (\dot{\gamma})^2$ [4].

1.1.3.2.4. Efecto de la presión

Otra variable que afecta a la viscosidad es la presión. La viscosidad de los líquidos aumenta exponencialmente con la presión, a excepción del agua por debajo de 30°C , en cuyo caso la viscosidad disminuye primero y después aumenta exponencialmente.

En general, el efecto de la presión no se tiene en cuenta, ya que los cambios son muy pequeños para diferencias de presión de ± 1 bar con respecto a la presión atmosférica. Sin embargo, hay situaciones en las que prescindir de la presión no da cuenta de las condiciones reales a las que está sometido el sistema, por lo que las medidas pueden inducir a error. Tal es el caso de algunos procesos industriales que se llevan a cabo en condiciones de alta presión. En la Fig. I.16 se aprecia el efecto de la presión en la viscosidad de un aceite lubricante.

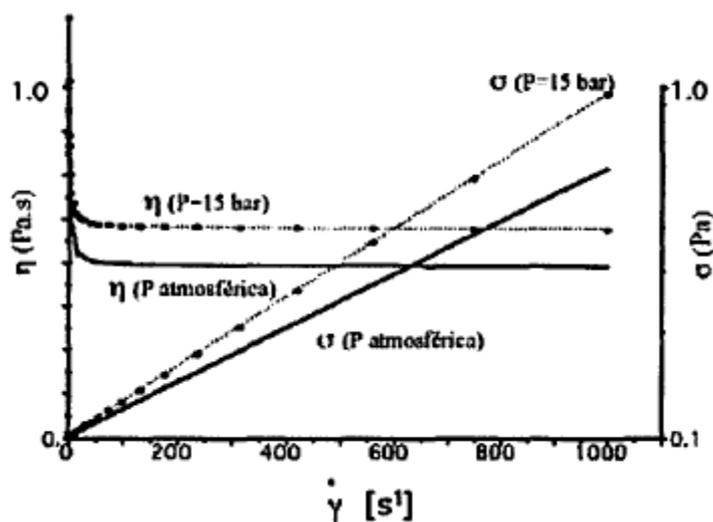


Figura I.16. Efecto de la presión en las curvas de flujo (σ) y viscosidad (η) de un aceite

Dada la especial relevancia de los efectos de la velocidad de cizalla y del tiempo en el comportamiento reológico, estas dos variables se estudiarán de forma más detallada en los siguientes apartados [5].

1.1.3.3. Fluidos No Newtonianos

Como se vio cuando hablamos del comportamiento de los fluidos, toda sustancia que no cumple los requisitos de un fluido newtoniano se dice que es no newtoniana. La Mecánica de los Fluidos se ocupa del estudio de los fluidos newtonianos exclusivamente, mientras que el campo de la Reología se extiende desde la Mecánica de los Fluidos Newtonianos hasta la elasticidad de Hooke. La región comprendida entre ellas corresponde a todos los materiales pastosos y a las suspensiones. En el mundo real existen una amplia variedad de fluidos tan comunes como los newtonianos que no siguen la simple relación dada por ley de Newton, especialmente en las industrias químicas, alimenticias y en la industria del petróleo, de ahí la importancia de su estudio para un adecuado y correcto tratamiento. Pueden mencionarse, entre otros, los siguientes fluidos no-newtonianos:

- Pinturas y barnices.
- Soluciones de polímeros.
- Mermeladas y jaleas.
- Mayonesa y manteca.
- Dulce de leche y la miel.
- Salsas y melazas.
- Soluciones de agua con arcillas y carbón.
- La sangre humana.

Aun cuando el análisis y tratamiento de los fluidos no-newtonianos es menos preciso y elegante matemáticamente que el de los newtonianos, el estudio de este tipo de movimientos tiene características muy interesantes y excitantes, y quizá un espectro de aplicación práctico mucho más amplio.

Los fluidos No Newtonianos se dividen en dos grandes grupos: los fluidos No Newtonianos independientes del tiempo de aplicación de la deformación, y los dependientes del tiempo de aplicación.

1.1.3.3.1. Fluidos independientes del tiempo de aplicación del esfuerzo

Estos fluidos se pueden clasificar dependiendo de si existe o no un punto de flujo definido, es decir, un valor umbral mínimo de esfuerzo a partir del cual se produce el flujo. En la Fig. I.17 se observa un esquema en el que se identifican los tipos de fluidos no-newtonianos independientes del tiempo.

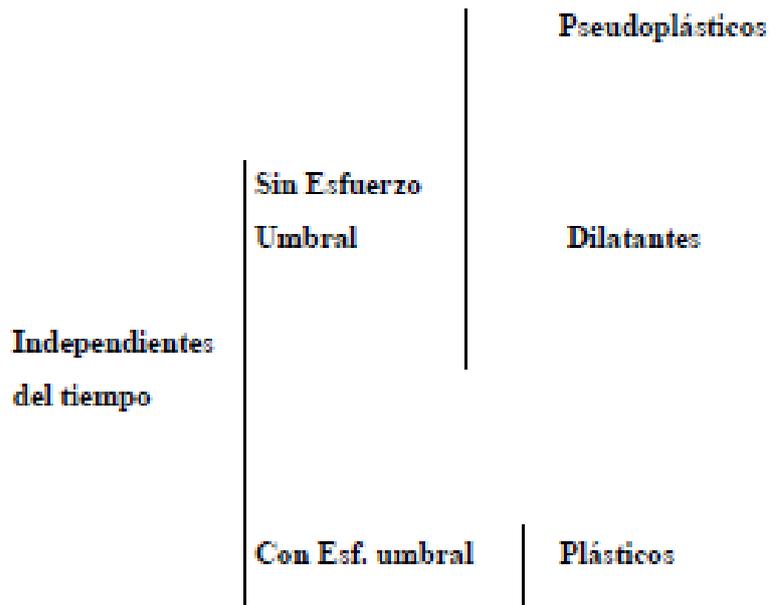


Figura I.17. Clasificación de los fluidos No Newtonianos independientes del tiempo

En la Fig. I.18 se muestran las curvas de flujo de los distintos tipos de comportamiento de flujo. En la Fig. I.19 se muestran las correspondientes curvas de viscosidad. En ambos casos se muestra el comportamiento newtoniano con fines comparativos.

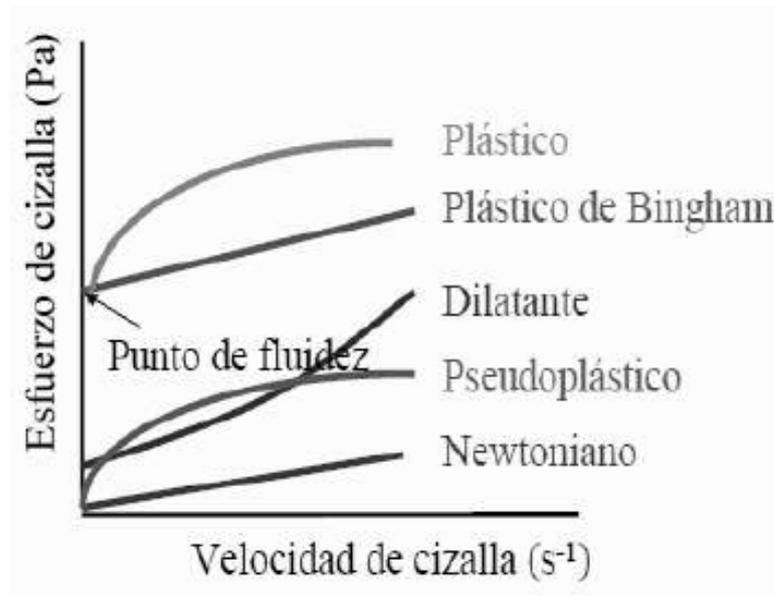


Figura I.18. Curvas de flujo de los distintos tipos de comportamiento reológico

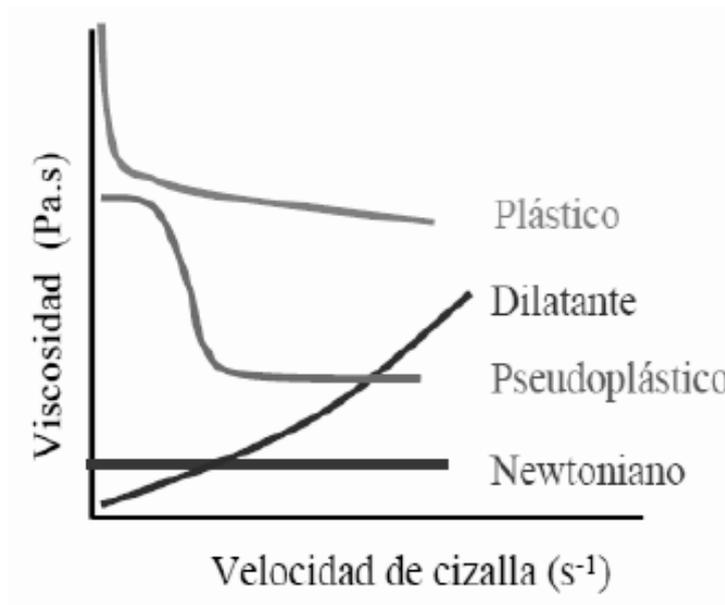


Figura I.19. Curvas de viscosidad de los distintos tipos de comportamiento reológico

1.1.3.3.1.1. Fluidos Pseudoplásticos

Este tipo de fluidos se caracterizan por una disminución de su viscosidad, y de su esfuerzo cortante, con la velocidad de deformación. Comportamiento conocido como fluidificación por cizalla (“shear-thinning”). En suspensiones concentradas se forma una estructura particulada en condiciones de reposo, que se rompe al cizallar. De igual forma, en suspensiones formadas con partículas no esféricas (plaquetas, varillas, fibras, etc.) es frecuente la formación, en reposo, de una estructura desordenada en la que se generan contactos entre los bordes y las caras (caso de las plaquetas) o entre lados de distinta longitud (partículas elongadas). Al cizallar, las partículas tienden a orientarse en la dirección del flujo, disminuyendo la viscosidad. Pero existen otros posibles efectos derivados de la cizalla además del derivado de la orientación, como es el estiramiento, en disoluciones de polímeros de cadena larga, la deformación, típica de emulsiones, o la desaglomeración, válida para cualquier mezcla de dos o más componentes. La Fig. I.20 muestra el efecto de la cizalla en la estructura de una dispersión.

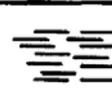
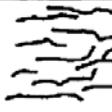
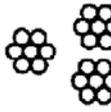
	Reposo	Flujo
Orientación		
Extensión		
Deformación		
Desaglomeración		

Figura I.20. Efecto de la cizalla en la estructura de una dispersión

En muchos casos, el efecto de fluidificación por cizalla es reversible, de forma que se recupera la estructura inicial tras la cizalla.

Es importante señalar que el comportamiento fluidificante presenta grandes diferencias entre las regiones de alta cizalla y baja cizalla. La forma general de las curvas de flujo y viscosidad de una sustancia fluidificante se muestra en la Fig.I.21. Durante el flujo, se pueden distinguir tres zonas diferentes, una primera región newtoniana a bajas velocidades de cizalla (región inferior), una región intermedia en la que la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla y, finalmente, una segunda región newtoniana a elevadas velocidades de cizalla (región superior) [4].

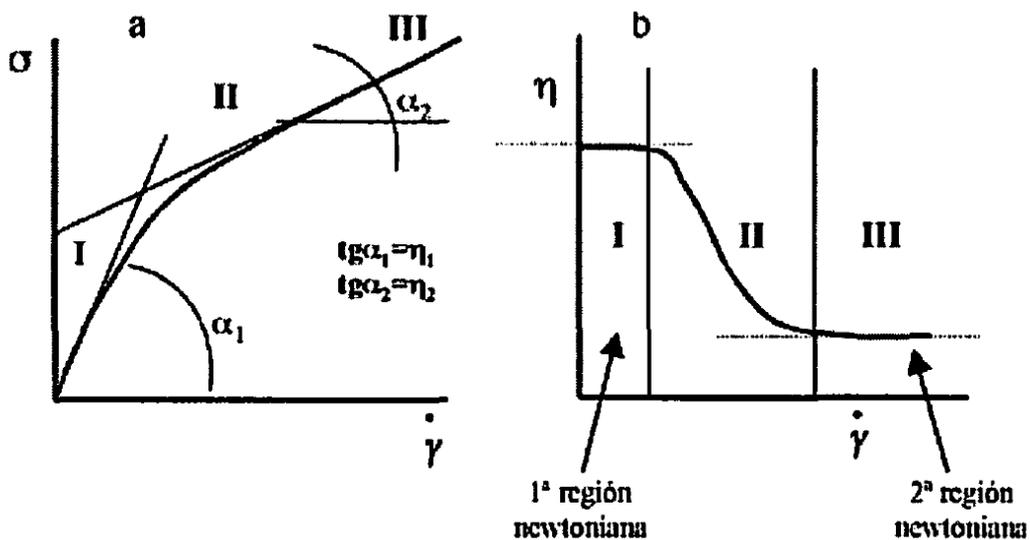


Figura I.21. Curvas de flujo (a) y viscosidad (b) de un material fluidificante.

1.1.3.3.1.2. Fluidos Dilatantes

En los fluidos dilatantes se produce un aumento de la viscosidad y del esfuerzo cortante con la velocidad de deformación. Se dice entonces que el fluido presenta un comportamiento de espesamiento por cizalla (“shear thickening”).

El fenómeno de dilatación se produce debido a la fase dispersa del fluido y es muy frecuente en dispersiones coloidales, y en particular, en suspensiones concentradas, sobre todo si la geometría de las partículas en suspensión es abrupta. En estado de reposo, las partículas tienden a orientarse de tal forma que sus ejes más largos se disponen horizontalmente. Al introducir una perturbación por cizalla las partículas tienen que redispersarse en un nuevo plano, y se desorientan dando lugar a un mayor esfuerzo cortante (la viscosidad aumenta). Fig. I.22. Ejemplos de este tipo de fluidos son: las disoluciones de harina de maíz, las disoluciones de almidón muy concentradas, la arena mojada, dióxido de titanio, etc.

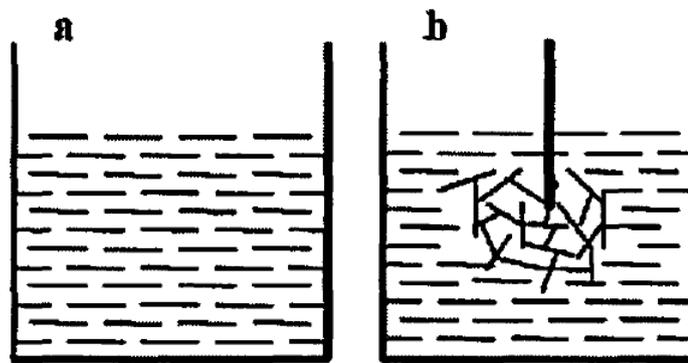


Figura I.22. Estructura en reposo (a) y estructura desorientada tras la aplicación de una perturbación.

El comportamiento dilatante también puede estar provocado por el tamaño de partícula, siendo menor este tipo de comportamiento con menores diámetros de partícula. Otra posible causa del comportamiento dilatante es la aparición de entrecruzamiento, en cadenas largas de polímero, al producirse la cizalla; también en soluciones sol-gel mientras se forma la estructura del sol.

El comportamiento espesante no aparece aisladamente, sino que suele ir acompañado de un comportamiento fluidificante a bajas velocidades de cizalla; a bajas velocidades de cizalla no se ha producido suficiente desordenamiento o entrecruzamiento como para que la viscosidad aumente, por este motivo es muy importante hacer ensayos con un alto intervalo de velocidad de cizalla, para no confundir un comportamiento fluidificante y después espesante con uno solo fluidificante.

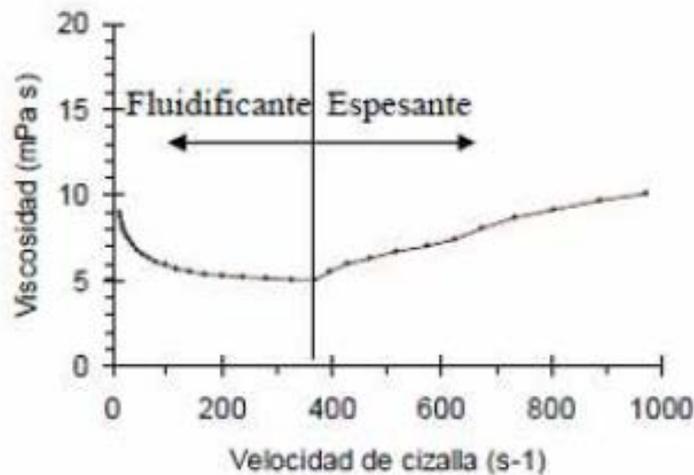


Figura I.23. Material con comportamiento fluidificante a baja cizalla y espesante a alta.

Cuando el espesamiento por cizalla tiene lugar en una suspensión se debe a las interacciones entre las partículas de la suspensión, cuando la suspensión esta en reposo o sometida a baja cizalla dominan las fuerzas de interacción entre partículas, al aumentar la velocidad de cizalla la fuerza viscosa aumenta hasta prevalecer sobre las fuerzas de repulsión entre partículas, las partículas se mueven desde una posición de equilibrio según una estructura bidimensional en capas a una estructura tridimensional desordenada [4].

1.1.3.3.1.3. Fluidos Plásticos

Este tipo de fluidos se comportan como un sólido hasta que se sobrepasa un esfuerzo cortante mínimo (esfuerzo umbral) y a partir de dicho valor se comporta como un líquido. La razón por la que se comportan así los fluidos plásticos es la gran interacción existente entre las partículas suspendidas en su interior. Están formados por dos fases, con una fase dispersa formada por sólidos y burbujas distribuidos en una fase continua. En estos fluidos, las fuerzas de Van der Waals y los puentes de hidrógeno, producen una atracción mutua entre partículas. También aparecen fuerzas de repulsión debidas a potenciales de la misma polaridad. En este tipo de fluidos se forman coloides cuyas fuerzas repulsivas tienden a formar estructuras de tipo gel. Si las partículas son muy pequeñas poseen entonces una gran superficie específica, rodeados de una *capa de adsorción* formada por moléculas de fase continua. Gracias a esta capa, las partículas inmovilizan gran cantidad de fase continua hasta que no se aplican sobre ellas un esfuerzo cortante determinado.

Los fluidos plásticos, a su vez, se diferencian según la existencia de proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación, a partir de su esfuerzo umbral. Si existe proporcionalidad, se denominan fluidos plásticos de Bingham y si no la hay, se denominan solo plásticos. Algunos ejemplos de comportamiento plástico son el chocolate, la arcilla, la mantequilla, la mayonesa, la pasta de dientes (las emulsiones, las espumas, etc.)

1.1.3.3.1.4. Modelos reológicos

Muchos modelos se han propuesto para el tratamiento de los datos experimentales con el fin de describir el comportamiento de las propiedades de flujo de las sustancias. Sin embargo es muy posible que un único modelo no correlacione satisfactoriamente el comportamiento de una determinada sustancia en un amplio intervalo de cizallas. A pesar de ello, estos modelos son útiles para correlacionar el comportamiento de una gran cantidad de sustancias y se encuentran comúnmente en la bibliografía.

Los modelos más utilizados son los siguientes:

Newton

Representa el comportamiento de los fluidos newtonianos, muestra la relación lineal entre esfuerzo y velocidad de cizalla, el parámetro que los relaciona es la viscosidad, una viscosidad independiente del tiempo, esfuerzo o velocidad.

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1.24)$$

Bingham o plástico de Bingham:

En la industria es un modelo muy usado debido a la sencillez de las ecuaciones de flujo, tras el newtoniano es el modelo matemático más simple para describir el flujo de un fluido inelástico. Es un modelo lineal cuya diferencia con respecto al de Newton es la introducción de un esfuerzo umbral. Presenta gran facilidad para estimar los parámetros involucrados y muestra el comportamiento de los fluidos plásticos.

$$\sigma = \sigma_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad (1.25)$$

Un flujo plástico de Bingham no comienza a fluir hasta que el esfuerzo de corte aplicado exceda su punto de fluidez (constante), a partir de ese punto el esfuerzo cortante es proporcional a la velocidad de cizalla y la constante de proporcionalidad es la viscosidad plástica.

Ostwald-de Waele o ley de la potencia

Fue el primer modelo de flujo no lineal en formularse. Viene dado por la ecuación

$$\sigma = K(\dot{\gamma})^n \quad (1.26)$$

Donde K y n son constantes, a veces llamadas factor de consistencia e índice de fluidez, respectivamente. Este modelo conocido como ley de la potencia, permite ajustar tanto el comportamiento de materiales fluidificantes como el de espesantes, según n sea menor que 1 o mayor que 1, respectivamente, pero no contempla la existencia de un punto de flujo.

Herschel-Bulkley o plásticos generales

Este modelo, derivado del modelo de Ostwald-de Waele, ya introduce el punto de flujo y es válido para una amplia gama de materiales, ya que los comportamientos newtoniano, plástico de Bingham y Ostwald-de Waele son casos particulares de este modelo. Como se muestra en la tabla I.2

$$\sigma = \sigma_0 + K_1(\dot{\gamma})^n \quad (1.27)$$

Tabla I.2. Casos particulares del modelo de Herschel-Bulkley

Modelo	K	N	σ_0
Herschel-Bulkley	>0	$0 < n < \infty$	>0
Newton	>0	1	0
Fluidificante	>0	$0 < n < 1$	0
Espesante	>0	$1 < n < \infty$	0
Plastico de Bingham	>0	1	>0

Sisko

Al igual que el modelo de Herschel-Bulkley este modelo también es derivado del modelo de Ostwald-de Waele o ley de la potencia, siendo más versátil que el de Herschel-Bulkley porque permite ajustar los resultados experimentales de muchos materiales en un intervalo de velocidades de cizalla de 2-3 órdenes de magnitud.

$$\eta = \eta_\infty + K_2(\dot{\gamma})^{n-1} \quad (1.28)$$

Casson

Se aplica para aquellos fluidos en los que no existe proporcionalidad entre el esfuerzo y la velocidad. Este modelo prescinde del índice de comportamiento de fluido n .

$$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_0} + K_1\sqrt{\dot{\gamma}} \quad (1.29)$$

En la siguiente tabla se resumen algunos de los modelos más utilizados para predecir el comportamiento de fluidos independientes del tiempo [4].

Tabla I.3. Modelos reológicos más frecuentes.

Modelo	Ecuación
Newton	$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$
Bingham	$\sigma = \sigma_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma}$
Ostwald-de Waele	$\sigma = K(\dot{\gamma})^n$
Herschel-Bulkley	$\sigma = \sigma_0 + K_1(\dot{\gamma})^n$
Casson	$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_0} + K_1\sqrt{\dot{\gamma}}$
Casson modificado	$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_0} + K_1(\dot{\gamma})^{n_1}$
Ellis	$\dot{\gamma} = K_1\sigma + K_2(\sigma)^{n_1}$
Herschel-Bulkley modificado	$\sigma^{n_1} = \sigma_0^{n_1} + K_1(\dot{\gamma})^{n_2}$
Series de potencia	$\sigma = K_1\sigma + K_2\sigma^3 + K_3\sigma^5$
Cross	$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta - \eta_\infty} = (K\dot{\gamma})^m$
Carreau	$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{(1 + (K_1\dot{\gamma})^2)^{(n-1)/2}}$

1.1.3.3.2. Fluidos dependientes del tiempo de aplicación del esfuerzo

Muchos materiales exhiben un cambio en el esfuerzo de cizalla con el tiempo aunque se mantenga constante la velocidad de cizalla. Es decir, los fluidos dependientes del tiempo se consideran inelásticos y se representan por una función de viscosidad que depende del tiempo.

En principio, se asume que la respuesta de la sustancia a un esfuerzo es instantánea y que la dependencia del tiempo es consecuencia de cambios en la propia estructura del material. Esto puede llevar a confusión con los efectos medidos en una sustancia viscoelástica. Las medidas viscoelásticas permiten correlacionar la reología de una suspensión con los potenciales de interacción desarrollados entre las partículas dispersas. Sin embargo, este

tipo de información se extrae de medidas efectuadas en la zona viscoelástica lineal, en la que los parámetros no cambian al aumentar la amplitud del esfuerzo, lo que a menudo exige ensayos prolongados, de hasta varias horas. La deformación generada por la aplicación de un pequeño esfuerzo oscilatorio lleva consigo una pequeña alteración de la estructura a escala molecular. Sin embargo, los ensayos realizados para evaluar la dependencia del tiempo son breves y la respuesta es inmediata y está asociada a cambios en la estructura a nivel micro y macroestructural. Debe tenerse en cuenta, además, que muchos materiales pueden ser dependientes del tiempo y viscoelásticos simultáneamente.

El comportamiento de flujo puede verse afectado de dos maneras por el tiempo. El fenómeno por el que la viscosidad disminuye al aplicar un esfuerzo de cizalla y hay una recuperación gradual de la estructura al eliminar el esfuerzo se denomina *tixotropía*. Por el contrario, el aumento de viscosidad con el tiempo bajo la acción de una cizalla constante, recibe el nombre de *antitixotropía* o *tixotropía negativa*, aunque el término más generalizado para describir este comportamiento es el de *reopexia* [4].

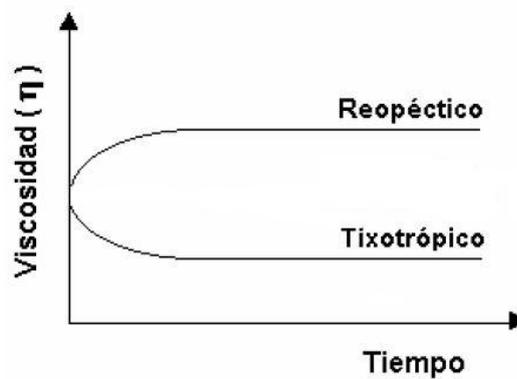


Figura I.24. Diferencia entre tixotropía y reopexia

1.1.3.3.2.1. Fluidos tixotrópicos

En la Fig. I.25 se presentan las curvas de flujo y de viscosidad de una sustancia tixotrópica, se puede observar que al aumentar la velocidad de cizalla disminuye la viscosidad (curva de subida), a medida que la velocidad de cizalla disminuye el esfuerzo registrado es menor que el registrado en la curva de subida. (para la misma velocidad de cizalla).

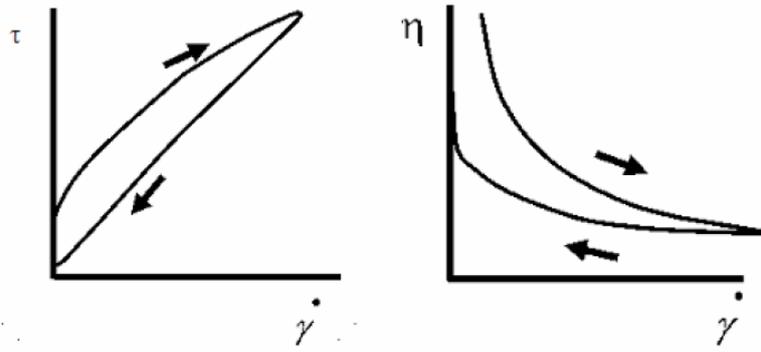


Figura I.25. Curva de flujo y curva de viscosidad de una sustancia tixotrópica

El fenómeno de la tixotropía está relacionado con el de dilatancia, la dilatancia se produce como consecuencia de la evolución de una estructura ordenada en capas con partículas orientadas paralelamente a una estructura tridimensional desordenada, en el caso de la tixotropía una vez formada la nueva estructura tridimensional el efecto de una cizalla prolongada es de romper la estructura formada y que las partículas se reorienten adoptando una configuración más estable, esto suele ser un nuevo ordenamiento en capas.

La tixotropía se describe frecuentemente en términos de un fenómeno de transición sol-gel, de forma análoga a la creación-destrucción de estructura descrita anteriormente. La representación de la viscosidad en función del tiempo de una sustancia tixotrópica se muestra en la Fig. I.26, en la que se observan las dos etapas señaladas.

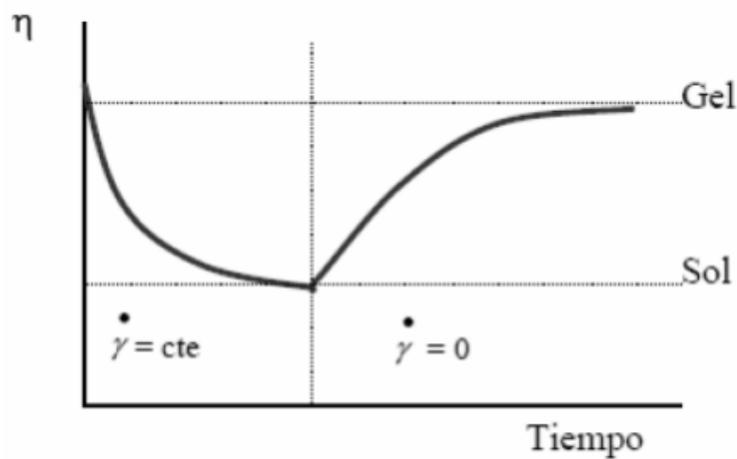


Figura I.26. Ejemplo de proceso sol-gel, destrucción de estructura y posterior reordenación

1.1.3.3.2. Fluidos reopécticos

Es el comportamiento inverso a la tixotropía, la forma general de la curva de flujo de un material reopéctico se muestra en la Fig. I.27.

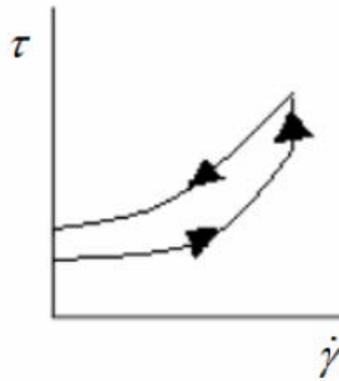


Figura I.27. reograma de un material reopéctico

En la práctica, no es frecuente este tipo de comportamiento, exceptuando procesos en los que al mantener una cizalla constante se va desarrollando la estructura, como son los procesos de gelificación. La aplicación de una cizalla continua debería conducir a la destrucción de la estructura. Por lo tanto, si la estructura se va desarrollando al aplicar una cizalla constante, este fenómeno debe tener su origen en otras propiedades inherentes al sistema, por ejemplo, la cinética de gelificación, la modificación redox de especies en superficie, la formación de puentes de hidrógeno o uniones electrostáticas, etc.

1.1.4. Viscoelasticidad

Anteriormente ya se ha comentado que muchos materiales muestran una fuerte dependencia del tiempo en su respuesta elástica, pudiendo mostrar un comportamiento elástico o viscoso dependiendo del número de Deborah. Esta respuesta dependiente del tiempo es la viscoelasticidad.

En todos los líquidos estructurales existe una microestructura determinada, correspondiente al estado natural en reposo que representa el estado de mínima energía. Cuando la muestra se deforma las fuerzas de interacción comienzan a hacerse operativas para restablecer el estado de equilibrio. Desde el momento en que se altera el estado de reposo se produce un almacenamiento de energía, que posteriormente se manifiesta como energía elástica. Esta energía es el origen de la elasticidad en líquidos estructurales.

