



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA,  
BIOTECNOLOGÍA Y MATERIALES

EFFECTOS DE LA HUMECTABILIDAD Y MIGRACIÓN DE LUBRICANTE DE UNA  
SUPERFICIE MODIFICADA CON NANOPARTÍCULAS MEDIANTE SPRAY  
COATING

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

FRANCISCO JAVIER GONZÁLEZ YÁÑEZ

PROFESOR GUÍA:  
ANDREAS ROSENKRANZ

PROFESOR CO-GUÍA:  
RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ

COMISIÓN:  
FRANCISCO GRACIA CAROCA

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por Proyecto Fondecyt Iniciación 11180121

SANTIAGO DE CHILE

2021

## EFFECTOS DE LA HUMECTABILIDAD Y MIGRACIÓN DE LUBRICANTE DE UNA SUPERFICIE MODIFICADA CON NANOPARTÍCULAS MEDIANTE SPRAY COATING

El impacto de los avances en nuevas tecnologías aplicadas en la tribología es enorme, por lo que constantemente se están buscando nuevas soluciones para la eficiencia energética y una disminución en aspectos como fricción, desgaste de material y uso de lubricante. En ese ámbito, el objetivo principal de este trabajo es modificar la química de una superficie de acero inoxidable mediante un recubrimiento con nanopartículas de óxido de grafeno (GO) por spray coating, esto con la intención de evaluar cambios en la humectabilidad y migración de lubricante.

Se sintetizaron 2 tipos de nanopartículas de GO, uno de baja oxidación (LOGO) y otro de alta oxidación (HIGO), ambos mediante el procedimiento de Hummers modificado. Para sintetizar óxidos de grafeno reducido, los dos GO fueron sometidos a un tratamiento térmico. Todas las nanopartículas fueron caracterizadas mediante XRD, XPS, EDS, espectroscopía de Raman y TEM. Se obtienen GO con diferente presencia de grupos funcionales y relación entre C/O, confirmando los diferentes grados de oxidación. Para los RGO se eliminan efectivamente de los grupos funcionales aumentando la relación C/O.

Se estudió la estabilidad de solvente de las nanopartículas en una mezcla 60:40 [v/v%] de agua destilada y etanol. El spray coating se operó a 1,5 [bar], dispersando 2 [mL] con distintas concentraciones de GO y RGO al substrato precalentado a 120 [°C]. Los recubrimientos fueron estudiados mediante WLI, determinando las diferentes rugosidad y gran homogeneidad de estos.

Se estudió la humectabilidad de los recubrimientos con una gota de agua destilada de 3 [ $\mu$ L] obteniendo sus ángulos de contacto estáticos y dinámicos, exhibiendo un comportamiento hidrofílico para los GO e hidrofóbicos para los RGO, efecto que se ve acrecentado a medida que se aumenta la concentración.

Mediante la utilización de un gradiente de temperatura se analizó la migración de lubricante. Donde se mostró que el aumento en la concentración del recubrimiento tiene dos grandes inferencias en el movimiento del lubricante, incremento en la velocidad en ambos ejes de la superficie hasta 6 veces y minimizando el efecto de Marangoni, con lo cual se distribuye dicha velocidad del eje.

Se concluye que se logra generar un flujo de lubricante a las zonas de mayor temperatura superando el efecto de Marangoni. En este sentido, resulta interesante continuar estudiando el comportamiento de lubricante ante estos recubrimientos y encontrar una configuración que disminuya efectivamente la ineficiencia de lubricación en procesos mecánicos, esto último sería gran avance en la tribología.

## Agradecimientos

Primero que nada, agradecer a mi profesor guía, Andreas, quien estuvo conmigo en todo este proceso siempre escuchando mis dudas y tratando de ayudarme en todo lo que pudiera, especialmente en los momentos críticos causados por la pandemia donde todo parecía derrumbarse. Gracias por apoyarme no solo académicamente si no con altura de mira sobre la vida.

Mi familia que me apoya en todo momento, incluso en los peores, por alegrarme cada vez que vuelvo a La Serena, por siempre creer en mí y que podía lograr lo que me propusiera. A mi madre, por ser el gran pilar de mi vida, por levantarme cada vez que me caí, por creer en mí en todo momento. A mi papá por siempre apoyarme, brindarme la posibilidad de estudiar y estar ahí cada vez que lo necesite. A mi hermana, por estar conmigo en todo momento y alegrarme. A la Lela, Carmela, Normita y Tata por ser brindarme grandes valores mientras crecí. A mis padrinos por ser mis segundos papás y estar ahí en todo momento conmigo, sobre todo en los más difíciles. A los Cortés y Cruz, por ser una extensión de la familiar, por tantos momentos memorables.

A Parrita por ser mi núcleo familiar en esta vida en Santiago, por ser mi compañero de batalla, por ser mi hermano. A los cabros de plan común, Chopan, Castro, Diego, Memo por apañar los primeros años de esta carrera. A mi grupo querido, Javi, Corvi, Luci, Hori, gracias por todas esas noches juntos tratando sobrellevar la U, son recuerdos que siempre tendré, además de una linda amistad donde las conversaciones nos llevaban a lo más profundo de nosotros. A los cabros de nitrato, que no pudimos levantar la copa, pero siempre lo dimos todo y no se nos dio. A los rajadiablos por mostrarme otra parte de la U, gracias por todos los momentos bacanes que vivimos. En general a todos los que conviví durante estos años que es mucha gente, gracias por ser parte de mi vida.

A la Dani por ser mi hermana mayor en Santiago, apañar siempre e invitar a su casa con el Gustavo para tener ese toque de vida familiar y caótica acá. Estaré siempre que me necesiten.

A la Xime, por estar conmigo durante todo este proceso, pero más importante en la vida, gracias por todo el cariño, la confianza y todo lo que crees en mí. No sabes cuánto valoro estar contigo y lo mucho que te amo.

Mención especial a la Vale que me ayudó bastante en con el informe, sabes que te amo con el alma y siempre voy a estar para ti, como sé que tu estarás para mí.

# TABLA DE CONTENIDO

---

1	Introducción .....	1
1.1	Contexto.....	1
1.2	Motivación .....	2
1.3	Objetivos .....	2
1.3.1	Objetivo General.....	2
1.3.2	Objetivos específicos.....	2
2	Estado del arte.....	4
2.1	Bases de la tribología.....	4
2.1.1	Fricción .....	4
2.1.2	Desgaste.....	5
2.1.3	Lubricación .....	7
2.2	Migración de lubricante .....	10
2.3	Mojabilidad .....	13
2.4	Nanoláminas de grafeno .....	13
2.4.1	Nanoláminas de óxidos de grafeno .....	15
2.4.2	Nanoláminas de óxidos de grafeno reducidos.....	17
2.5	Dispersión en solventes orgánicos.....	18
2.6	Técnicas de recubrimiento .....	18
2.6.1	<i>Drop Casting</i> o Depósito por goteo.....	19
2.6.2	Spray Coating o Recubrimiento por pulverización .....	19
3	Metodología.....	21
3.1	Preparación de óxido de grafeno .....	21
3.1.1	Síntesis de GO (LOGO e HIGO).....	21
3.1.2	Purificación .....	22
3.1.3	Secado .....	23
3.2	Síntesis de óxidos de grafeno reducido .....	23
3.3	Equipos caracterización .....	23
3.4	Estabilidad de solvente .....	24
3.5	Equipo Spray Coating .....	24
3.5.1	Selección Variables del equipo.....	24
3.5.2	Utilización equipo.....	26

3.6	Equipo interferometría de luz blanca.....	27
3.7	Equipo ángulo de contacto.....	28
3.8	Equipo migración de lubricante .....	30
3.8.1	Utilización equipo.....	30
4	Caracterización Nanopartículas.....	32
4.1	Difracción de rayos X (XRD) .....	32
4.2	Espectrometría fotoelectrónica X(XPS).....	36
4.3	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).....	44
4.4	Espectroscopía de Raman .....	46
4.5	Microscopía Electrónica de transmisión (TEM) .....	50
5	Estudio Estabilidad nanopartículas.....	53
6	Caracterización recubrimientos .....	57
7	Estudio Humectabilidad .....	65
7.1	ángulo de contacto estático.....	65
7.1.1	Recubrimientos con GO.....	65
7.1.2	Recubrimientos con RGO.....	69
7.2	Ángulo de contacto dinámico .....	71
7.2.1	Recubrimientos con GO.....	71
7.2.2	Recubrimientos con RGO.....	75
8	Estudio Migración de Lubricante.....	79
9	Conclusiones .....	118
10	Nomenclatura .....	120
11	Bibliografía.....	122
12	Anexos .....	128
12.1	Protocolo Experimento Spray Coating .....	128
12.1.1	Montaje experimental .....	128
12.1.2	Revisión del equipo .....	130
12.1.3	Limpieza de equipo.....	130
12.1.4	Funcionamiento equipo .....	131
12.1.5	Apagado del equipo.....	135
12.2	Protocolo experimentos migración de lubricante .....	136
12.2.1	Montaje experimental .....	136

12.2.2	Revisión del equipo .....	137
12.2.3	Preparación del equipo.....	137
12.2.4	Encendido del equipo .....	140
12.2.5	Experimentos.....	141
12.2.6	Apagado del equipo.....	141
12.2.7	Adquisición de datos.....	142
12.3	Cálculos de XRD.....	143
12.4	Complemento Estabilidad de Solvente .....	145
12.5	Ejemplo Cálculo rugosidad .....	148

## Índice de Tablas

Tabla 1: Propiedades del aceite PAO 8 especificadas por el proveedor.....	8
Tabla 2: Propiedades relevantes del grafeno [30,31]......	14
Tabla 3: Comportamiento en la estabilidad dependiendo del potencial zeta.....	18
Tabla 4: Variables spray coating utilizados por Pham et al [55]. .....	25
Tabla 5: Resumen de variables utilizadas en spray coating.....	27
Tabla 6: Tiempos de medición establecidos para cada experimento de migración de lubricante.....	31
Tabla 7: Resumen con Peaks de difracción principal y menores de los diagramas de XRD para las diferentes muestras.....	33
Tabla 8: Resumen resultados del peak principal, FWHM, distancias interplanares, tamaño promedio de cristal y número promedio de capas de cada muestra. ....	35
Tabla 9: Desglose de la contribución de los aportes de cada enlace en porcentaje para la región C1s. ....	40
Tabla 10: Desglose de la contribución de los aportes de cada enlace en porcentaje para la región O1s.....	43
Tabla 11: Relación entre átomos de carbono y oxígeno para cada muestra.....	44
Tabla 12: Contribución estimada mediante EDS de las muestras.....	46
Tabla 13: Resumen de la posición de banda en el espectro de Raman para las nanopartículas.....	48
Tabla 14: Datos de FWHM y relación de intensidad entre bandas del espectro de Raman.....	49
Tabla 15: Resumen solventes utilizado en pruebas propias de estabilidad. ....	53
Tabla 16: Rugosidad promedio Referencia. ....	62
Tabla 17: Rugosidad promedio nanopartículas de GO con distintas concentraciones. ....	62
Tabla 18: Rugosidad promedio nanopartículas de RGO con distintas concentraciones. ....	63
Tabla 19: Ejemplo de cálculo de ángulo de contacto promedio para recubrimiento con HIGO de 5 [mg/mL].....	65
Tabla 20: Ejemplo cálculo de la diferencia de ángulos de contacto para recubrimientos con HIGO.....	68
Tabla 21: Desviación estándar de los promedios de las mediciones de ángulo de contacto estático para GO.....	68
Tabla 22: Desviación estándar de los promedios de las mediciones de ángulo de contacto estático para RGO. ....	70
Tabla 23: Ángulos promedios y desviación estándar de las mediciones de ángulo de contacto dinámico para LOGO. ....	74
Tabla 24: Ángulos promedios y desviación estándar de las mediciones de ángulo de contacto dinámico para HIGO. ....	74

Tabla 25: Ángulos promedios y desviación estándar de las mediciones de ángulo de contacto dinámico para TRLO.....	77
Tabla 26: Ángulos promedios y desviación estándar de las mediciones de ángulo de contacto dinámico para TRHI.....	78
Tabla 27: Datos obtenidos del software con el cálculo de velocidad para recubrimiento con LOGO de 0,3 [mg/mL].....	79
Tabla 28: Datos ejemplo de cálculo de velocidad para recubrimiento con LOGO de 0,3 [mg/mL] .....	81
Tabla 29: Datos ejemplo de cálculo desglose velocidad del eje Y para recubrimiento con LOGO de 0,3 [mg/mL] .....	82
Tabla 30: Datos ejemplo de cálculo desglose velocidad del eje X para recubrimiento con LOGO de 0,3 [mg/mL] .....	83
Tabla 31: Ejemplo de cálculo para los valores del coeficiente en el eje Y. ....	83
Tabla 32: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio del eje X para concentración 0,3 [mg/mL]. ....	89
Tabla 33: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio del eje Y para concentración 0,3 [mg/mL]. ....	91
Tabla 34: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en cada eje para concentración 0,3 [mg/mL]. ....	92
Tabla 35: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio del eje X para concentración 1 [mg/mL]. ....	96
Tabla 36: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio del eje Y para concentración 1 [mg/mL]. ....	98
Tabla 37: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en cada eje para concentración 1 [mg/mL]. ....	99
Tabla 38: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en el eje X para concentración 2 [mg/mL]. ....	103
Tabla 39: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en del eje Y para concentración 2 [mg/mL]. ....	105
Tabla 40: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en cada eje para concentración 2 [mg/mL]. ....	106
Tabla 41: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en del eje X para concentración 5 [mg/mL]. ....	110
Tabla 42: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en del eje Y para concentración 5 [mg/mL]. ....	112
Tabla 43: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en cada eje para concentración 5 [mg/mL]. ....	113
Tabla 44: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en cada eje para recubrimientos de LOGO.....	114
Tabla 45: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en cada eje para recubrimientos de HIGO.....	115

Tabla 46: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en cada eje para recubrimientos de TRLO. ....	115
Tabla 47: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en cada eje para recubrimientos de TRHI.....	116
Tabla 48: Calibración flujo de salida equipo.....	132
Tabla 49: Temperatura obtenidas al aplicar diferentes tensiones de voltaje al calefactor de cartucho.....	140
Tabla 50: Tiempos de medición establecidos para cada experimento de migración de lubricante.....	142
Tabla 51: Peaks de difracción principales de los diagramas de XDR en rad para los diferentes compuestos. ....	143
Tabla 52: Resultados de FWHM con su cambio respectivo a radianes. ....	143
Tabla 53: Resumen de distancias interplanar de cada muestra por la ley de Bragg. ....	144
Tabla 54: Resultados del tamaño promedio de cristal de cada muestra por la ecuación de Scherrer. ....	145
Tabla 55: Resultados del promedio de capas para cada muestra.....	145

## Índice de Figuras

Figura 1: Área de contacto entre superficies, (a) área de contacto aparente y (b) área de contacto real [12].....	4
Figura 2: Cuerpo sobre plano inclinado [12].....	5
Figura 3: Ejemplo de adhesión y rotura durante el deslizamiento de dos superficies en contacto [12].....	6
Figura 4: Se presenta los diferentes tipos de lubricación. (a) Se representa el grosor de la película de lubricante con respecto a la separación entre superficies. (b) Comportamiento del coeficiente de fricción con respecto al parámetro de Sommerfeldt llamada Curva de Stribeck [17]. ....	10
Figura 5: Esquema del actuar de fuerzas sobre el lubricante debido a un gradiente de temperatura [22]. ....	12
Figura 6: Efecto de un gradiente de temperatura en las fuerzas que actúan sobre la gota. (a) El flujo superficial se induce debido a la fuerza de Marangoni desplazando la gota desde la zona caliente a la zona fría, el flujo inverso es producido por las fuerzas capilares, hacia la zona de mayor calor. (b) Vórtices internos de la gota producto de las fuerzas inducidas por el gradiente de temperatura [20]. ....	12
Figura 7: Estructura 2D del grafeno [28].....	14
Figura 8: Propuesta de estructura química de GO basada en el modelo Lerf-Klinowski [40]. ....	16
Figura 9: Zona de toma de muestra de ángulos de contacto. ....	29

Figura 10: Patrones de XRD con sus peak característicos. (a) Se presenta para Grafito prístino. (b) Se presenta para GO. Línea azul para el LOGO y roja para el HIGO. (c) Se presenta para RGO. Línea verde TRLO y púrpura para el TRHI.....	33
Figura 11: Espectro completo de los resultados de XPS. (a) Se muestra LOGO. (b) Se muestra HIGO.....	37
Figura 12: Espectro completo de los resultados de XPS para TRLO.....	38
Figura 13: Espectro de XPS de la región C1s para (a) LOGO, (b) HIGO y (c) TRLO. ....	39
Figura 14: Espectro XPS de la región O1s de (a) LOGO, (b) HIGO y (c) TRLO. ...	42
Figura 15: Espectro completo de EDS de (a) LOGO, (b) HIGO y (c) TRLO.....	45
Figura 16: Espectro de Raman para distintas muestras para (a) Para grafito prístino, (b) GO, línea azul para el LOGO y roja para el HIGO y (c) RGO, línea verde para el TRLO y rosada para el TRHI.....	47
Figura 17: Dependencia de la posición de banda G y su FWHM para cada una las nanopartículas.....	49
Figura 18: Variación de relación en la intensidad entre D/G y 2D/G para cada una de las nanopartículas. ....	50
Figura 19: Imágenes TEM de (a y b) LOGO. (c y d) HIGO y (e y f) TRLO. ....	51
Figura 20: RGO en solución de agua destilada, justo después del baño de ultrasonido.....	54
Figura 21: Fotos digitales de óxidos de grafeno (LOGO e HIGO) y óxidos de grafeno reducidos (TRLO y TRHI) dispersados en distintos solventes orgánicos. Superior: inmediatamente luego de un baño de ultrasonido de 1 [hr]. Inferior: Dispersiones luego de 1 [hr] desde el baño de ultra sonido.....	56
Figura 22: Recubrimientos de distintas concentraciones de LOGO (a) 0,3 [mg/mL], (b) 1 [mg/mL], (c) 2 [mg/mL] y (d) 5 [mg/mL]. ....	57
Figura 23: Recubrimientos de distintas concentraciones de HIGO (a) 0,3 [mg/mL], (b) 1 [mg/mL], (c) 2 [mg/mL] y (d) 5 [mg/mL]. ....	58
Figura 24: Recubrimientos de distintas concentraciones de TRLO (a) 0,3 [mg/mL], (b) 1 [mg/mL], (c) 2 [mg/mL] y (d) 5 [mg/mL]. ....	59
Figura 25: Recubrimientos de distintas concentraciones de TRHI (a) 0,3 [mg/mL], (b) 1 [mg/mL], (c) 2 [mg/mL] y (d) 5 [mg/mL]. ....	60
Figura 26: Ejemplo obtención de datos mediante software Gwyddion, en TRHI con concentración 2 [mg/mL]. (a) Perfil centrado junto con la línea 1, zona de extracción de datos. (b) Perfil de rugosidad extraídos.....	61
Figura 27: Resultados ángulo de contacto estático para (a) LOGO y (b) HIGO....	66
Figura 28: Resultados ángulo de contacto estático para (a) TRLO y (b) TRHI. ....	69
Figura 29: Resultados ángulo de contacto dinámico, de avance, retroceso e histéresis donde (a), (c) y (e) son LOGO y (b), (d) y (f) son HIGO respectivamente. ....	72

Figura 30: Resultados ángulo de contacto dinámico, de avance, retroceso e histéresis donde (a), (c) y (e) son TRLO y (b), (d) y (f) son TRHI respectivamente. ....	76
Figura 31: Resultados eje Y desglosado en los puntos coordinados que entrega el programa computacional inmediatamente después de ser depositada (a) y 1 segundo después (b).....	80
Figura 32: Resultados eje X desglosado en los puntos coordinados que entrega el programa computacional inmediatamente después de ser depositada (a) y 1 segundo después (b).....	82
Figura 33: Imágenes migración de lubricante, (a) justo al momento de depositar la gota y (b) 60 segundos después para la referencia. ....	84
Figura 34: Imágenes migración de lubricante, a la izquierda justo al momento de depositar la gota (a, c, e y g) y derecha 60 segundos después (b, d, f y h) para LOGO, HIGO, TRLO y TRHI con concentración de 0,3 [mg/mL]. ....	85
Figura 35: Resultados para recubrimientos con concentración 0,3 [mg/mL] para (a) Velocidad en el eje X (b) cuociente de las subvelocidades en el eje X.....	87
Figura 36: Resultados ajustados para recubrimientos con concentración 0,3 [mg/mL] para (a) Velocidad en el eje X y (b) cuociente de las subvelocidades del eje X....	88
Figura 37: Resultados ajustados para recubrimientos con concentración 0,3 [mg/mL] para (a) Velocidad en el eje Y y (b) desglose de la velocidad.....	90
Figura 38: Imágenes migración de lubricante, a la izquierda justo al momento de depositar la gota (a, c, e y g) y derecha 60 segundos después (b, d, f y h) para LOGO, HIGO, TRLO y TRHI con concentración 1 [mg/mL]. ....	94
Figura 39: Resultados ajustados para recubrimientos con concentración 1 [mg/mL] para (a) velocidad en el eje X y (b) desglose de la velocidad.....	95
Figura 40: Resultados ajustados para recubrimientos con concentración 1 [mg/mL] para (a) velocidad en el eje Y y (b) desglose de la velocidad.....	97
Figura 41: Imágenes migración de lubricante, a la izquierda justo al momento de depositar la gota (a, c, e y g) y derecha 60 segundos después (b, d, f y h) para LOGO, HIGO, TRLO y TRHI con concentración 2[mg/mL]. ....	101
Figura 42: Resultados ajustados para recubrimientos con concentración 2 [mg/mL] para (a) Velocidad en el eje X y (b) desglose de la velocidad.....	102
Figura 43: Resultados ajustados para recubrimientos con concentración 2 [mg/mL] para (a) Velocidad en el eje Y y (b) desglose de la velocidad.....	104
Figura 44: Imágenes migración de lubricante, a la izquierda justo al momento de depositar la gota (a, c, e y g) y derecha 60 segundos después (b, d, f y h) para LOGO, HIGO, TRLO y TRHI con concentración 5 [mg/mL]. ....	108
Figura 45: Resultados ajustados para recubrimientos con concentración 5 [mg/mL] para (a) Velocidad en el eje X y (b) desglose de la velocidad.....	109
Figura 46: Resultados ajustados para recubrimientos con concentración 5 [mg/mL] para (a) Velocidad en el eje Y y (b) desglose de la velocidad.....	111

Figura 47: Partes equipo experimental.....	128
Figura 48: Equipo Experimental armado .....	129
Figura 49: Equipos con corriente eléctrica cortada. ....	130
Figura 50: Limpieza de aerógrafo. (A) Punta de disparo desmontada. (B) Limpieza zona de carga.....	131
Figura 51: Referencia para establecer 120 [°C] en plancha calefactora. ....	133
Figura 52: Materiales para retirar muestras.....	134
Figura 53: Ejemplo revestimientos. (a) Muestra refencia. (b) Muestra correctamente revestida y bien retirada (c) Muestra correctamente revestida pero dañada al retirar, se señala con la flecha. (d) Muestra que fue correctamente revestida pero dañada completamente en el retiro. ....	135
Figura 54: Montaje experimental equipo de migración de lubricante. ....	136
Figura 55: Revisión del equipo Izq.: Tablero de seguridad con el automático apagado. Centro: Extensión eléctrica apagada. Der.: Regulador de voltaje en cero. ....	137
Figura 56: Materiales para la limpieza del equipo. ....	138
Figura 57: Limpieza y preparación del calefactor de cartucho. (a) Calefactor sucio. (b) Lijado del calefactor. (c) Calefactor limpio. (d) Calefactor engrasado.....	139
Figura 58: Calibración del software. (a) Micrómetro y muestra de referencia. (b) Medición de la muestra. (c) Vista de las cámaras lateral (izq.), frontal (der.), luz de la cámara (flecha verde) y calibración del equipo (flecha roja). (d) Procedimiento de calibración del software. ....	140
Figura 59: Imagen digital de disoluciones de GO inmediatamente luego de un baño de ultrasonido de 1 [hr]. Se ordenan en orden creciente de concentraciones desde (a) hasta (d). LOGO en izquierda de cada foto e HIGO derecha de cada foto....	146
Figura 60: Imagen digital de disoluciones de GO posterior a 1 [hr] luego de ser retirados del ultrasonido. Se ordenan en orden creciente de concentraciones desde (a) hasta (d). LOGO en izquierda de cada foto e HIGO derecha de cada foto....	146
Figura 61: Imagen digital de disoluciones de RGO inmediatamente luego de un baño de ultrasonido de 1 [hr]. Se ordenan en orden creciente de concentraciones desde (a) hasta (d). TRLO en izquierda de cada foto y TRHI derecha de cada foto.....	147
Figura 62: Imagen digital de disoluciones de RGO posterior a 1 [hr] luego de ser retirados del ultrasonido. Se ordenan en orden creciente de concentraciones desde (a) hasta (d). TRLO en izquierda de cada foto y TRHI derecha de cada foto.....	148
Figura 63: Ejemplo obtención de datos mediante software Gwyddion, en TRHI con concentración 2 [mg/mL]. (a) Perfil inicial entregado por el software. (b) Perfil 3D del recubrimiento.....	149
Figura 64: Ejemplo obtención de datos mediante software Gwyddion, en TRHI con concentración 2 [mg/mL]. (a) Perfil corregido en software. (b) Perfil 3D corregido del recubrimiento.....	150

Figura 65: Ejemplo obtención de datos mediante software Gwyddion, en TRHI con concentración 2 [mg/mL]. (a) Perfil centrado junto con la línea 1, zona de extracción de datos. (b) Gráficos de datos de rugosidad extraídos..... 151

# 1 INTRODUCCIÓN

---

## 1.1 CONTEXTO

La tribología es la ciencia que estudia fricción, desgaste y lubricación en el contacto de dos superficies sólidas. Elementos que tienen incidencia en la vida útil de maquinaria de todo tipo. Al ser parte fundamental de prácticamente todas las piezas que posean movimiento como: pistones, engranajes, frenos, embragues rodamientos, etc. Al respecto, la tribología toma en cuenta el tipo de superficie del contacto, la geometría del equipo, el sistema de aplicación de lubricante, el medio donde ocurre y las condiciones de operación [1].

Uno de los primeros antecedentes que se tiene sobre el uso de lubricante viene del antiguo Egipto y la construcción de la pirámide de Giza, donde hacían uso de grasa animal para lubricar carros y carretas utilizadas en el transporte de grandes rocas [2]. Posteriormente, encontramos otro con la revolución industrial época que propició grandes avances en la tribología. En ese entonces por primera vez, se tuvo un fundamento matemático por parte de Osborne Reynolds quien publicó una ecuación diferencial para la presión hidrodinámica [3].

Pasada la mitad del siglo 20 un estudio liderado por Hamilton [4] publicó el primer trabajo sobre la modificación de la rugosidad de la superficie, que abriendo las puertas a masivas investigaciones en este tema. Posteriormente, este estudio tuvo una revitalización en su interés en la década de los 90 con el desarrollo del texturizado de superficie por láser [5]. Esta área ha concentrado gran parte los proyectos en la tribología en las últimas décadas.

Actualmente el aumento en el consumo de energía global, la disminución de combustibles fósiles y la toma de conciencia por los gases de efecto invernadero (GEI) producidos por la actividad humana, le han dado una gran importancia a la sustentabilidad y la eficiencia energética [6].

El consumo de lubricantes anualmente es cerca de 40 millones de toneladas anuales [7], siendo la utilización de este el método más común para evitar la fricción y desgaste en maquinarias, al generar una capa entre ambas superficies que reduce el contacto significativamente. En materia energética el total consumido anualmente en el mundo es  $5,84 \cdot 10^{20}$  [J] donde aproximadamente el 5,4% es utilizado en superar pérdidas por fricción y desgaste solo en términos de energía utilizada en transporte, quedando sin contabilizar pérdidas en equipos como generadores, turbinas, etc. [8,9].

## **1.2 MOTIVACIÓN**

El impacto que puede provocar los avances en nuevas tecnologías aplicadas en la tribología es enorme, por lo que constantemente se están buscando nuevas soluciones para la eficiencia energética y desgaste de material. Una serie de estudios encabezados por Holmberg focalizados en el consumo de energía de combustibles en automóviles [10] y vehículos pesados de carretera [11] debido a la fricción, han establecido que cerca de un 33% del consumo energético es, principalmente a fricción en el motor, transmisión y frenos. Holmberg sostiene que con la implementación de nuevas tecnologías se puede reducir las pérdidas por fricción en un 18% para automóviles y 14% para vehículos pesados. Una reducción de esta magnitud puede aumentar hasta en un 2,5 veces la eficiencia del combustible lo que conlleva una reducción en la energía utilizada, la emisión de GEI y un aumento en la vida útil de los vehículos.

Existen diversas áreas de investigación en la búsqueda de mejorar las propiedades tribológicas de una superficie. Entre ellas, una no tan extensamente desarrollada como las antes mencionadas, es el cambio en la química de superficie. Al respecto, esta puede ser modificada mediante el recubrimiento de la superficie con nanopartículas.

En esta investigación se destaca el potencial que tienen las nanopartículas de óxidos de grafeno y óxidos de grafeno reducido en la modificación de la química de superficie. Sumado a lo anterior, se destaca la homogeneidad esperada en la superficie por la deposición mediante spray coating. En este orden de ideas, el efecto que esto puede tener en las propiedades tribológicas de la superficie puede significar una gran disminución del requerimiento energético para superar la fricción y disminuir el desgaste de la superficie.

## **1.3 OBJETIVOS**

### **1.3.1 Objetivo General**

Generar un sistema de spray coating de nanopartículas de óxido de grafeno en una superficie de acero inoxidable y estudiar la migración de lubricante con diferencia en la química de la superficie.

### **1.3.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido con diferentes grados de oxidación mediante el método de Hummers modificado.
- Caracterizar química y morfológicamente las nanopartículas, utilizando Espectroscopía Raman, microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (TEM), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS),

difracción de rayos X (XPS), espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), obteniendo su tamaño, forma, espesor, calidad, grupos funcionales presentes y relación carbono oxígeno (C/O).

- Analizar la estabilidad de las nanopartículas en diferentes solventes mediante estudios de dispersión.
- Depositar óxidos de grafeno y óxidos de grafeno reducido con distintos grados de oxidación sobre un sustrato de acero inoxidable (AISI 430 – 2B).
- Caracterizar las superficies modificadas de acero inoxidable, analizando la homogeneidad en la deposición en la superficie utilizando interferometría de luz blanca (WLI).
- Analizar críticamente los cambios; con respecto al ángulo de contacto, de histéresis y la migración de lubricante en las superficies modificadas.

## 2 ESTADO DEL ARTE

---

### 2.1 BASES DE LA TRIBOLOGÍA

Cuando dos superficies entran en contacto es importante identificar el área aparente de contacto y el área real de contacto, esta última depende la rugosidad presente de la superficie y es apreciable en una vista microscópica [12].

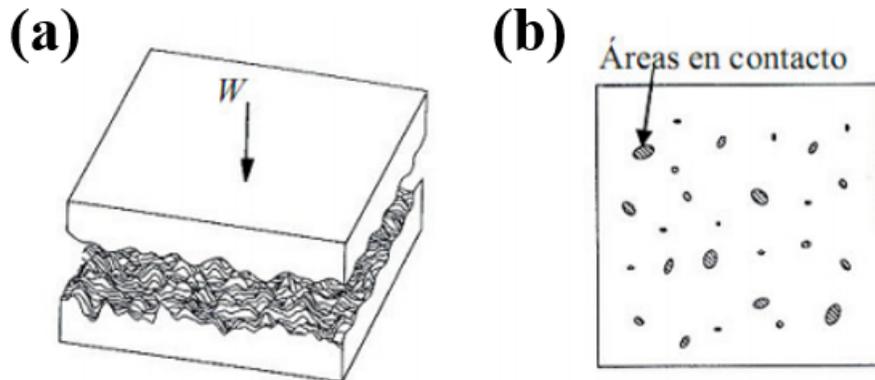


Figura 1: Área de contacto entre superficies, (a) área de contacto aparente y (b) área de contacto real [12].

Como se muestra en la Figura 1 (a) se ve una superficie rugosa donde el área aparente de contacto es el área del cuadrado, mientras que en (b) se observa el área real de contacto, que corresponde a la suma de las áreas pequeñas donde efectivamente existe contacto. Lo anterior esto ocurre en todos los deslizamientos entre superficies. Cuestión por la cual, la rugosidad tiene una tremenda importancia y ha sido el eje de la mayoría de los estudios tribología.

#### 2.1.1 Fricción

La fricción es la fuerza que opone resistencia al movimiento de dos superficies que se encuentren en contacto. El vector de esta fuerza apunta en dirección contraria al movimiento, matemáticamente se define la fricción como:

$$F = \mu \cdot W \quad (1)$$

donde  $F$  es la fuerza de fricción,  $W$  es la carga normal sobre el área de contacto dependiente del peso del cuerpo y  $\mu$  es la constante conocida como el coeficiente de fricción. Existen dos tipos de coeficiente de fricción: el estático ( $\mu_e$ ), que se opone al inicio del movimiento y el cinético ( $\mu_c$ ), que manifiesta una vez comienza el movimiento y durante este [13].

Considerando un cuerpo en reposo sobre un plano inclinado con determinado ángulo  $\theta$  suficientemente pequeño para que no exista movimiento, el coeficiente estático se puede definir como:

$$\mu_e = \tan \theta \quad (2)$$

Es importante señalar que si la inclinación del ángulo  $\theta$  comienza a crecer llegará un ángulo crítico en el que el cuerpo empiece a deslizarse como se muestra en la Figura 2 [12], esto es válido en casos con o sin lubricación.

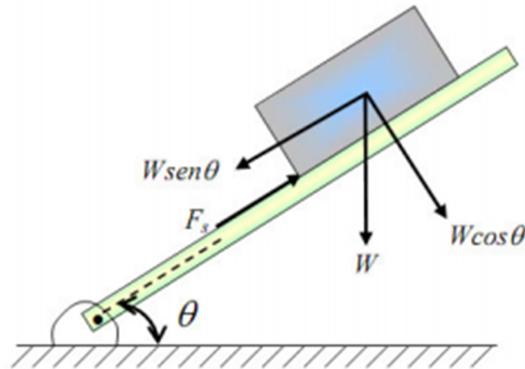


Figura 2: Cuerpo sobre plano inclinado [12].

La segunda ley de la fricción dice que la fuerza de fricción es independiente del área de contacto entre los dos cuerpos en contacto, lo que implica que no importa que cara del paralelepípedo anterior esté sobre la superficie su coeficiente de fricción será el mismo [12].

La tercera ley, realizada por Coulomb plantea que el coeficiente de fricción cinético es independiente de la velocidad de desplazamiento que lleve el cuerpo una vez que se encuentra en movimiento.

Generalmente en equipos, la energía producida por la fricción no contribuye de manera eficiente al funcionamiento de este, es más, esta es liberada en forma de calor, razón por la cual se intenta disminuir lo más posible.

El nivel de fricción es dependiente de muchos factores como la temperatura, la geometría, y propiedades de la superficie donde ocurre el contacto, la velocidad del movimiento entre las superficies, el lubricante utilizado con sus propiedades, entre otras.

### 2.1.2 Desgaste

El desgaste se define como el daño que se produce cuando dos superficies sólidas deslizan una sobre otra. Esto se ve reflejado en una progresiva pérdida del material de la superficie. A su vez, el material desprendido puede salir del área de contacto,

ser transferido de una superficie a otra, o bien, puede estar libre sobre la zona de contacto [1].

Existen distintos mecanismos de desgaste en superficies metálicas, los cuales pueden ocurrir de forma independiente o paralela, los principales que tienen trascendencia con la investigación son:

### 2.1.2.1 Adhesivo o por deslizamiento

En los puntos de contactos reales entre las superficies metálicas pueden ocurrir uniones adhesivas que junto con el movimiento relativo producen altas presiones locales en dichos puntos. A consecuencia de lo señalado, comienza proceso de deterioro de tipo progresivo, que deriva en la formación de fragmentos adheridos y/o traspasados de una superficie a otra, también puede suceder que el material gastado se desprenda generando partículas de derbis. En la Figura 3 se puede ver un ejemplo de este tipo de desgaste junto con el punto donde ocurre [12].

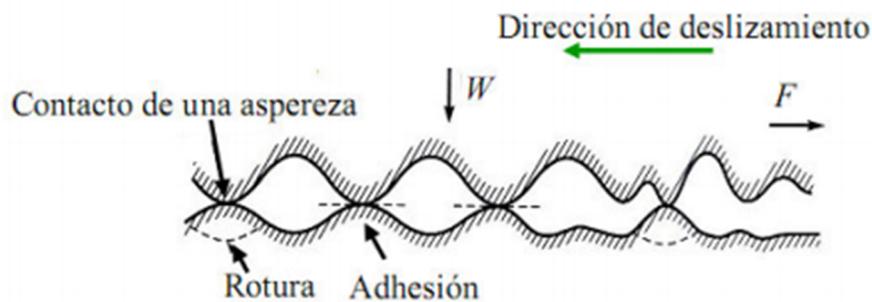


Figura 3: Ejemplo de adhesión y rotura durante el deslizamiento de dos superficies en contacto [12].

### 2.1.2.2 Desgaste por fatiga

Este tipo de desgaste ocurre bajo cargas cíclicas. Estos ciclos de carga y descarga a los que se ve expuesto el material pueden provocar grietas superficiales y/o subsuperficiales, que con el paso del tiempo alcanzan un número crítico de ciclos, sufriendo una rotura de parte importante de material.

A diferencia del desgaste adhesivo, aquí no hay un desgaste progresivo, es decir, el desgaste de material antes del ciclo crítico es despreciable. Esto provoca que analizar la cantidad removido por la fatiga no sea una variable significativa para el estudio de este mecanismo. Lo que sí es relevante es la vida útil del material en función del número de ciclos o revoluciones de trabajo antes de que ocurra esta falla por fatiga. En la Figura 3 también se puede apreciar un ejemplo de rotura y el alcance que este posee [12].

### **2.1.2.3 Desgaste por abrasión**

Este mecanismo de desgaste se da por la presencia de partículas duras entre el contacto de las dos superficies. El desgaste en cuestión se presenta en dos formas. En primer lugar, cuando las partículas presentes son externas al material de las superficies, ocasión en la cual se denomina abrasión de tres cuerpos. Esta abrasión, generalmente se observa por contaminantes. En segundo lugar, se denomina abrasión de dos cuerpos, cuando las partículas que producen la abrasión son dorbis generadas por el desgaste adhesivo. Las superficies expuestas a este tipo de desgaste presentan rayados y/o marcas sobre la superficie.

### **2.1.3 Lubricación**

El principal objetivo del lubricante es reducir y controlar la fricción y el desgaste, fenómenos que provocan grandes pérdidas de energía en la industria. En este orden de cosas, la lubricación es un elemento fundamental en el diseño mecánico de equipos. La función de la lubricación es impedir que las superficies en movimiento entren en contacto directo. Existen lubricantes sólidos, líquidos y gaseosos [7].

Un lubricante no solo facilita el movimiento relativo y evita el contacto directo entre dos superficies también debe ser capaz de eliminar rápida y eficazmente el aumento de temperatura generado por el cizallamiento de él mismo. Debido a esto, el lubricante debe poseer una conductividad térmica adecuada para actuar como refrigerante en el contacto [14].

Debido a las altas temperaturas que se puede alcanzar en el roce, la estabilidad termo oxidativa de los lubricantes es de suma importancia para minimizar su degradación mientras se utiliza. Con este propósito estos deben presentar baja volatilidad e inflamabilidad [15].

Otra propiedad importante y objeto de variadas investigaciones es la viscosidad del lubricante. Los líquidos que tengan alta viscosidad forman una película estable entre las superficies y evitan el contacto entre ambas. En particular esta propiedad es la más importante en aceites lubricantes, que serán los estudiados en esta investigación [16].

Otro aspecto destacable de los lubricantes es su untuosidad, que se define como la capacidad de adherirse a una superficie, producida por la presencia de moléculas con un fuerte grupo polar, tales como alcoholes o ácidos.

Cabe destacar que se debe evitar que el lubricante provoque corrosión de los materiales en contacto, ya que apresuraría el desgaste de estos. Un lubricante que cumple con tener las propiedades mencionadas es la poli-(alfa)-olefina sin aditivos (PAO) con una viscosidad cinemática de 7,8 [cSt] a 100 [°C] abreviada como PAO

8. Este es un aceite no polar sintético, elegido en esta investigación, cuyas sus propiedades se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Propiedades del aceite PAO 8 especificadas por el proveedor.

Propiedad	PAO 8
Viscosidad cinemática a 100 [°C]	7,8 [cSt]
Viscosidad cinemática a 40 [°C]	48 [cSt]
Índice de viscosidad	145
Gravedad específica	0,83

### 2.1.3.1 Regímenes de lubricación

Se pueden clasificar varios tipos de lubricación dependiendo del espesor de la película. Existen cuatro tipos de regímenes de acuerdo al diagrama de Stribeck [17], lubricación límite (BL), lubricación mixta, lubricación elastohidrodinámica (EHL) y lubricación hidrodinámica (HDL) [7].

La lubricación límite ocurre cuando la viscosidad y/o la velocidad de movimiento relativo son bajas, o bien, la carga es alta. Estos factores hacen que el espesor de lubricante provoque la formación de una capa a nivel molecular sobre el substrato. Estas condiciones generan que exista un alto coeficiente de fricción.

La lubricación mixta se genera cuando la lubricación límite se combina con fricción por fluido, en este caso hidrodinamicamente. Este régimen suele presentarse en partes de maquinarias que funcionan normalmente con lubricación hidrodinámica, la lubricación mixta se presenta al momento de comenzar o finalizar los movimientos. Se da cuando se cuenta con una pequeña capa de lubricante que se asemeja a la rugosidad de la superficie [7].

La lubricación elastohidrodinámica, se da cuando existe una deformación elástica de un elemento, por ejemplo, cuando una rueda con una determinada carga, se deforma momentáneamente mejorando las características de la lubricación elastohidrodinámica. Se presenta cuando la película es lo suficientemente gruesa como para que las superficies no estén en contacto, es decir, el espesor mínimo de la película debe ser ligeramente superior a la suma de las rugosidades de ambas superficies

Es una fase intermedia de los dos tipos de lubricación mixta y la siguiente que es la lubricación hidrodinámica, en este régimen se observa un aumento en el coeficiente de fricción debido a que comienza a presentarse la presión de fluido por la capa de lubricante existente [7].

La lubricación hidrodinámica sucede cuando una película gruesa de lubricante se interpone entre las dos superficies, por lo que no se tocan en ningún punto, lo que conlleva un gran uso de lubricante. Estas condiciones generan un movimiento sin desgaste, pero si con un coeficiente de fricción producido por el contacto de cada superficie con el lubricante, lo que aumenta la presión de fluido [1].

La película hidrodinámica se forma cuando el movimiento de la superficie, la geometría y la viscosidad del fluido se combinan para aumentar la presión del lubricante lo necesario para soportar la carga aplicada. Es este aumento de presión es el que separa las superficies y evita el contacto entre ellas.

Para clasificar que tipo de régimen de lubricación tiene el sistema tribológico, se tiene el parámetro  $\lambda$  que representa el grosor específico de la película. Para calcularlo, se necesita el espesor mínimo de película del lubricante y  $Ra_i$  la rugosidad media de cada superficie en contacto se presenta la ecuación (3) el cálculo del parámetro [7].

$$\lambda = \frac{\text{espesor mínimo de película lubricante}}{\sqrt{Ra_1^2 + Ra_2^2}} \quad (3)$$

Si  $\lambda > 3$  el régimen será hidrodinámico, si  $\lambda < 1$  se genera el régimen de lubricación límite, ya que como se explicó no hay una película completa separando las superficies. Si el valor de  $\lambda$  está entre esos valores se considera una lubricación mixta o régimen elastohidrodinámico.

Se presenta a continuación la curva de Stribeck que representa la variación que tiene la fricción con respecto al parámetro de Sommerfeldt [17].

$$\frac{\eta \cdot v}{F_N} \quad (4)$$

El parámetro de Hersey está compuesto por  $v$  como la velocidad de deslizamiento,  $\eta$  como la viscosidad dinámica y  $F_N$  la fuerza normal aplicada. En la Figura 4 se muestra tanto la variación del grosor específico de la película ( $\lambda$ ) como el coeficiente de fricción ( $f$ ) con respecto a la variación del parámetro de Hersey descrito en la ecuación (4) [17].

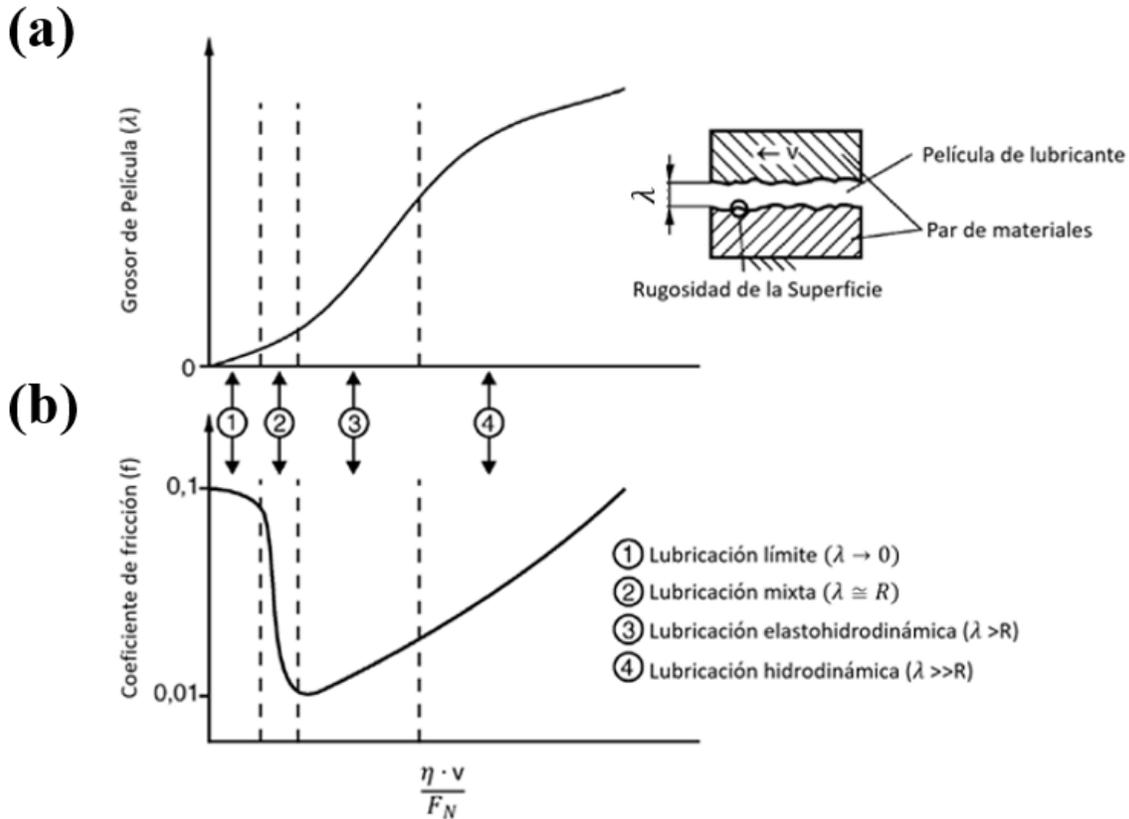


Figura 4: Se presenta los diferentes tipos de lubricación. (a) Se representa el grosor de la película de lubricante con respecto a la separación entre superficies. (b) Comportamiento del coeficiente de fricción con respecto al parámetro de Sommerfeldt llamada Curva de Stribeck [17].

## 2.2 MIGRACIÓN DE LUBRICANTE

En el régimen de lubricación mixta las superficies no están completamente separadas, esto implica que en los puntos reales de contacto se presentará un aumento en la fricción provocando a su vez, un incremento en la temperatura local. Es importante destacar que, cualquier diferencia térmica sobre 1 [K/mm] tiene incidencia en el comportamiento del lubricante [18].

Las tensiones interfaciales son dependientes de la temperatura por lo que la existencia de un gradiente de temperatura induce a un desbalance en las tensiones interfaciales, disminuyendo cuando se eleva la temperatura. El movimiento de gotas en este entorno desbalanceado es un importante fenómeno en donde, la química, la física y la ingeniería se ven involucrados [19].

Al movimiento de las gotas se le conoce como migración termocapilar, la cual atrae una gran atención en los sistemas tribológicos en donde exista un gradiente de

temperatura, pues esta migración puede conllevar un una falta de lubricante en las áreas de contacto, causando potenciales fallas en la lubricación, aumentando la fricción y/o desgaste de material [19].

Analizar las fuerzas implicadas en esta migración posee relevancia para modificar el comportamiento del movimiento del lubricante. La literatura se ha encargado de realizar un modelo teórico para la migración termocapilar basado en la derivación de dos fuerzas principales: La fuerza impulsada por el desbalance de las tenciones interfaciales en las proximidades de los puntos de contacto de las tres fases y la fuerza de resistencia viscosa [17–20].

La fuerza impulsora ocurre en los puntos extremos de una gota donde convergen la fases líquida, sólida y gaseosa de acuerdo a la ecuación de Young [19]. Esto provoca que la fuerza sea directamente dependiente del Angulo de contacto de la gota con la superficie [20]. La expresión matemática de la ecuación de Young desbalanceada es:

$$F_d = (\sigma_{SG} - \sigma_{SL})_{T_H} - (\sigma_{SG} - \sigma_{SL})_{T_L} \quad (5)$$

donde  $F_d$  es la fuerza impulsora del movimiento,  $\sigma_{SG}$  y  $\sigma_{SL}$  son las fuerzas de tensión interfacial sólido-gas y sólido-líquido, respectivamente. La ecuación (5), describe el flujo de Marangoni, que promueve el movimiento desde la zona de mayor temperatura a la menor [19,20].

Las superficies poseen rugosidad y son químicamente heterogéneas lo que afecta la forma de la gota sobre ella, generando una diferencia en los ángulos de los extremos de la gota, llamado efecto de histéresis del ángulo de contacto. Este efecto tiene un impacto directo en el balance de las fuerzas presentes en los puntos de contacto de las tres fases en los extremos de la gota.

Tadmor et al. [21] notó que este efecto genera una retención lateral que opera sobre la gota, impidiendo su movimiento. Se definen los ángulos de contacto de avance y retroceso como  $\theta_a$  y  $\theta_r$  respectivamente. Esta retención genera un flujo capilar desde el  $\theta_a$  hacia  $\theta_r$ , la representación matemática de esta fuerza de retención lateral ( $F_{RL}$ ) es [18,19,21]:

$$F_{RL} = \sigma_{LG} (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (6)$$

donde  $\sigma_{LG}$  es la fuerza de tensión interfacial entre líquido-gas. Se puede afirmar que en los casos de migración de lubricante la fuerza impulsora supera a la fuerza de

retención lateral junto con la fuerza de resistencia viscosa. Los flujos presentes en la gota se presentan en la Figura 5 [22].

