



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

**ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN BIO-TRIBOLÓGICA DE LÍQUIDO
SINOVIAL CON ADITIVOS DE GRAFENO, $Ti_3C_2T_x$ Y SU HÍBRIDO
(GRAFENO/ $Ti_3C_2T_x$).**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA

ALFONSO ESTEBAN UGARTE MUÑOZ

PROFESOR GUÍA:
ANDREAS ROSENKRANZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
ISADORA BERLANGA MORA
ZIOMARA GERDTZEN HAKIM

SANTIAGO DE CHILE
2023

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA
OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO
CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA
POR: ALFONSO ESTEBAN UGARTE MUÑOZ
FECHA: 2023
PROF. GUÍA: ANDREAS ROSENKRANZ

ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN BIO-TRIBOLÓGICA DE LÍQUIDO SINOVIAL CON ADITIVOS DE GRAFENO, $Ti_3C_2T_x$ Y SU HÍBRIDO (GRAFENO/ $Ti_3C_2T_x$).

Se realizan más de 800000 operaciones de reemplazo articular de rodilla al año en Estados Unidos, con un tiempo promedio de vida del sistema protésico de 15 años. La causa principal del reemplazo es la falla en la capacidad aséptica de la rodilla al desgastarse la prótesis y acumular material particulado. Para solucionar estos problemas, estudios recientes sugieren utilizar nanomateriales 2D, capaces de reducir significativamente el roce y desgaste, en combinación con la matriz protésica o como aditivos al líquido sinovial (LS), siendo así capaces de modificar estas propiedades en sistemas en movimiento. El efecto aumenta si estos se aplican como híbridos, al ser capaces de combinar y potenciar las propiedades fisicoquímicas de los nanomateriales que los componen mediante efectos sinérgicos.

En este sentido, esta memoria tiene como objetivo general analizar y caracterizar el efecto de fricción y desgaste del LS con aditivos de grafeno (G), $Ti_3C_2T_x$, y su híbrido G/ $Ti_3C_2T_x$. Para lograrlo, se estudió la afinidad de los nanomateriales al LS, la dispersión y estabilidad de las soluciones, los comportamientos de fricción, desgaste y los mecanismos involucrados. Se utilizaron técnicas como WLI, análisis de forma de gota y microscopía óptica.

Como resultados se obtuvieron reducciones estables de 5 % del coeficiente de fricción (COF) para grafeno; y para el $Ti_3C_2T_x$ y el híbrido de hasta 25 %. Las condiciones de las reducciones fueron altamente específicas y no se presentaron tendencias aplicables a los 3 materiales. Se obtuvo, para el grafeno, una mayor sensibilidad en 2 mg/mL, para el aditivo de $Ti_3C_2T_x$ en 0.5 mg/mL y para el aditivo híbrido en 10 mg/mL. El grafeno presentó los menores tiempos de *running in*, y en consecuencia, mayor estabilidad, en 0.5N y en 10 mg/mL; el $Ti_3C_2T_x$ en 0.25N y 2 mg/mL; y el híbrido en 0.5N y 0.5 mg/mL. Las reducciones de desgaste volumétrico fueron de hasta 48 % para el aditivo de grafeno; de hasta 55 % para el aditivo de $Ti_3C_2T_x$ y de hasta 78 % para el aditivo híbrido, presentando todas tendencias a reducir el desgaste bajo condiciones específicas ante incrementos de fuerza o concentración. Se obtuvieron aumentos en la cantidad y opacidad del manchado por óxido al incrementar la fuerza para todas las concentraciones en los tres nanomateriales. A 0.25N el grafeno y $Ti_3C_2T_x$ reducen el óxido y el híbrido lo incrementa respecto al LS sin aditivos. A 0.5N no hay tendencias comunes. A 1N todos los materiales reducen el óxido hasta 2 mg/mL y luego lo incrementan significativamente.

Los resultados sugieren perspectivas prometedoras para los materiales estudiados, mostrando en algunos casos comportamientos sinérgicos en el híbrido. Para futuras investigaciones se propone su estudio durante tiempos de una hora o más, y fuerzas aplicadas mayores a 1N.

*Para todos los que me acompañaron
y estuvieron en las risas y llantos.*

Saludos

Agradecimientos

Quiero agradecer a la comunidad académica por formarme, en particular al profesor Andreas Rosenkranz por proponerme el tema de esta tesis sabiendo que no sabía nada de tribología, y por acompañarme y siempre mostrarse dispuesto y preocupado, a Darío por enseñarme las mañanas del laboratorio, y a la profesora Oriana Salazar por aguantarme de ayudante desde que la conozco.

Agradezco a las personas con las que compartí en el camino universitario, en especial a mis amigos y amigas. A la Mari, la Fran y la Berni por tantos cafés y copuchas, a la Domi y la Cotty por tantas risas y horas de estrés y sueño y por supuesto a Jonacho por estar siempre presente en todo.

A mis amigos y amigas del colegio, que creyeron en mí y me apoyaron con bares, caminatas, películas, asados y discos.

Por último, pero no menos importante, agradezco a mi familia, a mi papá y mamá que han hecho todo para llegar hasta donde estoy, a mis hermanos por soportarme; y a mis abuelos que incluso se leyeron esta tesis 2 veces sin saber nada de ingeniería.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. Conceptos Fundamentales	3
2.1.1. Tribología	3
2.1.2. Fricción	3
2.1.3. Desgaste	4
2.1.4. Lubricación	5
2.2. Líquido Sinovial	7
2.2.1. Caracterización General	7
2.2.2. Composición	7
2.2.3. Composición detallada de principales componentes	7
2.2.3.1. Ácido hialurónico	7
2.2.3.2. Peptidoglicano-4	8
2.2.3.3. Fosfolípidos activos de superficie	8
2.3. Líquido sinovial sintético	9
2.4. Nanomateriales	10
2.4.1. Propiedades	10
2.5. Grafeno	11
2.5.1. Propiedades mecánicas y químicas	12
2.5.2. Propiedades tribológicas	13
2.6. $Ti_3C_2T_x$	13
2.6.1. Propiedades mecánicas y químicas	15
2.6.2. Propiedades tribológicas	16
2.7. Nanomateriales híbridos	16
2.8. Uso de nanomateriales en tribología	17
2.8.1. Deposición	17
2.8.2. Rellenos	17
2.8.3. Aditivos	17
2.9. Biocompatibilidad	18
3. Objetivos y Limitaciones	19
3.1. Objetivo General	19
3.2. Objetivos Específicos	19
3.3. Limitaciones	19
4. Recursos y resultados esperados	21
4.1. Recursos y requerimientos	21

4.2. Resultados esperados	21
5. Metodología	22
5.1. Materiales y reactivos	22
5.2. Preparación de materiales	22
5.2.1. Sustrato	22
5.2.2. Limpieza de sustratos	23
5.2.3. Soluciones	23
5.3. Obtención de resultados	24
5.3.1. Caracterización del sustrato	24
5.3.2. Tensión superficial	25
5.3.3. Ángulo de contacto	25
5.3.4. Ensayos tribológicos	26
5.3.5. Microscopía óptica	27
5.4. Análisis y tratado de datos	28
5.4.1. Coeficiente de fricción	28
5.4.2. Análisis de desgaste	29
5.4.3. Análisis e impacto de inclusiones y partición de la pista	30
6. Resultados y Discusiones	32
6.1. Rugosidad del sustrato	32
6.2. Dispersión	35
6.3. Tensión Superficial	38
6.4. Ángulo de contacto	41
6.5. Análisis e impacto de inclusiones y partición de la pista	45
6.6. Análisis de coeficiente de fricción	47
6.6.1. Líquido sinovial	47
6.6.2. Aditivo de grafeno	49
6.6.3. Aditivo de $Ti_3C_2T_x$	54
6.6.4. Aditivo híbrido de G/ $Ti_3C_2T_x$	60
6.6.5. Comparación de nanomateriales	66
6.6.5.1. COF inicial	66
6.6.5.2. COF máximo	68
6.6.5.3. COF estable	69
6.6.5.4. Tiempo de <i>running in</i>	70
6.7. Análisis de desgaste	71
6.7.1. Microscopía óptica	71
6.7.2. Desgaste volumétrico	75
6.7.3. Comparación de nanomateriales	78
6.7.3.1. Desgaste volumétrico	78
6.7.3.2. Microscopía óptica	78
7. Conclusiones	80
Bibliografía	84
Anexos	97
A. Análisis de caracterización y rugosidad de sustratos	97

A.1.	Detalle de los análisis y datos	97
A.2.	Exclusión de cavidades	105
B.	Caracterización de soluciones	105
B.1.	Detalle de ensayos de tensión superficial	105
B.2.	Detalle de ensayos de ángulo de contacto	107
C.	Ensayos tribológicos	112
C.1.	Líquido sinvial	112
C.2.	Aditivo de grafeno	115
C.2.1.	Clasificación por concentración	116
C.2.2.	Clasificación por fuerza	119
C.2.3.	Diferencias porcentuales	122
C.2.4.	Pistas individuales	128
C.3.	Aditivo de $Ti_3C_2T_x$	136
C.3.1.	Clasificación por concentración	137
C.3.2.	Clasificación por concentración	138
C.3.3.	Clasificación por concentración	139
C.3.4.	Clasificación por fuerza	140
C.3.5.	Diferencias porcentuales	143
C.3.6.	Pistas individuales	149
C.4.	Aditivo híbrido de G/ $Ti_3C_2T_x$	157
C.4.1.	Clasificación por concentración	158
C.4.2.	Clasificación por concentración	159
C.4.3.	Clasificación por concentración	160
C.4.4.	Clasificación por fuerza	161
C.4.5.	Diferencias porcentuales	164
C.4.6.	Pistas individuales	170
D.	Análisis de desgaste	178

Índice de Tablas

5.1.	Tabla de parámetros y resultado para la obtención de la presión aplicada en los ensayos tribológicos con contracuerpo esférico de Al_2O_3 y sustrato de CrCo. . .	27
5.2.	Tabla representativa del formato de datos utilizado para la construcción de los gráficos para pistas individuales.	28
5.3.	Tabla representativa del formato de datos utilizado para la construcción de los gráficos para promedios.	29
5.4.	Tabla representativa del formato de datos utilizado para la construcción de los gráficos para diferencias porcentuales.	29
6.1.	Parámetros de rugosidad S_q (altura cuadrática media), S_p (altura máxima de pico), S_v (profundidad máxima de valle), S_z (altura máxima) y S_a (altura media aritmética) obtenidos de la caracterización de sustratos.	32
6.2.	Parámetros reportados de rugosidad de referencia S_q (altura cuadrática media), S_p (altura máxima de pico), S_v (profundidad máxima de valle), S_z (altura máxima) y S_a (altura media aritmética) para una superficie de CrCo pulida con papel de carburo de silicio de varias granulometrías a partir de implantes femorales prístinos (sin desgaste) y con 5-10 años de uso (con desgaste) [157, 158, 159]. .	33
6.3.	Parámetros reportados de rugosidad de referencia S_q (altura cuadrática media) y S_a (altura media aritmética) de sustratos luego de filtro de cavidades e inclusiones. [157, 158, 159]	33
6.4.	Tensión superficial según solución y concentración de aditivo.	38
6.5.	Ángulo de contacto según solución y concentración de aditivo.	41
6.6.	Factor de corrección promedio y su impacto porcentual en análisis de volumen de desgaste.	45
6.7.	Impacto porcentual, como porcentaje del volumen real de desgaste, de la exclusión de inclusiones en la pista. PSI: pista sin inclusiones; PCI: pista con inclusiones; MSI: mitad de la pista sin inclusiones.	45
6.8.	Descripción del comportamiento inicial de las curvas LS/G bajo diferentes concentraciones y fuerzas.	50
6.9.	Descripción del comportamiento posterior de las curvas LS/G bajo diferentes concentraciones y fuerzas.	50
6.10.	Descripción del comportamiento inicial de las curvas LS/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ bajo diferentes concentraciones y fuerzas.	56
6.11.	Descripción del comportamiento posterior de las curvas LS/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ bajo diferentes concentraciones y fuerzas.	56
6.12.	Descripción del comportamiento inicial de las curvas LS/G/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ bajo diferentes concentraciones y fuerzas.	62
6.13.	Descripción del comportamiento posterior de las curvas LS/G/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ bajo diferentes concentraciones y fuerzas.	62

6.14.	Comparación de COFs iniciales promedio según material, fuerza y concentración.	67
6.15.	Comparación de COFs máximos promedio según material, fuerza y concentración.	68
6.16.	Comparación de COFs estables promedio según material, fuerza y concentración.	69
A.1.	Parámetros de rugosidad Sq (altura cuadrática media), Ssk (asimetría), Sku (curtosis), Sp (altura máxima de pico), Sv (profundidad máxima de valle), Sz (altura máxima) y Sa (altura media aritmética) obtenidos de la caracterización de sustratos para el sustrato 1.	97
A.2.	Parámetros de rugosidad Sq (altura cuadrática media), Ssk (asimetría), Sku (curtosis), Sp (altura máxima de pico), Sv (profundidad máxima de valle), Sz (altura máxima) y Sa (altura media aritmética) obtenidos de la caracterización de sustratos para el sustrato 2.	97
A.3.	Parámetros de rugosidad Sq (altura cuadrática media), Ssk (asimetría), Sku (curtosis), Sp (altura máxima de pico), Sv (profundidad máxima de valle), Sz (altura máxima) y Sa (altura media aritmética) obtenidos de la caracterización de sustratos para el sustrato 3.	98
A.4.	Parámetros de rugosidad de referencia Sq (altura cuadrática media), Ssk (asimetría), Sku (curtosis), Sp (altura máxima de pico), Sv (profundidad máxima de valle), Sz (altura máxima) y Sa (altura media aritmética) de sustratos luego de filtro de cavidades e inclusiones.	105
B.1.	Resultados completos obtenidos del ensayo de tensión superficial para la solución LS/G en distintas concentraciones.	106
B.2.	Resultados completos obtenidos del ensayo de tensión superficial para la solución LS/Ti ₃ C ₂ T _x en distintas concentraciones.	106
B.3.	Resultados completos obtenidos del ensayo de tensión superficial para la solución LS/Ti ₃ C ₂ T _x en distintas concentraciones.	107
B.4.	Ángulos de contacto y volúmenes obtenidos para los ensayos de ángulo de contacto con líquido sinovial sin aditivos.	108
B.5.	Ángulos de contacto y volúmenes obtenidos para los ensayos de ángulo de contacto de LS/G 0.5 mg/ml.	108
B.6.	Ángulos de contacto y volúmenes obtenidos para los ensayos de ángulo de contacto de LS/G 2 mg/ml.	109
B.7.	Ángulos de contacto y volúmenes obtenidos para los ensayos de ángulo de contacto de LS/G 10 mg/ml.	109
B.8.	Ángulos de contacto y volúmenes obtenidos para los ensayos de ángulo de contacto de LS/Ti ₃ C ₂ T _x 0.5 mg/ml.	110
B.9.	Ángulos de contacto y volúmenes obtenidos para los ensayos de ángulo de contacto de LS/Ti ₃ C ₂ T _x 2 mg/ml.	110
B.10.	Ángulos de contacto y volúmenes obtenidos para los ensayos de ángulo de contacto de LS/Ti ₃ C ₂ T _x 10 mg/ml.	111
B.11.	Ángulos de contacto y volúmenes obtenidos para los ensayos de ángulo de contacto de LS/G/Ti ₃ C ₂ T _x 0.5 mg/ml.	111
B.12.	Ángulos de contacto y volúmenes obtenidos para los ensayos de ángulo de contacto de LS/G/Ti ₃ C ₂ T _x 2 mg/ml.	112
B.13.	Ángulos de contacto y volúmenes obtenidos para los ensayos de ángulo de contacto de LS/G/Ti ₃ C ₂ T _x 10 mg/ml.	112

Índice de Ilustraciones

2.1.	Mecanismos de Fricción: (A) Adhesión, (B) Trinquete [25].	4
2.2.	Mecanismo de Fricción: Tercer Cuerpo [20].	4
2.3.	Mecanismos de Desgaste [28].	5
2.4.	Regímenes de Lubricación: (A) Hidrodinámico, (B) Mixto, (C) De Límite [32].	6
2.5.	Mecanismos de Lubricación para Nanomateriales 2D: (A) Formación de la película inducida triboquímicamente, (B) Disminución de la rugosidad de la superficie rellenando los huecos cóncavos, (C) Efecto de nanorrodamiento, (D) Regulación del flujo [11].	11
2.6.	Imagen representativa del Grafeno [91].	11
2.7.	Imágenes TEM de Nanoplatos (Nanoplates) de Grafeno (1-5nm) [94].	12
2.8.	Imagen ilustrativa del proceso <i>Selective Chemical Etching</i> para la creación de un MXeno [113].	14
2.9.	Imagen TEM de Nanoláminas de $Ti_3C_2T_x$ bajo magnificación [114].	15
6.1.	Registro fotográfico para análisis de dispersión de la solución LS/G para 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL a 0 minutos, 15 minutos, 30 minutos y 60 minutos.	35
6.2.	Registro fotográfico para análisis de dispersión de la solución LS/ $Ti_3C_2T_x$ para 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL a 0 minutos, 15 minutos, 30 minutos y 60 minutos.	36
6.3.	Registro fotográfico para análisis de dispersión de la solución LS/G/ $Ti_3C_2T_x$ para 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL a 0 minutos, 15 minutos, 30 minutos y 60 minutos.	37
6.4.	Imágenes de la tensión superficial de la gota según solución (LS/G, LS/ $Ti_3C_2T_x$, LS/G/ $Ti_3C_2T_x$) y concentración de aditivo en solución (0 mg/mL, 0.5 mg/mL, 2 mg/mL, 10 mg/mL).	38
6.5.	Tensión superficial según solución y concentración de aditivo.	39
6.6.	Imágenes representativas de los datos obtenidos por los ensayos de ángulo de contacto según solución (LS/G, LS/ $Ti_3C_2T_x$, LS/G/ $Ti_3C_2T_x$) y concentración de aditivo en solución (0 mg/mL, 0.5 mg/mL, 2 mg/mL, 10 mg/mL).	42
6.7.	Ángulos de contacto según solución y concentración de aditivo.	43
6.8.	Coefficientes de fricción (COF) para líquido sinovial sin aditivos en función del tiempo.	47
6.9.	Coefficientes de fricción (COF) para líquido sinovial con aditivo de nanomaterial de grafeno en función del tiempo. Se muestran 3 fuerzas: 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa) para 3 concentraciones (a) 0.5 mg/mL, (b) 2 mg/mL y (c) 10 mg/mL.	49

6.10.	Coefficientes de fricción (COF) para líquido sinovial con aditivo de nanomaterial de grafeno en función del tiempo. Se muestran 3 concentraciones 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL para 3 fuerzas: (a) 0.25N (1GPa), (b) 0.5N (1.3GPa) y (c) 1N (1.6GPa).	52
6.11.	Diferencias porcentuales de coeficientes de fricción (COF) para líquido sinovial con aditivo de nanomaterial de grafeno en función del tiempo respecto a líquido sinovial sin aditivos. Se muestran según concentración (a, c, e) y según fuerza (b, d, f).	53
6.12.	Coefficientes de fricción (COF) para líquido sinovial con aditivo de nanomaterial de $Ti_3C_2T_x$ en función del tiempo. Se muestran 3 fuerzas: 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa) para 3 concentraciones (a) 0.5 mg/mL, (b) 2 mg/mL y (c) 10 mg/mL.	55
6.13.	Coefficientes de fricción (COF) para líquido sinovial con aditivo de nanomaterial de $Ti_3C_2T_x$ en función del tiempo. Se muestran 3 concentraciones 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL para 3 fuerzas: (a) 0.25N (1GPa), (b) 0.5N (1.3GPa) y (c) 1N (1.6GPa).	58
6.14.	Diferencias porcentuales de coeficientes de fricción (COF) para líquido sinovial con aditivo de nanomaterial de $Ti_3C_2T_x$ en función del tiempo respecto a líquido sinovial sin aditivos. Se muestran según concentración (a, c, e) y según fuerza (b, d, f).	59
6.15.	Coefficientes de fricción (COF) para líquido sinovial con aditivo de nanomaterial de G/ $Ti_3C_2T_x$ en función del tiempo. Se muestran 3 fuerzas: 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa) para 3 concentraciones (a) 0.5 mg/mL, (b) 2 mg/mL y (c) 10 mg/mL.	61
6.16.	Coefficientes de fricción (COF) para líquido sinovial con aditivo de nanomaterial de G/ $Ti_3C_2T_x$ en función del tiempo. Se muestran 3 concentraciones 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL para 3 fuerzas: (a) 0.25N (1GPa), (b) 0.5N (1.3GPa) y (c) 1N (1.6GPa).	64
6.17.	Diferencias porcentuales de coeficientes de fricción (COF) para líquido sinovial con aditivo de nanomaterial de G/ $Ti_3C_2T_x$ en función del tiempo respecto a líquido sinovial sin aditivos. Se muestran según concentración (a, c, e) y según fuerza (b, d, f).	65
6.18.	Microscopías ópticas de las pistas luego de los ensayos tribológicos correspondientes a la solución de líquido sinovial con aditivo de grafeno sobre un sustrato de CrCo con un contracuerpo de Al_2O_3 a concentraciones 0 mg/mL (LS sin aditivos), 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL, y fuerzas 0.25N, 0.5N y 1N.	71
6.19.	Microscopías ópticas de las pistas luego de los ensayos tribológicos correspondientes a la solución de líquido sinovial con aditivo de $Ti_3C_2T_x$ sobre un sustrato de CrCo con un contracuerpo de Al_2O_3 a concentraciones 0 mg/mL (LS sin aditivos), 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL, y fuerzas 0.25N, 0.5N y 1N.	73
6.20.	Microscopías ópticas de las pistas luego de los ensayos tribológicos correspondientes a la solución de líquido sinovial con aditivo de G/ $Ti_3C_2T_x$ 1:1(p/p) sobre un sustrato de CrCo con un contracuerpo de Al_2O_3 a concentraciones 0 mg/mL (LS sin aditivos), 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL, y fuerzas 0.25N, 0.5N y 1N.	74
6.21.	Desgaste volumétrico (μm^3) de la pista bajo lubricación de (a, b, c) LS, (a) LS/G, (b) LS/ $Ti_3C_2T_x$ y (c) LS/G/ $Ti_3C_2T_x$, a diferentes fuerzas y concentraciones.	75

C.1.	Coeficiente de roce (COF) vs. tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial bajo una fuerza de 0.25N (1GPa).	113
C.2.	Coeficiente de roce (COF) vs. tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa).	114
C.3.	Coeficiente de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial bajo una fuerza de 1N (1.6GPa).	115
C.4.	Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).	116
C.5.	Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).	117
C.6.	Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).	118
C.7.	Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial bajo una fuerza de 0.25N (1GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.	119
C.8.	Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial bajo una fuerza de 0.5N (1GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.	120
C.9.	Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial bajo una fuerza de 1N (1GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.	121
C.10.	Diferencias porcentuales de los coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial bajo una fuerza de 0.25N (1GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.	122
C.11.	Diferencias porcentuales de los coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.	123
C.12.	Diferencias porcentuales de los coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial bajo una fuerza de 1N (1.6GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.	124
C.13.	Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).	125

C.14.	Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).	126
C.15.	Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 10N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).	127
C.16.	Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo una fuerza de 0.25N (1GPa).	128
C.17.	Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa).	129
C.18.	Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo una fuerza de 1N (1.6GPa).	130
C.19.	Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo una fuerza de 0.25N (1GPa).	131
C.20.	Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa).	132
C.21.	Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo una fuerza de 1N (1.6GPa).	133
C.22.	Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo una fuerza de 0.25N (1GPa).	134
C.23.	Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa).	135
C.24.	Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo una fuerza de 1N (1.6GPa).	136
C.25.	Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).	137
C.26.	Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).	138
C.27.	Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).	139

C.28.	Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $Ti_3C_2T_x$ nanomaterial bajo una fuerza de 0.25N (1GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.	140
C.29.	Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $Ti_3C_2T_x$ nanomaterial bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.	141
C.30.	Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $Ti_3C_2T_x$ nanomaterial bajo una fuerza de 1N (1.6GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.	142
C.31.	Diferencias porcentuales de los coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $Ti_3C_2T_x$ nanomaterial bajo una fuerza de 0.25N (1GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.	143
C.32.	Diferencias porcentuales de los coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $Ti_3C_2T_x$ nanomaterial bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.	144
C.33.	Diferencias porcentuales de los coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $Ti_3C_2T_x$ nanomaterial bajo una fuerza de 1N (1.6GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.	145
C.34.	Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $Ti_3C_2T_x$ nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).	146
C.35.	Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $Ti_3C_2T_x$ nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).	147
C.36.	Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $Ti_3C_2T_x$ nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).	148
C.37.	Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $Ti_3C_2T_x$ nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo una fuerza de 0.25N (1GPa).	149
C.38.	Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $Ti_3C_2T_x$ nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa).	150
C.39.	Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $Ti_3C_2T_x$ nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo una fuerza de 1N (1.6GPa).	151
C.40.	Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $Ti_3C_2T_x$ nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo una fuerza de 0.25N (1GPa).	152

C.41.	Coefficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa).	153
C.42.	Coefficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo una fuerza de 1N (1.6GPa).	154
C.43.	Coefficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo una fuerza de 0.25N (1GPa).	155
C.44.	Coefficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa).	156
C.45.	Coefficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo una fuerza de 1N (1.6GPa).	157
C.46.	Coefficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).	158
C.47.	Coefficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).	159
C.48.	Coefficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).	160
C.49.	Coefficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial bajo una fuerza de 0.25N (1GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.	161
C.50.	Coefficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.	162
C.51.	Coefficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial bajo una fuerza de 1N (1.6GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.	163
C.52.	Diferencias porcentuales de los coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial bajo una fuerza de 0.25N (1GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.	164
C.53.	Diferencias porcentuales de los coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.	165

C.54.	Diferencias porcentuales de los coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial bajo una fuerza de 1N (1.6GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.	166
C.55.	Coefficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).	167
C.56.	Coefficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).	168
C.57.	Coefficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).	169
C.58.	Coefficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo una fuerza de 0.25N (1GPa).	170
C.59.	Coefficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa).	171
C.60.	Coefficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo una fuerza de 1N (1.6GPa).	172
C.61.	Coefficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo una fuerza de 0.25N (1GPa).	173
C.62.	Coefficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa).	174
C.63.	Coefficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo una fuerza de 1N (1.6GPa).	175
C.64.	Coefficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo una fuerza de 0.25N (1GPa).	176
C.65.	Coefficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa).	177
C.66.	Coefficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo una fuerza de 1N (1.6GPa).	178

Capítulo 1

Introducción

El roce articular es inherente al movimiento humano e involucra un gran conglomerado de tejidos, dentro de ellos cartílago, huesos y ligamentos [1]. El fluido más importante del sistema articular corresponde al líquido sinovial. Compuesto por proteínas plasmáticas, componentes celulares, ácido hialurónico, citoquinas, factores de crecimiento y enzimas [2], permite el mantenimiento y regulación de la fisiología, a través de funciones lubricantes, reguladoras y metabólicas [3] al comportarse como una fina película de gel viscoso que lubrica la superficie articular y previene su desgaste [4].