Para ilustrar el comportamiento viscoelástico se puede acudir a numerosos ejemplos extraídos de actividades cotidianas, entre los cuales se pueden mencionar la aplicación de

pinturas y barnices, el mezclado de aditivos alimentarios, el conformado de mezclas poliméricas por técnicas como la extrusión a través de boquillas o la solidificación rápida en moldes mediante moldeo por inyección, etc., e incluso, actividades mucho más simples, como es masticar un chicle. Este tipo de comportamiento es típico de los materiales poliméricos, pero otros materiales también pueden presentar un comportamiento viscoelástico. Así ocurre, por ejemplo, cuando se deforman las partículas de una emulsión durante la cizalla o cuando se modifican las condiciones de equilibrio en una suspensión concentrada.

Inicialmente, la fuerza de recuperación aumenta linealmente con la distancia a la que la deformación lleva al material desde el reposo, pero posteriormente puede encontrarse un comportamiento no lineal, en el que la velocidad de aumento de la fuerza con la deformación disminuye, hasta que se llega a un estado estacionario a grandes deformaciones y la fuerza elástica se mantiene constante. Una forma de medir la viscoelasticidad es mediante la *relajación del esfuerzo*. Cuando se aplica una deformación instantánea a un material viscoelástico el esfuerzo sufre una relajación exponencial. Si se somete a un líquido newtoniano a la misma deformación, el esfuerzo se relaja instantáneamente a cero, mientras que un sólido de Hooke no muestra relajación. Estas situaciones se ilustran esquemáticamente a continuación.

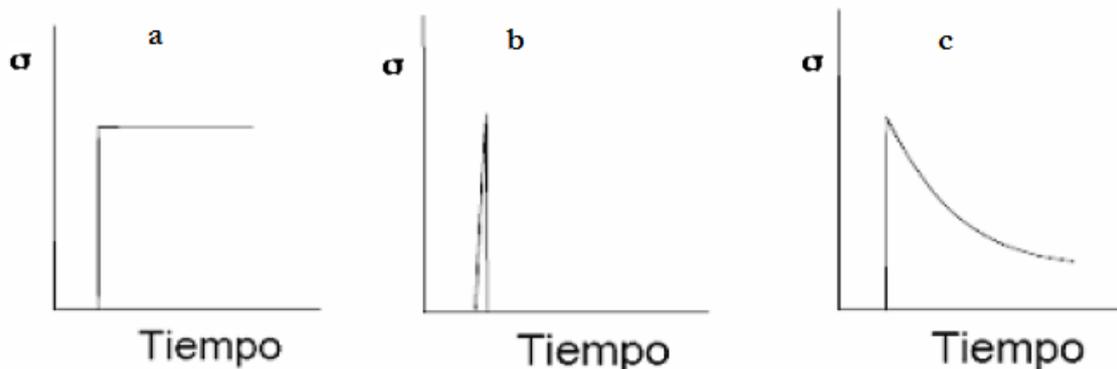


Figura I.28. Respuesta del esfuerzo con el tiempo para una deformación instantánea; a) sólido de Hooke, b) líquido newtoniano, y c) fluido viscoelástico.

Si transformamos la relajación de esfuerzo en un módulo de relajación, y teniendo en cuenta la ley de Hooke, resulta

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma} \quad (1.30)$$

Para pequeñas deformaciones (en general $\gamma \leq 0,5$ para líquidos poliméricos), todos los datos caen en la misma curva, como se representa en la grafica log-log de la Fig. I.29. Para tiempos cortos el modulo de relajación se aproxima a un valor constante, G_e . Esta dependencia lineal de la relajación del esfuerzo con la deformación se denomina *viscoelasticidad lineal*. Para mayores deformaciones, el modulo de relajación deja de ser independiente de la deformación.

La Fig. I.29a muestra los datos típicos de relajación de esfuerzo para valores crecientes de deformación. Si se convierten estos datos en un modulo de relajación, se obtiene

$$G(t, \gamma) = \frac{\sigma(t, \gamma)}{\gamma} \text{ para } \gamma > 1 \quad (1.31)$$

Este comportamiento a deformaciones altas define la *viscoelasticidad no lineal*. Se puede redefinir la viscoelasticidad lineal como la región de esfuerzo en la que la deformación varía linealmente con el esfuerzo [4].

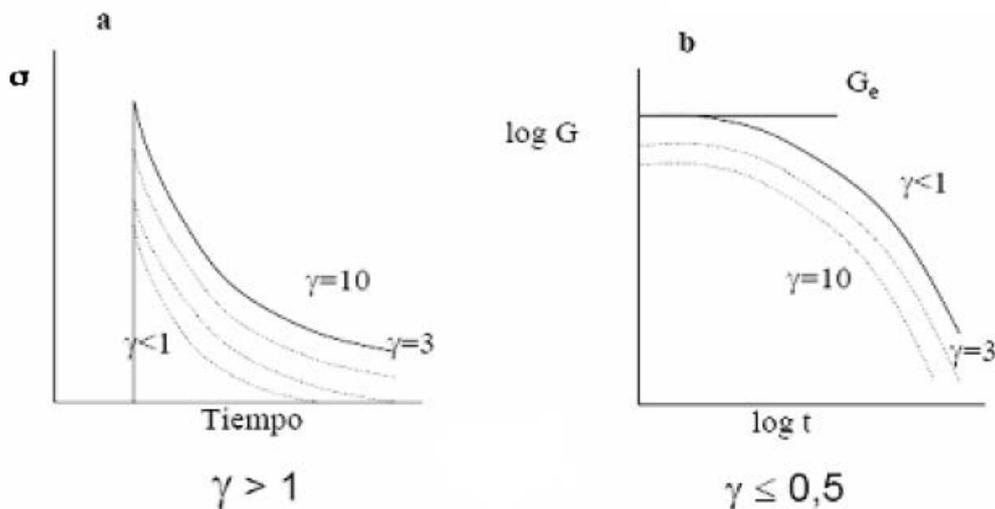


Figura I.29. Relajación del esfuerzo para una deformación instantánea representados como variación del esfuerzo con el tiempo (a) y variación de $\log G$ con $\log t$ (b)

1.1.4.1. Modelos Mecánicos

Una de las formas más simples de describir la viscoelasticidad lineal es haciendo uso de modelos mecánicos, consistentes en la combinación de elementos elásticos lineales y viscosos, normalmente representados por muelles y amortiguadores, respectivamente.

El desarrollo de teorías matemáticas de viscoelasticidad lineal se basa en el *principio de superposición de Boltzmann*, por el cual la respuesta (p. ej. La deformación) en un momento dado es proporcional al valor de la señal inicial (p. ej. El esfuerzo). Es decir, al duplicar el esfuerzo se duplica la deformación. Las ecuaciones diferenciales que describen la viscoelasticidad lineal son lineales y sus coeficientes son constantes. Estas constantes son propiedades del material, como la viscosidad o el modulo elástico, y permanecen constantes cuando cambian las variables, como la deformación o la velocidad de deformación. Como consecuencia de estas restricciones la teoría lineal solo se puede aplicar cuando los cambios en las variables son muy pequeños.

Así se puede definir una ecuación general que describa la Viscoelasticidad lineal, de la forma

$$\left(1 + \alpha_1 \frac{\partial}{\partial t} + \alpha_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots + \alpha_n \frac{\partial^n}{\partial t^n}\right) \sigma = \left(1 + \beta_1 \frac{\partial}{\partial t} + \beta_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots + \beta_n \frac{\partial^n}{\partial t^n}\right) \gamma \quad (1.32)$$

Donde $n = m$ ó $N = m-1$, que se puede simplificar de la forma

$$\sigma = \beta_0 \gamma + \beta_1 \frac{d\gamma}{dt} \quad (1.33)$$

Cuando $\beta_1 = 0$, se obtiene la ecuación de elasticidad de un sólido de Hooke en la que $\beta_0 = G$ y que se representa por un muelle (Fig. I.30a). Si el parámetro distinto de cero es β_1 , tendremos

$$\sigma = \beta_1 \frac{d\gamma}{dt} = \beta_1 \dot{\gamma} \quad (1.34)$$

Que representa un líquido newtoniano en el que $\beta_1 = \eta$ (representado por un amortiguador en la Fig. I.30b).

Pero puede ocurrir que ambas variables, β_0 y β_1 , sean distintas de cero, en cuyo caso la Ec. 1.32 adquiere la forma

$$\sigma = G\gamma + \eta\dot{\gamma} \quad (1.35)$$

Este es el *modelo de Kelvin-Voigt*, que es uno de los mas simples de la viscoelasticidad y que se obtiene como combinación en paralelo de un muelle y un amortiguador. Si se aplica un esfuerzo instantáneo a $t=0$ y se mantiene constante, el modelo de Kelvin cumple la ecuación

$$\gamma(t) = \frac{\sigma_0}{G} [1 - \exp(-t/\lambda_K)] \quad (1.36)$$

en donde λ_K es el *tiempo de retardo*. Esta constante de tiempo significa que, mientras que en el sólido de Hooke se alcanza el valor final de deformación instantáneamente, en el modelo de Kelvin hay un retardo hasta que se alcanza el valor final.

Una imposición de los diagramas que se obtienen por representación de muelles y amortiguadores es que los conectores horizontales deben ser iguales en todo momento. Es decir, la extensión (variación de esfuerzo) de muelle (γ_e) es igual a la extensión (variación de deformación) del amortiguador (γ_v),

$$\gamma = \gamma_e = \gamma_v \quad (1.37)$$

o sea, la deformación del elemento elástico (muelle) y la del elemento viscoso (Amortiguador) son iguales entre sí e iguales a la deformación total. Por otra parte, en el modelo de Kelvin, el esfuerzo total es igual a la suma de los esfuerzos en el elemento elástico (σ_e) y en el viscoso (σ_v):

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_v \quad (1.38)$$

Otro modelo simple es el llamado modelo de Maxwell, en el que los parámetros distintos de cero del material son $\alpha_1 (= \lambda_M)$ y $\beta_1 (= \eta)$, con lo que la ecuación diferencial resultante es:

$$\sigma + \lambda_M \dot{\sigma} = \eta \dot{\gamma} \quad (1.39)$$

Si se aplica una velocidad de deformación instantánea ($\dot{\gamma}_0$) en el tiempo $t = 0$ y se mantiene a tiempos mayores, el esfuerzo viene dado por

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}_0 [1 - \exp(-t/\lambda_M)] \quad (1.40)$$

que implica que al aplicar la deformación el esfuerzo sufre un retraso en su crecimiento. Si la velocidad de deformación ha tenido un valor constante (para $t < 0$) y repentinamente ($t=0$) se elimina, resulta

$$\sigma = \eta\gamma_0 \exp(-t/\lambda_M) \quad (1.40)$$

y entonces el esfuerzo se relaja exponencialmente desde su valor de equilibrio hacia cero. La constante de velocidad λ_M se denomina *tiempo de relajación*. El modelo de Maxwell se puede describir mediante una combinación en serie de un muelle y un amortiguador. En este caso, las deformaciones (o las velocidades de deformación) son aditivas, mientras que el esfuerzo total es igual al esfuerzo de cada elemento, es decir

$$\gamma = \gamma_e = \gamma_v \quad (1.41)$$

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_v \quad (1.42)$$

Un mayor nivel de complejidad se alcanza cuando son tres los parámetros distintos de cero. Cuando estos parámetros son α_1 , β_1 y β_2 , se tiene el *modelo de Jeffreys*, que tiene dos posibles representaciones que responden al mismo comportamiento, el cual viene dado por la ecuación

$$\sigma + \lambda_M \dot{\sigma} = \eta(\dot{\gamma} + \lambda_J \ddot{\gamma}) \quad (1.43)$$

en donde aparecen dos constantes, λ_M y λ_J .

El siguiente modelo en complejidad es el llamado *modelo de Burgers*, en el cual hay cuatro elementos simples y cuya ecuación constitutiva tiene la forma,

$$\sigma + (\lambda_3 + \lambda_4)\dot{\sigma} + \lambda_3\lambda_4\ddot{\sigma} = (\eta_3 + \eta_4)\dot{\gamma} + (\lambda_4\eta_3 + \lambda_3\eta_4)\ddot{\gamma} \quad (1.44)$$

en donde aparecen varias constantes de tiempo λ_i . El modelo de Burgers se representa mediante dos pares muelle/amortiguador, uno en serie y otro en paralelo (Fig. I.30e). Este modelo describe ya todas las características básicas de interés en un fluido viscoelástico, aunque pueden establecerse modelos más complejos mediante la combinación de múltiples elementos de Kelvin-Voigt y de Maxwell. En general, los primeros se combinan en serie y

los últimos en paralelo. Los elementos elásticos recogidos en estos modelos representan cualquier sistema de la microestructura del material con capacidad para almacenar energía, que podría encontrarse como energía entalpía o entrópica. Un ejemplo de la primera se produce al estirar un segmento polimérico, mientras que la deformación de un polímero en reposo desde una configuración en ovillo a un expansión de las cadenas, constituye un ejemplo de la segunda. Por otra parte, el movimiento de un cuerpo a través de un líquido continuo tiende a disipar energía y puede modelizarse mediante el amortiguador. En el caso de las suspensiones, si estas son diluidas y están bien dispersas, no se llegara a formar una estructura, por lo que el comportamiento predominante será el del amortiguador. Pero si se forma estructura, como en el caso de suspensiones concentradas o cuando hay una concentración elevada de aditivos en la suspensión, los elementos elásticos pueden alcanzar una gran relevancia [4].

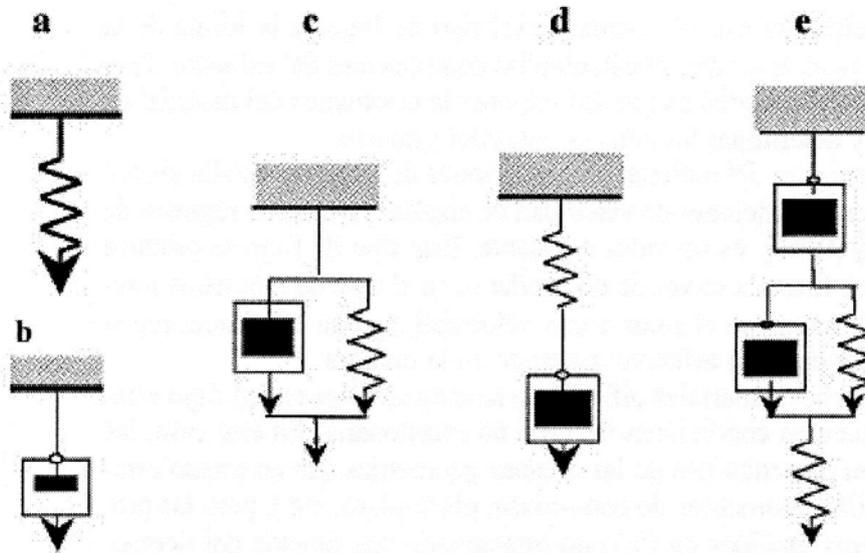


Figura I.30. Representación mecánica de un sólido de Hooke (a) y un líquido newtoniano (b), y de los modelos de Kelvin (c), Maxwell (d) y Burgers (e).

1.1.4.2. Experimentos dinámicos u oscilatorios

Permiten evaluar la respuesta de fluidos complejos en la región viscoelástica lineal a través de la aplicación de una cizalla oscilatoria de baja amplitud. El flujo en este caso sigue siendo de cizalla, pero la función de velocidad de cizalla dependiente del tiempo es periódica (una función coseno).

Cuando una muestra es sometida a una pequeña deformación, el esfuerzo generado será también sinusoidal y tendrá la misma frecuencia que la deformación. Sin embargo, en

muchas ocasiones, el esfuerzo no está en fase con la deformación sino desplazado un cierto Angulo de fase δ . Las ecuaciones que describen las funciones sinusoidales de deformación y esfuerzo son:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega \cdot t) \quad (1.45)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (1.46)$$

Donde γ_0 es la deformación máxima (amplitud), σ_0 es el esfuerzo máximo, ω es la velocidad angular (dada por $\omega = 2\pi f$, donde f es la frecuencia) y t es el tiempo. Las funciones del material para el flujo oscilatorio se definen a partir del esfuerzo de cizalla sinusoidal, el cual se puede descomponer en dos componentes sinusoidales, una en fase con la deformación ($\sin \omega t$) y otra fuera de fase un Angulo de 90° ($\cos \omega t$). Así, se puede reescribir;

$$\sigma = \sigma' + \sigma'' = \sigma'_0 \sin \omega t + \sigma''_0 \cos \omega t \quad (1.47)$$

En la Fig. I.31. se representan las distintas funciones, mostrándose las dos ondas sinusoidales del esfuerzo.

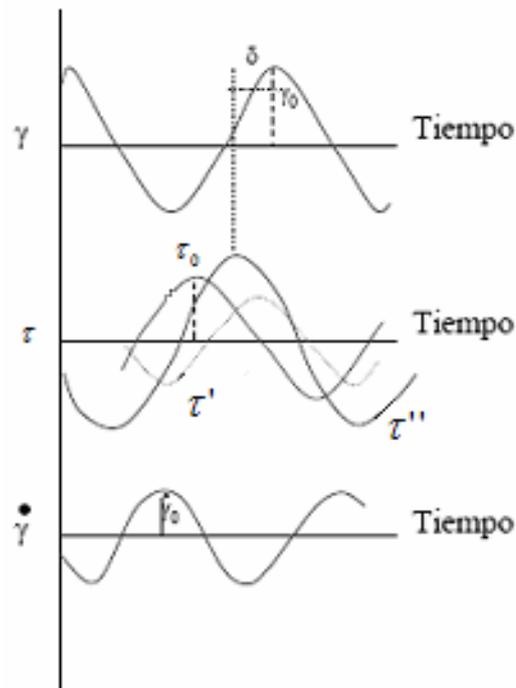


Figura I.31. Representación de las funciones sinusoidales resultantes del flujo oscilatorio, con las componentes del esfuerzo en fase y fuera de fase.

Haciendo uso de la trigonometría, se puede establecer que

$$\tan \delta = \frac{\sigma_0''}{\sigma_0'} \quad (1.48)$$

Donde $\tan \delta$ se denomina tangente de pérdida. Esta descomposición sugiere dos módulos dinámicos, relacionados con los ángulos de fase. Así, tenemos

$$G' = \frac{\sigma_0'}{\gamma_0} \quad (1.49)$$

que sería un modulo en fase, y

$$G'' = \frac{\sigma_0''}{\gamma_0} \quad (1.50)$$

Que es un modulo fuera de fase.

Por lo tanto la Ec. 1.48, se puede describir de la forma

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (1.51)$$

La notación anterior tiene su origen en los números imaginarios, de donde sabemos que

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta \quad (1.52)$$

Siendo $i = \sqrt{-1}$.

Así pues, se puede definir un modulo complejo G^* , constituido por una parte real G' y una parte imaginaria, G'' , es decir,

$$G^* = G' + iG'' \quad (1.53)$$

O lo que es igual,

$$\sigma = G' \gamma_0 \sin(\omega \cdot t) + G'' \cos(\omega \cdot t) \quad (1.54)$$

Y las ecuaciones que definen cada uno de los componentes son:

$$G' = G^* \cos \delta = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (1.55)$$

y

$$G'' = G^* \sin \delta = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (1.56)$$

Donde G' se denomina modulo elástico o modulo de almacenamiento porque indica que la energía suministrada por el esfuerzo es temporalmente almacenada durante el ensayo, pero esta puede ser recuperada una vez liberado el esfuerzo, esto es, hay una recuperación elástica. Por otra parte, el modulo G'' se denomina modulo de pérdida, debido a que este término va asociado a la energía que ha sido utilizada para iniciar el flujo y se pierde irreversiblemente por su transformación en forma de calor.

Otro modo de visualizar estos ensayos es en términos de velocidad de deformación sinusoidal, lo que requiere la definición de una función del material de viscosidad dinámica. Aunque, intuitivamente, parece más apropiada para líquidos, en realidad arroja resultados similares que los obtenidos con la deformación y ambas están relacionadas, dado que la velocidad de deformación es la derivada de la deformación con respecto al tiempo,

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \omega \cos \omega t = \dot{\gamma}_0 \cos \omega t \quad (1.57)$$

Como en el caso anterior, se puede descomponer el esfuerzo en dos componentes, uno en fase con la velocidad de deformación y otro fuera de fase.

Teniendo en cuenta que la viscosidad aparece como coeficiente de proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación, se puede definir una viscosidad compleja η^* , tal que

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (1.58)$$

Cuyos componentes real e imaginario se pueden expresar como

$$\eta' = \frac{\sigma_0''}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G''}{\omega} \quad (1.59)$$

$$\eta'' = \frac{\sigma_0'}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G'}{\omega} \quad (1.60)$$

donde η' recibe el nombre de viscosidad dinámica, mientras que η'' no recibe ningún nombre específico.

Existen otros métodos para caracterizar el comportamiento viscoelástico lineal, como por ejemplo, definiendo también una capacitancia compleja, J^* ; que en flujo oscilatorio, vendrá dada por

$$J^* = J' - iJ'' \quad (1.61)$$

La cual está relacionada con el módulo complejo mediante

$$J^* = \frac{1}{G^*} \quad (1.62)$$

Si bien los componentes no siguen esa relación, es decir, $J' \neq 1/G'$ y $J'' \neq 1/G''$.

Por similitud con los módulos elástico y viscoso o de pérdida, los componentes J' y J'' se denominan capacitancia elástica y capacitancia de pérdida.

En la tabla I.4. se resumen las distintas funciones del material para flujo oscilatorio de baja amplitud en términos de los módulos elástico y viscoso. Sin embargo, hay que tener en cuenta que ninguno de los parámetros derivados proporciona información adicional con respecto a la suministrada por G' y G'' , por lo que estos son los parámetros normalmente empleados como referencia. [4]

Tabla I.4. Funciones del material para cizalla oscilatoria.

Función	Definición
Módulo complejo	$G^* = G' + iG''$
Tangente de pérdida	$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$
Viscosidad compleja	$\eta^* = \eta' - i\eta''$
Viscosidad dinámica	$\eta' = \frac{G''}{\omega}$
Componente fuera de fase de η^*	$\eta'' = \frac{G'}{\omega}$
Capacitancia compleja	$J^* = \frac{1}{G^*} \quad J^* = J' - iJ''$
Capacitancia de almacenamiento	$J' = \frac{1/G'}{1 + \tan^2 \delta}$
Capacitancia de pérdida	$J'' = \frac{1/G''}{1 + (\tan^2 \delta)^{-1}}$

1.1.4.2.1. Experimentos oscilatorios con los modelos mecánicos

Si se somete a oscilación una sustancia elástica pura (muelle ideal), el Angulo de fase es igual a 0° , y por consiguiente, $G' = G^*$ y $G'' = 0$. Si se hace oscilar una sustancia puramente viscosa (amortiguador ideal), el ángulo de fase es igual a 90° , y por tanto $G' = 0$ y $G'' = G^*$. Uno y otro caso hacen nuevamente referencia a los modelos mecánicos de solido elástico de Hooke y liquido newtoniano, respectivamente, y como tales, pueden ser representados acudiendo, una vez más, a los diagramas de muelles y amortiguadores.

Sin embargo, las ecuaciones anteriores definen a los materiales situados en los extremos del comportamiento reológico, elásticos o viscosos puros. Los materiales o fluidos viscoelásticos estarán ubicados en el intervalo de ángulos de fase, δ , comprendidos entre 0° y 90° .

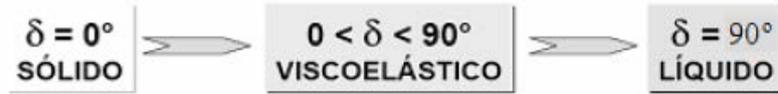


Figura I.32. Representación de modelos de sólido elástico, líquido viscoso y material viscoelástico.

La respuesta de la combinación más simple de un muelle y un amortiguador en serie (modelo de Maxwell) produce un comportamiento mucho más complejo en un cierto intervalo de frecuencias, que se puede expresar matemáticamente con las ecuaciones,

$$G'' = \frac{\eta\omega}{1 + (\omega\lambda)^2} \quad (1.63)$$

y

$$G' = \frac{G(\omega\lambda)^2}{1 + (\omega\lambda)^2} \quad (1.64)$$

Donde $\lambda = \eta/G$ es el tiempo de relajación.

Es importante notar que tanto el modulo complejo como el ángulo de fase son dependientes de la frecuencia. Por lo tanto, para obtener el comportamiento viscoelástico del material a ensayar es necesario mantener fijo el esfuerzo y efectuar el ensayo en un intervalo de frecuencias. Esto da como resultado sendas curvas de G^* y δ frente a la frecuencia. Un descenso de la última indica una disminución del comportamiento viscoso y un aumento del comportamiento elástico. La forma típica del comportamiento de Maxwell en un ensayo oscilatorio se representa después.

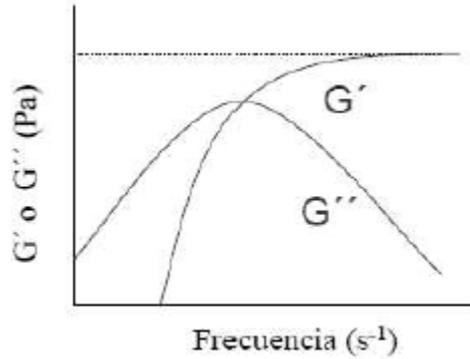


Figura I.33. Comportamiento de Maxwell típico en ensayos de oscilación (escala log/log)

A muy baja frecuencia se aprecia que G'' es mucho mayor que G' , por lo que predomina el comportamiento viscoso de un líquido. Al aumentar la frecuencia, las curvas de G' y G'' se cruzan y empieza a dominar el comportamiento elástico típico de un sólido. El valor que determina que tipo de comportamiento es más significativo es la frecuencia (ω) en relación al tiempo de relajación (λ). Así, se puede definir un número de Deborah, como $\omega\lambda$. Si este valor es bajo, la respuesta es la de un líquido y viceversa. Para el modelo de Maxwell se cumple que

$$\frac{\eta'}{\eta} + \frac{G'}{G} = 1 \rightarrow \eta' = \eta - \lambda G' \quad (1.65)$$

Es decir, si los datos siguen el modelo de Maxwell se observa una relación lineal entre η' y G' .

Por otro lado, el modelo de Kelvin – Voigt es más simple, ya que $G' = G$ y $G'' = \eta\omega$ (es decir, $\eta' = \eta$). [4]

1.2. Líquidos iónicos

1.2.1. Introducción

Los líquidos iónicos (LI) [6-7] se han conocido desde que en 1914 se obtuviera el nitrato de etilamonio que es líquido a temperatura ambiente. Desde el 1940 se han utilizado líquidos iónicos derivados del cloruro de aluminio en procesos de deposición electrolítica a alta temperatura. En los años 1970 se desarrollaron intencionadamente nuevos líquidos iónicos para su uso en baterías de cabezas nucleares. Hasta entonces, las baterías utilizaban sales fundidas con altos puntos de fusión, que resultaban muy corrosivas para los materiales con los que entraban en contacto, de ahí la necesidad de desarrollar nuevas sales que

permaneciesen líquidas a temperaturas más bajas. De esta manera comenzó el interés científico y tecnológico por los líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos son sales con bajo punto de fusión (generalmente $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Aquellos que presentan puntos de fusión por debajo de la temperatura ambiente son los que presentan mayor interés en la mayoría de las aplicaciones. La composición química general de estos materiales es sorprendentemente consistente, incluso aunque la composición específica y las propiedades físicas y químicas varían enormemente.

Estas sales están formadas por cationes orgánicos que contienen nitrógeno (como en el caso de los derivados de imidazolio, alquilamonio, piridinio, etc.) o fósforo (alquilfosfonio).

Los aniones pueden ser orgánicos con nitrógeno, fósforo o azufre, o inorgánicos (tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, nitrato, etc.).

Debido a que existen muchas combinaciones posibles de cationes y aniones, el número potencial de LI es enorme, del orden de 10^{18} . Descubrir un nuevo tipo es relativamente fácil, pero determinar su utilidad requiere una inversión mucho más sustancial en la determinación de sus propiedades físicas y químicas.

Debido a su extremadamente baja volatilidad, se dice que los líquidos iónicos son disolventes verdes [8], en contraste con los disolventes orgánicos volátiles convencionales. Las propiedades favorables de los líquidos iónicos se pueden resumir en la siguiente relación:

- Extremadamente baja volatilidad.
- Bajo punto de fusión.
- Elevada estabilidad térmica y química.
- Nula inflamabilidad.
- Elevada conductividad iónica.
- Alta conductividad térmica.
- Alta capacidad calorífica.
- Amplia ventana de potencial electroquímico.

Además de su uso como disolventes en procesos químicos y como catalizadores en numerosas reacciones de interés industrial, los líquidos iónicos se están utilizando de forma creciente en nuevas aplicaciones de ingeniería [9]. Entre las que están recibiendo mayor atención se encuentran las siguientes:

- Fluidos de transferencia de calor para almacenamiento de energía solar.
- Fluidos de separación de mezclas azeotrópicas.
- Lubricantes de contactos metal-metal y cerámico-metal.
- Nuevos materiales:
 - Electrolitos para la industria electroquímica.

- Cristales líquidos.
- Membranas con líquidos iónicos soportados para reactores, sensores y procesos de separación.
- Aditivos para cromatografía gaseosa, cromatografía líquida y electroforesis.
- Plastificantes.
- Dispersantes y tensioactivos.
- Fluidos para electropulido.

En la actualidad, se están realizando continuos esfuerzos para desarrollar procesos que permitan abaratar los costes [10]. En este sentido cabe señalar que aunque inicialmente su coste era alto, en la actualidad ya compiten con otros aditivos lubricantes como los perfluoropoliésteres (PFPEs).

1.2.2. Propiedades de los líquidos iónicos

Las propiedades físicas y químicas de los LI, tales como el punto de fusión, la hidrofobicidad, la polaridad y la miscibilidad, pueden ajustarse variando las estructuras de los cationes y aniones y sus combinaciones [8], siendo esta versatilidad una de las principales características de estos materiales.

En cuanto al punto de fusión, parece que no existe una correlación total, basada en cambios del tipo de catión y anión, entre la composición de un LI y su punto de fusión. Sin embargo, se han encontrado ciertas tendencias como la disminución del punto de fusión con la incorporación de cationes más voluminosos y asimétricos [11]. En los últimos años se está realizando un esfuerzo para poder comprender por qué ciertas combinaciones catión-anión dan lugar a puntos de fusión muy bajos [12], llegando a desarrollarse recientemente un modelo predictivo para calcular el punto de fusión de un LI dado a partir de su constante dieléctrica relativa (ϵ_r) y viceversa. Los líquidos iónicos con aniones altamente fluorados (BF_4^- , PF_6^- , etc.) son generalmente líquidos a bajas temperaturas, formando estructuras cristalinas al solidificar, produciéndose una cristalización lenta. Empíricamente se ha observado que el punto de fusión decrece según el siguiente orden: $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$.