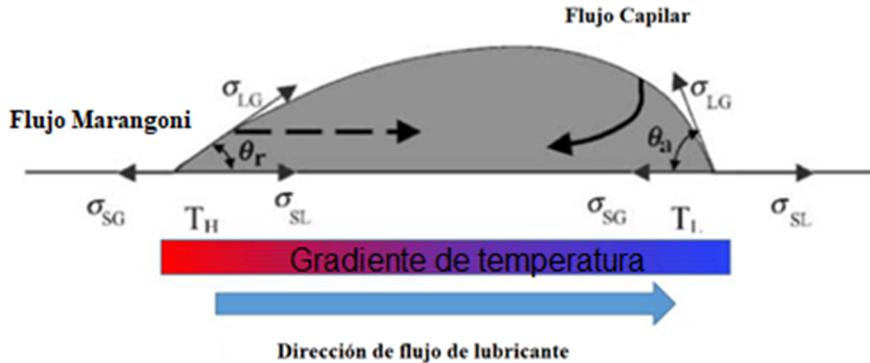


Figura 5: Esquema del actuar de fuerzas sobre el lubricante debido a un gradiente de temperatura [22].

Se presenta la vista de una gota sometida a un gradiente de temperatura y como esta se desplaza hacia las zonas de menor temperatura, si bien para que exista este movimiento el flujo de Marangoni es superior al capilar este último no deja de existir, provocando vórtices dentro de la gota. Esto se presenta en la Figura 6 [20].

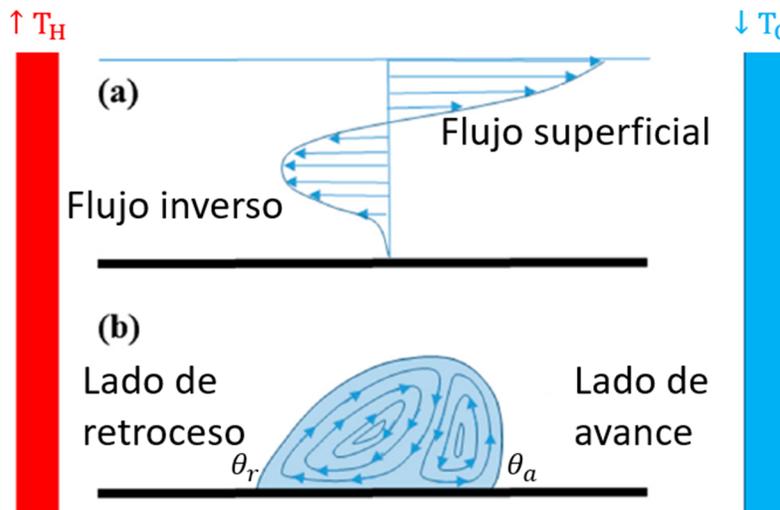


Figura 6: Efecto de un gradiente de temperatura en las fuerzas que actúan sobre la gota. (a) El flujo superficial se induce debido a la fuerza de Marangoni desplazando la gota desde la zona caliente a la zona fría, el flujo inverso es producido por las fuerzas capilares, hacia la zona de mayor calor. (b) Vórtices internos de la gota producto de las fuerzas inducidas por el gradiente de temperatura [20].

Por otro lado, está la fuerza de resistencia viscosa, la cual se opone complemente al movimiento de la gota, manifestándose solo en la interfase sólida-líquida y al

interior de la gota. Dai. et al. [19] definió matemáticamente esta fuerza, en la ecuación (7) se presenta en la situación de gradiente de temperatura:

$$F_V = \int_{T_C}^{T_H} \tau_{xz(z=0)} dx \quad (7)$$

Donde  $T_H$  y  $T_C$  son los puntos en el eje X en los extremos de la gota y  $\tau_{xz}$  es el estrés viscoso de la interfase sólido-líquido.

## 2.3 MOJABILIDAD

La mojabilidad es la capacidad que tiene un líquido para extenderse y dejar un rastro sobre un sólido. Esta depende de la interacción de las fuerzas intermoleculares de los materiales en contacto. Entre más pequeño sea el ángulo de contacto mejor será la mojabilidad, cuestión que se presenta en superficies hidrofílicas con ángulos agudos. Por otro lado, cambio para ángulos de contacto obtusos se considera que la superficie es hidrofóbica [23].

El nivel de mojabilidad que tenga el líquido con la superficie es de suma importancia a la hora de estudiar la migración de lubricante. Esta mojabilidad puede ser modificada por tres grandes métodos: alterando la rugosidad de la superficie, las propiedades físicas del lubricante o modificando la química de la superficie [24]. Se indagará sobre la última de estas.

Al respecto, la literatura ha estudiado ampliamente que la mojabilidad de una superficie puede ser ajustada modificando la química de la superficie, generando alteraciones en la humectación de las superficies. En este sentido, se persigue evitar que el gradiente de temperatura sea dominante en el movimiento del lubricante, intentando aumentar la zona de contacto de la superficie modificada con el lubricante [23–26].

Existen muchas configuraciones para modificar la química de una superficie, en esta investigación se realizará mediante la deposición de nanopartículas de óxido de grafeno y óxidos de grafeno reducido, con la finalidad ángulos de contactos bajos, así como el ángulo de histéresis y disminuyendo el comportamiento anisotrópico que se produce por el gradiente de temperatura [23,26].

## 2.4 NANOLÁMINAS DE GRAFENO

En comienzos de la década de 1940, surgieron distintos análisis teóricos sobre el grafeno sugirieron que si fuera posible aislar películas de este material podría exhibir características electrónicas extraordinarias. Fue recién a comienzos del siglo 21 donde se pudo aislar estas nanopartículas, las cuales incluso superaron lo esperado [27].

El grafeno es un material nanométrico bidimensional (2D), que posee solo átomos de carbono. Dichos átomos están en una estructura atómica hexagonal, cada uno de estos está unido a otros tres carbonos mediante enlaces  $sp^2$ , se presenta su estructura en la Figura 7 [28].

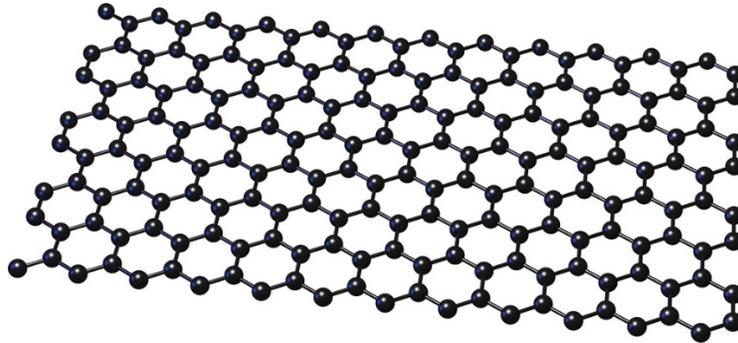


Figura 7: Estructura 2D del grafeno [28].

Las nanopartículas de grafeno se han posicionado como uno de los materiales más importante en las investigaciones actuales. Esto no solo por sus inusuales propiedades como gran resistencia a la fractura o a deformarse, excelente conductividad térmica y películas de 2 dimensiones, sino que también por sus peculiares características electrónicas como partículas de Dirac con dispersión lineal, brecha de energía de transporte y buen coeficiente de absorción simple de luces [29]. Algunas de sus propiedades para una capa de grafeno fueron estudiadas por Baladin et al. [30] y Lee et al. [31] estas se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: Propiedades relevantes del grafeno [30,31].

Propiedad	Valor
<b>Módulo de Young</b>	$\sim 1.100 \text{ GPa}$
<b>Resistencia a la fractura</b>	$125 \text{ GPa}$
<b>Conductividad Térmica</b>	$\sim 5.000 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
<b>Movilidad eléctrica</b>	$200.000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$
<b>Área superficial específica</b>	$2.630 \text{ m}^2/\text{g}$

En la tribología el grafeno tiene un alto atractivo por varias razones. Su alta resistencia mecánica, incluso hasta 8 veces la del acero podría reducir el desgaste entre dos superficies en contacto. Lo anterior es de gran relevancia pues podrían minimizar el daño producido por la fricción lo que implica alargar la vida útil de piezas mecánicas en contaste contacto [32]. Por otro lado, su capacidad de modificar la química de superficie de un substrato alterando su mojabilidad es un efecto de gran interés para mejorar las propiedades tribológicas de un substrato objetivo.

Su efecto en la mojabilidad disminuyendo el ángulo de histéresis en el agua, lo pone como candidato a ser un aditivo para lubricantes [33]. Por igual motivo se puede utilizar para modificar la química de la superficie mejorando la mojabilidad de esta [34]. Es importante destacar un estudio de Rafiee et al. [25] el cual determinó que el agua toma el ángulo de contacto del grafito prístino ( $90,6^\circ$ ) cuando se depositan al menos 6 capas de grafeno, antes de eso el cambio es muy leve. También concluyó que si bien, no existe contacto directo entre el agua y el sustrato, las moléculas de agua no son afectadas por la presencia del grafeno y el sustrato sigue teniendo una adsorción de energía casi igual a la sin el recubrimiento.

Además, en otra investigación Rafiee et al. [35] mostró la incidencia que tiene el solvente utilizado para diluir al grafeno previo al recubrimiento de un sustrato. Demostró que una superficie puede modificar su mojabilidad desde hidrofílico a hidrofóbico con el uso del mismo tipo de nanopartículas de grafeno solo modificando el solvente utilizado.

Los métodos de fabricación del grafeno más utilizados son la exfoliación mecánica del grafito y la deposición química en fase vapor (CVD). Ninguna de estas técnicas ha podido ser adaptada para una fabricación a gran escala y tienen problemas con la homogeneidad de las nanopartículas producidas [36].

Los procesos actuales de fabricación del grafeno están asociados a altos costos, y poca capacidad para ser utilizados en gran escala. Debido a lo anterior es que se consideran sus derivados, como óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (RGO). Estos tienen propiedades similares, incluso superiores en determinadas áreas, como su solubilidad. Además, su fabricación tiene menor costo y se obtienen una mayor homogeneidad en el tamaño de las nanopartículas sintetizadas [37,38].

#### **2.4.1 Nanoláminas de óxidos de grafeno**

Los óxidos de grafeno tienen una estructura hexagonal similar a la del grafeno, pero cuentan con grupos funcionales oxigenados. Estos contienen principalmente grupos hidroxilos ( $-\text{OH}$ ), alcoxi ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ), ácido carboxílico ( $-\text{COOH}$ ) y en menor medida otros también con presencia de oxígeno [39]. Uno de los modelos más aceptados está realizado por el trabajo de Lerf-Klinowski [40], a continuación, en la Figura 8, se presenta una propuesta basada en este modelo realizada por Jia et al. [41].

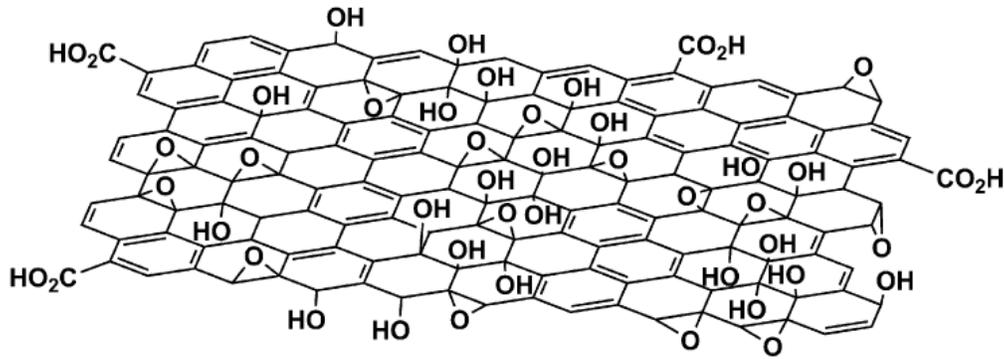


Figura 8: Propuesta de estructura química de GO basada en el modelo Lerf-Klinowski [40].

Los óxidos de grafeno también es un material bidimensional, que contrario al grafeno es hidrofílico, debido a los grupos funcionales presentes en su estructura. Estos grupos funcionales poseen oxígeno, por lo que puede ser dispersado en soluciones de agua destilada. El tamaño de las láminas de grafeno pueden ser desde alguno [nm] hasta [mm], esta versatilidad lo hace un material atractivo para distintos campos de trabajo: electrónica, dispositivos de energía verde, biología, medicina entre otros, todo esto reportado en investigaciones realizadas por Perrozzi et al [42].

El método de síntesis más estudiado en la literatura es el método de Hummers modificado [37], este consiste principalmente en oxidar el grafito puro con nitrato de sodio, permanganato de potasio y ácido sulfúrico. Es importante destacar que el promedio del diámetro de la fuente de carbón usada, en este caso grafito, determinará la dimensión lateral promedio de las láminas de GO resultantes [39].

El grado de oxidación que posea el GO es una variable que se define al modificar los parámetros de la reacción, como la relación entre el grafito utilizado y la cantidad de permanganato de potasio utilizado, la temperatura de operación, el tiempo de las reacciones [43]. Esta facilidad de variar la proporción entre carbonos y oxígenos en su estructura le da una gran versatilidad en investigaciones de diversas áreas.

El uso de grupos funcionales pone atención a la relación de carbonos y oxígenos, en esta investigación se experimentará con distintas configuraciones para probar con un comportamiento anisotrópico de la humectabilidad, por lo que las nanopartículas sintetizadas tienen que ser totalmente caracterizadas tanto física como químicamente [32].

Estudios realizados por Kulkarni et al. [44] en un GO con una relación aproximadamente de 2,2 entre carbono y oxígeno sintetizado mediante el método de Hummers modificado. Determinó que el grosor de una lámina de GO es de 0,72 [nm], aumentando más del doble en comparación al grafeno prístino que posee un

grosor de 0,34 [nm] por lámina. Lo anterior provocado por la presencia de los grupos oxigenado en el GO.

Desde un punto de vista tribológico, no posee un módulo de Young tan alto como del grafeno, sin embargo, es cercano al doble del acero, con un valor con una sola lámina de GO oscilante de  $207,6 \pm 23,4$  [GPa], sintetizada por el método de Hummers modificado [39]. Junto a lo anterior, posee buenas propiedades mecánicas, gran flexibilidad, alta adherencia, que lo posicionan con un alto potencial en aplicaciones relacionadas con la tribología.

### **2.4.2 Nanoláminas de óxidos de grafeno reducidos**

En un esfuerzo por producir un material con las propiedades más cercanas posible a las de grafeno prístino, se han realizado exhaustivas investigaciones para remover los grupos oxigenados al GO [39]. La reducción puede ser lograda de distintas maneras, puede ser vía termal, química o electroquímica, cada una de estas da como resultado diferente morfología, propiedades eléctricas, entre otras diferencias [45].

La reducción termal de GO, implica la descomposición de los grupos oxigenados a gases de monóxidos y dióxidos de carbonos en un ambiente de elevadas temperaturas. La forma más utilizada de realizar la reducción termal es mediante un recocido térmico con altas temperaturas en un ambiente libre de oxígeno [39].

Las reducciones químicas incluyen un agente reductor, el cual es agregado en soluciones de GO, este agente puede ser hidracina, hidruros metálicos o ácido hidrohálicos. Por otro lado, la reducción electroquímica es impulsada exclusivamente por el intercambio de electrones entre el GO y los electrodos de una celda electroquímica [39].

El grosor de RGO depende del cambio en la relación entre carbonos y oxígenos, por lo que el valor fluctúa entre el grosor del grafeno prístino y del GO. Sus propiedades se acercan de mejor manera a las de grafeno prístino que el GO, por ejemplo su módulo de Young fue reportando por Gomez-Navarro et al [46] que lo estableció como 250 [GPa] con una desviación estándar de 150 [GPa] para una lámina de RGO, tal variación es explicada por la dependencia de los defectos que produce los grupos oxigenados, entre más sean removidos mejor módulo de Young tendrá.

En consecuencia, el RGO tiene un gran potencial para mejorar las propiedades tribológicas de una determinada superficie, aún más que el GO ya que sus propiedades son más cercanas a las del grafeno prístino por la eliminación de las impurezas de su estructura [47].

## 2.5 DISPERSIÓN EN SOLVENTES ORGÁNICOS

Generalmente la utilización de los óxidos de grafeno y los óxidos de grafeno reducido necesitan que estar en una suspensión estable. Por esto existen numerosos estudios en los que se analiza el comportamiento de dispersiones de GO y RGO, utilizando frecuentemente, solventes orgánicos [47–50].

En consideración que los GO poseen grupos oxigenados en su estructura tienen una tendencia de estabilidad en solventes polares por su afinidad. El comportamiento de RGO es diferente, pues los grupos oxigenados son en gran parte removidos de su estructura. Al respecto, existen diferentes estudios que realizan una comparación directa en la solubilidad de los GO y RGO [47].

Es necesario encontrar un solvente que sea capaz de ofrecer una buena estabilidad tanto en los GO como en los RGO para poder comprar sus recubrimientos bajo los mismos parámetros. Lo anterior, entendiéndose que diversos estudios muestran que el solvente utilizado puede darle al grafeno propiedades hidrofílicas o hidrofóbicas [35].

Una forma de analizar la estabilidad es medir su potencial zeta. La sociedad estadounidense para pruebas y materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) define a este como la intensidad del campo eléctrico estático de la capa doble en el límite entre la partícula coloidal y el fluido. Al respecto el rango de valores típicos es desde +100 a -100 [mV] [48]. En la Tabla 3 se presenta un resumen del comportamiento de la estabilidad de las partículas coloidales dependiendo del potencial zeta [51].

Tabla 3: Comportamiento en la estabilidad dependiendo del potencial zeta.

Potencial Zeta (mV)	Comportamiento soluciones
Desde 0 a $ \pm 5 $	Coagulación rápida o floculación
Desde $ \pm 10 $ a $ \pm 30 $	Inestabilidad incipiente
Desde $ \pm 30 $ a $ \pm 40 $	Estabilidad moderada
Desde $ \pm 40 $ a $ \pm 60 $	Buena estabilidad
Mayor que $ \pm 60 $	Excelente estabilidad

## 2.6 TÉCNICAS DE RECUBRIMIENTO

Existen múltiples técnicas para depositar nanopartículas sobre un sustrato formando películas delgadas, la utilización de cada una depende del área que se quiere cubrir, del equipamiento con el que se cuenta, y el nivel de control que requiere tener de la película. En general, los parámetros experimentales a considerar son, elección de solvente, concentración de las nanopartículas y

temperatura de operación ya que afectarán el proceso de deposición. Estos deben ser ajustados para producir una película con el grosor y morfología deseados [52].

A continuación, se expondrán algunas de estas técnicas, como *drop casting* o depósito por goteo y *spray casting* o recubrimiento por pulverización.

### **2.6.1 Drop Casting o Depósito por goteo**

Para aplicaciones en áreas pequeñas, de unos cuantos centímetros cuadrados, este es un fácil y ajustable método de deposición de nanopartículas. Consiste en formar una solución de las nanopartículas y un solvente, luego como su nombre lo dice, se deposita sobre una superficie mediante gotas, que luego, serán secadas bajo condiciones controladas (Temperatura y Presión), dejando la película sobre el sustrato [52].

El grosor de la película obtenida depende fuertemente del volumen utilizado en la dispersión y la concentración que este posea, ambos que pueden ser variados fácilmente para lograr las especificaciones requeridas. Además, existen otras variables experimentales que afectan la estructura de la película, como el solvente utilizado, la manera en la que este humedece el sustrato, su velocidad de evaporación, fuerzas capilares asociadas al secado, entre otras.

La desventaja del drop-casting es que incluso bajo condiciones cuasi ideales, pueden existir diferencias en las tasas de evaporación o fluctuaciones en la concentración sobre el sustrato, lo que genera variaciones de grosor de la película o de su estructura interna. Por otro lado, tiene restricción con el área en la cual se aplicará.

### **2.6.2 Spray Coating o Recubrimiento por pulverización**

El Spray Coating abarca un grupo de procesos en los que materiales metálicos y no metálicos son rociados como finas partículas en una condición de fundido o semi fundido, incluso puede ser en estado sólido para formar un revestimiento sobre un sustrato [53].

Las nanopartículas deben estar en una solución con un solvente líquido, suministrado generalmente por una bomba de jeringa a un compresor donde se mezcla con un gas inerte para formar una corriente de gotas en aerosol que son depositadas de manera uniforme sobre el sustrato elegido.

El compresor es unido a una pieza móvil que funciona como salida, esta tiene una geometría tubular y su radio puede ser variado, dependiendo del área que se desee abarcar. También se puede controlar otros parámetros, como presión del gas, velocidad de flujo de líquido, concentración de partícula [53].

El equipo utilizado es barato y fácil de implementar, permite controlar una gran cantidad de parámetros en la deposición, ofrece una homogeneidad superior al drop-casting ya que existe un control mayor sobre la deposición, sin embargo, al igual que el drop-casting tiene variables que no se pueden controlar en su totalidad como la tasa de evaporación del solvente [54–56].

## 3 METODOLOGÍA

---

### 3.1 PREPARACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO

La síntesis, purificación y secado de óxidos de grafeno se realiza en base a una modificación del método de Hummers y Offeman [37]. Se presenta en detalle la metodología por cada etapa de la preparación.

#### Síntesis de óxidos de grafeno

1. Dispersión de grafito
2. Adición de permanganato
3. Primera reacción de oxidación
4. Segunda reacción de oxidación por hidratación
5. Remoción de excesos de permanganato

#### Purificación

1. Lavado con ácido
2. Lavado con agua

#### Secado

1. Secado en estufa
2. Secado en horno en vacío

En esta investigación se fabrican GO con distintos grados de oxidación, esto implica modificar la cantidad de permanganato de potasio (agente oxidante) adicionado en el proceso. Para la producción de GO de bajo grado de oxidación (LOGO) se utiliza una relación de 1:3 entre el grafito y el permanganato, en cambio, para sintetizar un GO de alto grado de oxidación (HIGO) la relación es de 1:6. Por otro lado, existen diferencias en las etapas de oxidación y remoción del permanganato, debido a que estas ocurren en distintas temperaturas. Por un lado, para LOGO se utiliza un baño de hielo para controlar la reacción, en cambio para la producción de HIGO se aumenta la temperatura para promover la reacción [57].

#### 3.1.1 Síntesis de GO (LOGO e HIGO)

En un vaso de precipitado de 1 [L] se agregan 250 [mL] de ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$  a 95-97%), 5 [gr] de nitrato de sodio ( $NaNO_3$ ), 10 [gr] de grafito para GO con bajo grado de oxidación (LOGO) y 5 [gr] de grafito para GO de alto grado de oxidación (HIGO), mientras se agita energéticamente en un baño de hielo, siempre a una temperatura menor a 10 [°C], se realiza esta agitación por 30 [min] para dispersar los sólidos en el ácido.

Una vez terminada la agitación, se adicionan 0,75 [gr] de permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ) cada 6 minutos, repitiendo esta adición por 4 horas, agregando un total de 30 [gr] de permanganato, manteniendo el baño de hielo en todo momento. La adición lenta busca evitar la formación de aglomerados de permanganato o el aumento de la temperatura debido al carácter exotérmico de la reacción.

Terminada la adición de permanganato, se agita energéticamente por 30 [min] a temperatura ambiente para sintetizar LOGO y a una temperatura de 50 [°C] para el HIGO. En este proceso ocurre la reacción principal de oxidación del grafito.

Luego, se debe traspasar lentamente la mezcla a un vaso de precipitado de 2 [L] con 500 [ml] de agua destilada. En el caso de LOGO el vaso de 2 [L] debe estar en baño de hielo y su mezcla siendo agitada energéticamente para generar una buena disipación del calor generado en la etapa anterior, esto, durante 15 [min], manteniendo el baño de hielo en todo momento. Para el HIGO la mezcla debe ser agitada por 30 [min] a 95 [°C] asistido por una placa calefactora. En este proceso se produce la hidratación y una reacción secundaria de oxidación del óxido de grafeno.

El último paso de la síntesis es finalizar la reacción adicionando lentamente 400 ml de peróxido de hidrógeno para retirar el exceso de permanganato sin reaccionar. Esta nueva mezcla para la síntesis de LOGO se debe agitar por 30 [min]. Para el HIGO la mezcla debe ser agitada por 1 [hr] a 60 [°C]. Finalmente, se deja la solución objetivo en reposo por una noche para sedimentar el óxido de grafeno, este se debe ser purificado y secado que será descrito posteriormente en las secciones 3.1.2 y 3.1.3.

### **3.1.2 Purificación**

El objetivo principal de la purificación es remover impurezas generadas en el proceso de síntesis del óxido de grafeno. Se comienza con un primer lavado ácido para remover los subproductos obtenidos en la oxidación, luego múltiples lavados de agua para eliminar el exceso de ácido presente. Estos lavados pueden ser realizados mediante centrifugación o filtración. En esta experiencia se utilizó filtración.

La mezcla obtenida en la síntesis del GO es un barro concentrado y sedimentado al fondo del vaso de precipitado y un sobrenadante claro. El sobrenadante es desechado, una vez eliminado se procede a un lavado del barro con 400 [mL] de ácido clorhídrico 16 [%] mediante filtración al vacío asistido con agua destilada (piseteta). El material filtrado (torta) es vuelto a ser dispersado en un vaso de precipitado de 2 [L] con 1 litro de agua destilada. Esta nueva dispersión se deja en reposo absoluto por 2 noches para lograr la precipitación del óxido de grafeno.

Pasado el tiempo el sobrenadante resultante es separado y el barro está listo para ser lavado con agua. El sedimento es filtrado solamente con agua destilada hasta que el líquido filtrado posea un pH neutro (pH 7). Finalmente, el barro resultante es depositado en una placa Petri para pasar a la etapa de secado.

### **3.1.3 Secado**

El secado puede ser realizado mediante calor o liofilización, en esta experiencia se utilizó el secado por calor, seguidamente se detalla dicho proceso.

La primera etapa consiste en secar el barro por 12 [hr] en una estufa con una temperatura de 60 [°C]. Seguido, de un secado a 110 [°C] en vacío por 5 [hr], con lo que obtiene un producto aglomerado en estructura de piedrecilla. El GO obtenido debe ser sometido a un equipo de molienda para generar un polvo de tamaño uniforme.

## **3.2 SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE GRAFENO REDUCIDO**

Se debe calentar el GO en un reactor tubular vertical a una temperatura de 800 [°C] durante 35 [s] en una atmosfera inerte de nitrógeno. Con esto se logra remover los grupos funcionales, y como efecto secundario, exfoliar el óxido de grafeno debido a las altas temperaturas que se alcanzan en la reacción. Este proceso se les realiza tanto a las nanopartículas LOGO e HIGO, los resultados son óxidos de grafeno térmicamente reducidos con baja oxidación (TRLO) y óxidos de grafeno térmicamente reducidos con alta oxidación (TRHI) respectivamente.

## **3.3 EQUIPOS CARACTERIZACIÓN**

Las nanopartículas sintetizadas deben ser caracterizadas a través de una serie de estudios en distintos equipos, para analizar su estructura física y química.

Para estudiar la estructura y calidad de los GO y RGO se realiza una difracción de rayos X (XRD), obteniendo el ángulo de difracción característico de cada nanopartícula. Se utiliza el equipo *Siemens* modelo D5000 con una longitud de onda de rayos X de 0,1541 [nm].

Para evaluar cuantitativamente la composición química de las nanopartículas, estas son sometidas a la espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS) que entrega las contribuciones de energía de unión que brinda información sobre los enlaces presentes. Se realiza mediante el equipo *Physical Electronic* modelo 1257.

Otro análisis sobre la química de las nanopartículas se realiza con la espectroscopía de rayos X (EDS), la cual brinda información sobre la composición elemental de la muestra objetivo. Para estudiar la estructura y morfología de las muestras sintetizadas son sometidas al uso de un microscopio electrónico de transmisión

(TEM), el cual genera una imagen aumentada de la muestra para ser analizada. Estas últimas dos técnicas mencionadas son realizadas con un mismo equipo *FEI Tecnai G20 Twin*.

La última técnica utilizada es espectroscopía de Raman, la cual provee información sobre la calidad, estructura y la presencia de impurezas de las nanopartículas, para procesar las muestras se ocupa el equipo *Witec Alpha 300 RA*, el cual utiliza una longitud de onda de 512 [nm].

### **3.4 ESTABILIDAD DE SOLVENTE**

Para la estabilidad en la dispersión de las nanopartículas, se consideran distintos trabajos que analizan dicha estabilidad con una amplia gama de solventes, Konios et al. [47], Khan et al. [48], Paredes et al. [49] y Park et al. [50]. Todos consideran solventes orgánicos, los más utilizados en los estudios son agua destilada, acetona, metanol, etanol, dietil éter, tolueno, orto-diclorobenceno (o-DCB), cloronaftaleno y N-metil-2-pirrolidona.

Para el análisis se utilizará un mismo peso para todas las nanopartículas, de 6 [mg] y disuelto en 20 [mL] en diferentes solventes y configuraciones, obteniendo una concentración de 0,3 [mg/mL] en todas las pruebas. Este valor se estableció por ser utilizado en trabajos de spray coating y además, se asemeja a la concentración de 0,5 [mg/mL] manejada en el trabajo de Paredes et al. [49].

Por problemas como poco tiempo experimental disponible, la coordinación y acceso a otros laboratorios por el contexto de pandemia, no fue posible someter a las disoluciones a pruebas para obtener el potencial zeta, el cual es un parámetro certero en el análisis en la estabilidad de las partículas coloidales presentes. Producto de lo señalado se decidió utilizar un método visual para determinar la estabilidad en cada uno de los solventes tomando imágenes cada 20 [min], comparando el color de la solución y si existe sedimentación en esta.

### **3.5 EQUIPO SPRAY COATING**

Siguiendo los trabajos realizados por Pham et al. [55] y Shi et al. [56] se monta un equipo de spray coating, el cual se aborda en detalle en la sección 12.1, a saber, sus partes, montaje, utilización y mantención.

#### **3.5.1 Selección Variables del equipo**

El montaje experimental utilizado para la configuración del spray coating está basado en el diseño desarrollado por Pham et al. [55]. Trabajo en el cual se fabrica un recubrimiento químico transparente a un sustrato de cuarzo de 2 x 2 [cm<sup>2</sup>] mediante spray coating. Las principales variables utilizadas en esta experiencia se resumen en Tabla 4.

Tabla 4: Variables spray coating utilizados por Pham et al [55].

Variable	
<b>Temperatura Substrato</b>	190-295 [°C]
<b>Distancia de la punta del aerógrafo a substrato</b>	12 [cm]
<b>Diámetro punta aerógrafo</b>	0,2 [mm]
<b>Presión del compresor de aire</b>	2 [Bar]
<b>Flujo de aire del spray</b>	3 [mL/min]
<b>Volumen dispersado</b>	2 [mL]
<b>Solvente utilizado</b>	Agua destilada/Etanol (80:20 v/v)
<b>Concentración de nanopartículas</b>	0,025 [mg/mL]

Se utilizan estas variables como punto inicial del montaje de equipo de spray coating utilizando el mismo tipo de aerógrafo, pero se realizan cambios importantes en variables como la temperatura y la concentración de nanopartículas. Respecto de la primera, se reduce a una que brinde una tasa de evaporación del solvente lo suficientemente alta para que el revestimiento sea homogéneo y no se forme acumulación sobre el substrato, pero modificando lo menos posible la química de la nanopartícula utilizada. Esto sobre todo en los óxidos de grafeno que sufren una reducción a altas temperaturas [56].

Las pruebas iniciaron en 70 [°C], temperatura respecto a la cual se presentaron algunos problemas. Al respecto, se evidenció la formación de gotas sobre la superficie que provocaron acumulación de nanopartículas en esos puntos, esto producto de la lenta evaporación del solvente. Además, la altura de 12 [cm] inicial no cubrió de buena manera las esquinas de la muestra, por lo que fue modificada a 15 [cm]. La formación de gotas se mantuvo para temperaturas inferiores a las 100 [°C], que se puede explicar por el punto de ebullición que posee el agua que compone el solvente utilizado junto con el etanol en una proporción 60:40 v/v respectivamente, determinada en la sección 3.4.

Entre 100 y 120 [°C] se comienza a corregir el problema, sin embargo, se elige la última temperatura ya que asegura la no formación de gotas en la superficie, fabricando una capa homogénea sobre el substrato y aún no es una temperatura considerable en la que exista una reducción del GO el cual ocurre significativamente sobre los 400 [°C] [56].

Con respecto a la concentración, esta se modifica debido a que los objetivos de las investigaciones son diferentes, en este caso se busca modificar la química de la superficie afectando la humectabilidad de esta, en Pham et al, en cambio, se busca

augmentar la conductividad del sustrato, resaltando la transparencia del revestimiento [55].

Se comienza por una concentración utilizada por Shi et al. que fue 0,3 [mg/mL], considerablemente mayor, pero se establece que para la investigación de migración de lubricante y humectabilidad la transparencia no es una propiedad que se desee resguardar. Al mismo tiempo, se utilizan mayores concentraciones para luego comprarlas, estas son 1, 2, 5 [mg/mL] [56].

La presión del compresor fue levemente modificada a 1,5 [bar], ya que con 2 [bar] el flujo de aire es muy elevado, aproximadamente 5 [mL/min], con la presión utilizada el flujo de aire expulsado por el aerógrafo fue de 3,5 [mL/min], que con la temperatura elegida se complementan de buena forma, dejando un revestimiento homogéneo sobre la muestra.

Cabe destacar que con la altura de 15 [cm] utilizada se genera una pérdida de nanopartículas quedando sobre la plancha calefactora, esta merma se estimó mediante el cálculo del área manchada sobre la plancha. En promedio se perdió aproximadamente un 30% del total de nanopartículas depositadas. Sin lugar a dudas puede existir una altura entre 12 y 15 [cm] que aumente el rendimiento del spray coating, pero por el acotado tiempo experimental que se tuvo, se decidió mantener esta altura en todos los revestimientos para evaluarlos con el mismo estándar.

### **3.5.2 Utilización equipo**

Con el equipo montado primero se prepara la muestra, retirando el adhesivo de policloruro de vinilo (PVC) que protege su cara pulida. Luego se somete a un baño de ultrasonido en etanol por 10 minutos, al retirar las muestras tienen que ser inmediatamente secadas para evitar que quede etanol remanente en la superficie.

La utilización del equipo comienza con la calibración del área de disparo del aerógrafo de 0,2 [mm] de diámetro, la punta de este se ubica a 15 [cm] de la plancha en un ángulo de 90 grados. Se calibra el compresor de aire a 1,5 [Bar] de presión, se carga el aerógrafo con agua destilada y se aprieta el gatillo al máximo apuntando al centro de la plancha calefactora aún apagada, para visualizar de mejor forma el área objetivo.

Posteriormente se prende la plancha calefactora seteado una temperatura de 120 [°C]. Se espera que la temperatura se estabilice y colocar el sustrato sobre ella, nuevamente esperar al menos un minuto para que el acero tome la temperatura objetivo.

Con pipetas desechables se extrae 2 [mL] de la nanopartícula objetivo (GO o RGO) suspendida en agua destilada y etanol (60:40 V/V), con una concentración variable

de 0,3, 1, 2 y 5 [mg/mL]. Se carga el aerógrafo en primera instancia con una dosis menor a 1 [mL], con una mano se debe presionar el gatillo al máximo y con la otra seguir cargando el aerógrafo sin rebalsarlo hasta terminar con toda la solución.

Finalmente, se deja reposar el sustrato revestido sobre la plancha calefactora durante 5 minutos para eliminar el solvente que pudo quedar en la superficie. Se procede a retirar con pinzas metálicas, arrastrando la muestra por la plancha hasta un extremo y ser recibida con papel aluminio por la temperatura a la que se encuentra.

El resumen de las variables utilizadas se muestra en la Tabla 5.

*Tabla 5: Resumen de variables utilizadas en spray coating.*

<b>Variable</b>	
<b>Temperatura Substrato</b>	120 [°C]
<b>Distancia de la punta del aerógrafo a sustrato</b>	15 [cm]
<b>Diámetro punta aerógrafo</b>	0,2 [mm]
<b>Presión del compresor de aire</b>	1,5 [Bar]
<b>Flujo de aire del spray</b>	3,5 [mL/min]
<b>Volumen dispersado</b>	2 [mL]
<b>Solvente utilizado</b>	Agua destilada/Etanol (60:40 %v/v)
<b>Concentración de nanopartículas</b>	0,3, 1, 2, 5 (mg/mL)

### **3.6 EQUIPO INTERFEROMETRÍA DE LUZ BLANCA**

Para caracterizar las superficies modificadas con las nanopartículas se utilizará el equipo *MFT-5000 Tribometer*. Este genera un perfil de 3 dimensiones de una superficie objetivo, mediante la interferometría de luz blanca (WLI). Donde un haz de luz es dividido en dos caminos ópticos diferentes: uno se enfoca hacia un plano de referencia y otro hacia la superficie de la muestra objetivo, los rayos reflejados se superponen, formando un patrón de intensidad modulada, generando el perfil de la superficie, esto se puede realizar con distintos microscopios con diferente magnificación [58]. Se presentan los pasos utilizados para caracterizar los recubrimientos.

Primero se conecta el equipo a la corriente eléctrica junto con el equipo computacional que recibe la información entregada por el *MFT-5000 Tribometer*. Se abre el software *Multi Function Tribometer*, se configura para trabajar con Luz blanca y con el microscopio con una magnificación 10x.

Se introduce la muestra dentro del equipo, sin golpear la base ni los microscopios, luego se cierra completamente el equipo. Seguidamente con el control del equipo se debe alinear la base donde está la muestra con el microscopio, para poder comenzar con la focalización realizando movimientos en el eje z para obtener una imagen en el software.

Cuando se consigue una primera imagen nítida de la muestra se necesita ajustar la cantidad de luz emitida por el equipo en el software para eliminar la sobre exposición, esto se confirma cuando dejan de aparecer puntos rojos sobre la imagen computacional.

Antes de comenzar con el escaneo del área objetivo, se debe ajustar levemente el zoom hasta que se vea una banda con relieve, cuestión que indica que está bien enfocada. En software que se configura que la imagen está enfocada y que se realice un barrido de 25 [ $\mu\text{m}$ ] para cada lado.

Este procedimiento se debe realizar mediciones de 10 posiciones aleatoriamente distribuidas sobre la muestra para analizar su estructura, homogeneidad y rugosidad.

Finalmente, las imágenes obtenidas por el equipo son procesadas en el software computacional de libre acceso *Gwyddion*. Es un software modular de multiplataforma para análisis de datos de microscopía de sonda por barrido.

### **3.7 EQUIPO ÁNGULO DE CONTACTO**

Para la medición de ángulos de contacto se utiliza el equipo *Drop Shape Analyzer SA25E*. Con este equipo se puede determinar la mojabilidad de una gota sobre una determinada superficie, mediante una cámara que entrega datos de los ángulos de contacto de dicha gota.

Las mediciones pueden ser de manera estática o dinámica. Este equipo ocupa el software computacional *Advance* tomando datos de manera semi automática, ya que da la oportunidad de programar los pasos de las mediciones y grabaciones.

Para medir los ángulos de contactos la cámara debe ser establecida con una inclinación de 3 [mm], para obtener una visión basal sobre la gota y poder tener datos del ángulo de contacto. Se calibra la altura de la base del equipo para que la cámara pueda apreciar de buena forma la superficie de la muestra objetivo. La jeringa debe contener agua destilada y ser seteada para generar gotas de 3 [ $\mu\text{L}$ ]. Este volumen es elegido para evitar los efectos de la gravedad en la forma de la gota y esto afecte las mediciones [59], mediante el sistema inteligente de equipo para colocar la gota sobre la muestra.

Una vez puesta la gota, se modifica el zoom de la cámara para que la gota cubra la mitad de la imagen digital en el software, se limpia la gota. Con el zoom fijado se debe ajustar el foco de la cámara para ver de forma nítida la punta de la jeringa. Finalmente se calibra la escala de distancia en el programa dando el diámetro conocido de la punta de la jeringa y seleccionando los extremos de esta en la imagen computacional.

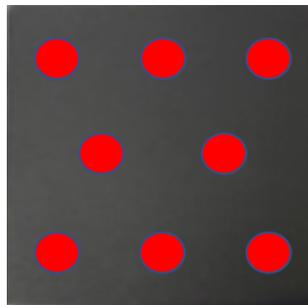
Con el equipo calibrado correctamente se procede a presentar el procedimiento de toma de muestras de ángulo de contacto estático:

Se recopilarán 8 toma de datos por cada una de las muestras de manera de comprar de mejor manera los resultados. La toma de datos se distribuirá en dos sesiones de 4 resultados por día, para disipar la implicancia de las condiciones ambientales que hay en laboratorio.

Se genera un pequeño algoritmo en el software que tenga 3 comandos básicos:

1. Comenzar a grabar.
2. Toma de muestras múltiples cada 5 [s] durante 210 [s].
3. Dejar de grabar.

La toma de muestra se distribuye en 8 zonas de la muestra, tal como se presenta en la Figura 9. La primera sesión de toma de datos se parte desde el extremo izquierdo superior, siguiendo por todas las superiores y finalizando con la izquierda del medio.



*Figura 9: Zona de toma de muestra de ángulos de contacto.*

La segunda sesión de datos se continua con el centro derecha y se finaliza con los tres inferiores. Cabe destacar que entre sesiones se debe guarda la muestra en el mismo sentido en el que se utilizó en el equipo. La distribución de las zonas es para separar lo más posible las gotas unas con otras.

Para completar la toma de datos, estos deben ser guardados correctamente etiquetados, esto tanto para el programa computacional Excel como para los videos

de la experiencia con los que se puede estudiar los cambios en el ángulo de contacto con respecto al tiempo.

Para la toma de datos de ángulos de contacto dinámicos, se ocupan las mismas consideraciones que para el estático. La calibración, las zonas de toma de muestra y la repartición de los 8 datos por muestra en dos sesiones son iguales. El cambio se encuentra en la programación del software que se presenta a continuación:

1. Comenzar a grabar.
2. Inmediatamente girar hasta 90 [°] con una velocidad de 60 [°/min].
3. Toma de muestras múltiples cada 1 [s] durante 100 [s].
4. Dejar de grabar
5. Girar hasta 0 [°] con una velocidad de 360 [°/min].

Además del programa computacional otra diferencia es que se necesita fijar la muestra con cinta adhesiva para que esta no se mueva durante la rotación del equipo.

### **3.8 EQUIPO MIGRACIÓN DE LUBRICANTE**

El montaje experimental para el estudio de la migración de lubricante es un diseño basado en lo desarrollado por Grützmacher et al. [60]. Sus partes, montaje, utilización y mantenimiento se abordan en detalle en la sección 12.2. El cual consiste en generar una situación de gradiente lineal de temperatura.

#### **3.8.1 Utilización equipo**

Con el equipo montado de acuerdo a su protocolo, se inicia conectando el equipo a la corriente eléctrica y aumentando el voltaje del equipo de 50 [V] cada 5 minutos hasta el máximo, cuando se llega a 100 [V] se abre la corriente de agua fría generando el gradiente de temperatura.

Paralelamente con el uso de un micrómetro se debe medir las dimensiones de la muestra. Se agrega grasa térmica sobre la superficie de cobre para poder transmitir de manera eficiente la temperatura a la muestra de acero, una vez colocada la muestra se esperan 2 [min] a que entre en un cuasi equilibrio térmico con la placa de cobre.

Mediante el uso de las dos termocuplas de un termómetro digital se obtiene la diferencia de temperatura entre los extremos de la muestra siguiendo la línea del gradiente de temperatura, se determina el uso de  $\Delta T$  de aproximadamente 2 [K/mm], considerando el trabajo de Grützmacher et al. utilizó un  $\Delta T$  de 2 [K/mm] para una investigación similar. Esto para exponer a la superficie modificada un alto gradiente en la tensión superficial y analizar las grandes propiedades de GO y RGO.

Para obtener dicho gradiente se trabaja con aproximadamente 175 [V] y se regula levemente el flujo de agua fría.

La adquisición de datos se realiza con el software *DinoCapture 2.0* en el cual se utiliza la cámara superior para ganar el movimiento de la gota y sólo la luz de la cámara lateral. Se procede a calibrar el equipo indicando la dimensión de la muestra. Con esto se finaliza la calibración del equipo.

Se ensambla una punta plástica a una micropipeta ajustada en 1,5 [ $\mu$ L] para extraer esta cantidad de aceite sintético PAO 8. Con la micropipeta cargada se comienza la grabación del equipo en el software y con cuidado se deposita la el lubricante en el medio de la muestra. Se graba un mínimo de 180 [s], la cual se detiene cuando la gota haya cubierto la superficie de la muestra o el movimiento se haya detenido.

Con el video guardado se comienza la adquisición de datos, se abre con el software y se toma como tiempo inicial el momento inmediato cuando la gota es depositada. El programa cuenta con herramientas de medición, para una serie de tiempo se mide el largo y el ancho de la gota, en la Tabla 6 se indican los tiempos de medición establecidos para cada muestra en el equipo de migración de lubricante. Con estos datos se puede calcular la velocidad del movimiento de la gota y analizar la migración de lubricante.

*Tabla 6: Tiempos de medición establecidos para cada experimento de migración de lubricante.*

<b>Medición</b>	<b>Tiempo transcurrido [s]</b>	<b>Condición</b>
<b>1</b>	0	Depositada la gota
2	1	-
3	2	-
4	3	-
5	5	-
6	10	-
7	20	-
8	30	-
9	45	-
10	60	-
Final	Variable	Cuando la gota deja de moverse.

## 4 CARACTERIZACIÓN NANOPARTÍCULAS

---

Las nanopartículas sintetizadas fueron sometidas a diferentes estudios para analizar su estructura física y química. Se obtuvo su tamaño promedio de cristal, distancias interplanares. En el análisis de la química se obtuvieron los elementos predominantes de su estructura, los enlaces presentes probables, relación entre carbono y oxígeno (C/O) entre otros.

### 4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Se procede a estudiar la estructura y calidad de GO y RGO sintetizadas mediante difracción de rayos X (XRD) con un rango de análisis de 0 a 80° ( $2\theta$ ). Como referencia se estudia una muestra de grafito prístino y las muestras de GO (LOGO e HIGO) y RGO (TRLO y TRHI).

Los gráficos resultantes del análisis fueron sometidos a un tratamiento mediante un ajuste manual de base (*baseline bi-spline*) y un suavizado *Savatzky-Golay* siguiendo lo realizado por Chen et al. [61]. Lo anterior, para obtener una mejor visualización y análisis de los resultados. En La Figura 10 se muestran los resultados de XRD de grafito, GO y RGO respectivamente con sus *peak* característicos y en la Tabla 7 se presenta un resumen del ángulo de cada *peak* de la respectiva muestra.

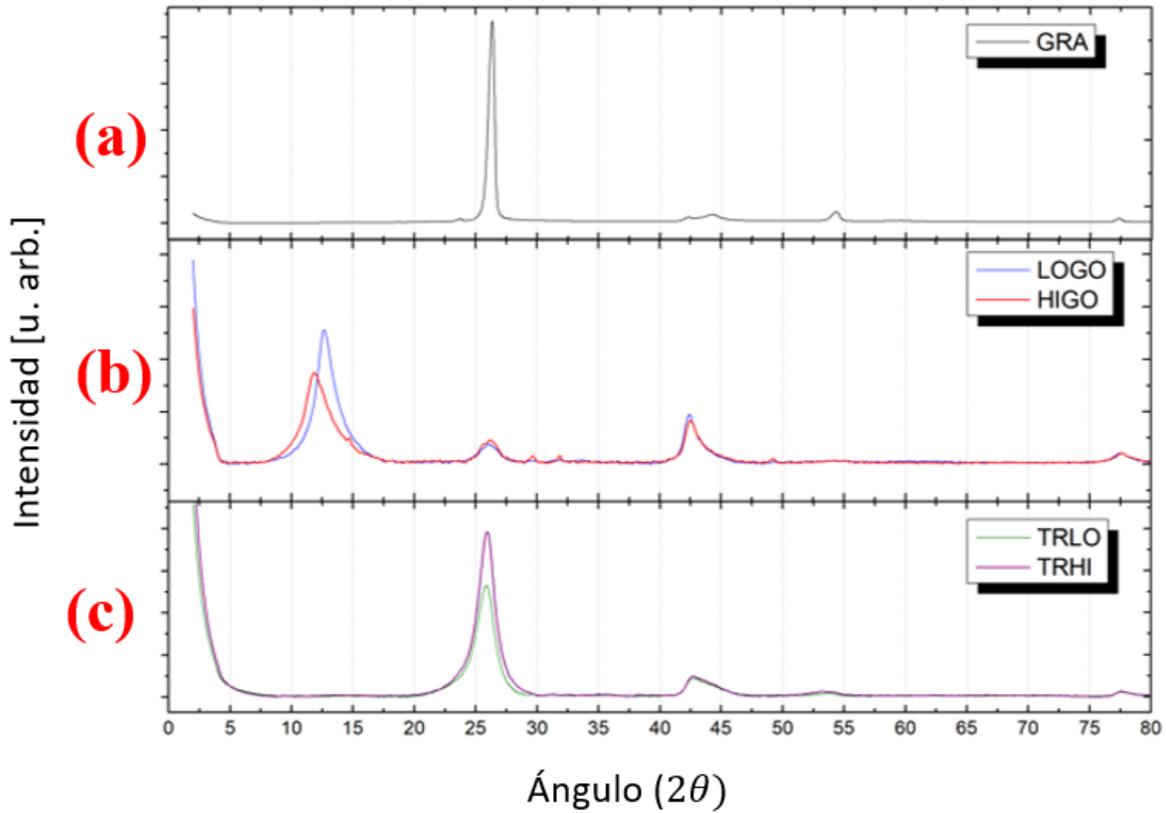


Figura 10: Patrones de XRD con sus peak característicos. (a) Se presenta para Grafito prístino. (b) Se presenta para GO. Línea azul para el LOGO y roja para el HIGO. (c) Se presenta para RGO. Línea verde TRLO y púrpura para el TRHI.

Tabla 7: Resumen con Peaks de difracción principal y menores de los diagramas de XRD para las diferentes muestras.

	Muestra	Peak principal $2\theta$ [°]	Peaks Menores $2\theta$ [°]			
	GRA	26,34	42,33	44,28	54,32	77,35
GO	LOGO	12,70	26,05	42,44	-	77,44
	HIGO	11,85	26,20	42,44	-	77,60
RGO	TRLO	25,87	-	42,81	53,77	77,51
	TRHI	25,87	-	42,67	53,29	77,58

El grafito prístino presenta un *peak* de  $2\theta = 26,34^\circ$  que corresponde al plano (0-0-2) indicando su estructura laminar [62], donde los *peaks* de difracción menores se adjudican con diferentes tamaños y distancias interatómicas (DTDI) presentes en la estructura cristalina [63].

En el caso de los GO, los *peaks* característicos de estos son considerablemente menores al del grafito prístino. Esta disminución se debe al aumento del grado de

oxidación al que se somete el grafito, desplazando estos *peaks* de difracción a valores cercanos a 12° para  $2\theta$ , este plano de difracción corresponde al plano (0-0-1). Esto implica que se mantiene la estructura laminar del grafito [57,62].

Se observa que además tiene un pequeño *peak* en 26°, esto se debe a la naturaleza heterogénea del óxido de grafeno que posee enlaces  $sp^2$  que se mantienen del grafito que generan dicho *peak* y enlaces  $sp^3$  del grafeno oxidado [43] que genera el *peak* principal. Esto significa la presencia tanto de grafito como de óxido de grafeno en ambas muestras de GO.

Los *peaks* menores de difracción del GO son asociados a las DTDI presentes y la presencia de grafito remanente al utilizar el método de Hummers modificado para la síntesis de GO [64]. Considerando que ambas muestras de GO mantienen un *peak* en 26° se afirma que existe una oxidación incompleta del grafito [57].