Debido al movimiento y roce, todos los tejidos articulares están sujetos a estrés constante, produciendo desgastes importantes a lo largo de la vida [5]. En particular, el líquido sinovial disminuye su comportamiento lubricante a medida que cambia su entorno y composición con el avance de los años [6], conduciendo a enfermedades crónicas como artritis reumatoide y osteoartritis. Debido a que son enfermedades sin avances médicos claros de prevención, la mayoría de los esfuerzos actuales están enfocados en su tratamiento [7].

El reemplazo total de la articulación surge como una solución de último acceso, pero no menos utilizada, con más de 800000 de operaciones en EE. UU. para rodilla en el 2010 [8]. De estas, se estima que anualmente un 10% de los implantes protésicos articulares es rechazado [9], mientras que su esperanza de vida promedio son 15 años [10], donde luego se requiere reemplazar todo el implante.

La necesidad de reemplazo surge por la disminución de la capacidad aséptica de la articulación causada por daños al hueso, que a su vez son producidos por la acumulación de material particulado generado al desgastarse la prótesis con el movimiento constante [11].

Recientemente, se ha propuesto la utilización de nanomateriales como solución preventiva a los problemas mencionados [11]. De los materiales 2D, grafeno es el más estudiado y es utilizado ampliamente en ingeniería de tejidos, bio-detección, bio-imagen y administración de genes y medicamentos y poseen propiedades de hidrofilia, dispensabilidad, no toxicidad, bio-compatibilidad y un bajo coeficiente de fricción [11, 12]. Se ha propuesto también el uso de MXenos, cuyo miembro más explorado es $Ti_3C_2T_x$ [11]. Los Mxenos poseen una excelente conductividad eléctrica, una alta resistencia al desgaste, química de superficie ajustable y propiedades antibacterianas/antivirales inherentes [11, 13].

El uso de los materiales mencionados en bio-tribología se puede dividir en tres enfoques

principales: la deposición como recubrimientos protectores, la introducción como rellenos en compuestos o el uso como aditivos en fluidos, dependiendo de las necesidades de la aplicación que se les dé [11, 14, 15, 16]. En este sentido, cada material viene con ventajas y desventajas inherentes. Para superar los problemas específicos de cada uno manteniendo las propiedades positivas, el uso de compuestos es un enfoque interesante.

En consecuencia, esta tesis se enfoca en el estudio y la caracterización del efecto biotribológico de nanomateriales híbridos basados en grafeno/ $Ti_3C_2T_x$ bajo un sustrato de cromo-cobalto usados como aditivos en líquido sinovial artificial.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Conceptos Fundamentales

2.1.1. Tribología

La tribología es la ciencia y la tecnología de superficies que interactúan en movimiento relativo. Incorpora una multitud de campos científicos que incluyen la fricción, el desgaste, la lubricación, los lubricantes, los materiales de los recubrimientos, varias ramas de la física y la química de las superficies, y la selección y el diseño de sistemas de lubricación, y constituye una parte vital de la ingeniería. Todos los diseños mecánicos se ven afectados por ella; si no se emplean prácticas tribológicas adecuadas, se produce un desgaste excesivo e incluso pueden llegar a romperse [17].

2.1.2. Fricción

La fricción es la resistencia al movimiento que se experimenta cuando un cuerpo sólido se desliza sobre otro. La fuerza de resistencia F , que es antiparalela a la dirección del movimiento o de la fuerza aplicada para generarlo, se llama fuerza de roce y se clasifica, según si el cuerpo está estático o en movimiento, en fuerza de roce estática o dinámica, respectivamente [18]. Generalmente, se atribuye la última a los picos bajo estrés de cizalla producidos en la interfaz de asperezas en contacto y a la deformación de las asperezas que acomoda el movimiento relativo [19].

Así, se desprende que la fricción puede tener múltiples mecanismos.

- Adhesión: Interacciones a través de la interfaz que causa que se requiera una fuerza normal finita, denominada fuerza de adhesión, para separar los dos sólidos (ver figura 2.1 (a)). Las interacciones pueden ser mediante enlaces covalentes o por fuerzas débiles como van der Waals [20, 21, 22, 23].
- Deformación de asperezas: Deformación de los picos de la superficie del material al entrelazarse con los de la superficie contigua. Puede ser reversible (deformación elástica) o irreversible (deformación plástica). La transición de uno u otro régimen dependerá de la carga y tensión de los materiales y generalmente da como resultado un aumento de la fuerza de roce [20, 21].

- Fractura: En materiales quebradizos, las asperezas pueden romperse, lo que aporta a la fricción al causar microdeslizamientos o aportes al movimiento relativo local entre los cuerpos [20, 24].
- Trinquete: Este mecanismo comprende el escalamiento que puede tener una aspereza al dejar atrás la punta de otra en el movimiento, así, la carga para mantener el movimiento debe ser proporcional a la pendiente de la aspereza (ver figura 2.1 (b)) [20, 25].
- Tercer cuerpo: Durante el contacto de cuerpos sólidos en movimiento relativo, pueden desprenderse partículas de contaminación o desgaste quedando atrapadas en la interfase (ver figura 2.2). Esto aumenta el coeficiente de fricción al introducir un elemento de arrastre entre los cuerpos, donde la interfase también tiene que sortear o deformar las asperezas en el movimiento [20].

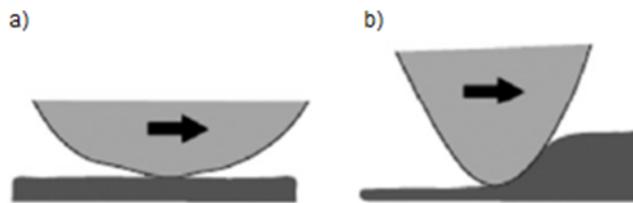


Figura 2.1: Mecanismos de Fricción: (A) Adhesión, (B) Trinquete [25].



Figura 2.2: Mecanismo de Fricción: Tercer Cuerpo [20].

Se establece, entonces, que la fuerza de fricción F es proporcional a la carga normal N entre los cuerpos, lo que permite definir un coeficiente de fricción (COF) μ tal que $F = \mu N$, representando la relación de dos fuerzas que actúan paralela o perpendicularmente a una interfaz entre dos cuerpos en movimiento relativo o en movimiento relativo inminente, respectivamente [18, 26].

2.1.3. Desgaste

El desgaste se define como un cambio topográfico en la superficie del material causado por el contacto con otro cuerpo en un estado de deslizamiento. Puede producirse como una deformación plástica de la superficie o como la pérdida progresiva de materia de la superficie de un cuerpo. Los eventos que conducen al cambio topográfico y eliminación de material de un sistema tribológico dado son clasificados en dos grupos de procesos tribológicos [27].

- Interacciones de estrés: Son causadas por la acción combinada de las fuerzas de carga y fuerzas de fricción y conducen a los procesos de desgaste “fatiga superficial” y “abrasión”.

El primero comprende ciclos de estrés, cambios microestructurales, formación de grietas y delaminaciones. El segundo comprende microcortes, microfisuras y microarado [27].

- Interacciones materiales: Son causadas por las fuerzas intermoleculares entre los cuerpos sólidos que interactúan o entre ellos y la atmósfera ambiental (o el medio interfacial) y conducen a los procesos de desgaste “reacciones triboquímicas” y “adhesión”. El primero comprende la formación de películas triboquímicas que interactúan con los cuerpos en contacto y el segundo comprende la formación y fractura de microestructuras superficiales de contacto por la transferencia de material desprendido [27].

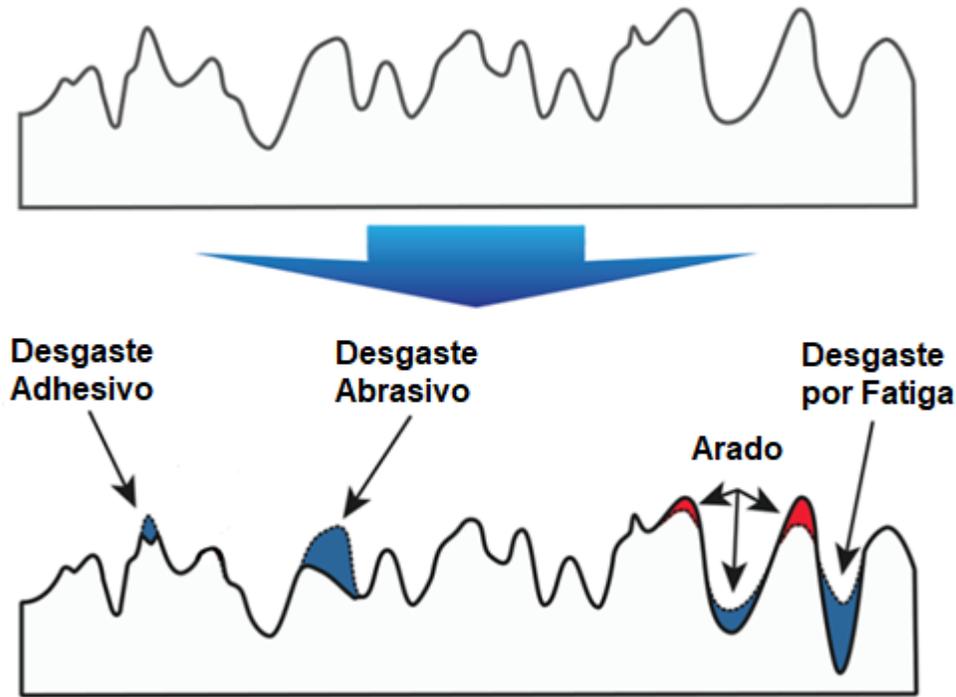


Figura 2.3: Mecanismos de Desgaste [28].

2.1.4. Lubricación

La lubricación es el proceso y la técnica empleada para reducir el desgaste de una o dos superficies cercanas y en movimiento entre sí, interponiendo una sustancia llamada lubricante entre las superficies para soportar o ayudar a soportar la carga (presión generada) entre las mismas mediante una reducción en su contacto. La lubricación se clasifica en varios regímenes en los cuales los objetivos son (I) reducir el desgaste y evitar la pérdida de calor que se produce por el contacto de las superficies en movimiento, (II) proteger de la corrosión y reducir la oxidación, (III) actuar como aislante en las aplicaciones de los transformadores, y (IV) actuar como agente de sellado contra la suciedad, el polvo y el agua [29]; siendo el primero y segundo de especial importancia para esta investigación.

Los regímenes de lubricación que existen pueden clasificarse como hidrodinámicos (ver figura 2.4 (a)), de límite (ver figura 2.4 (c)) y elastohidrodinámicos [30]. La lubricación hidrodinámica corresponde a aquella en que las superficies de deslizamiento están completamente

separadas por una película lubricante interfacial (como son rodamientos de bolas, deslizantes, de empuje y de láminas), y generalmente posee los menores desgastes y coeficientes de fricción [30, 19]. La lubricación de límite se define como aquella en la que las superficies de deslizamiento están separadas por una película molecular muy fina de lubricante, por lo que las naturalezas química y física de las superficies y del lubricante son de gran importancia [31]. La lubricación mixta (ver figura 2.4 (b)) es una combinación de contacto hidrodinámico y de límite entre las superficies móviles. Esta condición de lubricación es inestable, y normalmente se recupera el comportamiento totalmente hidrodinámico o conduce a un estado de total lubricación de límite [30].

Las presiones desarrolladas en películas delgadas de lubricante pueden alcanzar proporciones capaces de deformar elásticamente las superficies límite del lubricante, y las condiciones en la interfaz de deslizamiento se clasifican entonces como elastohidrodinámicas [30].

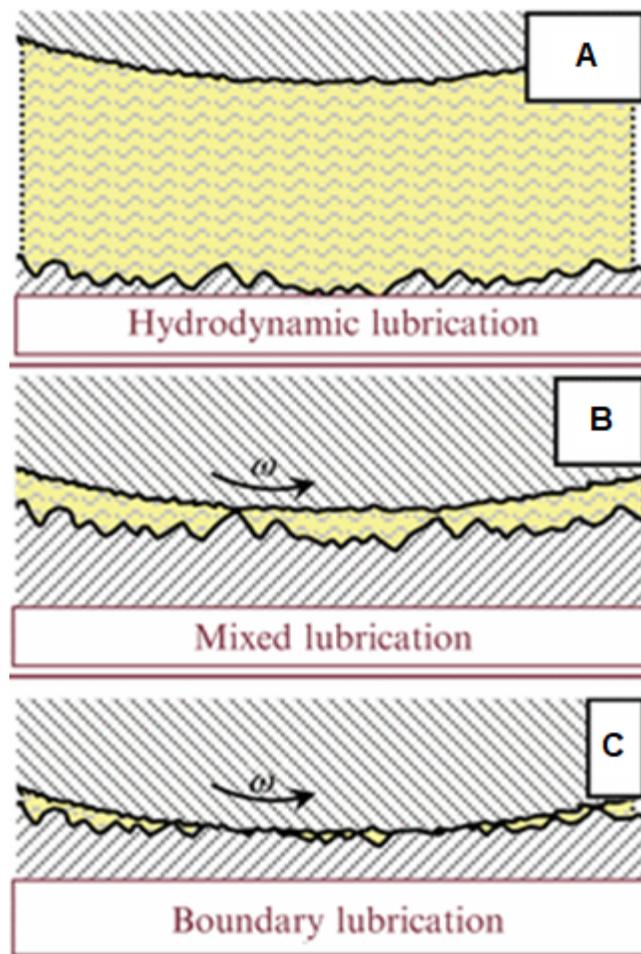


Figura 2.4: Regímenes de Lubricación: (A) Hidrodinámico, (B) Mixto, (C) De Límite [32].

2.2. Líquido Sinovial

Como cualquier mecanismo, el cuerpo humano necesita de sistemas articulares mecánicos capaces de soportar altas cargas, proveyendo un movimiento fiable. Para soportar y lubricar esos movimientos, los extremos de los huesos en las articulaciones están cubiertos por una capa de unos pocos milímetros de espesor de cartílago articular liso inmerso en un fluido natural llamado líquido sinovial; el cual llena la cavidad articular delimitada por la membrana sinovial [33].

2.2.1. Caracterización General

El líquido sinovial es un dializado de plasma sanguíneo de viscosidad variable entre 10 y 34 Pa·s bajo esfuerzos promedios del día a día [34, 35], una concentración promedio de 1.019 g/cm^3 [36] y un pH de 7.4 [37]. Es producido por la membrana sinovial, que es el revestimiento interno del cartílago articular. Los micropliegues de esta membrana responden al movimiento articular y regulan la presión intraarticular, que abarca un rango de 13.58 ± 7.74 kPa [38]. Se ha reportado que la cantidad de líquido sinovial en la articulación de la rodilla varía de 0.5 a 2 mL, con un volumen a partir de los 0.2 mL [35] para rodillas normales, y aumentos de hasta un 500 % en aquellas que presentan inflamaciones y enfermedades artríticas [39, 40].

2.2.2. Composición

Compuesto por lubricina, ácido hialurónico, fosfolípidos, proteinasas, colagenasas y prostaglandinas, en ayuda de otros compuestos y bajo condiciones de pH y temperatura adecuadas, es capaz de lubricar hidrodinámicamente del cartílago articular y ser fuente de nutrientes por difusión para las estructuras circundantes, incluyendo el cartílago, el menisco, el labrum, etc [2, 33].

El contenido de proteínas es de aproximadamente el 2 % y es idéntico al del plasma sanguíneo [35]. Los fluidos sinoviales contienen proteoglicano-4 (PRG4) en un rango de 0.05-0.35 mg/mL, ácido hialurónico (HA) en un rango de 1-4 mg/mL, y fosfolípidos activos de superficie (SAPL) con 0.1 mg/mL [35, 41]. Presenta también iones de calcio, hierro, potasio, manganeso, sodio y fósforo en concentraciones de 12.74 ppm, 0.08 ppm, 36.74 ppm, 4.07 ppm, 714.58 ppm y 14.57 ppm, respectivamente [42].

2.2.3. Composición detallada de principales componentes

2.2.3.1. Ácido hialurónico

En el organismo, el ácido hialurónico está presente en forma de la sal hialuronato, que es un glicosaminoglicano de alto peso molecular formado por repeticiones de disacáridos de N-acetilglucosamina y ácido glucurónico. En la configuración beta, todos sus grupos voluminosos (los grupos hidroxilo, la fracción de carboxilato y el carbono adyacente del azúcar anomérico) están en posiciones ecuatoriales estéricamente favorables, mientras que todos los átomos de hidrógeno pequeños ocupan las posiciones axiales menos favorables. Así, la estructura del disacárido es energéticamente muy estable [43].

En solución fisiológica, una molécula de hialuronano es rígida; los átomos de hidrógeno axiales forman un lado no polar y relativamente hidrofóbico, mientras que las cadenas laterales ecuatoriales forman un lado más polar e hidrofílico, creando una estructura de cinta retorcida que adopta la forma de una bobina expandida y aleatoria. Estas cadenas se enredan en concentraciones muy bajas y tienen una viscosidad extremadamente alta pero dependiente del esfuerzo de cizalla en concentraciones más altas [34, 43].

2.2.3.2. Peptidoglicano-4

También conocida como lubricina, es una glicoproteína altamente glicosilada que funciona en la lubricación de límite de la articulación e inhibe la hiperplasia de la membrana sinovial [44]. Muestra grandes cantidades de residuos de serina (>5%) y treonina (>20%), y reactividad a lectinas [45, 46]. Contiene un dominio central de mucina flanqueado por los extremos N y C globulares, un dominio similar a la somatomedina B (SMB) y un dominio similar a la hemopexina. Una de las funciones del N-terminal es crear un enlace disulfuro que une los dos monómeros de lubricina. Así, la lubricina nativa existe como monómero y dímero [47, 48, 49].

Se ha descrito una relación sigmoidal con la concentración de lubricina, en donde una concentración alta disminuye la fricción, mientras que una concentración baja permite una mayor fricción [49].

La lubricina es capaz de actuar sinérgicamente reaccionando y uniéndose con el ácido hialurónico quimiosorbido para formar un gel viscoelástico que reduce el coeficiente de fricción y aumenta la resistencia de la superficie contra el desgaste abrasivo [22], en donde la quimisorción del hialuronato es crítica para el inicio de las reacciones que llevan a tales resultados [49, 50].

2.2.3.3. Fosfolípidos activos de superficie

Si bien el líquido sinovial contiene componentes lubricantes que determinan su estado de lubricación hidrodinámico, por su naturaleza polar estos no pueden ser los mismos que compongan los estados de lubricación de límite [51]. Otros estudios han determinado que la lubricación sigue siendo la misma si se sustituye el líquido sinovial de la articulación por solución salina durante un tiempo limitado hasta que se agota el revestimiento adsorbido del lubricante límite [51], y que existe una pérdida de la capacidad lubricante tras la digestión del líquido sinovial con fosfolipasa [49]. Por lo tanto, el líquido sinovial no constituye el único factor lubricante, sino que también actúa como carrier para transportar el lubricante límite a su lugar de adsorción [51].

Este último corresponde a los fosfolípidos activos de superficie (SAPLs). Son fosfolípidos que se depositan y adsorben en los tejidos cartilagosos superficiales de la articulación, formando bicapas capaces de ejercer un régimen de lubricación de límite [52] al impedir la formación de enlaces de hidrógeno en las subfases del cartílago, previniendo así la fusión de las superficies cartilaginosas [53, 54].

Pueden reducir la tensión superficial del agua y ser fácilmente adsorbidos a sólidos hi-

drofílicos, cuyas superficies se vuelven entonces hidrofóbicas. Estas monocapas adsorbidas de surfactante sinovial son capaces de reducir el coeficiente de fricción en estado seco y bajo carga fisiológica hasta en un 97 % en el caso de los extractos de SAPLs y en un 99 % en el caso de la fosfatidilcolina sola [51].

Los SAPLs se componen de 8 clases de fosfolípidos: fosfatidilcolina, lisofosfatidilcolina, fosfatidiletanolamina, fosfatidiletanolamina basada en plasmágenos, fosfatidilglicerol, fosfatidilserina, esfingomielina y ceramida, siendo la fosfatidilcolina la clase de fosfolípido predominante con una representación del 67 % de todos los fosfolípidos (135 nmoles/mL), seguida de la esfingomielina y la lisofosfatidilcolina (17 % y 10 %, respectivamente) [55].

A su vez, la fosfatidilcolina se compone principalmente de los fosfolípidos POPC (33 %), PLPC (28 %) y SLPC (27 %) [56].

2.3. Líquido sinovial sintético

El líquido sinovial, si bien es crucial en la lubricación de los mecanismos articulares, no está exento de dificultades. Con la edad o por causa de accidentes se pueden sufrir variaciones en la secreción de los compuestos constituyentes, provocando cambios en su concentración [6].

Estos cambios pueden dar como resultado una capacidad reducida del líquido sinovial de lubricar las superficies articulares y generar ambientes metabólicos desfavorables, contribuyendo conjuntamente al deterioro de las articulaciones [3, 57]. Tales desgastes pueden llevar a situaciones de deterioro total, necesitando un reemplazo protésico completo de la articulación.

En este sentido, se utiliza líquido sinovial sintético para replicar la funcionalidad del natural y permitir el correcto funcionamiento de la prótesis [8].

Así, para las pruebas y ensayos a mostrar en esta tesis se utilizará líquido sinovial sintético artificial obtenido comercialmente de BIOCHEMAZONE con número de producto BZ183. Acorde a la ficha técnica provista por la empresa, corresponde a una solución acuosa y miscible en agua, de pH 7.4 ± 0.2 a 25 ± 0.4 °C. Posee un punto de ebullición de 100°C, una densidad de 1.05 kg/L, un color ligeramente turbio y es inodoro. Se compone de minerales, aminoácidos, lípidos, fosfolípidos, componentes inorgánicos y orgánicos, proteínas séricas, glucosa, vitaminas, albúmina, mucoproteínas, ácido siálico, ácido hialurónico, urea, lubricante y gammaglobulinas. Además, contiene sales Na⁺, PO₄³⁻, K⁺, Ca⁺, Cl⁻, estabilizadores, compuestos controladores de viscosidad, lisozimas y sales antifúngicas y antibacteriales [58].

A pesar del excelente rendimiento clínico de las prótesis articulares, el aflojamiento aseptico inducido por el desgaste es una de las principales causas de fracaso prematuro de los implantes [11], por lo cual las investigaciones se centran en el mejoramiento de las propiedades de roce y desgaste de los sistemas protésico.

Recientes estudios en lubricación han guiado los esfuerzos de investigación hacia el uso de nanomateriales naturales y sintéticos para mejorar las propiedades tribológicas de los lubricantes industriales [59, 60], e incluso se ha propuesto su aplicación en sistemas de lubricación

biológicos [11, 61, 62]. En particular, nanomateriales 2D como grafeno y $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ son frecuentemente recomendados como sujetos de estudio [11].

2.4. Nanomateriales

En su sentido más básico, un nanomaterial corresponde a materiales con un tamaño de 1–1000 nm en al menos una dimensión. Sin embargo, comúnmente se definen como de diámetro en el rango de 1 a 100 nm [63]. Así, un nanomaterial 0D tiene sus 3 dimensiones confinadas a la nanoescala, con forma esférica o como agregados sin forma aparente, y uno 2D tiene solo 1 dimensión en la nanoescala, con forma de láminas o mallas planas [64].

Varios nanomateriales han sido ya extensamente estudiados [65], entre ellos puntos cuánticos de grafeno [66], puntos cuánticos de carbono [67], nanopartículas magnéticas [68], *up-conversion nanoparticles* [69], *polymer dots* [70], nanodiamantes [71] y otros [72] representan el campo de los nanomateriales 0D. Grafeno [73], óxido de grafeno [74], óxido de grafeno reducido [75], dicalcogenuros de metales de transición (TMDs) [76], óxidos de metales de transición (TMOs) [77] y Mxenos [78], de los cuales el más estudiado corresponde a $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [11], representan el campo de nanomateriales 2D.

2.4.1. Propiedades

Como en la mayoría de los campos, las propiedades de cada material varían sustancialmente y cada uno posee particularidades que los hacen adecuados para usos específicos [11]. Aun así, es posible categorizar un abanico general de propiedades de cada tipo de nanomaterial.

Los materiales 0D poseen estabilidad óptica, fotoluminiscencia dependiente de la longitud de onda, estabilidad química, permeabilidad celular y biocompatibilidad [64]. Tribológicamente hablando, son capaces de generar efectos de rodamiento (por su naturaleza esférica) [79], deslizamiento (cuando se pierde la forma esférica debido a aglomeraciones) [80] y la formación de tribopelículas (por delaminación de las partículas bajo presiones suficientemente grandes) [81], todas aumentando el comportamiento lubricante de la solución [82].

En cambio, los materiales 2D poseen propiedades físicas, químicas, estructurales, eléctricas y ópticas únicas, gran relación superficie-volumen, química de superficie sintonizable y funciones personalizables [11, 83, 84, 85, 86]. En el ámbito tribológico los nanomateriales 2D pueden actuar como películas de fácil desprendimiento, nano-rodamientos, sistemas de llenado de huecos o de regulación de flujo por orientación, reduciendo así la fricción (ver figura 2.5) [11, 87]. Dependiendo de las condiciones operativas y ambientales, los materiales 2D forman triboláminas a través de reacciones triboquímicas [88, 11], que se caracterizan por una baja resistencia al cizallamiento y pueden ser transferidas al contracuerpo [11, 89, 90]. Las interfaces tribocapa/tribocapa recién formadas pueden disminuir sustancialmente la fricción y el desgaste, prolongando así la vida útil [11].

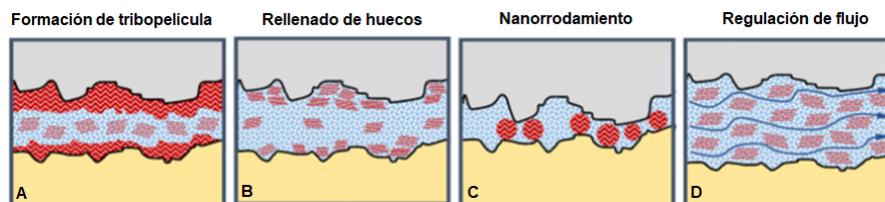


Figura 2.5: Mecanismos de Lubricación para Nanomateriales 2D: (A) Formación de la película inducida triboquímicamente, (B) Disminución de la rugosidad de la superficie relleno los huecos cóncavos, (C) Efecto de nanorrodamiento, (D) Regulación del flujo [11].