Se ha comprobado que los tetrafluoroboratos de 1-alkil, 3-metilimidazolio con cadenas con un número de átomos de carbono $n=2-10$ cristalizan al enfriar por debajo de -80°C , mientras que con cadenas de $n=12-18$ son sólidos a temperatura ambiente con comportamiento de cristal líquido [13]. Un comportamiento parecido se ha observado para las sales de hexafluorofosfato. También se ha observado que numerosas sales de imidazolio muestran características de superenfriamiento, con puntos de congelación menores que el punto de fusión, obteniéndose a menudo una transición vítrea alrededor de los $-80/-100^\circ\text{C}$ [11]. En cuanto a las temperaturas de descomposición térmica que presentan estos líquidos, usualmente coinciden con el límite superior del rango de liquidus, ya que la mayoría de líquidos iónicos no son volátiles. La presencia de cationes orgánicos restringe las

temperaturas superiores de estabilidad, teniendo lugar la pirólisis a temperaturas entre 350 y 450 °C, si no hay otros caminos de descomposición accesibles a menores temperaturas.

Las viscosidades de los LI a temperatura ambiente van desde unos 10 cP hasta valores de más de 500 cP, dependiendo su valor fuertemente de la temperatura, la presión y las impurezas. Se han realizado diversos estudios [14-15] en los que se ha medido la viscosidad del hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, y aunque los valores se obtienen con una variación menor del 3%, los datos entre los distintos autores pueden llegar a diferir hasta en un 30% [16].

Gran parte de esta variabilidad se debe probablemente al contenido de impurezas, ya que se ha comprobado que la presencia de agua y disolventes orgánicos disminuye la viscosidad, mientras que los cloruros la aumentan. Sin embargo, el agua es considerada la impureza más insidiosa debido a su ubicuidad [16], disminuyendo rápidamente la viscosidad con el aumento en el contenido de agua.

Para LI con el mismo anión, la tendencia es que a cadenas alquilo más largas, se obtengan fluidos más viscosos. Un conocimiento apropiado de la relación entre la estructura de los LI y la viscosidad [15] es importante para poder seleccionar adecuadamente el LI para una aplicación específica, así como para diseñar materiales nuevos. Se han realizado estudios en los que se observa cómo las propiedades eléctricas de los LI dependen de la viscosidad, disminuyendo la conductividad al aumentar la cadena alquilo y por lo tanto la viscosidad [17].

Las densidades registradas para los LI varían entre 1,12 g/cm³ y 2,4 g/cm³. Ésta parece ser la propiedad física menos sensible a las variaciones de temperatura, como se ha observado en algunos estudios [18]. Además, el efecto de las impurezas sobre la densidad de los LI es menos dramático que en el caso de otras propiedades físicas, como la viscosidad. La miscibilidad de los LI en agua puede variar de completamente miscible a casi totalmente inmiscible. Los aniones pequeños del tipo de los haluros generalmente producen LI solubles en agua, mientras que la presencia de aniones grandes, genera LI hidrofóbicos. Sin embargo, como se ha comentado, el agua es la impureza más común en los LI, encontrándose incluso en los hidrófobos [16], que pueden llegar a absorber rápidamente la humedad del ambiente.

En lo que se refiere a los disolventes no polares, de la observación empírica se ha determinado que los LI tienden a ser inmiscibles con ellos. Se han realizado estudios [19] de solubilidad de los hexafluorofosfatos de 1-alquil, 3-metilimidazolio en diversos hidrocarburos aromáticos. La disolución de los LI en disolventes no polares implica la transferencia de las unidades presentes en la red de iones del LI a la disolución. Por tanto, la estructura de los LI sería la responsable de los diagramas de fase resultantes de estas mezclas binarias. Entre los disolventes con mayor polaridad, los ésteres exhiben una solubilidad variable con los LI, en función de la naturaleza de los mismos.

Estudios recientes [20] han demostrado que es posible medir el valor de ϵ_r para los LI. Los resultados obtenidos clasifican a estos materiales como disolventes moderadamente

polares. Se ha determinado que su constante dieléctrica se encuentra entre 8,8 y 15,2, disminuyendo este valor al aumentar la longitud de la cadena alquílica. A la hora de determinar la polaridad de los LI debemos tener en cuenta la longitud de la cadena alquílica y la naturaleza del anión. Por lo tanto, para un mismo anión, la polaridad del LI decrece al aumentar la longitud de cadena. Pero también tiene una influencia importante la naturaleza del anión, pudiendo ajustarse el valor de ϵ_r mediante cambios del catión y el anión del LI. Los resultados experimentales obtenidos presentan valores de ϵ_r marcadamente menores que los esperados [20]. Sin embargo, se debe tener en cuenta que las teorías establecidas para describir las interacciones dipolares en los líquidos moleculares no pueden trasladarse con facilidad a los LI, debido a su particular organización, por lo que conceptos como la polaridad de los LI requieren un cuidadoso estudio.

1.2.3. Aplicaciones de los líquidos iónicos en ingeniería

Debido a su extremadamente baja volatilidad, los LI son llamados a menudo *disolventes verdes*, en contraste con los tradicionales compuestos orgánicos volátiles. Debido a sus propiedades únicas, han sido extensamente usados como disolventes o como catalizadores [21] en una gran variedad de reacciones. También se ha explorado su habilidad como disolventes en procesos de extracción y separación, gracias a su hidrofobicidad regulable [22] y a su capacidad de disolución. En el campo de la ingeniería, existen diversas áreas en las que los LI se están aplicando como nuevos materiales ecológicos [23]:

- *Sistemas de energía solar.* La conversión de la energía solar en calor necesita fluidos térmicos con propiedades físicas y térmicas únicas, que no siempre pueden alcanzarse con los materiales comerciales. Los LI tienen una estabilidad térmica y unas capacidades caloríficas superiores a los fluidos térmicos convencionales, siendo capaces de almacenar cantidades considerables de calor. Se han investigado las características térmicas y de corrosión de varios LI que pueden utilizarse en este tipo de aplicaciones [24]. También se ha propuesto su uso como electrolitos en las células solares [25], debido a sus buenas propiedades eléctricas y su compatibilidad con las resinas epoxi utilizadas en la construcción de estas células.
- *Industria electroquímica.* La amplia ventana de potencial electroquímico y la buena conductividad eléctrica (hasta 4 V y 10 mS·cm⁻¹ respectivamente [11]) de los LI, así como el amplio rango de líquido y la habilidad para la solvatación de compuestos han provocado su uso como electrolitos de baterías, células de combustible, etc. Se ha demostrado que los LI miscibles con agua pueden tener una aplicación importante en campos como la electrocatálisis y la síntesis bioelectroquímica, así como para fabricar electrolitos compuestos de LI/polímero [26].
- *Cristales líquidos.* Aunque se han identificado numerosas moléculas termotrópicas, sólo se han estudiado un número limitado de estructuras cristalinas de los LI [13,27].

- *Membranas líquidas soportadas (SLM)*. Las SLM son un tipo único de membranas de sólidos porosos impregnadas con líquido. Sin embargo, tienen problemas de pérdidas del líquido por vaporización o disolución que quedan eliminados al usar los LI.
- *Química analítica*. Los LI han sido utilizados en cromatografía de gases, cromatografía líquida (HPLC) y electroforesis.
- *Plastificantes*. La necesidad de plastificantes con propiedades térmicas y de volatilidad mejoradas que puedan ser usados a baja temperatura ha motivado la investigación de los LI en este campo, encontrándose buenos resultados para el PMMA (polimetilmetacrilato).
- *Dispersantes y tensioactivos [28]*. En general, se han utilizado LI “no-convencionales” como aditivos en la formulación de sistemas de recubrimientos.
- *Biosensores*. Se ha demostrado recientemente que diversos LI de imidazolio, usados ampliamente en otras aplicaciones, tienen un gran potencial como disolventes biosensores para sustancias poco solubles en agua como los pesticidas, fungicidas y drogas ilícitas [29].
- *Combustible para reactores de uso espacial*. La naturaleza de los LI está siendo investigada para desarrollar nuevos materiales con alta densidad de energía que puedan ser usados como monopropulsores líquidos para cohetes [30].
- *Mineralogía*. La síntesis de LI con índices de refracción mayores de 1,4 permite su uso como fluidos de inmersión para el examen de las inclusiones en gemas y minerales [31].
- *Lubricantes*. Los LI tienen todas las propiedades que un buen lubricante [32-33] necesita: baja volatilidad, alta estabilidad térmica, y baja temperatura de fluidez. En el apartado 1.2.4. se hará una revisión de los resultados obtenidos en lubricación con estos materiales.
- *Otras*. Otras aplicaciones más puntuales de los LI han sido el desarrollo de un termómetro óptico y de una tinta libre de disolventes orgánicos. Desde 1990, y de forma gradual, las compañías han ido incorporando los LI a sus procesos industriales: en el proceso de cloración y de extracción de ácido de BASF [34]; en procesos de fase líquida de Eastman Chemical y en un proyecto de baterías de Degussa.

Sin embargo, la implementación de los LI en la industria tiene aún ciertos retos:

- La falta de datos sistemáticos de sus propiedades físicas. Se están realizando esfuerzos [13, 17, 35] para recopilar datos de las distintas familias de LI, así como

para desarrollar bases de datos que puedan ser consultadas a la hora de decidir qué LI utilizar para una reacción o aplicación particular.

- Sintetizar LI libres de impurezas como el agua, haluros, plata y otros iones metálicos. Como se ha comentado anteriormente, estas impurezas tienen un gran impacto en sus propiedades físicas.
- Determinar si los LI son realmente verdes: si se degradan con el tiempo, si son potencialmente dañinos a largo plazo, cómo manejar sus residuos, etc. Existen grupos de investigación conjuntos con la industria [36-37] para determinar los peligros ecotoxicológicos de los LI y proponer una estrategia que considere el ciclo total de vida de estos nuevos materiales. Diversos grupos [23, 38-39] trabajan en el reciclaje y tratamiento de los residuos producidos por los LI.

1.2.4. Propiedades lubricantes de los líquidos iónicos

1.2.4.1. Introducción

Las singulares características previamente descritas para los LI, como su presión de vapor casi inexistente, su bajo punto de fusión, su alta estabilidad térmica, su nula inflamabilidad y su miscibilidad con los compuestos orgánicos, los hacen un material ideal para su aplicación como lubricantes en campos como la aeronáutica, la electrónica, sistemas de refrigeración y las computadoras.

La estructura dipolar única de los LI podría permitir su fácil adsorción por parte de las superficies en deslizamiento, de modo que se forme una capa límite efectiva. Esta adsorción físico/química de los LI se podría ver reforzada por la existencia de enlaces de hidrógeno con la superficie [40], de forma que sus propiedades tribológicas se vean mejoradas, sobre todo como lubricantes de TFL (o de película fina) y lubricación límite. Uno de los modelos propuestos para explicar este tipo de lubricación es el denominado “Modelo de películas formadas por líquidos ordenados” [41], modelo que se puede aplicar a la lubricación por LI.

En este modelo se considera que la capa lubricante se encuentra confinada dentro de un delgado espesor entre dos superficies en movimiento, produciendo que las moléculas del lubricante tiendan a ordenarse durante el proceso de fricción. En estudios realizados sobre LI confinados entre dos paredes paralelas [42], se ha observado cómo los cationes de la interfase se orientan respecto de la superficie con un cierto ángulo produciéndose una distribución perpendicular de cargas, independientemente del tipo de paredes utilizadas. Sin embargo, el comportamiento ante la fricción y el desgaste de los LI depende de los materiales utilizados en el contacto tribológico y de las condiciones de deslizamiento.

1.2.4.2. Líquidos iónicos como lubricantes de metales o cerámicos

Aunque hasta el año 2002 se habían realizado escasos estudios en los que se mostraba a estos LI como un prometedor y versátil nuevo tipo de lubricante base [43-44], el empleo de los líquidos iónicos puros a temperatura ambiente como lubricantes [40, 43-53] es tal vez la más importante de las nuevas aplicaciones que está siendo investigada para esta familia de disolventes verdes. Al igual que en el resto de propiedades de los LI, es de esperar que tanto la naturaleza del anión como la longitud de la cadena alquilo tengan un efecto significativo en el comportamiento tribológico de los LI.

La estructura en redes tridimensionales que se produce en los LI puros y su ordenamiento nanoestructurado cuando se encuentran en disolución [54-57], son propiedades que pueden resultar muy útiles en lubricación. Recientes estudios han mostrado que estos líquidos iónicos pueden disminuir la fricción y el desgaste en contactos metal-metal [43-48, 58-59], metal-cerámico [40, 43, 45, 53] y cerámico-cerámico [51-52].

Los valores obtenidos en estos estudios demuestran que el comportamiento tribológico de los LI supera al de otros lubricantes como el PFPE [43-44, 60] en contactos como el cerámico-cerámico, acero-cerámico y acero-acero. Recientemente, nuestro grupo de investigación ha estudiado la capacidad de los líquidos iónicos para reducir la fricción y el desgaste de contactos aluminio-acero [49-50, 61] y titanio-acero [62-64], tanto en estado puro como en forma de aditivos en aceites minerales y sintéticos.

También se ha llevado a cabo una línea de trabajo que emplea los LI como lubricantes internos y agentes modificadores y dispersantes de nanoaditivos en materiales poliméricos [65-68].

1.2.4.3. Líquidos iónicos como agentes modificadores de nanotubos de carbono en tribología de polímeros

Recientemente han aparecido estudios acerca de la modificación de la superficie de los nanotubos con líquidos iónicos para su uso en tribología [69-71], así como de dispersiones de nanotubos en líquidos iónicos [72-73], todos ellos con buenos resultados desde el punto de vista de la fricción y el desgaste.

1.2.4.4. Líquidos iónicos en nanotecnología

En la actualidad se están desarrollando estudios con líquidos iónicos en el campo de la nanotecnología para diversas aplicaciones, aprovechando las nanoestructuras mixtas inorgánica/orgánica de los líquidos iónicos y los materiales nanoestructurados [74]. Entre las mismas destacan el desarrollo de nuevos actuadores [75], catalizadores [76], desarrollo de disolventes para electrodeposiciones de metales y semiconductores [77], materiales anticorrosión [78-81], recubrimiento de materiales [81], células solares fotovoltaicas [82],

apantallamiento electromagnético para transductores ópticos [83] y por supuesto las aplicaciones en lubricación y tribología citadas anteriormente .

1.3. Nanotubos de carbono

1.3.1. Introducción

Los nanotubos de carbono [84-88] son estructuras nanométricas unidimensionales formadas por carbono. La historia de los nanotubos tiene distintas interpretaciones en la literatura [89]. Se tiene constancia de la primera observación de nanotubos de pared múltiple en los años 50 [90], si bien es comúnmente aceptado que su producción data de los años 1970 [91], con la preparación de filamentos de carbono mediante la descomposición de hidrocarburos a altas temperaturas en presencia de partículas de metales de transición. La preparación de nuevas especies carbonosas alcanzó un hito con el descubrimiento de los fullerenos por Kroto y Smalley en los años 1980 [92]. Los fullerenos son nanoesferas formadas por 60 a 70 átomos de carbono, unidos de forma covalente, presentando una alternancia de pentágonos y hexágonos de forma similar a un balón de fútbol [93]. A principios de los años 1990 los descubridores de los fullerenos planteaban la posibilidad de la existencia de nanotubos de carbono de pared simple como un caso particular de fullerenos.

El verdadero hito que marca el descubrimiento de los nanotubos de carbono se presenta en agosto de 1991, cuando S. Iijima, publicó la observación directa mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HR-TEM de estructuras tubulares gráficas con los bordes terminados [94]. Mientras que la observación experimental inicial de Iijima se limitó a nanotubos de pared múltiple MWNT, menos de dos años después se descubrió experimentalmente la existencia de nanotubos de pared simple SWNT, por el propio Iijima y su grupo en los laboratorios de NEC y Bethune y colaboradores en el laboratorio Almaden de IBM [95-96]. La importancia de estos trabajos radica en que suponen un punto de inflexión entre las predicciones teóricas elaboradas con anterioridad y la demostración experimental de su existencia.

1.3.2. Síntesis de nanotubos de carbono

En la actualidad los nanotubos de carbono se sintetizan mediante tres técnicas diferentes: descarga de arco eléctrico, ablación por láser y deposición por vapor químico.

La técnica de descarga de arco consiste en la generación de un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito, con un voltaje de 20–25 V y una intensidad de 50–120 A. El ánodo es impregnado con un polvo catalítico, como Fe, Ni, y Co. Los CNTs se recogen del cátodo. Este método produce fácilmente MWCNTs muy rectos y casi perfectos.

La ablación por láser se utilizó en principio para la síntesis de fulerenos. Posteriores modificaciones han permitido obtener mediante esta técnica CNTs. En esta técnica se utiliza un pulso de láser para vaporizar un composite de grafito con un catalizador (aleación Co:Ni) en un horno a una temperatura de 1200 °C. Variaciones de este método, utilizando un composite de C/Co:Ni:FeS y la adición de H₂ en el gas inerte, puede originar nanotubos de diámetros superiores a 5 nm [97].

La deposición de vapor química (CVD) es un proceso en el cual moléculas gaseosas, denominadas precursores, se transforman en materiales sólidos en un sustrato en un rango de temperaturas entre 550 y 900 °C. En este proceso se depositan partículas catalíticas en un sustrato que descomponen el gas de hidrocarburo para formar carbono e hidrógeno, depositándose el primero en torno a las partículas catalíticas formando CNTs. Como precursores, se utilizan diferentes hidrocarburos como metano, etileno, acetileno, benceno, tolueno y xileno. Cuando se usa monóxido de carbono a alta temperatura y presión se obtiene un crecimiento en fase gaseosa de SWCNTs. Este método particular de CVD se denomina conversión de alta presión de monóxido de carbono (HiPCO), y da lugar a la producción de SWCNTs de muy alta pureza.

En aplicaciones donde la pureza obtenida mediante la técnica de CVD es insuficiente, se recurre a los métodos de purificación, basados la mayoría de ellos en la eliminación del catalizador con el uso de ácidos y un tratamiento térmico para eliminar especies carbonosas diferentes de los SWCNTs [98-104].

Las ventajas e inconvenientes de cada uno de los métodos utilizados para la síntesis de nanotubos de carbono se presentan en la Tabla I.5.

Tabla I.5. Técnicas de obtención de nanotubos de carbono

	Descarga de Arco	Ablación por láser	CVD	HiPCO
Descripción	Generación de descarga de un arco entre dos electrodos de grafito bajo atmósfera inerte.	Vaporización de grafito mediante láser bajo flujo de atmósfera inerte y alta temperatura.	Descomposición de hidrocarburos gaseos en presencia de partículas de catalizador metálico.	Crecimiento en fase gaseosa de CNTs con CO a alta presión y temperatura.
Tamaño SWCNTs	D=1–2 nm, cortos	D=1–2 nm, largos	D=0,5–4 nm, largos	D<1nm, L variable
Tamaño MWCNTs	D=1–10 nm, cortos	D=1–20 nm, cortos	D=10–200 nm, largos	No aplicable
Rendimiento	Hasta 90 %	Hasta 65 %	Hasta 100 %	Hasta 70 %
Ventajas	Fácil, libre de defectos, sin catalizador	Alta pureza, libre de defectos	Bajo costo, simple, producción a gran escala	Producción a gran escala, alta pureza
Desventajas	CNTs cortos y enmarañados, estructuras aleatorias	Caro, bajo rendimiento, sólo para SWCNT	Defectos, partículas de catalizadores y carbono amorfo	Caro, sólo para SWCNT

1.3.3. Morfología y tipos de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono pueden considerarse una capa de grafeno, es decir, una red bidimensional de carbonos unidos formando una estructura hexagonal o de panal de abeja, enrollada sobre sí misma formando una estructura tubular. Otras estructuras derivadas del grafeno [105] son los fulerenos y el grafito, tal y como puede observarse en la Fig. I.34. Los nanotubos de carbono suelen tener al menos una estructura hemisférica de fullereno en sus extremos.

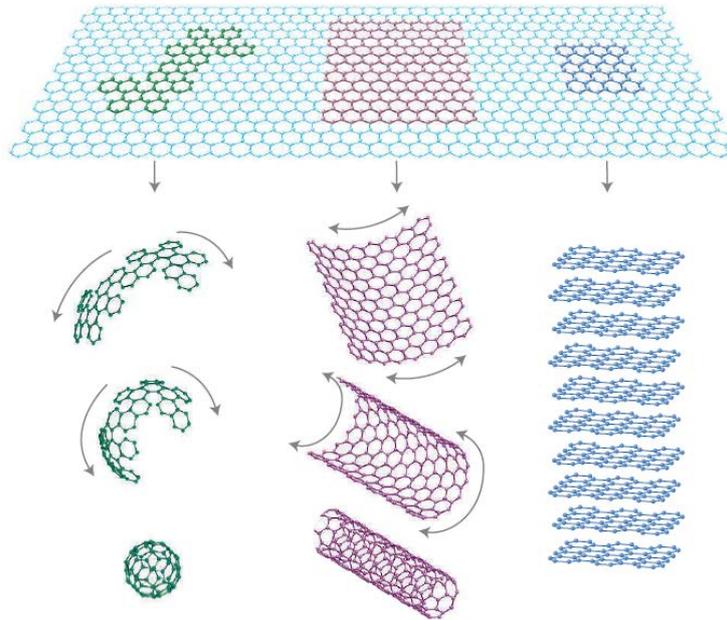


Figura I.34. Evolución del grafeno en distintas especies gráficas: fulerenos 0D, nanotubos 1D y grafito 3D.

Según el ángulo de arrollamiento de los CNTs, éstos presentan una estructura atómica en forma de zig-zag, en forma de sillón, o con una quiralidad. Para definir la quiralidad se utiliza un esquema de nomenclatura en base a dos coordenadas vectoriales n y m , siendo n el número de carbonos atravesados por el vector \vec{C}_n , trazado a partir de la unión de dos átomos de carbono en disposición 1,3 del anillo hexagonal y m el número de carbonos atravesados por el vector \vec{C}_m , trazado a partir de la unión de dos átomos de carbono en disposición 5,3. Si $n = m$, nos encontramos ante unos nanotubos tipo sillón; si $m = 0$, se trata de nanotubos tipo zig-zag. En cualquier otro caso tenemos nanotubos denominados quirales, indicando (n,m) la quiralidad. El vector que define la quiralidad se define como \vec{C}_h , y representa la colocación de los átomos de carbono a lo largo de la circunferencia del nanotubo. Las tres disposiciones se muestran en la Fig. I.35. La estructura quiral de los

nanotubos tiene vital importancia, especialmente en cuanto a que determina sus propiedades electrónicas y térmicas.

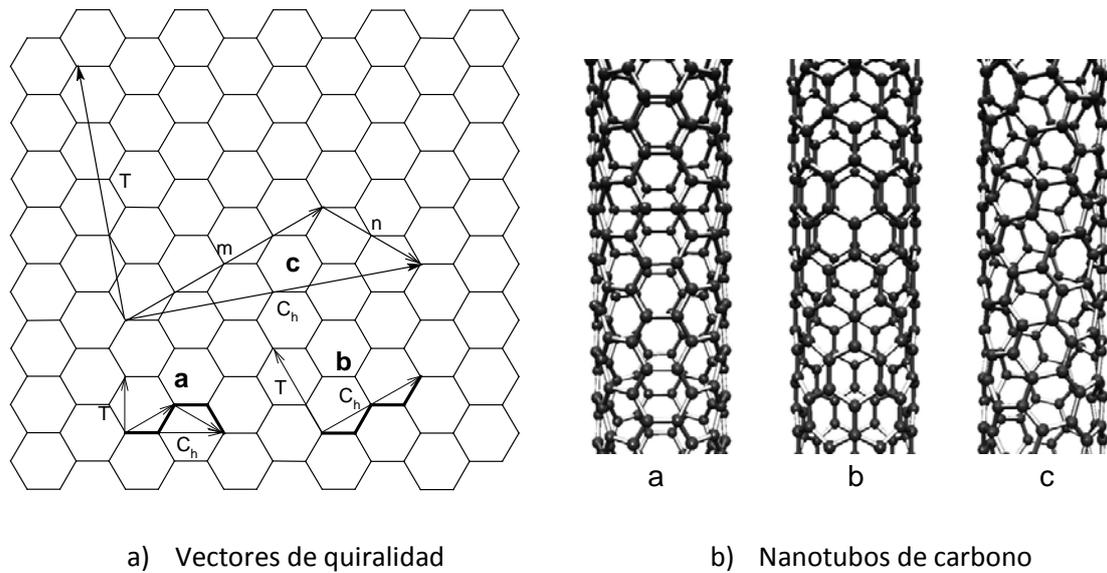


Figura I.35. Esquema descriptivo de la quiralidad en nanotubos de carbono y representación molecular de los mismos. a) Nanotubo tipo sillón ($m=n$). b) Nanotubo tipo zig-zag ($m,0$). c) Nanotubo quiral (m,n).

Según su morfología, los nanotubos pueden clasificarse en nanotubos de pared simple (SWCNT), cuando consta de una única estructura y nanotubos de pared múltiple (MWCNT), si está constituida por varios tubos anidados. Dentro de esta última clase, se encuentran los nanotubos de carbono de pared doble (DWCNT), que sólo tienen dos tubos concéntricos. En la Fig. I.36. se muestran micrografías TEM de los distintos tipos de nanotubo, según el número de capas de grafeno que los constituyen.

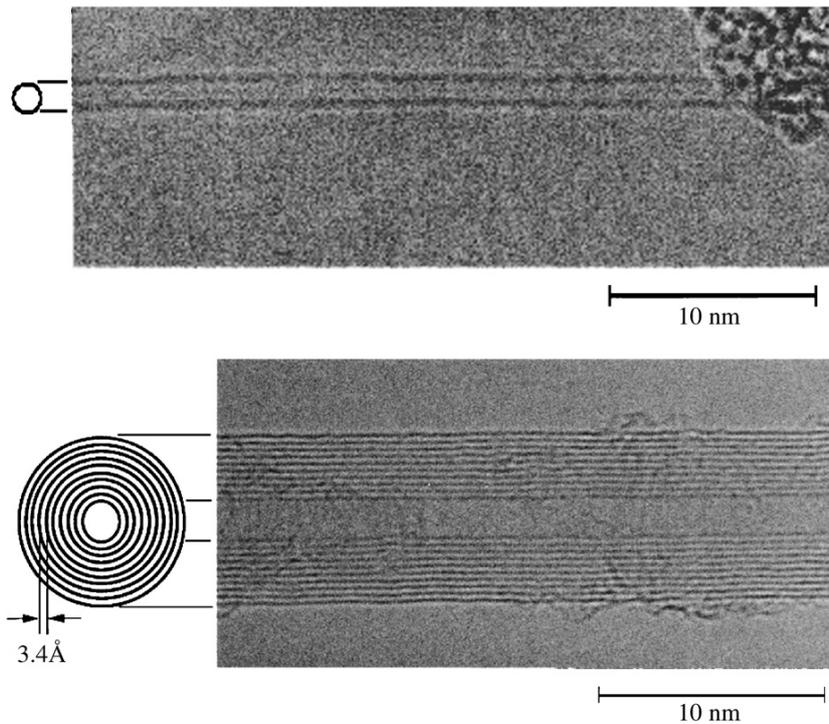


Figura I.36. Micrografías TEM de un SWCNT (arriba) y un MWCNT (abajo).

Los nanotubos de pared simple suelen presentarse agrupados en haces de varias decenas, mientras que los nanotubos de pared múltiple según se producen, se observan enmarañados.

Los nanotubos a menudo presentan una serie de defectos que les confiere una estructura real diferente de la ideal. Entre los defectos observados mediante técnicas como HR-TEM se encuentran pérdida de la cabeza semiesférica en los finales del mismo, torsiones y flexiones, huecos en la estructura cristalina, defectos tipo Stone-Wals, etc.

Cabe mencionar que los de carbono no son los únicos nanotubos existentes (esto es, la única estructura unidimensional hueca de tamaño nanométrico), existiendo muchas otras especies con distinta composición química y estructura unidimensional, tales como fibras, cables, varas, cinturones y tubos de calcogenuros de molibdeno, selenio, telurio [106].

1.3.4. Propiedades

En este apartado se describen las propiedades generales más significativas de los nanotubos de carbono [107], que aportan valor añadido a los composites de matriz polimérica con dichas estructuras carbonosas.

1.3.4.1. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas están relacionadas con la estructura molecular del grafeno.

Los enlaces en el plano del grafeno, son enlaces covalentes σ , de mucha mayor energía que los enlaces perpendiculares al plano, enlaces π , de menor energía. Los estudios teóricos iniciales sobre SWCNTs [108-110] indican módulos de Young de hasta 5,5 TPa, si bien estudios posteriores sitúan el módulo en torno a 0,8 TPa, que depende del diámetro del nanotubo [111]. Estudios similares para MWCNTs indican una resistencia de 1–1,2 TPa [112].

En cuanto a los resultados experimentales, se han encontrado valores de módulo de 0,3 a 1,47 TPa para SWCNT y de 0,3 a 1,8 TPa para MWCNT. La gran variedad en los resultados obtenidos se deben a la diferente naturaleza en su procesos de fabricación, a los defectos presentes en los nanotubos y a la dificultad para medir las propiedades mecánicas, especialmente en los SWCNT que siempre aparecen agrupados en haces tras su síntesis. El modo de fallo predominante en los MWCNT es un fenómeno de desvainamiento entre los nanotubos interiores y los exteriores [113]. En los haces de nanotubos suceden efectos similares antes de la ruptura del haz. Las resistencias máximas obtenidas son superiores a los 50 TPa, y el alargamiento máximo a rotura es de 5,3%.

1.3.4.2. Propiedades térmicas

Es sabido que otras especies alotrópicas del carbono como el diamante y el grafito (en su dirección planar) tienen unas conductividades térmicas muy elevadas. Lo cual plantea de inicio la posibilidad de que los nanotubos de carbono presenten asimismo conductividades elevadas. Berber et al. [114] predijeron teóricamente la conductividad térmica de SWCNTs individuales en 6600 W/m·K a temperatura ambiente, mucho mayor que la del diamante. Estudios experimentales sobre nanotubos individuales, sitúan los valores de conductividad en torno a 3000 W/m·K tanto para SWCNT como para MWCNT. Sin embargo, la conductividad del material en bruto es del orden de 10^0 – 10^2 W/m·K, debido a que el dominio cristalino es muy pequeño, y no se presenta una continuidad semejante a la de los metales conductores como cobre, plata, oro, etc, que presentan conductividades del orden de $3 \cdot 10^2$ W/m·K.

Además de la alta conductividad que presentan estos nanomateriales, los CNTs exhiben una importante estabilidad térmica. En este sentido su resistencia a la oxidación es mucho mayor que la de que la de otras especies carbonosas como los fullerenos, grafito y el diamante [115]. Estudios en argón no muestran transformación térmica detectable a temperaturas inferiores a 1000 °C, indicando la ausencia de ruptura por pirólisis o cambio de estructura molecular [116].