Para ambas muestras de RGO se puede ver en la Tabla 7 que poseen el mismo *peak* de difracción principal, el cual es cercano a 26° muy similar al del grafito prístino, correspondiente al plano (0-0-2). Además, sus *peaks* menores también se asemejan. Esto puede suponer que el RGO recupera su estructura laminar y los enlaces  $sp^2$  originales del grafito, debido a la reducción térmica a la que fueron sometidos las muestras de GO. Cabe destacar que estos *peaks* son menos intensos y anchos que los del grafito, que indica que los grupos funcionales oxigenados no fueron completamente eliminados de la estructura de los óxidos de grafeno [38,65].

Los resultados de XRD pueden ser analizados en profundidad y obtener mayores detalles como la distancia interplanar, el tamaño promedio de cristal y el número promedio de capas que posee cada muestra [62,63,66]. En la sección 12.3, se puede encontrar la memoria de cálculo para cada uno de los datos.

Para calcular las distancias interplanares de cada muestra se utiliza la ley de Bragg [66]:

$$n\lambda = 2d * \sin(\theta) \quad (8)$$

donde  $d$  es la distancia interplanar de cada muestra,  $n$  es el orden de reflexión, que en este caso es 1 [66],  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X del instrumento, que para el *Diffraktometer D5000* se utiliza 0,15418 [nm] [67] y  $\theta$  es el ángulo de difracción de cada *peak* principal de las muestras utilizado en radianes.

Para obtener el tamaño promedio de cristal se utiliza la ecuación de Debye-Scherrer [66]:

$$\tau = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos \theta} \quad (9)$$

donde  $\tau$  es el tamaño promedio de cristal,  $K$  es un número adimensional relacionado al factor de forma de la estructura cristalina, en este caso es 0,9 [66],  $\beta$  es la anchura a media altura de cada *peak* de los patrones de difracción en radianes [66], en este caso se utiliza el principal, se abrevia como FWHM por sus siglas en inglés,  $\lambda$  y  $\theta$  son los mismos que fueron presentados en la ecuación (8). El análisis de las curvas de los patrones de difracción para la obtención de FWHM se realiza mediante el software Origin 9, se ajustan las curvas de difracción mediante la función de Pearson VII [66].

Con los cálculos de los anteriores parámetros se puede obtener el promedio de capas de cada muestra mediante la ecuación:

$$N = \frac{\tau}{d} \quad (10)$$

donde  $N$  es el promedio de capas. Los resultados de todos estos cálculos se presentan en la Tabla 8, presentando FWHM, las distancia interplanares, el tamaño promedio de cristal y el número promedio de capas para cada muestra.

Tabla 8: Resumen resultados del peak principal, FWHM, distancias interplanares, tamaño promedio de cristal y número promedio de capas de cada muestra.

	Muestra	$\theta$ [°]	FWHM [°]	$d$ [nm]	$\tau$ [nm]	N
	GRA	26,34	0,53	0,338	15,4	45 – 46
GO	LOGO	12,70	2,00	0,697	3,99	5 – 6
	HIGO	11,85	2,28	0,746	3,50	4 – 5
RGO	TRLO	25,87	1,68	0,344	4,85	14 – 15
	TRHI	25,87	1,64	0,344	4,97	14 – 15

Para el grafito, se obtiene una baja distancia interplanar, la cual es concordante con lo reportado en la literatura de 0,33 [nm] y un alto número de capas debido a su estructura laminar y compacta [43,62,66].

Los compuestos de GO poseen una distancia interplanar considerablemente mayor, pero dentro de lo reportado en investigaciones similares [43,45,62,66]. Este aumento es debido a la presencia de los grupos funcionales oxigenados en su estructura, este efecto se le atribuye principalmente a los grupos hidroxilo (–OH) y éter (–O–), que distorsionan los patrones de difracción generando *peaks* con menor intensidad y más anchos, como fue reportado en la Figura 10 [43,62,66]. La diferencia en el ancho de los *peaks* da como resultado un mayor FWHM, alterando la estructura compacta del grafito, lo que reduce la cantidad de capas promedio que posee [43,68].

En relación a los dos GO sintetizados, poseen patrones de difracción bastante similares, sin embargo, el *peak* principal presenta la mayor diferencia. Donde el HIGO tiene un *peak* de menor intensidad, pero con un mayor valor de FWHM. Consecuencia de esto es una mayor distancia interplanar en su estructura y un menor número de capas promedio, lo que comprueba que tiene un mayor grado de oxidación con respecto al LOGO.

Para los RGO, los *peaks* obtenidos poseen mayor ancho que implica un mayor FWHM y una distancia interplanar levemente mayor al grafito. Los parámetros obtenidos son congruentes con lo reportado en la literatura [43,62,66]. Esta mayor distancia interplanar se le puede adjudicar a la presencia de trazas de grupos funcionales oxigenados remanentes en la estructura que no fueron reducidos completamente [38,65,66].

Ambos RGO producen una estructura laminar con menor cantidad de capas promedio que el grafito, pero superior a los compuestos de GO. Lo que implica que la reducción térmica provoca una recuperación parcial de la estructura original del grafito, lo anterior debido al grafito remanente en las muestras de GO [66,69].

Comparando los dos RGO sintetizados, se observa que sus patrones de difracción son muy similares, así como también sus características cristalinas. Estos antecedentes obtenidos sugieren que la reducción térmica puede lograr producir dos compuestos con características muy similares a partir de dos diferentes compuestos iniciales [38,66].

## **4.2 ESPECTROMETRÍA FOTOELECTRÓNICA X(XPS)**

La espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS) consiste en la excitación de una muestra mediante un haz de rayos X. Es utilizada para evaluar cuantitativamente la composición química de una muestra objetivo, analizando las contribuciones de energía de ligadura que brinda información sobre los enlaces presentes.

Para el análisis de resultados se sigue el lineamiento de reportes realizados por Al-Gaashani et al. [70] y Stobinski et al [66]. Primero se presentan los resultados del espectro completo obtenido para LOGO, HIGO y TRLO. Debido a la similitud de las nanopartículas de RGO presentada en los resultados de XDR se decidió solo hacer una medición de XPS sobre TRLO.

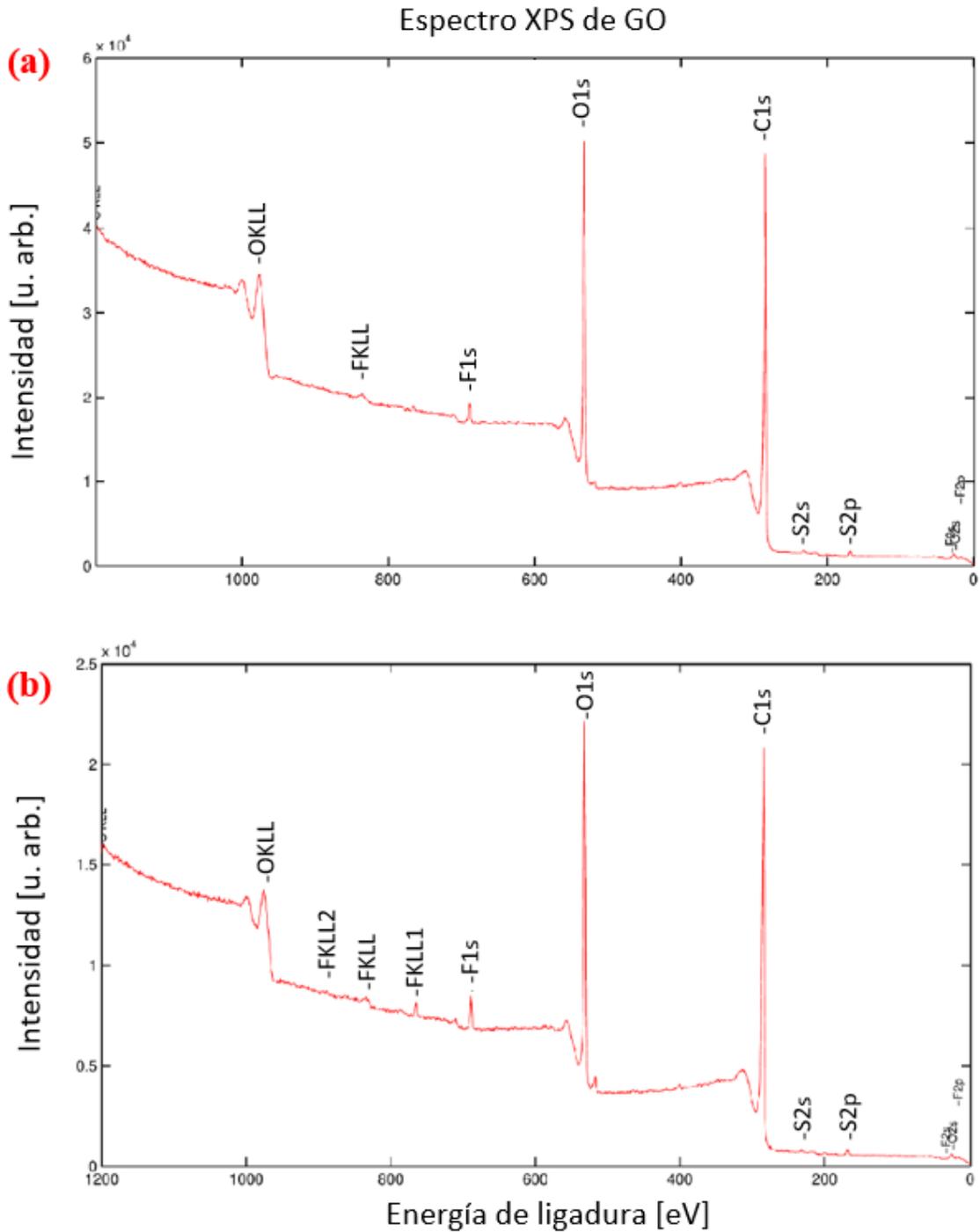


Figura 11: Espectro completo de los resultados de XPS. (a) Se muestra LOGO. (b) Se muestra HIGO.

En la Figura 11 se observan los espectros completos de LOGO e HIGO respectivamente. Ambos tienen características similares, como contribución principal se tiene los enlaces carbono C1s alrededor 285 [eV] y los oxigenados O1s cerca de 533 [eV]. Se observan algunas trazas de contaminación de flúor F1s a los

690 [eV], de nitrógeno N1s en 401 [eV], sulfuros S2p cerca de 169 [eV] y S2s en 233 [eV]. Esta contaminación se debe al proceso de síntesis de las nanopartículas.

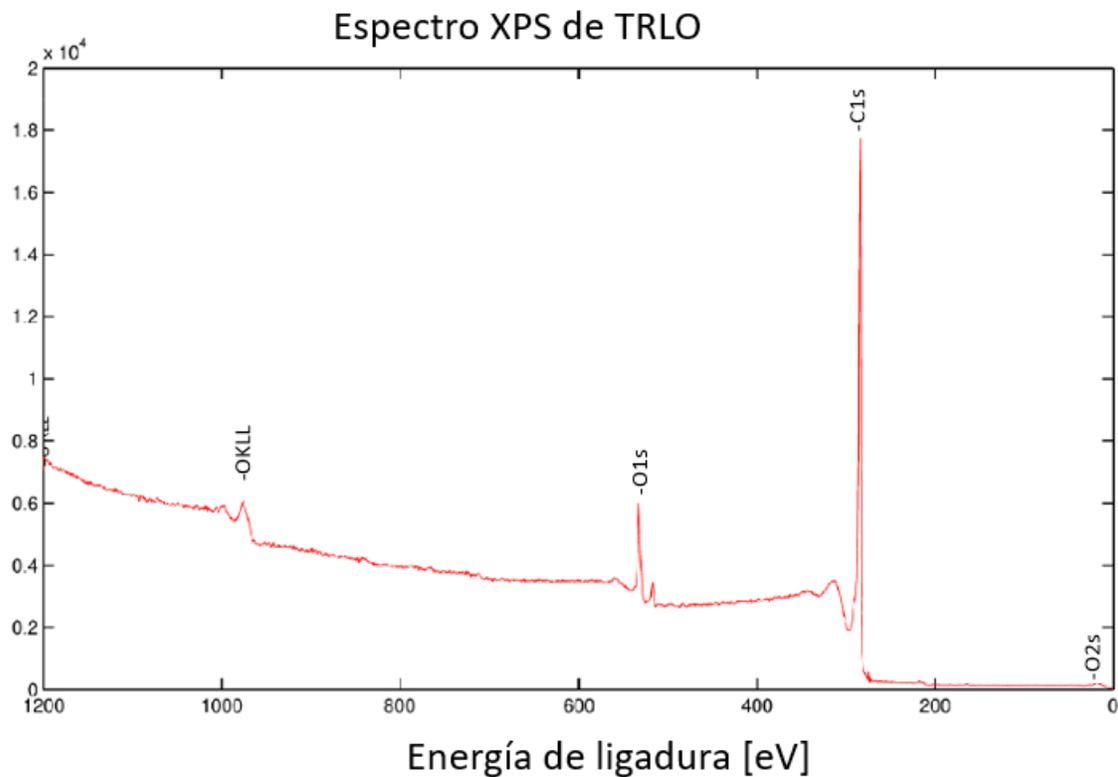


Figura 12: Espectro completo de los resultados de XPS para TRLO.

Para la muestra de TRLO se observa una considerable disminución de la contribución de O1s, que es consecuente con la reducción de la muestra de LOGO. Por otro lado, las trazas de contaminación se reducen a un nivel de ruido.

Se analizan en detalle las zonas de C1s y O1s de todos los espectros para ver específicamente los enlaces presentes en dichas regiones. Primero se presenta el desglose gráfico para las nanopartículas de la región C1s y posteriormente en la Tabla 9: Desglose de la contribución de los aportes de cada enlace en porcentaje para la región C1s. un resumen de las contribuciones de cada enlace incluyendo una referencia de grafito prístino obtenida de un trabajo de realizado por Gaashani et al. [70]. Además, se muestra la contribución global de la región C1s, el FWHM de cada peak, su contribución local y enlace probable, también basado en Gaashani et al.

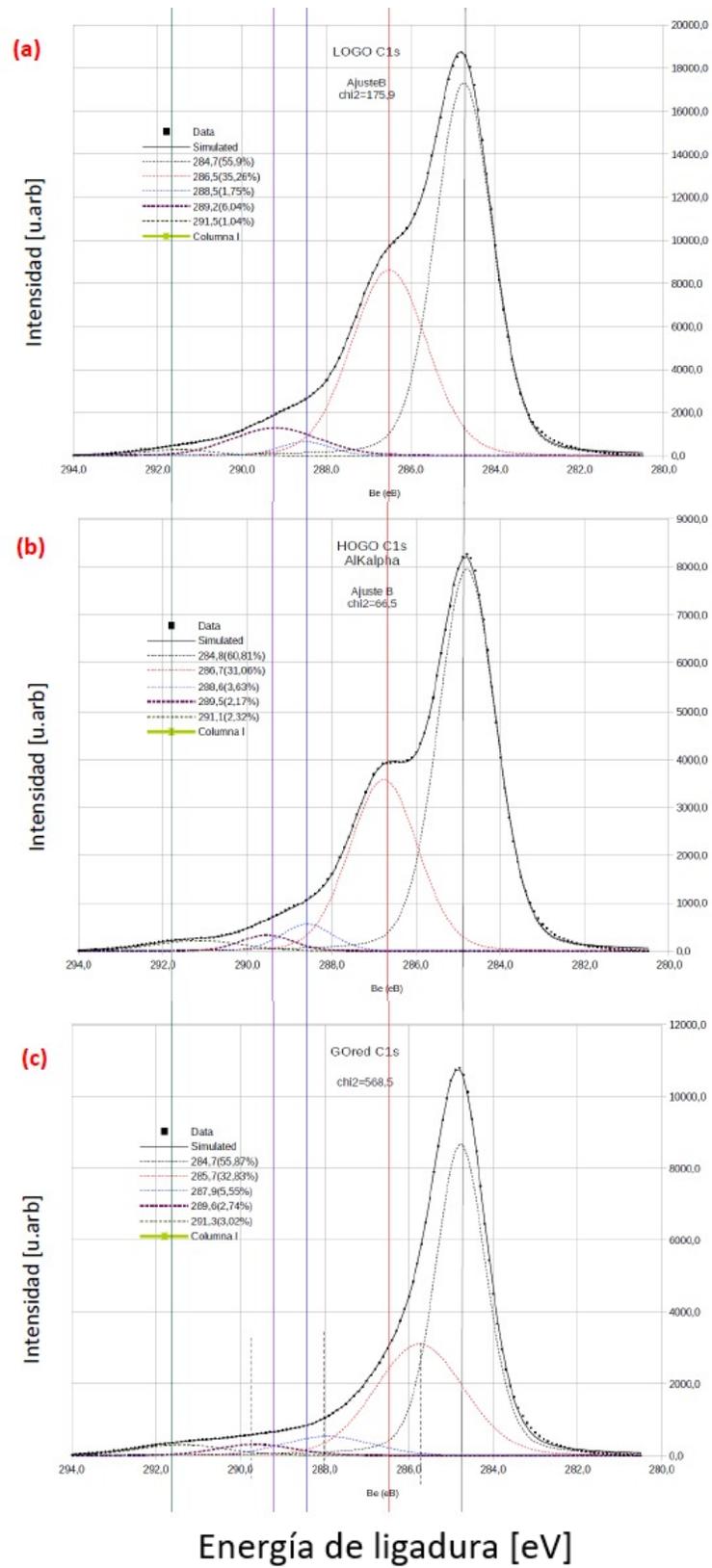


Figura 13: Espectro de XPS de la región C1s para (a) LOGO, (b) HIGO y (c) TRLO.

Tabla 9: Desglose de la contribución de los aportes de cada enlace en porcentaje para la región C1s.

Muestra	Energía L.	FWHM	% Local	Enlace Probable
<b>Grafito</b>	[eV]	[eV]		
<b>C1s 96,26 % de la contribución global.</b>	284,76	0,59	96,2	C-C
	287	1,15	1,38	C-OH y C-O
	288,28	1,35	1,2	C=O
	289,5	1,35	1,2	O-C=O
	291,28	1,25	-	$\pi$ - $\pi^*$ Satélite
<b>LOGO</b>	[eV]	[eV]		
<b>C1s 75 % de la contribución global.</b>	284,8	1,6	56	C-C
	286,6	2,1	35	C-OH y C-O
	288,6	1,4	2	C=O
	289,3	2,4	6	O-C=O
	291,6	1,9	1	$\pi$ - $\pi^*$ Satélite
<b>HIGO</b>	[eV]	[eV]		
<b>C1s 74 % de la contribución global.</b>	284,8	1,6	61	C-C
	286,8	1,9	31	C-OH y C-O
	288,6	1,4	4	C=O
	289,6	1,4	2	O-C=O
	291,2	2,4	2	$\pi$ - $\pi^*$ Satélite
<b>TRLO</b>	[eV]	[eV]		
<b>C1s 91 % de la contribución global.</b>	284,8	1,4	55,9	C-C
	285,8	2,5	32,8	C-OH y C-O
	288	2,4	5,6	C=O
	289,7	2,1	2,7	O-C=O
	291,4	2,4	3	$\pi$ - $\pi^*$ Satélite

Se puede ver como la contribución global de la región C1s disminuye para las dos nanopartículas de GO en comparación al grafito prístino, debido a su proceso de oxidación. Las posiciones de energía de ligadura son muy similares, sin embargo, se ve una menor contribución local en los enlaces C-C de LOGO. Por otro lado, existe una menor contribución global de C1s de HIGO con 1% menos, esto no es una diferencia considerable, por lo que la relación de C/O será menor para HIGO, no obstante, no con amplia diferencia en comparación con LOGO.

Para las nanopartículas de TRLO, la contribución global de C1s aumenta considerablemente quedando cerca del valor del grafito prístino, lo que indica una exitosa remoción de grupos oxigenados de la estructura de LOGO. Una diferencia

que tiene esta nanopartícula reside en el segundo *peak* en 285,8 [eV], que es una diferencia de 0,7 [eV] con respecto a lo reportado por Gaashani et al. [70]. Esto podría mantenerse como enlaces C-OH, o podría ser un error en la obtención de resultado.

En la Figura 14, presenta el desglose del espectro de la región O1s, con las contribuciones de cada unión de enlace, posteriormente se muestra la

Tabla 10 con un resumen de las contribuciones de cada enlace, la contribución global de la región O1s, el FWHM de cada *peak*, su contribución local y enlace probable incluyendo una referencia de grafito prístino obtenida de un trabajo de realizado por Gaashani et al. [70].

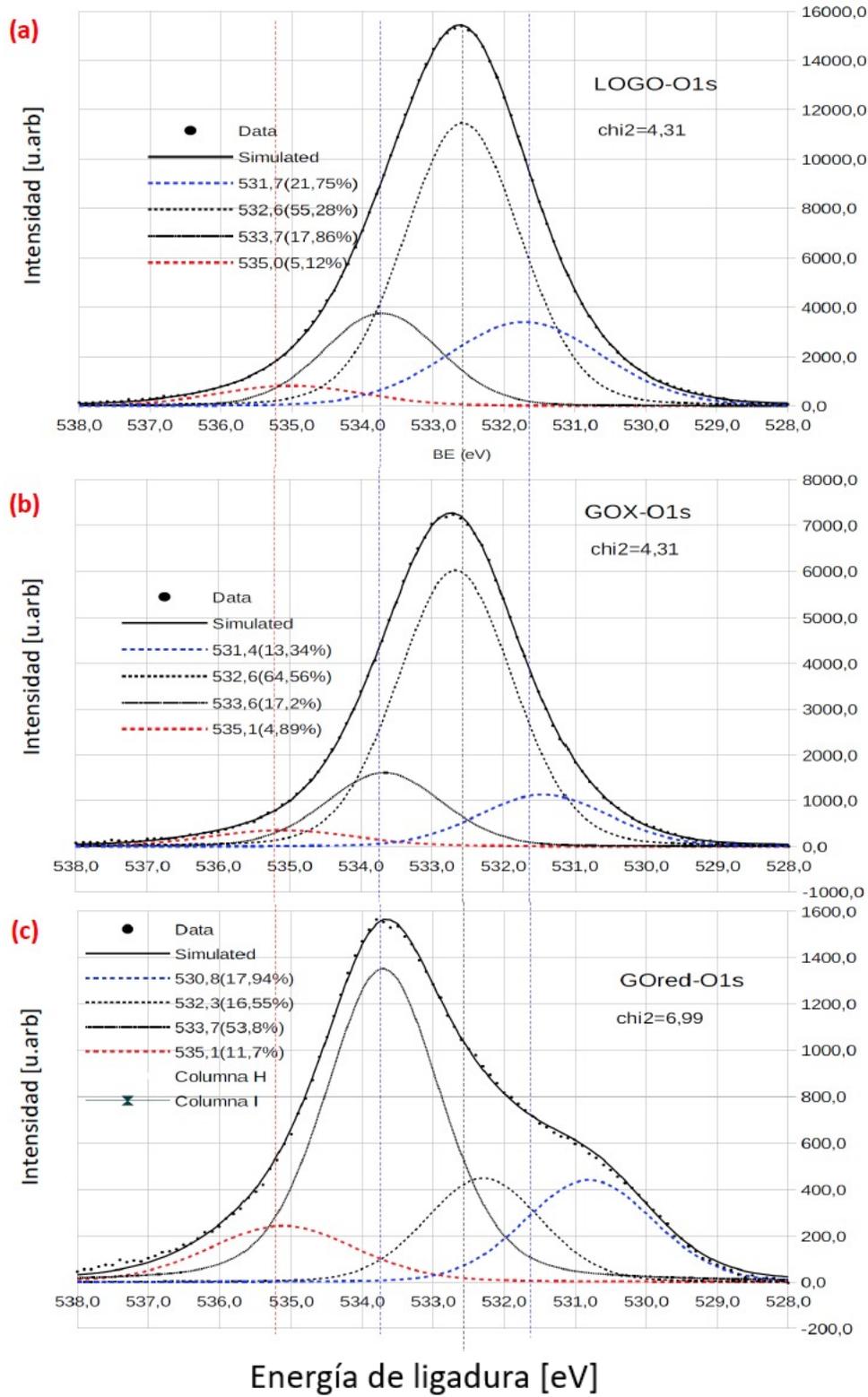


Figura 14: Espectro XPS de la región O1s de (a) LOGO, (b) HIGO y (c) TRLO.

Tabla 10: Desglose de la contribución de los aportes de cada enlace en porcentaje para la región O1s.

<b>Muestra</b>	<b>Energía L.</b>	<b>FWHM</b>	<b>% Local</b>	<b>Enlace Probable</b>
<b>Grafito</b>	[eV]	[eV]		
<b>O1s 3,74 % de la contribución global.</b>	531,22	1,20	35,30	O-C=O
	532,45	1,20	44,92	C=O
	533,29	0,77	6,42	C-OH
	534,95	1,25	13,36	O-C-O
<b>LOGO</b>	[eV]	[eV]		
<b>O1s 25 % de la contribución global.</b>	531,8	2,6	22	O-C=O
	532,6	1,9	55	C=O
	533,8	1,9	18	C-OH
	535,1	2,4	5	O-C-O
<b>HIGO</b>	[eV]	[eV]		
<b>O1s 26 % de la contribución global.</b>	531,4	2,1	13	O-C=O
	532,7	1,9	65	C=O
	533,7	1,9	17	C-OH
	535,1	2,4	5	O-C-O
<b>TRLO</b>	[eV]	[eV]		
<b>O1s 9 % de la contribución global.</b>	530,8	2,1	55,9	O-C=O
	532,3	1,9	32,8	C=O
	533,7	1,9	5,6	C-OH
	535,2	2,4	2,7	O-C-O

Nuevamente las energías de ligadura para los GO son similares, su principal diferencia es la contribución de los enlaces del grupo carbonilo (C=O) y grupo acilo (O-C=O) entre ellos. En comparación con el grafito tienen una mayor contribución de grupos hidroxilos (C-OH).

El TRLO posee una contribución global O1s cercana a la del grafito prístino, pero es destacable que en la contribución local de grupo acilo (O-C=O) es muy superior a cualquier otra muestra.

Finalmente se presenta la relación de C/O para cada una de las muestras en la Tabla 11, relación obtenida de la contribución de C1s y O1s.

Tabla 11: Relación entre átomos de carbono y oxígeno para cada muestra.

<b>Muestra</b>	<b>Relación C/O</b>
<b>Grafito Prístino</b>	25,73
<b>LOGO</b>	3
<b>HIGO</b>	2,85
<b>TRLO</b>	10,11

El grafito posee una muy superior relación C/O, la relación en las nanopartículas de GO son muy similares lo que plantea que una mayor oxidación en esta experiencia se traduce en una diferencia en la distribución de las contribuciones locales. El TRLO aumenta la relación más de tres veces a la mostrada por el LOGO, lo que su reducción se considera exitosa además de eliminar trazas de contaminación en la estructura.

### **4.3 ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)**

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS o EDX), es una técnica que otorga información sobre la caracterización química utilizada como un análisis elemental de materiales. A diferencia del análisis mediante XPS, que analiza los fotoelectrones emitidos por el material, el EDS se detecta los rayos X emitidos por la muestra durante un bombardeo de un haz de electrones para caracterizar la composición elemental del volumen analizado.

Se presentan los espectros completos de EDS de LOGO, HIGO y TRLO. En la Tabla 12 se presenta la contribución en porcentaje de átomos de carbono y oxígeno, con el cálculo de su respectiva relación entre C/O.

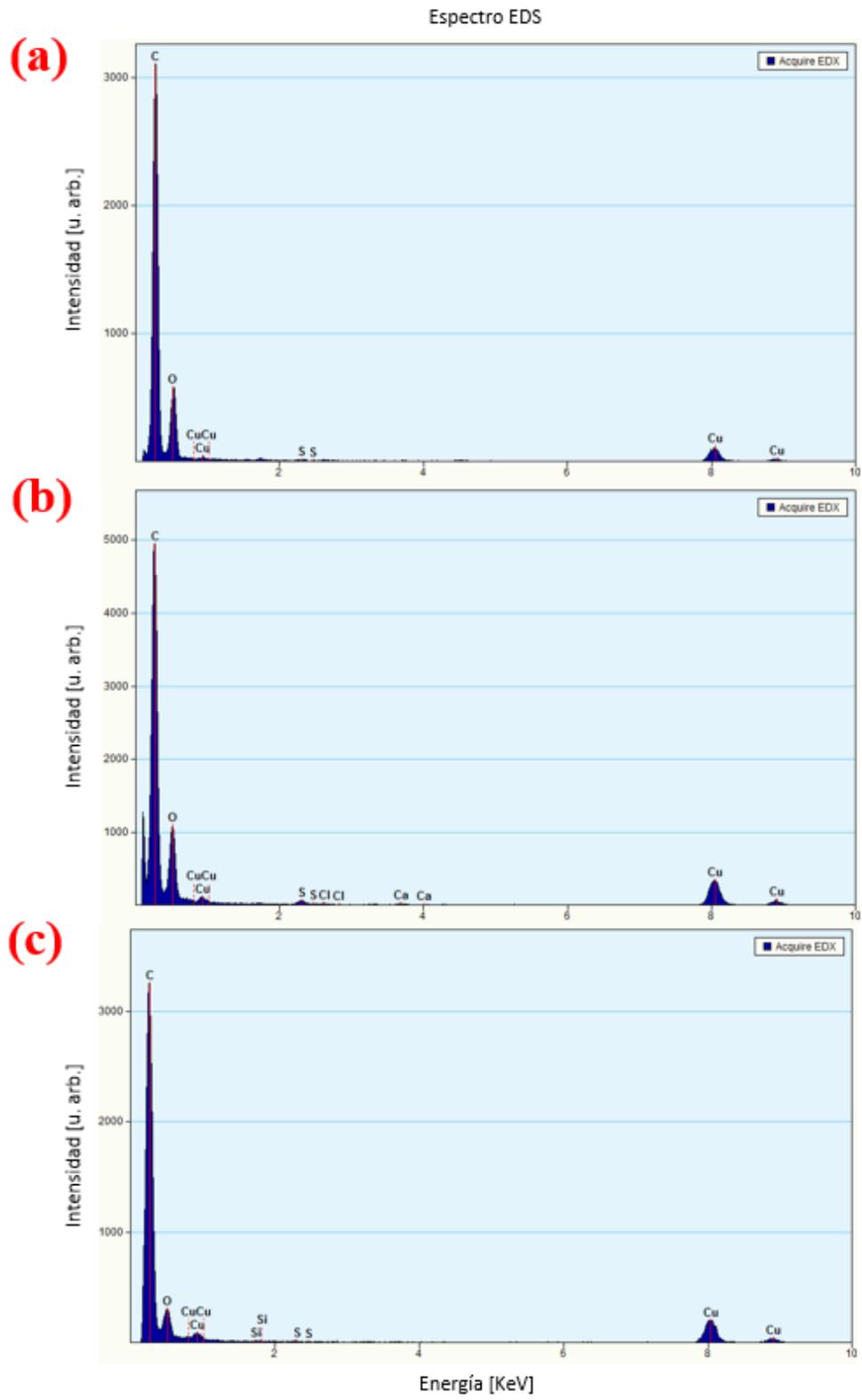


Figura 15: Espectro completo de EDS de (a) LOGO, (b) HIGO y (c) TRLO.

De los datos obtenidos se observa como principal contribución al átomo de carbono en todos los resultados de las muestras. Para los GO se ve una diferencia en la intensidad de los *Peaks* de carbono y oxígeno, sin embargo, en su contribución en porcentaje que se observa en la Tabla 12.

Tabla 12: Contribución estimada mediante EDS de las muestras.

Muestra	Concentración atómica de C en %	Concentración atómica de O en %	Relación C/O
<b>LOGO</b>	82,67	17,33	4,76
<b>HIGO</b>	81,14	18,85	4,3
<b>TRLO</b>	91,53	8,47	10,8

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA DE RAMAN

La espectroscopía de Raman es una técnica primaria para la caracterización de materiales de grafeno. Provee de información sobre calidad, estructura y la presencia de impurezas del grafeno [71].

Se calibra el equipo con una muestra de silicio, utilizando un láser de longitud de onda 512 [nm] (verde) como fuente. El foco del láser se mantuvo en 1 [ $\mu$ m] y una potencia en 5 [mW] para evitar la alteración de la muestra producto de calor inducido por el láser.

El rango de análisis fue de una longitud de onda entre 1000 y 3600 [1/cm]. Como referencia se analiza una muestra de grafito prístino y se estudia cada compuesto de GO (LOGO e HIGO) y RGO (TRLO y TRHI). Los gráficos resultantes del análisis fueron sometidos a un tratamiento mediante un ajuste manual de base (*baseline bi-spline*) y un suavizado *Savatzky-Golay* siguiendo lo realizado por Chen et al. [61], esto para obtener una mejor visualización y análisis de los resultados. El ajuste de las curvas se realiza mediante una función de Pearson VII.

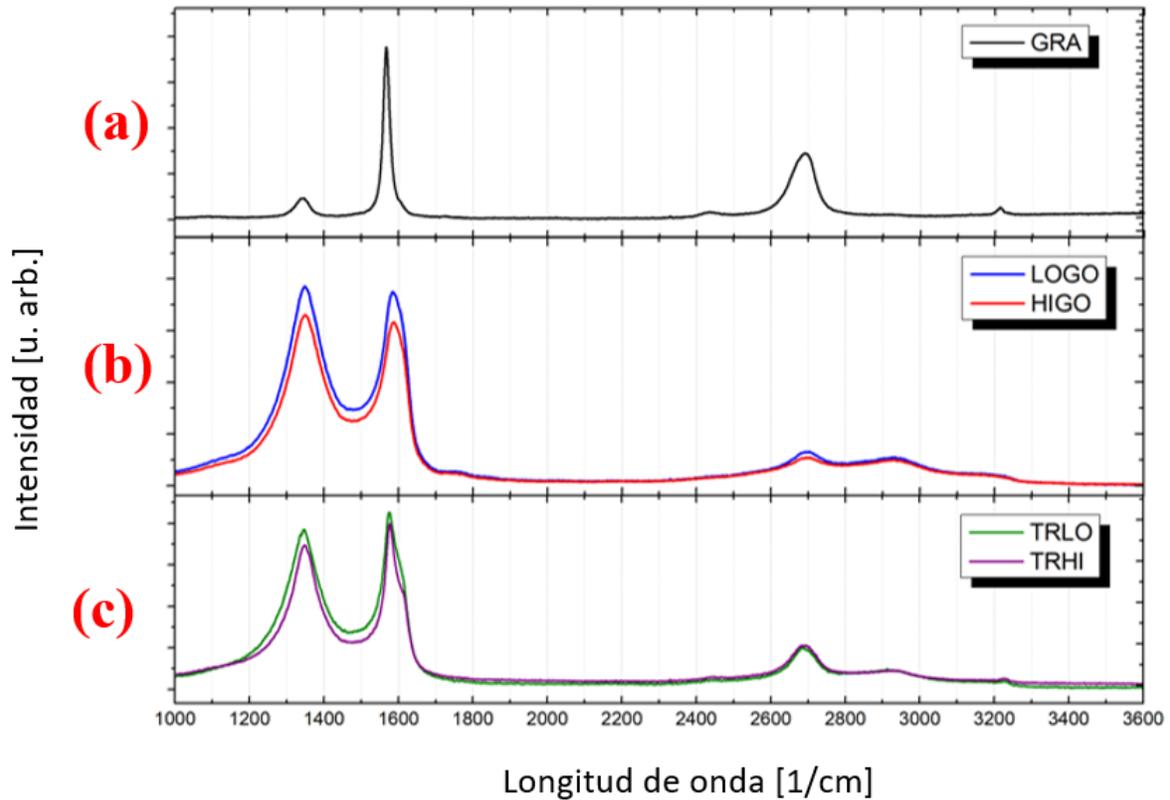


Figura 16: Espectro de Raman para distintas muestras para (a) Para grafito prístino, (b) GO, línea azul para el LOGO y roja para el HIGO y (c) RGO, línea verde para el TRLO y rosada para el TRHI.

Del espectro de Raman del grafito prístino en la Figura 16 (a) muestra una banda G fuerte en  $1568 [cm^{-1}]$  inherente a la estructura de dos dimensiones y enlaces entre los carbonos con hibridación  $sp^2$ . También presenta una pequeña banda en el  $1346 [cm^{-1}]$ , la cual evidencia la presencia de defectos en el grafito, como desorden en el ángulo de enlace, vacancias, defectos en los bordes, entre otros. Otra banda de importancia en el espectro es la banda 2D que en el caso del grafito está en el  $2689 [cm^{-1}]$ , el cual es un sobre todo de la banda D. Se utiliza para evaluar los parámetros estructurales del apilamiento de las capas en dirección perpendicular sobre el plano del eje X [43,72].

Para analizar las nanopartículas sintetizadas se presenta un resumen en la Tabla 13 de la posición de banda en el espectro de Raman y la intensidad para cada una de las muestras junto con los datos del grafito prístino como referencia.

Tabla 13: Resumen de la posición de banda en el espectro de Raman para las nanopartículas.

Muestra	Peak [ $cm^{-1}$ ]			Intensidad [u. arb]		
	D	G	2D	D	G	2D
<b>Grafito</b>	1346	1568	2689	122	979	377
<b>LOGO</b>	1349	1584	2703	2005	1951	342
<b>HIGO</b>	1350	1586	2704	1716	1641	282
<b>TRLO</b>	1346	1575	2686	578	640	151
<b>TRHI</b>	1346	1575	2693	812	973	233

Para las muestras de GO se puede apreciar como la banda G posee un desplazamiento hacia una mayor longitud de onda debido a la oxidación realizada al grafito, esto está relacionado con la formación de carbonos con hibridación  $sp^2$ , además, presenta un aumento en la intensidad del *peak*. Por otro lado, la banda D no posee un desplazamiento considerable en su posición, pero si un incremento sustancial en la intensidad del *peak*, esto es atribuible a la formación de defectos y un desordenamiento como la presencia heterogénea de átomos en un mismo plano, cadenas alifáticas, entre otros [43].

En términos de intensidad la banda 2D es menor para los GO, el efecto es inducido por la reacción de oxidación que provoca el quiebre del apilamiento de su estructura [43]. Se observa la aparición de una nueva nada en una longitud de onda cercana a  $2950 [cm^{-1}]$  llamada banda D + G.

Para las nanopartículas de RGO, la banda D se posiciona en la misma longitud de onda que para el grafito, pero su intensidad sigue siendo mayor que su precursor. En comparación con el GO la intensidad es considerablemente menor, puesto que el tratamiento térmico elimina en parte los defectos presentes en su estructura.

En este caso la banda G también tiene un aumento en la longitud de onda en comparación al grafito, pero este es menor en comparación al GO, lo que indica que se recupera en parte la hibridación  $sp^2$  en los átomos de carbono presentes en la estructura.

Siguiendo el trabajo realizado por Krishnamoorthy et al. [43] analiza el cambio en la banda G mediante la posición del *peak* junto con el FWHM de dicho *peak* y por otro lado, calcula la relación de las intensidades de la banda D con G y la banda 2D con G. En la Tabla 14 se presentan los valores de FWHM para el *peak* de la banda G y la relación de intensidad entre las bandas mencionadas.

Tabla 14: Datos de FWHM y relación de intensidad entre bandas del espectro de Raman.

Muestra	FWHM G peak [ $cm^{-1}$ ]	Relación Intensidad (D/G) [u. arb]	Relación Intensidad (2D/G) [u. arb]
Grafito	20,8	0,125	0,385
LOGO	122,2	1,027	0,175
HIGO	135,2	1,046	0,171
TRLO	42,9	0,903	0,236
TRHI	38,5	0,867	0,248

En la Figura 17 se muestran la relación entre la posición del *peak* de la banda G con su respectivo FWHM, donde se la línea azul muestra la posición del *peak* para cada una de las nanopartículas, con los valores en el eje izquierdo, y línea naranja el FWHM del *peak* respectivo.

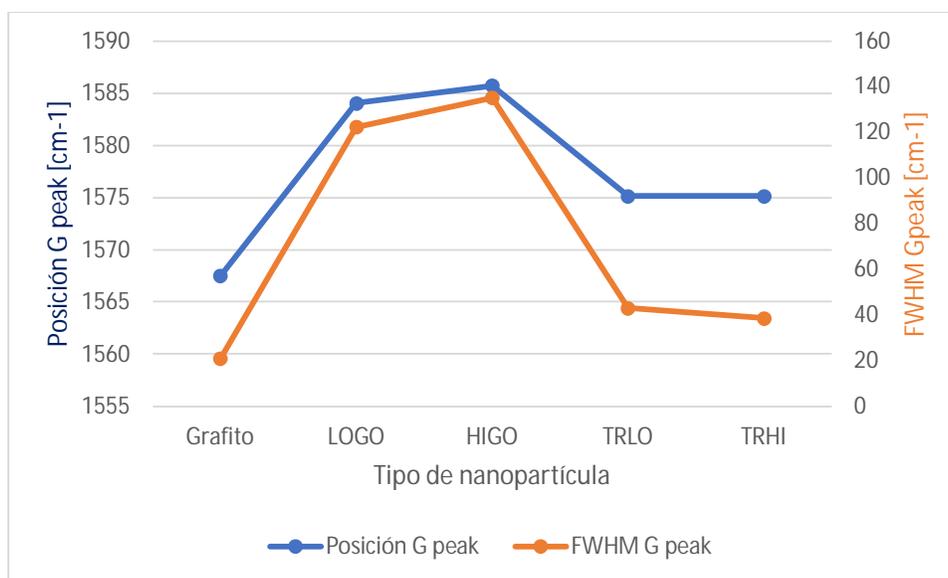


Figura 17: Dependencia de la posición de banda G y su FWHM para cada una las nanopartículas.

Se observa como para los GO, existe un desplazamiento del *peak* junto con el aumento de su FWHM respectivo, esto sugiere la aparición de enlaces de carbono con hibridación  $sp^3$ , esto se ve levemente resaltado para la HIGO que cuenta con un mayor estado de oxidación, concordante con lo reportado por Krishnamoorthy et al. [43].

Para las nanopartículas térmicamente tratadas, se tiene una tendencia a la baja, retornando a valores cercano a su precursor, confirmando la disminución en la contaminación y retomando a la hibridación del carbono de  $sp^2$ .

Con respecto a la relación de intensidad entre D/G se tiene un gran aumento en los GO y RGO con respecto con el grafito prístino que se observa en la Figura 18, lo que indica que incluso con el tratamiento térmico los contaminantes presentes en la estructura donde domine completamente la hibridación  $sp^2$  entre los carbonos.

La relación de intensidad entre 2D/G presente en Figura 18 tiene gran importancia ya que la banda 2D es sensible a la estructura esta relación ilustra la transición desde una estructura cristalina a una fase amorfa con la oxidación, algo que se resalta en los GO. Para los RGO esta aumenta, pero no considerablemente por lo que los contaminantes siguen afectando su estructura.

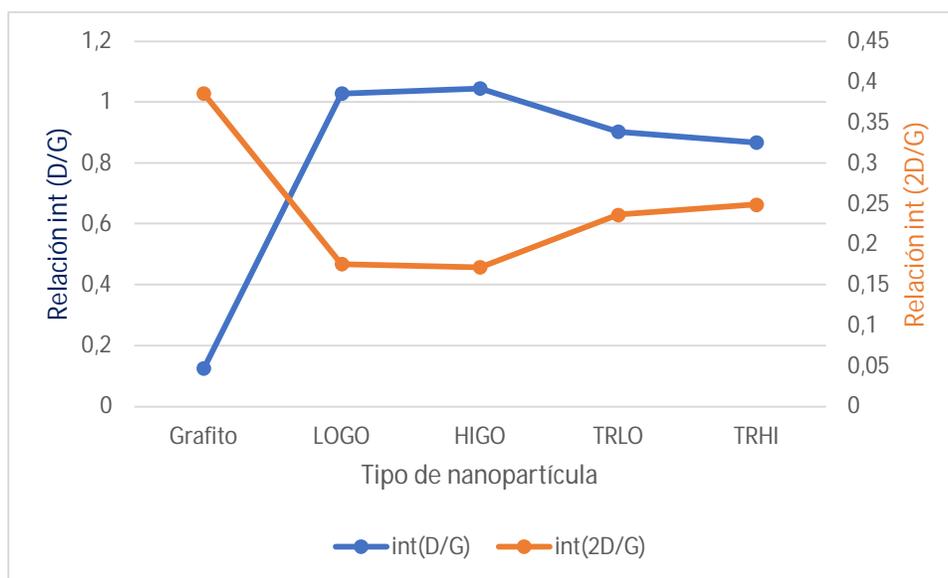


Figura 18: Variación de relación en la intensidad entre D/G y 2D/G para cada una de las nanopartículas.

En la Figura 18 se puede observar como la relación de intensidad de las bandas (D/G) y (2D/G) de los GO se modifica bastante en comparación a lo exhibido por el grafito, no obstante, el RGO presenta una leve tendencia a recuperar la relación entre las intensidades de las bandas.

#### 4.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Mediante el uso de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) se puede estudiar la estructura y morfología de las nanopartículas. Se realiza mediante la difracción de un haz de electrones dirigidos a la muestra objetivo. Los una parte

electrones rebotan o son absorbidos por el material y la otra atraviesa generando una imagen aumentada de la muestra [73].

En la Figura 19 se presentan imágenes obtenidas mediante el uso del TEM a diferente escala para cada una de las muestras, cada pareja horizontal de imágenes corresponde a una nanopartícula. (a y b) son de LOGO, (c y d) de HIGO y (e y f) de TRLO.

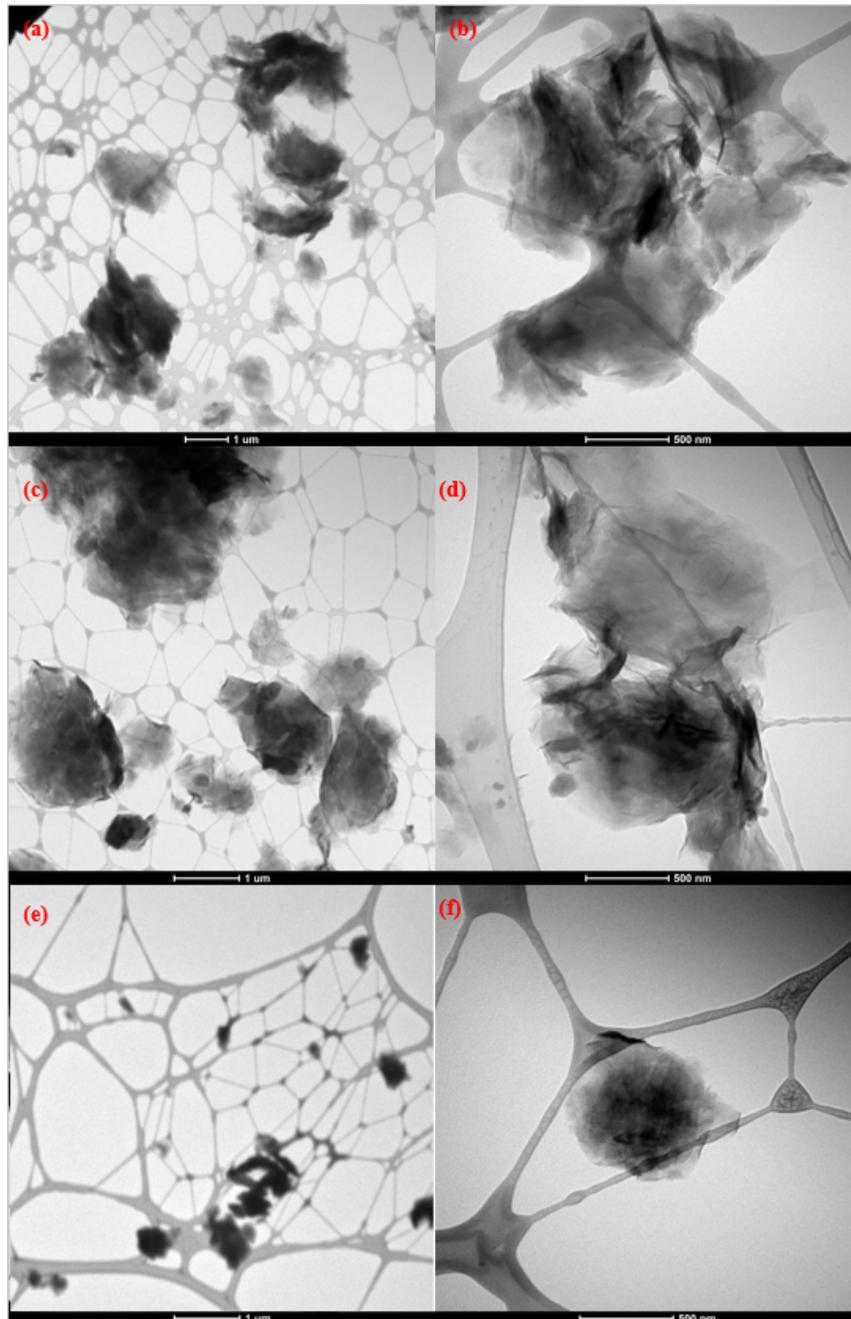


Figura 19: Imágenes TEM de (a y b) LOGO. (c y d) HIGO y (e y f) TRLO.

Se observa como las muestras tienen una morfología de estilo laminar con diferentes niveles de transparencia, esto es probablemente a los diferentes números de capas presente en la estructura apilada de los GO y RGO concordante con lo expuesto por Krishnamoorthy et al [43].

No se percibe diferencia en la transparencia entre las nanopartículas de GO, esto es concordante con lo expuesto en el número de capas obtenido de los resultados por XRD. Lo anterior también se puede explicar por la leve diferencia en los grupos funcionales presentes en ellos como se expuso en los resultados de XPS.

Las imágenes confirman la exfoliación del grafito prístino utilizado, generando una estructura de láminas con diferentes números de capas y distintos tamaños, esto último puede atribuirse a los procesos físicos y químicos a los que fue expuesto el grafito para la síntesis de los GO y RGO.

## 5 ESTUDIO ESTABILIDAD NANOPARTÍCULAS

Los primeros solventes utilizados fueron agua destilada, etanol y acetona, elegidos por ser los más comunes y accesibles en esta experiencia. Para el análisis se utilizó un mismo peso para todas las nanopartículas, el cual fue 6 [mg] y fue disuelto en 20 [mL] en diferentes solventes y configuraciones, obteniendo una concentración de 0,3 [mg/mL] en todas las pruebas. Este valor se estableció por ser utilizado en trabajos de spray coating y además, se asemeja a la concentración de 0,5 [mg/mL] manejada en el trabajo de Paredes et al. [49]. Las configuraciones de solventes utilizadas en las primeras pruebas de esta experiencia se resumen a continuación en la Tabla 15.

Tabla 15: Resumen solventes utilizado en pruebas propias de estabilidad.

<b>Solvente(s)</b>	<b>Porcentaje (%v/v)</b>
Agua destilada	100
Etanol	100
Acetona	100
Agua destilada y Etanol	80:20
Agua destilada y Etanol	60:40
Agua destilada y Acetona	80:20
Agua destilada y Acetona	60:40

El procedimiento para realizar la disolución consiste en pesar 6 [mg] de las distintas nanopartículas en una balanza digital. Luego son transferidas a un vial de vidrio de 22 [mL]. En total son 28 viales, pues son 7 configuraciones de solventes y 4 nanopartículas, 26 de estos tienen agua destilada, 20, 16 y 12 [mL] dependiendo del porcentaje de volumen de cada uno, 100, 80 y 60 (%v/v) respectivamente.