Debido a la variabilidad de propiedades dependiente de cada material [11], las siguientes secciones se centrarán en los materiales con los que se trabajará, es decir, grafeno y $Ti_3C_2T_x$, aludiendo en mayor parte a sus propiedades tribológicas y de biocompatibilidad.

2.5. Grafeno

Posee una forma estructural planar de 1 átomo de grosor, distribuida como panal de abeja hecha solo por carbonos (ver figura 2.6) [12, 91]. Acorde a lo mencionado anteriormente, es un tipo de nanomaterial 2D de alto interés científico, con propiedades de roce, desgaste y biocompatibilidad excelentes [11, 92].

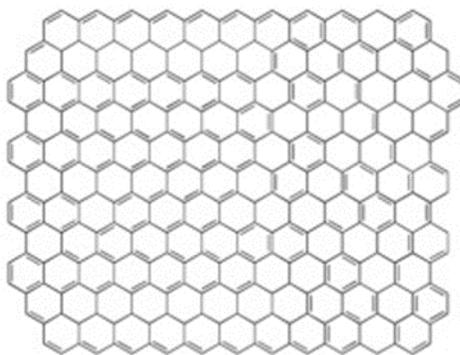


Figura 2.6: Imagen representativa del Grafeno [91].

El grafeno posee sobresalientes propiedades mecánicas y presenta una conductividad térmica y eléctrica muy elevada, generalmente debidas a una hibridación sp^2 en todos sus carbonos [12], tiene una masa efectiva nula, es impermeable a los gases, presenta una elevada movilidad de los portadores de carga, mientras que es ópticamente transparente [93].

Morfológicamente hablando, el grafeno se observa como un material semitransparente con ondulaciones y arrugas dependientes de la cantidad de láminas que se hayan preparado [94]. Las características ópticas se observan de buena manera en la figura 2.7, en que se presentan nanoplatos de grafeno entre 1 y 5 nm de área.

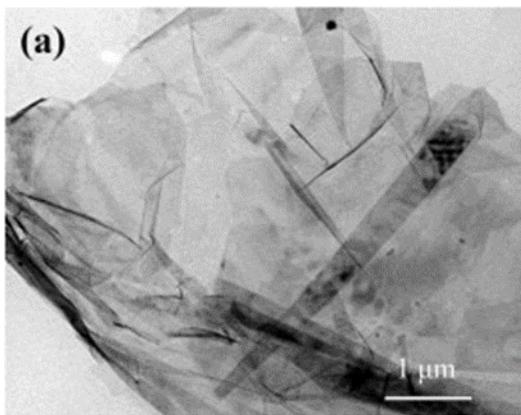


Figura 2.7: Imágenes TEM de Nanoplatos (Nanoplates) de Grafeno (1-5nm) [94].

2.5.1. Propiedades mecánicas y químicas

Es extremadamente rígido, con una resistencia a la tensión de 130GPa y un módulo de Young de 1TPa [95]. Si bien existen modelos atómicos que detallan las interacciones que proveen al grafeno sus propiedades mecánicas [96], generalmente se resume la razón en la estabilidad de sus enlaces de hibridación sp^2 , en específico en los orbitales p_z , que forman las bandas π que se deslocalizan sobre la hoja de carbonos que constituyen el grafeno [97]; así permitiendo que se opongan a las variedades de deformaciones del plano [97].

El grafeno también es químicamente inerte por las bandas π deslocalizadas, pero se han desarrollado mecanismos para convertir la hibridación de sus carbonos de sp^2 a sp^3 mediante la formación de enlaces simples con grupos externos, como la adición de radicales libres, para poder formar nuevos materiales 2D [98].

Por la misma razón, es capaz de formar barreras de difusión naturales que actúan como sistemas físicos de separación. Aplicado entre metales y reactantes, se ha demostrado que previene la difusión y las reacciones con gases oxidantes y soluciones líquidas; demostrando además resistencia a peróxidos de hidrógeno [99]. Si bien se puede producir una oxidación parcial en los límites de los granos de grafeno, se ha observado que las láminas proporcionan una protección casi perfecta dentro de los granos [99].

Considerando todo lo mencionado anteriormente, el grafeno tiene una serie de dificultades, principalmente atribuidas a sus procesos de síntesis. Por ejemplo, el proceso de exfoliación química, que se basa en la inmersión de grafito en una solución ácida bajo un tratamiento térmico y posterior sonicación e inmersión en solución alcalina, puede producir grafeno parcialmente oxidado o la degradación parcial de los enlaces sp^2 a estructuras $sp^2 - sp^3$. El proceso de crecimiento epitaxial puede producir defectos de superficie de grano y puede introducir grain boundaries que causan una falta en la homogeneización. Otro último ejemplo sería la deposición química por vapor, donde la desventaja principal es que, al transferirse el grafeno desde el metal a la superficie del sustrato a usar, puede llevar a desalineamientos superficiales que aumentan el grado de error [100].

2.5.2. Propiedades tribológicas

Se ha propuesto que nanoláminas de grafeno juegan un papel en las actividades de fricción entre metales y forman una tribocapa lubricante para proteger las superficies de contacto de un desgaste adhesivo. Durante el proceso de movimiento entre superficies, el grafeno se somete a esfuerzos de cizalla. En el caso de algunas nanoflakes de grafeno, la estructura de capas se destruye y se transforma en fragmentos de carbono defectuosos o incluso en carbono amorfo. Estos tribo-productos de grafeno degradados en su estructura, junto con otras nanoláminas de grafeno restantes, se adhieren a las superficies para aportar en la formación de las tribocapas [101]. La extrema flexibilidad del grafeno juega un papel importante a la hora de determinar la verdadera área de contacto en las rugosidades de las superficies [102]. También se ha demostrado que para sistemas de interfase grafeno/grafeno gobierna el modelo de deslizamiento interlámina (*interlayer sliding*), donde las láminas de grafeno son capaces de deslizarse gracias a la ruptura de las interacciones no covalentes, como interacciones de van der Waals [89, 102], permitiendo la disminución del coeficiente de roce mientras más aumente la cantidad de láminas en el sistema [103], y la disminución del desgaste por fricción en las superficies [103].

El grafeno también es capaz de ejercer el ya descrito efecto de pasivación, que no solo ayuda a reducir la tribo-corrosión, que da lugar a un bajo desgaste, sino que también proporciona un fácil movimiento de cizalla y, por lo tanto, da lugar a la reducción de la fricción [104], incluso en sistemas de lubricación por agua [64].

El grafeno se ha investigado ampliamente en el campo de la biotribología. Se han reportado aumentos del 18 % en la resistencia a la deformación del sistema grafeno/UHMWPE (polietileno de ultra alto peso molecular) con 1.5 % de grafeno en peso [105], con una mejora del 54 % en la tenacidad a la fractura y 71 % en la resistencia a la tracción para el mismo sistema [106], además de mejoras en el módulo elástico. Similarmente, se reportó una reducción del coeficiente de roce del 68 % y una mejora en la resistencia al desgaste en un factor de 4.5 [107]. Se ha probado el grafeno también en sustratos de titanio, obteniendo reducciones del COF de hasta un 80 % [108] y aumentos de la dureza en un 72 % [74].

2.6. Ti₃C₂T_x

Corresponde al material más estudiado en la familia de los Mxenos [11]. Los Mxenos son estructuras 2D creadas a partir de fases MAX con composición M_{n+1}AX_n, donde M es un metal de transición (TM), A está formado por elementos de los grupos IIIA y IVA, y X es carbono o nitrógeno. En contraste con el grafito y otras estructuras de capas, donde las fuerzas de van der Waals mantienen las capas unidas, las fases MAX se distinguen por una sus características de enlace. Los enlaces M-X son fuertes, direccionales y covalentes, mientras que los enlaces M-A son sustancialmente más débiles, y los enlaces M-A son demasiado resistentes para ser rotos mecánicamente. En consecuencia, los Mxenos se crean a partir de fases MAX mediante *chemical selective etching* de las capas A (ver figura 2.8). La pérdida de la capa A desestabiliza la unión entre las distintas capas MAX. Como resultado, se crean películas finas MX, a menudo con un grosor de unas pocas capas atómicas (menos de 1 nm) [13, 109, 110, 111, 112]. La fórmula general corresponde a M_{n+1}X_nT_x con T_x representando

las terminaciones superficiales como O, OH, F o Cl [111].

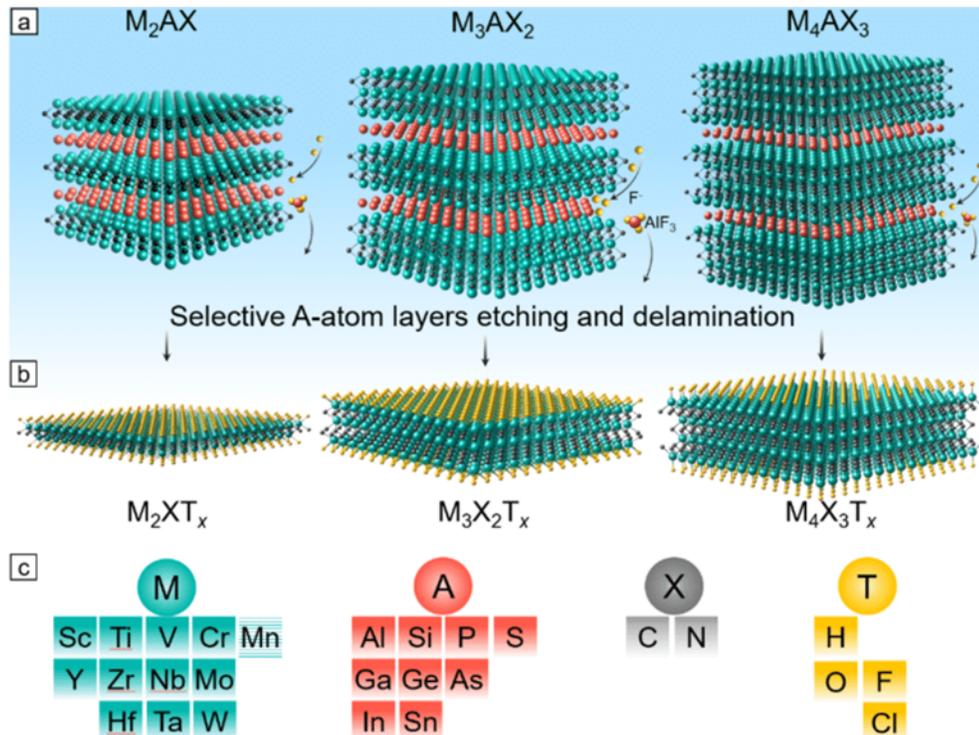


Figura 2.8: Imagen ilustrativa del proceso *Selective Chemical Etching* para la creación de un MXeno [113].

El $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ responde a las propiedades de los Mxenos, que incluyen la alta conductividad eléctrica y las propiedades mecánicas de los carburos/nitruros de metales de transición; superficies funcionalizables hidrofílicas, alto potencial zeta negativo, que permite soluciones coloidales estables en el agua, y la eficiente absorción de ondas electromagnéticas [11, 110]. Además, posee buenas propiedades mecánicas y térmicas, como resistencia a la temperatura, resistencia a la tensión, límite de fluencia y otros [111].

Las láminas de Ti_3C_2 , acorde a la figura 2.9, presentan bordes marcados, apariencia transparente y capas Ti y C distinguibles [114].

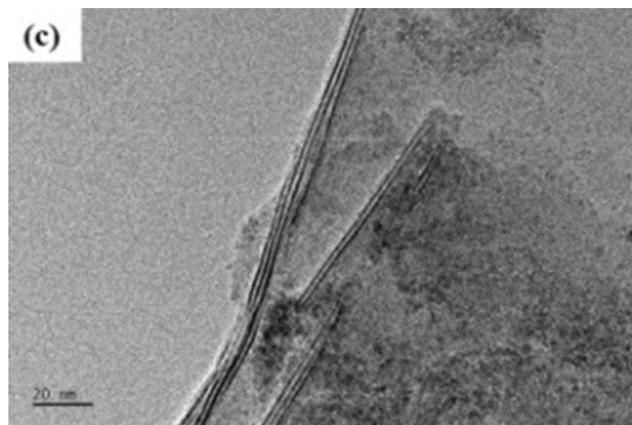


Figura 2.9: Imagen TEM de Nanoláminas de $Ti_3C_2T_x$ bajo magnificación [114].

2.6.1. Propiedades mecánicas y químicas

Las propiedades mecánicas de los Mxenos no han sido extensamente estudiadas por su extrema novedad. Aun así, se encontró que la resistencia a la tensión de 570 MPa en una lámina de Ti_3C_2 de 940 nm de espesor [115, 116], y que el módulo de Young para este material puede llegar hasta 100 GPa [116]. Las razones para estos valores no se han determinado con exactitud, pero se postula que influye el área superficial, grupos funcionales y cantidad de láminas, entre otros [116].

La resistencia a la tensión, si bien tiene valores reportados ya mencionados, varía sustancialmente con el grosor de la muestra. Esto se puede explicar en un mayor número de defectos y láminas incompletas en las escamas más gruesas. Esto reduce la sección transversal efectiva y provoca la formación de zonas de concentración de tensiones [116, 117].

El $Ti_3C_2T_x$ es reactivo por los grupos funcionales de su superficie, posee amplia capacidad de dispersión en solventes orgánicos y puede presentar agregaciones coloidales debidas a interacciones de van der Waals [118, 119].

También, es altamente susceptible al estrés degenerativo por oxidación. Los mecanismos por los cuales sucede la oxidación se describen en la literatura [120]. Las consecuencias de este fenómeno son el deterioro de todas las propiedades intrínsecas del material, dejándolo, por consecuencia, inútil. En soluciones acuosas, el $Ti_3C_2T_x$ es fácil de oxidar debido a los grupos hidroxilos de la superficie, que son atacados por el oxígeno disuelto y las moléculas de agua que hacen que el $Ti_3C_2T_x$ pierda su conductividad eléctrica original. En general, los bordes los Mxenos son más vulnerables a las moléculas de agua o al oxígeno disuelto que la superficie de la base; por lo tanto, la oxidación comienza desde los bordes [120, 121].

Al ser una familia nueva de materiales, diversos desafíos están todavía sin soluciones completas. Algunos de ellos son la adaptación de la química de superficie y de las funcionalidades específicas para conseguir efectos no tóxicos, la elección del método de síntesis y de las modificaciones de la superficie que determinan la composición química más neutra, dirigir la selectividad hacia la reducción de la viabilidad de las células seleccionadas en función de la dosis y el tiempo, comprender los efectos de una mayor sensibilidad en varios tipos de células

en relación con otras, controlar el mecanismo de acción de la citotoxicidad: pro-oxidativo y anti-oxidativo, el diseño de modificaciones superficiales fáciles para mejorar la biocompatibilidad, comprender el mecanismo de acción pro-apoptótico, la influencia en la exposición genética y el ciclo celular, y estabilizar la oxidación de la superficie que conduce a la aparición de óxidos metálicos biológicamente activos [122].

2.6.2. Propiedades tribológicas

Las láminas de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, al igual que las de grafeno, son susceptibles al fenómeno de *interlayer sliding*. Las causas de este fenómeno en el MXeno, sin embargo, corresponden a la ruptura de los enlaces de hidrógeno entre las distintas láminas. El deslizamiento entonces debe aparecer antes de que los enlaces se vuelvan a reformar [123]. Esta explicación introduce una barrera energética controlable para que suceda el *interlayer sliding*, donde la cantidad y tipo de grupos funcionales y la distancia entre láminas afecta a la cantidad de energía necesaria para lograr el fenómeno [123].

Así, el material es capaz de formar una tribocapa de lubricación por contacto, sucediendo por reacciones triboquímicas con el sustrato que a su vez pueden generar reactivos que aportan en la lubricación. Por ejemplo, con sustratos de Si_3N_4 y de zafiro, la producción de óxidos de silicio coloidales y óxidos de titanio en la tribocapa promueve la lubricación de la capa límite [123, 124]. La tribopelícula que contiene *nanoflakes* de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, se absorbe en la superficie de zafiro, lo que formó una capa de adsorción física en la superficie de zafiro. Esta absorción puede llevar a la transferencia de la *sliding interface* desde la interfaz Si_3N_4 /zafiro a las intercapas de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ debido a la tensión de cizallamiento mucho menor de la intercapa [123, 125]. Así, la tensión de cizalla de la lubricación de frontera puede reducirse significativamente mediante la formación de *tribofilms*.

Otro mecanismo tribológico corresponde al llenado de cavidades superficiales, donde el MXeno es capaz de formar una tribocapa local que nivela las asperezas superficiales [11]. Además, se ha propuesto la regulación del flujo de lubricante mediante el posicionamiento paralelo de las nanoláminas [11, 90].

Varias configuraciones de materiales que incorporan Mxenos se han testeado con prometedores resultados. La adición de 3% en peso de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ a resina epóxica alcanzó un estado de superlubricidad y permitió la reducción del desgaste por más del 97% [126], permitieron reducir el COF y el desgaste hasta un 94% y aumentar la vida útil en un 54% usando $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ como lubricante sólido en rodamientos [127], permitió el desarrollo de un copoliéster MXeno-aromático virtualmente sin desgaste en su interacción con líquido sinovial [128].

2.7. Nanomateriales híbridos

Los nanomateriales híbridos se definen como conjugados químicos únicos de materiales orgánicos o inorgánicos [129, 130]. Es decir, son mezclas de dos o más componentes inorgánicos, dos o más componentes orgánicos, o al menos uno de ambos tipos de componentes. El material resultante combina las características intrínsecas de sus componentes individuales con

propiedades adicionales debidas a los efectos sinérgicos entre los componentes [131, 132, 133]. Como resultado, las propiedades de los nanomateriales híbridos pueden ajustarse al modificar su composición y morfología [131].

Los reportes de materiales híbridos de $Ti_3C_2T_x$ /Grafeno como lubricantes son escasos. Se ha documentado la creación de $Ti_3C_2T_x$ /rGO para nanocompósitos retardantes de fuego, donde se encontró que la intercalación de las láminas de MXeno y rGO permitió una dispersión homogénea en la matriz [134]. También se estudió el sistema $Ti_3C_2T_x$ /G como modificadores de fricción en motores de aceite sin detallar mecanismos de acción [135]; y la creación de películas porosas de $Ti_3C_2T_x$ /rGO para facilitar la difusión y transporte iónico entre electrodos, donde el grafeno oxidado es capaz de corregir la mala propiedad de transporte iónico inherente al MXeno [136].

2.8. Uso de nanomateriales en tribología

2.8.1. Deposición

La deposición química implica una reacción en la que el producto se autoensambla y recubre el sustrato. Puede dividirse en deposición química por vapor, deposición química por baño y deposición electroquímica [14], los cuales ya han sido extensamente descritos en la literatura [137, 138, 139].

2.8.2. Rellenos

Corresponde a la utilización de nanomateriales usualmente como añadidos a una matriz polimérica con tal de mejorar o añadir propiedades al material compuesto mediante el llenado de espacios [15]. En la actualidad, los nanomateriales se utilizan como rellenos para mejorar las propiedades de gas y agua de las mezclas de polímeros [15, 140, 141]. La razón es que pueden dispersarse fácilmente en las mezclas de polímeros debido a su elevada área interfacial. Esto ayuda a aumentar la dificultad de la difusión de cualquier molécula o gas permeable en las mezclas de polímeros [15, 142].

2.8.3. Aditivos

Corresponde a la adición de nanomateriales a un sistema de lubricación sólido o líquido mediante dispersión del nanomaterial en el lubricante. Se utilizan para superar las desventajas de los aditivos antidesgaste y antifricción tradicionales relacionadas con la necesidad de reacciones químicas con los sustratos y, por lo tanto, con el tiempo de espera para la formación de una tribocapa en la superficie de fricción. La principal ventaja de las nanopartículas es su tamaño nanométrico, que le permite funcionar como un relleno para la interfaz de fricción y combinando propiedades dependiendo de si son aditivos antidesgaste, de presión extrema, o modificadores de fricción [16, 143].

Basados en los elementos que los componen, los aditivos nanolubricantes pueden dividirse en tres tipos: aditivos basados en nanometales, nanocarburos y nanocompuestos [16].

Los primeros generalmente presentan baja tensión por esfuerzos de cizalla y bajo punto

de fusión, excelentes capacidades de reducción de la fricción, antidesgaste y autorreparación. Una familia común de nanometales son los que contienen cobre, ya que presentan pequeño tamaño de partícula, bajo punto de fusión y buena y controlable ductilidad. Son capaces de formar tribocapas, actuar como rodamientos o rellenar las irregularidades de la superficie [16, 144, 145].

Los segundos, en general, ofrecen buena estabilidad química y excelentes propiedades mecánicas y tribológicas. Dentro de ellos están el grafeno y nanodiamantes, así como fulerenos, *quantum dots*, nanotubos y otros [16].

Los terceros son compósitos de 2 o más nanomateriales; tienen excelentes propiedades mecánicas y lubricantes porque los aditivos pueden formar una tribocapa que posee efectos lubricantes sinérgicos.

2.9. Biocompatibilidad

Los grupos funcionales (-F, -OH y -O), el tamaño (1-100 nm), el estado oxidativo (Ti_2O_3), los procedimientos de producción, el tipo y las dosis administradas y los tiempos de exposición (24-48h) afectan a la citotoxicidad de un MXeno. El recubrimiento con biopolímeros puede reducir la toxicidad, estabilizar las partículas y mejorar la absorción celular. Modificar las características superficiales de un MXeno, conjugándolo con biopolímeros, es un método para disminuir su citotoxicidad. Se ha demostrado que los recubrimientos con polietilenglicol (PEG), ácido poli-láctico-co-glicólico (PLGA), quitosano, poli-L-lisina, colágeno y fibroína de seda reducen principalmente la toxicidad y mejoran la biocompatibilidad [146, 147]. Aun así, se han demostrado excelentes resultados en tesis in vitro de citotoxicidad, con porcentajes bajos de muerte celular y gran potencial de adhesión [148]. Se han obtenido resultados de citotoxicidad nula hasta $65 \mu\text{g}/\text{mL}$, donde también se encontró que los efectos citotóxicos dependen fuertemente del tipo de célula expuesta [149, 150, 151, 152].

Respecto al grafeno y materiales basados en grafeno, los estudios muestran con frecuencia que la viabilidad de las células de mamíferos disminuye ligeramente tras la exposición. Estudios in vitro obtuvieron una baja citotoxicidad con hasta un 80 % de supervivencia celular para concentraciones de grafeno menores a $20 \mu\text{g}/\text{mL}$ [153]. Se ha demostrado que estos materiales inducen estrés oxidativo y apoptosis por la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS) [153, 154], con dependencia entre la citotoxicidad y la concentración y tiempos de exposición a ROS. Se observó que las formas más hidrófilas de grafeno penetran en la membrana celular. Aun así, estos materiales resultaron ser en general menos tóxicos que las formas hidrofóbicas, que son capaces de aglomerarse en las membranas celulares [154], ejerciendo un efecto de envoltura que impide el intercambio de sustancias críticas para la supervivencia de la célula [153]. La encapsulación de estos materiales en una matriz es capaz de reducir la toxicidad.

Capítulo 3

Objetivos y Limitaciones

3.1. Objetivo General

Analizar y caracterizar el efecto de fricción y desgaste del líquido sinovial con aditivo híbrido de grafeno/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ en un contexto bio-tribológico.

3.2. Objetivos Específicos

1. Caracterizar la dispersión del nanomaterial híbrido, del grafeno y del $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ como aditivos en el líquido sinovial bajo variaciones de concentración.
2. Caracterizar la estabilidad del nanomaterial híbrido, del grafeno y del $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ como aditivos en el líquido sinovial bajo variaciones y de concentración.
3. Evaluar la afinidad del líquido sinovial sin y con los nanomateriales al sustrato seleccionado bajo variaciones de concentración mediante mediciones de ángulo de contacto.
4. Estudiar las propiedades bio-tribológicas (fricción y desgaste) del nanomaterial híbrido, del grafeno y del $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ como aditivos en el líquido sinovial mediante ensayos tribológicos con el objetivo de determinar la resistencia al desgaste.
5. Analizar los mecanismos de fricción y desgaste y la interacción entre el líquido sinovial y el sustrato.

3.3. Limitaciones

1. Se trabajará con líquido sinovial sintético obtenido desde mercado, por lo que este trabajo no estudia las relaciones teóricas o prácticas que puedan tener los nanomateriales con el líquido sinovial real.
2. El informe y trabajo de laboratorio se limita solamente a estudiar las relaciones tribológicas que suceden en las interacciones, por lo que se excluyen las explicaciones correspondientes a comportamientos reológicos.
3. Si bien se espera que el trabajo explicativo se relacione en algún momento con la química de superficies y líquidos, se excluyen explicaciones extremadamente profundas y modelos químicos de mayor complejidad. En caso de que se necesiten, se dejarán mencionados por bibliografía.

4. Se trabajará con los materiales y equipos dispuestos en el laboratorio de ciencias de los materiales que dispone la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.
5. Se trabajará con un plazo determinado y este informe no comprende ningún seguimiento posterior a los estudios realizados.

Capítulo 4

Recursos y resultados esperados

4.1. Recursos y requerimientos

Se declara el uso de los recursos dispuestos por la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas y el Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales con relación a equipos de laboratorio e insumos correspondientes, ambos descritos con anterioridad en este documento. Como añadido, para el análisis de datos se utilizarán los softwares Microsoft Excel, Microsoft Word, Advance, OriginPro y MountainView Pro 10, y para la escritura del documento final se utilizará LaTeX en la plataforma OverLeaf.

4.2. Resultados esperados

Acorde a la bibliografía descrita como estado del arte y los ejemplos mencionados, se observa que no se tienen antecedentes para el trabajo realizado aplicado a la configuración específica de materiales híbridos de Grafeno/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ para análisis de impacto tribológico en líquido sinovial bajo un sustrato de cromo-cobalto, por lo que la naturaleza de esta tesis es altamente exploratoria y no se pueden afirmar resultados esperados específicos.

Capítulo 5

Metodología

Esta sección busca dar cuenta de todos los procedimientos, experimentos y condiciones que se aplicaron para obtener los resultados mostrados en el capítulo 6. Para cada uno de los 3 nanomateriales: grafeno, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ y el híbrido grafeno/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, se utilizó la misma selección de experimentos y se replicaron las mismas condiciones para establecer puntos comparativos entre ellos.