1.3.4.3. Propiedades eléctricas

El enlace π de la estructura gráfica de los nanotubos, responsable de que el electrón implicado se mueva libremente por la estructura cristalina, proporciona a los nanotubos unas características electrónicas únicas. En el caso de los nanotubos la conductividad depende de la quiralidad. En este sentido, deben coincidir los vectores de onda cuantizados en la dirección del nanotubo, con los vectores de onda que atraviesan los puntos de Fermi, situados en las esquinas de las celdas hexagonales. En concreto un nanotubo de carbono es conductor si $|n - m| = 3k$ [88,117]. Esta continuidad electrónica también se puede justificar mediante el modelo de enlace de valencia de los sextetos aromáticos de Clar [118], donde sólo en las condiciones anteriormente citadas para los nanotubos metálicos, existe aromaticidad en todos los electrones- π , cosa que no sucede para los nanotubos semiconductores. Sin embargo, la curvatura de los nanotubos modifica las energías de enlace π/σ y π^*/σ^* , de manera que esta relación no se cumple exactamente, dependiendo la conductividad eléctrica de la quiralidad y del diámetro del nanotubo [119-121].

1.3.4.4. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas hacen referencia a la absorción luminosa, fotoluminiscencia y dispersión Raman.

La absorción óptica en los nanotubos de carbono proviene de la transición electrónica entre la banda de conducción y la de valencia, de manera que puede distinguirse el tipo de nanotubo por la frecuencia de la radiación absorbida. Se ha observado una fuerte absorción luminosa en el rango desde el ultravioleta cercano (200 nm) hasta el infrarrojo lejano (200 μm) de un papel de nanotubos fabricada por CVD [122].

Este fenómeno se debe a la presencia de diversos gaps de energía, por la variedad de quiralidades existentes, y reflexiones entre los nanotubos enmarañados, haciendo un magnífico cuerpo negro.

La fotoluminiscencia, que se produce por la absorción de la luz, generando un estado excitado y la posterior reemisión de luz de menor energía, regresando el material a su estado inicial. La fotoluminiscencia de los SWCNTs se polariza a lo largo del eje del tubo permitiendo monitorizar la orientación. La fotoluminiscencia también indica la quiralidad de los nanotubos, así como si hay agrupamiento de los mismos en haces y la influencia de disolventes, surfactantes y aditivos en las propiedades ópticas.

En cuanto a la dispersión Raman, los nanotubos presentan una fuerte respuesta, que además es resonante. Mediante la técnica de espectroscopía Raman, se puede caracterizar la estructura, dispersión y propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono.

II. Objetivos

Los objetivos principales de este proyecto son:

1. Caracterización reológica de líquido iónico y dispersiones con nanotubos de carbono.
2. Estudio comparativo del comportamiento reológico de líquido iónico y dispersiones con nanotubos de carbono.
3. Influencia de la temperatura.
4. Influencia de la velocidad de cizalla.
5. Determinación de las curvas de viscosidad

III. Materiales y Métodos Experimentales

3.1. Materiales utilizados en la experimentación

En este trabajo se ha caracterizado el comportamiento reológico del líquido iónico LTo102 y sus dispersiones con nanotubos de carbono de pared múltiple.

3.1.1. Nanotubos de carbono de pared múltiple

Los nanotubos de carbono (Fig. III.1.) utilizados han sido fabricados por Nanoestructures & Amorphous Materials Inc. (Texas, USA). Son nanotubos de pared múltiple de corta longitud para su fácil dispersión. Su precio es de 180\$/5g frente a los 1385\$/5g de los nanotubos de pared simple de similares características. Los nanotubos utilizados poseen una pureza superior al 95% y un diámetro exterior inferior a 8nm, mientras que el interior es de 2-5nm. Sus longitudes poseen un máximo de 2 μ m y un mínimo de 0,5 μ m. Los componentes y sus proporciones quedan reflejados en la Tabla III.1.



Figura III.1. Nanotubos de carbono de pared múltiple.

Tabla III.1. Componentes MWNTs.

Componentes	C	Al	Cl	Co	S
Proporción(%)	97,46	0,19	1,02	1,09	0,24

La superficie específica de estos es de 350-420m²/g . Su punto de fusión se encuentra entre 3652 y 3697°C, y la densidad a 20°C es de 1,7-1,9 g/cm³.

3.1.2. Líquido iónico L-To102

El líquido iónico L-To102 empleado en los ensayos fue suministrado por Fluka Chemie GmbH (Alemania), SOLVONIC. Es una sal formada por un catión orgánico y un anión inorgánico, líquida a temperatura ambiente. Llamamos L-To102 al líquido iónico tosilato de 1-etil, 3-metilimidazolio (Fig. III.2.). Es un líquido iónico de cadena corta, con azufre en su anión.

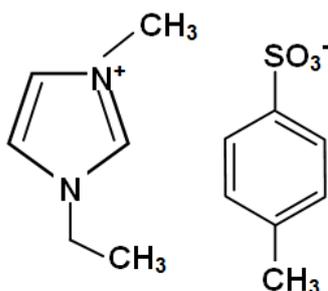


Figura III.2. Estructura molecular del L-To102.

Los datos reflejados como “propiedades físicas” corresponden a los suministrados por el fabricante. El análisis realizado por termogravimetría se ha llevado a cabo en el equipo Shimadzu TGA-50, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El ensayo se ha realizado en atmósfera de N₂ (hasta 800°C), y en aire (hasta 600°C).

El espectro de infrarrojo se ha registrado con un espectrofotómetro Nicolet Magna FT-550 que se controla mediante el software Omnic 2.1 desde un PC. La muestra se prepara colocando una gota del material entre dos láminas polietileno. Las absorciones debidas al soporte se encuentran a 2960, 2840, 1455, 1370, 728 y 718 cm⁻¹.

Propiedades físicas

- ★ Temperatura de fusión: -45 °C.
- ★ Temperatura de descomposición: 370 °C.
- ★ Densidad (20 °C): 1,231 g/cm³.
- ★ Viscosidad (20 °C): 872,6 mm²/s.

Termogravimetría

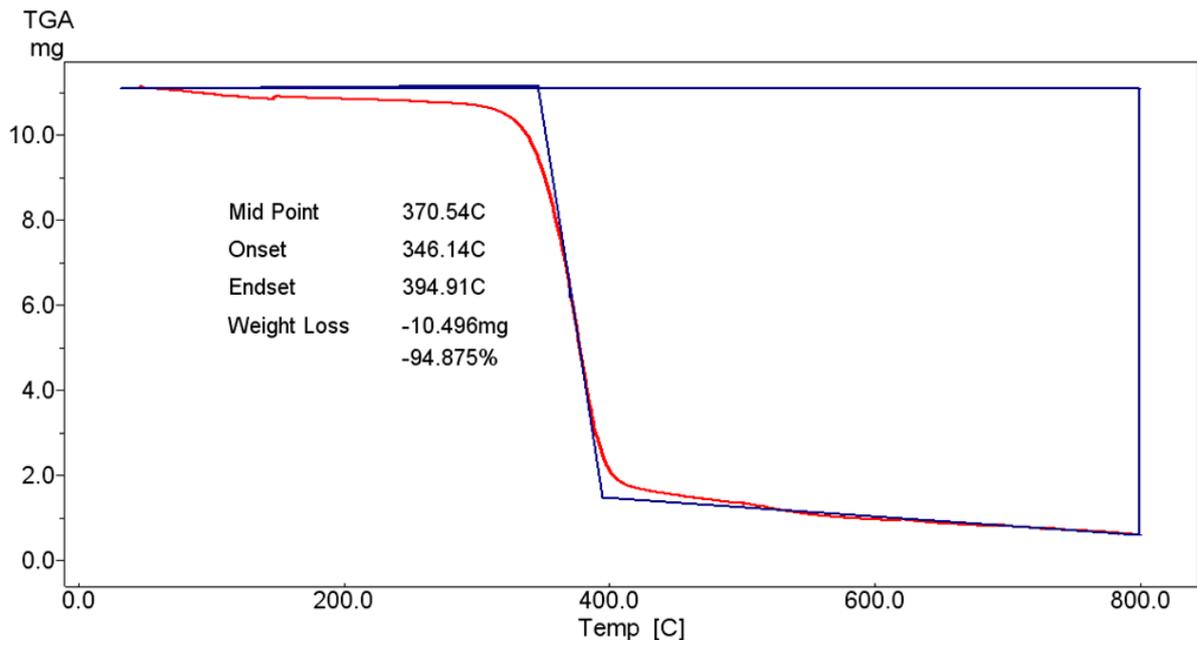


Figura III.3. Análisis termogravimétrico en N_2 del L-To102.

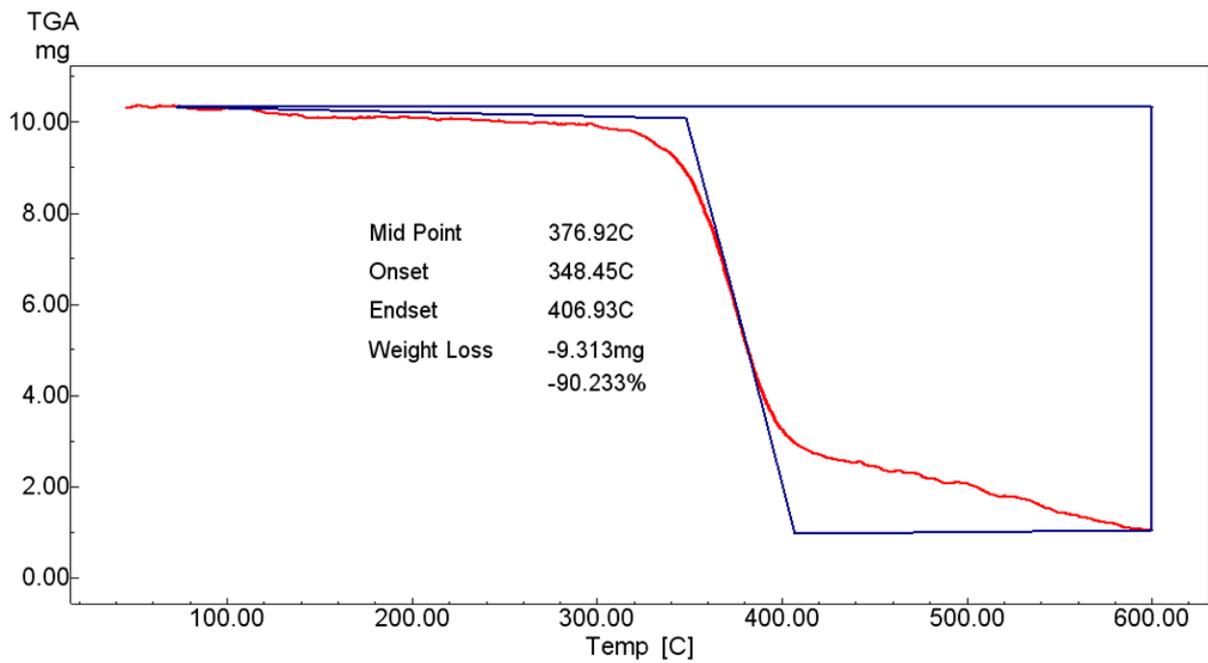


Figura III.4. Análisis termogravimétrico en aire del L-To102.

Espectroscopía infrarroja

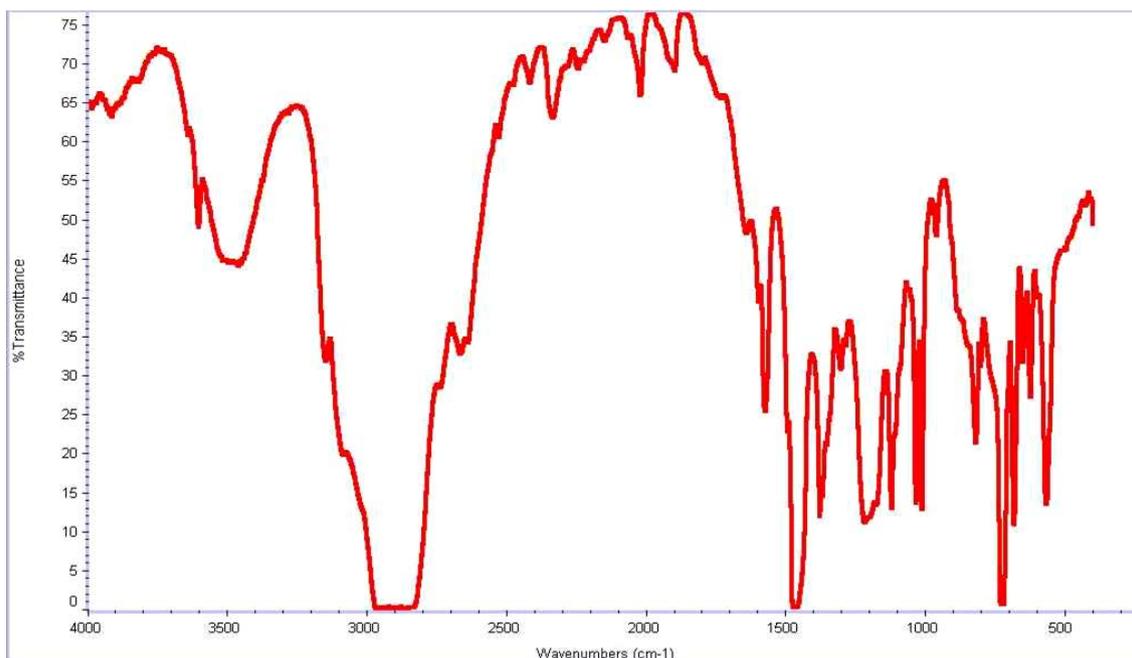


Figura III.5. Espectro infrarrojo del L-To102.

3.2. Equipos empleados en la experimentación

3.2.1. Reómetro

La caracterización del comportamiento reológico del líquido iónico L-To102 y sus dispersiones se ha llevado a cabo con el reómetro AR-G2 del fabricante TA Instruments. Se trata de un reómetro de esfuerzo controlado/ velocidad controlada capaz de manejar diferentes tipos de muestras, utilizando una amplia gama de tamaños y tipos de geometrías. El equipo consta de una unidad principal y una caja de control separada que contiene los componentes electrónicos.

El cuerpo del reómetro es una única pieza rígida de metal fundido que comprende la base y la columna (Fig. III.6).

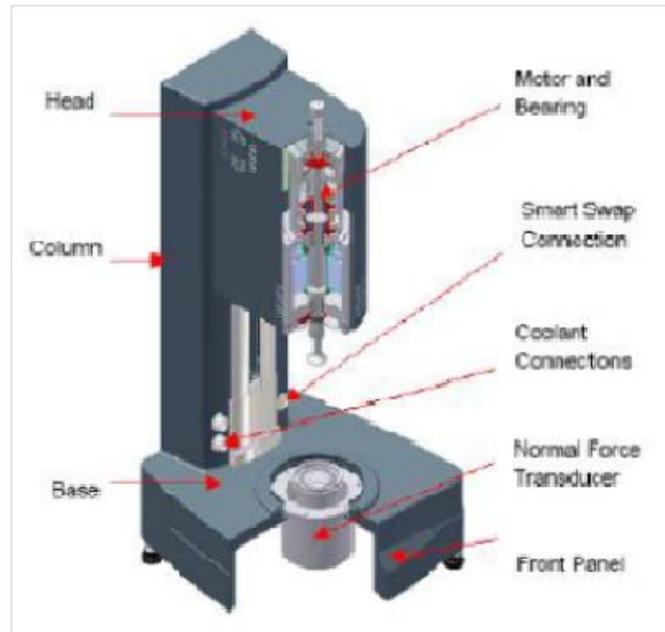
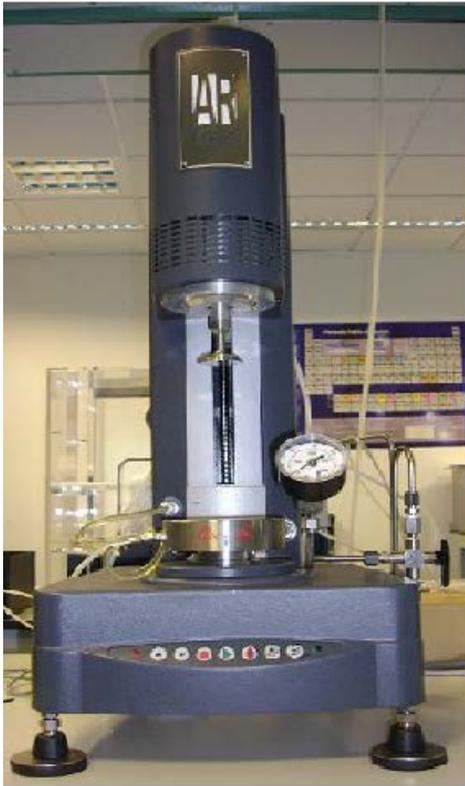


Figura III.6. Fotografía y esquema del Reómetro Rotacional AR-G2.

El cabezal del instrumento está unido a la columna mediante una corredera de bolas montada en su interior. La posición vertical del cabezal está controlada por el movimiento del tornillo de la corredera de bolas. El cabezal contiene:

- La copa de arrastre del motor, con una armadura que forma el eje de rotación del reómetro.
- Un cojinete axial de empuje magnético que soporta el husillo.
- Un codificador óptico que determina su posición angular.

Este reómetro presenta una ventaja con respecto a los reómetros habituales, ya que, incorpora un sistema de cojinete axial magnético (Fig. III.7.) que permite un control muy preciso del par y elimina cualquier perturbación de ruido o señal de vibración causada por turbulencias de aire en los reómetros convencionales de cojinetes de aire. [123]

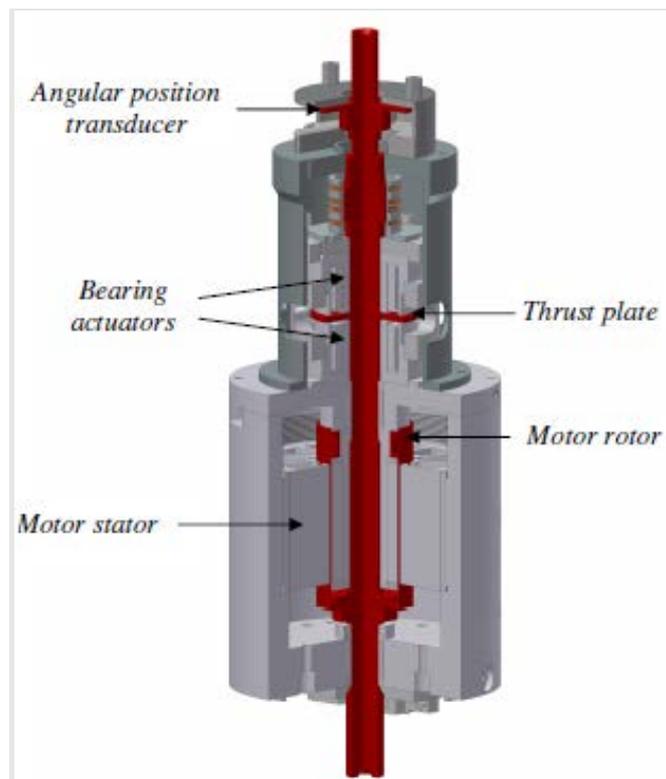


Figura III.7. Sección del AR-G2: Los componentes rotatorios se muestran en rojo y los estáticos en gris.

En las siguientes tablas se muestran las especificaciones técnicas del equipo: [124]

Tabla III.2. Dimensiones del reómetro AR-G2.

Unidad Electrónica	
Ancho	18.5 cm
Alto	37.5 cm
Profundidad	45 cm
Peso	17.3 kg
Unidad Principal	
Ancho	30 cm
Alto	67 cm
Profundidad	32 cm
Peso	29 kg

Tabla III.3. Especificaciones del reómetro AR-G2.

AR-G2	
Suministro de energía	110 – 230 Vac
Suministro de frecuencia	50 – 60 Hz
Potencia	1.4 kW
Par de torsión máximo	200 mNm
Mínimo par oscilatorio CR	0.003 $\mu\text{N} \cdot \text{m}$
Mínimo par oscilatorio CS	0.003 $\mu\text{N} \cdot \text{m}$
Mínimo par fijo CR	0.01 $\mu\text{N} \cdot \text{m}$
Mínimo par fijo de deformación	0.01 $\mu\text{N} \cdot \text{m}$
Rango de frecuencias	$7.5 \cdot 10^{-7} - 628 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$
Rango de velocidad angular	Tensión controlada: $0 - 300 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ Torsión controlada: $1.4 \cdot 10^{-9} - 300 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$
Resolución del desplazamiento angular	25 nRad
Paso de cambio de velocidad	7 ms.
Paso de cambio de torsión	30 ms.
Rango de fuerzas normales	0.005 – 50 N
Suministro de aire	2.1 bar (30 PSI)

Componentes del sistema de medición

La muestra se coloca entre una plataforma inferior, montada sobre la base del cuerpo del reómetro, y una plataforma superior desmontable, o geometría, que se une al eje de rotación del instrumento. El eje de rotación es hueco, y lo atraviesa una varilla de tracción desmontable. La varilla de tracción sobresale por el extremo inferior de modo que la geometría puede ser conectada de forma segura. Juntos, la plataforma inferior y la geometría, forman el sistema de medición, de los cuales hay cuatro tipos principales: el cono y la placa, las placas paralelas, los cilindros concéntricos y la muestra sólida rectangular.

La plataforma inferior se conecta en el reómetro por medio del conector magnético Smart Swap™. En el AR-G2, el sistema de reconocimiento del Smart Swap™ permite que el instrumento pueda reconocer automáticamente la geometría que se conecta.

La plataforma inferior forma parte del sistema de control de temperatura, y para completar el excelente rendimiento del reómetro se dispone de una serie de plataformas: Placa Peltier, Placa de alto calentamiento (UHP), sistema de cilindros concéntricos Peltier, célula de presión, célula para el análisis de almidones y placa de calentamiento eléctrico (EHP). De todas ellas en los ensayos se utilizó la Placa Peltier.

La plataforma inferior del AR-G2 se monta en un transductor de fuerza normal que detecta el esfuerzo axial. Esto puede ser usado para el control en bucle cerrado de la posición de la cabeza, con el fin de, limitar la tensión impuesta en la muestra durante el cierre de la

cabeza, mantener la muestra bajo tensión o compresión durante una medición, o determinar el esfuerzo normal producido por el cizallamiento de la muestra. La conexión de la plataforma inferior al transductor de fuerza normal es a través del conector magnético Smart Swap™. [124]

3.2.1.1. Plato Peltier

La Placa Peltier es el sistema de control de temperatura estándar para reómetros. Utiliza el efecto Peltier termoeléctrico para controlar la temperatura con precisión, produciendo calentamientos y enfriamientos rápidos. La placa se compone de un disco de cobre con una dura placa de cromo en la superficie superior. Una sonda de temperatura Pt100 está incrustada en el disco, en contacto térmico con él, cerca de la superficie. El cobre se emplea en la fabricación del disco por su muy alta conductividad térmica, garantizando despreciables gradientes de temperatura en toda la superficie de la placa. El revestimiento de cromo previene daños mecánicos o químicos en la placa. En la Fig. III.8. se muestra el esquema constructivo de la Placa Peltier.

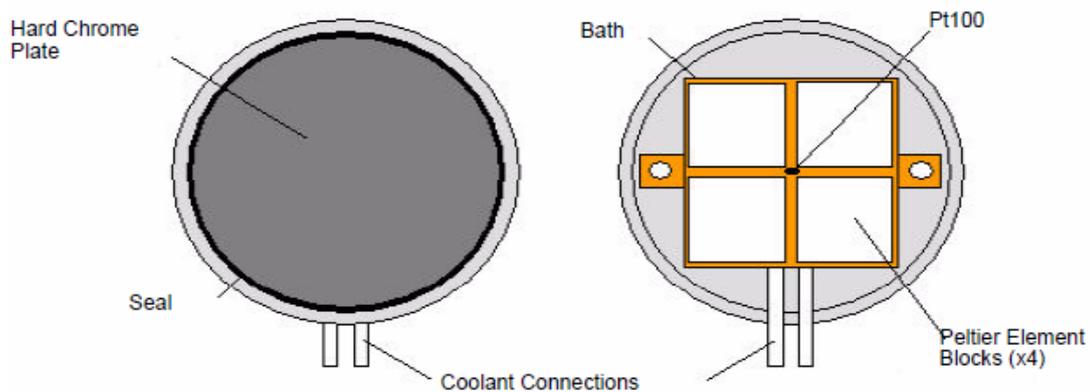


Figura III.8. Esquema de la Placa Peltier.

El Efecto Peltier está basado en: *una corriente eléctrica atravesando la unión entre dos metales o semiconductores distintos produce un gradiente de temperatura en la unión (la temperatura se elevará en un lado y descenderá en el otro)*. La dirección de la corriente determina en qué lado la temperatura se eleva. En la placa del reómetro AR-G2 un conjunto de elementos Peltier se colocan debajo, en contacto térmico con el disco de cobre. El grado deseado de calentamiento o enfriamiento puede lograrse mediante el control de la dirección y magnitud de la corriente suministrada a estos elementos.

Como para mantener un gradiente de temperatura necesitamos aportar energía, necesitamos un sistema que permita eliminar el calor residual. Para ello se emplea un

líquido refrigerante, normalmente agua, que pasa a través de un baño situado debajo de los elementos Peltier. El líquido refrigerante se manda a un sistema de recirculación, también del fabricante “TA Instrument” denominado “Julabo”, para evitar que se eleve su temperatura en especial cuando se trabajan con temperaturas lejanas a la ambiente.

Tabla III.4. Límites de temperatura y límites de capacidad del recirculador “Julabo”.

Marcado máximo de temperaturas	100 °C (estos valores son para glicerol o mezcla acuosa de glicerol)
Marcado mínimo de temperaturas	5 °C (los aceites de siliconas requerirán un marcado diferente)
Rendimiento máximo de calor	100 %
Rendimiento mínimo de enfriamiento	100 %
Límite interno máximo	100
Límite interno mínimo	0
Banda alta	200 (predeterminado)
Banda baja	200 (predeterminado)

Tabla III.5. Características técnicas de la Placa Peltier.

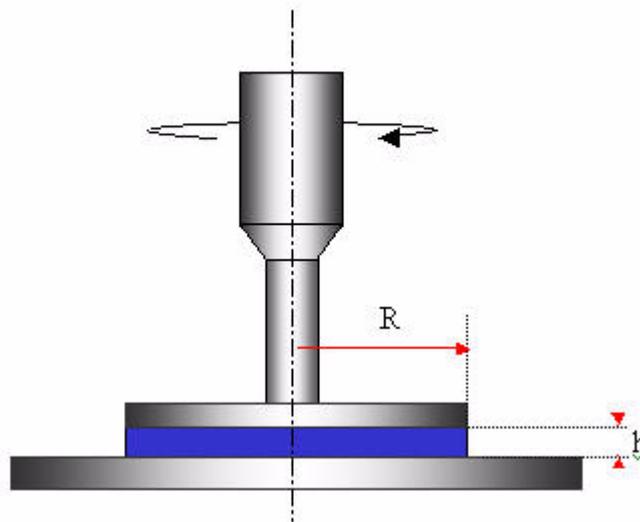
Rango de temperaturas	
Depósito y bomba	-5 – 100 °C
Suministro de agua de la bomba	-20 – 200 °C
Agua a 60 °C	10 – 200 °C
Agua a 40 °C	0 – 200 °C
Agua a 1 °C	-20 – 180 °C
Fluido propio de recirculación a -20°C	-40 – 160 °C
Ritmo de rampa	
20 °C – 100 °C	50 °C · min ⁻¹
100 °C – 150 °C	25 °C · min ⁻¹
Típico ritmo de rampa	30 °C · min ⁻¹
Pt100 resolución interna	0.01 °C

La Placa Peltier funciona de forma más eficiente cuando la temperatura del fluido disipador de calor esta a 15°C de la del plato. Para trabajar a temperaturas en el rango de 20°C por debajo de la temperatura ambiente hasta 60°C por encima, la temperatura del fluido disipador debe ser cercana a la ambiente. Y para trabajar a temperaturas fuera de este rango la temperatura del líquido disipador se aleja de la ambiente. Es recomendable que cuando el sistema Peltier se utiliza de forma continuada a temperaturas superiores a 100°C, el sistema esté conectado a un suministro principal de agua. La velocidad de flujo del fluido a través del baño no necesita ser alta. Una velocidad de flujo de 0.5 l/min. es adecuada, aumentando a 1 l/min. cuando trabajamos a temperaturas muy bajas.

Los sistemas de medición disponibles para su uso con la Placa Peltier son el cono-placa y las placas paralelas. En los ensayos utilizamos el de Platos paralelos. [124]

3.2.1.2. Platos paralelos

En esta geometría una de las placas gira y la otra esta estática. A diferencia del sistema cono-placa el flujo entre las placas no es homogéneo, varia con el radio por lo que la deformación a la que está sometida el fluido es nula en el centro y máxima en el borde de la placa. Este sensor es adecuado para sustancias muy viscosas y para realizar medidas de propiedades viscoelásticas. [124]

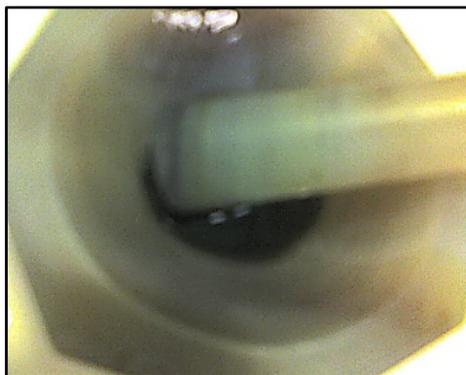


III.9. Sistema de medición de placas paralelas.

3.3. Procedimiento experimental

3.3.1. Preparación de dispersiones

Se emplearon dispersiones al 0,5% de MWNT y 99,5% de LI y al 1% de MWNT y 99% de LI. Para obtener la dispersión al 0.5% se pesaron aproximadamente 0,005 g de nanotubos de carbono en un mortero de ágata, sobre los que se añadieron los gramos necesarios de LI para alcanzar el 99,5% del total de la dispersión. Posteriormente se agitaron en el mortero vigorosamente durante 5-10 minutos, quedando así preparados para su uso. Para obtener la dispersión al 1% se repitió el proceso, pesando 0,01 g de nanotubos y añadiendo los gramos necesarios de LI para alcanzar el 99% del total de la dispersión.



III.10. *Dispersión de MWCNT en el líquido iónico*

3.3.2. Compensación térmica

Los errores en la dimensión del hueco (*gap*) influyen directamente en la precisión de los resultados en mediciones con platos paralelos. Por consiguiente, la configuración del hueco de medición es necesaria para medir las propiedades reológicas con precisión.

En ensayos reológicos con cambios de temperatura significativos la dimensión del *gap* aumenta o disminuye debido a la expansión/contracción térmica del sistema de medición. Esto requiere calibraciones del *zero-gap*, realizadas sin muestra al inicio de cada ensayo, para cada temperatura de ensayo.

El LTo102 y sus dispersiones son estables térmicamente para el rango de temperaturas en el que trabajamos, por lo tanto, a una misma muestra se le puede realizar una tanda de ensayos a distintas temperaturas sin comprometer los resultados. Por ello calibramos el sistema de medida usando la función “*compensación térmica*” que ofrece el mecanismo de *Auto GapSet* del reómetro. Esta función varía la posición de la cabeza cuando detecta que los componentes se expanden o contraen de tal forma que el *gap* se mantiene siempre constante. Esto nos garantiza que una única configuración *zero-gap* a temperatura ambiente es suficiente, y permite una documentación impecable y una trazabilidad completa del hueco de medición en sí.