Se comienza agregando agua destilada a todos los viales que corresponda, y llenado los otros dos completamente con acetona y etanol. Todos los viales que poseen agua destilada son sometidos a un baño de ultrasonido de agua por 30 [min] para dispersar primero este solvente antes que la mezcla. Mediante el uso de hielo se procura que la temperatura no supere los 30 [°C] para no someter a ningún impacto térmico a las muestras. Debido a los bajos puntos de ebullición que poseen los solventes, como la acetona que es 56 [°C] [75]. El baño de ultrasonido de 1 [hr] sin aplicación de hielo puede alcanzar una temperatura cercana a 50 [°C]

Finalizado el baño se retiran los viales y se agrega etanol y acetona donde corresponda. Se devuelven todos los viales, incluyendo a los exclusivos de acetona y etanol al baño de ultrasonido por 1 [hr] [47–50], tiempo manejado por todos los

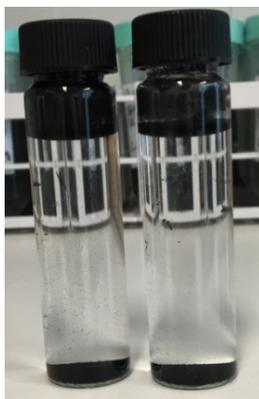
estudios mencionados. Nuevamente se hace hincapié en que la temperatura no supere los 30 [°C] [50].

En los óxidos de grafeno se observó que tienen una gran afinidad con todos los solventes empleados en la estabilidad a corto plazo, al menos 40 [min], sin embargo, en la estabilidad a largo plazo, como sería un día, ya se diferencia entre solventes. El agua destilada tiene la mejor estabilidad a largo plazo en comparación con los demás solventes, tanto para los GO de alta como de baja oxidación. Esto es concordante con lo reportado en los diversos trabajos aludidos, como, en el trabajo de Paredes et al. [49].

Las combinaciones de agua destilada con etanol o acetona, funcionaron mejor que estas últimas por sí solas. Lo cual se puede afirmar por el carácter hidrofílico de los GO, lo que descarta el uso exclusivo de etanol o acetona como solvente.

Se concluye que para los óxidos de grafeno todas las configuraciones de solvente aseguran al menos 40 minutos de estabilidad, tiempo suficiente para ser depositadas en el sustrato. Esto se explica por el carácter polar de los GO con grupos oxigenados en su estructura y su afinidad con estos solventes polares como son los tres utilizados [76].

En los óxidos de grafeno reducido los resultados fueron muy distintos. El agua destilada no fue capaz de disolver las nanopartículas ni de alto ni de bajo grado de oxidación. Se presentó una leve sedimentación y el resto de las nanopartículas formaron una capa en la parte superior del agua, formando una película, lo cual demuestra un comportamiento totalmente hidrofóbico, se muestra la nula dispersión en la Figura 20.



*Figura 20: RGO en solución de agua destilada, justo después del baño de ultrasonido.*

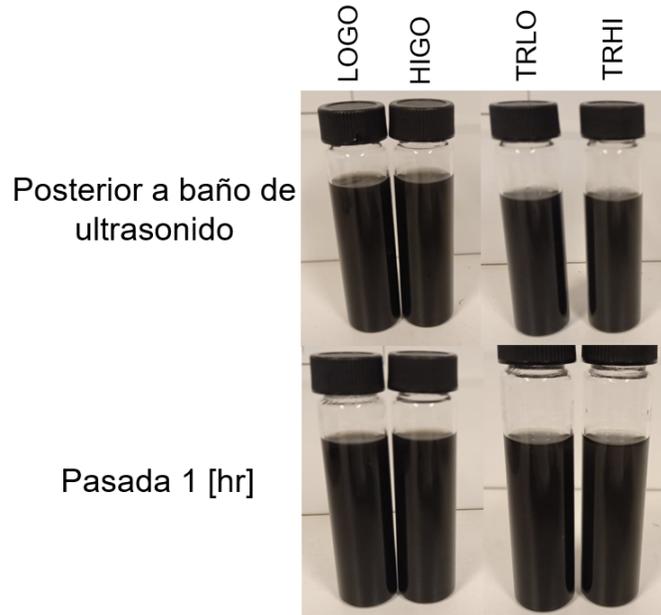
Para las demás configuraciones, solo se pudo obtener estabilidad a corto plazo, un rango de 15 a 30 [min], teniendo el mayor problema en el RGO de alta oxidación (TRHI). Esta baja estabilidad es concordante con la literatura, y se puede explicar debido a que los RGO les fue removido sus grupos oxigenados, teniendo una

estructura apolar. Lo señalado queda en evidencia con su comportamiento hidrofóbico en la disolución en solo agua destilada [47].

De acuerdo a la investigación de Konios et al. [47] y Park et al. [50] los solventes que tienen una buena estabilidad con RGO son, orto-diclorobenceno (o-DCB), 1-cloronaftaleno y N-metil-2-pirrolidona. Se realiza una prueba extra con o-DCB y se comprueba su excelente estabilidad incluso por un largo periodo de tiempo, salvo para los de alta oxidación, pero se asegura una estabilidad de al menos 2 [hr].

Al realizar la prueba con o-DCB para GO, estos no poseen una buena estabilidad al corto plazo. Por lo que se toma la decisión de buscar la configuración de solvente óptima para las cuatro nanopartículas de manera que sean evaluadas con las mismas condiciones.

Con la restricción de utilizar una única configuración de solvente se elige a la combinación de agua destilada y etanol en proporción 60:40 [%v/v], considerando que la estabilidad a largo plazo no es un factor en esta investigación. Con los GO tiene una buena estabilidad por más de una hora y para los RGO una estabilidad aceptable a corto plazo de 30 minutos, posterior a ese tiempo comienza a disminuir, por lo que estos deben ser depositados rápidamente luego del baño de ultrasonido. Se presentan imágenes de la estabilidad de las nanopartículas con la combinación de solventes elegida en la Figura 21, inmediatamente luego del baño de ultra sonido y luego de 1 hora.



*Figura 21: Fotos digitales de óxidos de grafeno (LOGO e HIGO) y óxidos de grafeno reducidos (TRLO y TRHI) dispersados en distintos solventes orgánicos. Superior: inmediatamente luego de un baño de ultrasonido de 1 [hr]. Inferior: Dispersiones luego de 1 [hr] desde el baño de ultra sonido.*

En la foto no logra apreciarse del todo el deterioro de la suspensión en específico del TRHI, pero ya pasada esa hora la estabilidad ya no es considerada aceptable para realizar la deposición. En cambio, para las otras 3 nanopartículas la suspensión se mantiene estable sin problemas, con esto se confirma que se puede trabajar sin ningún problema con la combinación de solvente elegida en un rango de 30 [min] para el TRHI.

Se realiza una confirmación de la estabilidad utilizando otras concentraciones que se pretenden emplear, las cuales son 1,2 y 5 [mg/mL]. Las imágenes de estas pruebas se pueden encontrar en detalle en la sección 12.4, donde se compara la estabilidad de cada concentración de nanopartícula en el solvente elegido, considerando el tiempo inmediato luego del baño de ultrasonido y otra 1 hora después.

## 6 CARACTERIZACIÓN RECUBRIMIENTOS

Se presentan imágenes digitales de todos los recubrimientos realizados, distribuidos por tipo de nanopartícula, con las condiciones a las cuales fueron depositados, temperatura, concentración, presión de aire y tipo de solvente utilizado en el spray coating.

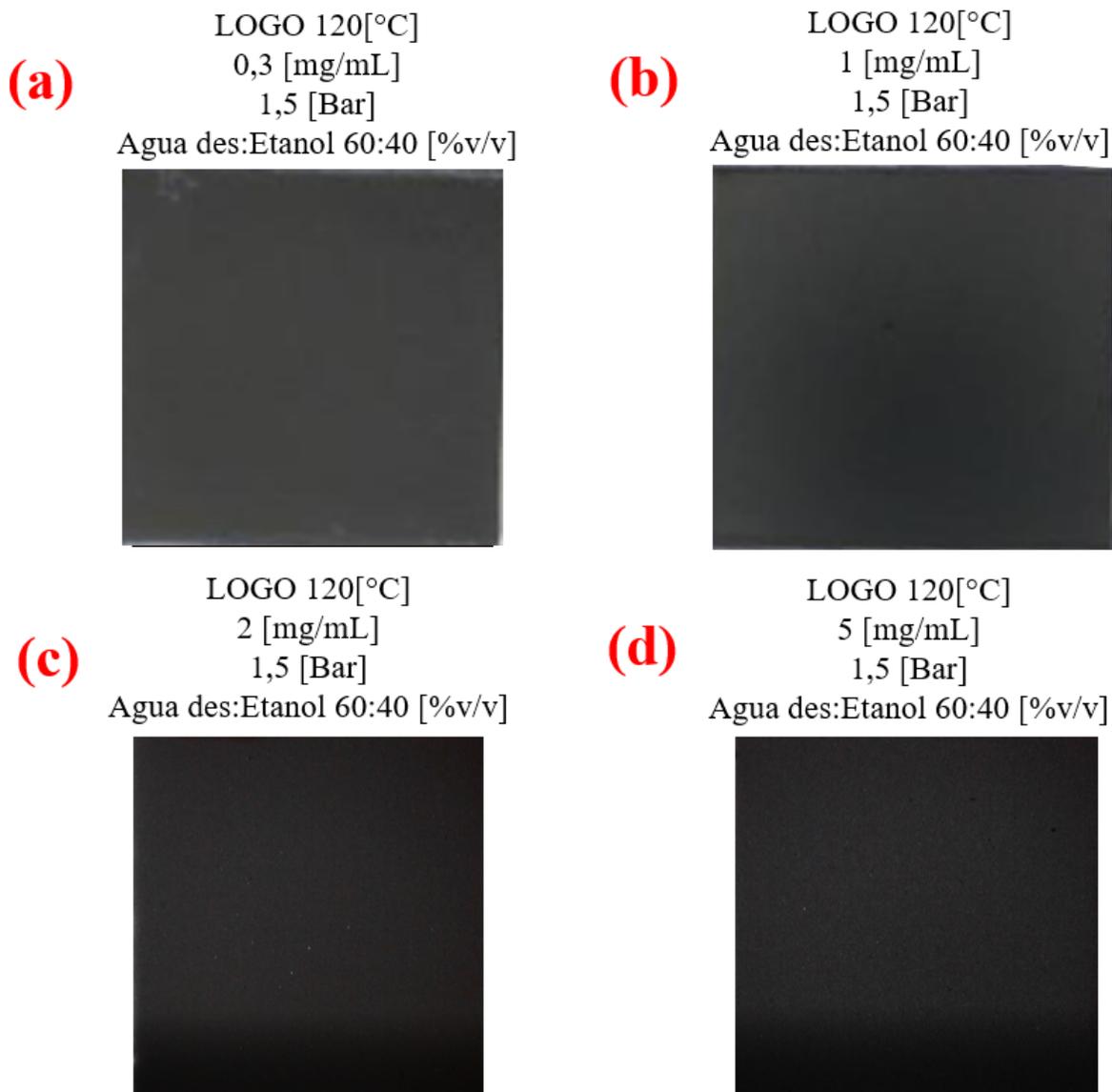
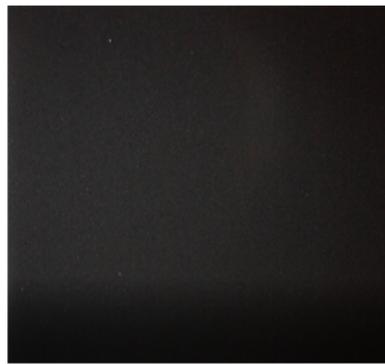


Figura 22: Recubrimientos de distintas concentraciones de LOGO (a) 0,3 [mg/mL], (b) 1 [mg/mL], (c) 2 [mg/mL] y (d) 5 [mg/mL].

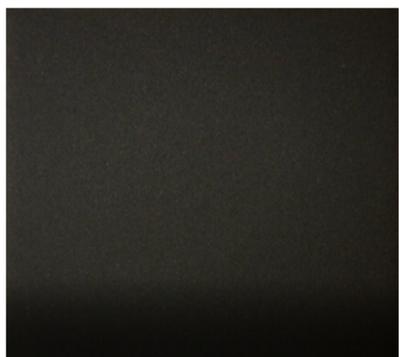
**(a)** HIGO 120[°C]  
0,3 [mg/mL]  
1,5 [Bar]  
Agua des:Etanol 60:40 [%v/v]



**(b)** HIGO 120[°C]  
1 [mg/mL]  
1,5 [Bar]  
Agua des:Etanol 60:40 [%v/v]



**(c)** HIGO 120[°C]  
2 [mg/mL]  
1,5 [Bar]  
Agua des:Etanol 60:40 [%v/v]



**(d)** HIGO 120[°C]  
5 [mg/mL]  
1,5 [Bar]  
Agua des:Etanol 60:40 [%v/v]



Figura 23: Recubrimientos de distintas concentraciones de HIGO (a) 0,3 [mg/mL], (b) 1 [mg/mL], (c) 2 [mg/mL] y (d) 5 [mg/mL].

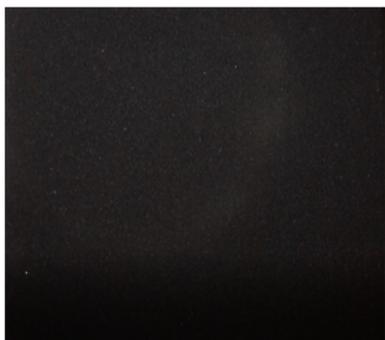
**(a)** TRLO 120[°C]  
0,3 [mg/mL]  
1,5 [Bar]  
Agua des:Etanol 60:40 [%v/v]



**(b)** TRLO 120[°C]  
1 [mg/mL]  
1,5 [Bar]  
Agua des:Etanol 60:40 [%v/v]



**(c)** TRLO 120[°C]  
2 [mg/mL]  
1,5 [Bar]  
Agua des:Etanol 60:40 [%v/v]



**(d)** TRLO 120[°C]  
5 [mg/mL]  
1,5 [Bar]  
Agua des:Etanol 60:40 [%v/v]

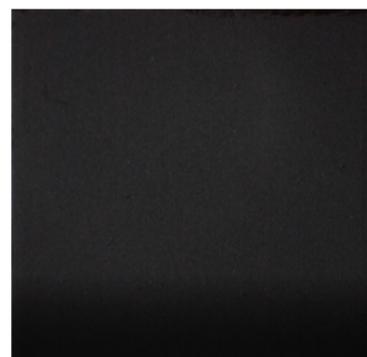


Figura 24: Recubrimientos de distintas concentraciones de TRLO (a) 0,3 [mg/mL], (b) 1 [mg/mL], (c) 2 [mg/mL] y (d) 5 [mg/mL].

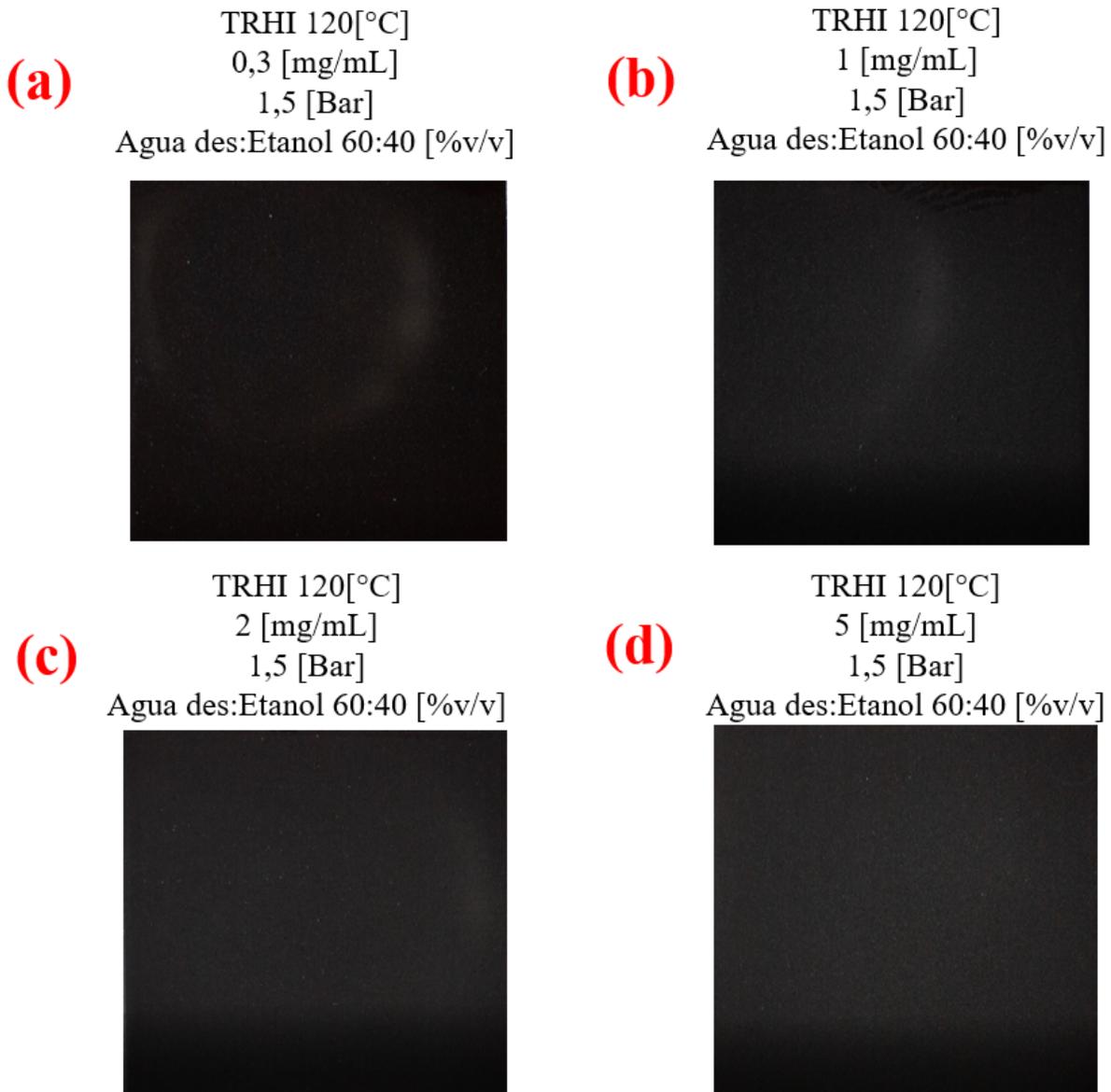


Figura 25: Recubrimientos de distintas concentraciones de TRHI (a) 0,3 [mg/mL], (b) 1 [mg/mL], (c) 2 [mg/mL] y (d) 5 [mg/mL].

De las imágenes se puede destacar que ante el aumento de la concentración depositada el color del recubrimiento se vuelve más oscuro. Esta es una tendencia que se observa en todos los tipos de nanopartículas.

Para analizar la rugosidad de recubrimientos se utiliza el software Gwyddion, donde se debe ajusta la inclinación que puede lucir la muestra, además de filtrar *peaks* generados por el equipo de interferometría de luz blanca. Se fijó eliminar o evitar utilizar datos que superen por el triple a los valores más recurrentes en el perfil. En la Figura 26 se muestra el perfil de rugosidad ya tratado de una muestra de TRHI con una concentración 2 [mg/mL], en (a) está el perfil centrado junto con la línea

donde se extraen los datos, los cuales se grafican en (b) y se importan en forma de texto. Un ejemplo del tratamiento de datos se encuentra en la sección 12.5.

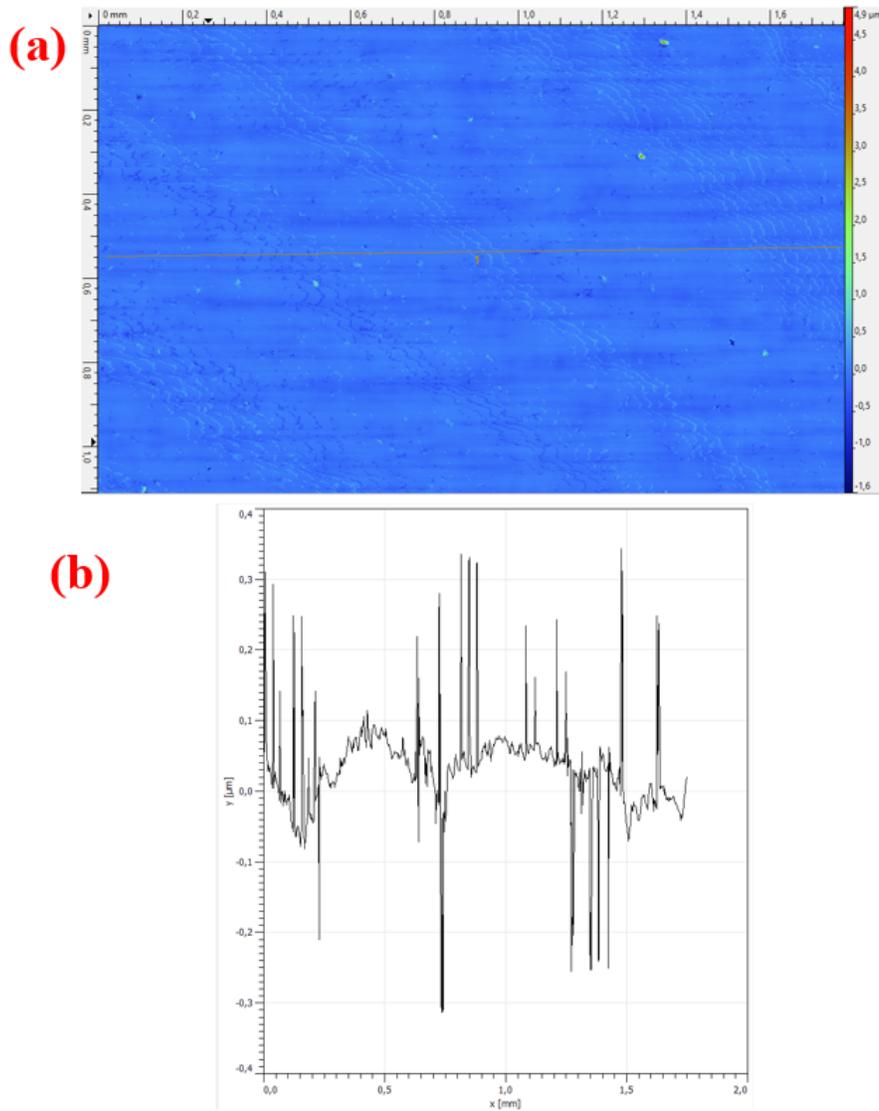


Figura 26: Ejemplo obtención de datos mediante software Gwyddion, en TRHI con concentración 2 [mg/mL]. (a) Perfil centrado junto con la línea 1, zona de extracción de datos. (b) Perfil de rugosidad extraídos.

Luego de la obtención de los datos, se sigue el procedimiento de Yadhuraj et al. [77] donde calcula la rugosidad promedio ( $R_a$ ) mediante la ecuación:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y| \quad (11)$$

donde,  $n$  es la cantidad de datos obtenidos en el eje X e  $|y|$  el valor absoluto de la altura en cada uno de los puntos del eje X. El procedimiento se repite 10 veces para cada uno de los recubrimientos, finalizando con un el cálculo de un promedio general de la rugosidad con los 10 datos, junto con su desviación estándar. En la Tabla 16 se presentan los resultados para el análisis sobre un substrato de acero inoxidable (AISI 430) sin recubrimiento.

Tabla 16: Rugosidad promedio Referencia.

	<b>Promedio Rugosidad [nm]</b>	<b>Desviación estándar [nm]</b>
<b>Referencia (AISI 430)</b>	137,34	14,83

La muestra fue tratada con un baño de ultrasonido (duración de 10 minutos en etanol) para remover el remanente del adhesivo de PVC que lo protege. Se registra una desviación estándar baja, es decir, los datos de las 10 muestras son similares teniendo un error cercano al 11% lo cual es considerado bueno. En la Tabla 17 están desglosados los resultados para las nanopartículas de GO, con su respectiva concentración.

Tabla 17: Rugosidad promedio nanopartículas de GO con distintas concentraciones.

<b>LOGO Conc. [mg/mL]</b>	<b>Promedio Rugosidad [nm]</b>	<b>Desviación Estándar [nm]</b>	<b>HIGO Conc. [mg/mL]</b>	<b>Promedio Rugosidad [nm]</b>	<b>Desviación Estándar [nm]</b>
<b>0,3</b>	83,39	25,49	<b>0,3</b>	67,85	13,62
<b>1</b>	150,45	8,74	<b>1</b>	122,79	6,95
<b>2</b>	152,79	9,03	<b>2</b>	174,43	35,23
<b>5</b>	193,06	47,41	<b>5</b>	181,82	23,48

Para los recubrimientos de menor concentración se obtiene una rugosidad promedio menor que la referencia, lo que indica que las nanopartículas en primera instancia completan los valles inherentes de la superficie para quedar como recubrimiento exterior. En cuanto aumenta la concentración depositada existe una tendencia al aumento de la rugosidad y ya desde la concentración de 1 [mg/mL] se alcanza un valor cercano a la rugosidad promedio que posee el substrato sin recubrimiento.

También es relevante la alta desviación estándar presente para la concentración de 5 [mg/mL], lo que puede relevar la influencia en los grupos oxigenados en esta variación [55].

Los parámetros elegidos para el spray coating no causaron aglomeraciones en los recubrimientos, ya que salvo para los de mayor concentración no existen grandes

variaciones en los datos. Es decir, se eliminó de manera efectiva y rápida el solvente utilizado, formando una capa homogénea especialmente en los depósitos con menor concentración. Confirmando la buena dispersión en el solvente y su respectiva estabilidad.

En la Tabla 18 se presentan los resultados de rugosidad de los recubrimientos realizados con nanopartículas de RGO junto con su desviación estándar.

*Tabla 18: Rugosidad promedio nanopartículas de RGO con distintas concentraciones.*

<b>TRLO Conc. [mg/mL]</b>	<b>Promedio Rugosidad [nm]</b>	<b>Desviación Estándar [nm]</b>	<b>TRHI Conc. [mg/mL]</b>	<b>Promedio Rugosidad [nm]</b>	<b>Desviación Estándar [nm]</b>
<b>0,3</b>	54,44	10,22	<b>0,3</b>	63,82	8,74
<b>1</b>	61,41	11,06	<b>1</b>	60,01	9,16
<b>2</b>	69,79	15,87	<b>2</b>	56,07	15,57
<b>5</b>	145,38	55,22	<b>5</b>	120,63	21,24

Para las nanopartículas de RGO, hasta la concentración de 2 [mg/mL] se tiene una rugosidad promedio baja con poca variabilidad en los datos, estos son posiblemente los recubrimientos con mejor homogeneidad realizados. Poseen una rugosidad promedio inferior a la mitad de lo que presenta la referencia esta tendencia sugiere que las capas de RGO depositadas poseen menos puntos de aglomeración inclusive en altas cantidades de material depositado.

La eliminación de los grupos oxigenados implica una disminución sobre la rugosidad promedio en comparación con las nanopartículas no tratadas térmicamente, en todos los recubrimientos los RGO son menores que los reportados con su contra parte de GO.

El efecto se acentúa para los recubrimientos realizados con una concentración de 1 y 2 [mg/mL] en donde es menos de la mitad que los GO, esto indica que el recubrimiento sin las influencias de los grupos oxigenados posee una mejor homogeneidad.

Incluso con el sacrificio que se hizo con la estabilidad de los RGO no se ve afectada la homogeneidad del recubrimiento teniendo una rugosidad promedio menor a la referencia en casi todas las concentraciones. Esto cobra importancia, pues, existe un margen de mejora utilizando otro solvente como el o-DCB en las que las nanopartículas de RGO presentaron una dispersión superior a la utilizada en la experiencia.

En todas las muestras en donde se utilizó una concentración de 5 [mg/mL] la rugosidad aumentó considerablemente junto con su variación. Esto hace considerar si los parámetros de spray coating deben ser modificados para esta esta cantidad de nanopartículas, como por ejemplo depositar más cantidad de disolución, pero con una menor concentración para mantener la cantidad en peso de nanopartículas apuntando a disminución en su rugosidad.

## 7 ESTUDIO HUMECTABILIDAD

El estudio de humectabilidad de los recubrimientos se realizó con agua y de dos maneras, mediciones estáticas y dinámicas. Los resultados se presentan agrupando todas las concentraciones por nanopartículas, además, como se tiene un comportamiento hidrofílico en los GO e hidrofóbico en los RGO estos se analizan por separado, tal como sucede en el trabajo reportado por Tang et al. [78].

### 7.1 ÁNGULO DE CONTACTO ESTÁTICO

Para mediciones estáticas se depositó una gota de agua destilada de 3 [ $\mu$ L], volumen elegido para evitar que la gravedad tenga inferencia en la forma de la gota y en consecuencia los resultados del ángulo de contacto [79]. Las mediciones se tomaron por un periodo de tiempo de 210 [s] con una toma de datos cada 6 [s] para todas las concentraciones.

Para estas mediciones se evalúan el ángulo de contacto promedio entre los ángulos laterales de la gota, debido a que al ser mediciones estáticas estos poseen un comportamiento similar y carece de sentido analizarlos por separado. Para mostrar esto se presentan un ejemplo para las primeras mediciones en el recubrimiento con HIGO 5 [mg/mL] en la Tabla 19.

Tabla 19: Ejemplo de cálculo de ángulo de contacto promedio para recubrimiento con HIGO de 5 [mg/mL]

Tiempo [s]	$\theta_{Izq}$ [°]	$\theta_{Der}$ [°]	Cálculo $\theta_{prom}$ [°]
0	58,78	58,46	58,62
6	58,39	58,03	58,21
12	58,01	57,82	57,91
18	57,39	57,12	57,25
24	56,50	56,27	56,39

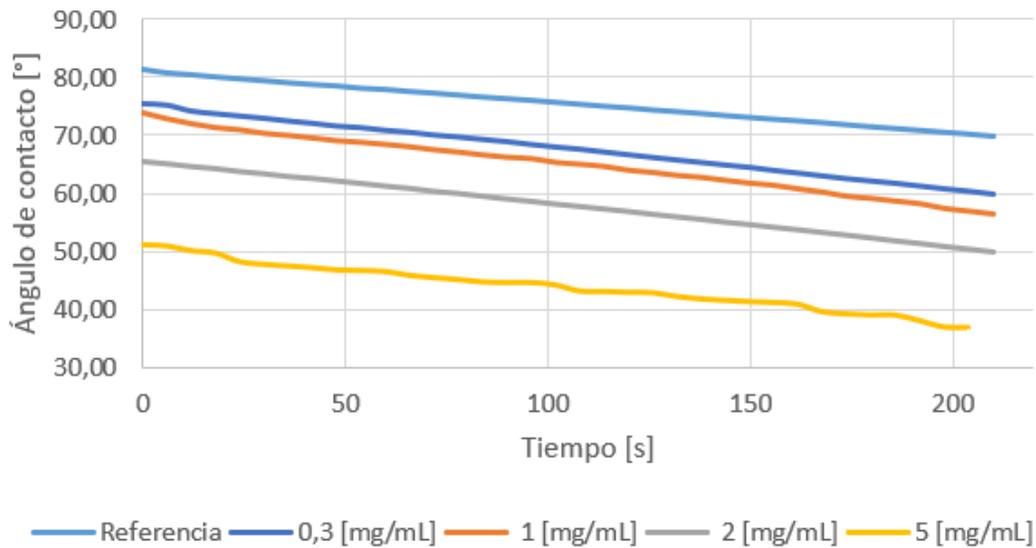
Como se muestra la diferencia es mínima y se mantiene así en el tiempo y en todas las mediciones lo que hace innecesario analizar los ángulos por separado. Para realizar este promedio se utilizaron al menos 4 mediciones, es decir, el  $\theta_{Izq}$  y  $\theta_{Der}$  ya son promedios de todas las mediciones por recubrimiento.

#### 7.1.1 Recubrimientos con GO

En la Figura 27 se presenta los resultados de las mediciones de ángulo de contacto estático para las nanopartículas de GO, en (a) se muestra LOGO y en (b) HIGO. En cada gráfico se muestra el ángulo promedio de cada concentración junto con los datos obtenidos de la referencia de acero inoxidable sin recubrimiento.

(a)

### AC estático LOGO



(b)

### AC estático HIGO

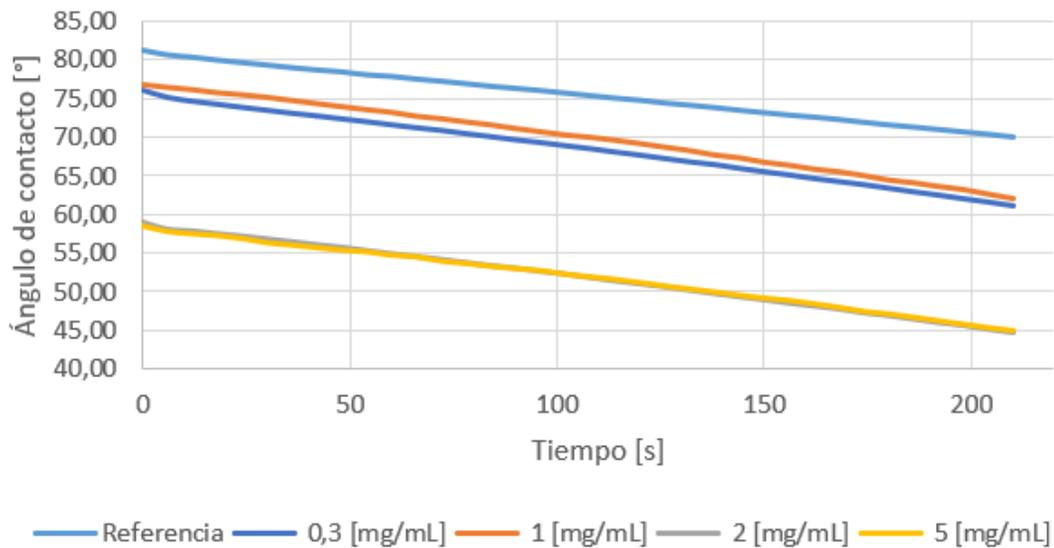


Figura 27: Resultados ángulo de contacto estático para (a) LOGO y (b) HIGO.

Los valores del ángulo inicial indica que todos los recubrimientos con GO presentan un comportamiento hidrofílico, ya que son todos menores al valor inicial menor a 90 [°]. Esto es concordante con la literatura de modificación de la química de la

superficie donde la utilización de nanopartículas con estructura polar posee afinidad con moléculas polares como el agua [25].

Los recubrimientos realizados con GO disminuyeron los valores del ángulo de contacto de la superficie en comparación con lo reportado por la referencia. El ángulo inicial para las dos primeras concentraciones (0,3 y 1 [mg/mL]) son muy similares con valores cercanos a 75 [°] lo que es menor que la referencia que tiene 81,2 [°]. En este caso ambas concentraciones no se diferencian en su efecto en la modificación del ángulo de contacto.

La rugosidad que presentan estas dos concentraciones presenta una gran diferencia, pero esto no representan una modificación en el ángulo de contacto, esto puede indicar que los grupos funcionales presentes tienen una mayor incidencia en el comportamiento de humectabilidad que la rugosidad.

Al aumentar la concentración por sobre 2 [mg/mL] se observa un mayor efecto en la disminución del ángulo de contacto, es decir, un comportamiento más hidrofílico en los recubrimientos con GO. En particular para el HIGO se puede ver como sus últimas dos concentraciones que poseen la mayor cantidad de nanopartículas entregan valores muy similares, lo que puede indicar que se alcanza un límite en la modificación química de la superficie, ya que sus rugosidades son similares.

El comportamiento más hidrofílico fue presentado por el recubrimiento realizado con LOGO con concentración 5 [mg/mL]. Por otro lado, comparando los GO en 2 [mg/mL], se tiene una diferencia de 7 [°] entre ambas, lo que se puede atribuir al tipo de grupos funcionales, las nanopartículas de HIGO tienen una mayor cantidad de grupos carbonilo, lo que puede explicar la pequeña diferencia en la humectabilidad que presenta [66].

Para analizar el comportamiento de la gota sobre la superficie, se definió la diferencia del ángulo de contacto ( $\Delta\theta$ ) como la diferencia entre el ángulo promedio del primer instante ( $\theta_i$ ) y el ángulo promedio final ( $\theta_f$ ), ecuación que se muestra:

$$\Delta\theta = |\theta_i - \theta_f| \quad (12)$$

Se presenta como ejemplo de cálculo la medición de  $\Delta\theta$  para el recubrimiento realizado con las concentraciones de HIGO en la Tabla 20.

Tabla 20: Ejemplo cálculo de la diferencia de ángulos de contacto para recubrimientos con HIGO.

Concentración de HIGO [mg/mL]	Medición $\theta_i$ [°] en 0 [s]	Medición $\theta_f$ [°] en 210 [s]	Cálculo $\Delta\theta$ [°]
0,3	76,17	61,04	15,13
1	76,73	62,05	14,68
2	58,99	44,77	15,22
5	58,62	44,87	13,75

En la Tabla 21 se presenta un resumen con los valores de la medición de ángulo de contacto estático para los recubrimientos con distintas concentraciones de GO junto con la referencia. Se muestra el ángulo inicial, la diferencia entre el ángulo inicial y final y la desviación estándar.

Tabla 21: Desviación estándar de los promedios de las mediciones de ángulo de contacto estático para GO.

LOGO Conc. [mg/mL]	$\theta_i$ [°]	$\Delta\theta$ [°]	Desviación Estándar [°]	HIGO Conc. [mg/mL]	$\theta_i$ [°]	$\Delta\theta$ [°]	Desviación Estándar [°]
0,3	75,54	15,79	0,33	0,3	76,17	15,13	0,77
1	73,87	17,52	0,61	1	76,73	14,60	0,81
2	65,33	15,35	0,68	2	58,99	14,22	0,11
5	51,23	14,34	1,53	5	58,62	13,75	0,25
Ref.	81,28	11,39	0,05				

A medida que pasa el tiempo las mediciones del ángulo de contacto disminuye, esto se debe al movimiento del agua sobre la superficie propiciado por la fuerza de gravedad, también puede existir absorción por parte de la muestra.

El valor de  $\Delta\theta$  para los recubrimientos muestra una diferencia similar, es decir, el comportamiento de la gota sobre la superficie es semejante, ante el efecto de la gravedad en el tiempo. Si es comparado con el valor de  $\Delta\theta$  de la referencia existe una diferencia de aproximadamente 4 [°], que indica una mejor mojabilidad, mostrando una absorción por parte de los recubrimientos, pero este efecto no es determinante por la concentración utilizada [24].

Finalmente, con respecto a los datos de la desviación estándar el valor en las nanopartículas no es superior a 1 [°] lo cual es bueno y puede ser atribuido a la buena homogeneidad, sin embargo, es superior en comparación a lo reportado por la referencia. Esto se puede explicar ya que independiente de lo homogéneo que

pueda estar el recubrimiento, la estructura local de las nanopartículas puede tener leves diferencias [66].

### 7.1.2 Recubrimientos con RGO

En la Figura 28 se presentan los resultados de las mediciones de ángulo de contacto estático para las nanopartículas de RGO, en (a) se muestra TRLO y en (b) TRHI. En cada gráfico se muestra el ángulo promedio de cada concentración junto a la referencia sin recubrimiento.

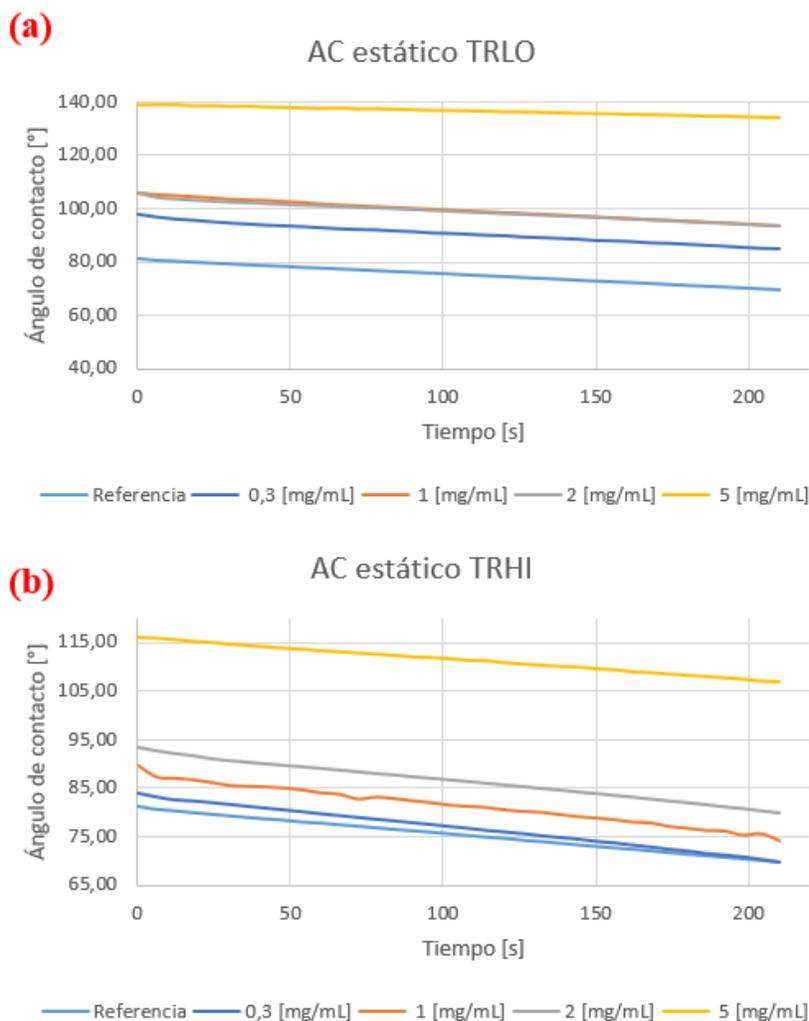


Figura 28: Resultados ángulo de contacto estático para (a) TRLO y (b) TRHI.

Los valores del ángulo inicial exhibidos por todos los recubrimientos con RGO son superiores comparado con la referencia. Salvo para el recubrimiento de TRHI con concentración 0,3 [mg/mL] todos muestran un comportamiento hidrofóbico con valores superiores a 90 [°]. Esto muestra como el tratamiento térmico efectivamente eliminó gran parte de los grupos funcionales de su estructura quitándole la afinidad

con el agua que presentó los recubrimientos de GO. Esto indica los recubrimientos con RGO recuperan el comportamiento hidrofóbico que posee el grafeno [25].

Se observa que ante el aumento de la concentración existe un incremento en el ángulo de contacto inicial levemente hasta los recubrimientos de 2 [mg/mL]. Estas tres primeras concentraciones, presentan una rugosidad muy similar lo que sirve para demostrar claramente el efecto en la cantidad de nanopartículas en el comportamiento hidrofóbico de los RGO.

Para los recubrimientos con concentración de 5 [mg/mL] se observa un aumento significativo del ángulo inicial para ambas nanopartículas. Se necesita gran cantidad de nanopartículas para aumentar considerablemente el ángulo de contacto. En la literatura se reportan valores del ángulo de contacto superiores a 110 [°] en trabajos similares realizados por Tang et al. [78].

En la Tabla 22 se presenta un resumen con los valores de la medición de ángulo de contacto estático para los recubrimientos con distintas concentraciones de RGO junto con la referencia. Se muestra el ángulo inicial, la diferencia entre el ángulo inicial y final y la desviación estándar.

Tabla 22: Desviación estándar de los promedios de las mediciones de ángulo de contacto estático para RGO.

TRLO Conc. [mg/mL]	$\theta_i$ [°]	$\Delta\theta$ [°]	Desviación Estándar [°]	TRHI Conc. [mg/mL]	$\theta_i$ [°]	$\Delta\theta$ [°]	Desviación Estándar [°]
<b>0,3</b>	97,76	12,97	0,77	<b>0,3</b>	84,01	14,26	0,21
<b>1</b>	105,91	12,12	0,42	<b>1</b>	89,61	15,30	0,86
<b>2</b>	105,6	12,31	1,04	<b>2</b>	93,58	13,54	1,31
<b>5</b>	138,74	4,40	0,40	<b>5</b>	116,1	9,32	0,23
<b>Ref.</b>	81,28	11,39	0,05				

El valor de  $\Delta\theta$  muestra que luego de depositar de la gota la forma todas las concentraciones menores que 2 [mg/mL] tienen una diferencia similar cercana a 13 [°]. Para la diferencia de los valores de 5 [mg/mL], se ve que la modificación en el tiempo es considerablemente menor, esto indica su baja humectabilidad del agua destilada sobre estos recubrimientos.

La desviación estándar presenta valores menores a 1,3 [°], considerando que está calculado con 4 toma de datos se considera un error bajo. Esto indica lo que la homogeneidad del recubrimiento se puede considerar buena, al no presentar cambios dependiendo de la zona donde fueron tomados las mediciones.

## 7.2 ÁNGULO DE CONTACTO DINÁMICO

La obtención de datos de los ángulos de contacto dinámicos, consiste en depositar 3 [ $\mu$ L] para evitar el efecto de la gravedad en la forma de la gota sobre el recubrimiento [79], luego mediante el uso del equipo *Drop Shape Analyzer SA25E*, se genera un movimiento de inclinación de 1 [°/s] hasta alcanzar los 90 [°] tomando datos en cada segundo.

En las mediciones dinámicas, se obtienen tres resultados de interés, ángulos de contacto de avance, retroceso e histéresis, para evaluar de mejor forma el comportamiento de la gota ante la inclinación a la que fue expuesta. El ángulo de histéresis ( $\theta_{his}$ ) se define como:

$$\theta_{his} = |\theta_r - \theta_a| \quad (13)$$

donde  $\theta_r$  es el ángulo de retroceso y  $\theta_a$  el ángulo de avance.

### 7.2.1 Recubrimientos con GO

En la Figura 29 se presentan los resultados de las mediciones de ángulo de contacto dinámico con respecto a la inclinación del equipo, desglosando el comportamiento individual del ángulo de avance (a) y (b), de retroceso (c) y (d) y de histéresis (e) y (f) para LOGO e HIGO respectivamente para cada uno, en todos se incluye los resultados de la referencia sin recubrimiento.

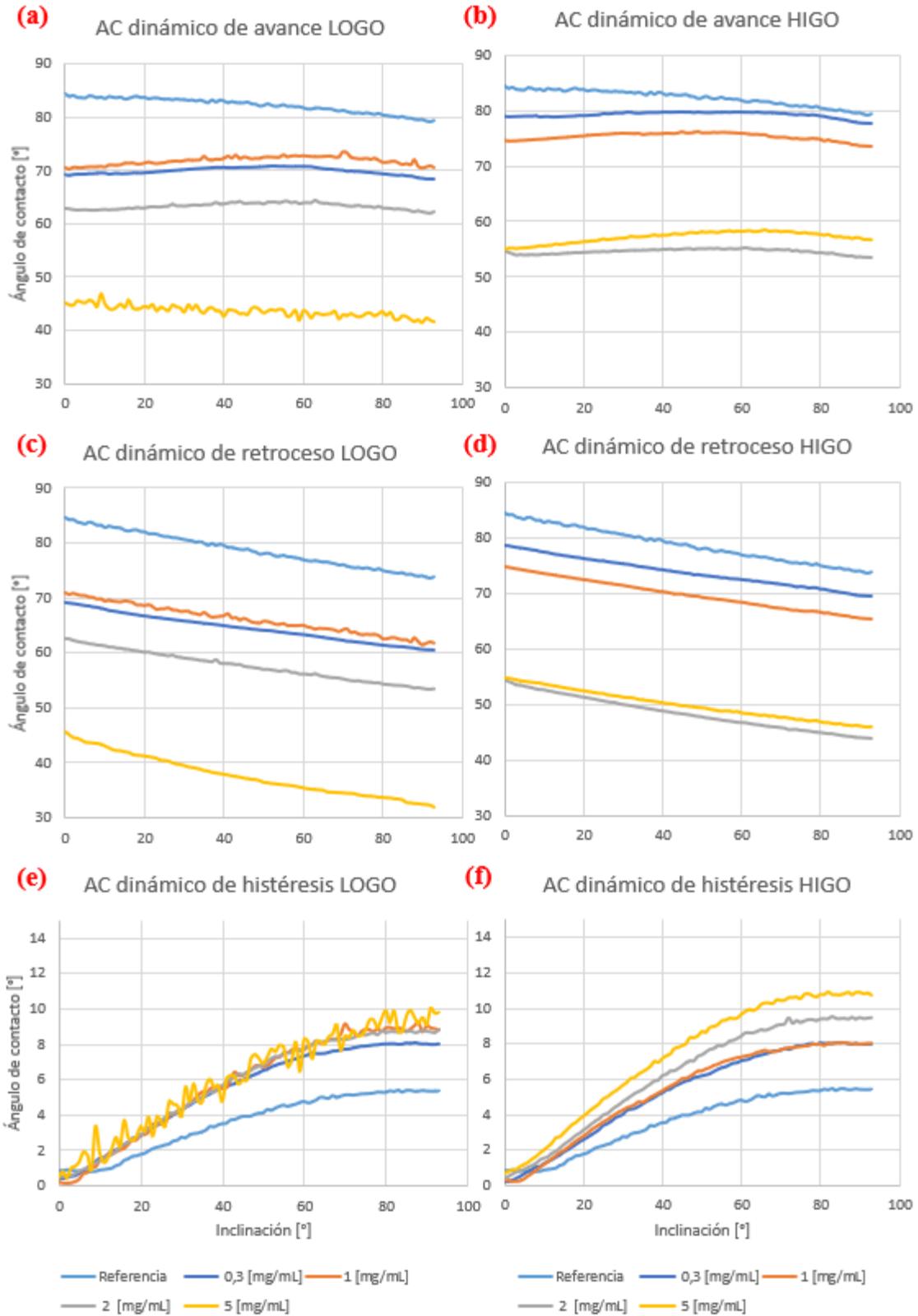


Figura 29: Resultados ángulo de contacto dinámico, de avance, retroceso e histéresis donde (a), (c) y (e) son LOGO y (b), (d) y (f) son HIGO respectivamente.

Se confirma el comportamiento hidrofílico de los recubrimientos de GO pues en todos los ángulos de avance y retroceso son inferiores a 90 [°] en todas las concentraciones lo cual es concordante con lo reportado por Rafie et al. [25].

Los ángulos de avance y retroceso de las concentraciones de 0,3 y 1 [mg/mL] poseen un comportamiento muy similar, esto se debe a que la relación entre carbonos y oxígenos de las nanopartículas son cercanos y la diferencia en los grupos funcionales no es capaz de generar una diferencia ante la poca cantidad de nanopartículas depositadas [78].

Analizando los recubrimientos de HIGO de concentración 2 y 5 [mg/mL], se observa un comportamiento similar en todos los ángulos reportados, muy por debajo de los demás recubrimientos realizado con este mismo de nanopartículas.

Caso particular es el recubrimiento de LOGO 5 [mg/mL] que su medición es sustancialmente menor y su comportamiento en el ángulo de avance tiene una oscilación excesiva que no se ve en ningún otro recubrimiento. Esto conlleva una oscilación en el ángulo de histéresis.

Con respecto al ángulo de histéresis se genera un aumento en todas las muestras, lo que representa una tendencia a la movilidad de la gota sobre la superficie debido al aumento en la humectabilidad. Se puede ver un leve aumento hasta la concentración de 2 [mg/mL] y un aumento considerable para 5 [mg/mL], sobre todo para el LOGO que posee un comportamiento variante. Este es un indicio de la mejoría de la humectabilidad que le entrega el GO al agua destilada sobre los recubrimientos [80].

En la Tabla 23, se presentan los promedios de los ángulos de avance, retroceso e histéresis, junto a esto la desviación estándar obtenida punto a punto entre las 8 medidas obtenidas en la experiencia para el recubrimiento con LOGO.