Para obtener los sustratos se pulieron impresiones de cromo-cobalto (CrCo), posteriormente se realizó una caracterización de la rugosidad de los mismos mediante una interferometría de luz blanca y un tratado de los datos con el programa MountainView 10. Para obtener las soluciones, se prepararon mezclas de líquido sinovial sintético con cada nanomaterial.

Posteriormente, se evaluó la tensión superficial de gota de las soluciones, ángulos de contacto con el sustrato y energía superficial. Luego se realizaron los ensayos tribológicos e interferometrías para finalizar con un análisis y tratado de datos en los programa MountainView 10 y OriginPro.

5.1. Materiales y reactivos

Los sustratos, impresiones 3d de CrCo, se obtuvieron mediante un convenio con la Universidad Católica. El grafeno se compró desde GrapheneSupermarket, el MXeno se obtuvo y el líquido sinovial sintético se compró desde BioChemaZone

5.2. Preparación de materiales

5.2.1. Sustrato

Se pulieron los sustratos con una pulidora automática utilizando lijas p180, p320, p400, p600, p1000, p1500 y p2500 a 300rpm. El procedimiento a seguir fue el siguiente:

1. Se ajusta la muestra al soporte y se inserta la primera lija en la máquina de pulir.
2. Se maneja la máquina a 300rpm y se lija perpendicular a la beta marcada en la muestra.
3. Cuando se borra completamente la beta original se cambia la lija por la de siguiente granulometría.

Posteriormente, se pulió cada sustrato con un paño, para el cual se requirió el uso de alúmina $1\ \mu\text{m}$ y agua destilada. El procedimiento utilizado fue el siguiente:

1. Se ajusta la muestra en el soporte y se prepara la máquina de pulir con el paño de pulido.
2. Se esparce la alúmina en el centro y se le agrega agua destilada; se puede agregar detergente para ayudar a la dispersión de la alúmina en el paño.
3. Lentamente y en un movimiento circular se gira el soporte en sentido contrario a la rotación del paño, fijado a 150rpm en la máquina.
4. Se pule la muestra hasta que queda como espejo, borrando las marcas y betas de lijas anteriores.

Cabe notar que por efectos de desgaste del paño, se generaron rayados en el pulido espejo. Este fue el máximo nivel de tolerancia aceptado, ya que no corresponden a marcas que hayan quedado del pulido con lija.

5.2.2. Limpieza de sustratos

Para múltiples experimentos se requiere limpiar la muestra de impurezas que queden de los pulidos o de experimentos. Para esto se utilizó el bañado ultrasonido. El procedimiento consistió en lo siguiente:

1. Se insertan las muestras en vasos precipitados y se llenan con acetona.
2. Se selecciona la cantidad de tiempo necesaria en el baño ultrasonido.
3. Terminado el baño se retira el vaso y se extrae la muestra. Se seca con nitrógeno gaseoso inmediatamente y se transfiere a vaso precipitado limpio con isopropanol.
4. Se lleva el vaso al baño ultrasonido repitiendo el tiempo anterior.
5. Se retira el vaso, se extrae la muestra del vaso y se vuelve a secar con nitrógeno gaseoso.
6. El isopropanol se desecha adecuadamente y el vaso precipitado se limpia con etanol y agua destilada.

5.2.3. Soluciones

Se prepararon 3 soluciones para cada nanomaterial: Grafeno, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, híbrido Grafeno/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, a concentraciones 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL considerando 2 mL de líquido sinovial sintético en cada una.

Inicialmente, para la preparación del híbrido, se consideró un plan para analizar el impacto de diferentes concentraciones relativas en el híbrido (25 % grafeno y 75 % grafeno). Debido a la cota de tiempo impuesta para el fin de este documento y a daños no previstos de un equipo crítico para el testeo, solo se consideró el híbrido grafeno - MXeno 50/50, por lo que se introdujeron partes iguales en masa de ambos nanomateriales que lo componen para obtener las concentraciones deseadas. El procedimiento de preparación fue el siguiente:

1. Se pesa la concentración deseada en la balanza digital.
2. Se vierte el contenido, una vez determinado, en un frasco PerkinElmer transparente de 20 mL y se le agregan 2 mL de líquido sinovial sintético.
3. Se sonica con el sonicador de punta (QSonica) durante una hora manteniendo la temperatura entre 20-35°C. Se consideran 5 segundos encendido (*on*), 5 segundos apagado (*off*) y una amplitud de 40 % acorde al estándar de trabajo del laboratorio.
4. Se realiza un baño ultrasonido por una hora manteniendo la temperatura entre 20-35°C.

Para asegurar la dispersión en el tiempo se tomaron fotos de todas las soluciones a los 0, 15, 30 y 60 minutos.

5.3. Obtención de resultados

5.3.1. Caracterización del sustrato

La caracterización de la superficie de los sustratos tuvo como objetivo determinar la rugosidad de la misma para poder determinar si el proceso de pulido fue exitoso. Comprendió 2 partes, la obtención de las fotos de las superficies mediante una interferometría de luz blanca y su posterior análisis con el programa MountainView 10. Se caracterizó un total de 3 sustratos para que fuese representativo del procedimiento utilizado en el pulido. Los protocolos seguidos fueron los siguientes:

- Interferometría de luz blanca: Se realizó en el tribómetro multifuncional RTEC bajo la función *profler*.
 1. Se inserta la muestra en el soporte para el interferómetro y se ajusta el foco del programa.
 2. Se selecciona el aumento adecuado (x20), se fija una ubicación, en este caso aleatoria, en la muestra y posteriormente se selecciona el rango de escaneo más pequeño (25 micrones).
 3. Se guarda la imagen obtenida y se repite el procedimiento 10 veces por sustrato.
- Análisis de rugosidad en programa MountainView 10:
 1. Se aplica una nivelación y posteriormente una corrección de forma para eliminar las curvaturas y desnivelaciones macrométricas y micrométricas. El grado del polinomio usado en la corrección depende de la curvatura que presente la muestra luego de la nivelación. Varía entre 2 y 12 al ser las opciones que presenta el programa.
 2. Se realiza la obtención del perfil, donde debe presentar una distancia pico-valle de rugosidad máxima de 100 nm. De no cumplirse este rango se vuelve a realizar el paso anterior con otro grado de polinomio.
 3. Finalmente, se obtiene una representación 3D y una tabla de parámetros de altura y espaciales que permiten caracterizar la rugosidad de la superficie.

Ejemplos de los análisis realizados se pueden encontrar en el anexo A.1.

5.3.2. Tensión superficial

Para obtener la tensión superficial de la gota de cada solución se utilizó un *Drop Shape Analyzer* marca KRUSS. El procedimiento y parámetros utilizados comprende el *setup* del programa, la carga de la jeringa y la toma de muestra.

- Setup del programa *Advance*:
 1. Se selecciona el test “*Pendent Drop*”, la jeringa NORM-JECT-F y se selecciona “*reset*” para ajustar el hardware.
- Carga de la jeringa:
 1. Se introduce la jeringa en la solución a utilizar y se selecciona “*refill*” en el programa. Se carga hasta 30 %.
- Toma de muestras:
 1. Se ajusta la inclinación de la cámara a 0 grados, usando el nivel 2 de luz.
 2. Se calibra el sistema (se realiza una medición del grosor de la jeringa y se realiza el ajuste de imagen correspondiente).
 3. Se selecciona la jeringa indicada y “*drop*” en el programa con $2\mu\text{l}$ de volumen y $2.66\mu\text{L/s}$ de velocidad.
 4. La primera gota se desecha, ya que, debido a la viscosidad y diferencia de presión de la jeringa, no se puede asegurar el volumen.
 5. Se registran 5 mediciones de tensión superficial de $6-7\mu\text{L}$ por solución de nanomaterial (dependiendo de cuál sea el volumen máximo que soporta la gota antes de caer).

5.3.3. Ángulo de contacto

Para obtener el ángulo de contacto de las gotas de cada solución se utilizó el mismo *Drop Shape Analyzer* marca KRUSS. El procedimiento y parámetros utilizados comprende el *setup* del programa, la carga de la jeringa y la toma de muestra.

- Setup del Software *Advance*:
 1. Se selecciona el test “*Sessile Drop*”, la jeringa a utilizar y se selecciona “*refill*” para ajustar el hardware.
- Carga de la jeringa:
 1. Se introduce la jeringa en la solución a utilizar y se selecciona “*refill*” en el programa y se carga hasta 30 %.
- Toma de muestras:
 1. Se ajusta la inclinación de la cámara a 2 grados, usando el nivel 2 de luz.
 2. Se calibra el sistema (se realiza una medición del grosor de la jeringa y se realiza el ajuste de imagen correspondiente).

3. Se selecciona la jeringa indicada y “*drop*” en el programa con $2\mu\text{L}$ de volumen (máximo volumen posible para testear en simultáneo secciones distintas de la misma superficie) y $2.66\mu\text{L/s}$ de velocidad.
4. Se lava el sustrato en el baño ultrasonido (ver sección 5.2.2) durante 15 minutos en acetona grado técnico, y posteriormente 15 minutos en isopropanol grado técnico.
5. Se ajusta la muestra al sistema, considerando el posicionamiento de los tornillos tal que la jeringa quede a 1mm del sustrato.
6. La primera gota se desecha, ya que, debido a la viscosidad y diferencia de presión de la jeringa, no se puede asegurar el volumen.
7. Se deja la gota en la muestra y se toma la medición. La posición de la gota en la muestra debe ser cercana al centro, evitando los bordes y esquinas.
8. Se toman 5 mediciones por sustrato y se repite para cada solución de nanomaterial.

5.3.4. Ensayos tribológicos

Los ensayos tribológicos se realizaron en un tribómetro multifuncional RTEC repitiendo todas las condiciones de operación para las 3 soluciones de nanomateriales. Se consideró un contracuerpo de Al_2O_3 de 4mm de radio acorde a la literatura [8]. Se consideraron las fuerzas normales 0.25N, 0.5N y 1N, un tiempo de 15 minutos por test, un largo de pista de 5mm, una velocidad de 5mm/s, una aceleración de 0.1mm/s^2 y 2 mediciones por set de condiciones acorde a previa experiencia de laboratorio. Es decir, por cada una de las 3 concentraciones de cada nanomaterial se realizaron 6 ensayos tribológicos.

Las presiones aplicadas en los ensayos se obtuvieron a partir de la ley de contacto de Hertz de la siguiente forma:

$$F = \frac{4}{3} E^* R^{\frac{1}{2}} d^{\frac{3}{2}} \quad (5.1)$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_c^2}{E_c} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \quad (5.2)$$

$$a = \sqrt{Rd} \quad (5.3)$$

$$P = \frac{3F}{2\pi a^2} \quad (5.4)$$

- $F[N]$: Fuerza normal o carga aplicada.
- $R[m]$: Radio del contracuerpo usado.
- $d[m]$: Profundidad de hundimiento bajo esfuerzo máximo.
- $a[m]$: Radio de area de contacto.
- $E_c[Pa]$: Modulo de Young de elasticidad del contracuerpo.
- $E_s[Pa]$: Modulo de Young de elasticidad del sustrato.

- v_c : Coeficiente de Poisson del contracuerpo.
- v_s : Coeficiente de Poisson del sustrato.
- $P[Pa]$: Presión aplicada.

Al resolver las ecuaciones se obtuvo lo siguiente:

Tabla 5.1: Tabla de parámetros y resultado para la obtención de la presión aplicada en los ensayos tribológicos con contracuerpo esférico de Al_2O_3 y sustrato de CrCo.

F [N]	R [mm]	d [mm]	a [mm]	E_c [GPa]	E_s [GPa]	v_c	v_s	P [MPa]
0.25	2	0.005	0.011	340 [155]	240 [156]	0.3 [155]	0.22 [156]	1031.3
0.5	2	0.006	0.014	340 [155]	240 [156]	0.3 [155]	0.22 [156]	1299.3
1	2	0.008	0.017	340 [155]	240 [156]	0.3 [155]	0.22 [156]	1637.0

Los ensayos consideraron 3 secciones en su protocolo de acción: la preparación del ensayo, el ensayo en si mismo y la limpieza posterior:

- Preparación del ensayo:
 1. Se lava el contracuerpo y el sustrato CrCo en el baño ultrasonido con acetona y posteriormente isopropanol por 5 minutos cada uno. La solución con nanomateriales se sonica por 15 minutos en el sonicador de punta, considerando 5 segundos encendido (*on*), 5 segundos apagado (*off*) y una amplitud de 40%. Luego se lava durante 15 minutos en el baño ultrasonido manteniendo una temperatura entre 20-35°C.
 2. Con una micropipeta, se posicionan 5 μ L de solución del nanomaterial sobre el sustrato para lubricar la pista y luego se posiciona el sustrato en el tribómetro.
 3. Se fijan los parámetros del test acorde a lo mencionado y se selecciona la posición inicial del tribómetro.
- Ensayo:
 1. El test se pone a correr acorde a parámetros fijados previamente.
 2. Una vez terminado se realiza una limpieza rápida del contracuerpo con etanol y se reposiciona girándolo.
 3. Se repite el proceso desde el posicionamiento de una nueva solución en el sustrato.
- Limpieza posterior:
 1. Se limpia el *holder* del tribómetro, el contracuerpo y el sustrato con un baño ultrasonido de 5 minutos en etanol.

5.3.5. Microscopía óptica

Para evaluar y corroborar los efectos de desgaste se realizaron microscopías ópticas a todas las pistas de los ensayos tribológicos. El procedimiento para obtener las imágenes consideró la posición de la muestra en el lente 20x una polarización de 45° al permitir distinguir tanto los desgastes como los efectos de oxidación. Luego se obtuvieron imágenes de los extremos y centro de cada pista.

5.4. Análisis y tratado de datos

5.4.1. Coeficiente de fricción

Mediante el programa OriginPro se generaron gráficos de las pistas individuales, de los promedios de las pistas de los mismos materiales y, para una mejor visualización y entendimiento, de comparaciones entre diferencias porcentuales de los distintos materiales con las referencias para cada set de datos de solución, fuerza y concentración.

Debido a la poca fiabilidad y representatividad de los datos en el instante inicial de los ensayos, al haber una baja y poco pareja dispersión del lubricante a lo largo de la pista, se eliminó el primer segundo de todos los sets de datos y no se consideró para la construcción de los gráficos.

Para facilitar el análisis, el comportamiento del coeficiente de fricción en los gráficos fue seccionado en COF inicial (correspondiente al inicial en la curva), COF máximo (correspondiente al máximo global de la curva), COF mínimo local (correspondiente al mínimo alcanzado entre el COF inicial y el COF máximo), COF mínimo (correspondiente al mínimo global de la curva), COF post *running in* (correspondiente al alcanzado luego de la etapa de *running in*) y COF estable (correspondiente al alcanzado al final de la curva).

- Pistas individuales: Se tomaron los datos de cada pista individual (“track”) y se representó como un gráfico COF vs. Tiempo (s), obteniendo 2 curvas por gráfico debido al duplicado de los ensayos. Los datos de los cuales se generaron los gráficos se organizan, entonces, de la siguiente manera:

Tabla 5.2: Tabla representativa del formato de datos utilizado para la construcción de los gráficos para pistas individuales.

Tiempo (s)	COF Track 1	COF Track 2
1.03	0.27918	0.1129
1.04	0.27918	0.1129
1.05	0.27922	0.1133
...
900.17	0.3162	0.2906
900.18	0.3154	0.2906

- Promedios: Para cada par de pistas se tomó el promedio del COF y se generaron gráficos incluyéndolos. Se consideró una clasificación por fuerza y por concentración, es decir, se graficó cada promedio de pistas para cada concentración para las fuerzas normales 0.1N, 0.25N y 1N. Posteriormente, se graficó cada promedio de pistas para cada fuerza normal para las concentraciones 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL. Los datos de los cuales se generaron los gráficos se organizan, entonces, de la siguiente manera:

Tabla 5.3: Tabla representativa del formato de datos utilizado para la construcción de los gráficos para promedios.

Tiempo (s)	COF promedio 0.25N	COF promedio 0.5N	COF promedio 1N
1.03	0.19608	0.20702	0.04625
1.04	0.19608	0.20715	0.04625
1.05	0.19626	0.20728	0.04643
...
900.17	0.30341	0.28459	0.18744
900.18	0.30301	0.28463	0.18742

- Diferencias porcentuales: Se graficaron las diferencias porcentuales del COF entre cada promedio y su referencia correspondiente. Análogo al punto anterior, se clasificó por fuerza y concentración, donde para cada fuerza de cada nanomaterial se graficaron las diferencias porcentuales entre los promedios del COF de cada concentración y la referencia correspondiente. A su vez, para cada concentración de cada nanomaterial, se graficaron las diferencias porcentuales entre los promedios COF de cada fuerza y las referencias correspondientes. Los datos de los cuales se generaron los gráficos se organizan, entonces, de la siguiente manera:

Tabla 5.4: Tabla representativa del formato de datos utilizado para la construcción de los gráficos para diferencias porcentuales.

Tiempo (s)	Diferencia porcentual 0.25N (%)	Diferencia porcentual 0.5N (%)	Diferencia porcentual 1N (%)
1.03	24.445	5.153	-7.169
1.04	24.445	5.153	-7.129
1.05	24.229	5.112	-7.088
...
900.17	-15.823	13.377	-6.150
900.18	-15.717	13.406	-6.184

5.4.2. Análisis de desgaste

Este análisis se realizó mediante el programa MountainView 10. En general, lo que se hizo fue una reducción de los ruidos, contaminaciones y desniveles, de manera que se pudiese evaluar el desgaste o acumulación de material de una forma más representativa. El procedimiento fue estándar y se realizó para todas las pistas:

1. Se aplica una nivelación y posteriormente dos correcciones de forma en cadena para eliminar las curvaturas y desnivelaciones macrométricas y micrométricas. El grado del polinomio usado en la corrección depende de la curvatura que presente la muestra luego de la nivelación. Varía entre 2 y 12 al ser las opciones que presenta el programa.
2. Se realiza la obtención de los perfiles longitudinal y perpendicular, donde ambos deben presentar una distancia pico-valle de rugosidad máxima de 100 nm. De no cumplirse este rango se vuelve a realizar el paso anterior con otro grado de polinomio.

3. Se aplica el análisis de picos y valles para determinar el desgaste de la pista, teniendo en cuenta el grosor de la acumulación de material que se presenta en el perfil perpendicular para determinar el ancho de la misma. Para el cálculo del desgaste total se utiliza la suma de los desgastes volumétricos *peak* y *hole*.

De estar íntegras ambas pistas de cada set de datos, es decir, que no presenten inclusiones (perforaciones o cavidades debido al proceso de impresión del sustrato), se tomó el promedio del desgaste volumétrico entre ellas. De haber estado una sola pista íntegra, se utilizó el análisis correspondiente a esa pista como representativo. De no haber ninguna pista íntegra, se siguió el siguiente protocolo:

1. Se realiza el análisis de picos y valles para el 50 % de la pista que esté en mejores condiciones acorde al análisis de comparación de desgaste y partición de la pista (sección 5.4.3).
2. Si ambas están en malas condiciones, se realiza el análisis con ambas pistas considerando las pistas completas acorde al análisis de comparación de desgaste y partición de la pista (sección 5.4.3).
3. Si la diferencia entre los resultados es menor a 30 %, se utiliza el promedio entre los resultados de desgaste superficial y volumétrico entre ambas pistas respectivamente.
4. Si la diferencia entre los resultados es mayor al 30 %, se utiliza aquella pista que presente un perfil longitudinal y transversal más estable.
5. De no llegar a establecer una diferencia entre los perfiles, se toma la decisión visualmente de qué pista utilizar en conjunto con el profesor guía.

Ejemplos de los análisis realizados se pueden encontrar en el anexo D.

5.4.3. Análisis e impacto de inclusiones y partición de la pista

El curso de acción para el análisis de pistas con inclusiones de la sección 5.4.2 se ponderó tomando en cuenta los resultados mostrados en la sección 6.5. La metodología utilizada para establecer las comparaciones que se mencionan en esa sección fue la siguiente.

- Análisis de impacto de división de la pista:
 1. Se utilizan pistas independientes tal que no compartan nanomaterial, sustrato ni otro factor común posible y estén íntegras (sin inclusiones) en su totalidad.
 2. Se establece el análisis de picos y valles con el 100 % y 50 % de la pista respectivamente y se colectan los resultados en una planilla Excel.
 3. se establece un cociente entre los valores obtenidos del 100 % de la pista y los valores obtenidos del 50 % de la pista para obtener un factor que estime lo obtenido de la pista total en cada categoría de datos (área proyectada, volumen, profundidad/altura máxima, profundidad/altura promedio).
 4. Este análisis se realizó solo con 2 pistas independientes debido a la similitud de los resultados obtenidos.
- Análisis de impacto de inclusiones:

1. Se utilizan pares de pistas aleatorios tal que las inclusiones presentes estén solo en el 50 % de la pista.
2. Se establece el análisis de picos y valles, incluyendo y excluyendo las inclusiones y se colectan los resultados en una planilla Excel.
3. Se establece el cociente entre los datos con inclusiones y sin inclusiones.
4. Se establecen los datos considerando el 50 % de la pista que contenga más integridad.
5. Se aplica el factor correctivo correspondiente acorde al “Análisis de impacto de división de la pista”.
6. Se establece el cociente entre los valores evitando las inclusiones y los valores correspondientes a la mitad de la pista íntegra con el factor correctivo.
7. Se establece el cociente entre los valores considerando las inclusiones y los valores correspondientes a la mitad de la pista íntegra con el factor correctivo.

Capítulo 6

Resultados y Discusiones

En esta sección, se llevará a cabo un análisis de los resultados obtenidos en la caracterización del sustrato (parámetros de rugosidad), y se evaluará la caracterización de las soluciones y su afinidad con el sustrato (dispersión, tensión superficial y ángulo de contacto). Se explorarán los posibles impactos de estos factores en los resultados subsiguientes. Asimismo, se examinarán los resultados de los coeficientes de fricción (COF) y del desgaste

6.1. Rugosidad del sustrato

De la caracterización del sustrato se obtuvieron los siguientes datos promedios.

Tabla 6.1: Parámetros de rugosidad S_q (altura cuadrática media), S_p (altura máxima de pico), S_v (profundidad máxima de valle), S_z (altura máxima) y S_a (altura media aritmética) obtenidos de la caracterización de sustratos.

Parámetro	Sustrato 1	Sustrato 2	Sustrato 3
S_q (μm)	0.081 ± 0.107	0.022 ± 0.015	0.127 ± 0.148
S_p (μm)	1.439 ± 2.894	0.361 ± 0.294	2.037 ± 2.225
S_v (μm)	3.940 ± 3.541	1.233 ± 1.380	7.577 ± 8.445
S_z (μm)	5.380 ± 5.609	1.594 ± 1.630	9.613 ± 10.301
S_a (μm)	0.018 ± 0.013	0.012 ± 0.001	0.022 ± 0.018

De literatura se obtienen los siguientes datos de referencia para los mismos parámetros, considerando superficies de fábrica y gastadas por uso [157, 158, 159]:

Tabla 6.2: Parámetros reportados de rugosidad de referencia Sq (altura cuadrática media), Sp (altura máxima de pico), Sv (profundidad máxima de valle), Sz (altura máxima) y Sa (altura media aritmética) para una superficie de CrCo pulida con papel de carburo de silicio de varias granulometrías a partir de implantes femorales prístinos (sin desgaste) y con 5-10 años de uso (con desgaste) [157, 158, 159].

Parámetro	Referencia sin desgaste	Referencia con desgaste
Sq (μm)	0.0177 ± 0.004	0.096 ± 0.026
Sp (μm)	0.08 ± 0.01	0.10 ± 0.07
Sv (μm)	0.06 ± 0.01	0.09 ± 0.01
Sz (μm)	0.71 ± 0.11	4.04 ± 5.08
Sa (μm)	0.04 ± 0.01	0.021 ± 0.021

De lo anterior, los parámetros que más notoriamente quedan por fuera del rango de referencia puesto por literatura son Sp, Sv y Sz. Estos describen los casos más extremos presentes en la superficie y permiten detectar fallas en la superficie. Si bien los Sp presentan una altura máxima que indica posibles acumulaciones de material durante el pulido, los Sp tan extremos sugieren una superficie con porosidades.

Los parámetros anteriores, si bien describen la superficie, no son definitorios a la hora de determinar si el proceso de pulido fue exitoso, por lo que se recurre a los parámetros Sa y Sq. Debido a la presencia de porosidades, se presentan además los datos filtrados donde se excluyen aquellos sets individuales que presenten cavidades o hundimientos notorios. Los datos excluidos y la tabla completa de parámetros resultantes se presentan en el anexo A.2.

Tabla 6.3: Parámetros reportados de rugosidad de referencia Sq (altura cuadrática media) y Sa (altura media aritmética) de sustratos luego de filtro de cavidades e inclusiones. [157, 158, 159]

Parámetro	Sustrato 1	Sustrato 2	Sustrato 3
Sq (μm)	0.016 ± 0.004	0.022 ± 0.015	0.020 ± 0.007
Sa (μm)	0.010 ± 0.002	0.013 ± 0.002	0.009 ± 0.001

Por un lado, los valores Sq pre y post filtrado son drásticamente diferentes con reducciones de hasta un 85%. En los correspondientes al pre filtrado solo el sustrato 2 presenta valores comparables a la superficie sin desgaste de los datos referenciales; el sustrato 1 se posiciona entre los valores sin y con desgaste y el sustrato 3 sobrepasa el valor referencial de Sq con desgaste. En el post filtrado, en cambio, los 3 sustratos presentan valores comparables e incluso menores al referencial sin desgaste.

Por otro lado, los valores Sa pre y post filtrado presentan una diferencia de hasta un 50%, reduciendo considerablemente la altura media aritmética pero no obteniendo un valor comparable a la referencia sin desgaste. Aun así, los valores pre y post desgaste de Sa ponderan entre el rango presentado por las referencias.

Para explicar la diferencia de reducciones entre Sa y Sq hay que tener en cuenta el signi-

ficado de cada una, donde S_a mide la diferencia promedio entre las alturas de los picos y los valles de una superficie rugosa en relación con una línea central de referencia, y S_q mide la raíz cuadrada del promedio de los cuadrados de las diferencias entre las alturas de los puntos individuales y la línea central. Es natural, entonces, esperar que al excluir las cavidades que tenían magnitudes de órdenes mayor que la media de las rugosidades, disminuya drásticamente el S_q y no se vea tan influenciado el S_a .

Cabe notar que al comparar los rangos de error y promedios de todos los parámetros en los 3 sustratos, se genera un rango compartido, lo cual es característico de un procedimiento estandarizable y repetible con base en la obtención de resultados similares para cada repetición.

Del análisis se deduce que los sustratos obtenidos a partir del proceso de pulido presentan parámetros suficientemente similares entre sí y respecto a las referencias para poder realizar los análisis posteriores. Cabe notar que el impacto de las cavidades e inclusiones se mitiga con las medidas explicadas en la sección 5.4.2.