Para activar esta función entramos en el asistente de compensación de temperatura que se encuentra en la pestaña *Settings* dentro de la ventana que corresponde a la geometría. Pinchamos en *calibrate* y realizamos una rampa de temperatura desde 20°C a 150°C con una pendiente de 1°C/min. Fig. III.11.

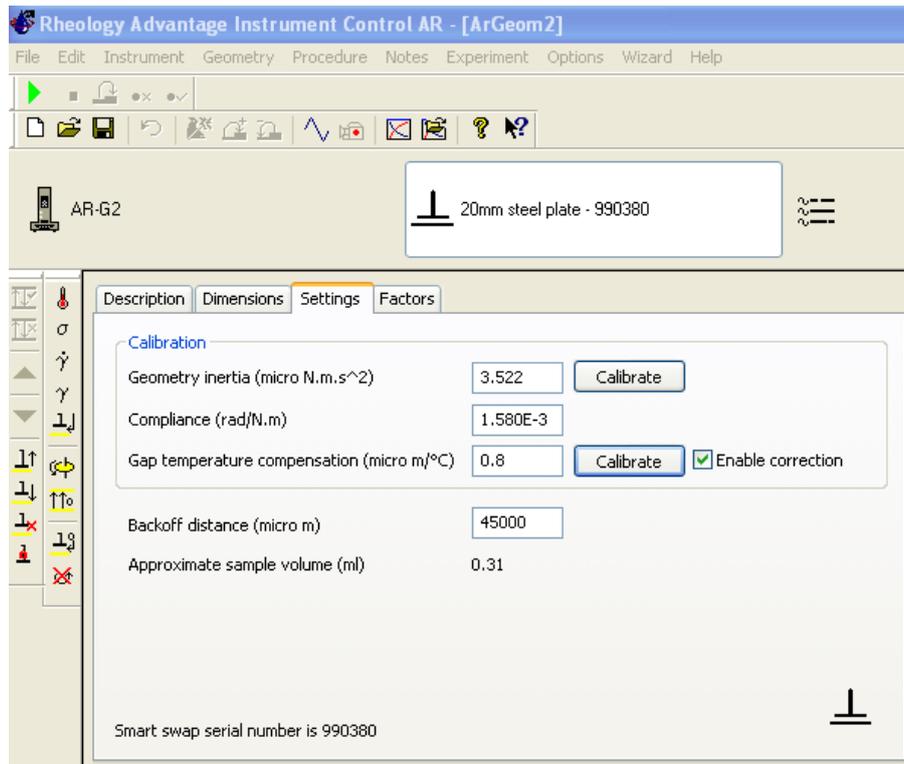


Figura III.11. Pantalla de calibración de la compensación térmica

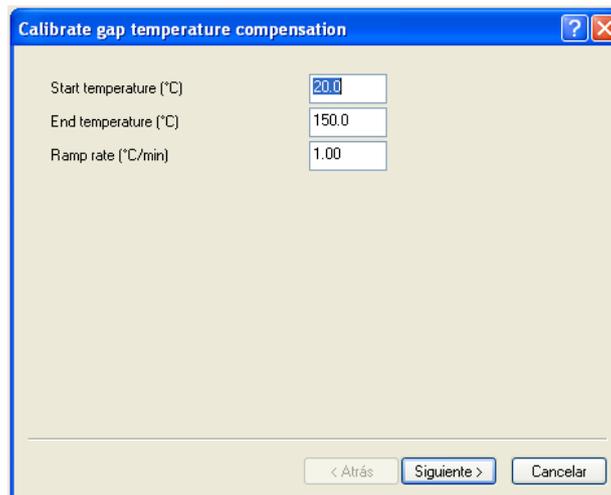


Figura III.12. Rampa de temperatura.

3.3.3. Puesta en marcha del equipo

Antes de cada tanda de ensayos no es necesario realizar una calibración completa del reómetro, pero si monitorizar el rendimiento y llevar a cabo una serie de pruebas de verificación. En base a esto, establecimos una rutina para supervisar el funcionamiento del

reómetro, en la que se consideraban la verificación de los siguientes factores de calibración del sistema:

- Inercia del instrumento, “*Instrument inertia*”.
- Fricción del cojinete de aire, “*Air bearing friction*”.
- Inercia del sistema de medida, “*Measuring system inertia*”.
- Mapeo rotacional (Par), “*Rotational (torque) mapping*”.

“*Instrument inertia*”

En un ensayo ideal, siempre que aplicamos un par mediante un reómetro, la fuerza actuaría únicamente sobre la muestra. En la práctica, sin embargo, debido a la inercia del eje del reómetro y de la geometría del sistema de medición, parte de la torsión aplicada se destina a acelerar o desacelerar estos componentes mecánicos, hasta alcanzar el estado de equilibrio. Por lo tanto es necesario hacer una corrección en el valor de par para reflejar con más exactitud las condiciones que la muestra está experimentando. Los valores que se utilizan para esta corrección son los resultantes de la calibración del instrumento y de la geometría. En condiciones normales el valor de inercia del reómetro no debe cambiar con el tiempo. Durante las calibraciones llevadas a cabo siempre observamos una tendencia constante de este valor, en torno a 18.85 micro N.m.s².

Es el primer factor en verificar y se realiza sin montar la geometría en el eje de rotación. Los pasos son:

1. Seleccionar Opciones en el menú
2. Hacer clic en Instrumento
3. Hacer clic en la pestaña de Inercia
4. Asegurarse de que no está la geometría conectada al reómetro.
5. Hacer clic en el botón Calibrar.
6. Seguir los pasos del asistente de calibración.

“*Air bearing friction*”

El cojinete de aire permite de forma ideal aplicar torsión a la muestra sin que exista rozamiento. Sin embargo, siempre existirá una cierta fricción residual. Con la mayoría de las muestras esta fricción es insignificante, pero en algunas puede provocar imprecisiones en los datos. Para evitar esto el software permite una corrección del “*Air bearing friction*” que puede ser activada marcando la casilla correspondiente. Nosotros trabajamos activando esta opción y antes de cada experimento comprobábamos que el valor de “*bearing friction*” se mantenía entorno a 0.275 micro N. m / (rad/s).

Para verificarlo colocamos la geometría y seguimos el siguiente procedimiento:

1. Asegurarse de que la inercia del instrumento ha sido calibrada.

2. Seleccionar opciones en el menú.
3. Seleccionar instrumento.
4. Hacer clic en la ficha “*Miscellaneous*”.
5. Hacer clic en el botón de calibrar.

“Measuring system inertia”

El valor de la inercia es diferente para cada sistema de medición. Por lo tanto es importante calibrar el valor de inercia para cada geometría, especialmente si se va a trabajar con oscilaciones a alta frecuencia o si se miden fluidos de baja viscosidad.

Para llevar a cabo la calibración seguimos los siguientes pasos:

1. Seleccionar geometría del menú.
2. Hacer clic en vista.
3. Hacer clic en la pestaña configuración.
4. Asegurarse de que la geometría está colocada en el reómetro

“Rotational (torque) mapping”

Debido a las micro tolerancias que necesita un cojinete de aire para trabajar, tendrá pequeñas variaciones en su comportamiento en torno a una revolución del eje. Estas son consistentes a lo largo del tiempo a menos que se produzcan cambios en el aire del cojinete. Combinando los datos de posición angular absoluta del codificador óptico con el control por microprocesador del motor, estas pequeñas variaciones pueden asignarse automáticamente y almacenarse en la memoria. Para crear un mapa, el programa hace girar al cojinete de aire a una velocidad fija, y monitoriza el par requerido para mantener esta velocidad durante una rotación de 360°. Estas variaciones son asignadas automáticamente por el microprocesador, el cual lleva a cabo una corrección de la línea de base de la torsión. Esto da como resultado un muy amplio rango de funcionamiento del cojinete sin la intervención del operario. Para una máxima precisión, este mapeo debe realizarse cada vez que se emplea un nuevo sistema de medición.

Para realizarlo seguimos estos pasos:

1. Colocar la geometría de medición.
2. Seleccionar instrumento en el menú.
3. Hacer clic en “*Rotational Mapping*”.
4. Hacer clic en el botón “*Perform Mapping*”

“Zero gap”

Por último, antes de cargar la muestra nos aseguramos de que el punto cero o de referencia (“*zero gap*”) está configurado correctamente. Para ello, con la geometría colocada y todas las

demás comprobaciones realizadas, seleccionamos el botón de “zero gap”  en la barra de herramientas.

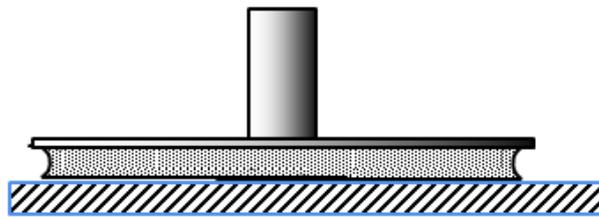
3.3.4.Carga y llenado de muestra

Una de las claves para obtener buenos datos reológicos es ser cuidadosos durante el proceso de carga y llenado de muestra. Tras preparar el equipo, con una espátula de plástico cargamos la muestra directamente sobre la Placa Peltier procurando que este centrada y formando un disco cuyo borde no se extienda mas allá de la zona que ocupa el plato móvil al descender. En la Fig. III.13. se observa cómo debe quedar la muestra.

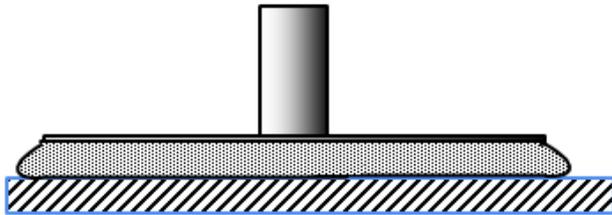


Figura III.13. Carga de la muestra.

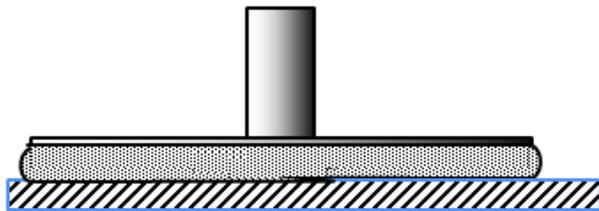
Prestamos especial atención en no ejercer esfuerzos de corte al cargar la muestra para conservar la estructura, y en dejarla libre de burbujas que ocasionarían errores en las mediciones.



Llenado INCORRECTO
(Defecto de muestra)



Llenado INCORRECTO
(Exceso de muestra)



Llenado CORRECTO

Figura III.14. Llenado de la muestra.

Un exceso o defecto de muestra en el llenado dará lugar a valores de medida erróneos. Para hacer un llenado correcto el borde del disco de muestra debe estar a ras con el borde de la geometría, tal y como se muestra en la Fig. III.14. Para conseguirlo bajamos lentamente el cabezal con el disco móvil y reducimos el *gap* hasta que visualmente comprobamos que la forma de los bordes es correcta. Para un ajuste más fino del *gap* introducimos el valor deseado en la columna de valores requeridos de la ventana donde aparecen todos los parámetros. Fig. III.15. Trabajamos en todo momento con un *gap* comprendido entre 500 y 1500 micras que es el recomendado por el fabricante para esta geometría.

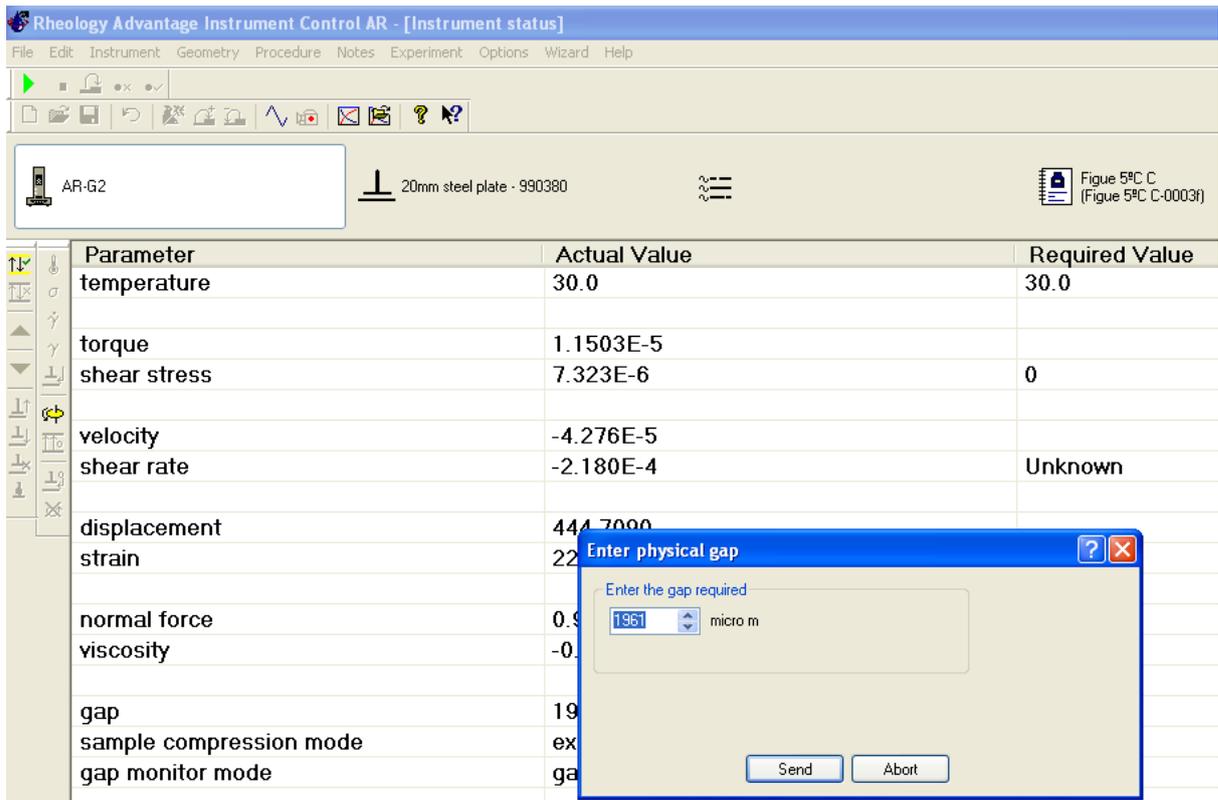


Figura III.15. Ajuste automático del gap.

Por último, para reducir los errores producidos por la evaporación del solvente, utilizamos el *Solvent Trap Cover*, que reduce la tasa de evaporación. El foso de la geometría debe llenarse con el disolvente apropiado, y colocar las dos mitades del *Solvent Trap Cover* de tal forma que el borde superior quede parcialmente sumergido en el disolvente. Para los ensayos utilizamos disolvente de parafina. Es muy importante que ninguna parte de la cubierta esté en contacto con la geometría. En la Fig. III.16. se muestra un esquema del montaje y en la Fig. III.17. como queda durante el experimento.

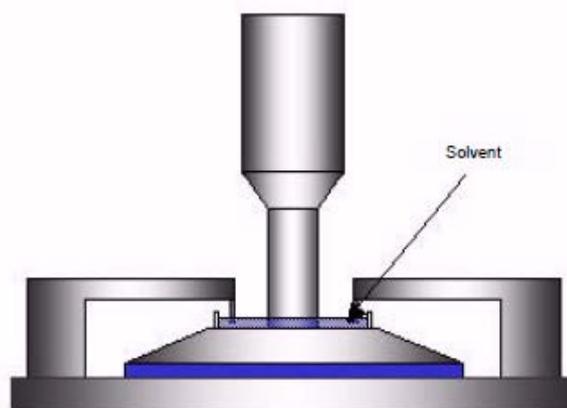


Figura III.16. Esquema del montaje del Solvent Trap Cover.

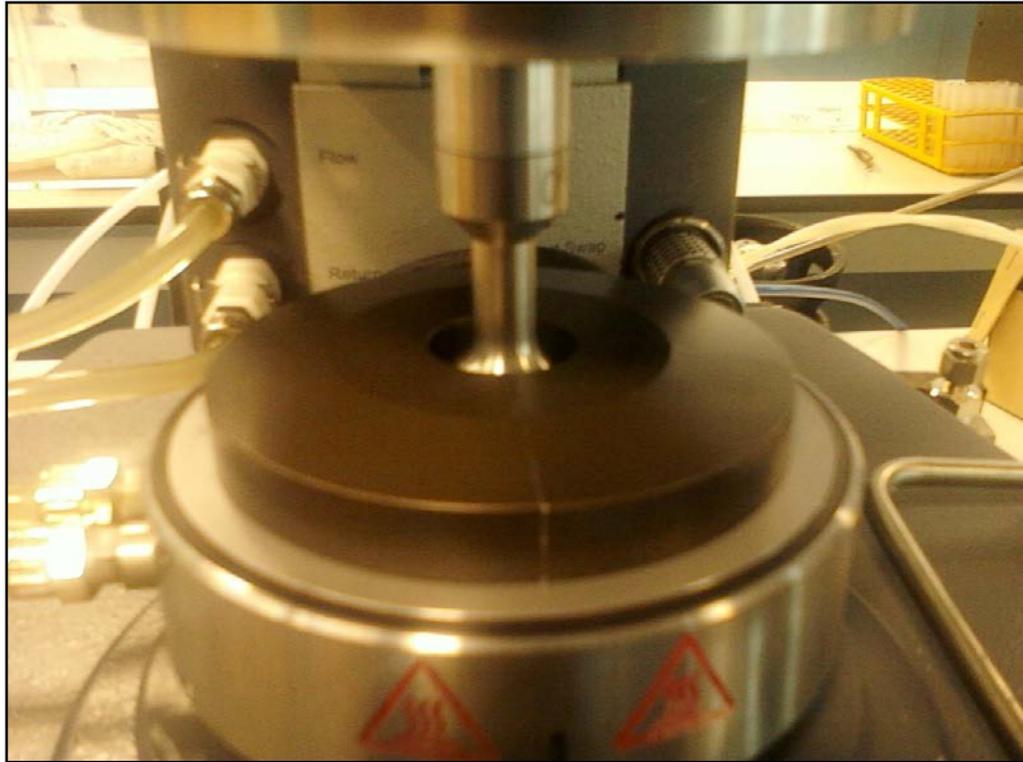


Figura III.17. Detalle del montaje antes de realizar los ensayos.

3.3.5. Metodología de los ensayos

Se estudió el líquido iónico LTo102 y sus dispersiones con nanotubos LTo102+0.5%MWCNT y LTo102+1%MWCNT realizando tres tipos de ensayos. En primer lugar, se les realizó un único barrido de amplitud a las temperaturas de estudio de 25°C, 50°C, 75°C y 100°C.

Tras realizar estos y basándonos en los datos obtenidos cargábamos la muestra y realizábamos una tanda de dos ensayos seguidos a la misma temperatura, un barrido de frecuencia y uno de flujo, repitiéndolos para todas las temperaturas de estudio. Gracias a la estabilidad térmica de la muestra y a la compensación térmica del reómetro, entre ensayos a distinta temperatura no renovábamos la muestra.

Cada tanda se repitió tres veces, cada una con una muestra distinta, para el LTo102 y sus dispersiones, con el fin de poder contrastar los resultados.



Figura III.18. LT0102 (izquierda) y sus dispersiones.

3.3.5.1. Ensayos oscilatorios

La medida del comportamiento viscoelástico de un material se realiza en dos etapas. En una primera etapa se procede a la determinación de la región viscoelástica lineal. Una vez determinada, se estudia la variación de los módulos viscoelásticos con la frecuencia. Las condiciones de este último ensayo deben de asegurar que se lleva a cabo en la región lineal.

Para la determinación del límite entre la región lineal y no lineal del rango viscoelástico es necesario llevar a cabo ensayos dinámicos a un valor determinado de frecuencia haciendo un barrido de esfuerzo o amplitud (deformación). La región lineal se da para valores de deformación que únicamente producen una ligera perturbación de la estructura con respecto a la que tenía en reposo, pero no su destrucción. Por lo tanto, la respuesta está íntimamente relacionada con los procesos dinámicos a nivel molecular, lo que permite correlacionar la medida de propiedades reológicas con los potenciales de interacción entre partículas.

La región viscoelástica lineal está definida por el rango de esfuerzos en el cual G^* permanece constante y no depende de otros parámetros reológicos, como pueden ser el esfuerzo o la deformación. Las ecuaciones que cuantifican la viscoelasticidad lineal son ecuaciones diferenciales lineales y los coeficientes de los diferenciales dependientes del tiempo son constantes. Esto significa que los valores de G^* solo dependen del material. Más allá de la región viscoelástica lineal, mayores amplitudes (mayores esfuerzos) suponen desviaciones no acumulativas de los datos medidos. Bajo estas condiciones la muestra es deformada hasta el punto en el que los enlaces temporales entre las moléculas o agregados son destruidos, entrando en la zona de flujo.

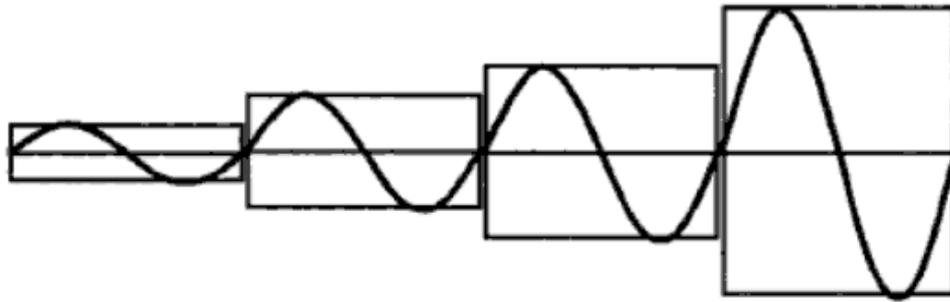


Figura III.19. Esquema del valor de esfuerzo función del tiempo en el ensayo de barrido de amplitud.

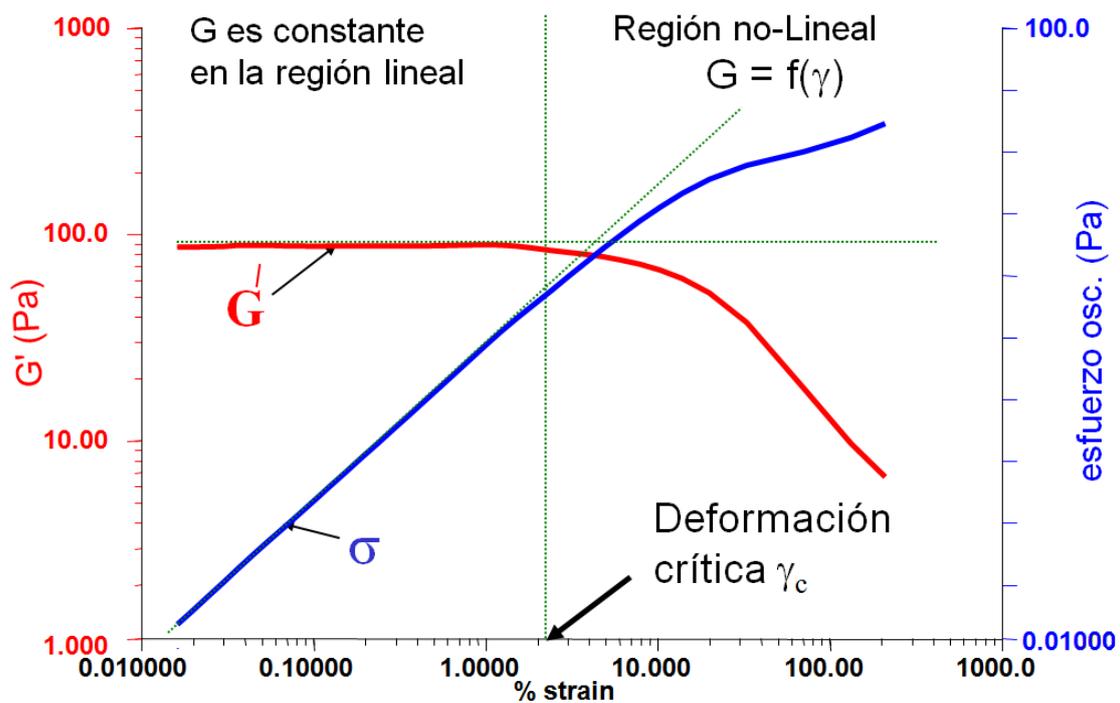


Figura III.20. Comportamiento en ensayo de barrido de amplitud.

Una vez establecida la zona lineal, se procede a un segundo tipo de ensayo: el barrido de frecuencia. En este caso, se aplica un esfuerzo o deformación de amplitud constante (dentro de la región lineal) y se estudia la respuesta del material en un intervalo de frecuencias, lo que permite representar los módulos elástico y viscoso o el ángulo de fase en función de la frecuencia.

En este tipo de ensayos la placa utilizada como sensor de medición no gira continuamente en una dirección, sino que, el giro es alternado en uno y otro sentido. Esto genera una curva de rotación sinusoidal dependiente del tiempo con un ángulo pequeño (φ), como se muestra en la Fig. III.21. Por otra parte, la muestra situada en la ranura de medición es

sometida a una deformación que varía sinusoidalmente con el tiempo de acuerdo con la expresión:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega \cdot t) \quad (3.1.)$$

causando esfuerzos de resistencia que siguen un patrón similar al introducido en la medición. [4]

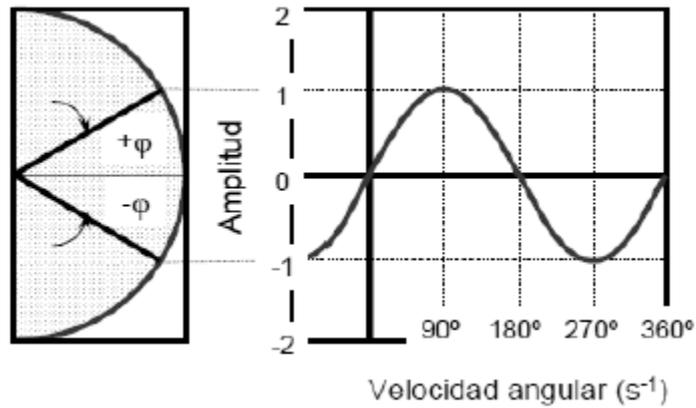


Figura III.21. Esquema esfuerzos oscilatorios en zona de viscoelasticidad lineal

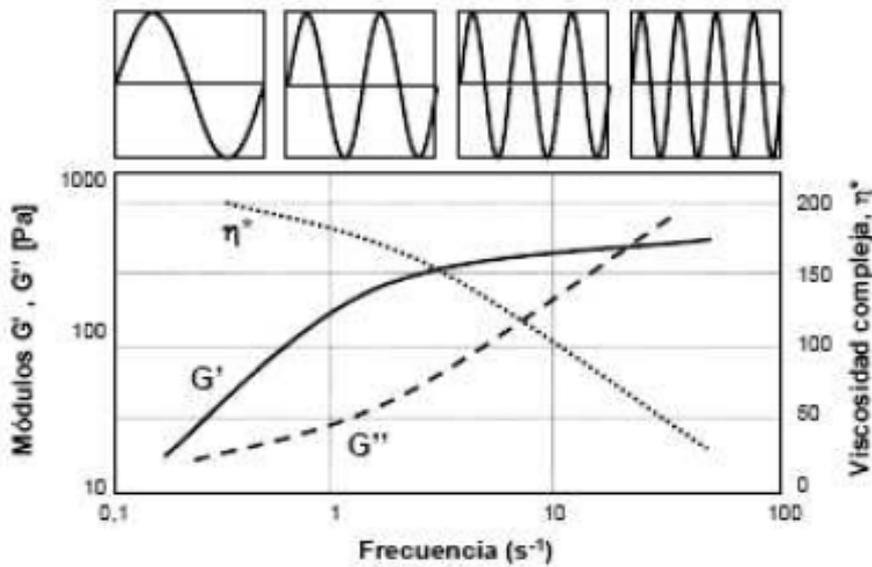


Figura III.22. Respuesta del material en ensayo de barrido de frecuencia.

3.3.5.1.1. Barrido de esfuerzo o amplitud

A través de este ensayo previo al barrido de frecuencia, determinamos la región viscoelástica lineal del líquido iónico y sus dispersiones. Realizamos un barrido para cada temperatura a la que queremos estudiar las propiedades reológicas pues en general la región lineal disminuye conforme aumenta la temperatura.

Los parámetros del barrido de amplitud son el %strain y la frecuencia. Para el %strain hicimos un barrido desde 0.01 hasta 10000. Y como valor de frecuencia constante del ensayo tomamos 1Hz. Como se observa en la Fig. III.23 el ensayo se realizó en modo logarítmico y también seleccionamos la temperatura a la que se realiza. Aunque el rango de %strain o deformación es el establecido, los ensayos se detenían manualmente para no sobrepasar la zona lineal, de tal forma que, la estructura interna no se viese afectada y poder utilizar la misma muestra para el barrido de amplitud a la siguiente temperatura.