Tabla 23: Ángulos promedios y desviación estándar de las mediciones de ángulo de contacto dinámico para LOGO.

<b>LOGO Conc. [mg/mL]</b>	<b>Prom. <math>\theta_a</math></b>	<b>Des. est. <math>\theta_a</math> [°]</b>	<b>Prom. <math>\theta_r</math></b>	<b>Des. est. <math>\theta_r</math> [°]</b>	<b>Prom. <math>\theta_{his}</math></b>	<b>Des. est. <math>\theta_{his}</math> [°]</b>
<b>0,3</b>	69,85	1,25	64,45	2,22	5,41	0,72
<b>1</b>	71,88	1,22	66,15	1,06	5,73	0,31
<b>2</b>	63,24	1,02	57,52	1,32	5,73	0,84
<b>5</b>	43,68	1,86	37,68	2,19	6,03	1,17
<b>Ref.</b>	82,30	0,72	78,83	0,42	3,54	0,75

La concentración del recubrimiento tiene una repercusión en todos los valores, para el promedio ángulo de avance y retroceso existe una disminución ante el aumento de la concentración, en cambio, para el promedio del ángulo de histéresis existe un aumento de su valor, especialmente para el recubrimiento de 5 [mg/mL] mostrando su gran efecto en la humectabilidad de la superficie.

La desviación estándar de las mediciones presenta valores similares a la referencia. Lo anterior indica que la homogeneidad de los recubrimientos fue excelentemente lograda.

En la Tabla 24, se presentan los promedios de los ángulos de avance, retroceso e histéresis, junto a esto la desviación estándar obtenida punto a punto entre las 8 medidas obtenidas en la experiencia para el recubrimiento con HIGO.

Tabla 24: Ángulos promedios y desviación estándar de las mediciones de ángulo de contacto dinámico para HIGO.

<b>HIGO Conc. [mg/mL]</b>	<b>Prom. <math>\theta_a</math></b>	<b>Des. est. <math>\theta_a</math> [°]</b>	<b>Prom. <math>\theta_r</math></b>	<b>Des. est. <math>\theta_r</math> [°]</b>	<b>Prom. <math>\theta_{his}</math></b>	<b>Des. est. <math>\theta_{his}</math> [°]</b>
<b>0,3</b>	79,17	0,79	73,97	0,90	5,20	0,56
<b>1</b>	75,18	2,03	60,88	2,15	5,33	0,29
<b>2</b>	54,58	1,43	48,42	1,03	6,18	0,81
<b>5</b>	57,13	0,77	49,88	0,73	7,26	1,15
<b>Ref.</b>	82,30	0,72	78,83	0,42	3,54	0,75

Los valores promedio de los ángulos de contacto de avance y retroceso se ven disminuidos antes el aumento de la concentración depositada, salvo para el recubrimiento de 5 [mg/mL] donde los valores exhiben un ligero aumento en comparación a la concentración anterior, sin embargo, el valor del promedio del

ángulo de histéresis si aumenta a medida en que aumenta la concentración, mostrando mejor humectabilidad.

Se tienen valores bajos en la desviación estándar, en comparación a lo obtenido con la referencia, solo el recubrimiento con concentración 1 [mg/mL] supera el valor de 2 [°] en los ángulos de avance y retroceso, esto se ve reducido en el ángulo de histéresis teniendo el error más bajo de todos.

### **7.2.2 Recubrimientos con RGO**

En la Figura 30, se presentan los resultados de las mediciones de ángulo de contacto dinámico con respecto a la inclinación del equipo, desglosando el comportamiento individual del ángulo de avance (a) y (b), de retroceso (c) y (d) y de histéresis (e) y (f) para TRLO e TRHI respectivamente para cada uno, en todos se incluye los resultados de la referencia sin recubrimiento.

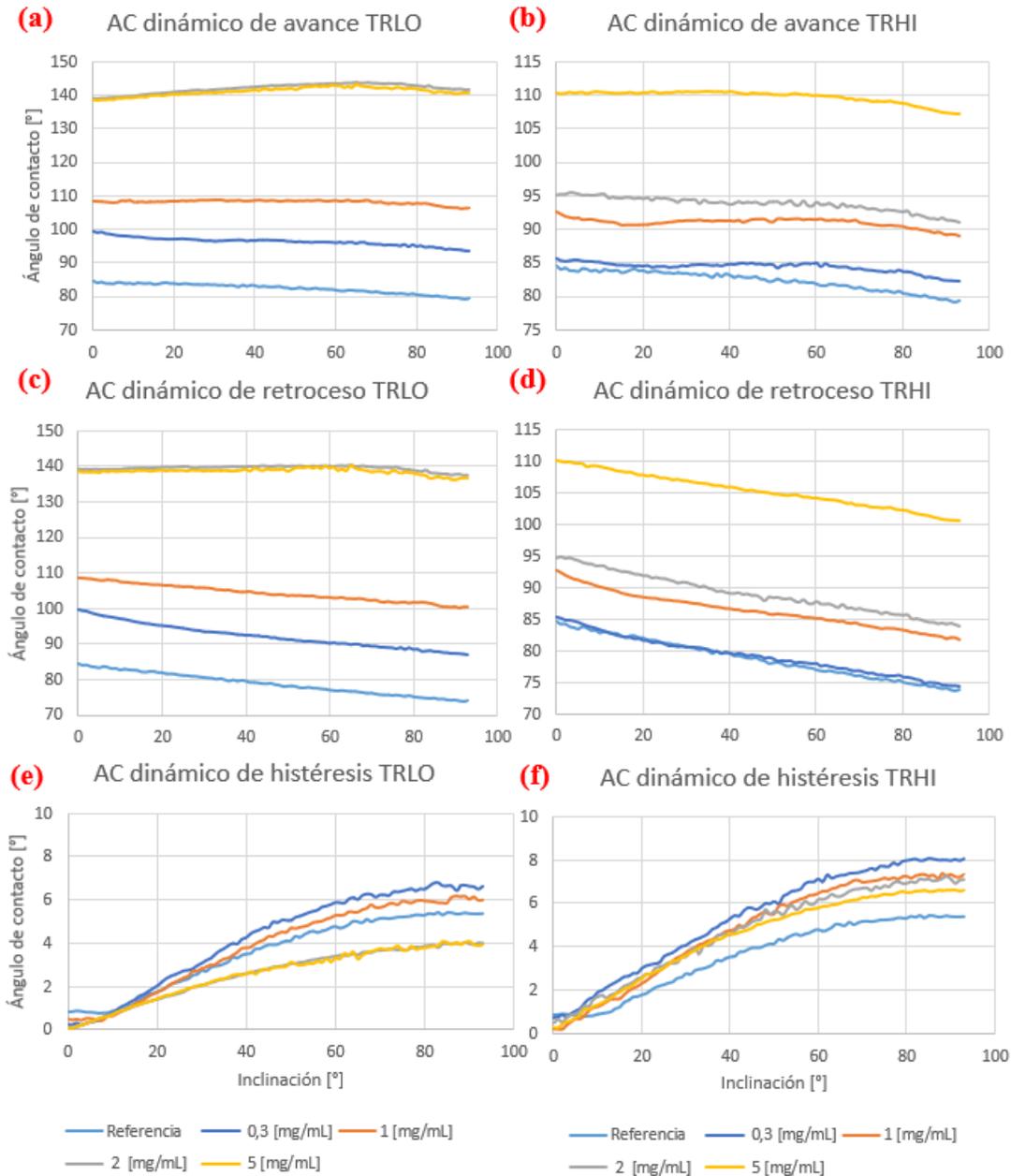


Figura 30: Resultados ángulo de contacto dinámico, de avance, retroceso e histéresis donde (a), (c) y (e) son TRLO y (b), (d) y (f) son TRHI respectivamente.

A medida que se aumenta la concentración depositada los ángulos de avance y retroceso aumentan en su valor inicial, aumentando su comportamiento hidrofóbico, llegando a valores cercanos a 140 [°], similar a lo reportado por Tang et al. [78] en recubrimientos con RGO.

Se observan valores mayores de los ángulos de contacto para los recubrimientos realizados con TRLO, lo que puede indicar un número menor de grupos oxigenados en su estructura. En ambos recubrimientos se tiene un incremento significativo en el valor de los ángulos para la concentración 5 [mg/mL], en el caso de TRLO también sucede para 2 [mg/mL].

Los ángulos de contacto de TRLO se puede ver como existe una disminución en su valor, incluso estando por debajo de lo reportado por la referencia para los recubrimientos con más concentración, lo que indica una disminución de la humectabilidad del agua destilada en estos recubrimientos.

Por otro lado, en los recubrimientos con TRHI el ángulo de histéresis en todos los casos está sobre la referencia, sin embargo, tienen la misma tendencia a disminuir a medida que aumenta la concentración utilizada en la deposición.

En la Tabla 25, se presentan los promedios de los ángulos de avance, retroceso e histéresis, junto a esto la desviación estándar obtenida punto a punto entre las 8 medidas obtenidas en la experiencia para el recubrimiento con TRLO.

*Tabla 25: Ángulos promedios y desviación estándar de las mediciones de ángulo de contacto dinámico para TRLO.*

<b>TRLO Conc. [mg/mL]</b>	<b>Prom. <math>\theta_a</math></b>	<b>Des. est. <math>\theta_a</math> [°]</b>	<b>Prom. <math>\theta_r</math></b>	<b>Des. est. <math>\theta_r</math> [°]</b>	<b>Prom. <math>\theta_{his}</math></b>	<b>Des. est. <math>\theta_{his}</math> [°]</b>
<b>0,3</b>	96,32	1,52	92,1	1,18	4,23	0,43
<b>1</b>	108,03	1,65	104,25	1,82	3,83	0,63
<b>2</b>	141,97	1,05	139,38	0,93	2,59	0,16
<b>5</b>	141,07	0,94	138,50	1,08	2,57	0,19
<b>Ref.</b>	82,30	0,72	78,83	0,42	3,54	0,75

En los valores promedios de los ángulos de avance y retroceso se ve una clara tendencia a incrementar con la cantidad de nanopartículas depositadas. Para los recubrimientos con 2 y 5 [mg/mL] se reporta valores casi idénticos, lo que indica que, aunque se deposite más nanopartículas luego de 2 [mg/mL] no existe un efecto en el comportamiento hidrofóbico.

El promedio del ángulo de histéresis muestra como disminuye a medida que aumenta la concentración depositada, fomentando el comportamiento hidrofóbico y disminuyendo la humectabilidad del recubrimiento en comparación con la referencia.

Se tienen valores levemente superiores en la desviación estándar en comparación a lo obtenido con la referencia, lo que indica una buena homogeneidad en el recubrimiento y da validez a los datos obtenidos.

En la Tabla 26, se presentan los promedios de los ángulos de avance, retroceso e histéresis, junto a esto la desviación estándar obtenida punto a punto entre las 8 medidas obtenidas en la experiencia para el recubrimiento con TRHI.

Tabla 26: Ángulos promedios y desviación estándar de las mediciones de ángulo de contacto dinámico para TRHI.

<b>TRHI Conc. [mg/mL]</b>	<b>Prom. <math>\theta_a</math></b>	<b>Des. est. <math>\theta_a</math> [°]</b>	<b>Prom. <math>\theta_r</math></b>	<b>Des. est. <math>\theta_r</math> [°]</b>	<b>Prom. <math>\theta_{his}</math></b>	<b>Des. est. <math>\theta_{his}</math> [°]</b>
<b>0,3</b>	84,39	1,06	79,10	0,95	5,31	0,95
<b>1</b>	91,01	1,83	86,24	2,37	4,77	0,68
<b>2</b>	93,75	1,11	89,08	1,40	4,68	0,67
<b>5</b>	109,69	1,47	105,27	1,60	4,43	0,72
<b>Ref.</b>	82,30	0,72	78,83	0,42	3,54	0,75

El aumento en la concentración utilizada tiene un efecto en el incremento de los promedios de los ángulos de avance y retroceso, siempre con valores sobre la referencia, se observa que el recubrimiento con menos concentración tiene valores muy similares a los reportados por la referencia.

El promedio del ángulo de histéresis tiende a la baja con el aumento de la concentración, disminuyendo la humectabilidad del recubrimiento ante el agua destilada.

## 8 ESTUDIO MIGRACIÓN DE LUBRICANTE

Para estudiar el efecto del gradiente de temperatura en el movimiento del lubricante se monta el equipo de migración de lubricante descrito en la sección 3.8, con el cual se obtienen datos del movimiento de una gota de 1,5 [ $\mu\text{L}$ ] de PAO 8 para cada uno de los recubrimientos realizados, además de la referencia para tener una muestra de control.

Los resultados se presentan agrupados por concentraciones, debido a que es la mejor forma de estudiar la incidencia en el cambio de la química de superficie, al analizar recubrimientos con concentraciones y rugosidades similares. Para ver su efecto en la velocidad de migración de lubricante.

Con el software *DinoCapture* se obtienen los datos de la longitud que tiene la gota a través del tiempo. Con estos se puede calcular la velocidad como:

$$V_{eje} = \frac{\Delta d}{\Delta t} \quad (14)$$

donde  $V_{eje}$  es la velocidad en el eje objetivo,  $\Delta d$  la diferencia de longitud de la gota en un intervalo de tiempo definido como  $\Delta t$ . Este proceso puede realizarse para calcular la velocidad del lubricante en cada instante donde se toma muestra o bien, para obtener las velocidades promedio en el eje X ( $V_X$ ) e Y ( $V_Y$ ), donde el eje Y es el lugar donde manifiesta la aplicación del gradiente de temperatura.

Para obtener un análisis profundo del comportamiento de la velocidad de lubricante ante la influencia del gradiente de temperatura. Se propone un mecanismo para desglosar la velocidad de cada eje, separando en dos vectores dicha velocidad. Primero a modo de ejemplo se presenta las velocidades del eje Y de un recubrimiento con LOGO 0,3 [mg/mL], donde se muestra el tiempo en el que fue tomado cada dato, la longitud de la gota en este caso del eje Y y la velocidad instantánea calculada en dicho instante utilizando la ecuación (14).

Tabla 27: Datos obtenidos del software con el cálculo de velocidad para recubrimiento con LOGO de 0,3 [mg/mL]

Tiempo [s]	Longitud [mm]	Velocidad inst. eje Y [mm/s]
0	5,379	-
1	7,012	1,633
2	7,660	0,324
3	8,140	0,16
5	8,524	0,077
10	9,173	0,065

20	10,085	0,045
30	10,973	0,029
45	12,054	0,024
60	13,087	0,017

La velocidad promedio del eje Y global sería calculada entre las diferencias de distancia y tiempo entre el primer y último dato:

$$V_Y = \frac{13,087 - 5,370}{60 - 0} = 0,128 \text{ [mm/s]} \quad (15)$$

Además de entregar la distancia entre dos puntos el software indica las coordenadas de los puntos elegidos en base a un sistema de coordenadas propio, esto se muestra en la Figura 31, que presenta el origen de coordenadas en la zona superior izquierda de Figura 31 (a). Se muestra en (a) la posición del lubricante en el eje Y desde el instante en que fue depositada y (b) 1 segundo después mostrando la longitud de la gota a la izquierda de cada imagen y los puntos entregados en el sistema de coordenadas propio del software.

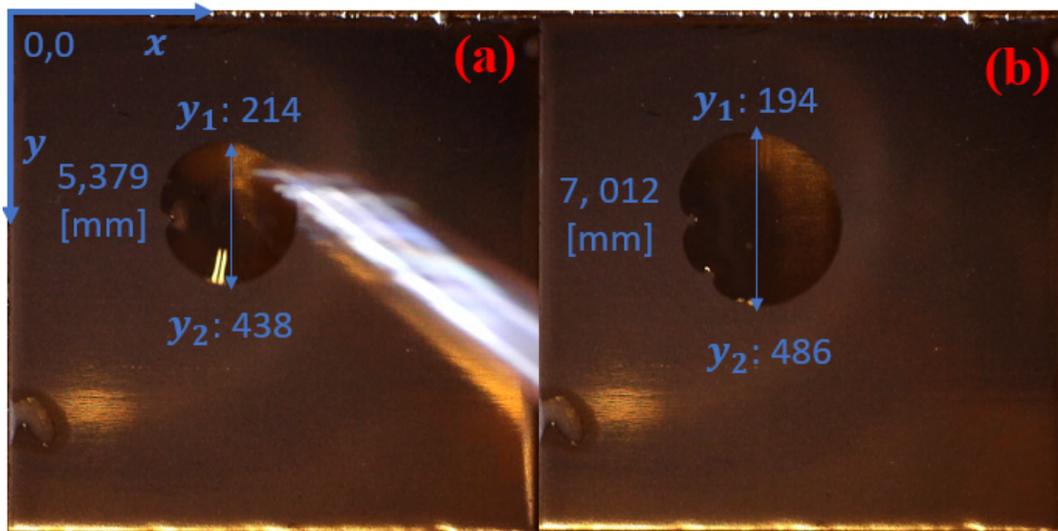


Figura 31: Resultados eje Y desglosado en los puntos coordinados que entrega el programa computacional inmediatamente después de ser depositada (a) y 1 segundo después (b).

En la Tabla 28 se resumen los datos obtenidos para el eje Y, en ambos instantes de tiempo, la longitud, los puntos en la ordenada del software y la velocidad instantánea calculada.

Tabla 28: Datos ejemplo de cálculo de velocidad para recubrimiento con LOGO de 0,3 [mg/mL]

Tiempo [s]	Longitud [mm]	$y_1$	$y_2$	$V_{Y\ inst}$ [mm/s]
0	5,379	214	438	-
1	7,012	194	486	1,63

Con los puntos entregados se puede realizar una correlación de distancia entre la longitud calculada y los dos puntos obtenidos del eje propio del software, obteniendo un valor de distancia para una unidad del eje. Este valor es constante independiente del instante o recubrimiento que se analice y se calcula de la siguiente forma, mostrando un ejemplo para el instante inmediato en que se deposita la gota:

$$\frac{Longitud}{(y_1 - y_2)} = \text{correlación distancia} \quad (16)$$

$$\frac{5,379}{(438 - 214)} = 0,02401$$

Con el valor de correlación de distancia se puede desglosar la velocidad en el eje objetivo. Para el caso de  $V_Y$  se puede obtener la velocidad a la zona de mayor temperatura ( $V_H$ ) relacionando los valores de  $y_1$  de dos puntos diferentes con la correlación de distancia y el tiempo entre ambos instantes elegidos. Para calcular la velocidad hacia la zona de menor temperatura ( $V_C$ ) se realiza la misma relación utilizando los valores de  $y_2$ . A continuación, presentan un ejemplo de cálculo para la  $V_H$  y  $V_C$  en el segundo 1.

$$V_H = \frac{(214 - 194) * 0,02401}{1} = 0,48 \quad (17)$$

$$V_C = \frac{(486 - 438) * 0,02401}{1} = 1,15 \quad (18)$$

En la Tabla 29, se muestra los resultados en detalle para las velocidades en el eje Y. Este procedimiento se repite para cada instante respecto de todos los recubrimientos, para obtener el mayor detalle del movimiento del lubricante.

Tabla 29: Datos ejemplo de cálculo desglose velocidad del eje Y para recubrimiento con LOGO de 0,3 [mg/mL]

Tiempo [s]	Longitud [mm]	$y_1$	$y_2$	Correlación distancia [mm]	$V_{Y\ inst}$ [mm/s]	$V_{H\ inst}$ [mm/s]	$V_{C\ inst}$ [mm/s]
0	5,379	214	438	0,02401	-	-	-
1	7,012	194	486	0,02401	1,63	0,48	1,15

El desglose de las velocidades del eje X, el cual está ubicado en perpendicular al gradiente de temperatura, se realiza siguiendo el mismo procedimiento presentando anteriormente modificando los datos correspondientes y en este caso se definen las velocidades hacia la derecha ( $V_{der}$ ) e izquierda ( $V_{izq}$ ). En la Figura 32 se muestra el avance del lubricante en el eje X desde el instante en que fue depositado (a) y 1 segundo después (b). Mostrando la longitud de la gota a la izquierda de cada imagen y los puntos del eje propio del software.

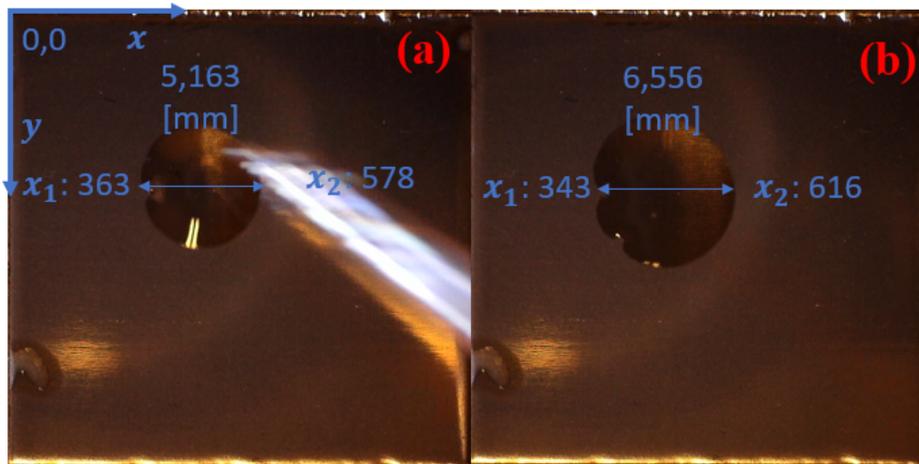


Figura 32: Resultados eje X desglosado en los puntos coordinados que entrega el programa computacional inmediatamente después de ser depositada (a) y 1 segundo después (b).

En la Tabla 30, se presentan los resultados en detalle para las velocidades en el eje X, donde se realizó el mismo tratamiento de datos que para el eje Y. El procedimiento se realiza para cada instante respecto de todos los recubrimientos, para obtener mayor detalle del movimiento del lubricante.

Tabla 30: Datos ejemplo de cálculo desglose velocidad del eje X para recubrimiento con LOGO de 0,3 [mg/mL]

Tiempo [s]	Longitud [mm]	$x_1$	$x_2$	Correlación distancia [mm]	$V_x$ [mm/s]	$V_{Der}$ [mm/s]	$V_{Izq}$ [mm/s]
0	5,163	363	578	0,02401	-	-	-
1	6,556	343	616	0,02401	1,392	0,48	0,912

A partir de esta separación de las velocidades de ambos ejes se define un nuevo parámetro mediante el cálculo del cociente entre ambas subvelocidades en cada instante de tiempo. En el eje X se divide la  $V_{Izq}$  con  $V_{Der}$ , es decir, entre más grande sea valor, mayor será la tendencia del movimiento hacia la izquierda. Para el eje Y se divide  $V_c$  con  $V_H$ , esto para saber cuantificar la tendencia hacia la zona de mayor temperatura, es decir, entre más grande sea el valor mayor será el efecto de Marangoni sobre el movimiento del lubricante. Se presentan las ecuaciones para el cálculo de los coeficientes por eje.

$$C_X = \frac{V_{Izq}}{V_{Der}} \quad C_Y = \frac{V_c}{V_H} \quad (19)$$

Se presenta un ejemplo del cálculo del coeficiente del eje Y de un recubrimiento con LOGO 0,3 [mg/mL], mostrando las velocidades  $V_c$  con  $V_H$  con su  $C_Y$  correspondiente, además de su promedio. Cabe destacar que a diferencia de la velocidad promedio que se obtiene con la diferencia de distancia entre el segundo 0 y 60, el promedio de  $C_X$  y  $C_Y$  se calcula promediando su valor en cada instante.

Tabla 31: Ejemplo de cálculo para los valores del coeficiente en el eje Y.

Tiempo [s]	Vel. hacia $T_H$ [mm/s]	Vel. hacia $T_c$ [mm/s]	$C_Y$
0	-	-	-
1	0,480	1,152	2,40
2	0,120	0,204	1,70
3	0,056	0,104	1,85
5	0,033	0,043	1,28
10	0,014	0,050	3,50
20	0,011	0,034	3,22
30	0,080	0,021	2,70
45	0,002	0,021	8,00
60	0,002	0,014	5,14
		<b>Promedio <math>C_Y</math></b>	<b>3,31</b>

En la Figura 33 se muestra la expansión del lubricante ante el gradiente de temperatura, en (a) la gota fue inicialmente depositada y (b) luego de 60 segundos, junto con la información de la longitud presentada en ambos instantes.

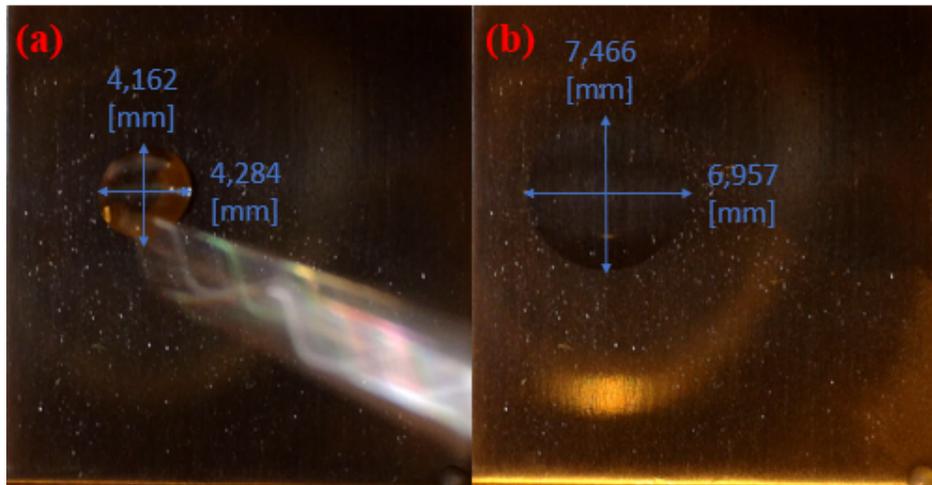


Figura 33: Imágenes migración de lubricante, (a) justo al momento de depositar la gota y (b) 60 segundos después para la referencia.

Se observa una expansión de la gota en una circunferencia levemente desplazada hacia la zona de menor temperatura, esto por el actuar del efecto Marangoni que promueve el movimiento hacia zonas con menor tensión superficial [19,81,82].

### Recubrimientos con concentración 0,3 [mg/mL]

En la Figura 34 se muestra el efecto del gradiente de temperatura en el movimiento del lubricante para recubrimientos realizados con una concentración de 0,3 [mg/mL], en la imagen de la izquierda (a, c, e y g) es el momento inmediato cuando la gota fue depositada y la imagen de la derecha (b, d, f y g) luego de 60 segundos, para LOGO, HIGO, TRLO y TRHI respectivamente.

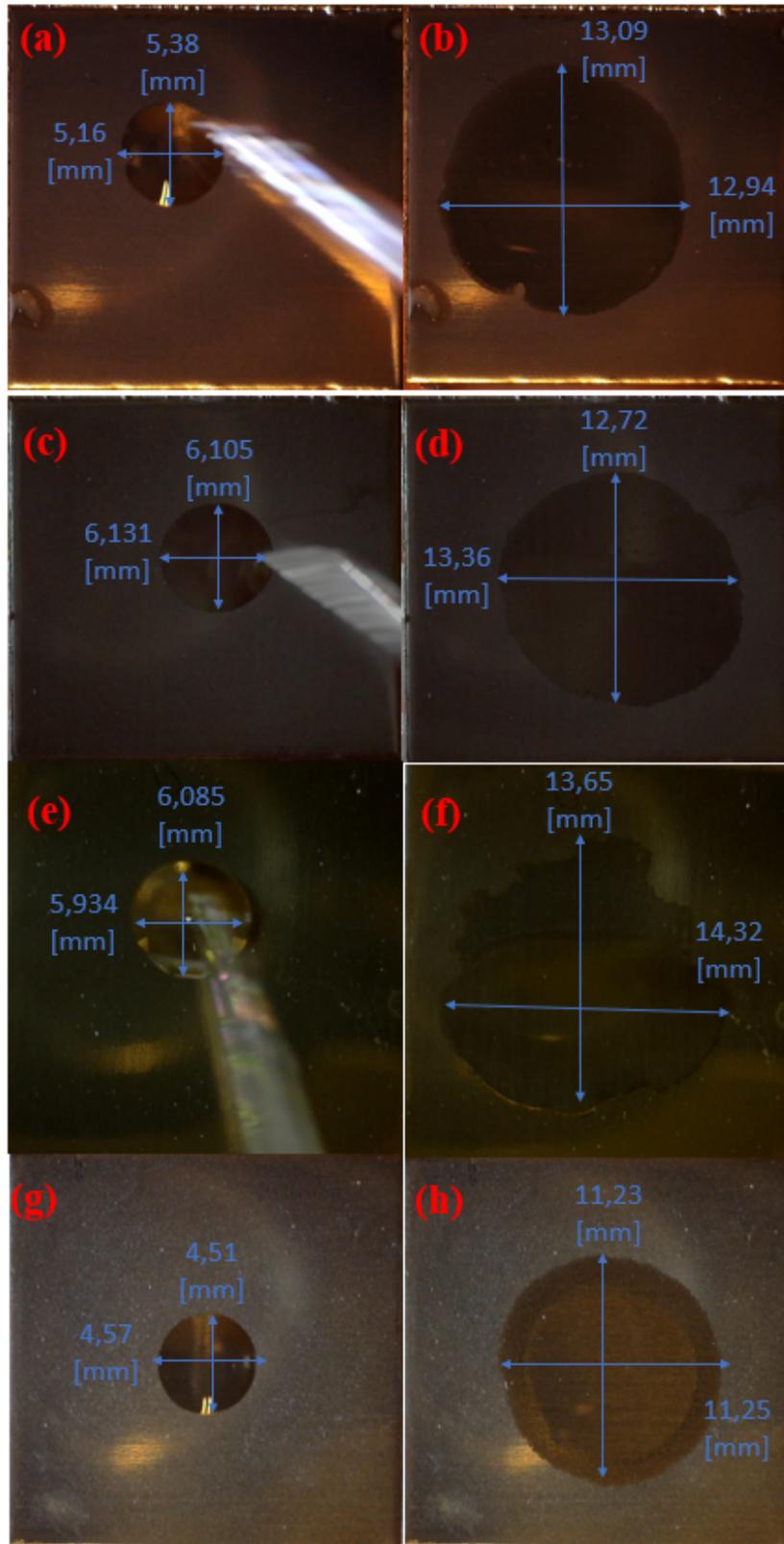


Figura 34: Imágenes migración de lubricante, a la izquierda justo al momento de depositar la gota (a, c, e y g) y derecha 60 segundos después (b, d, f y h) para LOGO, HIGO, TRLO y TRHI con concentración de 0,3 [mg/mL].

Se puede ver como la expansión en los recubrimientos de GO se aproxima a una circunferencia desplazada hacia la zona de menor temperatura. Para los recubrimientos de RGO se tiene un comportamiento anisotrópico con un gran desplazamiento hacia la zona de menor temperatura. Por otro lado, se observa una absorción por parte del recubrimiento pues prácticamente no posee un ángulo de contacto sobre la superficie, a diferencia de la gota formada sobre la referencia.

En la Figura 35 se presentan dos gráficos sobre la velocidad en el eje X en cada instante de tiempo para recubrimientos de concentración 0,3 [mg/mL] junto con la referencia, en (a) la velocidad de lubricante en el eje X y en (b) el desglose de dicha velocidad con el coeficiente  $C_x$ . Como se puede observar en (a) la velocidad disminuye a valores cercanos a 0 desde los 30 [s]. Lo anterior esto se debe principalmente al agotamiento de la gota, ya que al expandirse por la superficie va perdiendo volumen, lo que contribuye a la disminución del efecto de Marangoni que ya solo supera levemente al efecto del esfuerzo viscoso que actúan sobre la gota [60].

Para obtener una mejor mirada sobre los datos de velocidad en el gráfico de la Figura 35 (a) se modifica los márgenes del eje del tiempo para considerar solo los primeros datos, incluyendo solo hasta los 5 [s] en la Figura 36. Este ajuste se repetirá para las posteriores concentraciones.

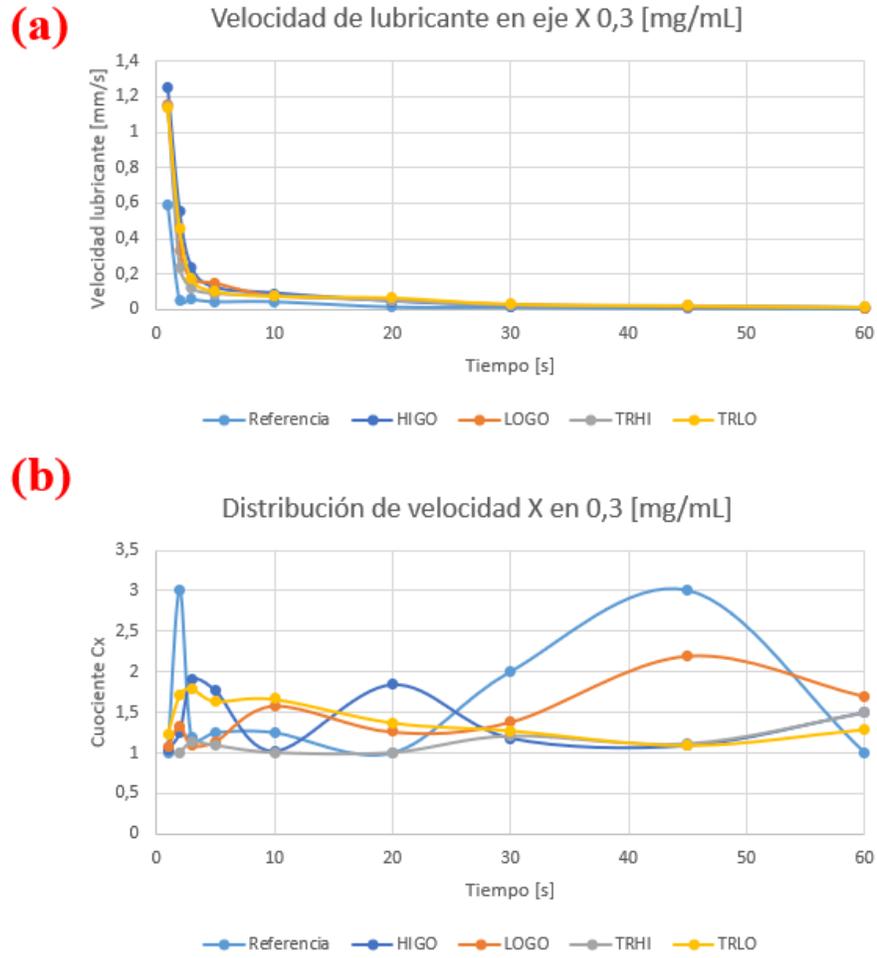


Figura 35: Resultados para recubrimientos con concentración 0,3 [mg/mL] para (a) Velocidad en el eje X (b) cuociente de las subvelocidades en el eje X.

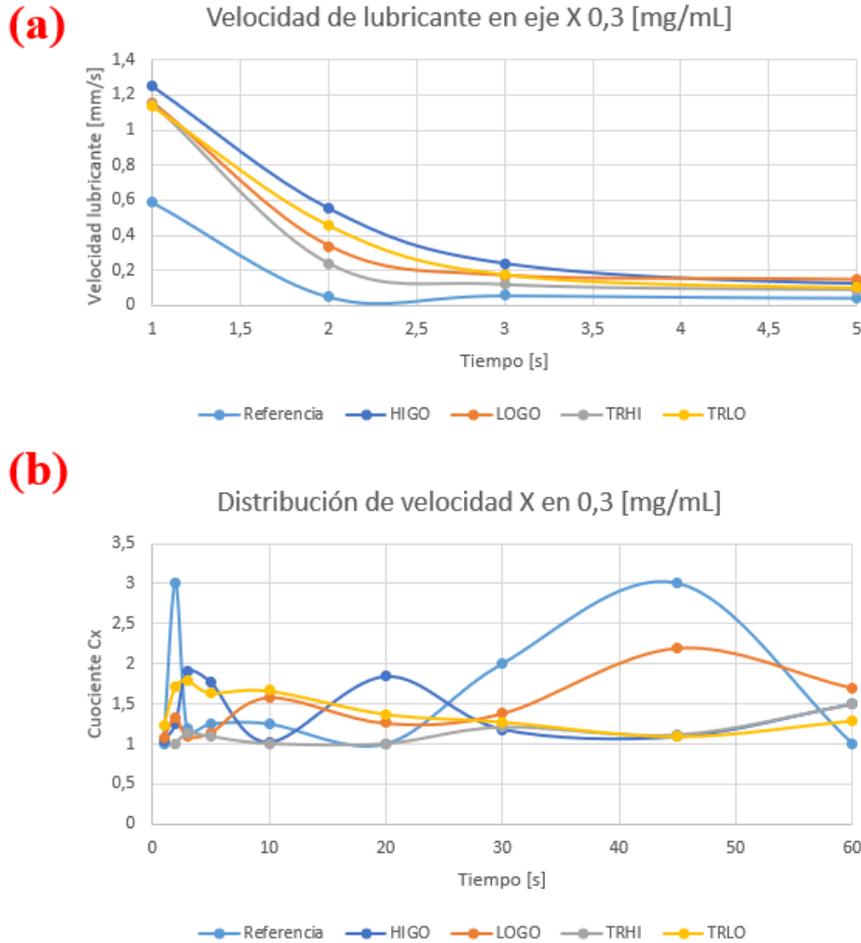


Figura 36: Resultados ajustados para recubrimientos con concentración 0,3 [mg/mL] para (a) Velocidad en el eje X y (b) cuociente de las subvelocidades del eje X.

En la Figura 36 (a), se puede ver como la velocidad en el eje X aumenta en las superficies con recubrimientos en comparación con la referencia, lo que muestra el efecto en la modificación de la química de superficie con las nanopartículas. Las velocidades en las superficies con recubrimiento muestran un comportamiento similar.

El aumento en la velocidad en este eje indica que la fuerza de Marangoni no es completamente determinante en el movimiento de la gota. Lo anterior a diferencia de lo reportado por Dai et al. [81], donde muestra que predomina el movimiento sobre el gradiente de temperatura, evidenciando casi nulo desplazamiento en el eje perpendicular al del gradiente de temperatura, esto sobre sustrato de acero inoxidable sin recubrimiento ni tratamiento litográfico.

En el desglose de la velocidad del eje X expuesto en Figura 36 (b) se puede ver como los recubrimientos en general tiene un comportamiento similar al presentado por la referencia incluso estando por debajo de ella en ciertos instantes. En cambio,

para el recubrimiento de TRLO se tiene un comportamiento anisotrópico, aunque con una distribución pareja en este eje, tal como se puede observar en la imagen digital de la Figura 34 (f).

En la Tabla 32, se presenta un resumen con los valores obtenidos de migración de lubricante para el eje X. Al respecto, se presenta el gradiente de temperatura de ambos extremos de la muestra ( $\Delta T$ ) al momento de la experiencia, la cual fue elegida por su semejanza con experiencias reportadas en la literatura [60,83], las velocidades promedio del eje X junto con su desglose de sus sub velocidades y el promedio del coeficiente, finalmente, se muestra el error porcentual de cada uno de los parámetros, se realizó un mínimo de dos experiencias por recubrimientos.

Tabla 32: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio del eje X para concentración 0,3 [mg/mL].

<b>Muestra Concentración 0,3 [mg/mL]</b>	<b>Referencia</b>	<b>LOGO</b>	<b>HIGO</b>	<b>TRLO</b>	<b>TRHI</b>
$\Delta T$ [°C]	19,8	19,5	19,2	19,4	18,7
$V_X$ [mm/s]	0,039	0,115	0,130	0,136	0,119
$V_{der}$ [mm/s]	0,022	0,068	0,071	0,071	0,061
$V_{izq}$ [mm/s]	0,017	0,047	0,059	0,065	0,058
<b>Promedio <math>C_X</math></b>	1,538	1,432	1,246	1,387	1,308
<b>Error <math>V_X</math> [%]</b>	5,463	8,03	10,57	4,02	6,62
<b>Error <math>V_{Der}</math> [%]</b>	6,573	9,63	3,41	0,89	13,77
<b>Error <math>V_{Izq}</math> [%]</b>	4,051	6,95	19,3	7,43	15,95
<b>Error <math>C_X</math> [%]</b>	4,074	9,33	17,87	2,61	14,33

Las velocidades promedio del eje X en las superficies con recubrimiento en comparación a la referencia aumentaron en 2,95 veces para el LOGO, 3,33 para HIGO, 3,48 para TRLO y 3,05 para TRHI. Es decir, la diferencia en la velocidad inicial tiene efecto en la tendencia de los valores promedios de la velocidad.

Se observa una mayor isotropía en los recubrimientos realizados en comparación que la referencia, todos poseen un valor promedio de  $C_X$  menores a la superficie sin nanopartículas. Entre los recubrimientos se obtuvieron valores similares, lo que indica que la modificación de la química de la superficie aumenta la velocidad del lubricante y mejora la distribución sobre el eje X de las muestras.

Los errores obtenidos son en general menores a 10% lo cual establece una consistencia en los resultados presentados, salvo para el TRHI el cual tuvo errores levemente superiores, debido a su comportamiento anisotrópico.

En la Figura 37, se presentan dos gráficos que presentan información sobre la velocidad en el eje Y en cada instante de tiempo para recubrimientos de concentración 0,3 [mg/mL] junto con la referencia, en (a) la velocidad de lubricante en el eje Y y en (b) el desglose de dicha velocidad con el coeficiente  $C_y$ .

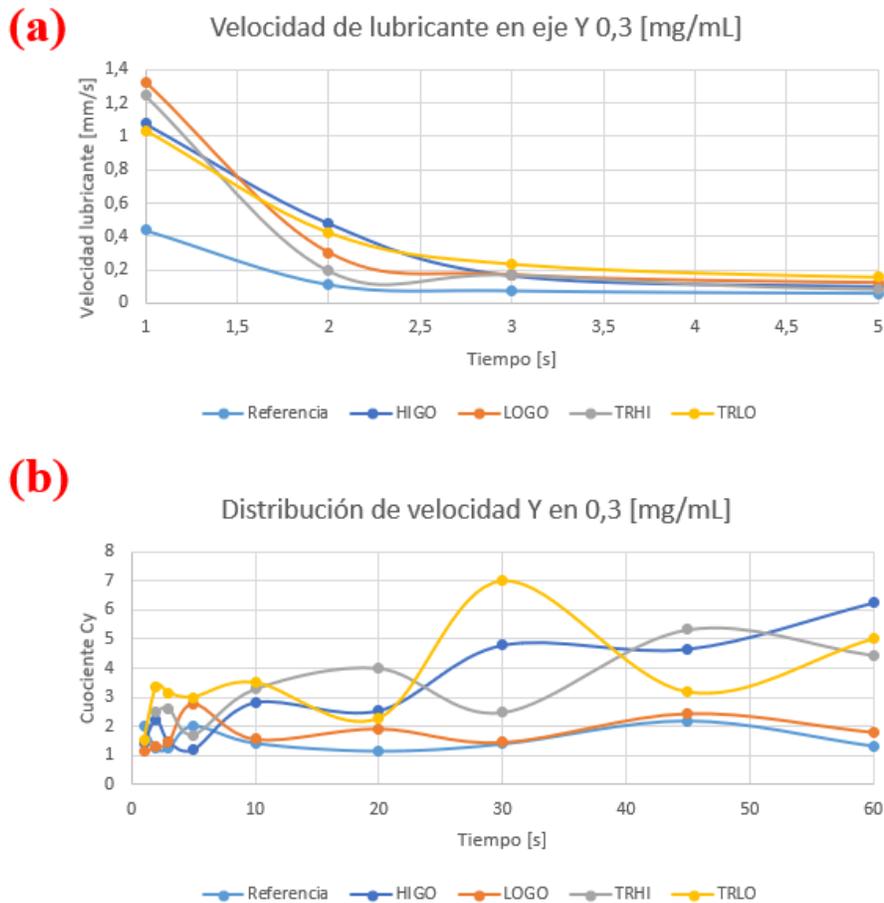


Figura 37: Resultados ajustados para recubrimientos con concentración 0,3 [mg/mL] para (a) Velocidad en el eje Y y (b) desglose de la velocidad.

En la Figura 37 (a), se observa un aumento en la velocidad de las superficies con recubrimiento, el realizado con una velocidad inicial considerablemente mayor. El comportamiento luego de los 3 [s] se muestra similar, manteniendo esto en el tiempo.

Las altas velocidades iniciales se deben al efecto inicial de humectabilidad, debido a que la gota de lubricante entra en contacto con la superficie a alta temperatura y al efecto de Marangoni, ya que la gota al verse expuesta al gradiente de temperatura se mueve a zonas de menor temperatura por la diferencia de fuerzas interfaciales [83]. La fuerte disminución de la velocidad de lubricante se debe principalmente al agotamiento de la gota, debido a que al expandirse por la superficie va perdiendo

volumen, lo que contribuye a la disminución del efecto de Marangoni no pudiendo superar el efecto de las fuerzas viscosas que actúan sobre la gota [60].

Con respecto al coeficiente  $C_Y$  las muestras con recubrimiento realizado con LOGO presentan un aumento similar con respecto a la referencia. Los demás recubrimientos exhiben un coeficiente mayor que la referencia, mostrando una mayor tendencia al movimiento hacia la zona de menor temperatura, tal como se puede observar en la imagen digital de la Figura 34 (f).

En la Tabla 33, se presenta un resumen con los valores obtenidos de migración de lubricante para el eje Y. Al respecto se presenta el gradiente de temperatura de ambos extremos de la muestra ( $\Delta T$ ) al momento de la experiencia, las velocidades promedio del eje Y junto con su desglose de sus sub velocidades y el promedio del coeficiente, finalmente, se muestra el error porcentual de cada uno de los parámetros, se realizó un mínimo de dos experiencias por recubrimientos.

*Tabla 33: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio del eje Y para concentración 0,3 [mg/mL].*

<b>Muestra Concentración 0,3 [mg/mL]</b>	<b>Referencia</b>	<b>LOGO</b>	<b>HIGO</b>	<b>TRLO</b>	<b>TRHI</b>
$\Delta T$ [°C]	19,8	19,5	19,2	19,4	18,7
$V_Y$ [mm/s]	0,044	0,121	0,123	0,117	0,125
$V_H$ [mm/s]	0,021	0,043	0,035	0,041	0,047
$V_C$ [mm/s]	0,023	0,078	0,088	0,084	0,079
<b>Promedio <math>C_Y</math></b>	1,418	1,762	2,938	3,267	2,019
<b>Error <math>V_Y</math> [%]</b>	8,407	1,408	14,48	10,37	11,49
<b>Error <math>V_H</math> [%]</b>	8,295	11,27	11,11	38,24	25,12
<b>Error <math>V_C</math> [%]</b>	8,539	8,103	15,77	22,13	31,67
<b>Error <math>C_Y</math> [%]</b>	13,56	10,99	5,744	39,72	61,37

Las velocidades promedio del eje Y en las superficies con recubrimiento aumentan en comparación a la referencia en 2,75 veces para el LOGO, 2,79 para HIGO, 2,65 para TRLO y 2,84 para TRHI. Un aumento similar para todos los recubrimientos.

Los valores promedios de  $C_Y$  muestran como aumenta la tendencia al desplazamiento hacia zona de menor temperatura, con lo que se puede establecer que esta cantidad de nanopartículas aplicadas en el recubrimiento fomentan la velocidad de lubricante, pero también el efecto de Marangoni expuesto en el coeficiente promedio de  $C_Y$ .

Los errores exhibidos por los recubrimientos de GO fueron cercanos a 10% mostrando consistencia entre cada experiencia realiza, en cambio para los

realizados con RGO el error aumenta hasta 60%, evidenciando una diferencia entre cada una de las experiencias realizadas, lo que se puede atribuir a que a esta concentración los recubrimientos de RGO no es suficiente para dominar el movimiento del lubricante sobre la superficie. Lo anterior, es en particular a la distribución de las sub velocidades, ya que la velocidad general del eje tiene más consistencia. Se aprecian experiencias con gran tendencia a desplazarse hacia la zona de menor de temperatura, pero otras donde las sub velocidades lo que genera los errores presentados.

En la Tabla 34, se presenta un resumen con los valores obtenidos de migración de lubricante, se presenta el gradiente de temperatura de ambos extremos de la muestra ( $\Delta T$ ) al momento de la experiencia, las velocidades promedio de cada eje junto con su desglose de sus velocidades y el promedio del coeficiente.

Tabla 34: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en cada eje para concentración 0,3 [mg/mL].

<b>Muestra Concentración 0,3 [mg/mL]</b>	<b>Referencia</b>	<b>LOGO</b>	<b>HIGO</b>	<b>TRLO</b>	<b>TRHI</b>
$\Delta T$ [°C]	19,8	19,5	19,9	19,4	18,7
$V_X$ [mm/s]	0,039	0,115	0,130	0,136	0,119
$V_{der}$ [mm/s]	0,022	0,068	0,071	0,071	0,061
$V_{izq}$ [mm/s]	0,017	0,047	0,059	0,065	0,058
<b>Promedio <math>C_X</math></b>	1,538	1,432	1,246	1,387	1,308
$V_Y$ [mm/s]	0,044	0,121	0,123	0,117	0,125
$V_H$ [mm/s]	0,021	0,043	0,035	0,041	0,047
$V_C$ [mm/s]	0,023	0,078	0,088	0,084	0,079
<b>Promedio <math>C_Y</math></b>	1,418	1,762	2,938	3,267	2,019

El aumento en las velocidades de los ejes fue similar. Es decir, el efecto de las nanopartículas fue semejante en todas las zonas del recubrimiento indicando una gran homogeneidad en el recubrimiento.

En términos de coeficientes promedio, en el eje X ayudo a la mejor dispersión del lubricante para todos los recubrimientos, en cambio, en el eje Y el cambio en la química de superficie realizado con las nanopartículas con 0,3 [mg/mL] magnificó el efecto de Marangoni, asignando casi todo el aumento de la velocidad promedio en la velocidad hacia la zona de menor temperatura.

## **Recubrimientos con concentración 1 [mg/mL]**

En la Figura 38, se muestra el efecto del gradiente de temperatura en el movimiento del lubricante para recubrimientos realizados con una concentración de 1 [mg/mL], en la imagen de la izquierda (a, c, e y g) es el momento inmediato cuando la gota fue depositada y la imagen de la derecha (b, d, f y h) luego de 60 segundos, para LOGO, HIGO, TRLO y TRHI respectivamente.