6.2. Dispersión

Para evaluar la homogeneidad de la dispersión en el tiempo, acorde a lo mencionado en la sección 5.2.3, se tomaron fotos de las soluciones preparadas.

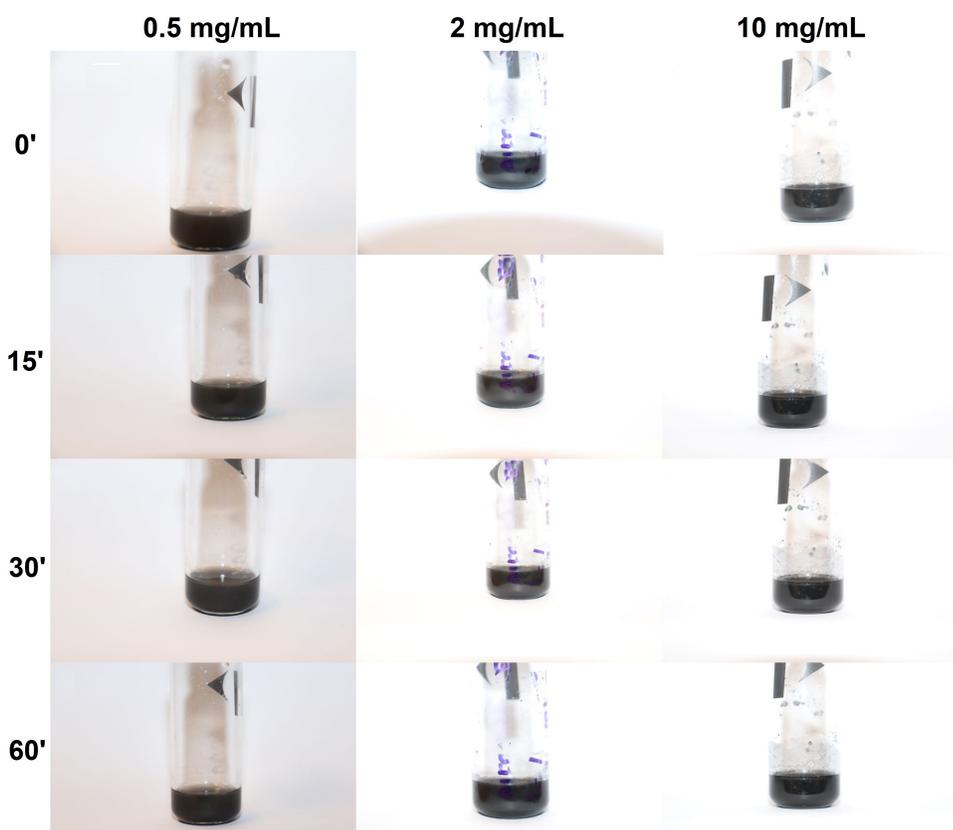


Figura 6.1: Registro fotográfico para análisis de dispersión de la solución LS/G para 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL a 0 minutos, 15 minutos, 30 minutos y 60 minutos.

En la figura 6.1, para las 3 concentraciones la homogeneidad se mantiene estable desde $t=0$ minutos hasta $t=60$ minutos, lo cual indica una buena dispersabilidad del grafeno en el líquido sinovial. A pesar de que se ha estudiado que el grafeno presenta una mala tendencia a dispersarse en agua, hay ciertos solventes orgánicos como N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO) y N,N-dimetilformamida (DMF), que aseguran su estabilidad al formar una capa de solvente cercana al grafeno que impide las formaciones coloidales de los *flakes* individuales [160]. La estabilidad visible en las imágenes puede deberse a efectos similares con los componentes del líquido sinovial sintético, en especial con el ácido hialurónico y los fosfolípidos de superficie, que presentan características polares/apolares en su estructura 3D [3].

Con lo anterior se concluye que las soluciones LS/G 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL son estables al menos por una hora.

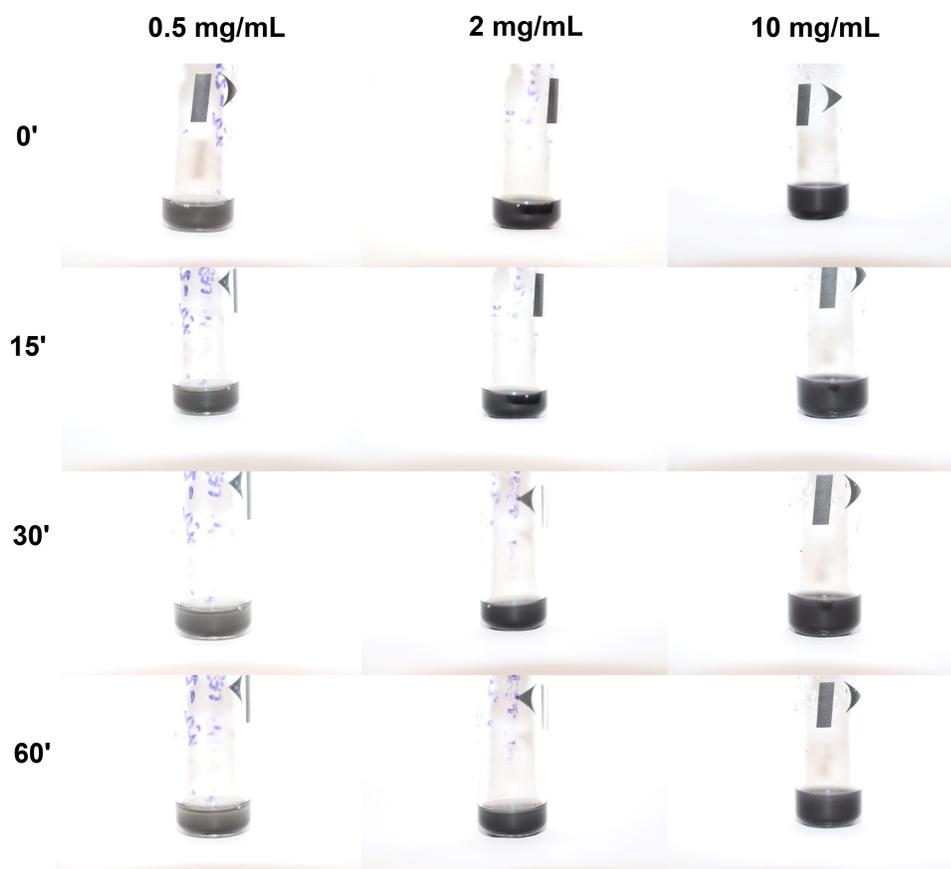


Figura 6.2: Registro fotográfico para análisis de dispersión de la solución LS/Ti₃C₂T_x para 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL a 0 minutos, 15 minutos, 30 minutos y 60 minutos.

En el caso de la figura 6.2, disminuye levemente la dispersión de la solución 0.5 mg/mL. Esto se aprecia en el aumento de la transparencia de la solución en $t=60$ minutos en contraste a la solución en $t=0$ minutos, lo que sugiere el inicio del proceso de sedimentación de las nanoláminas de MXeno.

Se ha visto que los Mxenos pueden ser dispersos en una variedad de solventes orgánicos [161], al igual que en el caso presente, donde es posible que los componentes polares del líquido sinovial sean capaces de evitar la formación de óxidos en los grupos hidroxilos de los bordes, permitiendo una menor tasa de sedimentación o precipitación del nanomaterial. Aun así, en laboratorio ha sido imposible evitar completamente la oxidación y posterior sedimentación [162].

Es posible que con una baja concentración se den las condiciones para reacciones superficiales que aumentan reactividad interlámina del MXeno, permitiendo más aglomeraciones y una sedimentación más visible. Esto explicaría la estabilidad presente en el resto de las soluciones, donde se observa homogeneidad y una mantención del color a lo largo del tiempo.

Con lo anterior se concluye que la solución LS/Ti₃C₂T_x 0.5 mg/mL es estable hasta 30 minutos y las soluciones LS/Ti₃C₂T_x 2 mg/mL y 10 mg/mL son estables por lo menos por

una hora.

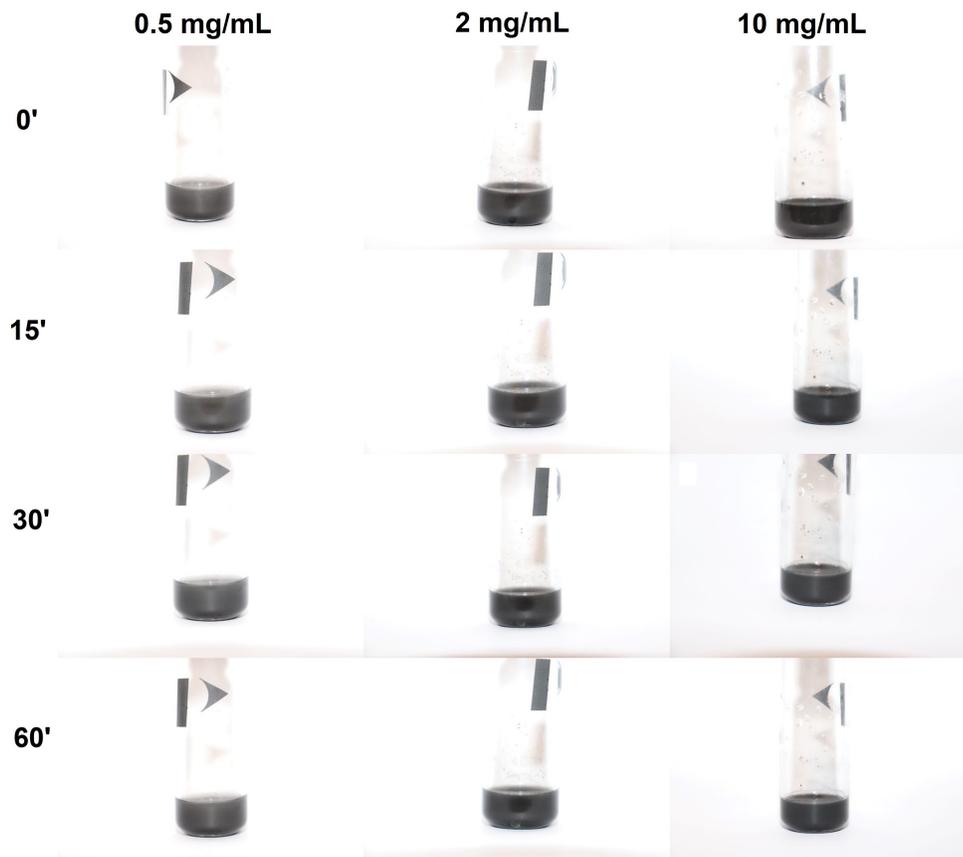


Figura 6.3: Registro fotográfico para análisis de dispersión de la solución LS/G/Ti₃C₂T_x para 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL a 0 minutos, 15 minutos, 30 minutos y 60 minutos.

Finalmente, en la figura 6.3 no se aprecia cambio de color en ninguna de las soluciones, lo que sugiere una mantención en la estabilidad y dispersión del nanomaterial híbrido en el líquido sinovial. Esto puede deberse a las interacciones del mismo híbrido grafeno - MXeno y las interacciones del mismo con el líquido sinovial, quizás permitiendo la neutralización parcial de los procesos oxidativos y degenerativos, y evitando la atracción entre láminas del híbrido formado.

6.3. Tensión Superficial

Los resultados obtenidos a partir de las mediciones de tensión superficial se reflejan en las siguientes tablas, y figuras.

Tabla 6.4: Tensión superficial según solución y concentración de aditivo.

Concentración	LS/Grafeno	LS/Ti ₃ C ₂ T _x	LS/G/Ti ₃ C ₂ T _x
0 mg/mL (LS puro)	53.78 ± 0.78	53.78 ± 0.78	53.78 ± 0.78
0.5 mg/mL	57.39 ± 0.92	56.27 ± 0.12	60.83 ± 0.63
2 mg/mL	55.33 ± 0.11	56.28 ± 0.39	52.96 ± 0.15
10 mg/mL	56.34 ± 0.19	60.07 ± 0.79	52.56 ± 0.08

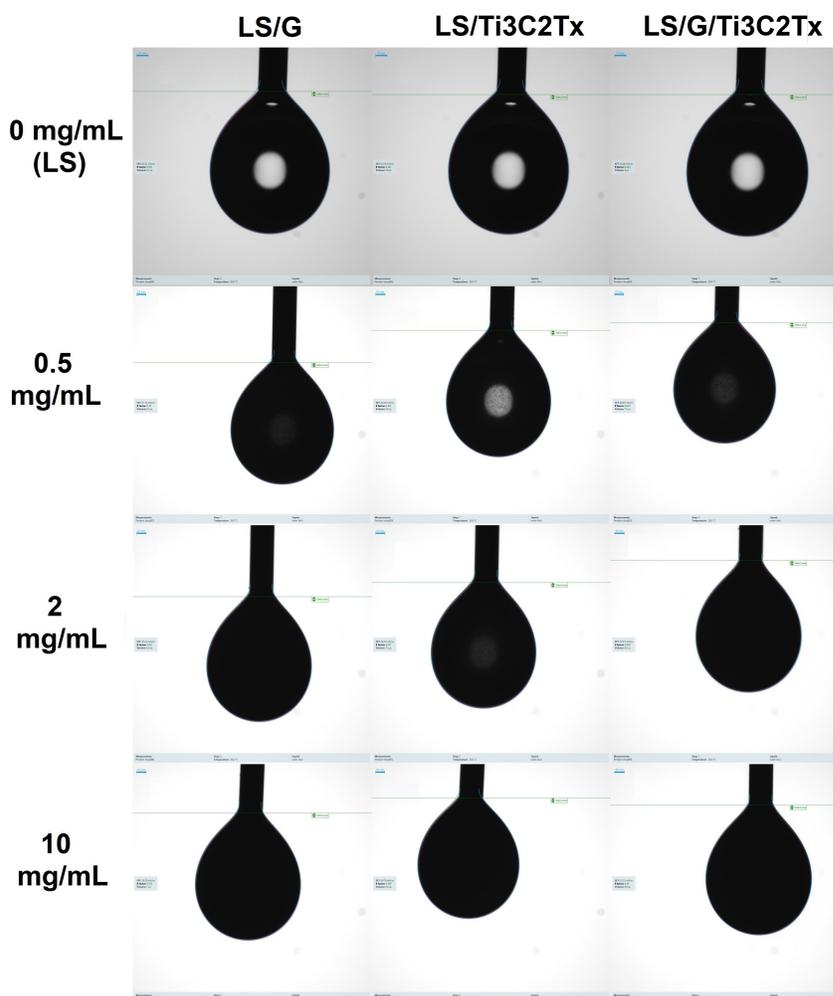


Figura 6.4: Imágenes de la tensión superficial de la gota según solución (LS/G, LS/Ti₃C₂T_x, LS/G/Ti₃C₂T_x) y concentración de aditivo en solución (0 mg/mL, 0.5 mg/mL, 2 mg/mL, 10 mg/mL).

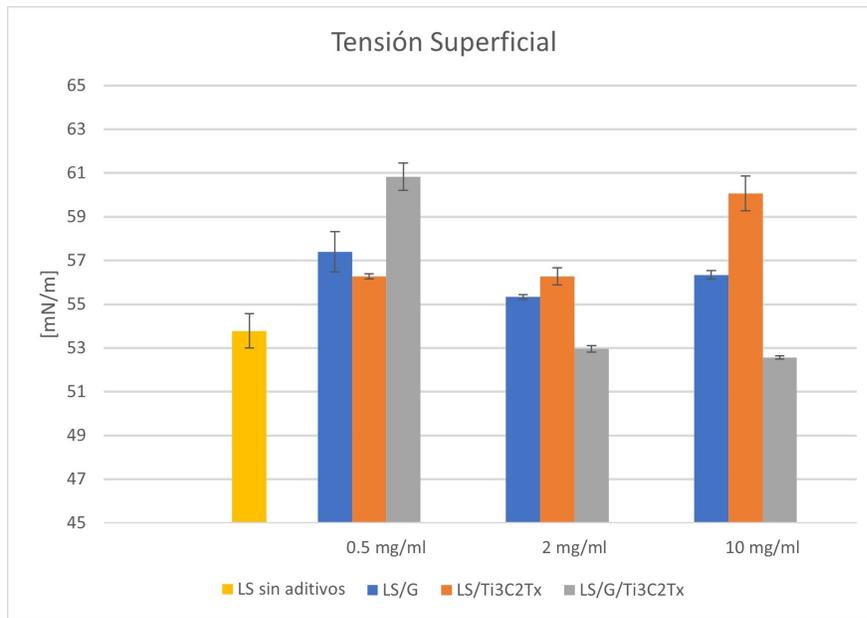


Figura 6.5: Tensión superficial según solución y concentración de aditivo.

En la tabla 6.4 se observan variaciones visibles en las figuras 6.4 y 6.5. La solución de grafeno presenta una tensión de 53.8 mN/m en 0 mg/mL, luego un aumento de 7 % (este y los siguientes porcentajes son con respecto al dato anterior) en 0.5 mg/mL, posteriormente una reducción de 3.5 % y finalmente un aumento de 2 %. La solución de MXeno presenta un mínimo en 0 mg/mL, luego un aumento de 5 % en 0.5 mg/mL mantenido para 2 mg/mL y un aumento final de 7 %. La solución híbrida presenta un aumento de 13 % para 0.5 mg/mL, luego dos reducciones consecutivas de 13 % y 1 % para 2 mg/mL y 10 mg/mL respectivamente. Los errores estándar que presenta la tabla representan como máximo un 2 % de la media, por lo que los valores obtenidos son representativos. Los ángulos correspondientes a las variaciones se observan en la tabla 6.4.

Las tendencias visibles son un aumento de tensión superficial a 0.5 mg/mL aplicable a todas las soluciones, un incremento constante de tensión superficial al aumentar la concentración en la solución LS/Ti₃C₂T_x y una reducción asintótica de tensión superficial al aumentar la concentración en la solución LS/G/Ti₃C₂T_x, esta última siendo beneficiosa para la lubricación debido a que permite a la solución expandirse más rápidamente por la superficie.

Aparte a lo mencionado, en las tablas B.1, B.2 y B.3 presentes en el anexo B.1, que contiene la totalidad de datos obtenidos de los ensayos de tensión superficial, se puede observar una mantención del volumen de gota máximo aproximado de 7 μ L y una caída a 6.5 μ L para los casos LS/G/Ti₃C₂T_x 2 mg/mL y 10 mg/mL.

Una posible explicación a los fenómenos descritos es la geometría que forman las nanopartículas dentro del líquido sinovial y su interacción con la superficie a diferentes concentraciones. Es probable que el Ti₃C₂T_x forme estructuras granulares o semiesféricas al producirse el *stacking*, permitiendo una mayor cohesión al tener la mayoría de la estructura por debajo de la capa superficial, lo cual se reflejaría en un aumento constante de la tensión superficial a medida que se satura la superficie con el nanomaterial [163]. Una proposición similar se

puede hacer para el híbrido, donde se propone que forma estructuras planas y delgadas. Las estructuras laminares o planares son capaces de atravesar la superficie, por lo que a mayores concentraciones y saturación de nanopartículas en la superficie, disminuye la energía necesaria para romperla, disminuyendo su tensión superficial [163] hasta llegar a un mínimo en la saturación de la superficie. Es conocido que el grafeno realiza este tipo de estructuras [163]. Sin embargo, este fenómeno no es capaz de explicar el aumento de la tensión superficial en 10 mg/mL. Se propone una relación entre este comportamiento y la saturación del grafeno en la superficie. Cabe notar que el hecho que la tendencia de la solución LS/Ti₃C₂T_x sea estrictamente creciente indica que el punto de saturación superficial no se ha alcanzado.

Puede suceder igualmente que se esté produciendo una leve aglomeración en la superficie al alcanzar 1 mg/mL, lo cual disminuiría la dispersión e influiría negativamente sobre la cohesión de las partículas del fluido, lo que explicaría la caída de tensión superficial luego de esa concentración en las soluciones con grafeno.

6.4. Ángulo de contacto

Los resultados obtenidos a partir de las mediciones de ángulo de contacto se reflejan en los siguientes tabla y gráfico. Las tablas detalle del resultado de los ensayos se muestran en el anexo B.2.

Tabla 6.5: Ángulo de contacto según solución y concentración de aditivo.

Concentración	LS/Grafeno	LS/Ti ₃ C ₂ T _x	LS/G/Ti ₃ C ₂ T _x
0 mg/mL (LS puro)	69.98 ± 1.95	69.98 ± 1.95	69.98 ± 1.95
0.5 mg/mL	65.51 ± 5.76	60.18 ± 2.48	68.99 ± 1.17
2 mg/mL	69.16 ± 3.30	49.79 ± 7.48	61.32 ± 5.59
10 mg/mL	53.71 ± 5.33	49.21 ± 3.53	63.77 ± 1.18

En la tabla 6.5 se observan variaciones considerables que dependen de la solución. La solución LS/G presenta inicialmente una disminución del ángulo de contacto de 7% en la concentración 0.5 mg/mL, posteriormente un máximo en la concentración 2 mg/mL con una disminución de 1.2% y un mínimo en la concentración 10 mg/mL con una disminución de 24%. Los tres porcentajes son respecto a la solución sin aditivos. Lo anterior indica una reducción inicial, un leve aumento y posteriormente una disminución paulatina a medida que aumenta la concentración.

La solución LS/Ti₃C₂T_x presenta una disminución inicial de 15% para la concentración 0.5 mg/mL, seguida por una de 29% para 2 mg/mL y 30% para 10 mg/mL; todas respecto a la solución de LS sin aditivos.

Finalmente, la solución LS/G/Ti₃C₂T_x presenta una disminución inicial de 1.5% para la concentración 0.5 mg/mL, seguida por un mínimo en 2 mg/mL con una disminución del 13% y posteriormente un aumento de 4% en la concentración 10 mg/mL respecto a la concentración anterior.

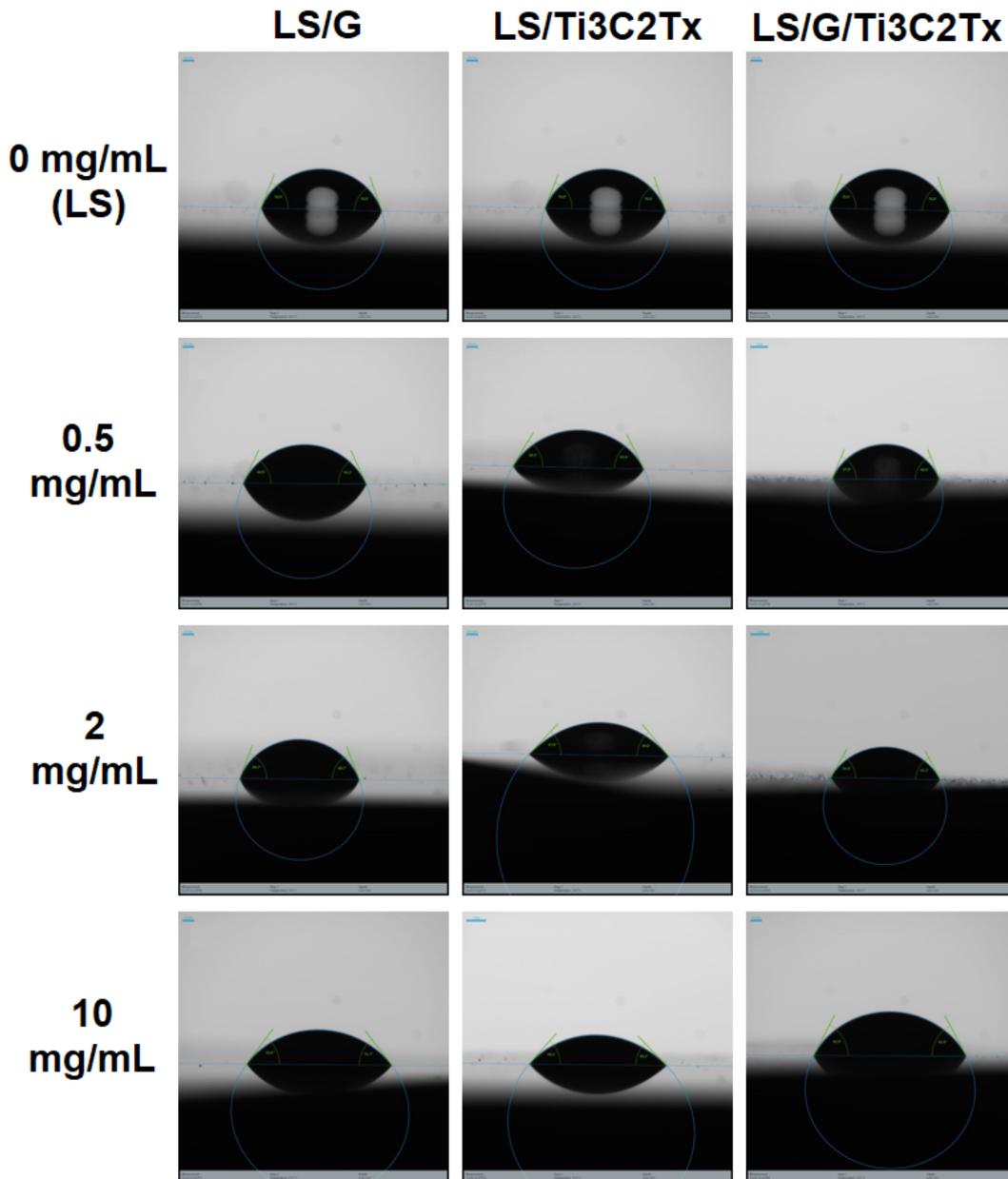


Figura 6.6: Imágenes representativas de los datos obtenidos por los ensayos de ángulo de contacto según solución (LS/G, LS/Ti₃C₂T_x, LS/G/Ti₃C₂T_x) y concentración de aditivo en solución (0 mg/mL, 0.5 mg/mL, 2 mg/mL, 10 mg/mL).