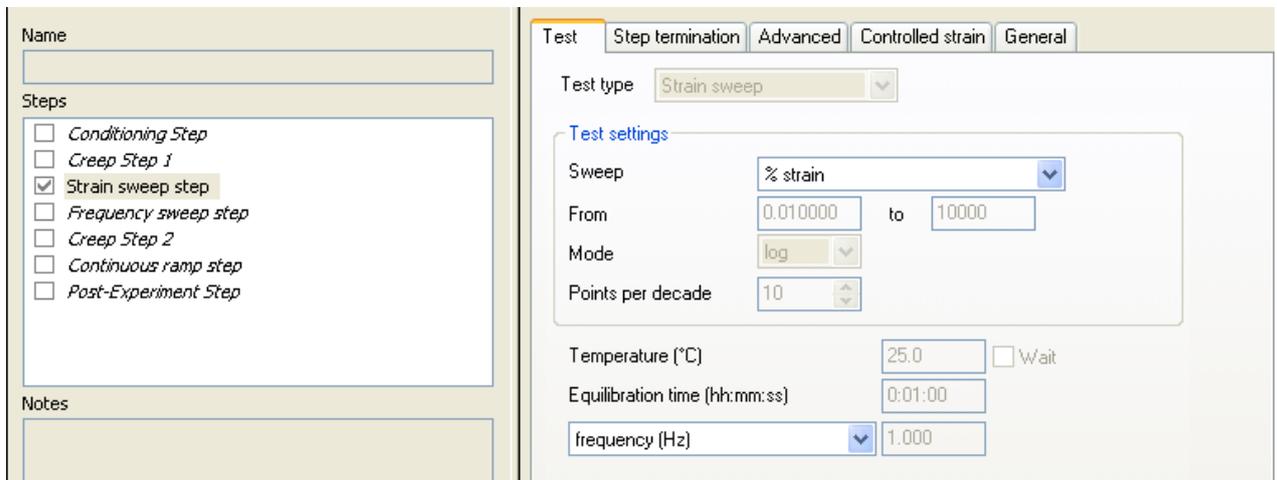


Figura III.23. Parámetros del barrido de amplitud

Se obtuvieron los siguientes resultados:

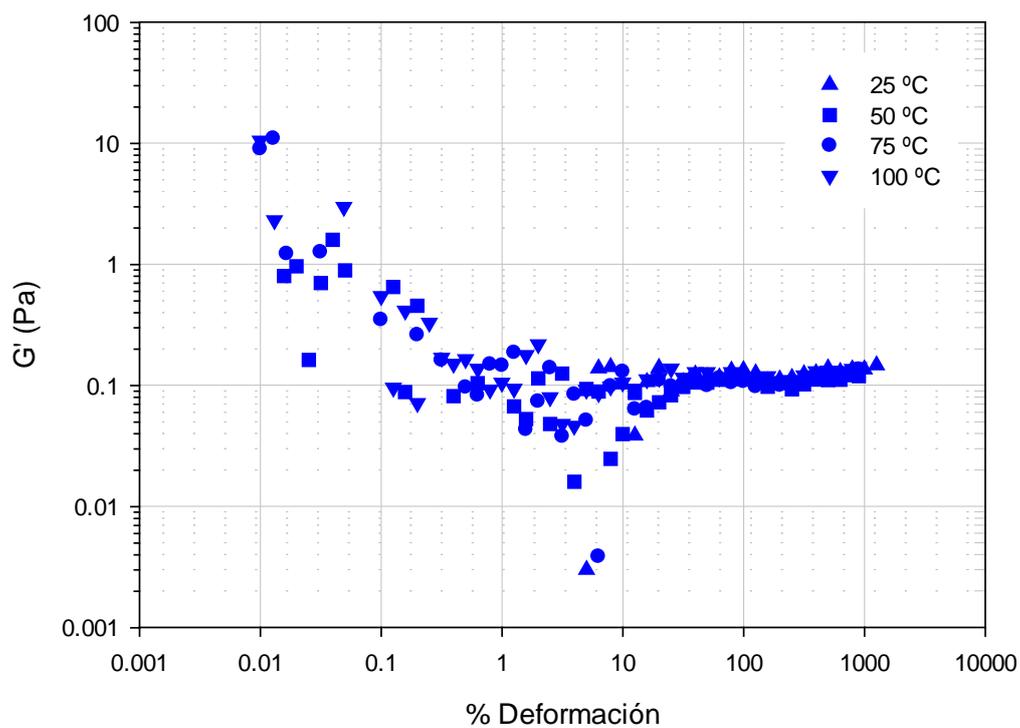


Figura III.24. Modulo elástico en función del % de deformación a distintas temperaturas. LT0102.

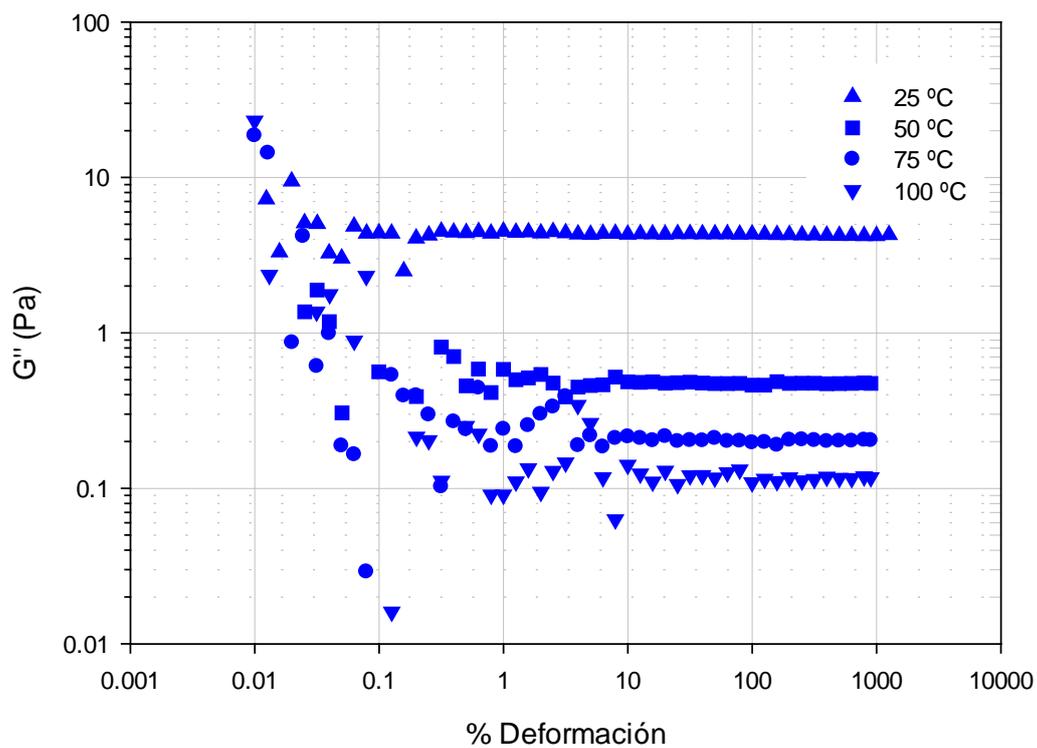


Figura III.25. Modulo viscoso en función del % de deformación a distintas temperaturas. LT0102.

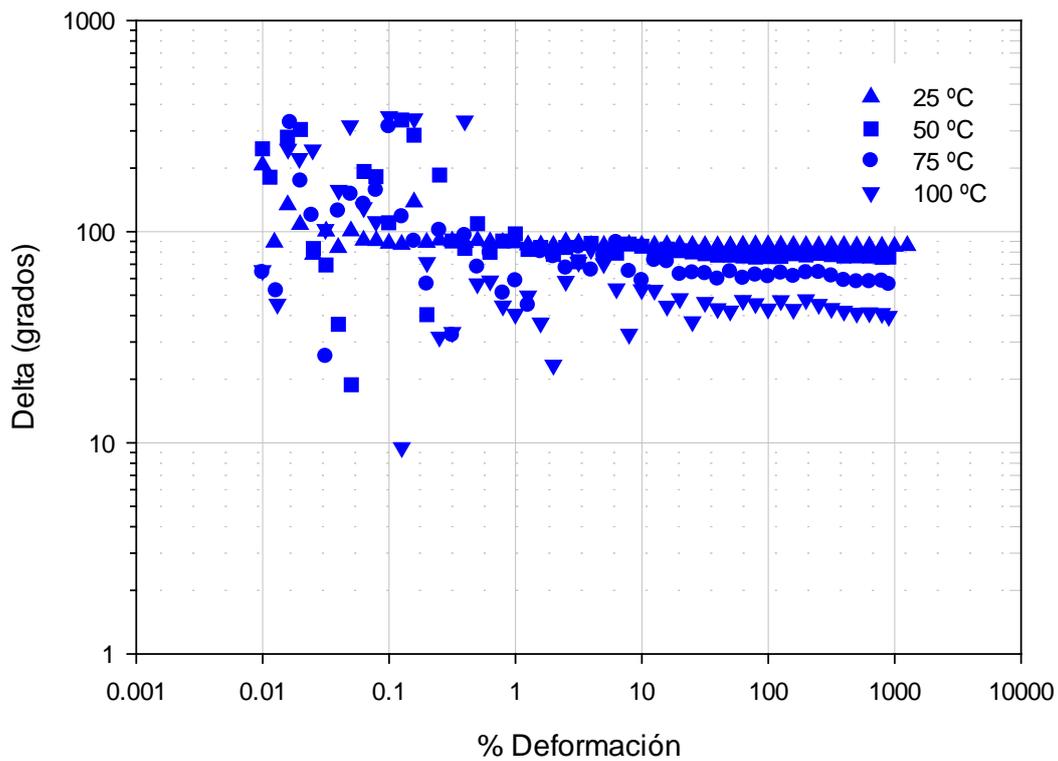


Figura III.26. Angulo delta en función del % de deformación a distintas temperaturas. LTo102.

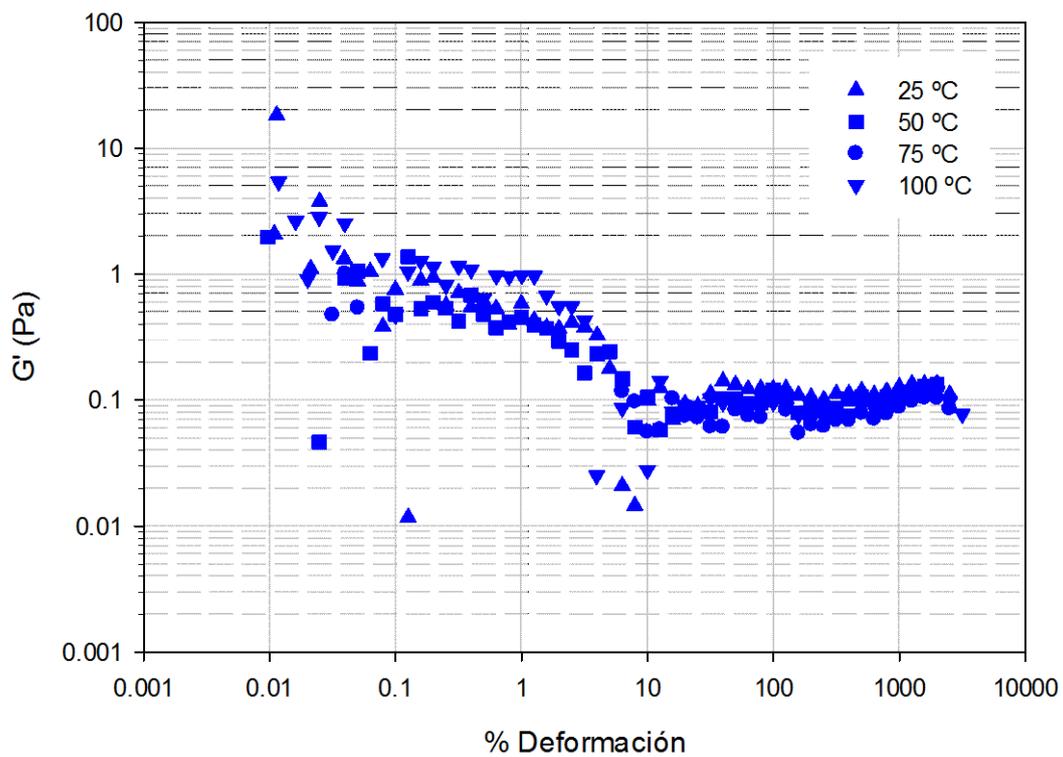


Figura III.27. Modulo elástico en función del % de deformación a distintas temperaturas. LTo102+MWCNT0.5%.

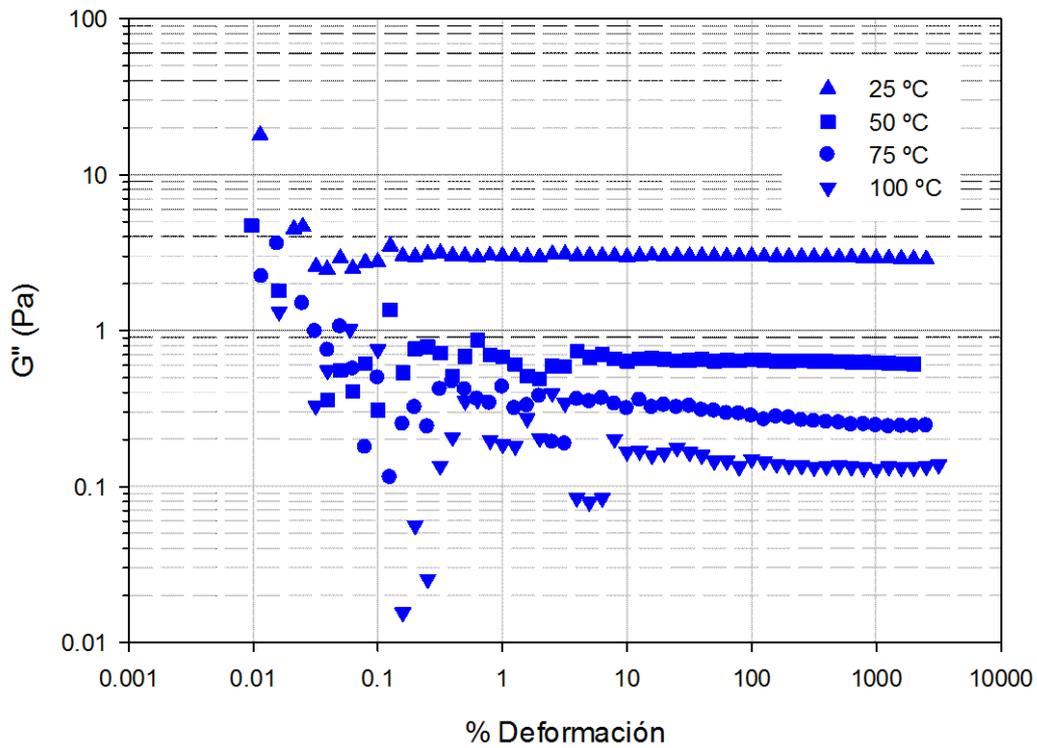


Figura III.28. Modulo viscoso en función del % de deformación a distintas temperaturas. LT₀102+MWCNT0.5%.

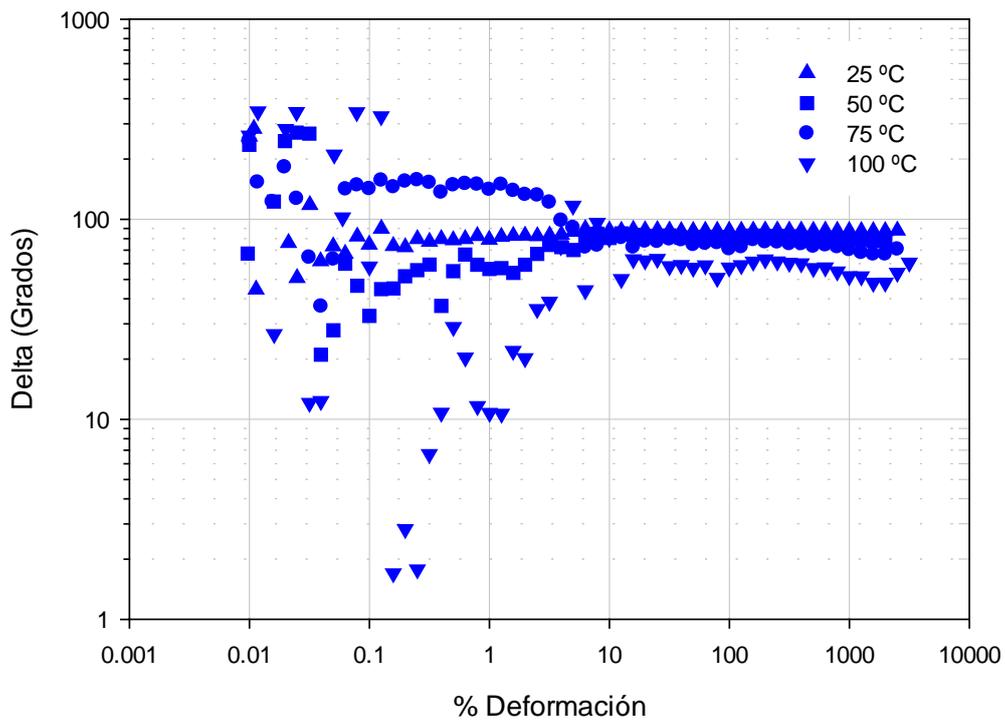


Figura III.29. Angulo delta en función del % de deformación a distintas temperaturas. LT₀102+MWCNT0.5%.

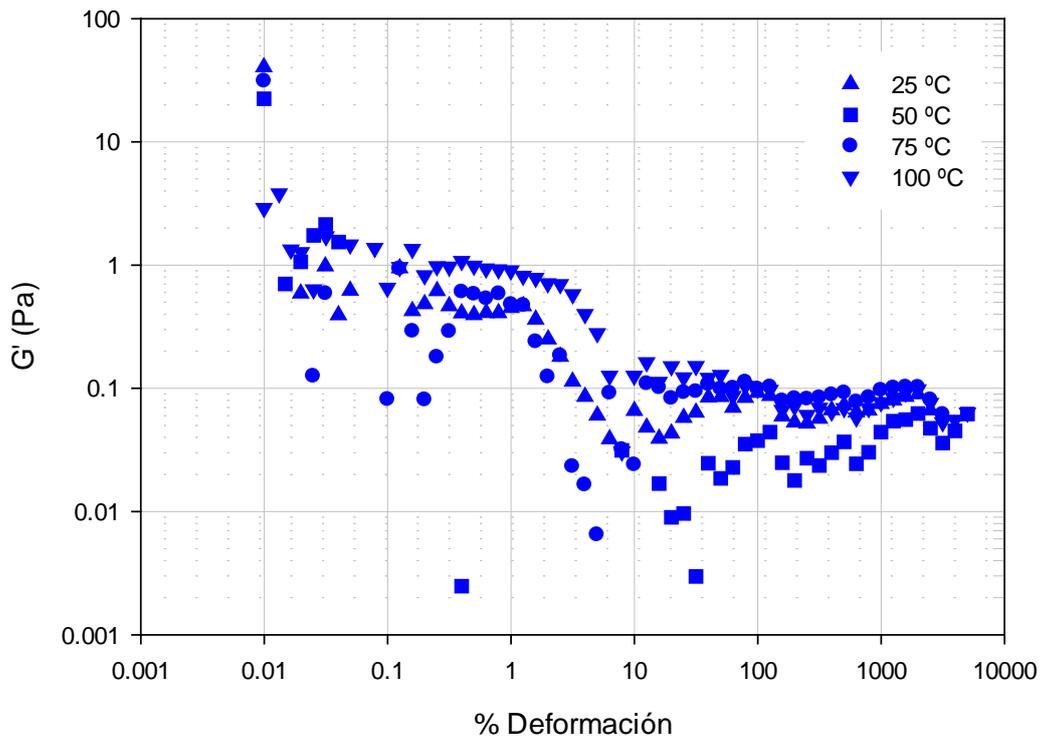


Figura III.30. Modulo elástico en función del % de deformación a distintas temperaturas. $LT_{0102}+MWCNT1\%$.

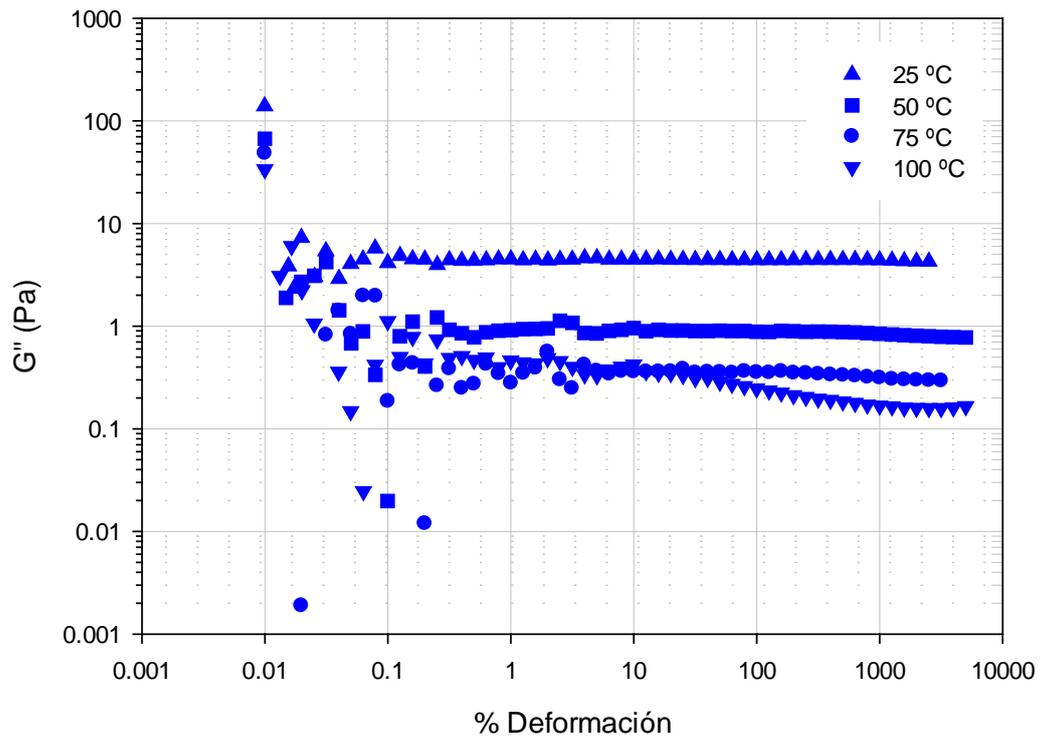


Figura III.31. Modulo viscoso en función del % de deformación a distintas temperaturas. $LT_{0102}+MWCNT1\%$.

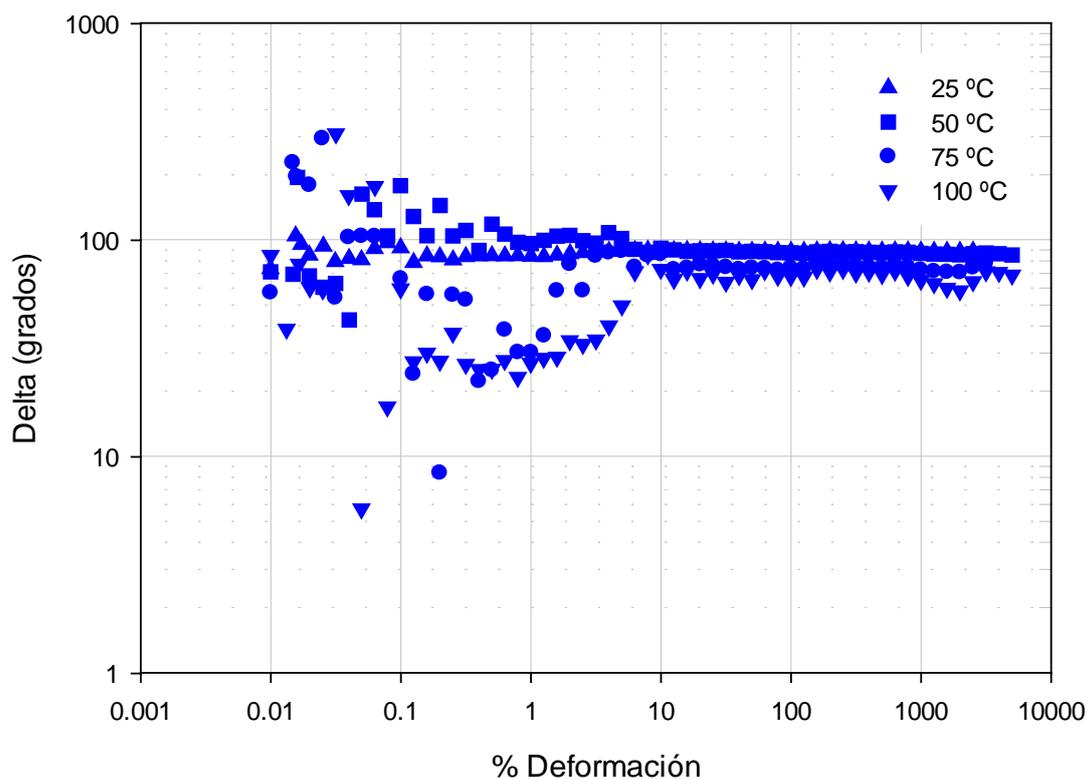


Figura III.32. Angulo delta en función del % de deformación a distintas temperaturas. *LT0102+MWCNT1%*.

En las gráficas observamos la zona lineal en la que G^* permanece constante. Al comparar las gráficas y las curvas para las distintas temperaturas, escogimos un 100 % de deformación como valor de amplitud para todos los ensayos de barrido de frecuencia, garantizando de esta forma que permanecemos dentro de la región de viscoelasticidad lineal.

Al no sobrepasar la zona lineal no hace falta reponer la muestra pues la estructura no se rompe y los líquidos iónicos son muy estables química y térmicamente.

3.3.5.1.2. Barrido de frecuencia

En este ensayo la respuesta del material al aumento de frecuencia es monitorizada a una amplitud (esfuerzo o deformación) y temperatura constante. Por lo tanto los parámetros requeridos son el %strain, el intervalo de frecuencias y la temperatura.

Una vez fijamos la deformación en 100%, seleccionamos un rango de frecuencias de 0.1 a 100 rad/s. basándonos en el estudio de Seyhan et al. [125].

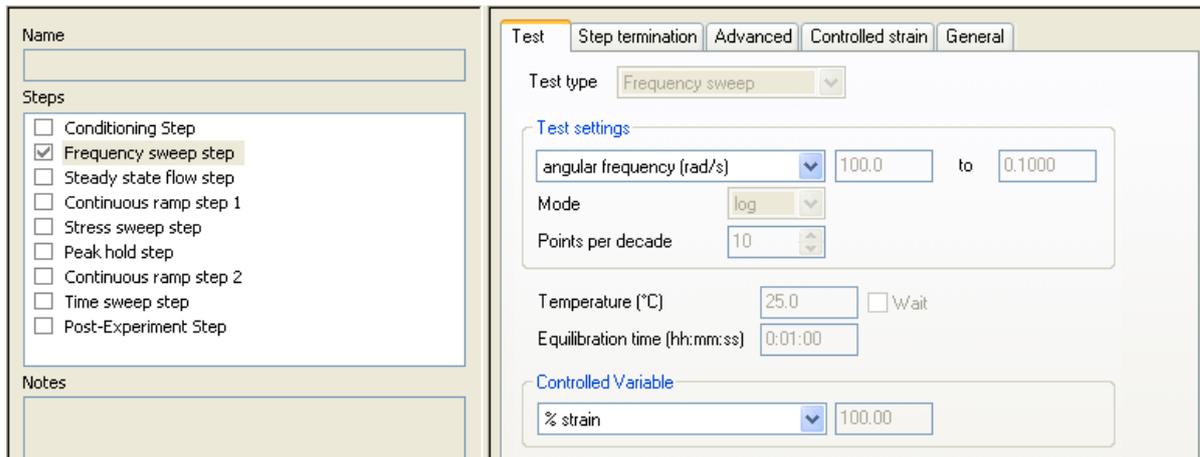


Figura III.33. Parámetros del barrido de frecuencia.

Obtuvimos las curvas donde se representan el módulo elástico (G'), viscoso (G'') y δ en función de la frecuencia.

Las dos condiciones que deben cumplirse para la correcta realización de este ensayo, que son, seleccionar la amplitud de la deformación dentro de la región lineal y que la muestra sea estable durante el ensayo, se garantizaron con el estudio previo de amplitud y la alta estabilidad química y térmica del líquido iónico.

3.3.5.2. Ensayo de flujo

Este ensayo determina la variación de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla, proporcionando las denominadas curvas de viscosidad. A diferencia del anterior ensayo, la placa utilizada como sensor de medición gira continuamente en una dirección.

3.3.5.2.1. Ensayo de flujo estable

Es un tipo particular de ensayo de flujo en el cual se aplica un esfuerzo a la muestra y la medida de la Viscosidad se hace cuando el material ha alcanzado un estado de flujo estable. El esfuerzo se incrementa de forma logarítmica y el proceso se repite proporcionando la curva de viscosidad de flujo. Este ensayo es más preciso pues al trabajar en estado estacionario se consigue evitar la inercia debido al aumento de la velocidad de cizalla.

Las únicas variables que introducimos para esta ensayo son la temperatura y el rango de velocidad de cizalla, desde 0.1 a 1000 1/s. [125]

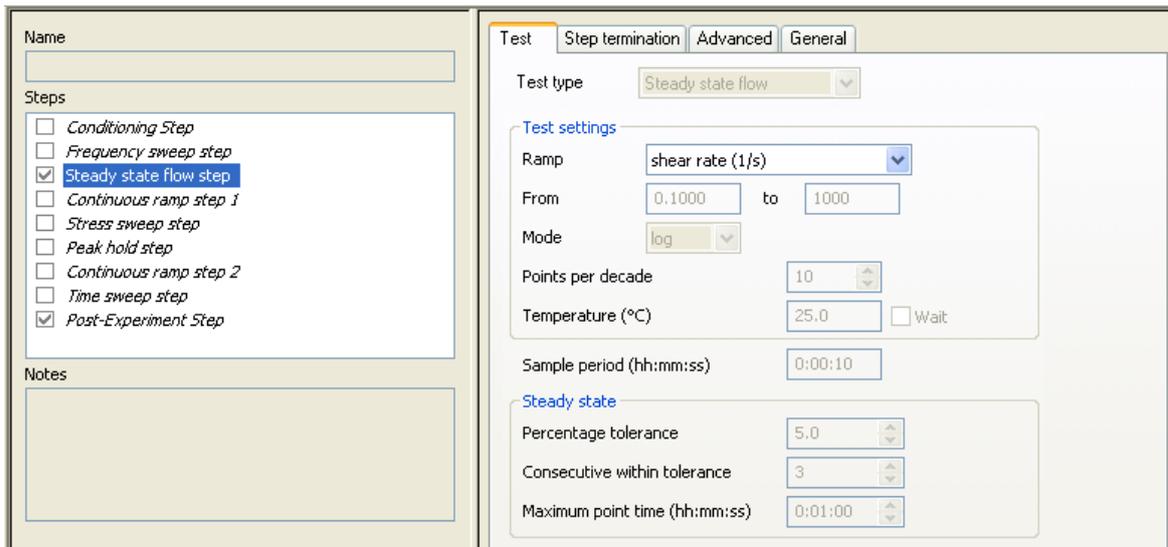


Figura III.34. Parámetros del ensayo de flujo estable.

En la Fig. III.34. se observa un apartado que indica “*Steady state*”, este hace referencia a las condiciones del estado estacionario. Se configura el ensayo de tal forma que el reometro mantiene constante una determinada velocidad de cizalla, entonces registra tres valores de viscosidad, si estos tres valores están dentro de una tolerancia del 5% calcula el valor medio y toma una medida experimental de la viscosidad. Si alguno de los valores no está dentro de la tolerancia entonces mide durante 1 minuto y devuelve el valor medio. Una vez realizado esto continúa con la siguiente velocidad de cizalla. En la Fig. III.35. se observa un esquema de como se realiza la toma de datos.