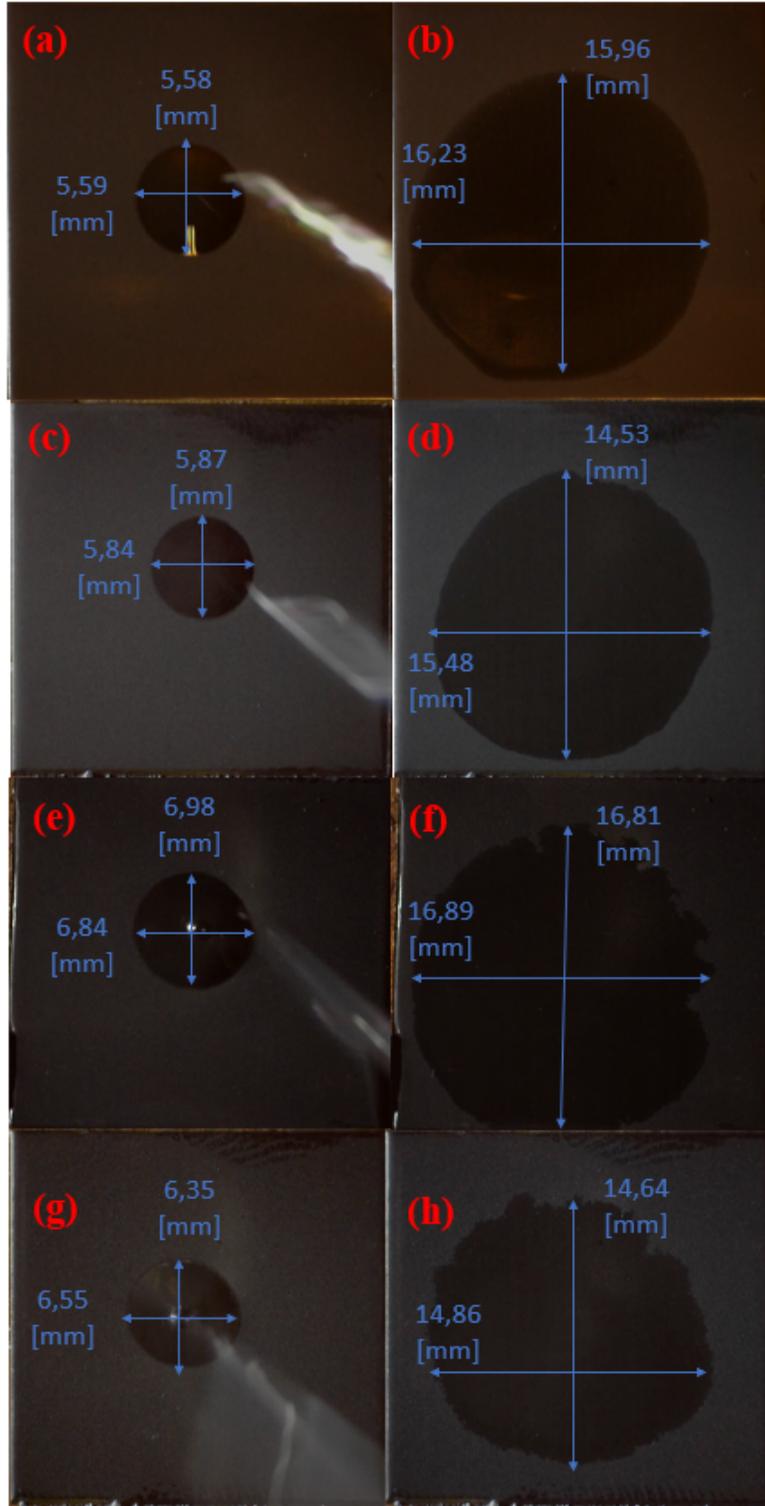


Figura 38: Imágenes migración de lubricante, a la izquierda justo al momento de depositar la gota (a, c, e y g) y derecha 60 segundos después (b, d, f y h) para LOGO, HIGO, TRLO y TRHI con concentración 1 [mg/mL].

En la Figura 38, se observa como la expansión de los recubrimientos se aproxima a una circunferencia desplazada hacia la zona de menor temperatura. Por otro lado, se observa un ligero comportamiento anisotrópico de los recubrimientos de RGO en los extremos de la circunferencia, en especial en la zona de mayor temperatura. Se presenta absorción por parte de los recubrimientos pues prácticamente no poseen un ángulo de contacto.

En la Figura 39, se presentan dos gráficos que presentan información sobre la velocidad en el eje X en cada instante de tiempo para recubrimientos de concentración 1 [mg/mL] junto con la referencia, en (a) la velocidad de lubricante en el eje X y en (b) el desglose de dicha velocidad con el coeficiente  $C_x$ .

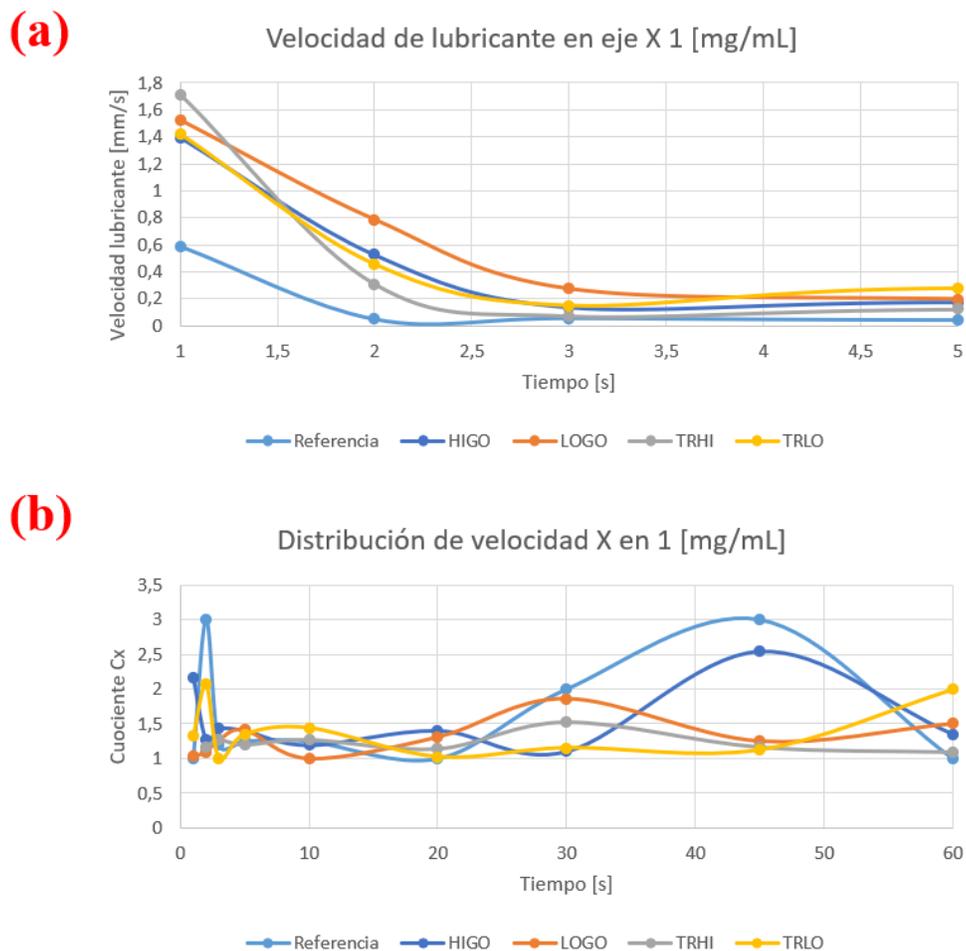


Figura 39: Resultados ajustados para recubrimientos con concentración 1 [mg/mL] para (a) velocidad en el eje X y (b) desglose de la velocidad.

En la Figura 39 (a), se puede ver que la velocidad en el eje X aumentan en las superficies con recubrimientos en comparación a la referencia. La velocidad en el eje X posee un comportamiento similar en todos los recubrimientos. Nuevamente el recubrimiento promueve la velocidad en el eje perpendicular al gradiente de temperatura, abarcando más área de la superficie con el lubricante.

En la Figura 39 (b), se puede ver como el comportamiento del coeficiente  $C_X$  de las superficies con recubrimiento se encuentra por debajo de la curva de la referencia, es decir, el desplazamiento lateral del lubricante presenta un comportamiento isotrópico mayor que el de la referencia en gran parte del tiempo de la experiencia.

En la Tabla 35, se presenta un resumen con los valores obtenidos de migración de lubricante en los recubrimientos con 1 [mg/mL]. Al respecto se muestra el gradiente de temperatura de ambos extremos de la muestra ( $\Delta T$ ) al momento de la experiencia, las velocidades promedio del eje X junto con su desglose de sus sub velocidades y el promedio del coeficiente, finalmente, se muestra el error porcentual de cada uno de los parámetros, se realizó un mínimo de dos experiencias por recubrimientos.

Tabla 35: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio del eje X para concentración 1 [mg/mL].

<b>Muestra Concentración 1 [mg/mL]</b>	<b>Referencia</b>	<b>LOGO</b>	<b>HIGO</b>	<b>TRLO</b>	<b>TRHI</b>
$\Delta T$ [°C]	19,8	19,3	19,2	19,5	18,9
$V_X$ [mm/s]	0,039	0,171	0,167	0,164	0,137
$V_{der}$ [mm/s]	0,022	0,095	0,094	0,092	0,074
$V_{izq}$ [mm/s]	0,017	0,076	0,073	0,072	0,064
<b>Promedio <math>C_X</math></b>	1,538	1,289	1,382	1,212	1,223
<b>Error <math>V_X</math> [%]</b>	5,463	3,11	0,85	0,84	1,61
<b>Error <math>V_{Der}</math> [%]</b>	6,573	7,04	3,66	14,58	5,69
<b>Error <math>V_{Izq}</math> [%]</b>	4,051	6,15	2,78	16,86	7,88
<b>Error <math>C_X</math> [%]</b>	4,074	12,16	6,15	20,35	4,69

Las velocidades promedio en el eje X en las superficies con recubrimiento en comparación a la referencia aumentaron en 4,38 veces para LOGO, 4,28 para HIGO, 4,20 para TRLO y 3,51 para TRHI.

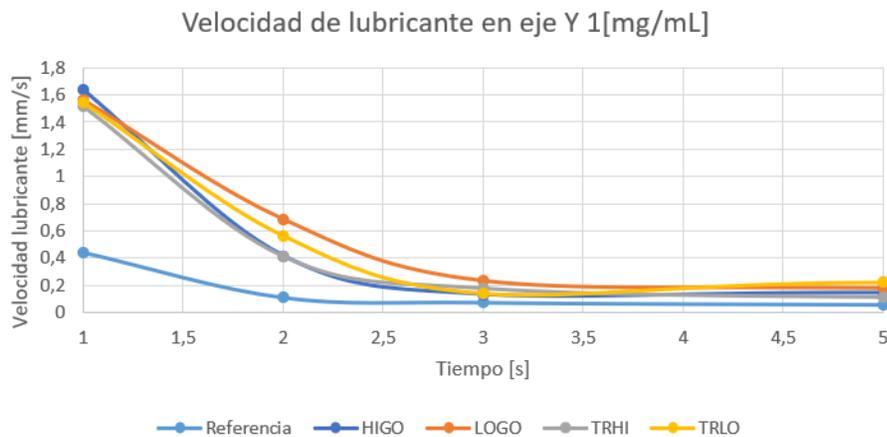
El coeficiente promedio  $C_X$  se mantiene bajo la referencia en todos los recubrimientos estudiados, indicando que poseen un comportamiento más isotrópico en el desglose de velocidades en este eje.

El aumento en la cantidad de nanopartículas depositadas tiene incidencia en el incremento en la velocidad del lubricante y, además, afecta la forma en que se desplazan, dispersando la gota de manera más equitativa sobre la superficie en el eje X debido a la mayor interacción entre las nanopartículas y el lubricante.

Los errores obtenidos son en general menores a 10% lo cual establece una consistencia en los resultados presentados, salvo para el TRHI el cual tuvo errores superiores, en la distribución de la velocidad en el eje, pero la velocidad general es similar para las experiencias con un error de 0,84%, esto se puede atribuir al comportamiento anisotrópico del recubrimiento.

En la Figura 40, se presentan dos gráficos que presentan información sobre la velocidad en el eje Y en cada instante de tiempo para recubrimientos de concentración 1 [mg/mL] junto con la referencia, en (a) la velocidad de lubricante en el eje Y y en (b) el desglose de dicha velocidad con el coeficiente  $C_Y$ .

**(a)**



**(b)**

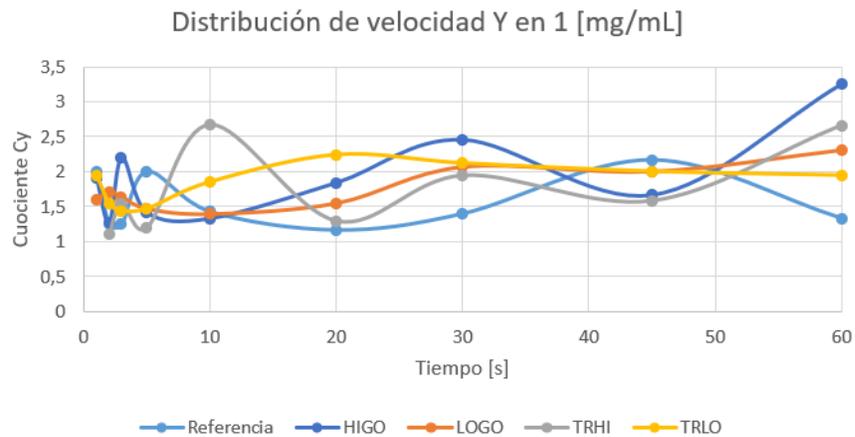


Figura 40: Resultados ajustados para recubrimientos con concentración 1 [mg/mL] para (a) velocidad en el eje Y y (b) desglose de la velocidad.

En la Figura 40 (a), se puede ver que la velocidad en el eje Y aumentan en las superficies con recubrimientos en comparación a la referencia de manera semejante. Luego de unos segundos la velocidad baja drásticamente a medida que se produce el agotamiento de la gota, por su expansión sobre la superficie, perdiendo volumen, lo que se traduce en una disminución del efecto de Marangoni no pudiendo superar el efecto de las fuerzas viscosas que actúan sobre la gota [60].

Los coeficientes en general poseen un comportamiento similar a la referencia, pero en gran parte del tiempo están sobre la referencia. Además, se observa un aumento en los coeficientes en los segundos finales de la experiencia.

En la Tabla 36, se presenta un resumen con los valores obtenidos de migración de lubricante en los recubrimientos con 1 [mg/mL]. Al respecto se muestra el gradiente de temperatura de ambos extremos de la muestra ( $\Delta T$ ) al momento de la experiencia, las velocidades promedio del eje Y junto con su desglose de sus sub velocidades y el promedio del coeficiente, finalmente, se muestra el error porcentual de cada uno de los parámetros, se realizó un mínimo de dos experiencias por recubrimientos.

*Tabla 36: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio del eje Y para concentración 1 [mg/mL].*

<b>Muestra Concentración 1 [mg/mL]</b>	<b>Referencia</b>	<b>LOGO</b>	<b>HIGO</b>	<b>TRLO</b>	<b>TRHI</b>
$\Delta T$ [°C]	19,8	19,3	19,2	19,5	18,9
$V_Y$ [mm/s]	0,044	0,167	0,155	0,164	0,147
$V_H$ [mm/s]	0,021	0,057	0,045	0,051	0,059
$V_C$ [mm/s]	0,023	0,110	0,110	0,113	0,089
<b>Promedio <math>C_Y</math></b>	1,418	1,833	2,24	2,57	1,737
<b>Error <math>V_Y</math> [%]</b>	8,407	2,35	9,68	2,02	8,96
<b>Error <math>V_H</math> [%]</b>	8,295	10,94	8,38	16,53	9,95
<b>Error <math>V_C</math> [%]</b>	8,539	4,08	9,33	10,38	8,85
<b>Error <math>C_Y</math> [%]</b>	13,56	8,28	8,91	42,61	9,68

Las velocidades promedio del eje Y en las superficies con recubrimiento aumentan en comparación a la referencia en 3,79 para LOGO, 3,52 para HIGO, 3,71 para TRLO y 3,34 para TRHI. El aumento en la concentración utilizada significó un aumento similar en la velocidad de los GO y TRLO, sin embargo, para TRHI la velocidad es ligeramente menor que los demás recubrimientos.

Ante el aumento de concentración los valores promedio de  $C_Y$  obtuvieron valores cercanos a los presentados por la referencia, sobre todo para LOGO y TRHI. Esta

disminución en el coeficiente indica que ante el aumento de la concentración utilizada la modificación de la química de la superficie tiene un efecto superior sobre las fuerzas interfaciales que provoca una disminución en el efecto de Marangoni, distribuyendo una mayor cantidad de lubricante hacia la zona de mayor temperatura.

Los errores en general son bajos, salvo excepciones como la distribución de la velocidad en el recubrimiento realizada con TRLO, donde nuevamente el comportamiento anisotrópico produce una diferencia en la distribución de la velocidad en el gradiente de temperatura, lo que también se ve reflejado en el gran error en el coeficiente.

En la Tabla 37. se presenta un resumen con los valores obtenidos de migración de lubricante, se presenta el gradiente de temperatura de ambos extremos de la muestra ( $\Delta T$ ) al momento de la experiencia, las velocidades promedio de cada eje junto con su desglose de sus velocidades y el promedio del coeficiente.

Tabla 37: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en cada eje para concentración 1 [mg/mL].

<b>Muestra Concentración 1 [mg/mL]</b>	<b>Referencia</b>	<b>LOGO</b>	<b>HIGO</b>	<b>TRLO</b>	<b>TRHI</b>
$\Delta T$ [°C]	19,8	19,3	19,2	19,5	18,9
$V_X$ [mm/s]	0,039	0,171	0,167	0,164	0,137
$V_{der}$ [mm/s]	0,022	0,095	0,094	0,092	0,074
$V_{izq}$ [mm/s]	0,017	0,076	0,073	0,072	0,064
<b>Promedio <math>C_X</math></b>	1,538	1,289	1,382	1,212	1,223
$V_Y$ [mm/s]	0,044	0,167	0,155	0,164	0,147
$V_H$ [mm/s]	0,021	0,057	0,045	0,051	0,059
$V_C$ [mm/s]	0,023	0,110	0,110	0,113	0,089
<b>Promedio <math>C_Y</math></b>	1,418	1,833	2,24	2,57	1,737

El aumento en las velocidades de los ejes fue similar, sobre todo para LOGO, HIGO y TRLO. Con esto, nuevamente se tiene un efecto de las nanopartículas semejante en todas las zonas del recubrimiento indicando gran homogeneidad incluso aumentado la cantidad depositada.

Un aspecto destacable es que ante mayor cantidad de nanopartículas depositadas la rugosidad de la superficie aumenta, lo que podría disminuir la velocidad del lubricante, sin embargo, se tiene que el efecto de la química de la superficie es suficientemente mayor al efecto de la rugosidad para aumentar la velocidad en ambos ejes.

Ambos ejes los coeficientes disminuyeron, en mayor medida en el eje Y, esto hace que el desplazamiento sobre la superficie más cercano a una circunferencia centrada en el punto inicial de la gota. Además, se disminuye en gran parte el efecto de Marangoni, ya que el lubricante tiene una mayor extensión sobre la zona de mayor temperatura.

### **Recubrimientos con concentración 2 [mg/mL]**

En la Figura 41 se muestra el efecto del gradiente de temperatura en el movimiento del lubricante para recubrimientos realizados con una concentración de 2 [mg/mL], en la imagen de la izquierda (a, c, e y g) es el momento inmediato cuando la gota fue depositada y la imagen de la derecha (b, d, f y h) luego de 60 segundos, para LOGO, HIGO, TRLO y TRHI respectivamente.

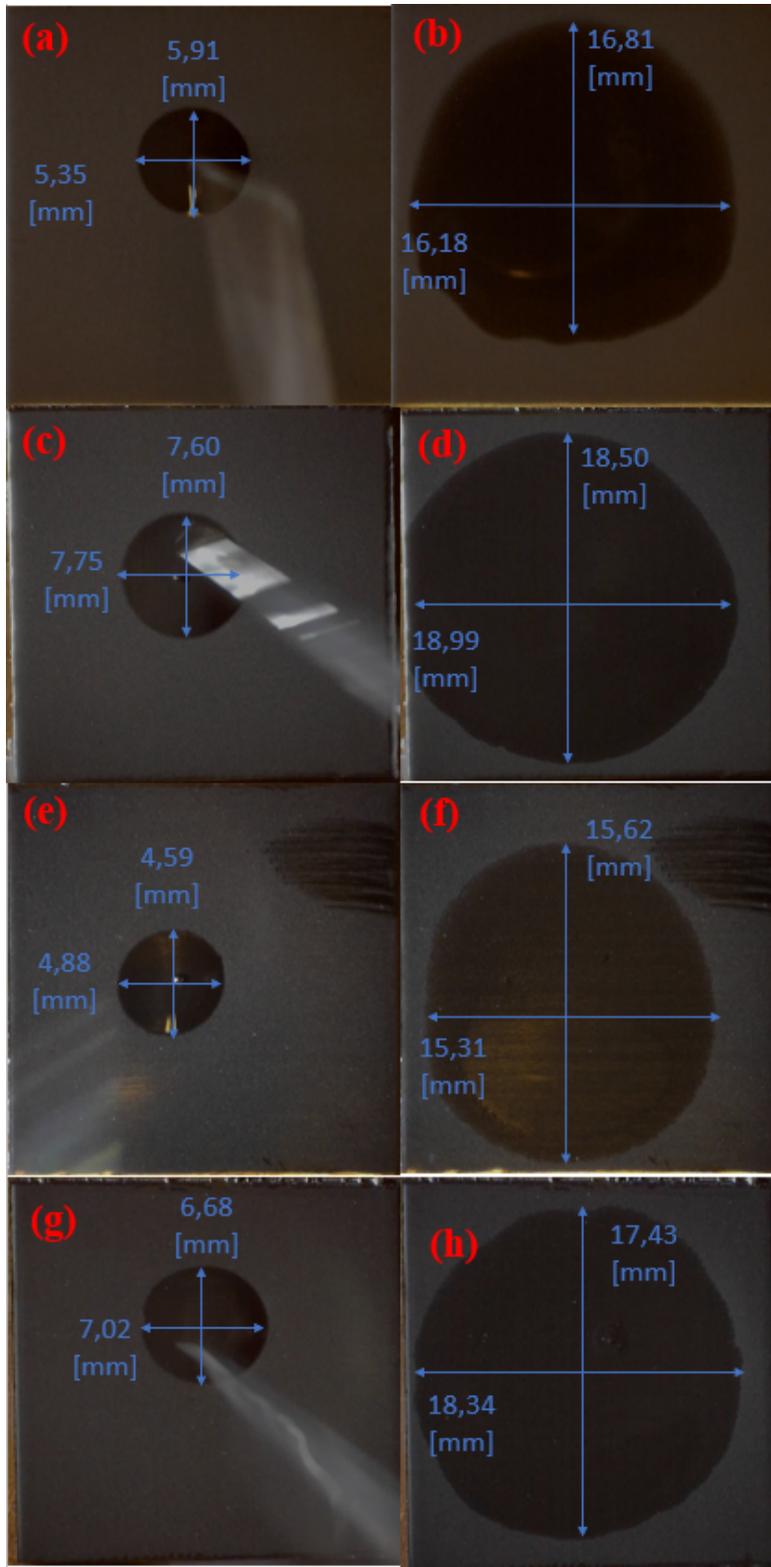
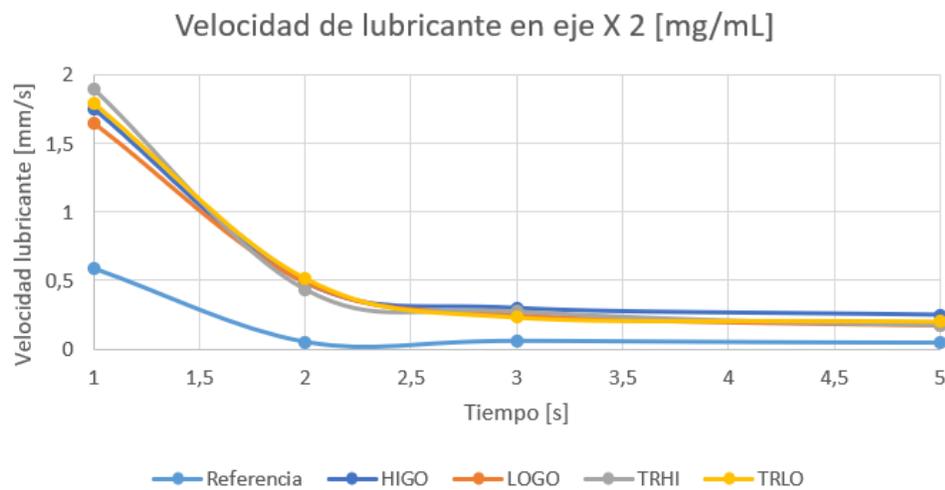


Figura 41: Imágenes migración de lubricante, a la izquierda justo al momento de depositar la gota (a, c, e y g) y derecha 60 segundos después (b, d, f y h) para LOGO, HIGO, TRLO y TRHI con concentración 2[mg/mL].

Se puede ver como la forma de la circunferencia que toma el lubricante aun levemente desplazado hacia la zona de menor temperatura como se puede ver por la comparación entre los centros en las mediciones. Para los recubrimientos de RGO ya no se observa un comportamiento anisotrópico en el desplazamiento del lubricante

En la Figura 42 se presentan dos gráficos que presentan información sobre la velocidad en el eje X en cada instante de tiempo para recubrimientos de concentración 2 [mg/mL] junto con la referencia, en (a) la velocidad de lubricante en el eje X y en (b) el desglose de dicha velocidad con el coeficiente  $C_x$ .

**(a)**



**(b)**

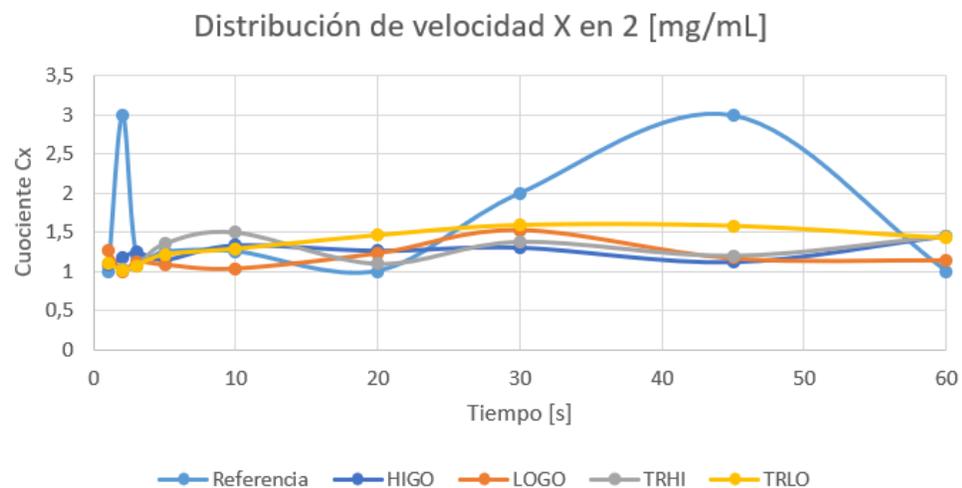


Figura 42: Resultados ajustados para recubrimientos con concentración 2 [mg/mL] para (a) Velocidad en el eje X y (b) desglose de la velocidad.

En la Figura 42 (a), se puede ver como la velocidad en el eje X aumentan en las superficies con recubrimientos en comparación con la referencia. Presentan velocidades iniciales semejantes. Luego mantienen una gran diferencia con la velocidad con la referencia en comparación con lo exhibido por las concentraciones de 0,3 y 1 [mg/mL].

En la Figura 42 (b), los coeficientes  $C_x$  disminuyen el comportamiento oscilatorio presentado por la referencia, estando gran parte por debajo de su curva. Lo que indica una mejor distribución en la velocidad en el eje X.

En la Tabla 40, se presenta un resumen con los valores obtenidos de migración de lubricante en los recubrimientos con 2 [mg/mL] donde se muestra el gradiente de temperatura de ambos extremos de la muestra ( $\Delta T$ ) al momento de la experiencia, las velocidades promedio del eje X junto con su desglose de sus sub velocidades y el promedio del coeficiente, finalmente, se muestra el error porcentual de cada uno de los parámetros, se realizó un mínimo de dos experiencias por recubrimientos.

Tabla 38: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en el eje X para concentración 2 [mg/mL].

<b>Muestra Concentración 2 [mg/mL]</b>	<b>Referencia</b>	<b>LOGO</b>	<b>HIGO</b>	<b>TRLO</b>	<b>TRHI</b>
$\Delta T$ [°C]	19,8	19,7	19,2	18,9	20,1
$V_x$ [mm/s]	0,039	0,169	0,185	0,184	0,173
$V_{der}$ [mm/s]	0,022	0,091	0,098	0,102	0,098
$V_{izq}$ [mm/s]	0,017	0,078	0,087	0,078	0,075
<b>Promedio <math>C_x</math></b>	1,538	1,111	1,202	1,340	1,342
<b>Error <math>V_x</math> [%]</b>	5,463	9,87	9,10	7,89	1,51
<b>Error <math>V_{Der}</math> [%]</b>	6,573	10,54	6,44	2,47	0,29
<b>Error <math>V_{Izq}</math> [%]</b>	4,051	9,30	13,76	8,01	3,09
<b>Error <math>C_x</math> [%]</b>	4,074	8,97	10,12	6,09	2,97

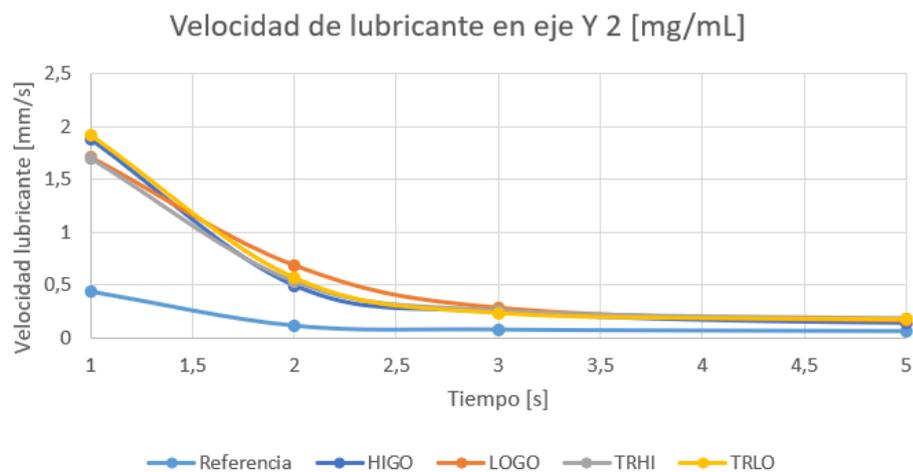
Las velocidades promedio en el eje X en las superficies con recubrimiento en comparación a la referencia aumentaron en 4,33 veces para LOGO, 4,74 para HIGO, 4,71 para TRLO y 4,43 para TRHI. Salvo el recubrimiento realizado con LOGO que mantuvo la velocidad en comparación con el realizado con 1 [mg/mL] los recubrimientos aumentaron la velocidad.

En el coeficiente  $C_x$  de la velocidad en el eje X, se observa una disminución en el coeficiente de las sub velocidades para todos los recubrimientos, llegando a valores similares a 1, es decir, aumenta el comportamiento isotrópico para el desplazamiento en este eje.

Los errores obtenidos son en general menores a 10% lo cual establece una consistencia en los resultados presentados en todos los recubrimientos con una concentración 2 [mg/mL]. Destacando la disminución en los RGO, al no existir el comportamiento anisotrópico en estos, lo que indica que desde esta cantidad de nanopartículas utilizada la modificación en la química de la superficie genera una distribución constante en la velocidad.

En la Figura 43 se presentan dos gráficos que presentan información sobre la velocidad en el eje Y en cada instante de tiempo para recubrimientos de concentración 2 [mg/mL] junto con la referencia, en (a) la velocidad de lubricante en el eje Y y en (b) el desglose de dicha velocidad con el coeficiente  $C_Y$ .

**(a)**



**(b)**

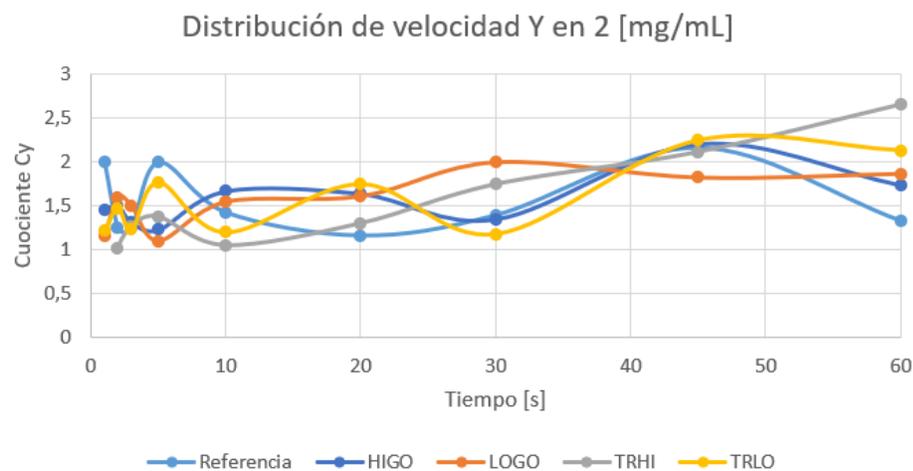


Figura 43: Resultados ajustados para recubrimientos con concentración 2 [mg/mL] para (a) Velocidad en el eje Y y (b) desglose de la velocidad.

En la Figura 43 (a), se observa un aumento en la velocidad de las superficies con recubrimiento, el recubrimiento de HIGO y TRLO poseen una leve mayor velocidad inicial, pero en general el comportamiento de las velocidades es semejante en el rango de tiempo.

En la Figura 43 (b), se muestra el comportamiento del coeficiente  $C_Y$  para los recubrimientos de manera similar a la referencia, lo que se traduce en un aumento en la velocidad del lubricante en el desplazamiento hacia la zona de mayor temperatura.

En la Tabla 39, se presenta un resumen con los valores obtenidos de migración de lubricante en los recubrimientos con 2 [mg/mL] donde se muestra el gradiente de temperatura de ambos extremos de la muestra ( $\Delta T$ ) al momento de la experiencia, las velocidades promedio del eje Y junto con su desglose de sus sub velocidades y el promedio del coeficiente, finalmente, se muestra el error porcentual de cada uno de los parámetros, se realizó un mínimo de dos experiencias por recubrimientos.

Tabla 39: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en del eje Y para concentración 2 [mg/mL].

<b>Muestra</b> <b>Concentración</b> <b>2 [mg/mL]</b>	<b>Referencia</b>	<b>LOGO</b>	<b>HIGO</b>	<b>TRLO</b>	<b>TRHI</b>
$\Delta T$ [°C]	19,8	19,7	19,2	18,9	20,1
$V_Y$ [mm/s]	0,044	0,167	0,178	0,176	0,193
$V_H$ [mm/s]	0,021	0,070	0,071	0,075	0,071
$V_C$ [mm/s]	0,023	0,097	0,107	0,101	0,122
<b>Promedio <math>C_Y</math></b>	1,418	1,383	1,545	1,446	1,749
<b>Error <math>V_Y</math> [%]</b>	8,407	9,12	7,72	5,48	1,65
<b>Error <math>V_H</math> [%]</b>	8,295	2,44	8,14	4,41	8,61
<b>Error <math>V_C</math> [%]</b>	8,539	10,53	7,45	12,84	7,62
<b>Error <math>C_Y</math> [%]</b>	13,56	8,17	1,96	12,98	9,93

Las velocidades promedio del eje Y en las superficies con recubrimiento en comparación a la referencia en 3,79 veces para LOGO, 4,04 para HIGO, 4 para TRLO y 4,38 para TRHI. Esto es un aumento en la velocidad de los recubrimientos con HIGO, TRLO y TRHI, sin embargo, para el LOGO la velocidad se mantiene.

En el caso del promedio  $C_Y$ , se tienen valores muy cercanos a la referencia, incluso inferior para LOGO. Lo mostrado por los recubrimientos, indica que el efecto Marangoni tiene cada vez menos incidencia en el desplazamiento del lubricante por la superficie del recubrimiento a medida que la concentración aumenta. Esto logra

que el aumento de la velocidad también implique una mejor distribución del lubricante sobre la superficie.

Los errores obtenidos son en general menores a 10% lo cual establece una consistencia en los resultados presentados en todos los recubrimientos con una concentración 2 [mg/mL]. Esto es destacable porque es el eje paralelo al gradiente de temperatura el cual presentó problemas en concentraciones anteriores.

En la Tabla 40, Tabla 37 se presenta un resumen con los valores obtenidos de migración de lubricante, se presenta el gradiente de temperatura de ambos extremos de la muestra ( $\Delta T$ ) al momento de la experiencia, las velocidades promedio de cada eje junto con su desglose de sus velocidades y el promedio del coeficiente.

Tabla 40: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en cada eje para concentración 2 [mg/mL].

<b>Muestra</b> <b>Concentración</b> <b>2 [mg/mL]</b>	<b>Referencia</b>	<b>LOGO</b>	<b>HIGO</b>	<b>TRLO</b>	<b>TRHI</b>
$\Delta T$ [°C]	19,8	19,7	19,2	18,9	20,1
$V_X$ [mm/s]	0,039	0,169	0,185	0,184	0,173
$V_{der}$ [mm/s]	0,022	0,091	0,098	0,102	0,098
$V_{izq}$ [mm/s]	0,017	0,078	0,087	0,078	0,075
<b>Promedio <math>C_X</math></b>	1,538	1,111	1,202	1,340	1,342
$V_Y$ [mm/s]	0,044	0,167	0,178	0,176	0,193
$V_H$ [mm/s]	0,021	0,070	0,071	0,075	0,071
$V_C$ [mm/s]	0,023	0,097	0,107	0,101	0,122
<b>Promedio <math>C_Y</math></b>	1,418	1,383	1,545	1,446	1,749

La velocidad promedio en ambos ejes aumenta para HIGO, TRLO y TRHI en comparación con los recubrimientos con 1 [mg/mL], en cambio para LOGO esta se mantuvo prácticamente constante. No obstante, la distribución de las subvelocidades mantiene una tónica similar para todos los recubrimientos, siendo las velocidades levemente menores para LOGO.

Los coeficientes  $C_X$  y  $C_Y$  disminuyeron en todos los casos en comparación con los recubrimientos con 1 [mg/mL]. Esto demuestra que ante el aumento de la concentración se eliminaron los comportamientos anisotrópicos de los RGO y se mejoró la distribución del lubricante sobre la superficie en todas las experiencias.

## **Recubrimientos con concentración 5 [mg/mL]**

En la Figura 44, se muestra el efecto del gradiente de temperatura en el movimiento del lubricante para recubrimientos realizados con una concentración de 5 [mg/mL], en la imagen de la izquierda (a, c, e y g) es el momento inmediato cuando la gota fue depositada y la imagen de la derecha (b, d, f y h) luego de 60 segundos, para LOGO, HIGO, TRLO y TRHI respectivamente.

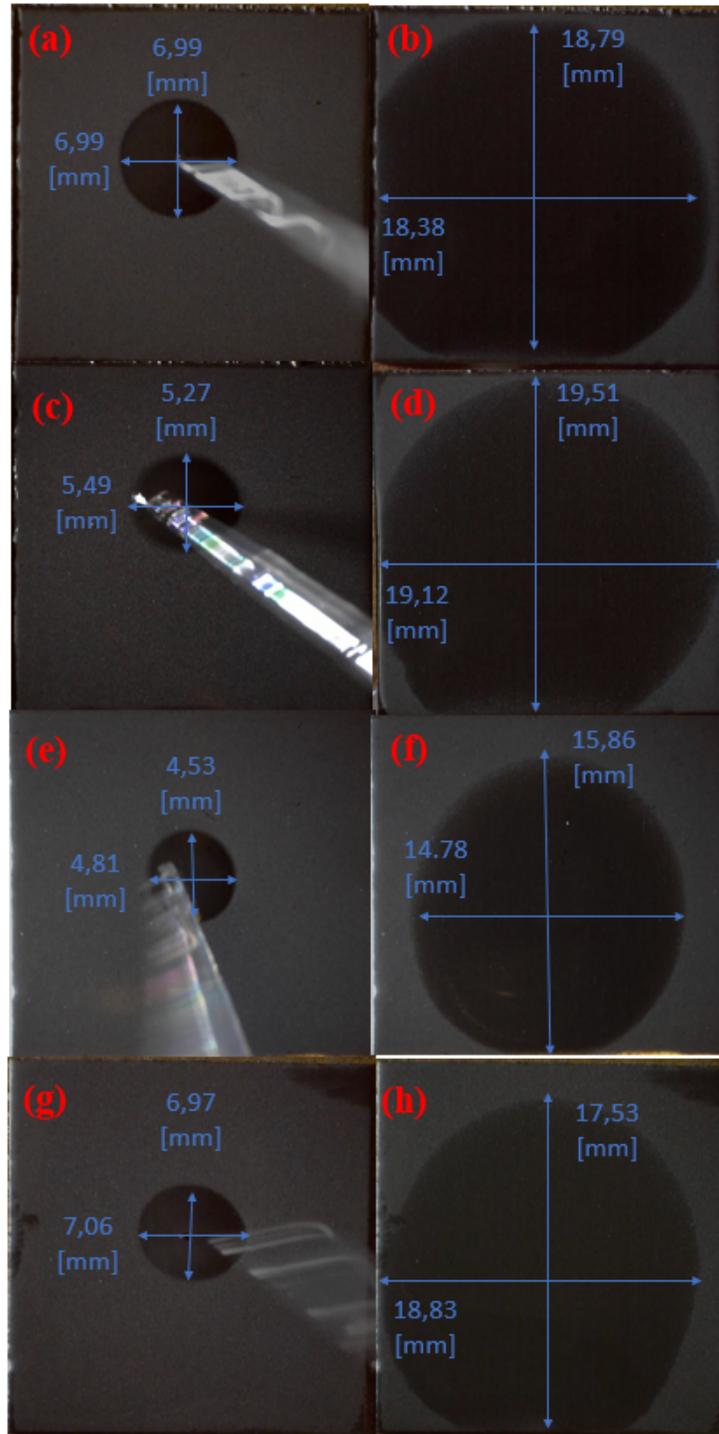


Figura 44: Imágenes migración de lubricante, a la izquierda justo al momento de depositar la gota (a, c, e y g) y derecha 60 segundos después (b, d, f y h) para LOGO, HIGO, TRLO y TRHI con concentración 5 [mg/mL].

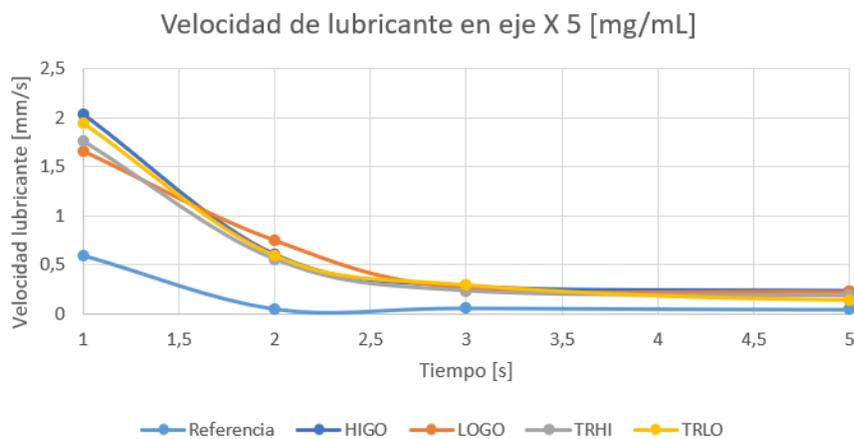
En los recubrimientos el lubricante logra una circunferencia centrada que alcanza todos los extremos de la superficie, incluso en la zona de mayor temperatura, posteriormente de alcanzar los extremos comienza una propagación en las

diagonales de la superficie, lo que infiere un aumento en la humectabilidad en todas direcciones del recubrimiento.

En la Figura 45, se presentan dos gráficos que presentan información sobre la velocidad en el eje X en cada instante de tiempo para recubrimientos de concentración 5 [mg/mL] junto con la referencia, en (a) la velocidad de lubricante en el eje X y en (b) el desglose de dicha velocidad con el coeficiente  $C_x$ .

Cabe destacar que los resultados presentados para estos recubrimientos incluyen hasta los datos de 45 [s], ya que posterior a este tiempo el lubricante alcanza los extremos de la superficie quitándole validez a esos datos.

**(a)**



**(b)**

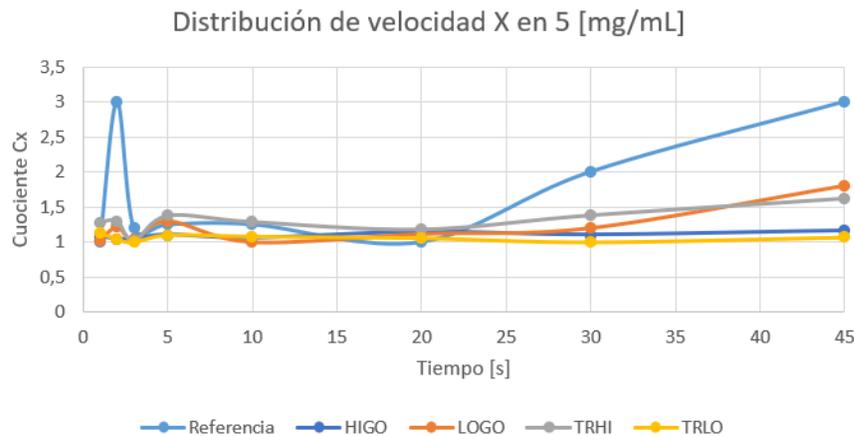


Figura 45: Resultados ajustados para recubrimientos con concentración 5 [mg/mL] para (a) Velocidad en el eje X y (b) desglose de la velocidad.

En la Figura 45 (a), se ve que las velocidades en el eje X aumentan en las superficies con recubrimientos en comparación a la referencia. Se observa que por primera vez una velocidad inicial por sobre los 2 [mm/s] en HIGO, pero al moverse velozmente se ve como el agotamiento de la gota hace efecto en 2 [s] teniendo una

disminución más pronunciada que los recubrimientos que comenzaron con una velocidad menor, luego todas mantienen un comportamiento similar.

En la Figura 45 (b), se puede observar cómo los coeficientes  $C_x$  disminuyen en gran medida el comportamiento oscilatorio de la referencia y experiencias anteriores, estando la mayoría constante en su valor cercano a 1, lo que muestra una gran isotropía en la distribución del movimiento en este eje.

En la Tabla 41, se presenta un resumen con los valores obtenidos de migración de lubricante en los recubrimientos con 5 [mg/mL] donde se muestra el gradiente de temperatura de ambos extremos de la muestra ( $\Delta T$ ) al momento de la experiencia, las velocidades promedio del eje X junto con su desglose de sus sub velocidades y el promedio del coeficiente, finalmente, se muestra el error porcentual de cada uno de los parámetros, se realizó un mínimo de dos experiencias por recubrimientos.

*Tabla 41: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en del eje X para concentración 5 [mg/mL].*

<b>Muestra</b> <b>Concentración</b> <b>5 [mg/mL]</b>	<b>Referencia</b>	<b>LOGO</b>	<b>HIGO</b>	<b>TRLO</b>	<b>TRHI</b>
$\Delta T$ [°C]	19,8	18,7	18,9	19,2	19,4
$V_x$ [mm/s]	0,039	0,255	0,293	0,242	0,245
$V_{der}$ [mm/s]	0,022	0,133	0,147	0,126	0,128
$V_{izq}$ [mm/s]	0,017	0,122	0,146	0,116	0,117
<b>Promedio <math>C_x</math></b>	1,538	1,126	1,046	1,163	1,238
<b>Error <math>V_x</math> [%]</b>	5,463	7,75	5,63	3,05	5,25
<b>Error <math>V_{Der}</math> [%]</b>	6,573	9,47	2,88	2,78	5,61
<b>Error <math>V_{Izq}</math> [%]</b>	4,051	7,87	8,38	1,09	9,31
<b>Error <math>C_x</math> [%]</b>	4,074	7,81	3,36	7,25	8,27

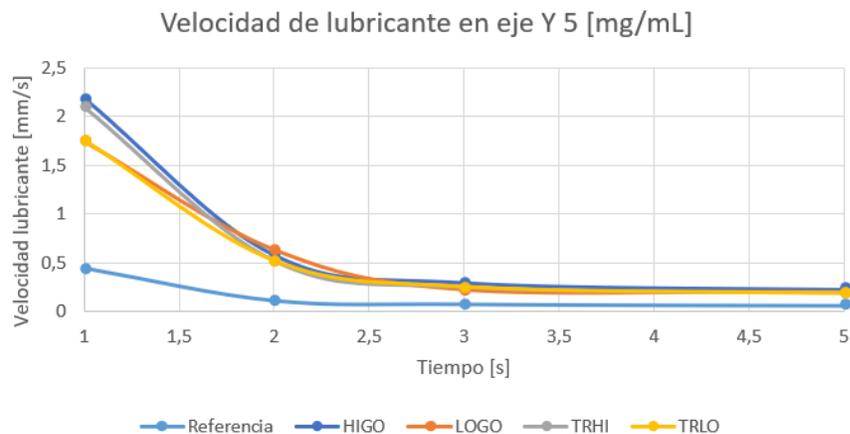
Las velocidades promedio del eje X en las superficies con recubrimiento en comparación a la referencia en 6,53 veces para LOGO, 7,51 para HIGO, 6,21 para TRLO y 6,28 para TRHI. Esto es un aumento significativo para todos los recubrimientos, en mayor medida para los realizados con GO y en específico para el HIGO.

Con respecto al promedio de  $C_x$  se obtienen valores que muestran un comportamiento isotrópico en la velocidad del desplazamiento en el eje X, distribuyendo la velocidad total en dos vectores muy similares para todos los recubrimientos realizados.

Los errores obtenidos son en general menores a 10% lo cual establece una consistencia en los resultados presentados en todos los recubrimientos con una concentración 5 [mg/mL]. Esto mantiene la gran isotropía presentada en el desplazamiento del lubricante sobre el eje X, incluso mejorando con respecto a la concentración de 2 [mg/mL].

En la Figura 46 se presentan dos gráficos que presentan información sobre la velocidad en el eje Y en cada instante de tiempo para recubrimientos de concentración 5 [mg/mL] junto con la referencia, en (a) la velocidad de lubricante en el eje Y y en (b) el desglose de dicha velocidad con el coeficiente  $C_Y$ .

**(a)**



**(b)**

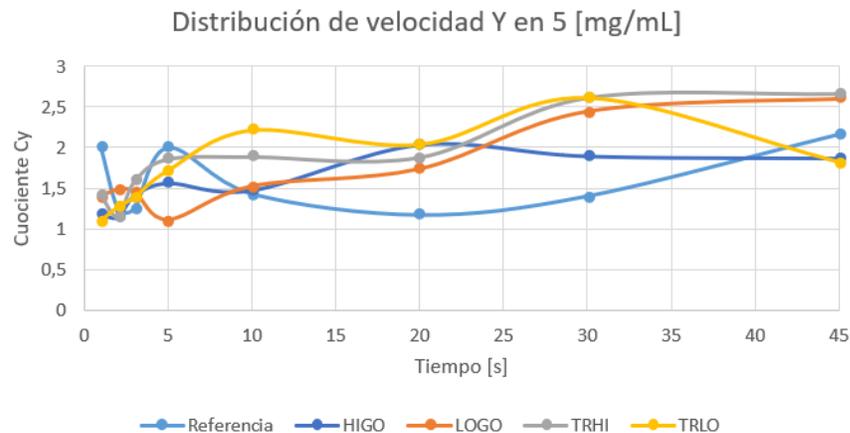


Figura 46: Resultados ajustados para recubrimientos con concentración 5 [mg/mL] para (a) Velocidad en el eje Y y (b) desglose de la velocidad

En la Figura 46 (a), se observa un aumento en la velocidad de la superficie con recubrimiento, para HIGO y TRHI se obtiene una velocidad inicial mayor superior a los 2 [mm/s], luego de los 2 [s] todas presentan un comportamiento semejante en el rango de tiempo.

En la Figura 46 (b), se exhibe el comportamiento superior del coeficiente  $C_Y$  en los recubrimientos a los presentados por la referencia, experimentando un comportamiento oscilante durante el tiempo. En general se tiene una tendencia en el desplazamiento hacia la zona de menor temperatura mayor que la referencia.