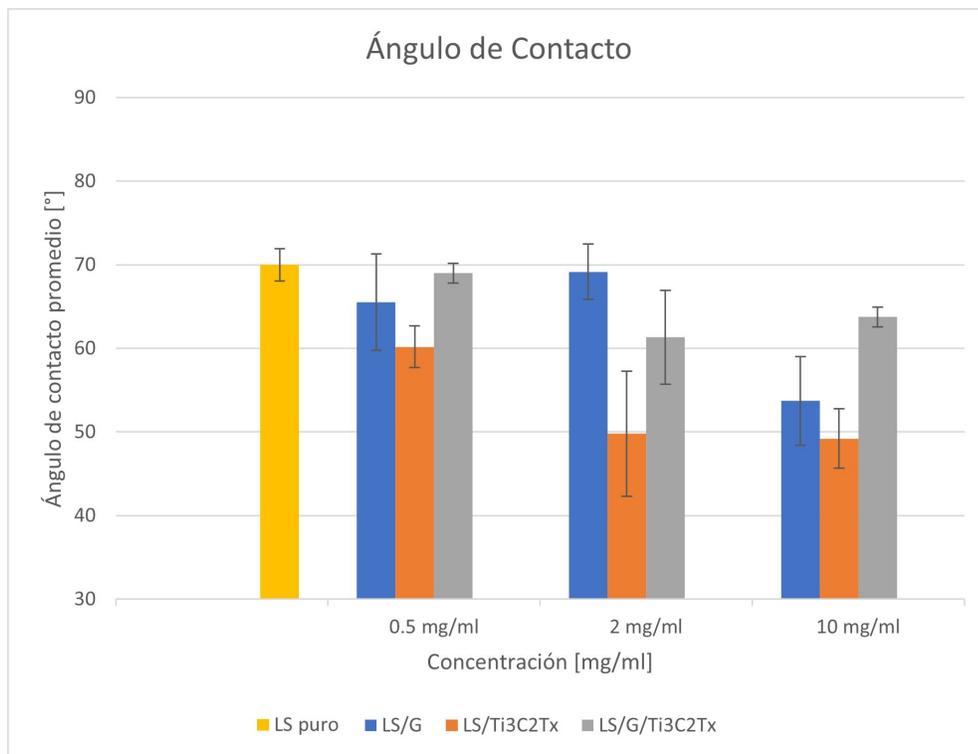


Figura 6.7: Ángulos de contacto según solución y concentración de aditivo.

En la figura 6.7 destacan las barras de error, pero representan como máximo (caso LS/Ti₃C₂T_x 2 mg/mL) un 12 % del promedio, por lo que los valores se pueden considerar representativos. También se pueden observar las tendencias mencionadas en el análisis de la tabla 6.5. Se puede ver una reducción inicial del ángulo de contacto en todas las soluciones con aditivos. En orden de la magnitud de la reducción: aditivo híbrido < aditivo de grafeno < aditivo de MXeno. De las soluciones mencionadas, para la primera y última se observa una tendencia cóncava, con una reducción de 18 % y 12 % respectivamente para la concentración 2 mg/mL y una estabilización del ángulo de contacto en la concentración 10 mg/mL. La solución con aditivo de MXeno presenta el menor ángulo de contacto en todas las concentraciones. Por otro lado, la solución de grafeno no comparte el comportamiento de sus compuestos. Presenta un leve aumento del ángulo de contacto con un error pequeño, lo que indica que en la mayoría de las mediciones la tendencia se mantiene. Posteriormente, decae el ángulo de contacto por debajo de la solución con aditivo híbrido en la concentración 10 mg/mL.

Lo anterior indica, para la solución de MXeno, un comportamiento hidrofílico proporcional al aumento de concentración, estabilizándose asintóticamente al rededor de 10 mg/mL. Para la solución con aditivo híbrido, considerando las desviaciones, si bien podría haber casos en que fuese el mismo comportamiento anterior, el promedio indica un aumento de hidrofiliidad hasta la concentración 2 mg/mL, lo que podría extenderse hasta 6 mg/mL, pero para confirmarse habría que testear cada concentración; con una posterior disminución de hidrofiliidad en la concentración 10 mg/mL. Este comportamiento indica que posiblemente haya un punto de saturación en el cual los efectos de aglomeración del nanomaterial producen la transición de un comportamiento más hidrofílico a uno menos hidrofílico. Finalmente, para la solución con aditivo de grafeno hay dos cambios de régimen en el crecimiento de hidrofiliidad del nanomaterial. Para concentraciones menores a 0.5 mg/mL se observa un aumento del com-

portamiento hidrofílico, luego se observa una disminución del mismo hasta la concentración 2 mg/mL, que posteriormente vuelve a aumentar incluso sobrepasando la solución con aditivo de MXeno.

El comportamiento que exhibe la solución con grafeno al inicio puede deberse a interacciones con moléculas de baja concentración, efectos de adsorción superficial del grafeno en bajas cantidades, interacciones anfifílicas de los compuestos del líquido sinovial con el grafeno en baja concentración o efectos de contaminación ambiental causados por la adsorción de contaminantes en el aire [164]. Posterior al punto de inflexión de 2 mg/mL se observa un comportamiento esperado, ya que las interacciones de grafeno y ácido hialurónico son estables [165, 166]. Más aún, la literatura dice que se mantiene como nanoláminas, lo cual concuerda con el constante aumento del comportamiento hidrofílico [167, 168, 169].

Se propone que el comportamiento que exhibe la solución con MXeno que está explicada en las interacciones que tiene el nanomaterial con las moléculas de ácido hialurónico. Es posible que, en una escala pequeña, se estén formando reacciones de puentes de hidrógeno entre los grupos funcionales del MXeno y los grupos hidroxilo del ácido hialurónico, impidiendo reacciones de oxidación y manteniendo la integridad de las láminas sobre las cuales son documentadas sus propiedades hidrofílicas [170], aumentando así la mojabilidad de la solución.

Finalmente, es observable que el híbrido conserva las propiedades de ambos con una curvatura cóncava más alta que la correspondiente a la solución de grafeno, predominando el comportamiento de la solución de MXeno para concentraciones entre 0.5 mg/mL y 2 mg/mL. Cabe notar que todas las soluciones presentan ángulos de contacto en el rango de 45-70° y accionan una reducción del ángulo de contacto, lo cual es observable en la figura 6.6 y permite clasificarlas como soluciones relativamente acuosas [171] mejorando las condiciones de lubricación del sistema [172].

6.5. Análisis e impacto de inclusiones y partición de la pista

Este análisis se realizó para establecer la metodología presentada en la sección 5.4.2, siguiendo los pasos de la sección 5.4.3. El primer objetivo fue, luego de realizar una división de la pista al 50 % en una pista obtenida en los ensayos tribológicos, determinar el impacto porcentual de aplicar un factor arbitrario que corrija el desgaste volumétrico (en adelante llamado “factor correctivo”) de las mitades de las pistas, potencialmente obteniendo el desgaste de la pista completa original. La utilidad del mismo es la corrección de pistas que presenten irregularidades solo en una mitad. El segundo objetivo fue determinar el impacto porcentual de las inclusiones en el desgaste volumétrico y superficial si es que estas se debiesen considerar dentro del análisis de picos y valles.

De los análisis se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabla 6.6: Factor de corrección promedio y su impacto porcentual en análisis de volumen de desgaste.

Promedio factor correctivo	1.95 ± 0.19
Porcentaje del volumen real de desgaste (%)	100.50 ± 10.05

Tabla 6.7: Impacto porcentual, como porcentaje del volumen real de desgaste, de la exclusión de inclusiones en la pista. PSI: pista sin inclusiones; PCI: pista con inclusiones; MSI: mitad de la pista sin inclusiones.

PSI/PCI	PSI/(MSI·1.95)	PCI/(MSI·1.95)
97.5 ± 24.1	93.8 ± 22.9	96.1 ± 8.2

Al dividir la pista en 2, se espera que el volumen de desgaste se divida por 2. Esto se basa en que el perfil de velocidad y aceleración es el mismo para el lado derecho e izquierdo de la pista, lo que implica que el desgaste se distribuye equitativamente. En condiciones reales, esto no sucede debido a modificaciones imperceptibles en la superficie del sustrato o de la posición, fuerza y aceleración de la celda, traduciéndose en volúmenes de desgaste levemente diferentes a cada lado de la pista. En los datos, la variación está cubierta por una desviación estándar.

Los resultados de la tabla 6.6 muestran un factor correctivo muy cercano a 2, lo que indica que el volumen actúa según lo esperado al dividir la pista. El porcentaje de volumen real de desgaste al aplicar el factor correctivo es de 100 % con un error del 10 %, confirmando la utilidad del factor correctivo para estimar el volumen original al aplicarlo. Esto permite concluir que en caso de que un lado de la pista presente inclusiones (agujeros internos del sustrato que se producen en el proceso de impresión del mismo) que modifiquen localmente el desgaste, se puede utilizar la mitad íntegra y duplicar el volumen de desgaste para obtener una aproximación educada del volumen de desgaste total sin las inclusiones.

La tabla 6.7 se realizó para el caso de que las inclusiones estén en ambos lados de la pista. El resultado de 97% en la división entre la pista extrayendo las inclusiones e incluyendo las inclusiones, sugiriendo que el mismo programa MountainView realiza una aproximación de lo que podría ser la pista sin inclusiones, luego el resultado de extraerlas manualmente es similar al de calcular el desgaste volumétrico considerando las inclusiones en la región de desgaste. Esta afirmación no se puede asegurar en su totalidad por el gran porcentaje de error que incluye, lo que promueve futuras indagaciones en este comportamiento del programa. Por otro lado, se observa una reducción de la fracción porcentual de volumen de desgaste y un aumento sustancial del error al extraer las inclusiones respecto al 50% más íntegro de la pista con factor correctivo, por lo que se deduce que es más representativo, del desgaste volumétrico real, conservar las inclusiones en la región de desgaste. Aun así, debido a que el porcentaje es menor, todas las aproximaciones realizadas subestiman el desgaste volumétrico.

De los análisis anteriores se puede deducir un orden para la aproximación del desgaste volumétrico en pistas con daño físico, inclusiones o anomalías de lectura de datos aplicable a la metodología de la sección 5.4.2.

1. Aplicar el factor correctivo al 50% de la pista si esta no presenta daño o inclusiones.
2. Considerar la pista completa (incluyendo daños físicos o inclusiones) en la región de análisis de volumen de desgaste.
3. Si el daño de la pista es extremo o crítico, aplicar el factor correctivo al 50% de la pista con menor daño, lo que se traduce en verificar el perfil longitudinal y transversal para cuantificar los daños.

6.6. Análisis de coeficiente de fricción

6.6.1. Líquido sinovial

Recordando de la tabla 5.1 se tienen las presiones 1.0313 GPa, 1.2993 GPa y 1.637 GPa para las fuerzas 0.25N, 0.5N y 1N respectivamente. En adelante usaremos los números redondeados a 1, 1.3 y 1.6 GPa para simplicidad de lectura.

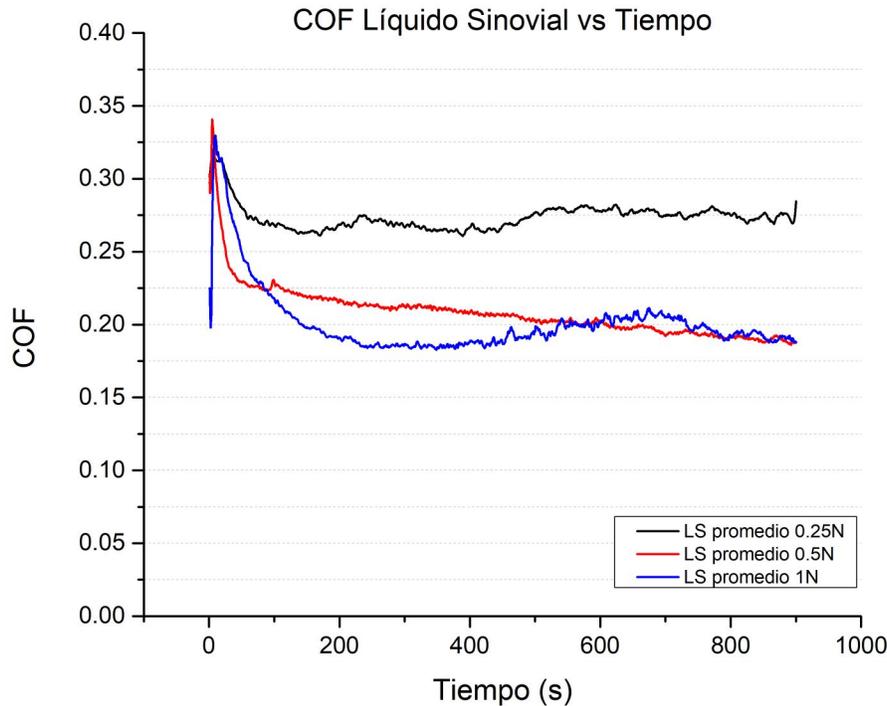


Figura 6.8: Coeficientes de fricción (COF) para líquido sinovial sin aditivos en función del tiempo.

Los resultados completos correspondientes al coeficiente de fricción del ensayo tribológico de fricción lineal de líquido sinovial sin aditivos se presentan en el anexo C.1. El resumen de promedios de los ensayos realizados se observan en la figura 6.8. Se observan 3 curvas correspondientes a los promedios de las dos repeticiones de cada fuerza. La curva 0.25N inicia en 0.29, luego asciende a 0.35 en los primeros segundos y posteriormente demora 175 segundos en disminuir y alcanzar un mínimo en 0.26 con un comportamiento asintótico, lo cual lleva el nombre de *Running - In*. Luego de esta fase se estabiliza y comienza un comportamiento oscilante con período de más de 650 segundos, amplitud 0.01 y con una ligera tendencia ascendente, finalizando en 0.28 al segundo 900. La curva 0.5N tiene comienzo en 0.3, disminuye a 0.285 y luego aumenta hasta un máximo de 0.34 durante los primeros 10 segundos. Posteriormente, se distingue la fase de *running in* que dura 80 segundos hasta alcanzar un COF de 0.225, momento en el cual se estabiliza y alcanza una tendencia descendente con mínimas oscilaciones hasta el segundo 600, donde comienza a oscilar levemente hasta el segundo 900. La tendencia descendente muestra una caída desde un COF de 0.225 hasta un COF de 0.185 en un tiempo de 820 segundos. La curva de 1N inicia en 0.225, luego disminuye drásticamente

hasta alcanzar 0.2 y posteriormente aumenta a un máximo de 0.33, todo durante los primeros 10 segundos. Luego del pico, entra a la fase de *running in* que dura hasta el segundo 250, para posteriormente realizar una larga oscilación de 650 segundos con un máximo en el segundo 680 con un COF de 0.21 y finalizando en el segundo 900 con un COF de 0.185.

Del análisis anterior, la más estable es la curva de 0.5N, ya que demora menos en terminar el *running in*, con 75 segundos. Sigue la de 0.25N con 175 segundos y finalmente la de 1N con 175 segundos.

Seccionando los comportamientos de las curvas, se observa en los segundos iniciales de todas, una tendencia a disminuir el COF rápidamente y proporcional a la fuerza o presión aplicada. El comportamiento es imperceptible para la curva 0.25N pero notorio para la de 1N. Esta tendencia se explica en 2 proposiciones posibles: las primeras oscilaciones de la bola sobre el sustrato, donde se remueven las pocas láminas tribológicas formadas por adsorción sobre la superficie, que podrían contener múltiples combinaciones de componentes lubricantes presentes en el líquido sinovial, y la remoción de asperezas de mayor tamaño presentes como rugosidades de la superficie, en donde el efecto de la lubricación lentamente hace acción sobre una superficie menos rugosa. Posteriormente, todas las curvas comienzan a aumentar el coeficiente de fricción, lo que se explica al remover las primeras capas de lubricante, causando un alto grado fricción en seco y fomentando interacciones de desgaste superficie-superficie como abrasión, arado y tercer cuerpo, que podría aportar luego en el llenado de huecos. Luego de los primeros segundos, todas las curvas entran en la fase de *running in*, lo que implica una disminución paulatina del coeficiente de fricción a medida que el líquido lubricante se asienta en los huecos de la pista y forma las tribopelículas entre la superficie del sustrato y la bola de alúmina.

Durante la fase estable las tribocapas ya se han formado y el COF se mantiene relativamente constante o con una tendencia baja a cambios drásticos en cortos períodos de tiempo. Este comportamiento se mantiene hasta que las moléculas del fluido pierden las capacidades lubricantes por calor o daño físico, dando paso a una acumulación de las mismas en los bordes y centro de la pista, lo que aporta levemente al llenado de huecos, pero puede causar también reacciones de oxidación.

Cabe notar el comportamiento oscilatorio de todas las curvas, siendo la de 1N la más notoria, seguida por la correspondiente a 0.25N y, con oscilaciones solo al final de la curva, la de 0.5N. Estas oscilaciones pueden deberse a fenómenos producidos durante la fricción, por ejemplo, formación y eliminación de tribocapas, generación de partículas de desgaste o cambios del modo de desgaste dominante, pero por lo general es un fenómeno poco estudiado [173].

Finalmente, se puede notar que ninguna curva alcanza el punto de falla mecánica o falla del sistema de lubricación, ya que ningún coeficiente muestra una tendencia marcada de elevación al final, e incluso para el caso de 0.5N de fuerza, el coeficiente de fricción muestra una tendencia a seguir disminuyendo en el tiempo, por lo que sería interesante establecer experimentos con tiempos mayores si futuros trabajos continúan lo presentado en este documento.

Se deduce del análisis anterior, que la condición óptima de las testeadas es 1.3 GPa.

6.6.2. Aditivo de grafeno

Los resultados completos y gráficos individuales de los ensayos tribológico de fricción lineal de líquido sinovial con aditivo de grafeno se presentan en el anexo C.2. Figuras resumen para mejores comparaciones se presentan a continuación.

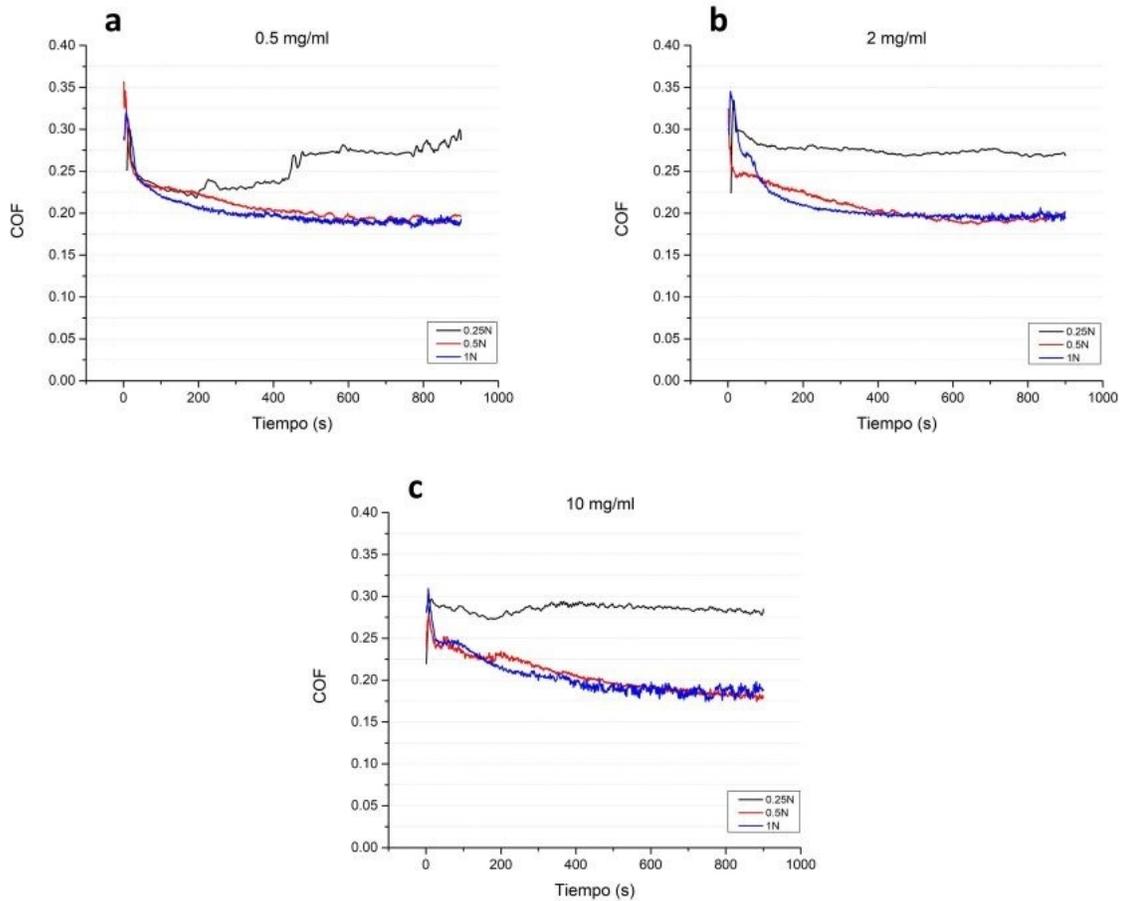


Figura 6.9: Coeficientes de fricción (COF) para líquido sinovial con aditivo de nanomaterial de grafeno en función del tiempo. Se muestran 3 fuerzas: 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa) para 3 concentraciones (a) 0.5 mg/mL, (b) 2 mg/mL y (c) 10 mg/mL.

El desglose de la figura 6.9 se observa en las siguientes tablas.

Tabla 6.8: Descripción del comportamiento inicial de las curvas LS/G bajo diferentes concentraciones y fuerzas.

Concentración (mg/mL)	Fuerza (N)	COF inicial	COF min. local	COF max.	Tiempo COF max (s)
LS sin aditivos	0.25	0.29	-	0.35	10
	0.5	0.3	0.285	0.34	10
	1	0.225	0.2	0.33	10
0.5	0.25	0.25	-	0.31	8
	0.5	0.33	0.325	0.355	7
	1	0.28	0.27	0.32	10
2	0.25	0.225	-	0.33	10
	0.5	0.305	-	0.325	2
	1	0.3	0.295	0.345	8
10	0.25	0.226	0.223	0.25	15
	0.5	0.245	0.235	0.275	8
	1	0.26	-	0.315	10

Tabla 6.9: Descripción del comportamiento posterior de las curvas LS/G bajo diferentes concentraciones y fuerzas.

Concentración (mg/mL)	Fuerza (N)	<i>Running in</i> (s)	COF post <i>Running in</i>	Tiempo de oscilaciones	COF estable
LS sin aditivos	0.25	105	0.27	790	0.275
	0.5	60	0.225	350	0.183
	1	160	0.18	480	0.185
0.5	0.25	100	0.23	820	0.29
	0.5	80	0.23	400	0.19
	1	150	0.21	400	0.19
2	0.25	140	0.28	800	0.275
	0.5	40	0.24	500	0.195
	1	140	0.22	530	0.2
10	0.25	20	0.285	620	0.28
	0.5	18	0.235	0	0.175
	1	20	0.24	650	0.19

De la tabla 6.8 y figura 6.9 resalta el comportamiento de las curvas de 0.25N presentando los mayores COFs estables y menores COFs iniciales en todas las concentraciones. Los mayores COF iniciales, en cambio, los presenta 0.5N en 0.5 mg/mL y 2 mg/mL. En 0.5N y 1N, para todas las concentraciones, los COFs iniciales son mayores a los correspondientes de líquido sinovial sin aditivos. En 0.25N, para todas las concentraciones son menores.

Los COFs máximos son entre 10 % y 20 % más altos que los COFs iniciales, con los mayores

aumentos para las concentraciones 0.5 mg/mL y 2 mg/mL mostrando ambos un rango entre 10-50 %. El menor aumento se presenta en 10 mg/mL con un rango de 10-15 %. Cabe notar que aumentos de 40 % o más se presentan en la fuerza 0.25N para 0.5 mg/mL y 2 mg/mL; y que todos los promedios de COFs máximos para cada concentración son menores que el COF máximo promedio de LS sin aditivos. Si bien la fuerza aplicada es crítica en el rendimiento, el resultado anterior permite observar el impacto promedio del grafeno en las etapas iniciales del movimiento.

Respecto a los tiempos que se toman las curvas en alcanzar los COFs máximos y su relación con estos, se observa que la concentración 10 mg/mL presenta los menores COFs máximos con un promedio de 0.28, pero los mayores tiempos con un promedio de 11 segundos, 1 segundo más alto que LS sin aditivos, lo que indica que es la solución menos sensible entre las de aditivo de grafeno. Por otro lado, la concentración 2 mg/mL presenta los COFs máximos más altos con un promedio de 0.33, pero se demora el menor tiempo en alcanzarlos con un promedio de 6.7 segundos, por lo que esta solución es la más sensible. Cabe notar que solo la fuerza 1N presenta consistentemente reducciones en el tiempo que demora la curva en llegar al COF máximo, pero no existe una tendencia entre estas reducciones y la concentración del aditivo en la solución.

De la tabla 6.9 se extrae que la concentración de 10 mg/mL tiene menores coeficientes estables y menores tiempos de *running in* respecto a las otras concentraciones y al LS sin aditivos, lo que indica mejor estabilidad. El siguiente más cercano es 2 mg/mL a 0.5N y aumenta en un 100 % el tiempo, con 40 segundos. Los COFs alcanzados luego del *running in*, para todas las concentraciones, son similares entre sí y todos con una tendencia a disminuir a medida que aumenta la fuerza aplicada, siendo el menor 0.5 mg/mL 1N. Los COFs estables, al igual que los anteriores, son similares entre sí, y se cumple que todos son menores que los alcanzados luego del *running in*, pero, con excepción de las condiciones 10 mg/mL 1N, mayores que los alcanzados por el líquido sinovial sin aditivos; indicando que solo podrían presentar reducciones significativas locales del COF.

Destaca para la tabla 6.9 la presencia de oscilaciones en todas las curvas. Si bien es visible en la figura 6.9 que poseen distintas amplitudes y períodos, el tiempo de oscilación parece no tener relación con la adición del nanomaterial a diferentes concentraciones o con la aplicación de diferentes fuerzas. Aun así, es posible afirmar que la concentración 0.5 mg/mL presenta menores tiempos de oscilación.