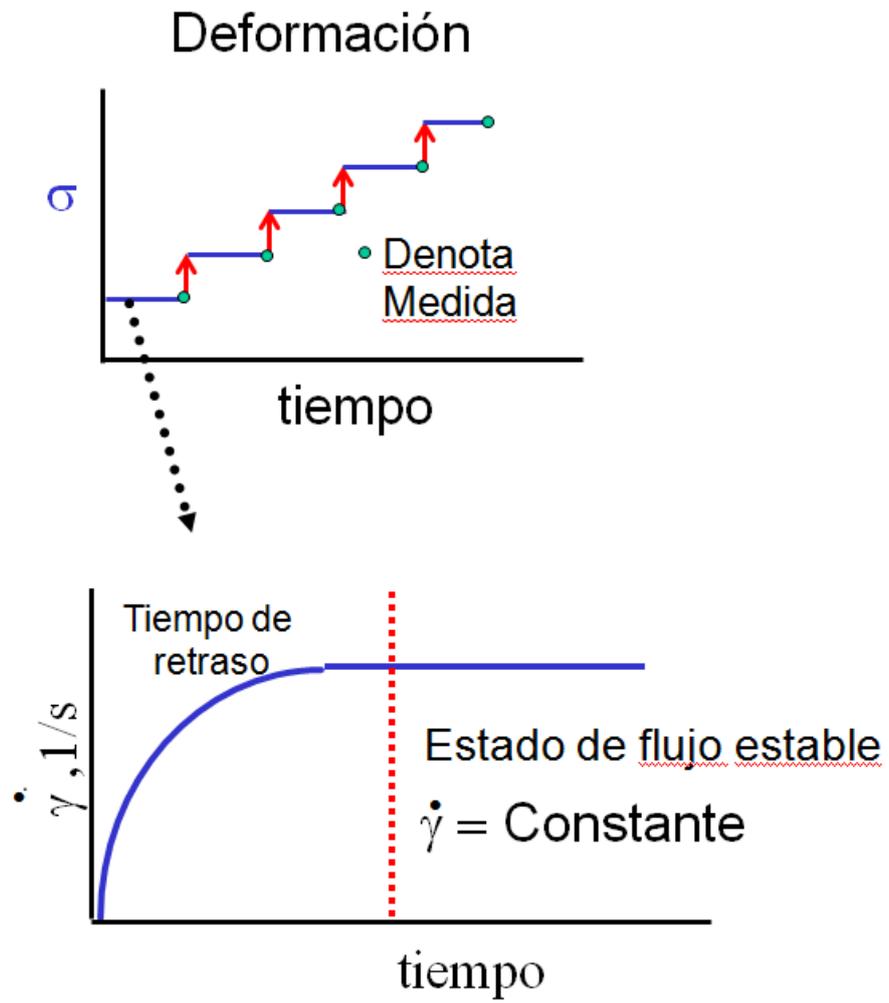


Figura III.35. Rampa por etapas o estado de flujo estable.

IV. Discusión de Resultados

4.1. Estudio Reológico

A continuación se presenta un estudio reológico completo del líquido iónico L-To102 y sus dispersiones. Este estudio no sólo indica el valor de viscosidad, parámetro crucial en todo lubricante externo, sino además, puede orientar sobre la ordenación cristalina de las moléculas de líquido iónico y las nanofases intercaladas en él.

En la Fig. IV.1. y Fig. IV.2., se muestra la viscosidad en función de la velocidad de cizalla, tanto para el líquido iónico L-To102 como para sus dispersiones L-To102+MWCNT a diferentes temperaturas: 25, 50, 75 y 100 °C.

Como podemos observar, se pueden distinguir dos zonas claramente diferenciadas para todas las curvas de ensayo realizadas. A baja velocidad de cizalla, se observa una variación de la viscosidad con respecto de la velocidad de cizalla. En concreto, la viscosidad disminuye con el aumento de la velocidad, mostrando así un comportamiento de tipo no-newtoniano pseudoplástico, es decir, un adelgazamiento en cizalla. Sin embargo, superado un valor crítico de velocidad de cizalla, comprendido entre $0,8\text{--}2\text{ s}^{-1}$ para el L-To102 y L-To102 + MWCNT 0.5%; y entre $20\text{--}50\text{ s}^{-1}$ para el L-To102 + MWCNT 1%, se distingue otra zona donde la viscosidad se mantiene invariable con respecto a la velocidad de cizalla, respondiendo a un comportamiento newtoniano.

Este comportamiento es típico de un líquido iónico con ión imidazolio, encontrándose comportamientos de viscosidad frente a velocidad de cizalla similares en los trabajos de Altin et al., que trabajaron con etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio [127] y de Sammons et al. [128] con cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio. Además, Kulkarni et al. [129] realizó un estudio con numerosos líquidos iónicos, de entre los cuales encontró siete con comportamiento no-newtoniano de adelgazamiento en cizalla. Dicho comportamiento, puede deberse a que algunos líquidos iónicos se describen como supermoléculas poliméricas con enlaces por puentes de hidrógeno [126].

También se observa que, conforme aumenta la temperatura, disminuye la viscosidad y que la viscosidad de las nanodispersiones es mayor que la del líquido iónico puro para cualquier temperatura de ensayo. En particular para las nanodispersiones conforme aumenta la temperatura, las viscosidades tienden a igualarse en la zona newtoniana.

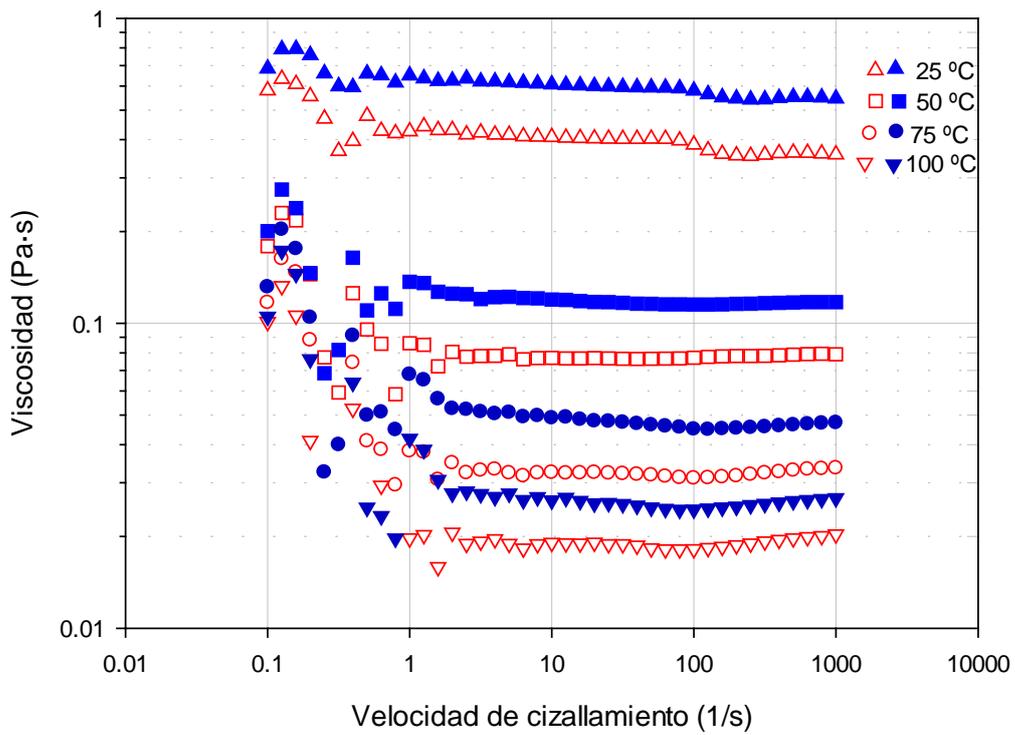


Figura IV.1. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla a distintas temperaturas. (□) L-To102; (■) L-To102+MWCNT 0.5%.

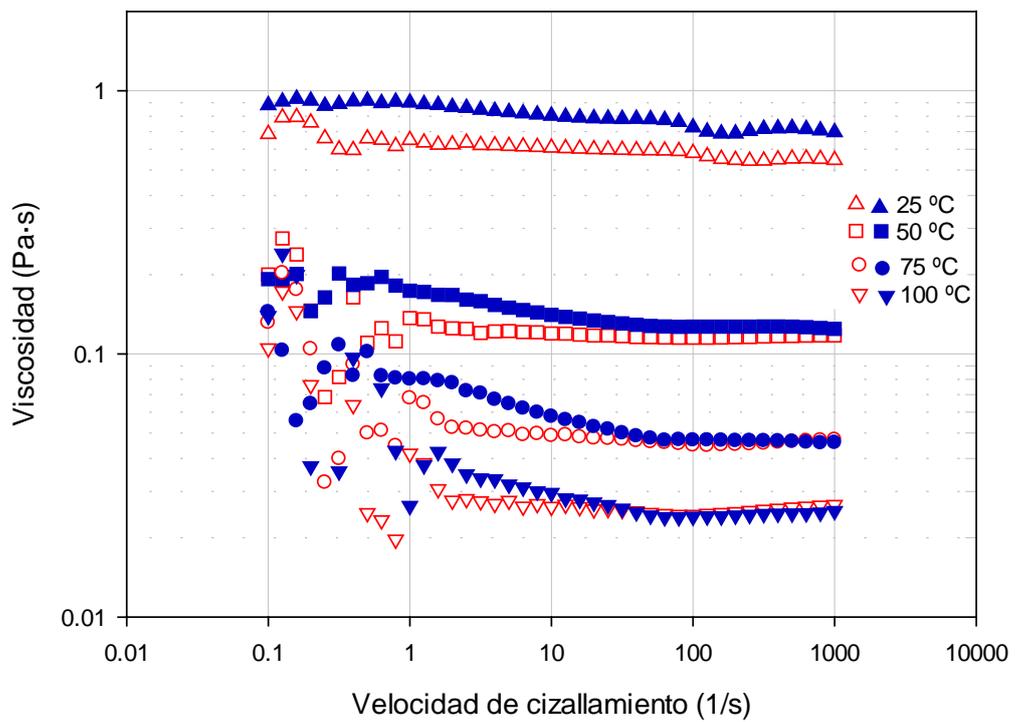


Figura IV.2. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla a distintas temperaturas. (□) L-To102+MWCNT 0.5%; (■) L-To102+MWCNT 1%.

La viscosidad de los líquidos iónicos decrece de manera exponencial con el incremento de temperatura. Esta disminución puede describirse mediante la ecuación de Arrhenius para electrolitos no asociados (Ecuación 4.1.)

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (4.1.)$$

donde η es la viscosidad; η_0 el factor preexponencial; E_a la energía de activación de flujo; R , la constante universal de los gases siendo su valor de $8,3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; y T , la temperatura absoluta.

En la Fig. IV.3. se muestra la viscosidad en función de la temperatura para el líquido iónico L-To102 y sus dispersiones L-To102+MWCNT, donde se observa la tendencia exponencial de la viscosidad en función de la temperatura, derivada de la expresión de Arrhenius.

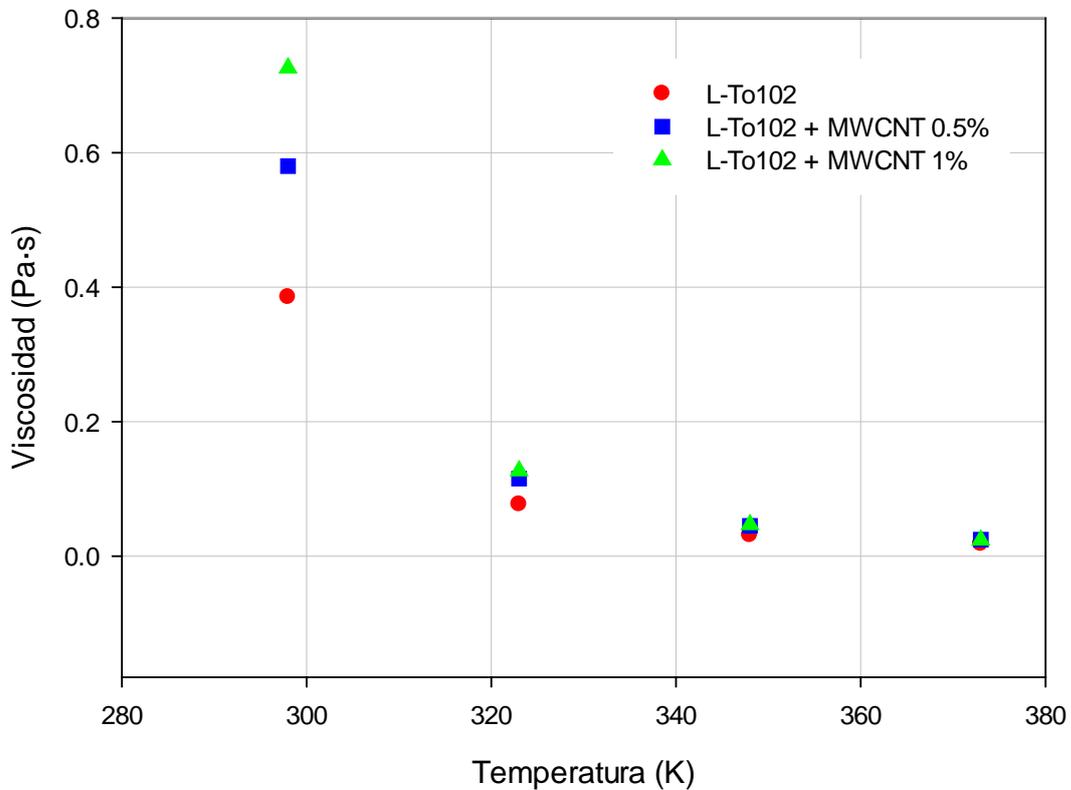


Figura IV.3. Viscosidad frente a temperatura a una velocidad de cizalla de 100 s^{-1}

El comportamiento de la viscosidad frente a temperatura se ajusta a lo registrado para otros líquidos iónicos [127-128]. Además se aprecia que las dispersiones de L-To102 son más sensibles a la temperatura que el líquido iónico puro en cuanto a viscosidad se refiere.

Para determinar los parámetros de la ecuación de Arrhenius, se utiliza el denominado gráfico de Arrhenius, donde se traza el logaritmo de la viscosidad frente a la inversa de la temperatura.

A partir de la pendiente y el punto de corte en el origen de la recta de regresión lineal del diagrama de Arrhenius, se determinan la energía de activación y el factor preexponencial, siguiendo la Ecuación 4.2.

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (4.2.)$$

En la Fig. IV.4. se muestra el diagrama de Arrhenius para el líquido iónico L-To102 y las dispersión L-To102+MWCNT. Se ha tomado como velocidad de cizalla 100 s^{-1} , velocidad a la cual el comportamiento de los líquidos es newtoniano para todo el rango de temperaturas estudiado.

La mayor energía de activación obtenida para la dispersión con nanotubos, implica una mayor dependencia de la viscosidad frente a temperatura con respecto al líquido iónico puro. El elevado valor de R^2 indica que la viscosidad se ajusta adecuadamente a la expresión de Arrhenius para el rango de temperaturas utilizado.

En la Tabla IV.1. se muestran los valores obtenidos de η_0 y E_a a partir del diagrama. También se muestra el coeficiente de determinación R^2 obtenido, como índice de ajuste de la recta de regresión del diagrama de Arrhenius.

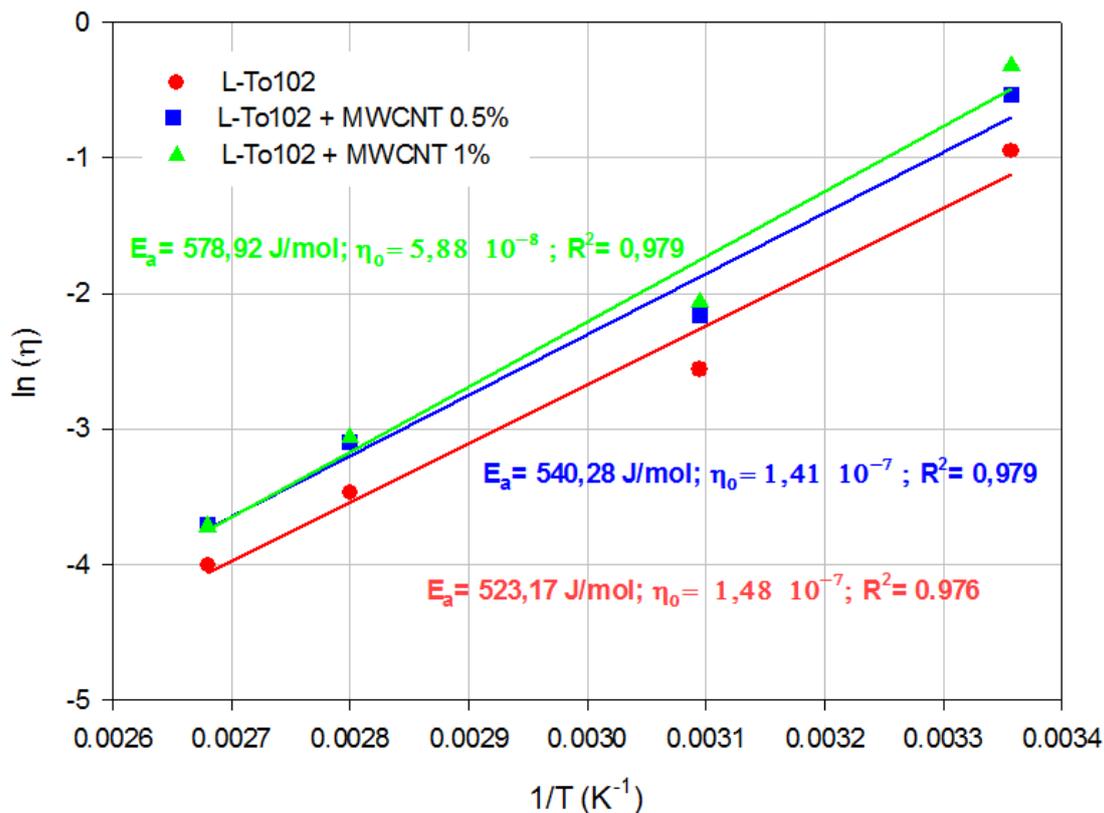


Figura IV.4. Diagrama de Arrhenius para la viscosidad. Velocidad de cizalla 100 s^{-1}

La mayor energía de activación obtenida para la dispersión con nanotubos al 1%, implica una mayor dependencia de la viscosidad frente a temperatura con respecto al líquido iónico puro

Tabla IV.1. Parámetros de la ecuación de Arrhenius para la viscosidad en función de la temperatura.

Líquido iónico	η_0 (Pa·s)	E_a (J/mol)	R^2
L-To102	$1,48 \cdot 10^{-7}$	523,17	0,976
L-To102 + MWCNT 0.5%	$1,41 \cdot 10^{-7}$	540,28	0,979
L-To102 + MWCNT 1%	$5,88 \cdot 10^{-8}$	578,92	0,979

En la Fig. IV.5. se muestran los distintos componentes del módulo torsional de elasticidad complejo (G^*): la parte real, o módulo de almacenamiento (G') y la parte imaginaria, o módulo de pérdida (G'') frente a la velocidad de rotación, a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para el líquido iónico L-To102 puro y sus dispersiones con MWCNT.

Diversos autores mencionan la formación de un entramado de nanotubos cuando éstos se encuentran en suspensiones acuosas o en ácidos, en una concentración por encima de una fracción volumétrica crítica, alcanzándose así una percolación de rigidez. En este tipo de suspensiones, el valor de G' es superior al del G'' en una zona de bajas frecuencia. Al superar una determinada frecuencia el valor de G'' supera al de G' , cambiando el comportamiento del material [130-131].

Kim et al. [132] realizaron un estudio sobre geles concentrados de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazolio con nanotubos de carbono de pared simple, mostrándose siempre una G' superior a G'' para todo el rango de frecuencias angulares, dando lugar a una sustancia con un alta rigidez, una pasta casi sólida. Este comportamiento se debe a un elevado grado de interacción entre los nanotubos de carbono

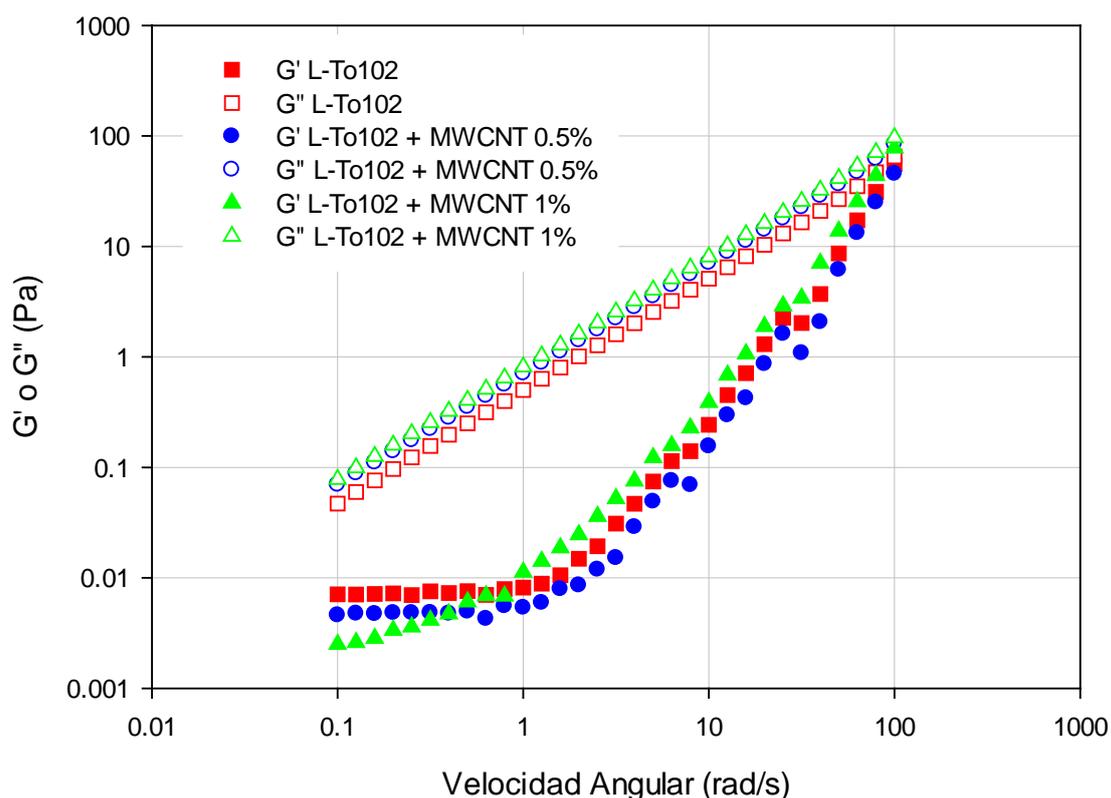


Figura IV.5. Módulo de almacenamiento y de pérdida en función de la velocidad angular. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En este caso sin embargo, nos encontramos que tanto para el líquido iónico puro como para las dispersiones, el reograma presenta un comportamiento totalmente distinto, con una mayor contribución de la componente plástica a bajas frecuencias. Este comportamiento es similar al observado en dispersiones de MWCNT en polímeros fundidos por debajo de la proporción crítica de “entramado” [133].

Tanto G' como G'' aumentan con la frecuencia con una pendiente diferente. A bajas frecuencias $G'' > G'$ mostrando un comportamiento viscoso, mientras que conforme aumenta la frecuencia se acercan los valores hasta que, llegado a un punto de transición, el valor de G' supera al de G'' , dominando el comportamiento elástico. En este caso particular, dicho punto no se llega a alcanzar, si bien se intuye para frecuencias ligeramente superiores a 100 radianes/segundo. La inversa de la frecuencia de este punto de cambio se define como tiempo de relajación. Según Wu y sus colaboradores [134], valores elevados de este tiempo (o equivalentemente, valores bajos de velocidad angular) indican un debilitamiento de la red hexagonal que constituyen los líquidos iónicos, dando lugar a una estructura menos estable.

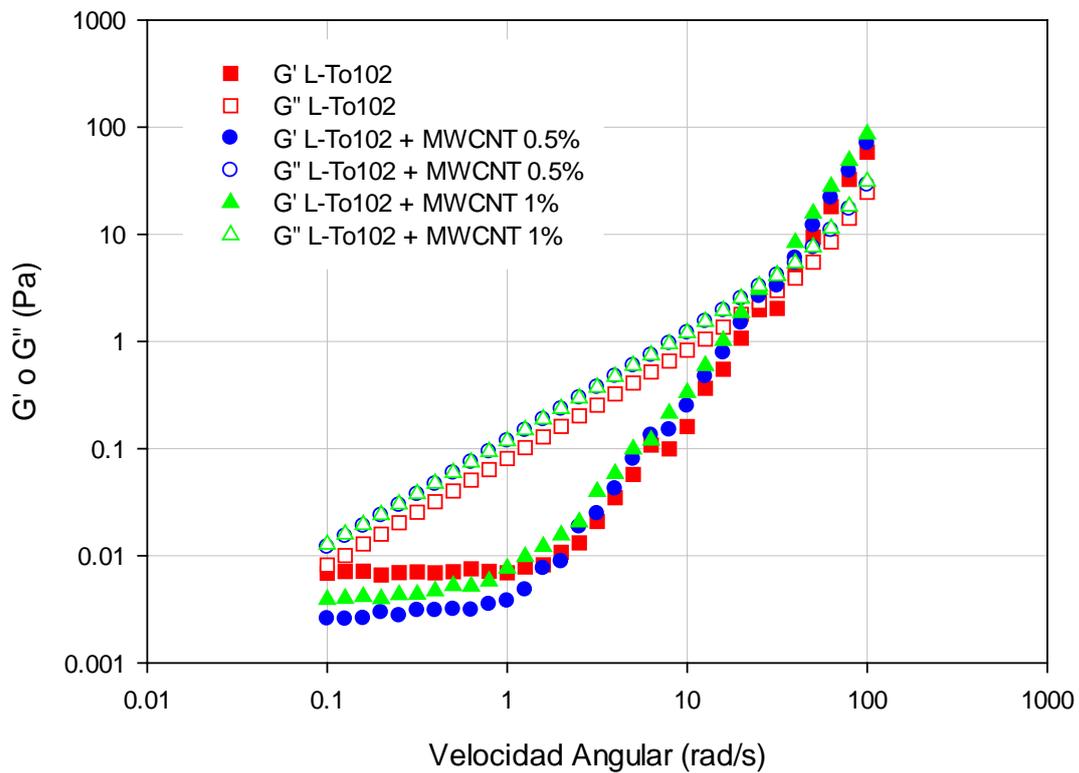


Figura IV.6. Módulo de almacenamiento y de pérdida en función de la velocidad angular. $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

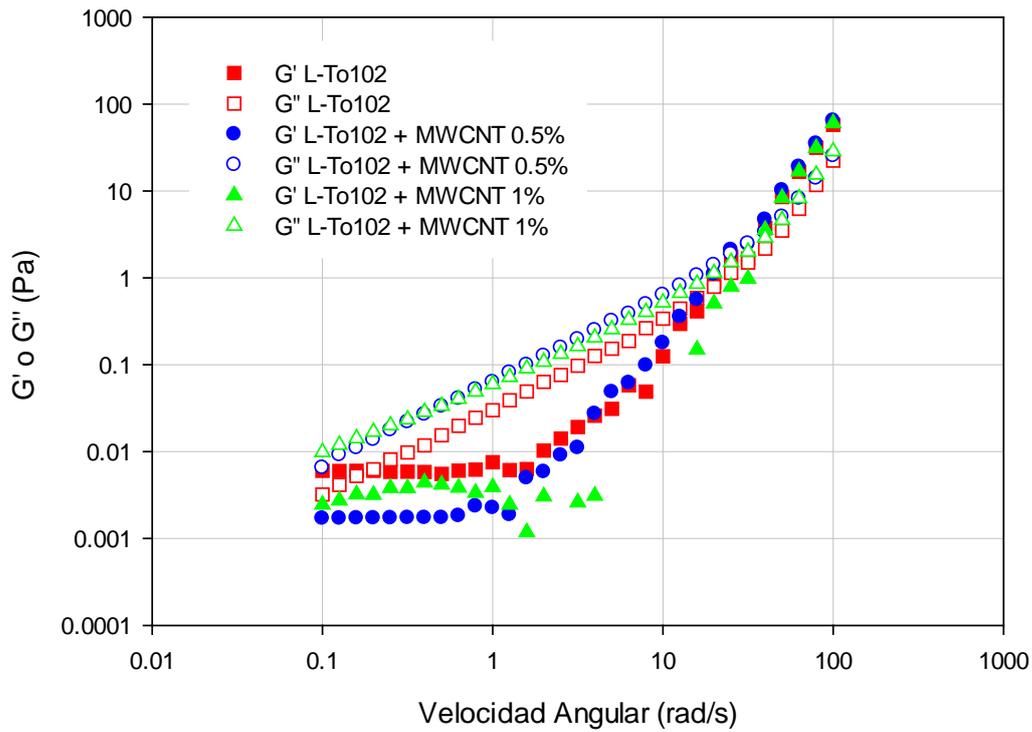


Figura IV.7. Módulo de almacenamiento y de pérdida en función de la velocidad angular. $T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En la Fig. IV.8. se muestra un ensayo viscoelástico a alta temperatura ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$).

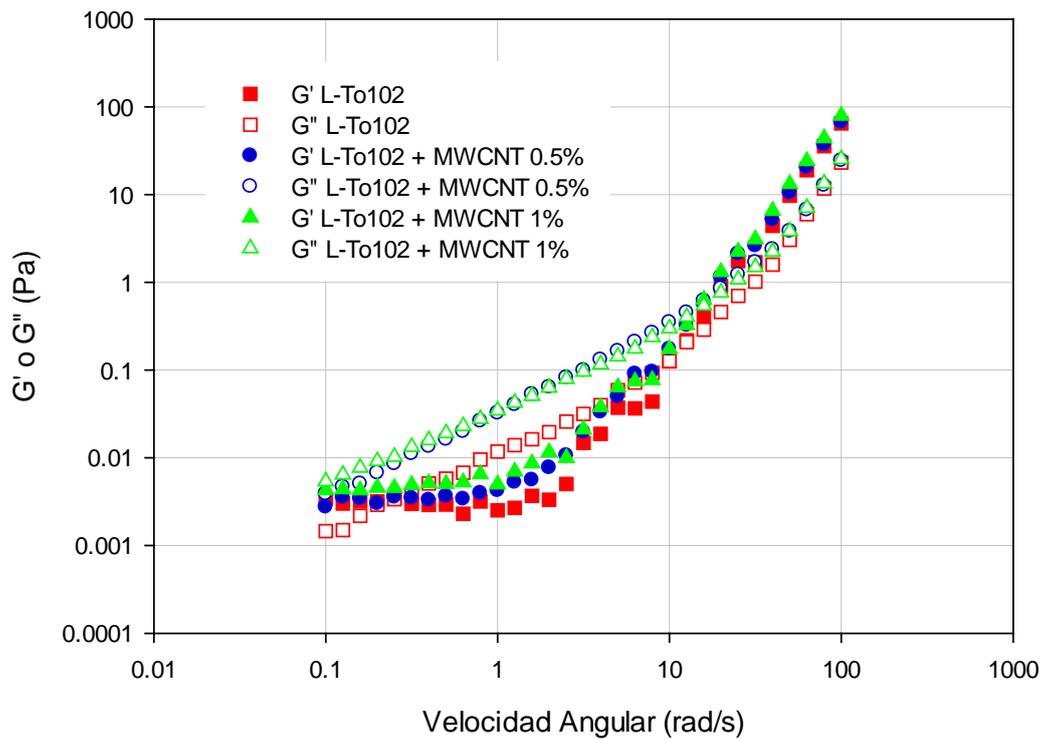


Figura IV.8. Módulo de almacenamiento y de pérdida en función de la velocidad angular. $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En la Fig. IV.8. se muestra un ensayo viscoelástico a alta temperatura (100°C), en esta ocasión, puede observarse el punto de transición del comportamiento plástico a elástico para el líquido iónico y sus dispersiones. Se deduce de la localización de estos puntos de intersección de las curvas del módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida, que los nanotubos otorgan mayor estabilidad a la red cristalina del LI, manifestándose este hecho por una velocidad angular ω mayor (menor tiempo de relajación, τ) para las dispersiones con nanotubos con respecto al líquido iónico puro.