En la Tabla 42, se presenta un resumen con los valores obtenidos de migración de lubricante en los recubrimientos con 5 [mg/mL] donde se muestra el gradiente de temperatura de ambos extremos de la muestra ( $\Delta T$ ) al momento de la experiencia, las velocidades promedio del eje Y junto con su desglose de sus sub velocidades y el promedio del coeficiente, finalmente, se muestra el error porcentual de cada uno de los parámetros, se realizó un mínimo de dos experiencias por recubrimientos.

Tabla 42: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en del eje Y para concentración 5 [mg/mL].

<b>Muestra Concentración 5 [mg/mL]</b>	<b>Referencia</b>	<b>LOGO</b>	<b>HIGO</b>	<b>TRLO</b>	<b>TRHI</b>
$\Delta T$ [°C]	19,8	18,7	18,9	19,2	19,4
$V_Y$ [mm/s]	0,044	0,256	0,302	0,252	0,263
$V_H$ [mm/s]	0,021	0,099	0,116	0,094	0,095
$V_C$ [mm/s]	0,023	0,156	0,186	0,158	0,168
<b>Promedio <math>C_Y</math></b>	1,418	1,682	1,544	1,803	1,966
<b>Error <math>V_Y</math> [%]</b>	8,407	2,41	0,25	3,59	8,01
<b>Error <math>V_H</math> [%]</b>	8,295	9,96	1,49	2,45	3,32
<b>Error <math>V_C</math> [%]</b>	8,539	9,56	0,49	5,44	10,68
<b>Error <math>C_Y</math> [%]</b>	13,56	5,31	2,98	9,77	5,88

Las velocidades promedio del eje Y en las superficies con recubrimiento en comparación a la referencia en 5,81 veces para LOGO, 6,86 para HIGO, 5,72 para TRLO y 5,97 para TRHI. Estos son los mayores valores de velocidad en comparación a todas las demás concentraciones, es decir, la concentración sigue incrementando la velocidad del lubricante.

En el caso del promedio  $C_Y$ , los valores aumentaron levemente con respecto a la referencia, se destaca que ante el gran aumento en la velocidad los coeficientes no hayan modificado su comportamiento.

Los errores obtenidos son menores a 10% lo cual establece una consistencia en los resultados presentados en todos los recubrimientos con una concentración 5 [mg/mL]. La consistencia es muy importante en estos recubrimientos considerando la cantidad de nanopartículas depositadas y la gran velocidad presentada.

Estos recubrimientos son los que poseen el mayor valor de rugosidad de superficie y aun así tienen las velocidades mayores, esto indica que la afinidad que tiene el PAO 8 con la nueva química de la superficie produce un mayor efecto que la rugosidad.

En la Tabla 43, se presenta un resumen con los valores obtenidos de migración de lubricante, se presenta el gradiente de temperatura de ambos extremos de la muestra ( $\Delta T$ ) al momento de la experiencia, las velocidades promedio de cada eje junto con su desglose de sus velocidades y el promedio del coeficiente.

Tabla 43: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en cada eje para concentración 5 [mg/mL].

<b>Muestra</b> <b>Concentración</b> <b>5 [mg/mL]</b>	<b>Referencia</b>	<b>LOGO</b>	<b>HIGO</b>	<b>TRLO</b>	<b>TRHI</b>
$\Delta T$ [°C]	19,8	18,7	18,9	19,2	19,4
$V_X$ [mm/s]	0,039	0,255	0,293	0,242	0,245
$V_{der}$ [mm/s]	0,022	0,133	0,147	0,126	0,128
$V_{izq}$ [mm/s]	0,017	0,122	0,146	0,116	0,117
<b>Promedio <math>C_X</math></b>	1,538	1,126	1,046	1,163	1,238
$V_Y$ [mm/s]	0,044	0,256	0,302	0,252	0,263
$V_H$ [mm/s]	0,021	0,099	0,116	0,094	0,095
$V_C$ [mm/s]	0,023	0,156	0,186	0,158	0,168
<b>Promedio <math>C_Y</math></b>	1,418	1,682	1,544	1,803	1,966

Los promedios de las velocidades en ambos ejes aumentaron en magnitudes semejantes para cada uno de los recubrimientos, además, fueron las mayores velocidades entre los recubrimientos con distintas temperaturas.

En los coeficientes  $C_X$  y  $C_Y$  promedios se muestra una disminución por parte del efecto de Marangoni, pudiendo promover un desplazamiento isotrópico en el eje X y promover de gran manera el movimiento del lubricante hacia la zona de mayor temperatura.

Para compara el efecto de la concentración por nanopartículas de LOGO se presenta en la Tabla 44, un resumen con los valores obtenidos de migración de lubricante, se presenta el gradiente de temperatura de ambos extremos de la muestra ( $\Delta T$ ) al momento de la experiencia, las velocidades promedio de cada eje junto con su desglose de sus velocidades y el promedio del coeficiente.

Tabla 44: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en cada eje para recubrimientos de LOGO.

Concentración [mg/mL]	Referencia	0,3	1	2	5
$\Delta T$ [°C]	19,8	19,5	19,3	19,7	18,7
$V_X$ [mm/s]	0,039	0,115	0,171	0,169	0,255
$V_{der}$ [mm/s]	0,022	0,068	0,095	0,091	0,133
$V_{izq}$ [mm/s]	0,017	0,047	0,076	0,078	0,122
Promedio $C_X$	1,538	1,432	1,289	1,202	1,126
$V_Y$ [mm/s]	0,044	0,121	0,167	0,167	0,256
$V_H$ [mm/s]	0,021	0,043	0,057	0,070	0,099
$V_C$ [mm/s]	0,023	0,078	0,110	0,097	0,156
Promedio $C_Y$	1,418	1,762	1,833	1,383	1,682

El aumento en la concentración del recubrimiento afecta directamente la velocidad promedio en ambos ejes, salvo para el recubrimiento de 2 [mg/mL] que mantuvo su velocidad en comparación con la concentración anterior. Con respecto con el comportamiento de ese recubrimiento en específico, se puede ver que, si bien perdió velocidad, el coeficiente  $C_Y$  fue el menor de esta nanopartícula.

El coeficiente  $C_X$  mostró una disminución ante el aumento de la concentración, mostrando un comportamiento isotrópico en este eje, especialmente en las últimas dos concentraciones.

El efecto más relevante para la investigación es el efecto sobre el coeficiente  $C_Y$ , para la menor concentración el efecto de Marangoni aumenta considerablemente en relación a la referencia. Luego, vuelve a tomar valores cercanos a los de la referencia, pero con velocidades mucho más altas, esto es esencial para evitar la insuficiencia de lubricante en las zonas de mayor temperatura [84].

Para compara el efecto de la concentración por nanopartículas de HIGO se presenta en la Tabla 45, un resumen con los valores obtenidos de migración de lubricante, se presenta el gradiente de temperatura de ambos extremos de la muestra ( $\Delta T$ ) al momento de la experiencia, las velocidades promedio de cada eje junto con su desglose de sus velocidades y el promedio del coeficiente.

Tabla 45: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en cada eje para recubrimientos de HIGO.

Concentración [mg/mL]	Referencia	0,3	1	2	5
$\Delta T$ [°C]	19,8	19,9	19,2	19,2	18,9
$V_X$ [mm/s]	0,039	0,130	0,167	0,185	0,293
$V_{der}$ [mm/s]	0,022	0,071	0,094	0,098	0,147
$V_{izq}$ [mm/s]	0,017	0,059	0,073	0,087	0,146
Promedio $C_X$	1,538	1,246	1,382	1,202	1,046
$V_Y$ [mm/s]	0,044	0,123	0,155	0,178	0,302
$V_H$ [mm/s]	0,021	0,035	0,045	0,071	0,116
$V_C$ [mm/s]	0,023	0,088	0,110	0,107	0,186
Promedio $C_Y$	1,418	2,938	2,240	1,545	1,544

El aumento en la concentración del recubrimiento afecta directamente la velocidad promedio en ambos ejes, incrementando en los recubrimientos con más nanopartículas. La velocidad promedio hacia la zona menor temperatura ( $V_C$ ) para el recubrimiento con 5 [mg/mL] es superior a cualquier velocidad promedio ( $V_Y$ ) del eje Y.

Los coeficientes  $C_X$  y  $C_Y$  presentaron una disminución a medida que se aumenta la concentración depositada, indicando que el efecto Marangoni disminuye su efecto en el desplazamiento de la gota de lubricante.

Para comparar el efecto de la concentración por nanopartículas de TRLO se presenta en la Tabla 46 un resumen con los valores obtenidos de migración de lubricante, se presenta el gradiente de temperatura de ambos extremos de la muestra ( $\Delta T$ ) al momento de la experiencia, las velocidades promedio de cada eje junto con su desglose de sus velocidades y el promedio del coeficiente.

Tabla 46: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en cada eje para recubrimientos de TRLO.

Concentración [mg/mL]	Referencia	0,3	1	2	5
$\Delta T$ [°C]	19,8	19,4	19,5	18,9	19,2
$V_X$ [mm/s]	0,039	0,136	0,163	0,183	0,242
$V_{der}$ [mm/s]	0,022	0,071	0,092	0,102	0,126
$V_{izq}$ [mm/s]	0,017	0,065	0,072	0,078	0,116
Promedio $C_X$	1,538	1,387	1,212	1,340	1,163
$V_Y$ [mm/s]	0,044	0,117	0,164	0,176	0,252
$V_H$ [mm/s]	0,021	0,041	0,051	0,075	0,094

<b><math>V_C</math> [mm/s]</b>	0,023	0,084	0,113	0,101	0,158
<b>Promedio <math>C_Y</math></b>	1,418	3,267	2,57	1,446	1,803

El aumento en la concentración del recubrimiento afecta directamente la velocidad promedio en ambos ejes, incrementando en los recubrimientos con más nanopartículas. Se puede ver como el aumento de concentración de 1 y 2 [mg/mL] no hay un cambio significativo en la velocidad del eje Y, pero si una mejor distribución en las sub velocidades.

Los coeficientes  $C_X$  y  $C_Y$  presentaron en general una disminución a medida que se aumenta la concentración depositada, indicando que el efecto Marangoni disminuye su efecto en el desplazamiento de la gota de lubricante. Se observa como el coeficiente  $C_Y$  aumenta para la concentración de 5 [mg/mL].

Para compara el efecto de la concentración por nanopartículas de TRHI se presenta en la Tabla 47 un resumen con los valores obtenidos de migración de lubricante, se presenta el gradiente de temperatura de ambos extremos de la muestra ( $\Delta T$ ) al momento de la experiencia, las velocidades promedio de cada eje junto con su desglose de sus velocidades y el promedio del coeficiente.

*Tabla 47: Resumen de las velocidades promedio de lubricante promedio en cada eje para recubrimientos de TRHI.*

<b>Concentración [mg/mL]</b>	<b>Referencia</b>	<b>0,3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>5</b>
<b><math>\Delta T</math> [°C]</b>	19,8	18,7	18,9	20,1	19,4
<b><math>V_X</math> [mm/s]</b>	0,039	0,119	0,137	0,173	0,245
<b><math>V_{der}</math> [mm/s]</b>	0,022	0,061	0,074	0,098	0,128
<b><math>V_{izq}</math> [mm/s]</b>	0,017	0,058	0,064	0,075	0,117
<b>Promedio <math>C_X</math></b>	1,538	1,308	1,223	1,342	1,238
<b><math>V_Y</math> [mm/s]</b>	0,044	0,125	0,147	0,193	0,263
<b><math>V_H</math> [mm/s]</b>	0,021	0,047	0,059	0,071	0,095
<b><math>V_C</math> [mm/s]</b>	0,023	0,079	0,089	0,122	0,168
<b>Promedio <math>C_Y</math></b>	1,418	2,019	1,737	1,446	1,966

El aumento en la concentración del recubrimiento afecta directamente la velocidad promedio en ambos ejes, incrementando en los recubrimientos con más nanopartículas. Aumentaron de forma semejante ambos ejes.

Para la primera concentración se presenta un comportamiento anisotrópico en el movimiento del lubricante. El aumento en la concentración el comportamiento del lubricante se vuelve en mayor medida isotrópico.

Para el coeficiente  $C_Y$  presenta un aumento en su valor para el recubrimiento con 5 [mg/mL], es decir, el efecto Marangoni vuelve a ejercer cierto dominio en el movimiento del lubricante, lo cual es consistente en todos los recubrimientos.

Se pudo verificar que al modificar la química de la superficie con nanopartículas de GO y RGO la velocidad del lubricante fue aumentando a medida que se elevó la concentración de cada una, incluso cuando este generó mayor rugosidad en el recubrimiento.

Por otro lado, esta modificación química disminuyó el efecto de Marangoni sobre el desplazamiento de la gota, esta baja se fue acrecentando a medida que la concentración depositada aumentó. Los recubrimientos con 2 [mg/mL] presentaron el mejor coeficiente  $C_Y$ , mejorando la distribución de lubricante hacia la zona de mayor temperatura, esto optimizando el uso en la cantidad de nanopartículas.

Se percibió una excelente humectabilidad para todos los recubrimientos, haciendo imposible obtener un ángulo de contacto del PAO 8 debido al rápido esparcimiento inclusive sin la aplicación del gradiente de temperatura. Esto implica que la afinidad del PAO 8 con las nanopartículas sintetizadas es alta y que la homogeneidad de los recubrimientos fue comprobada por el constante comportamiento de las gotas de lubricante.

Se puede establecer que se generó un flujo en contra del gradiente de temperatura, es decir, a la zona de menor temperatura mediante la modificación de la química de superficie lo que puede ser escalable en equipos mecánicos para evitar la ineficiencia de lubricación.

## 9 CONCLUSIONES

---

Se logró exitosamente sintetizar dos tipos de nanopartículas de óxido de grafeno mediante el método de Hummers modificado, variando las condiciones de cada reacción. Respecto a una de ellas se fomentó la reacción de oxidación durante la síntesis, produciendo uno de alta oxidación y otro de baja oxidación. Mediante los análisis de caracterización análisis químico se observó que la relación entre C/O es similar de aproximadamente 3, sin embargo, se diferencian en el tipo de enlace, donde LOGO posee una contribución mayoritaria de grupos acilo en comparación a HIGO, este último compensa esta diferencia con grupos carbonillo.

Se esperaba unas mayores diferencias en la composición química de las nanopartículas, sobre todo por las condiciones en las que se sintetizaron. Respecto a lo anterior, se podría modificar la cantidad de permanganato de potasio y los tiempos de las reacciones de oxidación para buscar mayor presencia de grupos funcionales oxigenados en la estructura del GO de alta oxidación, y en consecuencia obtener mayores diferencias entre los GO.

La reducción térmica realizada a los GO produjo dos RGO de buena calidad y muy similares, producto del parecido de sus precursores. Estos recuperaron algunas de las características del grafito prístino como la distancia interplanar, un aumento considerable en la relación C/O elevándola ligeramente sobre 10.

Para el estudio de solubilidad de las nanopartículas, se decantó por una configuración de solvente polar que entregara una estabilidad aceptable para todas las nanopartículas con el fin de lograr una comparación pareja en la deposición, sin embargo, los RGO debido a la eliminación de gran parte de sus grupos funcionales oxigenados mostraron una gran solubilidad en solventes apolares como el o-DCB. En este sentido, se podría investigar sobre la calidad de los recubrimientos utilizando solventes que tengan mejor afinidad para los RGO, además, conlleva un nuevo estudio en la configuración de spray coating.

La configuración de parámetros para el spray coating se considera un acierto, además del solvente utilizado se podría modificar la altura de la muestra con la punta del aerógrafo, esto sería para disminuir la cantidad de material perdidos sobre la plancha calefactora, lo cual puede ser fácilmente corregido con un tiempo apropiado para realizar la experiencia.

Los recubrimientos mostraron una rugosidad promedio incluso más baja que la presentada por la cara pulida del acero inoxidable, lo que indica que las nanopartículas primero cubrieron los valles del substrato y luego se posicionaron sobre ellos. Se estableció que al aumentar la concentración en la deposición la

rugosidad aumenta, además, los recubrimientos con GO presentaron mayor rugosidad que los de RGO.

La homogeneidad obtenida por el spray coating se considera excelente y con margen de mejorar. La configuración de este trabajo puede ser usada como punto de partida para realizar investigaciones que incluyan un proceso de coating de manera rápida y efectiva.

Las mediciones de ángulo de contacto mostraron que los recubrimientos de GO son hidrofílicos y que la disminución en el ángulo está ligada al aumento en la concentración de nanopartículas depositadas, debido a los grupos funcionales presentes. Para los recubrimientos de RGO, se tiene un comportamiento hidrofóbico, donde se incrementa el ángulo de contacto a medida que aumenta la concentración del recubrimiento.

El estudio de migración de lubricante, determinó el efecto de los recubrimientos en el movimiento del lubricante bajo la acción de un gradiente de temperatura lineal. A medida que aumentó la concentración de nanopartículas depositada la velocidad incrementó tanto en el eje del gradiente de temperatura como el perpendicular a este, alcanzando velocidades de hasta 6 veces la velocidad de la superficie sin recubrimiento.

Otro efecto observado con el aumento de la concentración fue como el movimiento del lubricante dejó de estar dominado el efecto de Marangoni y comenzó a distribuirse de manera más isotrópica sobre los recubrimientos incluida las zonas con mayor temperatura. Esto último fue observado en mayor medida en los recubrimientos de GO que RGO, indicando que los grupos funcionales presentan una mayor afinidad con el lubricante mejorando la humectabilidad sobre la superficie.

Para valores de mayor concentración de nanopartículas depositadas se observó un resurgimiento en el efecto de Marangoni. Esto indica que se puede encontrar una concentración entre 2 a 5 [mg/mL] que aumente la velocidad de lubricante con la mejor distribución posible del lubricante sobre la superficie, buscando humectar todas las zonas incluyendo las zonas de mayor temperatura.

Se concluye que se logra generar un flujo de lubricante a las zonas de mayor temperatura superando el efecto de Marangoni, lo que vuelve interesante continuar estudiando el comportamiento de lubricante antes estos recubrimientos y encontrar una configuración que disminuya efectivamente la ineficiencia de lubricación en procesos mecánicos, esto último puede ser un gran avance en la tribología.

# 10 NOMENCLATURA

---

## Abreviaciones

GEI	: Gases de efecto invernadero
TEM	: Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución
XPS	: Espectrometría de transmisión de rayos X
XRD	: Difracción de rayos X
EDS o EDX	: Espectrometría de rayos X de energía dispersiva
C/O	: Relación entre carbono y oxígeno
WLI	: Interferometría de luz blanca
PAO	: Poli-(alfa)-olefina
BL	: Lubricación límite
EHL	: Lubricación elastohidrodinámica
HDL	: Lubricación hidrodinámica
CVD	: Deposición química en fase vapor
GO	: Óxido de Grafeno
RGO	: Óxido de Grafeno Reducido
ASTM	: Sociedad Estadounidense para pruebas y materiales
LOGO	: Óxidos de grafeno de baja oxidación
HIGO	: Óxidos de grafeno de alta oxidación
TRLO	: Óxidos de grafeno térmicamente reducidos con baja oxidación
TRHI	: Óxidos de grafeno térmicamente reducidos con alta oxidación
PVC	: Policloruro de vinilo
FWHM	: Anchura a media altura de los peaks de patrones de difracción
DTDI	: Diferentes tamaños y distancias interatómicas
o-DCB	: Orto-DiCloroBenceno

## Ecuaciones

$F$	: Fuerza
$\mu$	: Coeficiente de fricción
$W$	: Carga normal sobre el área de contacto
$\mu_e$	: Coeficiente de fricción estático
$\mu_c$	: Coeficiente de fricción cinético
$\theta$	: Ángulo arbitrario
$\lambda$	: Grosor específico de la película
$Ra_i$	: Rugosidad media de cada superficie en contacto
$\eta$	: Viscosidad dinámica
$v$	: Velocidad de deslizamiento
$F_N$	: Fuerza normal aplicada
$f$	: Coeficiente de fricción
$F_d$	: Fuerza impulsora
$\sigma_{SG}$	: Fuerzas de tensión interfacial sólido-gas
$\sigma_{SL}$	: Fuerzas de tensión interfacial sólido-líquido
$T_H$	: Temperatura zona caliente
$T_C$	: Temperatura zona fría
$\sigma_{LG}$	: Fuerzas de tensión interfacial líquido-gas
$\theta_a$	: Ángulo de contacto de avance
$\theta_r$	: Ángulo de contacto de retroceso
$F_{RL}$	: Fuerza de retención lateral
$F_v$	: Fuerza de resistencia viscosa
$\tau_{XZ}$	: Estrés viscoso de la interfase sólido-líquido
$d$	: Distancia interplanar
$n$	: Orden de reflexión
$\lambda$	: Longitud de onda de los rayos X
$\tau$	: Tamaño promedio de cristal
$N$	: Promedio de capas
$K$	: Factor de forma de la estructura cristalina
$\beta$	: Anchura a media altura de los peaks de patrones de difracción
$R_a$	: Rugosidad promedio
$V_{eje}$	: Velocidad en el eje objetivo
$\Delta d$	: Diferencia de longitud de la gota
$\Delta t$	: Intervalo de tiempo
$V_X$	: Velocidad promedio en el eje X
$V_Y$	: Velocidad promedio en el eje Y
$V_{der}$	: Velocidad hacia la derecha
$V_{izq}$	: Velocidad hacia de izquierda
$V_H$	: Velocidad a la zona de mayor temperatura
$V_C$	: Velocidad a la zona de menor temperatura
$C_X$	: Coeficiente subvelocidades en el eje x
$C_Y$	: Coeficiente subvelocidades en el eje y

## 11 BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] LUDEMA, K. . 1996. Friction, Wear and Lubrication: A Textbook in Tribology.
- [2] STACHOWIAK, G. W. 2017. How tribology has been helping us to advance and to survive, *Friction.*, 5(3), pp. 233–247.
- [3] CIULLI, E. 2019. Tribology and Industry: From the Origins to 4.0, *Front. Mech. Eng.*, 5(September), pp. 1–12.
- [4] D. B. HAMILTON, J. A. WALOWIT, C. M. A. 1966. *J. Basic Eng.-Trans, ASME.*, 10(5), p. 88,177.
- [5] I. ETSION, L. B. 1996. Improving tribological performance of mechanical components by laser surface texturing, *Tribol. Lett.*, 39(4), p. 677.
- [6] CHEN, H. M. 2017. CO2 emissions from fuel combustion, *Libr. Technol. Rep.*, 53(3), pp. 28–30.
- [7] MANG, T., Y DRESEL, W. 2017. Lubricants and lubrication.
- [8] IEA. 2019. KEY WORLD ENERGY STATISTICS 2019, *Encycl. Ecol.*, pp. 50–63.
- [9] ROSENKRANZ, A., GRÜTZMACHER, P. G., GACHOT, C., Y COSTA, H. L. 2019. Surface Texturing in Machine Elements – A Critical Discussion for Rolling and Sliding Contacts, *Adv. Eng. Mater.*, 21(8), pp. 1–20.
- [10] HOLMBERG, K., ANDERSSON, P., Y ERDEMIR, A. 2012. Global energy consumption due to friction in passenger cars, *Tribol. Int.*, 47, pp. 221–234.
- [11] HOLMBERG, K., ANDERSSON, P., NYLUND, N. O., MÄKELÄ, K., Y ERDEMIR, A. 2014. Global energy consumption due to friction in trucks and buses, *Tribol. Int.*, 78, pp. 94–114.
- [12] LINES, M. E., Y GLASS, A. M. 1977. Principles and Applications of, 9–11 pp.
- [13] STACHOWIAK, G., Y BATCHELOR, A. 2006. Engineering Tribology, *Eng. Tribol.*
- [14] JIANG, X., SUN, Q., LI, S., Y ZHANG, J. 1991. Effect of additives on corrosive wear of carbon steel, *Wear.*, 142(1), pp. 31–41.
- [15] BOGDANOVICH, P. N., Y TKACHUK, D. V. 2006. Temperature distribution over contact area and “hot spots” in rubbing solid contact, *Tribol. Int.*, 39(11), pp. 1355–1360.
- [16] PRIEST, M., Y TAYLOR, C. M. 2000. Automobile engine tribology - approaching the surface, *Wear.*, 241(2), pp. 193–203.
- [17] R. F. WATTS, R. K. N. 2019. Prediction of Low Speed Clutch Shudder in Automatic Transmissions Using the Low Velocity Friction Apparatus, pp. 732–749.

- [18] BRZOSKA, J. B., BROCHARD-WYART, F., Y RONDELEZ, F. 1993. Motions of Droplets, *Langmuir.*, 9, pp. 2220–2224.
- [19] DAI, Q., HUANG, W., Y WANG, X. 2018. Contact angle hysteresis effect on the thermocapillary migration of liquid droplets, *J. Colloid Interface Sci.*, 515, pp. 32–38.
- [20] KARBALAEI, A., KUMAR, R., Y CHO, H. J. 2016. Thermocapillarity in microfluidics- A review, *Micromachines.*, 7(1), pp. 1–41.
- [21] TADMOR, R. 2004. Line energy and the relation between advancing, receding, and Young contact angles, *Langmuir.*, 20(18), pp. 7659–7664.
- [22] TSENG, Y. T., TSENG, F. G., CHEN, Y. F., Y CHIENG, C. C. 2004. Fundamental studies on micro-droplet movement by Marangoni and capillary effects, *Sensors Actuators, A Phys.*, 114(2–3), pp. 292–301.
- [23] XIA, D., JOHNSON, L. M., Y LÓPEZ, G. P. 2012. Anisotropic wetting surfaces with one-dimensional and directional structures: Fabrication approaches, wetting properties and potential applications, *Adv. Mater.*, 24(10), pp. 1287–1302.
- [24] DE GENNES, P. G. 1985. Wetting: Statics and dynamics, *Rev. Mod. Phys.*, 57(3), pp. 827–863.
- [25] RAFIEE, J., MI, X., GULLAPALLI, H., THOMAS, A. V., YAVARI, F., SHI, Y., AJAYAN, P. M., Y KORATKAR, N. A. 2012. Wetting transparency of graphene, *Nat. Mater.*, 11(3), pp. 217–222.
- [26] MORITA, M., KOGA, T., OTSUKA, H., Y TAKAHARA, A. 2005. Macroscopic-wetting anisotropy on the line-patterned surface of fluoroalkylsilane monolayers, *Langmuir.*, 21(3), pp. 911–918.
- [27] DREYER, D. R., RUOFF, R. S., Y BIELAWSKI, C. W. 2010. From conception to realization: An historical account of graphene and some perspectives for its future, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 49(49), pp. 9336–9344.
- [28] LIBISCH, F. 2017. The Wonder Material Graphene - 2017 - Wiley Analytical Science, *Lab. J. – Bus. Web Users Sci. Ind.* [en línea] <<https://analyticalscience.wiley.com/do/10.1002/gitlab.15487/full/>> [consulta: 30 de abril de 2021].
- [29] GENKI ODAHARA, TSUYOSHI ISHIKAWA, K. F., SHIGEKI OTANI, CHUHEI OSHIMA, M. S., Y KOSHIKAWA, T. Y. AND T. 2011. Self-Standing Graphene Sheets Prepared with Chemical Vapor Deposition and Chemical Etching.
- [30] BALANDIN, A. A., GHOSH, S., BAO, W., CALIZO, I., TEWELDEBRHAN, D., MIAO, F., Y LAU, C. N. 2008. Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Lett.*, 8(3), pp. 902–907.
- [31] LEE, C., WEI, X., KYSAR, J. W., Y HONE, J. 2008. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science (80-. )*, 321(5887), pp. 385–388.

- [32] CHEN, S., SHEN, B., Y SUN, F. 2017. The influence of normal load on the tribological performance of electrophoretic deposition prepared graphene coating on micro-crystalline diamond surface, *Diam. Relat. Mater.*, 76(April), pp. 50–57.
- [33] SINGH, E., THOMAS, A. V., MUKHERJEE, R., MI, X., HOUSHMAND, F., PELES, Y., SHI, Y., Y KORATKAR, N. 2013. Graphene drape minimizes the pinning and hysteresis of water drops on nanotextured rough surfaces, *ACS Nano.*, 7(4), pp. 3512–3521.
- [34] NAKAJIMA, A., NAKAGAWA, Y., FURUTA, T., SAKAI, M., ISOBE, T., Y MATSUSHITA, S. 2013. Sliding of water droplets on smooth hydrophobic silane coatings with regular trianglehydrophilic regions, *Langmuir.*, 29(29), pp. 9269–9275.
- [35] RAFIEE, J., RAFIEE, M. A., YU, Z. Z., Y KORATKAR, N. 2010. Superhydrophobic to superhydrophilic wetting control in graphene films, *Adv. Mater.*, 22(19), pp. 2151–2154.
- [36] MANQUIAN-VILLALOBOS, C. A. 2017. Síntesis de Grafeno usando agentes naturales aplicadas a celdas solares sensibilizadas en colorante, p. 95.
- [37] HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R., Y E. 1957. Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 208(1937), p. 1937.
- [38] ABDOLHOSSEINZADEH, S., ASGHARZADEH, H., Y KIM, H. S. 2015. Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide, *Sci. Rep.*, 5, pp. 1–7.
- [39] SMITH, A. T., LACHANCE, A. M., ZENG, S., LIU, B., Y SUN, L. 2019. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites, *Nano Mater. Sci.*, 1(1), pp. 31–47.
- [40] ALIYEV, E., FILIZ, V., KHAN, M. M., LEE, Y. J., ABETZ, C., Y ABETZ, V. 2019. Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris.
- [41] JIA, H., DREYER, D. R., Y BIELAWSKI, C. W. 2011. C e H oxidation using graphite oxide, *Tetrahedron.*, 67(24), pp. 4431–4434.
- [42] PERROZZI, F., PREZIOSO, S., Y OTTAVIANO, L. 2015. Graphene oxide: From fundamentals to applications, *J. Phys. Condens. Matter.*, 27(1), p. 13002.
- [43] KRISHNAMOORTHY, K., VEERAPANDIAN, M., YUN, K., Y KIM, S. J. 2013. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation, *Carbon N. Y.*, 53, pp. 38–49.
- [44] KULKARNI, D. D., CHOI, I., SINGAMANENI, S. S., Y TSUKRUK, V. V. 2010. Graphene Oxide  $\gamma$ - Polyelectrolyte, 4(8), pp. 4667–4676.
- [45] ERICKSON, K., ERNI, R., LEE, Z., ALEM, N., GANNETT, W., Y ZETTL, A. 2010. Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide, *Adv. Mater.*, 22(40), pp. 4467–4472.
- [46] GÓMEZ-NAVARRO, C., BURGHARD, M., Y KERN, K. 2008. Elastic properties of

chemically derived single graphene sheets, *Nano Lett.*, 8(7), pp. 2045–2049.

- [47] KONIOS, D., STYLIANAKIS, M. M., STRATAKIS, E., Y KYMAKIS, E. 2014. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide, *J. Colloid Interface Sci.*, 430, pp. 108–112.
- [48] KHAN, M. S., SHAKOOR, A., KHAN, G. T., SULTANA, S., Y ZIA, A. 2015. A study of stable graphene oxide dispersions in various solvents, *J. Chem. Soc. Pakistan.*, 37(1), pp. 62–67.
- [49] PAREDES, J. I., VILLAR-RODIL, S., MARTÍNEZ-ALONSO, A., Y TASCÓN, J. M. D. 2008. Graphene oxide dispersions in organic solvents, *Langmuir.*, 24(19), pp. 10560–10564.
- [50] PARK, S., AN, J., JUNG, I., PINER, R. D., AN, S. J., LI, X., VELAMAKANNI, A., Y RUOFF, R. S. 2009. Graphene Oxide in a Wide organic solvent, *Nano Lett.*, 9, pp. 1593–1597.
- [51] KUMAR, A., Y DIXIT, C. K. 2017. Methods for characterization of nanoparticles, *Adv. Nanomedicine Deliv. Ther. Nucleic Acids.*, pp. 44–58.
- [52] FLINN, R. A., Y TROJAN, P. K. 1981. *HANDBOOK OF THIN-FILM DEPOSITION PROCESSES AND TECHNIQUES Principles, Methods, Equipment and Applications Second*, 614 pp.
- [53] VUORISTO, P. 2014. *Thermal Spray Coating Processes*, Elsevier, 229–276 pp.
- [54] KARTHIKEYAN, J. 2007. The advantages and disadvantages of the cold spray coating process, *Cold Spray Mater. Depos. Process Fundam. Appl.*, pp. 62–71.
- [55] PHAM, V. H., CUONG, T. V., HUR, S. H., SHIN, E. W., KIM, J. S., CHUNG, J. S., Y KIM, E. J. 2010. Fast and simple fabrication of a large transparent chemically-converted graphene film by spray-coating, *Carbon N. Y.*, 48(7), pp. 1945–1951.
- [56] SHI, H. F., WANG, C., SUN, Z. P., ZHOU, Y. L., JIN, K. J., Y YANG, G. Z. 2015. Transparent conductive reduced graphene oxide thin films produced by spray coating, *Sci. China Physics, Mech. Astron.*, 58(1), pp. 1–5.
- [57] ZOLEZZI ITURRA, C. A. 2017. Efecto del grado de oxidación del óxido de grafeno sobre la remoción de contaminantes solubles y particulados, *Univ. Chile, Fac. Ciencias Físicas y Matemáticas.*, 0, pp. 1–83.
- [58] JARAMILLO, A. E., Y PRIETO, F. 2010. Inspección de piezas 3D revisión de la literatura, *Ing. e Investig.*, 27(3), pp. 118–126.
- [59] ROSENKRANZ, A., GRUETZMACHER, P. G., SZURDAK, A., GACHOT, C., HIRT, G., Y MUECKLICH, F. 2016. Synergetic effect of laser patterning and micro coining for controlled lubricant propagation, *Surf. Topogr. Metrol. Prop.*, 4(3).
- [60] GRÜTZMACHER, P. G., ROSENKRANZ, A., Y GACHOT, C. 2016. How to guide lubricants - Tailored laser surface patterns on stainless steel, *Appl. Surf. Sci.*,

370, pp. 59–66.

- [61] CHEN, Z. P., MORRIS, J., MARTIN, E., HAMMOND, R. B., LAI, X., MA, C., PURBA, E., ROBERTS, K. J., Y BYTHEWAY, R. 2005. Enhancing the signal-to-noise ratio of X-ray diffraction profiles by smoothed principal component analysis, *Anal. Chem.*, 77(20), pp. 6563–6570.
- [62] JIAO, X., ZHANG, L., QIU, Y., Y GUAN, J. 2017. Comparison of the adsorption of cationic blue onto graphene oxides prepared from natural graphites with different graphitization degrees, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 529, pp. 292–301.
- [63] LI, Z. Q., LU, C. J., XIA, Z. P., ZHOU, Y., Y LUO, Z. 2007. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon, *Carbon N. Y.*, 45(8), pp. 1686–1695.
- [64] MARCANO, D. C., KOSYNKIN, D. V., BERLIN, J. M., SINITSKII, A., SUN, Z., SLESAREV, A., ALEMANY, L. B., LU, W., Y TOUR, J. M. 2010. Improved Synthesis of graphene oxide., *ACS Nano.*, 4(8), pp. 4806–4814.
- [65] FAN, Z., WANG, K., WEI, T., YAN, J., SONG, L., Y SHAO, B. 2010. An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder, *Carbon N. Y.*, 48(5), pp. 1686–1689.
- [66] STOBINSKI, L., LESIAK, B., MALOLEPSZY, A., MAZURKIEWICZ, M., MIERZWA, B., ZEMEK, J., JURICEK, P., Y BIELOSHAPKA, I. 2014. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.*, 195, pp. 145–154.
- [67] Siemens/Bruker D-5000 XRD System | Materials Research Laboratory | UIUC [en línea] <<https://mrl.illinois.edu/facilities/equipment/siemensbruker-d-5000-xrd-system>> [consulta: 9 de mayo de 2021].
- [68] JEONG, H. K., JIN, M. H., SO, K. P., LIM, S. C., Y LEE, Y. H. 2009. Tailoring the characteristics of graphite oxides by different oxidation times, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 42(6).
- [69] JU, H. M., HUH, S. H., CHOI, S. H., Y LEE, H. L. 2010. Structures of thermally and chemically reduced graphene, *Mater. Lett.*, 64(3), pp. 357–360.
- [70] AL-GAASHANI, R., NAJJAR, A., ZAKARIA, Y., MANSOUR, S., Y ATIEH, M. A. 2019. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods, *Ceram. Int.*, 45(11), pp. 14439–14448.
- [71] KING, A. A. K., DAVIES, B. R., NOORBEHESHT, N., NEWMAN, P., CHURCH, T. L., HARRIS, A. T., RAZAL, J. M., Y MINETT, A. I. 2016. A new raman metric for the characterisation of graphene oxide and its derivatives, *Sci. Rep.*, 6, pp. 1–6.
- [72] PIMENTA, M. A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., CANÇADO, L. G., JORIO, A., Y SAITO, R. 2007. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(11), pp. 1276–1291.

- [73] ALFONSO, J. E., Y CORREDOR, D. E. 2010. Teoría Básica de Microscopía Electrónica de Transmisión, pp. 1–106.
- [74] COLOM, X., CAÑAVATE, J., LIS, M. J., Y GIL, G. S. I. 2020. Análisis estructural de Óxidos de Grafeno ( GO ) y Óxidos de Grafeno reducidos ( rGO ), (December), pp. 167–174.
- [75] K.S., H., Y R.A., M. 1958. the Viscosity of Acetone-Water Solutions Up To Their Normal Boiling Points, *AICHE J.*, 4(3), pp. 362–366.
- [76] DREYER, D. R., PARK, S., BIELAWSKI, C. W., Y RUOFF, R. S. 2010. The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.*, 39(1), pp. 228–240.
- [77] YADHURAJ, S. R., SATHEESH BABU, G., Y UTTARA KUMARI, M. 2016. Measurement of thickness and roughness using gwyddion, ICACCS 2016 - 3rd Int. Conf. Adv. Comput. Commun. Syst. Bringing to Table, *Futur. Technol. from Around Globe*.
- [78] TANG, Z., ZHANG, Z., HAN, Z., SHEN, S., LI, J., Y YANG, J. 2016. One-step synthesis of hydrophobic-reduced graphene oxide and its oil/water separation performance, *J. Mater. Sci.*, 51(19), pp. 8791–8798.
- [79] ROSENKRANZ, A., FLEISCHMANN, S., GACHOT, C., Y MÜCKLICH, F. 2015. Anisotropic Spreading Behavior of PAO Oil on Laser-Patterned Stainless Steel Surfaces, *Adv. Eng. Mater.*, 17(11), pp. 1645–1651.
- [80] BERENDJCHI, A., KHAJAVI, R., YOUSEFI, A. A., Y YAZDANSHENAS, M. E. 2016. Surface characteristics of coated polyester fabric with reduced graphene oxide and polypyrrole, *Appl. Surf. Sci.*, 367, pp. 36–42.
- [81] DAI, Q., KHONSARI, M. M., SHEN, C., HUANG, W., Y WANG, X. 2016. Thermocapillary Migration of Liquid Droplets Induced by a Unidirectional Thermal Gradient, *Langmuir.*, 32(30), pp. 7485–7492.
- [82] DAI, Q., KHONSARI, M. M., SHEN, C., HUANG, W., Y WANG, X. 2017. On the migration of a droplet on an incline, *J. Colloid Interface Sci.*, 494(January), pp. 8–14.
- [83] GRÜTZMACHER, P. G., ROSENKRANZ, A., SZURDAK, A., GACHOT, C., HIRT, G., Y MÜCKLICH, F. 2018. Lubricant migration on stainless steel induced by bio-inspired multi-scale surface patterns, *Mater. Des.*, 150, pp. 55–63.
- [84] RAJ, R., MAROO, S. C., Y WANG, E. N. 2013. Wettability of graphene, *Nano Lett.*, 13(4), pp. 1509–1515.

## 12 ANEXOS

### 12.1 PROTOCOLO EXPERIMENTO SPRAY COATING

#### 12.1.1 Montaje experimental

El montaje experimental utilizado para la configuración del spray coating está basado en el diseño desarrollado por Pham et al. [55]. Se presentan los elementos del equipo utilizado en la Figura 47 seguido por el equipo completamente montado en la Figura 48.

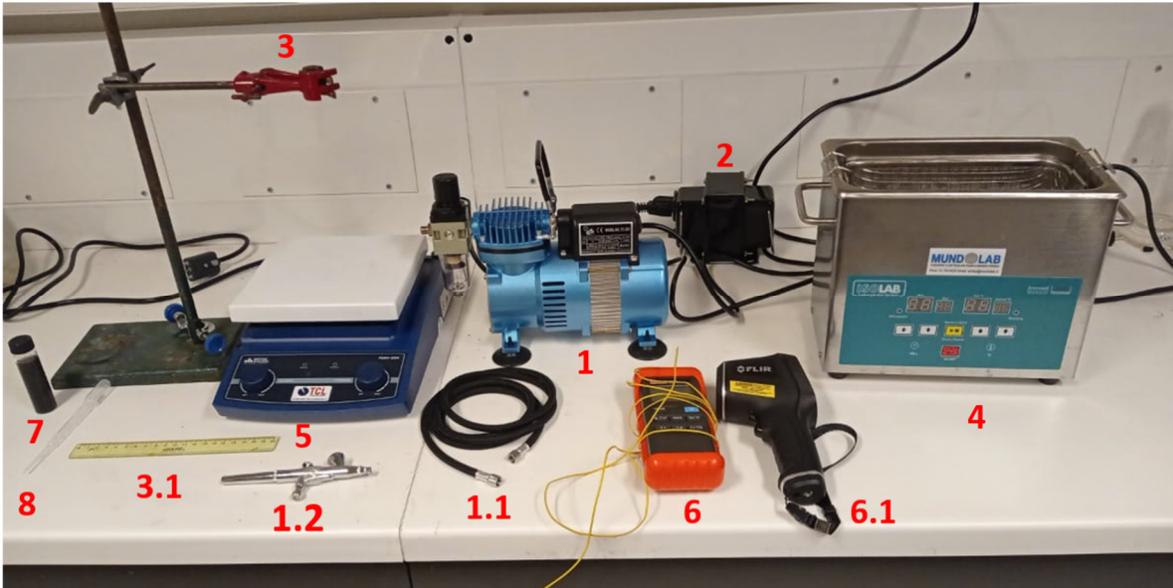


Figura 47: Partes equipo experimental

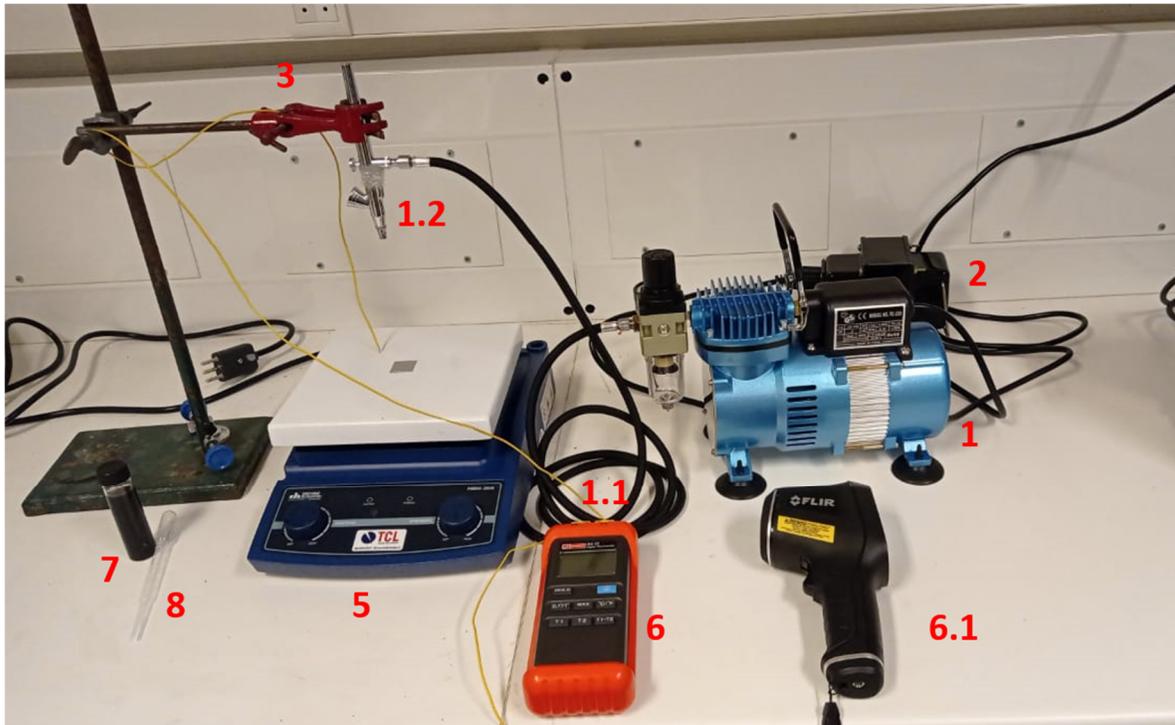


Figura 48: Equipo Experimental armado

El montaje está basado en un compresor de aire (1) que posee una potencia de 150 [W] aproximadamente con un flujo regulable a través de un controlador de presión. A su vez, por medio de una manguera de puntas roscas (1.1), se debe conectar el compresor con el aerógrafo modelo g25 (1.2) que tiene un diámetro de 0,2 mm, posee un gatillo que puede regular el flujo de aire (Richpen 112B, Japón). El compresor al ser un equipo proveniente desde Estados Unidos debe ser utilizado a 110 [V], razón por la cual, el montaje cuenta con un convertidor de voltaje (2), este último es conectado directamente a la corriente de 220 [V] de Chile.

Junto a lo anterior, el aerógrafo debe ser instalado en el trípode adaptado (3). Al respecto, con el apoyo de una regla (3.1), se puede regular manualmente la distancia desde la punta de aerógrafo hasta la muestra. Es importante ajustar bien todas las partes móviles del trípode, debido a que se puede desenfocar el lugar de disparo. La muestra de acero inoxidable debe ser sometida a un baño de ultrasonido (4) para la correcta remoción del pegamento que posee su cara pulida.

La plancha calefactora (5) proporciona temperatura a la muestra que se utilizará en la experiencia. Para ajustar la temperatura del equipo a la deseada, se utiliza un termómetro digital (6.1) con dos termocuplas tipo K, una de las cuales se utiliza para saber la temperatura de la superficie de la plancha calefactora. Es importante recalcar que no se debe poner nunca la punta de la termocupla sobre la muestra,

por riesgo a rayar la superficie de esta. En este orden de cosas, para analizar la temperatura de la muestra y cerciorarse de que esta se encuentre en equilibrio térmico con la plancha calefactora (5), se debe emplear un termómetro infrarrojo (6.1), proceso que suele tardar menos de un minuto. Finalmente, para introducir las nanopartículas (7) diluidas en solvente al aerógrafo, se deben extraer 2 [ml] de la solución utilizando pipetas desechables (8), que deben ser vertidos de manera parcializada, por cuanto, al estar apuntando hacia abajo, el aerógrafo no logra contener los 2 [ml] en una sola carga.

### 12.1.2 Revisión del equipo

Comienza la revisión verificando que la corriente eléctrica esté cortada en el compresor de aire (1) y en el convertidor de voltaje (2), como se muestra en la Figura 49. Luego se puede conectar el compresor al convertidor y este último al enchufe común. Una vez realizado estos pasos se procede a la preparación del equipo.



*Figura 49: Equipos con corriente eléctrica cortada.*

### 12.1.3 Limpieza de equipo

Previo a la instalación del equipo se requiere realizar una limpieza el aerógrafo (1.1). Para eso se debe remover la punta de este para limpiar el cilindro interior tal como se muestra en la Figura 50 (A), se utiliza una toalla de limpieza y etanol. Se humedece la toalla con etanol y con mucho cuidado se limpia la punta de aerógrafo, hasta que esta salga totalmente limpia, este proceso también se repite con la parte extraída ya que acumula suciedad de acuerdo al elemento que se esté utilizando.

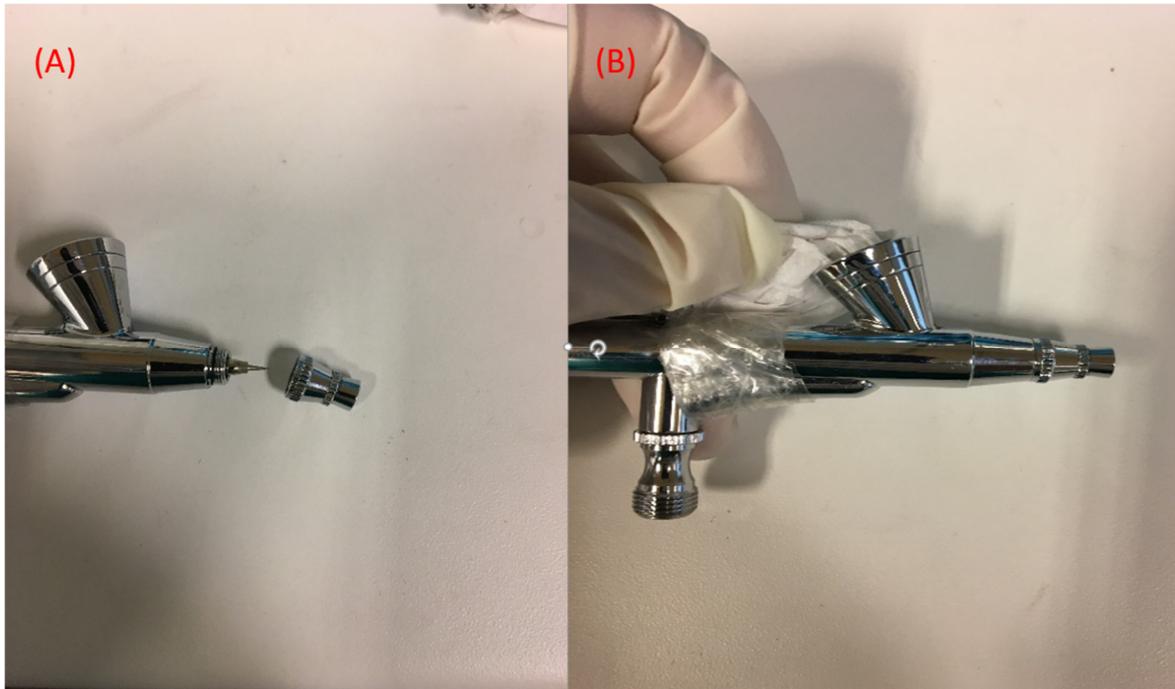


Figura 50: Limpieza de aerógrafo. (A) Punta de disparo desmontada. (B) Limpieza zona de carga.

Posteriormente corresponde proceder con la limpieza de la zona de carga del aerógrafo (1.2), nuevamente con una toalla de limpieza húmeda en etanol, se limpia con cuidado sobre todo la zona más profunda, debe ser un movimiento circular y sin realizar demasiada fuerza, esto se ve puede ver en la Figura 50 (B).

Además de lo expuesto siempre antes y después de utilizar el equipo se debe cargar con etanol u otro solvente para eliminar posible suciedad interna del aerógrafo. También se puede buscar en internet fácilmente un aseo profundo del equipo si es que llegara a ser necesario, se debe buscar “*How to clean the airbrush model 25G*”.

Otra parte que requiere limpiar es la plancha calefactora (5). Para realizar este procedimiento siempre que esta esté a temperatura ambiente. Este proceso se efectúa también con una toalla de limpieza húmeda en etanol limpiar el centro de esta. Esto se realiza debido a que el disparo del aerógrafo (1.2) nunca posee una completa efectividad sobre la muestra y siempre deja residuos sobre la plancha.