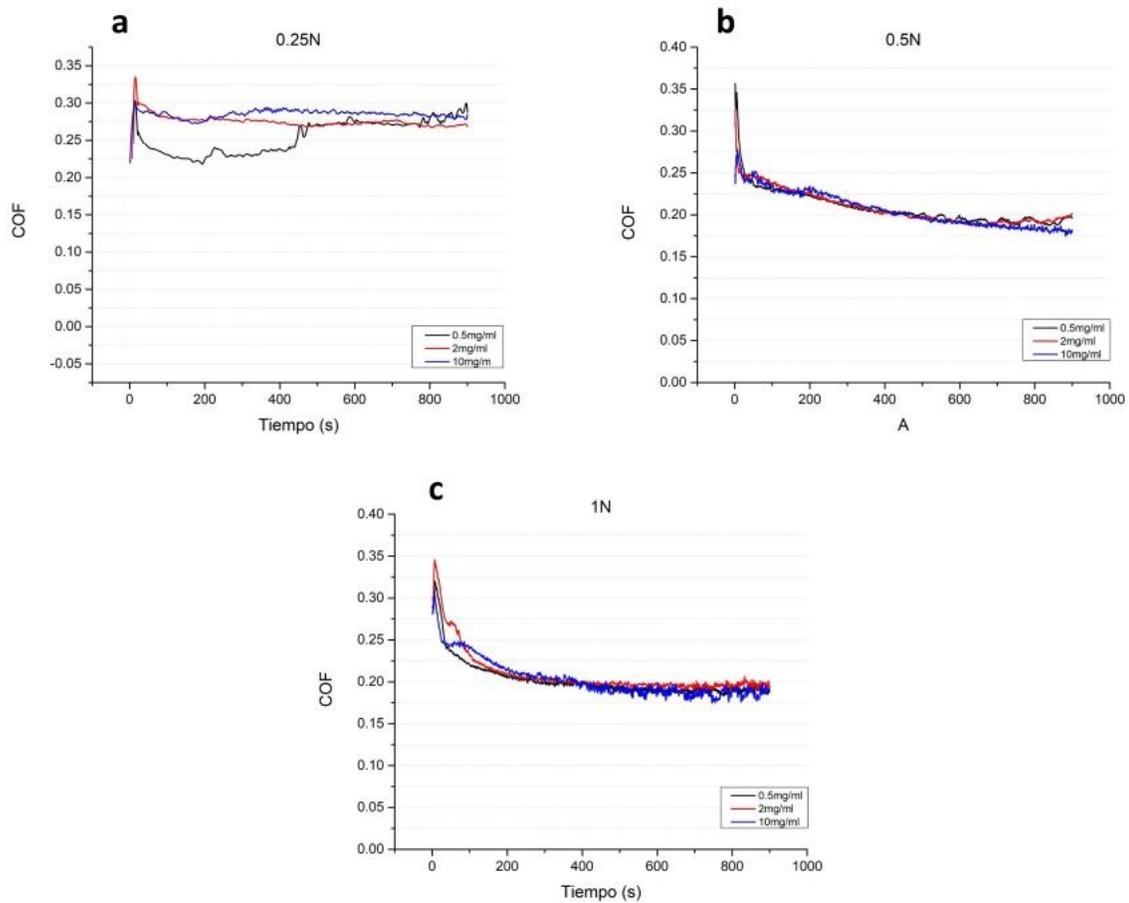


Figura 6.10: Coeficientes de fricción (COF) para líquido sinovial con aditivo de nanomaterial de grafeno en función del tiempo. Se muestran 3 concentraciones 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL para 3 fuerzas: (a) 0.25N (1GPa), (b) 0.5N (1.3GPa) y (c) 1N (1.6GPa).

De la figura 6.10 y la tabla 6.9 se observa que las curvas para la fuerza aplicada 0.25N (1GPa) se estabilizan en un coeficiente de roce mucho más alto que la media de las curvas correspondientes a las fuerzas 0.5N y 1N. Del gráfico 6.10 (b) de la figura 6.10 se observa que la única concentración que mantiene una tendencia descendente es 10 mg/mL, lo que sugiere que no ha llegado a un punto totalmente estable del COF y puede seguir disminuyendo si se aplicara un tiempo mayor. En cambio, las concentraciones menores alcanzan estabilidad e incluso inician una tendencia ascendente, lo que puede indicar una falla en el sistema de lubricación o simplemente una fluctuación. Para poder asegurarse de esa tendencia habría que hacer tests con más tiempo.

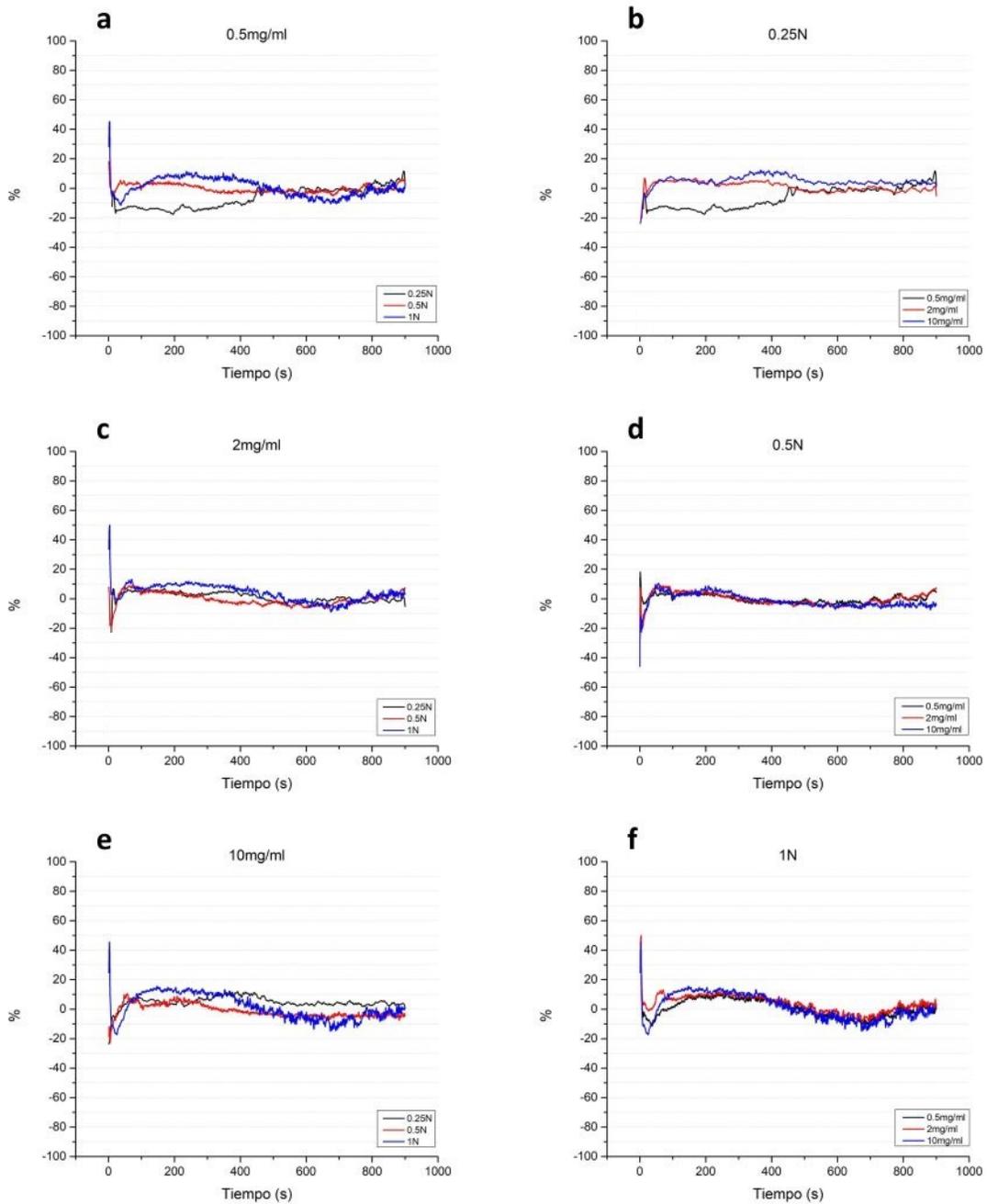


Figura 6.11: Diferencias porcentuales de coeficientes de fricción (COF) para líquido sinovial con aditivo de nanomaterial de grafeno en función del tiempo respecto a líquido sinovial sin aditivos. Se muestran según concentración (a, c, e) y según fuerza (b, d, f).

De la figura 6.11 se desprenden varios análisis. Todos los gráficos muestran variaciones los primeros segundos por los fenómenos de asentamiento de las capas de lubricación. Estas variaciones, sin embargo, parecen no tener relación con el comportamiento posterior de las curvas. Las variaciones entre distintas condiciones de operación son más recurrentes desde el punto de vista de concentraciones constantes y fuerzas variables que desde fuerzas constantes y concentraciones variables.

Del gráfico 6.11 (a) se observa que el lubricante a 0.25N tiene un efecto positivo entre el rango de reducción 15-20 % hasta el segundo 400, donde sube abruptamente a 0 y luego finaliza en un efecto negativo con una diferencia 10 % mayor al LS. La curva 0.5N se mantiene cerca de 0 % lo que indica nulo efecto comparativo y la curva 1N presenta un efecto negativo del 10 % los primeros 500 segundos, un efecto positivo de reducción de 10 % los siguientes 300 segundos y luego una estabilización en 0 % los últimos 100 segundos.

Del gráfico 6.11 (b) se extrae que a 0.25N la concentración 0.25mg/mL tiene un efecto positivo por 450 segundos pero luego bordea el 0 %. La concentración 0.5 mg/mL presenta aumentos de 10 % los últimos 100 segundos 7 10 mg/mL no presenta efectos significativos, por lo que se puede concluir que el lubricante tiene poco impacto positivo a 1 GPa.

Del grafo 6.11 (c) se extrae que a 0.5N se obtiene una reducción del 5 % durante los segundos 300 y 700, rango que disminuye a 300 segundos para la curva de 1N. Se presenta un aumento del COF de 10 % respecto a LS durante los segundos 150 y 400 para 1N, por lo que en este caso 0.5N actúa comparativamente mejor.

El gráfico 6.11 (d) muestra que todas las concentraciones a 0.5N se comportan de manera casi idéntica los primeros 650 segundos, mostrando incrementos de 10 % para 0.5 mg/mL y 10 mg/mL. Luego se distingue la concentración 10 mg/mL que presenta una reducción sostenida del 5 %, confirmando lo sugerido anteriormente que las capas lubricantes seguirían permitiendo una reducción sostenida por más tiempo del que se testeó.

El gráfico 6.11 (e) muestra que, si bien la combinación 0.5N 10 mg/mL mantiene la reducción del 5 %, la combinación 1N 10 mg/mL alcanza una reducción porcentual del COF mayor pero no sostenida en el tiempo, ya que se presenta solo en el rango 450-800 segundos.

Finalmente, el gráfico 6.11 (f) permite visualizar que a 1N todas las curvas presentan un comportamiento casi indistinguible entre sí, por lo que no se puede asegurar una concentración óptima de lubricante.

6.6.3. Aditivo de $Ti_3C_2T_x$

Los resultados completos y gráficos individuales de los ensayos tribológico de fricción lineal de líquido sinovial con aditivo de $Ti_3C_2T_x$ se presentan en el anexo C.3. Figuras resumen para mejores comparaciones se presentan a continuación.

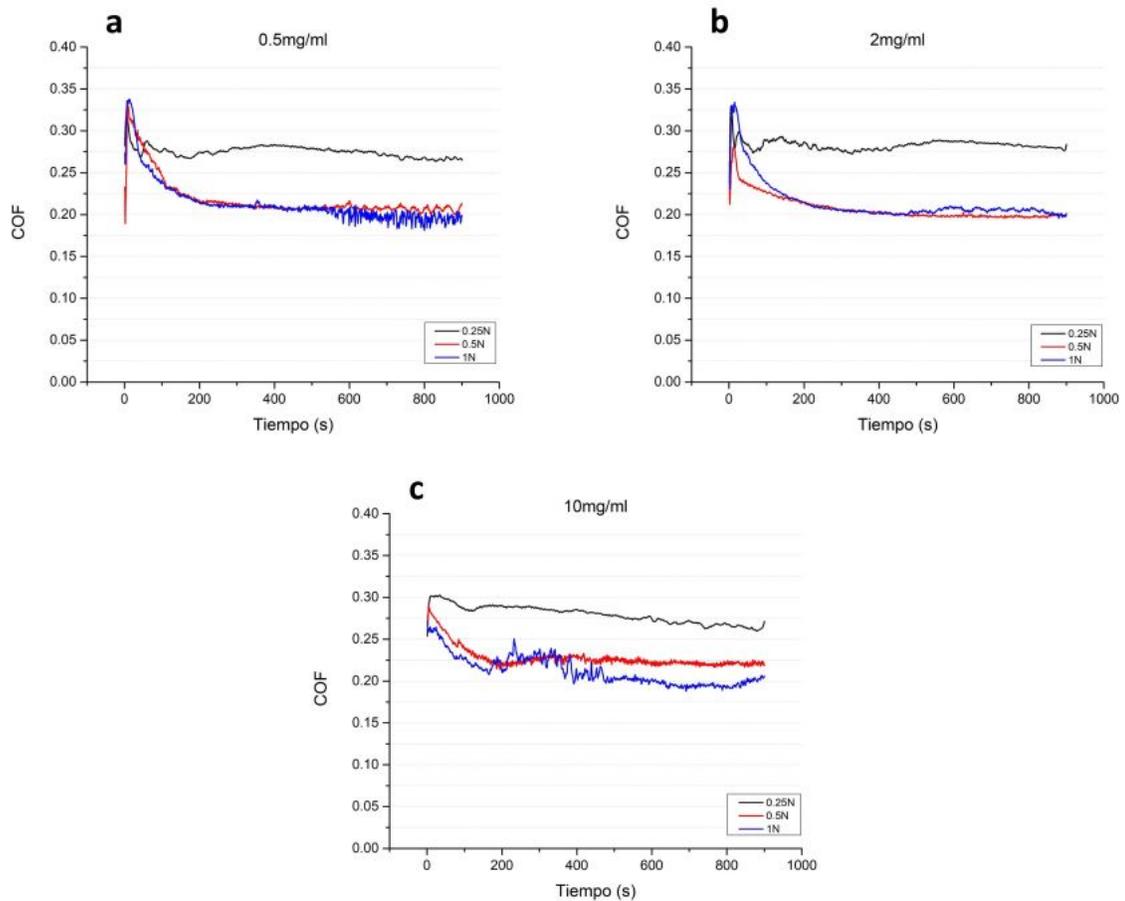


Figura 6.12: Coeficientes de fricción (COF) para líquido sinovial con aditivo de nanomaterial de $Ti_3C_2T_x$ en función del tiempo. Se muestran 3 fuerzas: 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa) para 3 concentraciones (a) 0.5 mg/mL, (b) 2 mg/mL y (c) 10 mg/mL.

El desglose de la figura 6.12 se observa en las siguientes tablas.

Tabla 6.10: Descripción del comportamiento inicial de las curvas LS/Ti₃C₂T_x bajo diferentes concentraciones y fuerzas.

Concentración (mg/mL)	Fuerza (N)	COF inicial	COF min. local	COF max.	Tiempo COF max (s)
LS sin aditivos	0.25	0.29	-	0.35	10
	0.5	0.3	0.285	0.34	10
	1	0.225	0.2	0.33	10
0.5	0.25	0.29	0.28	0.32	5
	0.5	0.23	0.185	0.33	5
	1	0.275	0.26	0.335	25
2	0.25	0.23	-	0.305	3
	0.5	0.285	0.21	0.28	3
	1	0.265	0.23	0.33	15
10	0.25	0.252	-	0.3	10
	0.5	0.27	-	0.285	5
	1	0.27	-	0.27	-

Tabla 6.11: Descripción del comportamiento posterior de las curvas LS/Ti₃C₂T_x bajo diferentes concentraciones y fuerzas.

Concentración (mg/mL)	Fuerza (N)	<i>Running in</i> (s)	COF post <i>running in</i>	Tiempo de oscilaciones	COF estable
LS sin aditivos	0.25	105	0.27	790	0.275
	0.5	60	0.225	350	0.183
	1	160	0.18	480	0.185
0.5	0.25	30	0.275	0	0.265
	0.5	195	0.22	400	0.22
	1	170	0.21	400	0.21
2	0.25	35	0.29	860	0.3
	0.5	50	0.285	0	0.2
	1	180	0.225	500	0.2
10	0.25	100	0.28	0	0.26
	0.5	150	0.275	0	0.225
	1	150	0.21	0	0.21

De la tabla 6.10 y figura 6.12 se desprende el comportamiento de las curvas correspondientes a 0.25N, donde el COF estable es mucho más alto que el resto de las fuerzas para todas las concentraciones, aunque sea la única fuerza que presente COFs estables menores a LS sin aditivos. Si bien se observa además una tendencia a disminuir el COF estable según el aumento de fuerza aplicada, los COFs estables se mantienen relativamente invariables respecto a los aumentos de concentración. Las condiciones 0.5 mg/mL 0.5N y 2 mg/mL 0.25N presentan el menor COF con 0.23. Para las mismas fuerzas, ambas en 0.5 mg/mL y 2 mg/mL

son menores que los correspondientes de LS sin aditivo y todos los COFs iniciales obtenidos a 1N son mayores.

Los COFs máximos respecto a los iniciales no presentan tendencias en el aumento porcentual. Hay aumentos significativos de 20 % o más en 0.25N y 1N para LS sin aditivos, 0.5N y 1N para 0.5 mg/mL, 0.25N y 1N para 2 mg/mL y 0.25N para 10 mg/mL. Se presentan tendencias en 0.5 mg/mL, donde tiende a aumentar el COF máximo al aumentar la fuerza y en 10 mg/mL, donde tiende a disminuir al aumentar la fuerza. Hay casos donde el aumento porcentual del COF máximos respecto al inicial no es tan significativo, especialmente para la fuerza 0.5N en el LS sin aditivos, 2 mg/mL y 10 mg/mL. Cabe notar que aumentos de 40 % o más se presentan 0.5 mg/mL 0.5N y en LS sin aditivo a 1N; y que todos los promedios de COFs máximos para cada concentración son menores que el COF máximo promedio de LS sin aditivos. Si bien la fuerza aplicada es crítica en el rendimiento, el resultado anterior permite observar el impacto promedio del MXeno en las etapas iniciales del movimiento.

Respecto a los tiempos que se toman las curvas en alcanzar los COFs máximos y su relación con estos, se reduce en más de 50 % el tiempo que se demora la curva en alcanzarlos para las concentraciones 0.5 mg/mL y 2 mg/mL con fuerzas de 0.25N y 0.5N. Esta última también presenta una reducción en en el tiempo que demora en alcanzar el COF máximo en la concentración 10 mg/mL, lo que indica una fuerza óptima para la fase inicial de lubricación.

Se observa en la tabla 6.10 y figura 6.12 que la concentración 10 mg/mL presenta los menores COFs máximos con un promedio de 0.28 con un tiempo promedio en alcanzarlo de 7.5 segundos, 0.5 segundos más alto que la concentración 2 mg/mL que sostiene el tiempo mínimo con un COF máximo promedio intermedio de 0.3. El tiempo promedio más alto se ajusta con el COF máximo promedio más alto en la concentración 0.5 mg/mL, con COF 0.33 y 11.7 segundos. Lo anterior indica que la concentración 0.5 mg/mL es más sensible que el resto, aunque se demore más en responder. La solución menos sensible es a concentración de 10 mg/mL, presentando el menor COF promedio y los menores aumentos respecto al COF inicial.

En la tabla 6.11 se observa que los COFs estables 0.5N y 1N, y todos COFs post *running in* son mayores que los correspondientes del LS sin aditivos, comportamiento que se repite para los tiempos de *running in* con excepción de la concentración 2 mg/mL en 0.25N y 0.5N que presentan reducciones de 30 % y 15 % respectivamente, lo que indica la mejor estabilidad entre las diferentes concentraciones. Los COFs estables presentan una tendencia a reducirse a medida que aumenta la fuerza aplicada sobre del nanomaterial. En promedio, para cada concentración, los COFs estables son 5-10 % menores que los iniciales, lo que, en conjunto con la figura 6.12, indican una tendencia a reducir el COF a largo plazo. Sin embargo, con excepción de las condiciones 10 mg/mL 0.25N, estos son mayores que los alcanzados por el líquido sinovial sin aditivos, lo que indica que añadir el nanomaterial no presenta mejorías globales en la reducción del COF.

Con un análisis caso a caso, la tabla 6.11 muestra que la concentración de 2 mg/mL tiene menores coeficientes estables alcanzados (COF 0.2 en 0.5N y 1N). La combinación 0.5 mg/mL 0.25N presenta el menor tiempo de *running in*, por lo que posee la mayor estabilidad. Cabe notar que las curvas de la concentración 10 mg/mL y combinación 0.5 mg/mL 0.25N no

presentan oscilaciones. La razón por la cual carecen de oscilaciones necesita más profundidad de la dada en este documento; sin embargo, si se quiere investigar, se recomienda hacer análisis de compuestos químicos presentes cada 100 o 200 segundos. Es posible que sea debido al $Ti_3C_2T_x$, ya que no es una situación asilada, sino que sucede en el 50 % de las curvas realizadas.

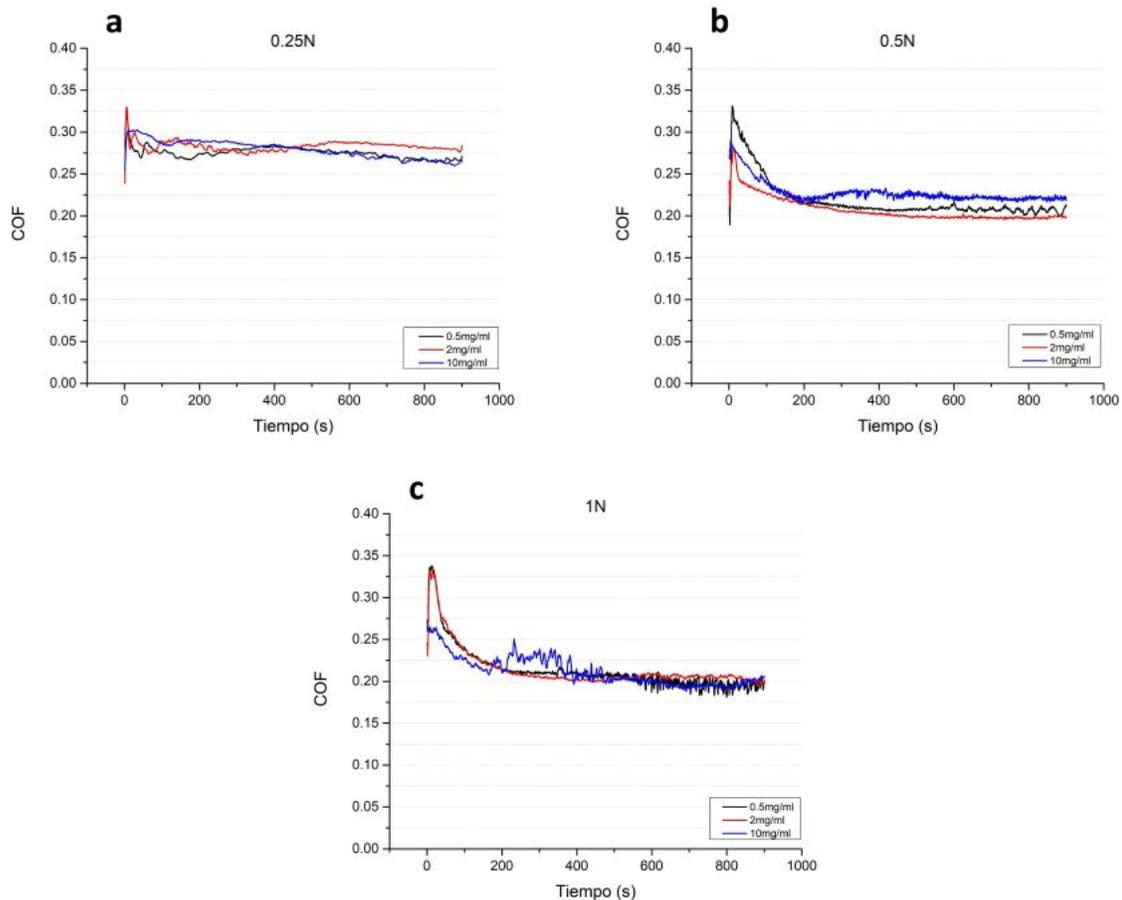


Figura 6.13: Coeficientes de fricción (COF) para líquido sinovial con aditivo de nanomaterial de $Ti_3C_2T_x$ en función del tiempo. Se muestran 3 concentraciones 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL para 3 fuerzas: (a) 0.25N (1GPa), (b) 0.5N (1.3GPa) y (c) 1N (1.6GPa).

De la figura 6.13 y la tabla 6.11 se observa que las curvas para la fuerza aplicada 0.25N (1GPa) se encuentran en un rango de COF mucho más alto que el resto de las fuerzas, por lo que el sistema de lubricación falla para fuerzas bajas, más aún, se observa un comportamiento errático muy oscilatorio y desordenado, en parte atribuido a la capacidad sensitiva de la celda del tribómetro. Del gráfico 6.13 (b) se extrae que no hay una tendencia ni del tiempo de *running in* ni del COF estable según concentración, pero se observa que la curva a 2 mg/mL presenta condiciones claramente superiores: un COF (0.2) y un tiempo *running in* menores que las otras. Del gráfico 6.13 (c) las tendencias de las concentraciones 0.5 y 2 mg/mL son casi idénticas hasta el segundo 200 y posteriormente se diferencian por un COF de 0.01. La curva de 10 mg/mL presenta una diferencia al tener un inicio desde un COF más pequeño,

situación que se repite en el gráfico 6.13 (b). Puede deberse, como ya se dijo, a factores de concentración que permiten que se forme una capa inicial más gruesa sobre la superficie.