Los datos de los puntos de corte entre las curvas G' y G'' , vienen reflejados en la Tabla IV.2., observándose un descenso de casi un 40% en el tiempo de relajación.

Este comportamiento, con un desplazamiento del tiempo de relajación a valores más bajos, es diferente al que se registra con otra clase de aditivos para líquidos iónicos. Así, para disoluciones de poliacrilonitrilo (PAN) en bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio, se ha comprobado que la adición de poliacrilonitrilo disminuye la frecuencia crítica del cambio de comportamiento plástico a elástico, aumentando por tanto el tiempo de relajación. Esto es síntoma de un entrecruzamiento o interconexión del poliacrilonitrilo en la solución [135].

Tabla IV.2. Frecuencia angular de cruce de comportamiento plástico a elástico.

Líquido iónico	ω_c (rad/s)	τ (s)
L-To102	10,16	0,62
L-To102 + MWCNT	16,49	0,38
L-To102 + MWCNT	16,49	0,38

Por todo lo anterior se confirma que, en lugar de estar dominadas las propiedades reológicas de la dispersión por una interconexión entre los MWCNT, que causaría una percolación de rigidez, otorgando elasticidad a la suspensión, el sistema parece ser gobernado por un elevado número de interacciones de tipo π -catión entre los nanotubos y los iones imidazolio, favoreciendo el ordenamiento molecular típico de los líquidos iónicos [202].

V. Conclusiones

1. El Líquido iónico y sus dispersiones presentan, a bajas velocidades de cizalla, un comportamiento de tipo no-newtoniano pseuplastico, y a partir de un valor crítico de velocidad de cizalla, un comportamiento newtoniano.
2. Para el Líquido iónico y sus dispersiones la viscosidad disminuye con el aumento de temperatura.
3. La viscosidad de las nanodispersiones es mayor que la del líquido iónico puro para cualquier temperatura de ensayo. En particular, para las nanodispersiones conforme aumenta la temperatura, las viscosidades tienden a igualarse en la zona newtoniana.
4. Para velocidades de cizalla pertenecientes a la zona de comportamiento newtoniano, la viscosidad del líquido iónico y sus dispersiones decrece de manera exponencial con el incremento de temperatura, ajustándose a la ecuación de Arrhenius para electrolitos no asociados.
5. Las dispersiones de L-To102 son más sensibles a la temperatura que el líquido iónico puro en cuanto a viscosidad se refiere.
6. Tanto para el líquido iónico puro como para las dispersiones G' y G'' aumentan con la frecuencia con una pendiente diferente. A bajas frecuencias $G'' > G'$ mostrando un comportamiento viscoso, mientras que conforme aumenta la frecuencia se acercan los valores hasta que, llegado a un punto de transición, el valor de G' supera al de G'' , dominando el comportamiento elástico.
7. Los nanotubos otorgan mayor estabilidad a la red cristalina del LI, manifestándose este hecho por una velocidad angular ω mayor (menor tiempo de relajación, τ) para las dispersiones con nanotubos con respecto al líquido iónico puro.
8. En lugar de estar dominadas las propiedades reológicas de la dispersión por una interconexión entre los MWCNT, que causaría una percolación de rigidez, los nanotubos favorecen el ordenamiento molecular típico de los líquidos iónicos.

Bibliografía

- [1] BARNES, H.A.; HUTTON, J.F.; WALTERS, K., An Introduction to Rheology. *Rheology Series* Vol. 3, Elsevier, Amsterdam (1998).
- [2] http://www.rheology.org/sor/publications/Rheology_B/Jan02/Origin_of_Rheology.pdf
- [3] MALKIN, A.; ISAYEV, A., Rheology: Concepts, Methods, & Applications. *ChemTec Publishing*, Toronto (2006).
- [4] MORENO, R., Reología de Suspensiones Cerámicas. CSIC, *Biblioteca de Ciencias*, Madrid (2005).
- [5] GARCÍA, J.C., Tema 2. Fluidos Viscosos. *Universidad de Alicante. Dpto. de Ingeniería Química*. Alicante (2008). <http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3623/1/tema2RUA.pdf>
- [6] KESKIN S, KAYRAK-TALAY D, AKMAN U y HORTACSU O. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 43(1), pp. 150-180 (2007).
- [7] MARSH K, BOXALL JA y LICHTENTHALER R. Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 219(1), pp. 93-98 (2004).
- [8] EARLE MJ y SEDDON KR. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72(7), pp. 1391-1398 (2000).
- [9] TORIMOTO T, TSUDA T, OKAZAKI K y KUWABATA S. New frontiers in materials science opened by ionic liquids. *Advanced Materials*, vol. 22(11), pp. 1196-1221 (2010).
- [10] BURRELL AK, DEL SESTO RE, BAKER SN, MCCLESKY TM y BAKER GA. The large scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids. *Green Chemistry*, vol. 9(5), pp. 449-454 (2007).
- [11] NGO HL, LECOMPTE K, HARGENS L y MCEWEN AB. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, vol. 357-358, pp. 97-102 (2000).
- [12] KROSSING I, SLATTERY JM, DAGUENET C, DYSON PJ, OLENIKOVA A y WEINGÄRTNER H. Why are ionic liquids liquid? A simple explanation based on lattice and solvation energies. *Journal of American Chemical Society*, vol. 128(41), pp. 13427-13434 (2006).
- [13] HOLBREY JD y SEDDON KR. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, vol. 1999(13), pp. 2133-2139 (1999).
- [14] HARRIS KR, WOOLF LA y KANAKUBO M. Temperature and pressure dependence of the viscosity of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 50(5), pp. 1777-1782 (2005).
- [15] OKOTURO OO y VANDERNOOT TJ. Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 568(1), pp. 167-181 (2004).
- [16] WIDEGREN JA, LAESECKE A y MAGEE JW. The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room-temperature ionic liquids. *Chemical Communications*, vol. 2005(12), pp. 1610-1612 (2005).
- [17] UMECKY T, KANAKUBO M y IKUSHIMA Y. Effects of alkyl chain on transport properties in 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphates. *Journal of Molecular Liquids*, vol. 119(1-3), pp. 77-81 (2005).

- [18] VILA J, GINÉS P, PICO JM, FRANJO C, JIMÉNEZ E, VARELA LM y CABEZA O. Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids--Evidence of Vogel-Tamman-Fulcher Behavior. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 242(2), pp. 141-146 (2006).
- [19] DOMANSKA U y MARCINIAK A. Solubility of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in hydrocarbons. *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 48(3), pp. 451-456 (2003).
- [20] WAKAI C, OLENIKOVA A, OTT M y WEINGARTNER H. How polar are ionic liquids? Determination of the static dielectric constant of an imidazolium-based ionic liquid by microwave dielectric spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109(36), pp. 17028-17030 (2005).
- [21] OLIVIER H. Recent developments in the use of non-aqueous ionic liquids for two-phase catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, vol. 146(1-2), pp. 285-289 (1999).
- [22] BONHÔTE P, DIAS AP, PAPAGEORGIOU N, KALYANASUNDARAM K y GRÄTZEL M. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic Chemistry*, vol. 35(5), pp. 1168-1178 (1996).
- [23] ZHAO H. Innovative applications of ionic liquids as "green" engineering liquids. *Chemical Engineering Communications*, vol. 193(12), pp. 1660-1677 (2006).
- [24] REDDY RG, ZHANG ZJ, ARENAS MF y BLAKE DM. Thermal stability and corrosivity evaluations of ionic liquids as thermal energy storage media. *High Temperature Materials and Processes*, vol. 22(2), pp. 87-94 (2003).
- [25] HOLBREY JD y SEDDON KR. Ionic liquids. *Clean Products and Processes*, vol. 1(4), pp. 223-236 (1999).
- [26] LU W, FADEEV AG, QI BH, SMELA E, MATTES BR, DING J, SPINKS GM, MAZURKIEWICZ J, ZHOU DZ, WALLACE GG, MACFARLANE DR, FORSYTH SA y FORSYTH M. Use of ionic liquids for pi-conjugated polymer electrochemical devices. *Science*, vol. 297(5583), pp. 983-987 (2002).
- [27] GORDON CM, HOLBREY JD, KENNEDY AR y SEDDON KR. Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 8(12), pp. 2627-2636 (1998).
- [28] EVANS KO. Room-temperature ionic liquid cations act as short-chain surfactants and disintegrate a phospholipid bilayer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 286(1-3), pp. 11-17 (2006).
- [29] BAKER SN, BRAUNS EB, MCCLESKY TM, BURRELL AK y BAKER GA. Fluorescence quenching immunoassay performed in an ionic liquid. *Chemical Communications*, vol. 2006(27), pp. 2851-2853 (2006).
- [30] JONES CB, HAIGES R, SCHROER T y CHRISTE KO. Oxygen-balanced energetic ionic liquid. *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 45(30), pp. 4981-4984 (2006).
- [31] DEETLEFS M, SEDDON KR y SHARA M. Neoteric optical media for refractive index determination of gems and minerals. *New Journal of Chemistry*, vol. 30(3), pp. 317-326 (2006).
- [32] BERMÚDEZ MD. Introduction to the Ionic Liquids Special Issue. *Tribology Letters*, vol. 40(2), p. 213 (2010).
- [33] BERMÚDEZ MD, CARRIÓN FJ, IGLESIAS P, JIMÉNEZ AE, MARTÍNEZ-NICOLÁS G y SANES J. Ionic liquids interactions with materials surfaces applications in tribology and nanotechnology, in *MRS Proceedings, 1082*, 2008.
- [34] FREEMANTLE M. BASF's smart ionic liquid. *Chemical & Engineering News*, vol. 81(13), p. 9 (2006).

- [35] XUE H, VERMA R y SHREEVE JM. Review of ionic liquids with fluorine-containing anions. *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 127(2), pp. 159-176 (2006).
- [36] JASTORFF B, MOLTER K, BEHREND P, BOTTIN-WEBER U, FILSER J, HEIMERS A, ONDRUSCHKA B, RANKE J, SCHAEFER M, SCHRODER H, STARK A, STEPNOWSKI P, STOCK F, STORMANN R, STOLTE S, WELZ-BIERMANN U, ZIEGERT S y THOMING J. Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids-basis for an eco-design of sustainable products. *Green Chemistry*, vol. 7(5), pp. 362-372 (2005).
- [37] MATZKE M, STOLTE S, THIELE K, JUFFERNHOLZ T, ARNING J, RANKE J, WELZ-BIERMANN U y JASTORFF B. The influence of anion species on the toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids observed in an (eco) toxicological test battery. *Green Chemistry*, vol. 9(11), pp. 1198-1207 (2007).
- [38] EARLE MJ, ESPERANÇA JMSS, GILEA MA, LOPES JNC, REBELO LPN, MAGEE JW, SEDDON KR y WIDEGREN JA. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, vol. 439(7078), pp. 831-834 (2006).
- [39] SCAMMELLS PJ, SCOTT JL y SINGER RD. Ionic liquids: The neglected issues. *Australian Journal of Chemistry*, vol. 58(3), pp. 155-169 (2005).
- [40] YU B, ZHOU F, MU ZG, LIANG YM y LIU WM. Tribological properties of ultra-thin ionic liquid films on single-crystal silicon wafers with functionalized surfaces. *Tribology International*, vol. 39(9), pp. 879-887 (2006).
- [41] ZHANG CH. Research on thin film lubrication: State of the art. *Tribology International*, vol. 38(4), pp. 443-448 (2005).
- [42] PINILLA C, DEL POPOLO MG, LYNDEN-BELL RM y KOHANOFF J. Structure and dynamics of a confined ionic liquid. Topics of relevance to dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109(38), pp. 17922-17927 (2005).
- [43] LIU WM, YE CF, CHEN YX, OU Z y SUN DC. Tribological behavior of sialon ceramics sliding against steel lubricated by fluorine-containing oils. *Tribology International*, vol. 35(8), pp. 503-509 (2002).
- [44] LIU WM, YE CF, GONG QY, WANG HZ y WANG P. Tribological performance of room-temperature ionic liquids as lubricant. *Tribology Letters*, vol. 13(2), pp. 81-85 (2002).
- [45] YE CF, LIU WM, CHEN YX y YU LG. Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant. *Chemical Communications*, vol. 2001(21), pp. 2244-2245 (2001).
- [46] REICH RA, STEWART PA, BOHAYCHICK J y URBANSKI JA. Base oil properties of ionic liquids. *Lubrication Engineering*, vol. 59(7), pp. 16-21 (2003).
- [47] MU ZG, LIU WM, ZHANG S y ZHOU F. Functional room-temperature ionic liquids as lubricants for an aluminum-on-steel system. *Chemistry Letters*, vol. 33(5), pp. 524-525 (2004).
- [48] MU ZG, ZHOU F, ZHANG SX, LIANG YM y LIU WM. Effect of the functional groups in ionic liquid molecules on the friction and wear behavior of aluminum alloy in lubricated aluminum-on-steel contact. *Tribology International*, vol. 38(8), pp. 725-731 (2005).
- [49] JIMÉNEZ AE, BERMÚDEZ MD, IGLESIAS P, CARRIÓN FJ y MARTÍNEZ-NICOLAS G. 1-N-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids as neat lubricants and lubricant additives in steel-aluminium contacts. *Wear*, vol. 260(7-8), pp. 766-782 (2006).
- [50] JIMÉNEZ AE, BERMÚDEZ MD, CARRIÓN FJ y MARTÍNEZ-NICOLÁS G. Room temperature ionic liquids as lubricant additives in steel-aluminium contacts: Influence of sliding velocity, normal load and temperature. *Wear*, vol. 261(3-4), pp. 347-359 (2006).

- [51] OMOTOWA BA, PHILLIPS BS, ZABINSKI JS y SHREEVE JNM. Phosphazene-based ionic liquids: synthesis, temperature-dependent viscosity, and effect as additives in water lubrication of silicon nitride ceramics. *Inorganic Chemistry*, vol. 43(17), pp. 5466-5471 (2004).
- [52] PHILLIPS BS y ZABINSKI JS. Ionic liquid lubrication effects on ceramics in a water environment. *Tribology Letters*, vol. 17(3), pp. 533-541 (2004).
- [53] YU G, ZHOU F, LIU WM, LIANG YM y YAN SQ. Preparation of functional ionic liquids and tribological investigation of their ultra-thin films. *Wear*, vol. 260(9-10), pp. 1076-1080 (2006).
- [54] CONSORTI CS, SUAREZ PAZ, DE SOUZA RF, BURROW RA, FARRAR DH, LOUGH AJ, LOH W, DA SILVA LHM y DUPONT J. Identification of 1,3-dialkylimidazolium salt supramolecular aggregates in solution. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109(10), pp. 4341-4349 (2005).
- [55] DUPONT J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 15(3), pp. 341-450 (2004).
- [56] LOPES JNAC y PADUA AAH. Nanostructural organization in ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110(7), pp. 3330-3335 (2006).
- [57] MATSUMOTO K, HAGIWARA R, ITO Y, KOHARA S y SUZUYA K. Structural analysis of 1-ethyl-3-methylimidazolium bifluoride melt. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B—Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 199, pp. 29-33 (2003).
- [58] LU QM, WANG HZ, YE CF, LIU WM y XUE QJ. Room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-hexylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide as lubricant for steel-steel contact. *Tribology International*, vol. 37(7), pp. 547-552 (2004).
- [59] WANG HZ, LU QM, YE CF, LIU WM y CUI Z. Friction and wear behaviors of ionic liquid of alkylimidazolium hexafluorophosphates as lubricants for steel/steel contact. *Wear*, vol. 256(1-2), pp. 44-48 (2004).
- [60] YE CF, LIU WM, CHEN Y y OU Z. Tribological behavior of diamond ceramics sliding against Si₃N₄ under lubrication of fluorine-containing oils. *Wear*, vol. 253(5-6), pp. 579-584 (2002).
- [61] JIMÉNEZ AE y BERMÚDEZ MD. Ionic liquids as lubricants for steel-aluminum contacts at low and elevated temperatures. *Tribology Letters*, vol. 26(1), pp. 53-60 (2007).
- [62] JIMÉNEZ AE y BERMÚDEZ MD. Ionic Liquids as Lubricants of Titanium–Steel Contact. *Tribology Letters*, vol. 33(2), pp. 111-126 (2009).
- [63] JIMÉNEZ AE y BERMÚDEZ MD. Ionic Liquids as Lubricants of Titanium–Steel Contact. Part 2: Friction, Wear and Surface Interactions at High Temperature. *Tribology Letters*, vol. 37(2), pp. 431-443 (2010).
- [64] JIMÉNEZ AE y BERMÚDEZ MD. Ionic Liquids as Lubricants of Titanium–Steel Contact. Part 3. Ti₆Al₄V Lubricated with Imidazolium Ionic Liquids with Different Alkyl Chain Lengths. *Tribology Letters*, vol. 40(2), pp. 237-246 (2010).
- [65] SANES J, CARRIÓN FJ y BERMÚDEZ MD. New epoxy-ionic liquid dispersions. Room temperature ionic liquid as lubricant of epoxy resin-stainless steel contacts. *e-Polymers*, vol. 005, pp. 1-12 (2007).
- [66] SANES J, CARRIÓN FJ, BERMÚDEZ MD y MARTÍNEZ-NICOLÁS G. Ionic liquids as lubricants of polystyrene and polyamide 6-steel contacts. Preparation and properties of new polymer-ionic liquid dispersions. *Tribology Letters*, vol. 21(2), pp. 121-133 (2006).
- [67] SANES J, CARRIÓN FJ, JIMÉNEZ AE y BERMÚDEZ MD. Influence of temperature on PA 6–steel contacts in the presence of an ionic liquid lubricant. *Wear*, vol. 263(1-6), pp. 658-662 (2007).

- [68] SANES J, CARRIÓN FJ y BERMÚDEZ MD. ZnO–ionic liquid nanostructures. *Applied Surface Science*, vol. 255(9), pp. 4859-4862 (2009).
- [69] PEI X, XIA Y, LIU W, YU B y HAO J. Polyelectrolyte-grafted carbon nanotubes: Synthesis, reversible phase-transition behavior, and tribological properties as lubricant additives. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 46, pp. 7225-7237 (2008).
- [70] WANG B, WANG X, LOU W y HAO J. Rheological and Tribological Properties of Ionic Liquid-Based Nanofluids Containing Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114(19), pp. 8749-8754 (2010).
- [71] YU B, LIU Z, ZHOU F, LIU W y LIANG Y. A novel lubricant additive based on carbon nanotubes for ionic liquids. *Materials Letters*, vol. 62(17-18), pp. 2967-2969 (2008).
- [72] JIANG W-Q, YU B, LIU W-M y HAO J-C. Carbon nanotubes incorporated within lyotropic hexagonal liquid crystal formed in room-temperature ionic liquids. *Langmuir*, vol. 23(16), (2007).
- [73] ZHANG S, ZHANG Y, ZHANG J, CHEN Y, LI X, SHI J y GUO Z. Dispersion of modified carbon nanotubes in 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate. *Journal of Materials Science*, vol. 41(10), pp. 3123-3126 (2006).
- [74] ANTONIETTI M, KUANG D, SMARSLY B y ZHOU Y. Ionic Liquids for the Convenient Synthesis of Functional Nanoparticles and Other Inorganic Nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43(38), pp. 4988-4992 (2004).
- [75] SUGINO T, KIYOHARA K, TAKEUCHI I, MUKAI K y ASAKA K. Actuator properties of the complexes composed by carbon nanotube and ionic liquid: The effects of additives. *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 141(1), pp. 179-186 (2009).
- [76] SHI F, ZHANG Q, LI D y DENG Y. Silica-Gel-Confined Ionic Liquids: A New Attempt for the Development of Supported Nanoliquid Catalysis. *Chemistry - A European Journal*, vol. 11(18), pp. 5279-5288 (2005).
- [77] ENDRES F, BUKOWSKI M, HEMPELMANN R y NATTER H. Electrodeposition of Nanocrystalline Metals and Alloys from Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42(29), pp. 3428-3430 (2003).
- [78] BIRBILIS N, HOWLETT PC, MACFARLANE DR y FORSYTH M. Exploring corrosion protection of Mg via ionic liquid pretreatment. *Surface and Coatings Technology*, vol. 201(8), pp. 4496-4504 (2007).
- [79] CAPORALI S, GHEZZI F, GIORGETTI A, LAVACCHI A, TOLSTOGOUZOV A y BARDI U. Interaction Between an Imidazolium Based Ionic Liquid and the AZ91D Magnesium Alloy. *Advanced Engineering Materials*, vol. 9(3), pp. 185-190 (2007).
- [80] FORSYTH M, NEIL WC, HOWLETT PC, MACFARLANE DR, HINTON BRW, ROCHER N, KEMP TF y SMITH ME. New Insights into the Fundamental Chemical Nature of Ionic Liquid Film Formation on Magnesium Alloy Surfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 1(5), pp. 1045-1052 (2009).
- [81] BORRA EF, SEDDIKI O, ANGEL R, EISENSTEIN D, HICKSON P, SEDDON KR y WORDEN SP. Deposition of metal films on an ionic liquid as a basis for a lunar telescope. *Nature*, vol. 447(7147), pp. 979-981 (2007).
- [82] WEI D, KVARNSTRÖM C, LINDFORS T y IVASKA A. Electrochemical functionalization of single walled carbon nanotubes with polyaniline in ionic liquids. *Electrochemistry Communications*, vol. 9(2), pp. 206-210 (2007).

- [83] CHIU J-C, CHANG C-M, LIN J-W, CHENG W-H, LAN Y-F y LIN J-J. High electromagnetic shielding of multi-wall carbon nanotube composites using ionic liquid dispersant, in *58th Electronic Components and Technology Conference (ECTC 2008)*, Lake Buena Vista, FL, USA, 2008, pp. 427-430.
- [84] AJAYAN PM. Nanotubes from Carbon. *Chemical Reviews*, vol. 99(7), pp. 1787-1800 (1999).
- [85] DRESSELHAUS MS, DRESSELHAUS G y AVOURIS P. Eds., *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications*. Springer, Berlin; New York. (2001).
- [86] ENDO M, IJIMA S y S. DM. Eds., *Carbon nanotubes*. Pergamon, Oxford; Tarrytown N.Y. (1996).
- [87] MA P-C y KIM J-K. *Carbon nanotubes for polymer reinforcement*. CRC; Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA. (2010).
- [88] SAITO R, DRESSELHAUS MS y DRESSELHAUS G. Eds., *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, London, UK. (1998).
- [89] MONTHIOUX M y KUZNETSOV V. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, vol. 44(9), pp. 1621-1623 (2006).
- [90] RADUSHKEVICH LV y LUKYANOVICH VM. O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *Zhurnal Fizicheskoj Khimii*, vol. 26, pp. 88-95 (1952).
- [91] OBERLIN A, ENDO M y KOYAMA T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth*, vol. 32(3), pp. 335-349 (1976).
- [92] KROTO HW, HEATH JR, O'BRIEN SC, CURL RF y SMALLEY RE. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, vol. 318, pp. 162-163 (1985).
- [93] KADISH K y RODNEY SR. Eds., *Fullerenes: chemistry, physics, and technology*. Wiley-Interscience, New York. (2000).
- [94] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, vol. 354(6348), pp. 56-58 (1991).
- [95] BETHUNE DS, KLANG CH, DE VRIES MS, GORMAN G, SAVOY R, VAZQUEZ J y BEYERS R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, vol. 363(6430), pp. 605-607 (1993).
- [96] IJIMA S y ICHIHASHI T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, vol. 363(6430), pp. 603-605 (1993).
- [97] LEBEDKIN S. Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization. *Carbon*, vol. 40(3), pp. 417-423 (2002).
- [98] DAILLY A, YIM JW, AHN CC, MIURA E, YAZAMI R y FULTZ B. Purification of carbon single-wall nanotubes by potassium intercalation and exfoliation. *Applied Physics A*, vol. 80, pp. 717-722 (2004).
- [99] GREGAN E, KEOGH S, MAGUIRE A, HEDDERMAN T, NEILL L, CHAMBERS G y BYRNE H. Purification and isolation of SWNTs. *Carbon*, vol. 42(5-6), pp. 1031-1035 (2004).
- [100] LI Y, ZHANG X, LUO J, HUANG W, CHENG J, LUO Z, LI T, LIU F, XU G, KE X, LI L y GEISE HJ. Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotubes by different acid oxidation treatments. *Nanotechnology*, vol. 15(11), pp. 1645-1649 (2004).
- [101] MOON J-M, AN KH, LEE YH, PARK YS, BAE DJ y PARK G-S. High-Yield Purification Process of Singlewalled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105(24), pp. 5677-5681 (2001).
- [102] TAN S, GOAK J, HONG S y LEE N. Purification of single-walled carbon nanotubes using a fixed bed reactor packed with zirconia beads. *Carbon*, vol. 46(2), pp. 245-254 (2008).

- [103] THIÊN-NGA L, HERNADI K, LJUBOVIĆ E, GARAJ S y FORRÓ L. Mechanical Purification of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles from Catalytic Particles. *Nano Letters*, vol. 2(12), pp. 1349-1352 (2002).
- [104] WEI L, WANG B, WANG Q, LI L-J, YANG Y y CHEN Y. Effect of Centrifugation on the Purity of Single-Walled Carbon Nanotubes from MCM-41 Containing Cobalt. *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112(45), pp. 17567-17575 (2008).
- [105] GEIM AK y NOVOSELOV KS. The rise of graphene. *Nature Materials*, vol. 6(3), pp. 183-191 (2007).
- [106] XIA Y, YANG P, SUN Y, WU Y, MAYERS B, GATES B, YIN Y, KIM F y YAN H. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced Materials*, vol. 15(5), pp. 353-389 (2003).
- [107] O'CONNELL M. Ed., *Carbon nanotubes: properties and applications*. CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, FL. (2006).
- [108] SALVETAT-DELMOTTE J-P y RUBIO A. Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners. *Carbon*, vol. 40(10), pp. 1729-1734 (2002).
- [109] SINNOTT SB, SHENDEROVA OA, WHITE CT y BRENNER DW. Mechanical properties of nanotubule fibers and composites determined from theoretical calculations and simulations. *Carbon*, vol. 36(1-2), pp. 1-9 (1998).
- [110] YAKOBSON BI y AVOURIS P. Mechanical Properties of Carbon Nanotubes, in *Carbon Nanotubes*. vol. 80, DRESSELHAUS, MS, DRESSELHAUS, G, y AVOURIS, P, Eds., ed Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 287-327.
- [111] GAO G, ÇAĞIN T y GODDARD WA. Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, vol. 9(3), pp. 184-191 (1998).
- [112] HERNÁNDEZ E, GOZE C, BERNIER P y RUBIO A. Elastic Properties of C and B_xC_yN_z Composite Nanotubes. *Physical Review Letters*, vol. 80(20), pp. 4502-4505 (1998).
- [113] YU M-F, LOURIE O, DYER MJ, MOLONI K, KELLY TF y RUOFF RS. Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. *Science*, vol. 287(5453), pp. 637-640 (2000).
- [114] BERBER S, KWON Y-K y TOMÁNEK D. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, vol. 84(20), pp. 4613-4616 (2000).
- [115] PANG LSK, SAXBY JD y CHATFIELD SP. Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97(27), pp. 6941-6942 (1993).
- [116] THOSTENSON ET, LI C y CHOU T-W. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, vol. 65(3-4), pp. 491-516 (2005).
- [117] SAITO R, FUJITA M, DRESSELHAUS G y DRESSELHAUS M. Electronic structure of graphene tubules based on C60. *Physical Review B*, vol. 46(3), pp. 1804-1811 (1992).
- [118] ORMSBY JL y KING BT. Clar valence bond representation of π bonding in carbon nanotubes. *The Journal of organic chemistry*, vol. 69(13), pp. 4287-4291 (2004).
- [119] ODOM TW, HUANG J-L, KIM P y LIEBER CM. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, vol. 391(6662), pp. 62-64 (1998).
- [120] OUYANG M, HUANG J-L y LIEBER CM. Scanning tunneling microscopy studies of the one-dimensional electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 53(1), pp. 201-220 (2002).
- [121] WILDÖER JWG, VENEMA LC, RINZLER AG, SMALLEY RE y DEKKER C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, vol. 391(6662), pp. 59-62 (1998).

- [122] MIZUNO K, ISHII J, KISHIDA H, HAYAMIZU Y, YASUDA S, FUTABA DN, YUMURA M y HATA K. A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106(15), pp. 6044-6047 (2009).
- [123] http://www.tainstruments.co.jp/application/pdf/Rheology_Library/Application_Briefs/RH085.PDF
- [124] *AR-G2 Rheometers Operator's Manual*. TA Instruments, New Castle (2008).
- [125] SEYHAN A. T., GOJNY F.H., TANOGLU M., SCHULTE K. Rheological and dynamic-mechanical behavior of carbon nanotube/vinyl ester-polyester suspensions and their nanocomposites. *European Polymer Journal*, vol. 43 (2007).
- [126] DUPONT J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 15(3), pp. 341-450 (2004).
- [127] ALTIN E, GRADL J y PEUKERT W. First Studies on the Rheological Behavior of Suspensions in Ionic Liquids. *Chemical Engineering & Technology*, vol. 29(11), pp. 1347-1354 (2006).
- [128] SAMMONS RJ, COLLIER JR, RIALS TG y PETROVAN S. Rheology of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride cellulose solutions. I. Shear rheology. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 110(2), pp. 1175-1181 (2008).
- [129] KULKARNI PS, BRANCO LC, CRESPO JG, NUNES MC, RAYMUNDO A y AFONSO CAM. Comparison of Physicochemical Properties of New Ionic Liquids Based on Imidazolium, Quaternary Ammonium, and Guanidinium Cations. *Chemistry – A European Journal*, vol. 13(30), pp. 8478-8488 (2007).
- [130] CHEN DTN, CHEN K, HOUGH LA, ISLAM MF y YODH AG. Rheology of Carbon Nanotube Networks During Gelation. *Macromolecules*, vol. 43(4), pp. 2048-2053 2010/02/23 (2010).
- [131] RAI PK, PARRA-VASQUEZ ANG, CHATTOPADHYAY J, PINNICK RA, LIANG F, SADANA AK, HAUGE RH, BILLUPS WE y PASQUALI M. Dispersions of Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes in Strong Acids: Solubility and Rheology. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 7(10), pp. 3378-3385 (2007).
- [132] KIM HB, CHOI JS, LIM ST, CHOI HJ y KIM HS. Preparation and nanoscopic internal structure of single-walled carbon nanotube-ionic liquid gel. *Synthetic Metals*, vol. 154(1-3), pp. 189-192 (2005).
- [133] PÖTSCHKE P. Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites. *Polymer*, vol. 43(11), pp. 3247-3255 (2002).
- [134] WU J, ZHANG J, ZHENG L, ZHAO X, LI N y DONG B. Characterization of lyotropic liquid crystalline phases formed in imidazolium based ionic liquids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 336(1-3), pp. 18-22 (2009).
- [135] YANG T, YAO Y, LIN Y, WANG B, NIU A y WU D. Rheological Behaviour of Polyacrylonitrile in an Ionic Liquid Solution. *Iranian Polymer Journal*, vol. 19(11), pp. 843-852 (2010).