#### **12.1.4 Funcionamiento equipo**

Luego de revisar la instalación eléctrica explicado en sección 12.1.2, se puede instalar todo el equipo, tal como se ve en la Figura 48. En este punto corresponde revisar que las puntas roscas de manguera (1.1) estén bien apretadas en ambos extremos para no tener pérdidas de presión. Esta última es determinante en el flujo de salida, pero no es la única variante, ya que el gatillo del aerógrafo (1.2) define si se expulsa solo aire o también la sustancia cargada, constituyendo esto último, por

lejos, el mayor problema al momento de estandarizar el procedimiento. En razón de lo señalado, es que se fija el gatillo a la mitad de su capacidad utilizando al efecto una cinta adhesiva, tal como se muestra en la Figura 50 (B). Con esto solo queda apretar el gatillo y siempre se tendrá la misma proporción de aire y sustancia cargada pasando por el equipo.

Con el aerógrafo (1.2) fijado basta analizar distintas presiones y calcular el flujo que emite el equipo, para esto se añade un 1 [ml] de agua destilada ya que esta conforma un 60 [%v/v] del solvente utilizado, y se cronometra el tiempo que le toma al aerógrafo expulsar toda el agua cargada, los resultados se presentan en la Tabla 48.

*Tabla 48: Calibración flujo de salida equipo.*

<b>Presión [Bar]</b>	<b>Flujo equipo [ml/s]</b>
2	5
1,5	3,5
1	2,7
0,33	2

Con el equipo listo para ser utilizado, primero se procede a utilizar el baño de ultrasonido (4) en etanol para preparar la muestra. Mientras esto sucede se debe realizar una calibración de zona de disparo. Al efecto, se puede agregar agua destilada al equipo ya posicionado y analizar la zona abarcada por el aerógrafo (1.2), siempre intentar que sea al centro de la plancha calefactora (5) debido a que esta tiene un imán justo ahí.

Una vez calibrado la zona de disparo, se procede a prender la plancha calefactora. Siempre hay que revisar que el interruptor de corriente esté encendido, al igual como se realizó con el compresor y el convertidor. Hay que utilizar la termocupla del termómetro digital (6) sobre la plancha para revisar que se encuentre en la temperatura deseada, una vez se estabilice a la temperatura objetivo, retirar termocupla. En esta experiencia se utilizó 120 [°C] y se puede ver en Figura 51 a qué punto se obtiene esa temperatura para obtener una referencia.



Figura 51: Referencia para establecer 120 [°C] en plancha calefactora.

Una vez terminado el baño de ultrasonido (4), se debe retirar una a una las muestras con pinzas y secar con secador disponible en el laboratorio. Es de vital importancia realizar este proceso rápido y de a una muestra a la vez ya que pueden quedar manchadas por el etanol que se evapora en la superficie de la muestra. Posteriormente, se deja la muestra sobre la plancha calefactora (5), se puede verificar la temperatura de la muestra utilizando el termómetro infrarrojo (6.1).

Se fija la presión deseada en el compresor (1), para esto se levanta la rosca negra y se gira a la izquierda para bajar presión y derecha para aumentarla, una vez que se establezca la presión objetivo la rosca se baja y esta queda fijada.

Con la pipeta desechable (8) se extraen 2 [ml] de las nanopartículas diluidas en solvente (7), y se carga un poco menos de 1 [ml] al aerógrafo (1.2). Luego se aprieta el gatillo y se comienza la deposición, se debe mantener el flujo constante, con la otra mano se debe ir cargando el aerógrafo constantemente durante este proceso hasta ingresar todo el contenido de la pipeta (8).

Luego, se debe dejar unos minutos la muestra sobre la plancha (5) para que se evapore todo el solvente, este tiempo se determina dependiendo de la dilución utilizada, en este caso al ser 60 [% v/v] agua y 40 [% v/v], se deja aproximadamente 5 minutos y luego se retira, se debe tener mucho cuidado por la alta temperatura a la que se encuentra la plancha (5), se utiliza una pinza metálica y papel aluminio para retirar, tal como se muestran en la Figura 52, se sugiere practicar sin temperatura este paso pues con el imán que posee la plancha calefactora (5) se

pueden producir problemas, como por ejemplo que se voltee la muestra, o que se raye al intentar sacarla. La muestra debe permanecer algunos minutos sobre el aluminio para disminuir su temperatura. Cuando esta ya esté fría se debe rotular la muestra, indicando a que altura fue puesta la punta del aerógrafo (1.2), la presión utilizada por el compresor (1), temperatura de la plancha calefactora (5) y que fue depositado indicando su solvente.



*Figura 52: Materiales para retirar muestras.*

Finalmente, se debe realizar lo dicho en la sección 12.1.3, que es con el equipo aún instalado circular un solvente como etanol por el aerógrafo (1.2), esto siempre se debe realizar luego de cada muestra. Se presentan a continuación ejemplos de algunos revestimientos realizados en la Figura 53. Primero se encuentra una muestra de referencia (a), que tiene un color más claro que las demás, le sigue una muestra correctamente revestida y retirada de la plancha calefactora (b), en la siguiente se muestra el daño que se puede provocar con las pinzas al momento de retirar la muestra (c) y finalmente una muestra completamente dañada, donde se

cometió un error al retirar y por efecto del imán esa fue volteada sobre la plancha mostrando un deterioro importante.

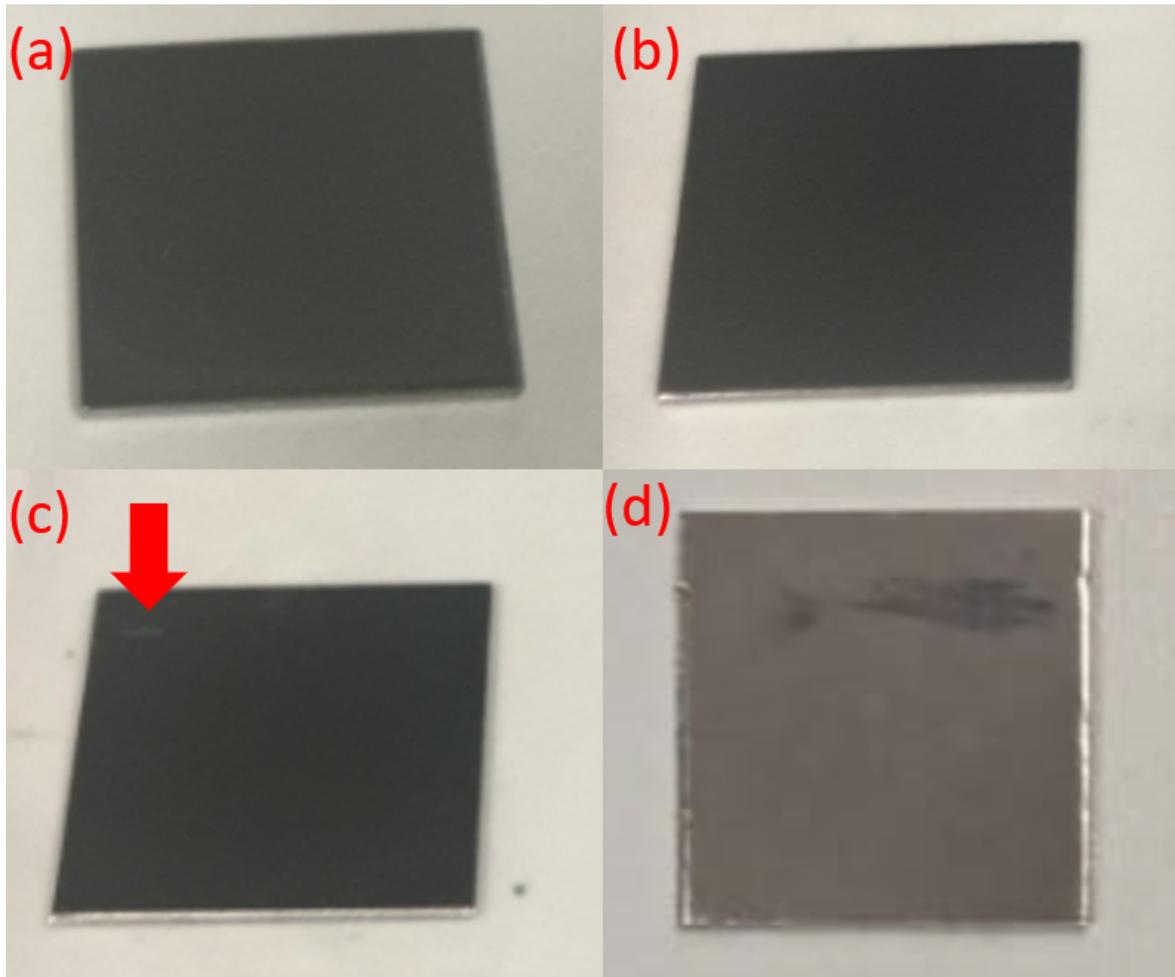


Figura 53: Ejemplo revestimientos. (a) Muestra referencia. (b) Muestra correctamente revestida y bien retirada (c) Muestra correctamente revestida pero dañada al retirar, se señala con la flecha. (d) Muestra que fue correctamente revestida pero dañada completamente en el retiro.

### 12.1.5 Apagado del equipo

Lo primero es apagar la plancha calefactora (5) y tener cuidado ya que el calor residual se mantiene durante un tiempo considerable. Luego apagar el compresor (1) con el convertidor de voltaje (2) primero con su respectivo interruptor y segundo desconectar ambos. El compresor queda con presión lo que se debe extraer apretando el gatillo del aerógrafo (1.2), posteriormente se desmonta la manguera (1.1) seguido por el aerógrafo. En último lugar, se procede a realizar el proceso de limpieza de las piezas restantes y finalmente se guarda parte por parte el equipo.

## 12.2 PROTOCOLO EXPERIMENTOS MIGRACIÓN DE LUBRICANTE

### 12.2.1 Montaje experimental

El montaje experimental para el estudio de migración de lubricante es un diseño basado en lo desarrollado por Grützmacher et al. [60], el equipo se presenta en la Figura 54.

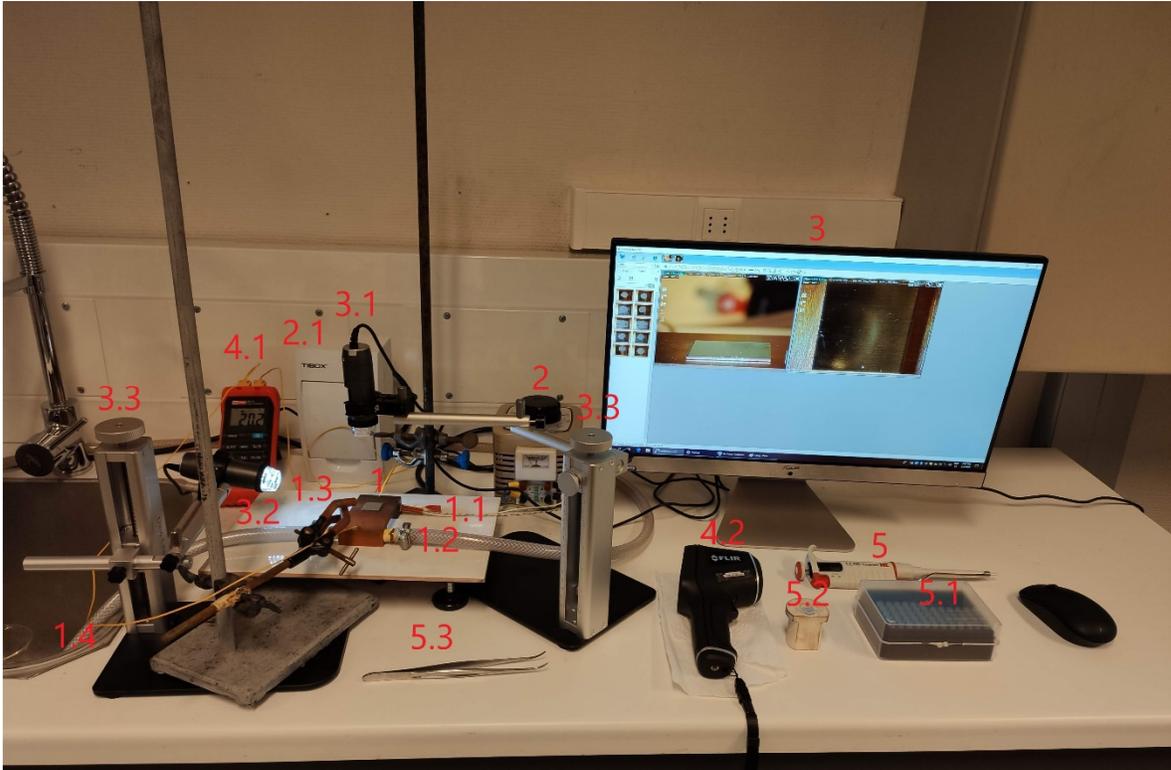


Figura 54: Montaje experimental equipo de migración de lubricante.

El montaje consta de una tabla de cobre (1) donde la muestra ubicada en el centro es sometida a un gradiente de temperatura. Por un lado, se aplica calor mediante un calefactor de cartucho (1.1) y en el otro se enfría mediante agua (1.2) a través de mangueras (1.4), todo el equipo se encuentra sobre una placa cerámica regulable (1.3). La regulación del gradiente de temperatura se realiza en el lado caliente con un regulador de voltaje (2), el cual cuenta con un tablero de seguridad (2.1). El sistema de adquisición de datos (DAQ) consta de un computador (3) con el software *DinoCapture 2.0*. Para la grabación de datos se monta una cámara superior (3.1) y una cámara lateral (3.2) que son fijadas mediante un sistema de soporte (3.3). Para el correcto control de la temperatura se utiliza un termómetro digital (4.1) con dos termocuplas tipo K ubicados en los dos extremos de la muestra y adicionalmente se utiliza un termómetro infrarrojo (4.2) para asegurar el gradiente de temperatura. Finalmente, para depositar el lubricante (5.2) sobre la muestra se

utiliza una micropipeta de precisión (5) de 10 [ $\mu$ L] con sus respectivas puntas plásticas (5.1).

### 12.2.2 Revisión del equipo

Se debe realizar una inspección del equipo, donde se debe revisar que el tablero de seguridad (2.1) esté con el automático apagado, que la extensión del computador del equipo se encuentre apagado y que el regulador de voltaje (2) se encuentre en cero mostrado en la Figura 55. Una vez realizada esta inspección, se debe proceder a la preparación del equipo.



Figura 55: Revisión del equipo Izq.: Tablero de seguridad con el automático apagado. Centro: Extensión eléctrica apagada. Der.: Regulador de voltaje en cero.

### 12.2.3 Preparación del equipo

Previo al uso del equipo de migración de lubricante se requiere revisar el calefactor de cartucho (1.1) del equipo, para ello se debe remover el componente de la tabla de cobre (1) y proceder a revisar que la resistencia se encuentre limpia, en caso de estar sucia se debe proceder a su limpieza.

#### 12.2.3.1 Limpieza del equipo

La limpieza del equipo se realiza con toalla de limpieza, alcohol, lija al agua #1500 o superior, grasa térmica y una pinza metálica, mostrados en la Figura 56. Primero se procede a sacar la resistencia de la tabla de cobre y desconectarla del regulador de voltaje, después se limpia con toalla de limpieza y se lija la superficie hasta remover toda la suciedad. A continuación, se limpia la superficie interior de la tabla de cobre, para ello se utiliza una toalla de limpieza para remover la suciedad atrapada y se lija por el interior.



Figura 56: Materiales para la limpieza del equipo.

Con ambas superficies limpias (calefactor de cartucho y tabla de cobre) se procede a utilizar alcohol para limpiar la superficie de ambos elementos y se espera hasta que se evapore el alcohol. Con la pinza se unta la grasa térmica en el calefactor de cartucho hasta cubrir toda la superficie, se debe evitar un exceso o falta de grasa térmica para evitar el sobrecalentamiento y una eficiente transferencia de calor del cartucho hacia la tabla de cobre, el procedimiento de limpieza del calefactor de cartucho se muestra en la Figura 57. Una vez terminado, se inserta el calefactor de cartucho en la tabla de cobre y se conecta al regulador de voltaje. En el caso que la superficie de la tabla de cobre se encuentre sucia, limpiar con etanol y/o lijar ligeramente la superficie. Una vez limpio y preparado el equipo, se procede a la instalación de todos los componentes como se muestra en la Figura 54, se enciende la extensión eléctrica del computador y se enciende el computador del equipo, y una vez listo se abre el software *DinoCaputre 2.0*.



Figura 57: Limpieza y preparación del calefactor de cartucho. (a) Calefactor sucio. (b) Lijado del calefactor. (c) Calefactor limpio. (d) Calefactor engrasado.

### 12.2.3.2 Software *DinoCapture 2.0*

Una vez iniciado el software, se verifica que ambas cámaras funcionan al prender las luces cuando el software se inicia, en caso de que alguna no encienda, revisar la conexión posterior del computador. Para los experimentos de migración de lubricante se debe mantener encendida solo la luz de la cámara lateral (3.2), las grabaciones se realizan con la cámara superior (3.1). Una vez listo el software se procede a la calibración del software.

Con el software encendido, ubicar la vista de las dos cámaras una al lado de otra y se procede a la calibración utilizando un micrómetro y una placa de acero como referencia, se mide la altura de la muestra y se ubica en la tabla de cobre, centrando la muestra en la zona a realiza la medición y ajustando la posición de la cámara para que se encuentre la imagen centrada, después se procede a la calibración del software utilizando la imagen de un calibre vernier que aparece en la ventana del software, siguiendo los pasos que aparecerán en una ventana nueva e ingresando la medición realizada a la muestra de referencia. Una vez calibrado el equipo se procede a grabar los videos en la carpeta requerida, donde se puede elegir una carpeta existente o crear una nueva para los experimentos a realizar y la ubicación de los videos y/o fotos, se resumen los pasos en la Figura 58. Con el software listo, se procede al encendido del equipo de migración de lubricante.

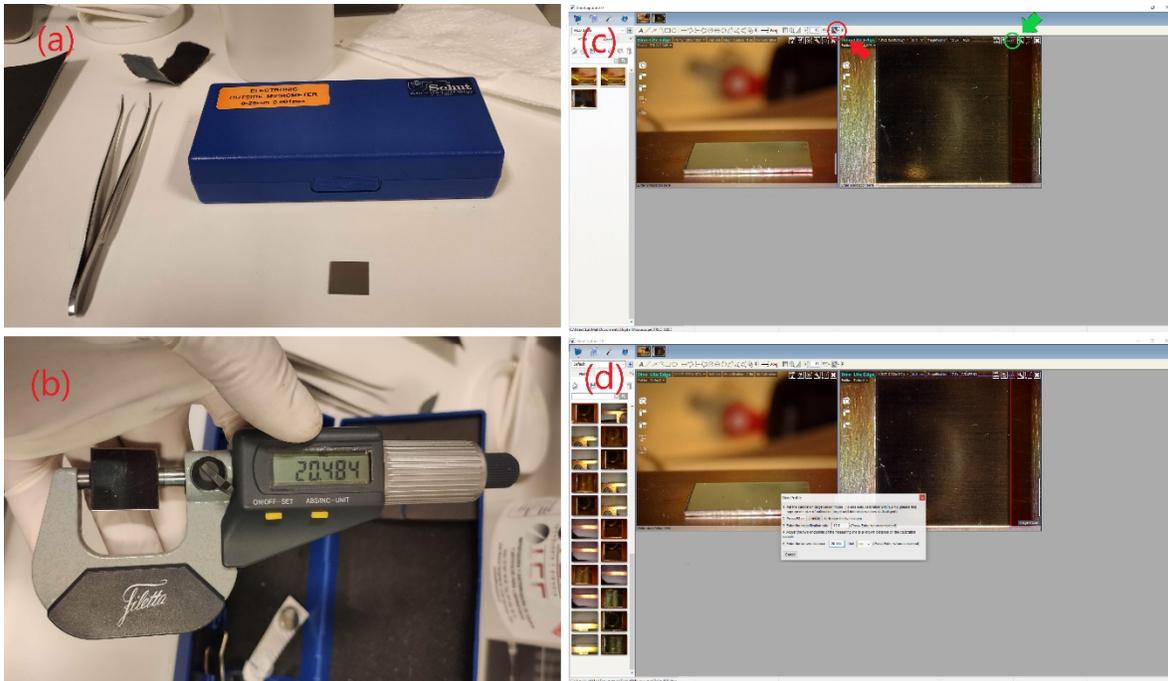


Figura 58: Calibración del software. (a) Micrómetro y muestra de referencia. (b) Medición de la muestra. (c) Vista de las cámaras lateral (izq.), frontal (der.), luz de la cámara (flecha verde) y calibración del equipo (flecha roja). (d) Procedimiento de calibración del software.

## 12.2.4 Encendido del equipo

Primero se activa el tablero de seguridad levantando el fusible y/o automático y se enciende el regulador de voltaje hasta los 50 [V], se debe verificar visualmente que el regulador de voltaje esté funcionando, para ello revisar que el sensor de aguja indique el nivel de voltaje correspondiente, y controlar la temperatura con el termómetro digital (4.1) revisando que las termocuplas se encuentren correctamente posicionados.

Una vez transcurridos 5 [min], aumentar la potencia a 100 [V] y encender el flujo de agua fría que se encuentra en el costado del lavamanos, repetir el incremento de 50 [V] cada 5 [min] hasta llegar a los 240 [V]. En caso de requerir del trabajo a diferentes valores de temperatura, a continuación, en la Tabla 49, se entrega un resumen con las temperaturas aproximadas para diferentes voltajes:

Tabla 49: Temperatura obtenidas al aplicar diferentes tensiones de voltaje al calefactor de cartucho.

Voltaje [V]	Temperatura Zona Fría [°C]	Temperatura zona caliente [°C]
50	20	30
100	25	50
150	30	80
200	35	100
240	40	150

Una vez alcanzada la temperatura objetiva de trabajo se procede a la realización de los experimentos de migración de lubricante. En este caso se trabajó con aproximadamente 175 [V] y manipulando levemente el flujo de agua para generar un gradiente térmico de 20 [°C] en la zona objetivo de mediciones.

### **12.2.5 Experimentos**

Con el equipo listo para su uso, primero se procede a la preparación de la muestra a estudiar, para ello se adiciona grasa térmica en la cara inferior para la correcta transferencia de calor. Para colocar sobre la placa de cobre se utilizar pinzas metálicas por la alta temperatura que se maneja el equipo, tener extremo cuidado para evitar quemaduras.

Una vez centrado la imagen de la muestra en la cámara superior se espera 2 [min] para que la temperatura se estabilice y exista un cuasi equilibrio térmico entre la placa de cobre con la muestra de acero. Se ubican las termocuplas en la zona superior e inferior de la muestra, se espera que se alcance el gradiente térmico objetivo y se calibra el software.

El gradiente al no ser estable se debe registrar en la temperatura a la cual se comienza con la toma de datos, se ajusta la micropipeta a 1,5 [ $\mu$ L], se ensambla una punta plástica y se llena dicha cantidad con aceite sintético PAO 8. Con el aceite cargado se inicia la grabación del experimento, verificando que la cámara está grabando al ver una luz roja encendida en la ventana del software., y se procede a depositar la gota al centro de la muestra, para ello se presiona a tope la perilla de la micropipeta y se deposita sin tocar la superficie la gota de aceite, importa es sacar rápidamente la punta de la micropipeta para no obstruir en la grabación. Se observa el desarrollo del experimento, grabando un mínimo de 180 [s] y se detiene la grabación cuando el movimiento de la gota de aceite en la superficie se haya detenido o no sea perceptible.

Una vez realizado el experimento, con las pinzas metálicas se retiran las muestras y se limpia la grasa térmica que hay en la superficie de la tabla de cobre con una toalla de limpieza, luego si se desea realizar otro experimento, repetir el procedimiento desde el comienzo de esta sección. Cuando se termine los experimentos, se procede al apagado del equipo.

### **12.2.6 Apagado del equipo**

Lo primero es disminuir la temperatura de la tabla de cobre (1), para ello reducir lentamente el voltaje del potenciómetro hasta 0, después ubicar una termocupla en la zona caliente de la tabla de cobre y esperar hasta que esta temperatura sea inferior a los 30 [°C], cuando se cumpla lo anterior se cierra la llave de alimentación

de agua fría. Con la temperatura alcanzada se procede a retirar el calefactor de cartucho (1.1) para proceder a su limpieza detallada en la sección 12.2.3.1.

Finalizada la limpieza se procede a desconectar la electricidad al bajar el interruptor automático del tablero de seguridad (2.1), verificando que el voltaje del regulador se encuentre en 0. Con el equipo apagado se procede a la adquisición de datos de los experimentos.

## 12.2.7 Adquisición de datos

La adquisición se realiza directamente en el software *DinoCapture 2.0*, para esto se debe abrir el video grabado en una determinada experiencia y se busca el instante en que se deposita la gota de aceite y se pausa el video, este se estipula como el tiempo inicial de la experiencia, se procede a medir el largo y el ancho de la gota mediante el uso de herramientas de medición del software, estas mediciones se repiten en determinados tiempos, estos se resumen en la Tabla 50.

Tabla 50: Tiempos de medición establecidos para cada experimento de migración de lubricante.

Medición	Tiempo transcurrido [s]	Condición
1	0	Depositada la gota
2	1	-
3	2	-
4	3	-
5	5	-
6	10	-
7	20	-
8	30	-
9	45	-
10	60	-
Final	Variable	Cuando la gota deja de moverse.

En caso de que la gota logre llegar antes de los 60 [s] al borde de la muestra recubierta y/o detenga su movimiento, no se realizan mediciones a tiempos posteriores. Se repite el procedimiento para cada experimento hasta finalizar las mediciones. Finalmente se procede a apagar el equipo, para esto se cierra el software y se apaga el computador, para concluir desconectado la extensión eléctrica mediante el interruptor que posee.

## 12.3 CÁLCULOS DE XRD

El presente anexo contiene la memoria de cálculo para cuantificar la distancia interplanar de cada muestra ( $d$ ), el tamaño promedio de cristal ( $\tau$ ) y el promedio de capas de cada muestra ( $N$ ).

Primero se le realiza un tratamiento de datos a los *peaks* principales, ya que el software lo entrega como  $2\theta$  y en grados, se necesita trabajar solo con el ángulo de incidencia  $\theta$  y en radianes. Para trabajar en radianes se utiliza:

$$\frac{\theta(^{\circ}) * \pi}{180} = \theta(rad) \quad (20)$$

Se resume el resultado del trabajo de dato en la Tabla 51.

Tabla 51: Peaks de difracción principales de los diagramas de XDR en rad para los diferentes compuestos.

	Muestra	$2\theta (^{\circ})$	$\theta (^{\circ})$	$\theta (rad)$
	GRA	26,34	13,17	0,229
GO	LOGO	12,7	6,35	0,111
	HIGO	11,85	5,925	0,103
RGO	TRLO	25,87	12,935	0,225
	TRHI	25,87	12,935	0,225

Para el tratamiento de datos se necesita la anchura a media altura de cada *peak* principal de los patrones de difracción (FWHM), los que se obtienen mediante el software Origin 9, para ello se ajustan las curvas de difracción mediante la función de Pearson VII, estos resultados se exponen en la Tabla 52, además se utiliza la ecuación (20) para dejar estos resultados en radianes.

Tabla 52: Resultados de FWHM con su cambio respectivo a radianes.

	Muestra	FWHM ( $^{\circ}$ )	FWHM (rad)
	GRA	0,53	$9,25 * 10^{-3}$
GO	LOGO	2	$3,49 * 10^{-2}$
	HIGO	2,28	$3,979 * 10^{-2}$
RGO	TRLO	1,68	$2,923 * 10^{-2}$
	TRHI	1,64	$2,862 * 10^{-2}$

Para calcular las distancias interplanares de cada muestra se utiliza la ley de Bragg, con los datos de los resultados de XRD, se presenta la ecuación de dicha ley:

$$n\lambda = 2d * \sin(\theta) \quad (21)$$

donde d es la distancia interplanar, n es el orden de reflexión, que en este caso es 1,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X del equipo, para esta experiencia fue 0,15418 [nm] [67] y  $\theta$  es el ángulo de difracción de cada patrón de difracción obtenido en radianes, se pone como ejemplo el cálculo de d para el grafito prístino:

$$1 * 0,15418 * 10^{-9} = 2 * d * \sin(0,229) \quad (22)$$

$$d = 3,383 * 10^{-10}[m] = 0,383 [nm]$$

Realizando el mismo cálculo para las demás muestras utilizando sus valores respectivos se obtiene la distancia interplanar para cada muestra que se resumen en la Tabla 53.

Tabla 53: Resumen de distancias interplanar de cada muestra por la ley de Bragg.

	<b>Muestra</b>	<b>d [nm]</b>
	GRA	0,383
<b>GO</b>	LOGO	0,697
	HIGO	0,746
<b>RGO</b>	TRLO	0,344
	TRHI	0,344

El tamaño promedio de cristal ( $\tau$ ) se puede calcular a partir de la ecuación de Scherrer:

$$\tau = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos \theta} \quad (23)$$

donde K, es un valor de un número adimensional relacionado al factor de forma de la estructura cristalina, que para esta experiencia es 0,9 [66],  $\beta$  es el valor de FWHM en radianes, el ángulo de Bragg en este caso es igual al ángulo de incidencia  $\theta$  y  $\lambda$  nuevamente es la longitud de onda de los rayos X del instrumento. Se realiza un ejemplo de cálculo para el grafeno prístino:

$$\tau = \frac{0,9 * 0,15418 * 10^{-9}}{9,25 * 10^{-3} * \cos 0,229} \quad (24)$$

$$\tau = 1,5406 * 10^{-8}[m] = 15,406 [nm]$$

Se realiza el mismo procedimiento para cada una de las muestras con sus respectivos parámetros, los resultados se presentan en la Tabla 54.

Tabla 54: Resultados del tamaño promedio de cristal de cada muestra por la ecuación de Scherrer.

	Muestra	$\tau$ [nm]
GO	GRA	15,4
	LOGO	3,99
	HIGO	3,5
RGO	TRLO	4,85
	TRHI	4,97

Con los valores del tamaño promedio de cristal y la distancia interplanar de la muestra se puede obtener el promedio de capas de cada nanopartícula (N) mediante la ecuación:

$$N = \frac{\tau}{d} \quad (25)$$

Se realiza un ejemplo de cálculo para el grafito prístino:

$$N = \frac{15,4}{0,383} = 45,53 \cong 45 - 46 \quad (26)$$

Se realiza el mismo procedimiento para cada una de las muestras con sus respectivos parámetros, los resultados se presentan en la Tabla 55.

Tabla 55: Resultados del promedio de capas para cada muestra.

	Muestra	N
GO	GRA	45 – 46
	LOGO	5 – 6
	HIGO	4 – 5
RGO	TRLO	14 – 15
	TRHI	14 – 15

## 12.4 COMPLEMENTO ESTABILIDAD DE SOLVENTE

Se presenta los resultados de estabilidad en las concentraciones que se determinaron utilizar durante la experiencia, las cuales son 0,3, 1, 2 y 5 [mg/mL], analizando por cada nanopartícula, disueltas en agua destilada y etanol en una proporción de 60:40 %(v/v). Se dispone de imágenes inmediatamente posterior a un baño de ultrasonido de 1 [hr] y una posterior a 1[hr] del retiro del baño.

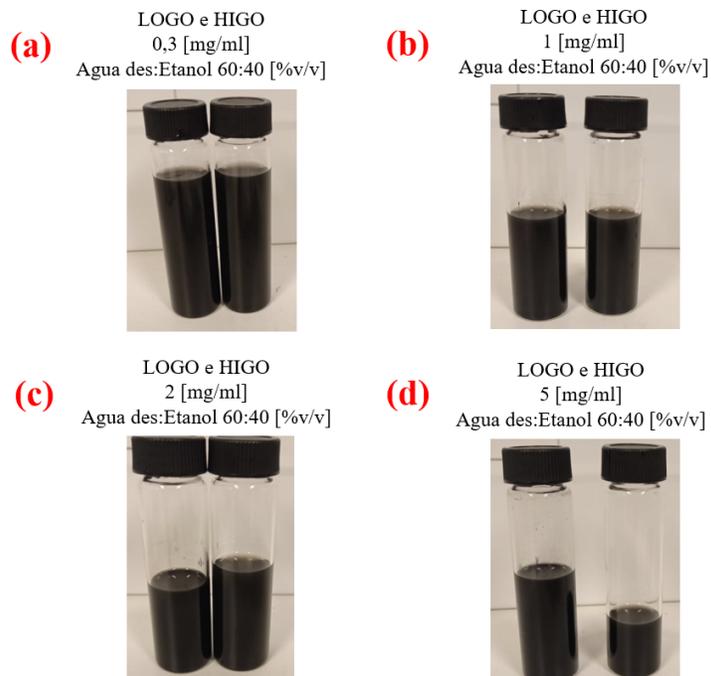


Figura 59: Imagen digital de disoluciones de GO inmediatamente luego de un baño de ultrasonido de 1 [hr]. Se ordenan en orden creciente de concentraciones desde (a) hasta (d). LOGO en izquierda de cada foto e HIGO derecha de cada foto.

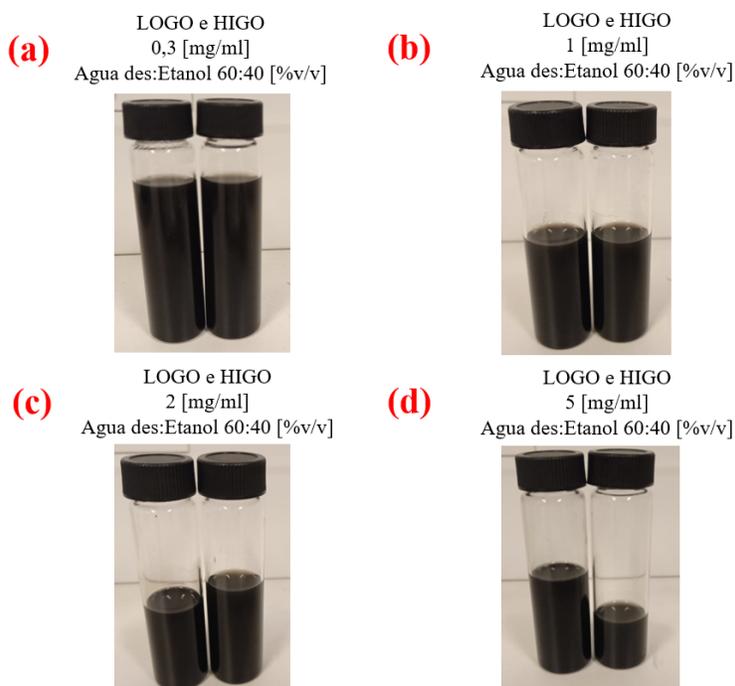


Figura 60: Imagen digital de disoluciones de GO posterior a 1 [hr] luego de ser retirados del ultrasonido. Se ordenan en orden creciente de concentraciones desde (a) hasta (d). LOGO en izquierda de cada foto e HIGO derecha de cada foto.

Las disoluciones se mantienen con una buena estabilidad para todas las concentraciones de GO durante 1 [hr]. Lo que da un amplio margen para trabajar en el spray coating.

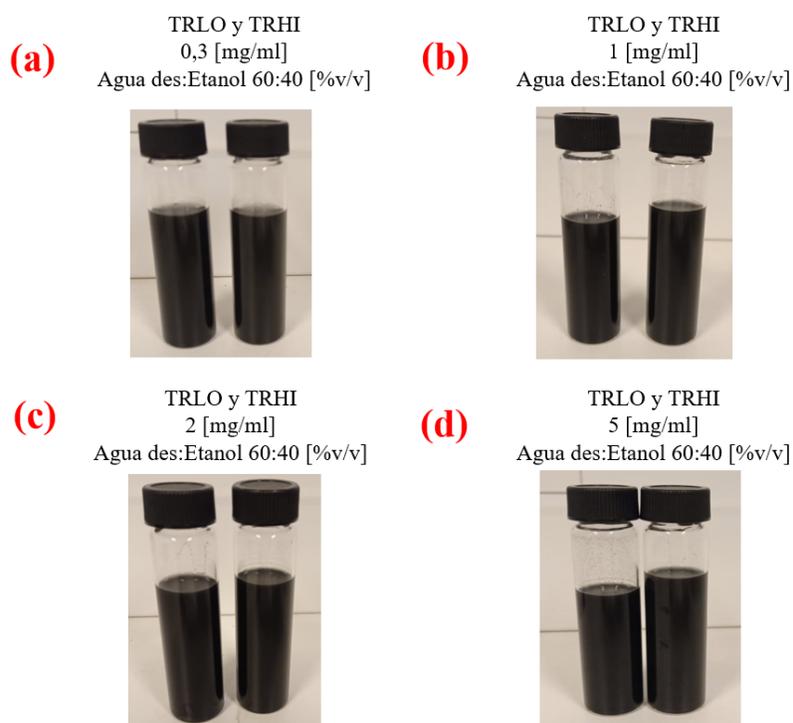


Figura 61: Imagen digital de disoluciones de RGO inmediatamente luego de un baño de ultrasonido de 1 [hr]. Se ordenan en orden creciente de concentraciones desde (a) hasta (d). TRLO en izquierda de cada foto y TRHI derecha de cada foto.

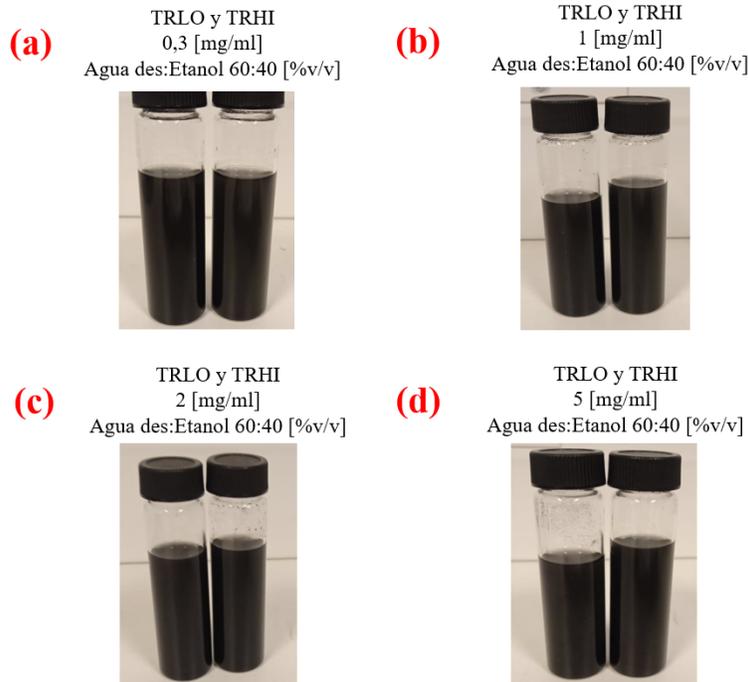
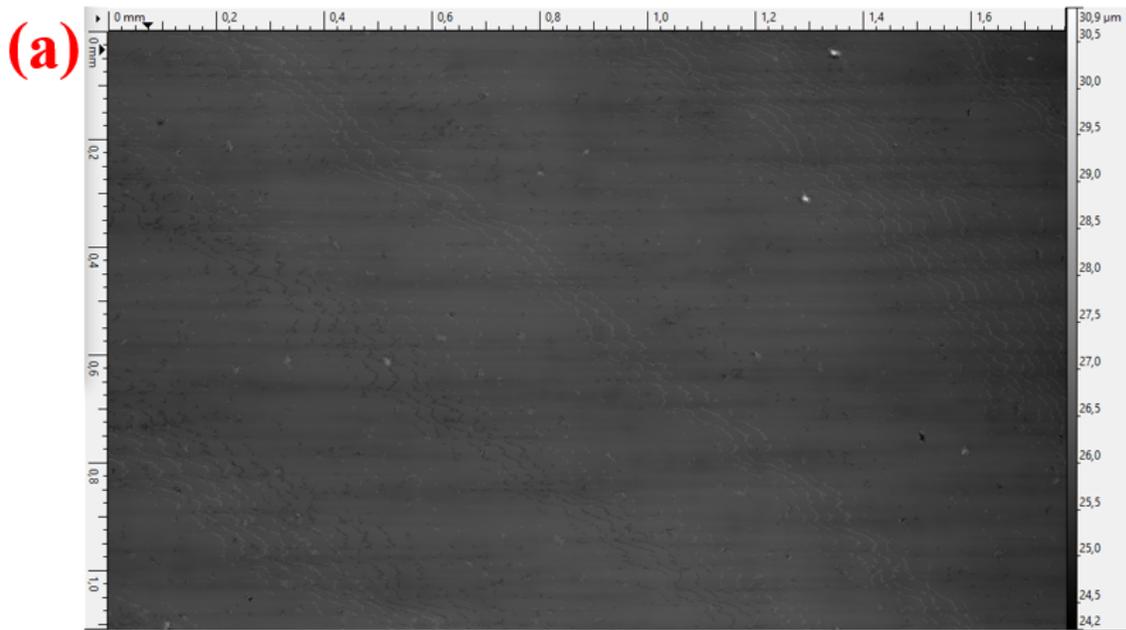


Figura 62: Imagen digital de disoluciones de RGO posterior a 1 [hr] luego de ser retirados del ultrasonido. Se ordenan en orden creciente de concentraciones desde (a) hasta (d). TRLO en izquierda de cada foto y TRHI derecha de cada foto.

Para RGO, se ve una buena estabilidad inmediata con la combinación de solventes asignada, pero a la hora posterior, los TRHI comienzan a perder la estabilidad de solvente pasada la media hora. Esto no se logra apreciar de buena manera en las imágenes, pero ya a la hora no se considera una estabilidad aceptable para realizar el spray coating. Esta es una variable clave a la hora de realizar recubrimientos, ya que pueden afectar a la homogeneidad de esto o a la cantidad de nanopartículas depositadas en los substratos.

## 12.5 EJEMPLO CÁLCULO RUGOSIDAD

Se presenta un ejemplo del uso del software Gwyddion utilizado para obtener los datos de la rugosidad de un recubrimiento de TRHI con una concentración de 2 [mg/mL]. El primer paso es introducir el archivo en formato [.bcrf] que entrega el equipo de interferometría de luz blanca en el Gwyddion. En la Figura 63 se muestra como el software presenta el recubrimiento, en (a) se ve como la escala parte en 24 [ $\mu\text{m}$ ] muy lejos del origen, en la parte (b) observa el perfil 3D del recubrimiento, donde se observa la inclinación que tiene la muestra, además, de algunos *peaks* que no son parte del recubrimiento, sino que errores en la medición y deben ser filtrados.



(b)

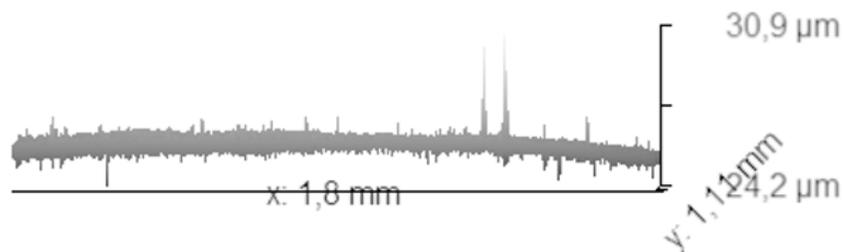
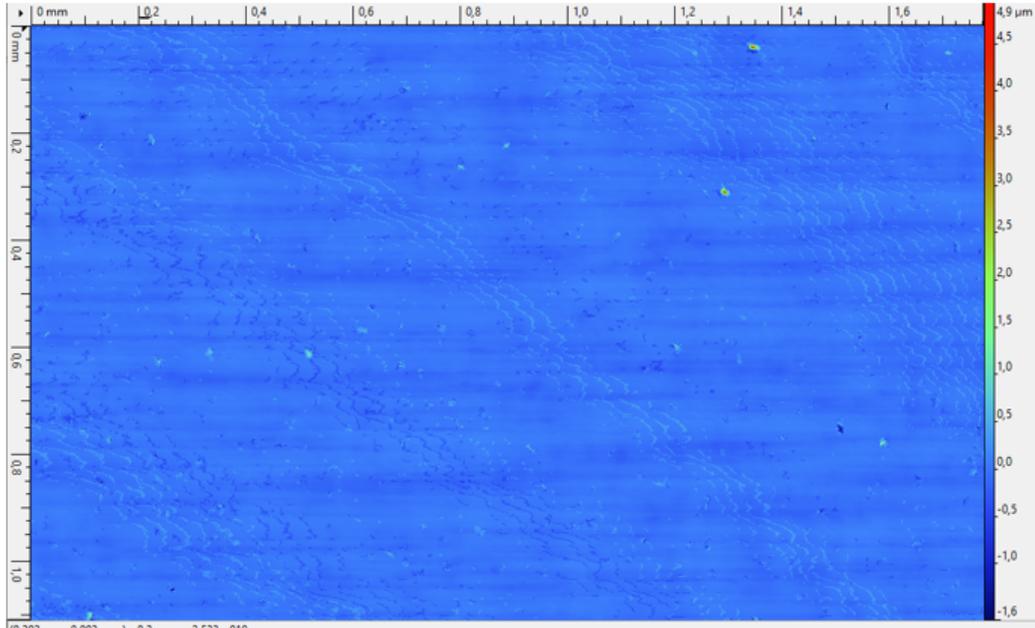


Figura 63: Ejemplo obtención de datos mediante software Gwyddion, en TRHI con concentración 2 [mg/mL]. (a) Perfil inicial entregado por el software. (b) Perfil 3D del recubrimiento.

Para visualizar de mejor manera el perfil inicial se cambia la paleta de colores a Wyko y se realiza corrección al perfil para eliminar la inclinación que presenta la muestra, esto se hace mediante un ajuste polinomial de grado 11 para nivelar los datos con la mayor precisión que entrega el programa. En la Figura 64 se muestra los cambios en los perfiles, en (a) se observan pequeñas zonas donde existen grandes diferencias de rugosidad que deben ser evitadas posteriormente, en (b) el perfil 3D ya no tiene inclinación y se puede calcular de buena manera su rugosidad.

(a)



(b)

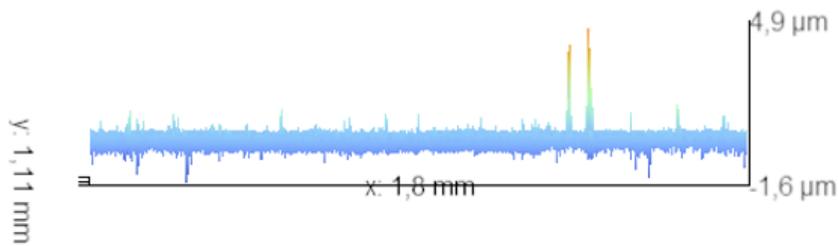


Figura 64: Ejemplo obtención de datos mediante software Gwyddion, en TRHI con concentración 2 [mg/mL]. (a) Perfil corregido en software. (b) Perfil 3D corregido del recubrimiento.

Finalmente, con la herramienta de medición de rugosidad que posee Gwyddion se traza una línea que cruce todo el perfil, con cuidado de no pasar por los *peaks* que no son de recubrimiento. En la Figura 65 (a) se muestra la línea de medición trazada justo al medio de la muestra y en (b) los datos obtenidos graficados, estos últimos deben ser analizados que mantengan una consistencia y no existan datos que superen en el triple a los valores promedios. En caso que no exista una línea que pueda evitar estos *peaks* se puede utilizar una herramienta de limitar los valores de los ejes eliminando los defectos de la medición.

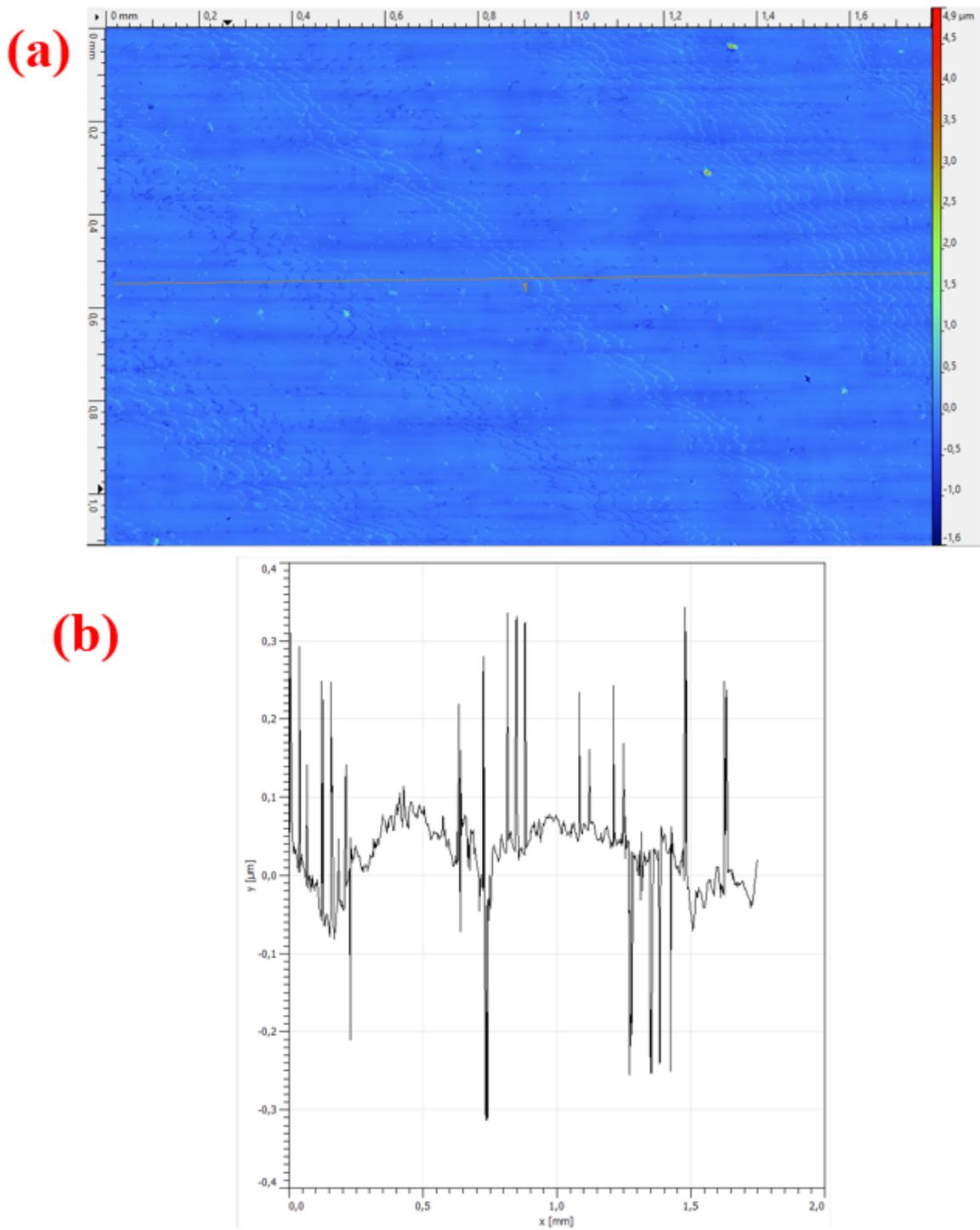


Figura 65: Ejemplo obtención de datos mediante software Gwyddion, en TRHI con concentración 2 [mg/mL]. (a) Perfil centrado junto con la línea 1, zona de extracción de datos. (b) Gráficos de datos de rugosidad extraídos.