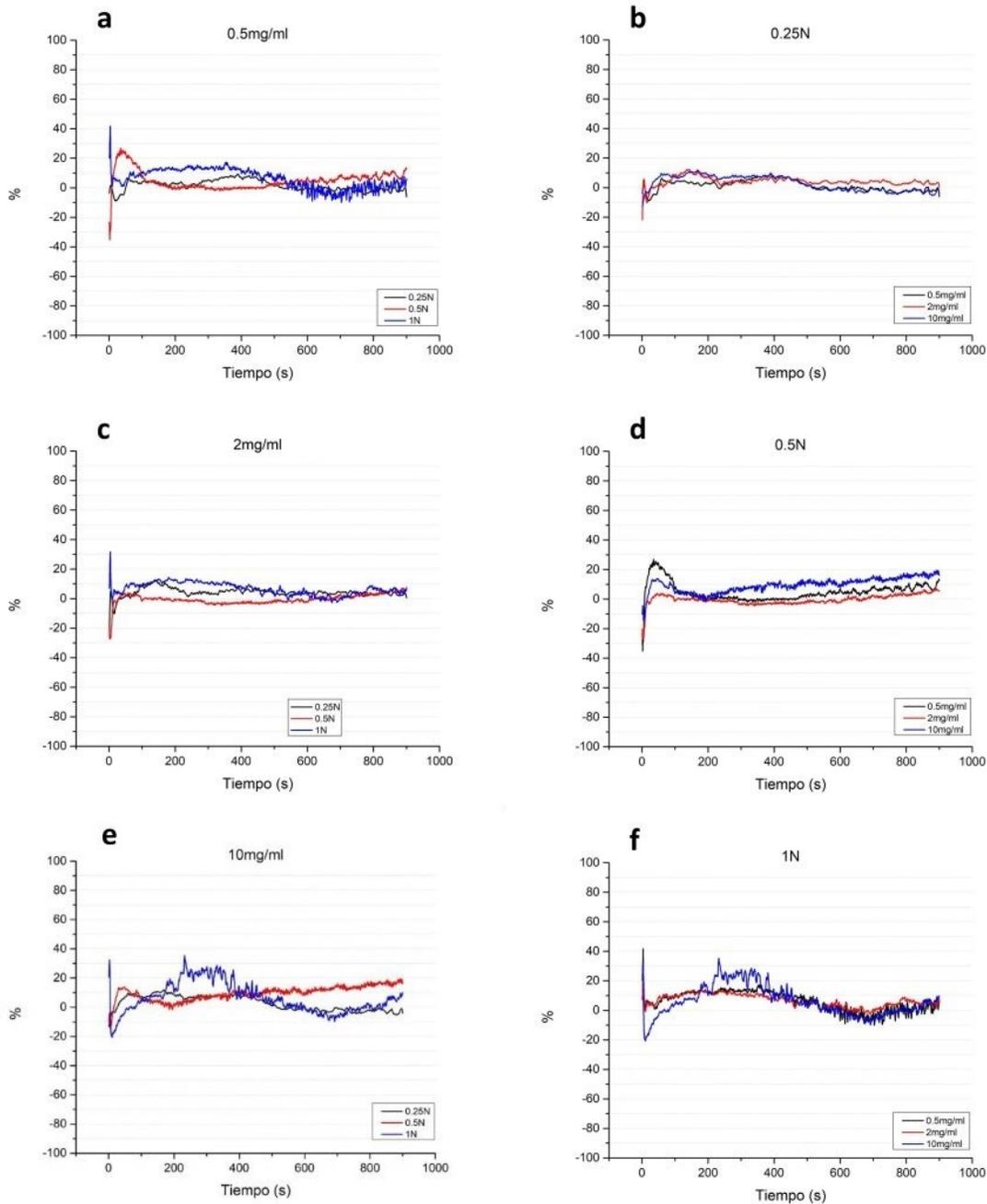


Figura 6.14: Diferencias porcentuales de coeficientes de fricción (COF) para líquido sinovial con aditivo de nanomaterial de $Ti_3C_2T_x$ en función del tiempo respecto a líquido sinovial sin aditivos. Se muestran según concentración (a, c, e) y según fuerza (b, d, f).

Respecto a las diferencias porcentuales de cada set de condiciones, el gráfico 6.14 (a) muestra una reducción significativa en los primeros segundos por parte de la solución a 0.5N de fuerza, caso contrario para 0.25N, y sin cambio aparente respecto a LS para la solución a

1N. Independientemente, se mencionó que puede no tener impacto sobre el resto de la curva como tal, ya que siguen la misma tendencia a no superar el 5% de reducción o aumento de COF respecto a la solución sin aditivos.

Para el gráfico 6.14 (b), a 0.25N, las 3 concentraciones inician con una reducción porcentual de COF, para luego mantener un aumento de 5-10% respecto a la solución de LS. Luego del segundo 500 se presenta una reducción del 5% mantenida para las soluciones 0.5 mg/mL y 10 mg/mL, por lo que, al igual que en el gráfico 6.14 (a), no se puede asegurar una tendencia respecto a la concentración.

Respecto al gráfico 6.14 (c), para el caso de la concentración 2 mg/mL, que, acorde a la tabla 6.11, es la más óptima, el comportamiento más notorio corresponde a la fuerza 0.5N (1.3GPa) donde inicia con 30% de reducción del COF que aumenta a 0% al segundo 50, para caer a 5% de reducción y luego pasar a un aumento de 5% para el final. Las otras 2 curvas presentan una reducción inicial de 30% para 0.25N y un aumento inicial del COF de 30% para 1N para luego ambas mantener un aumento del 5-10% hasta el segundo 900. Se concluye que esta concentración presenta efectos menos negativos sobre el coeficiente de fricción en comparación al resto de las concentraciones.

Respecto al gráfico 6.14 (d), todas las curvas presentan una reducción inicial de 30-40%, luego un aumento porcentual hasta sobrepasar el 0% y alcanzar un 25% más COF que el LS sin aditivos para el caso 0.5mg/mL. Posteriormente, desde el segundo 200, todas las curvas tienen una tendencia positiva, donde aumenta el COF establemente un 5% en 700 segundos, lo cual es representativo de un desgaste paulatino de las capas lubricantes, aunque no se llegue a la falla de las tribocapas, donde se vería un aumento drástico del COF en pocos segundos.

Del gráfico 6.14 (e) se destaca la tendencia final negativa de la solución 10 mg/mL a 0.25N y la tendencia en aumento de la solución 0.5N, ambas ya analizadas.

Finalmente, del grafico 6.14 (f) a 1N, al igual que para el caso del grafeno, las curvas 0.5 mg/mL y 2 mg/mL son casi indistinguibles. La curva 10 mg/mL sigue la misma tendencia que las otras, pero difiere aumentando la magnitud de las diferencias porcentuales, sean positivas o negativas, hasta el segundo 400, donde se alinea con el resto. Esto implica que la solución probablemente tiene un óptimo menor que la solución menos concentrada testada, por lo que todas las concentraciones posteriores tienen virtualmente el mismo comportamiento respecto al roce.

6.6.4. Aditivo híbrido de $G/Ti_3C_2T_x$

Los resultados completos y gráficos individuales de los ensayos tribológico de fricción lineal de líquido sinovial con aditivo híbrido de $G/Ti_3C_2T_x$ se presentan en el anexo C.4. Figuras resumen para mejores comparaciones se presentan a continuación.

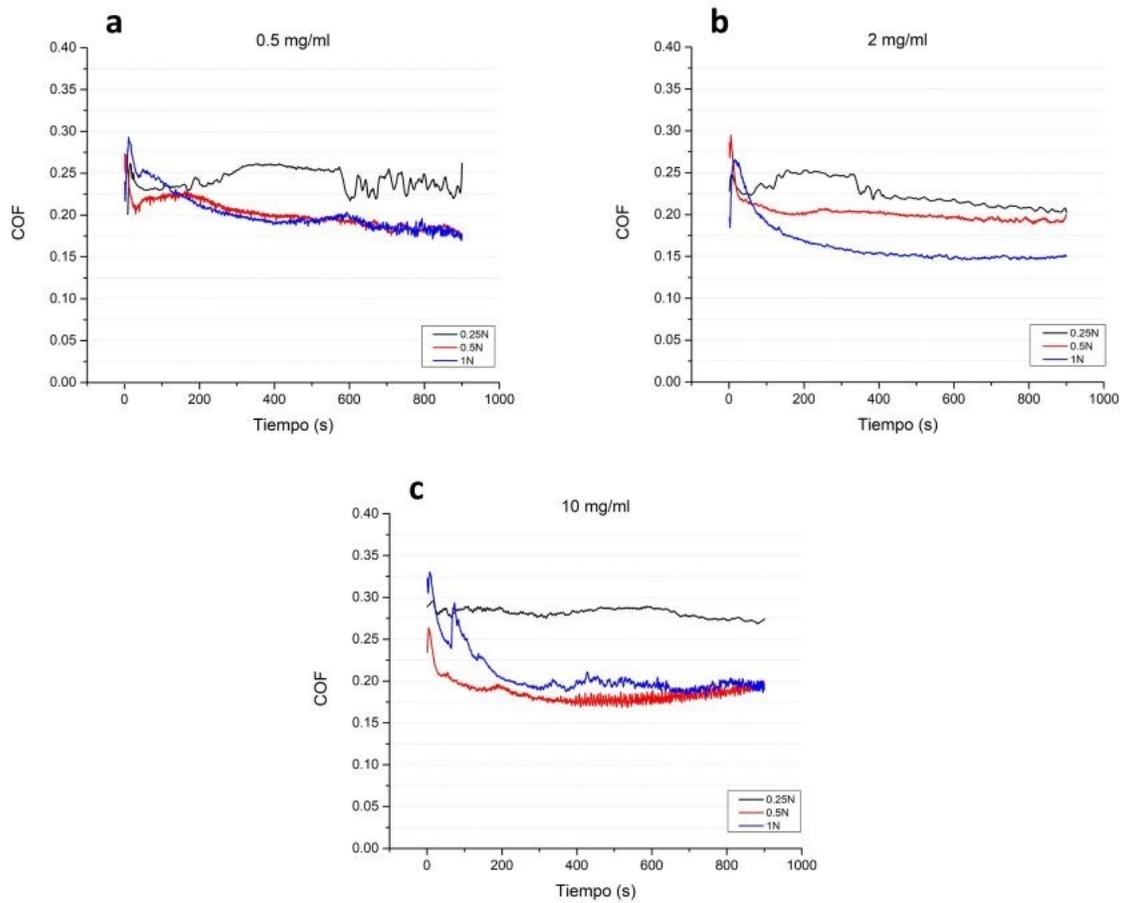


Figura 6.15: Coeficientes de fricción (COF) para líquido sinovial con aditivo de nanomaterial de $G/Ti_3C_2T_x$ en función del tiempo. Se muestran 3 fuerzas: 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa) para 3 concentraciones (a) 0.5 mg/mL, (b) 2 mg/mL y (c) 10 mg/mL.

Tabla 6.12: Descripción del comportamiento inicial de las curvas LS/G/Ti₃C₂T_x bajo diferentes concentraciones y fuerzas.

Concentración (mg/mL)	Fuerza (N)	COF inicial	COF min. local	COF max.	Tiempo COF max. (s)
LS sin aditivos	0.25	0.29	-	0.35	10
	0.5	0.3	0.285	0.34	10
	1	0.225	0.2	0.33	10
0.5	0.25	0.2	-	0.265	15
	0.5	0.275	0.25	0.275	3
	1	0.24	0.22	0.29	15
2	0.25	0.225	-	0.25	5
	0.5	0.28	0.24	0.29	3
	1	0.19	0.18	0.265	13
10	0.25	0.285	-	0.3	15
	0.5	0.23	-	0.265	5
	1	0.325	0.305	0.33	7

Tabla 6.13: Descripción del comportamiento posterior de las curvas LS/G/Ti₃C₂T_x bajo diferentes concentraciones y fuerzas.

Concentración (mg/mL)	Fuerza (N)	<i>Running in</i> (s)	COF post <i>running in</i>	Tiempo de oscilaciones	COF estable
LS sin aditivos	0.25	105	0.27	790	0.275
	0.5	60	0.225	350	0.183
	1	160	0.18	480	0.185
0.5	0.25	30	0.23	0	0.265
	0.5	20	0.21	250	0.175
	1	40	0.245	0	0.175
2	0.25	25	0.225	550	0.225
	0.5	20	0.25	0	0.19
	1	150	0.145	0	0.15
10	0.25	15	0.28	800	0.28
	0.5	100	0.185	0	0.195
	1	210	0.2	680	0.2

De la tabla 6.12 y figura 6.15 se desprende el comportamiento de las curvas correspondientes a 0.25N, donde, al igual que con el análisis del grafeno y MXeno, el COF estable es mucho más alto que el resto de las fuerzas para todas las concentraciones. Para fuerzas 0.25N y 0.5N, el COF inicial es menor que el correspondiente de LS sin aditivos para todas las concentraciones. Por otro lado, para 1N, el COF inicial es mayor al correspondiente de LS sin aditivos.

Los COFs máximos respecto a los iniciales no presentan tendencias en el aumento porcentual. Hay aumentos significativos de 20 % o más en 0.25N y 1N para LS sin aditivos, en 0.25N y 1N para 0.5 mg/mL, en 1N para 2 mg/mL, y en 1N para 10 mg/mL. La única tendencia que se aprecia es la reducción en el aumento del COF max. respecto del COF inicial al aumentar la fuerza en la concentración 10 mg/mL.

Respecto a los tiempos que se toman las curvas en alcanzar los COFs máximos y su relación con estos, la fuerza 0.5N es la única que presenta reducciones constantes, mejorando el tiempo hasta en un 70 % para las concentraciones 0.5 mg/mL y 2 mg/mL. Se observa una tendencia a disminuir el tiempo a medida que crece la concentración para la fuerza 1N, pero habría que realizar una mayor cantidad de ensayos para confirmarla. Fuera de lo anterior, no se observa otra correlación entre el aumento o reducción de los tiempos en función del aumento de fuerzas o concentración.

En la tabla 6.12 y figura 6.15 la concentración 2 mg/mL presenta el COF máximo promedio más bajo con 0.268 y el menor tiempo promedio en alcanzarlo con 7 segundos. La concentración 0.5 mg/mL presenta un promedio de COF máximo 0.276 con un tiempo de 11 segundos, la concentración 10 mg/mL un COF 0.298 y un tiempo de 9 segundos, y la solución sin aditivos un promedio de 0.34 con un tiempo de 10 segundos. Lo anterior indica que la solución más sensible entre las concentraciones mencionadas es 10 mg/mL con el mayor COF máximo y un tiempo de respuesta moderado, y la solución menos sensible es 2 mg/mL con el menor COF máximo y el menor tiempo de respuesta.

En la tabla 6.13 se observa que el comportamiento de los COFs estables y COFs post *running in* cambia acorde a la concentración. Ambos son generalmente menores que los correspondientes de LS sin aditivos para 0.5 mg/mL en todas las fuerzas, con excepción del COF post *running in* a 1N. A 2 mg/mL son menores para 0.25N y 1N, y mayores que los de LS sin aditivos para 0.5N. A 10 mg/mL son todos mayores.

Para los tiempos de *running in*, se observa un aumento en la concentración 10 mg/mL para las fuerzas 0.5N y 1N. Todo el resto de condiciones sigue la tendencia a disminuir o mantenerse si aumenta la concentración o la fuerza, presentando los mínimos tiempos la concentración 0.5 mg/mL, permitiendo concluir que de las tres concentraciones, es la más estable. Por otro lado, la menos estable es la solución a 10 mg/mL, presentando tiempos incluso mayores que la referencia sin aditivos.

De la tabla 6.13 resalta la poca recurrencia de oscilaciones en las curvas, siendo que parece no tener correlación con las condiciones en las que aparecen o no aparecen. Se promueve a futuros proyectos indagar más profundamente en el comportamiento de estas oscilaciones y su impacto en la dinámica de lubricación. Cabe notar que el híbrido presenta oscilaciones en la misma cantidad que el $Ti_3C_2T_x$ y muchas menos que el grafeno, lo que indica que se está conservando una propiedad inherente al MXeno que las inhibe bajo ciertas condiciones. Respecto a los COFs estables, es más fácil visualizar los promedios. Con 0.188, es mejor la concentración 0.5 mg/mL, seguida por 2 mg/mL con 0.205 y 10 mg/mL con 0.225, pero el menor COF lo tiene el set 2 mg/mL 1N, con un COF de 0.15. Respecto al tiempo *running in*, no existe una concentración que contenga menores tiempos para todas las fuerzas, sino que están repartidos. El menor tiempo de *running in* para 0.25N está en 10 mg/mL, el menor

para 0.5N está en 0.5 mg/mL y 2 mg/mL, y el menor para 1N está en 0.5 mg/mL, lo que implica que no se puede afirmar que existe una concentración significativamente más estable, aun cuando en promedio la concentración 0.5 mg/mL tenga un menor tiempo de *running in*.

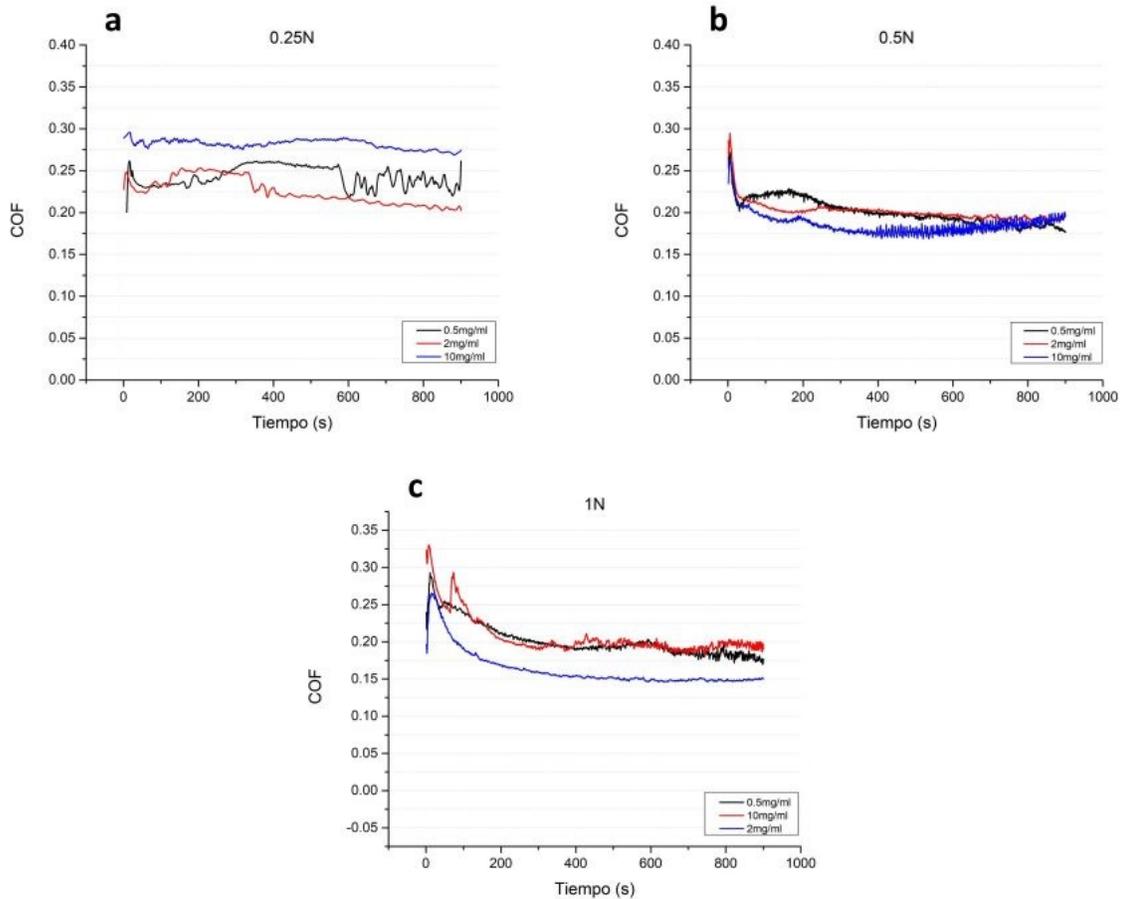


Figura 6.16: Coeficientes de fricción (COF) para líquido sinovial con aditivo de nanomaterial de $G/Ti_3C_2T_x$ en función del tiempo. Se muestran 3 concentraciones 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL para 3 fuerzas: (a) 0.25N (1GPa), (b) 0.5N (1.3GPa) y (c) 1N (1.6GPa).

De la figura 6.16 y la tabla 6.13 se observa que bajo una fuerza 0.25N no hay correlación entre las concentraciones y como responde el lubricante a la fuerza aplicada. Se puede observar un comportamiento recurrente respecto a lo poco variable que son las curvas respecto al COF una vez se alcanza el estable luego del *running in*. Del gráfico 6.16 (b), si se secciona en 3 partes, se extrae que la elevación inicial y *running in* son idénticos para todas las concentraciones, luego entre el *running in* y la fase de oscilaciones mientras mayor la concentración, menor es el COF alcanzado, y finalmente a partir del segundo 400 todas las concentraciones muestran la misma tendencia a terminar en un COF de 0.175. Del gráfico 6.16 (c) se concluye que, bajo esta fuerza, el comportamiento de la curva es independiente de la concentración, y que esta solo influye en el COF alcanzado. Aun así, la curva con mejores resultados a 1N es la de 2 mg/mL, lo que indica un punto óptimo de lubricante en el LS. Se extrae de las concentraciones 10 y 0.5 mg/mL que concentraciones diferentes al punto óptimo

reflejarían el mismo comportamiento alcanzando COFs similares, por lo que los mecanismos de acción para grandes concentraciones serían idénticos en su mayor parte a los de menores concentraciones.

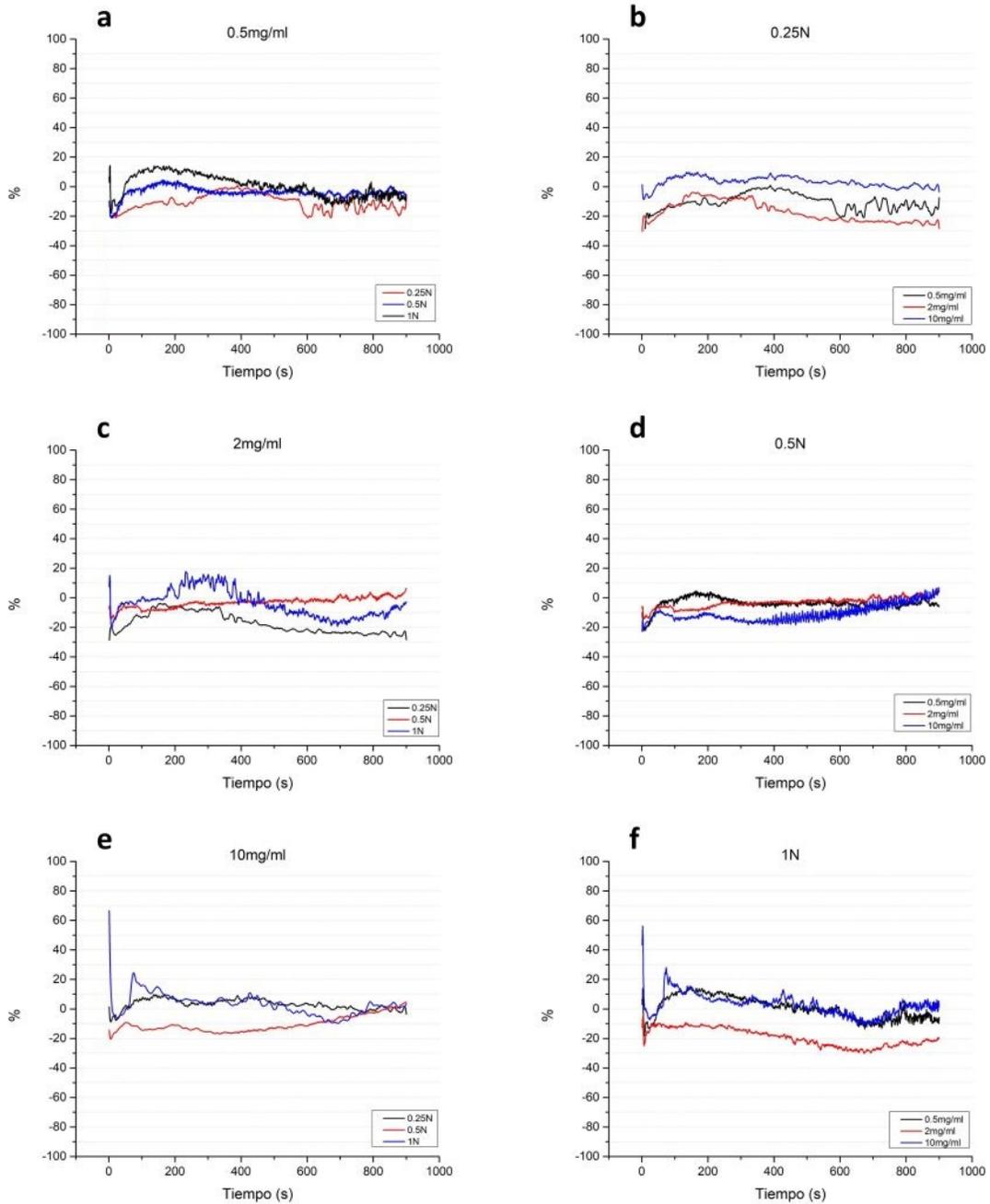


Figura 6.17: Diferencias porcentuales de coeficientes de fricción (COF) para líquido sinovial con aditivo de nanomaterial de $G/Ti_3C_2T_x$ en función del tiempo respecto a líquido sinovial sin aditivos. Se muestran según concentración (a, c, e) y según fuerza (b, d, f).

Del gráfico 6.17 (a) se extrae que hay una mejoría notable en la lubricación del sistema. La tendencia inicial es un aumento del COF que tiene correlación positiva con la fuerza,

aumentando hasta un 15 % el COF en la fuerza 1N. Luego de los primeros segundos, para 0.25N, se presenta una tendencia decreciente con un máximo de 17.5 % y un mínimo de -15 %, posteriormente se nivelan toda las curvas en 0 % y luego finalizan con una reducción del 10 % respecto a el LS sin aditivos.

El gráfico 6.17 (b) muestra el mismo comportamiento para todas las concentraciones, donde inicialmente hay una reducción del COF más grande para las concentraciones 2 mg/mL y 0.5 mg/mL, luego pierde correlación al segundo 250. Las tendencias de reducción son marcadas: nula para 10 mg/mL, 10 % para 0.5 mg/mL y 25 % para 10 mg/mL.

El gráfico 6.17 (c) muestra la diferencia de comportamientos para la concentración 2 mg/mL, donde la fuerza 0.5N mantiene una tendencia ascendente, inicialmente reduciendo el COF un 10 % para terminar en un aumento del COF de 5 %. Las fuerzas 0.25N y 1N tienen comportamientos similares, ambas con una reducción inicial, 20 % mayor para 0.25N, luego se nivelan en -10 % y posteriormente aumentan la reducción de COF hasta llegar 20-25 % de reducción.

El gráfico 6.17 (d) muestra que las curvas 0.5 mg/mL y 2 mg/mL conservan el mismo comportamiento a partir de 250 segundos. Antes de eso, inician todas con un comportamiento de reducción de hasta 20 %, luego se ordenan desde un 0 % de reducción hasta un 15 % según una concentración creciente. Para la concentración de 10 mg/mL, la reducción de 20 % se mantiene por más tiempo hasta los 800 segundos, que alcanza el 0 y posteriormente muestra un aumento porcentual del COF, situación que indica el desgaste del lubricante en la superficie del sustrato.

El gráfico 6.17 (e) muestra el comportamiento descrito en el gráfico 6.17 (d) para la curva 10 mg/mL 0.5N, que contrasta claramente con las otras fuerzas para esa concentración, donde 0.25N y 1N mantienen un aumento porcentual del COF por 550 segundos. Posteriormente, la curva 0.5N alcanza la correspondiente a 0.5N y aumentan el COF al mismo ritmo, mientras que la curva 0.25N se mantiene en 0 %.

El gráfico 6.17 (f) fue completamente descrito con los análisis anteriores, pero sirve para dimensionar el nivel de reducción de COF que se observa para este material al llegar a una concentración funcional. Debido a que es una concentración intermedia, se postula que mientras más alejado del óptimo se esté, más similar será el comportamiento a las curvas 0.5 mg/mL y 10 mg/mL.

6.6.5. Comparación de nanomateriales

En esta sección se realizarán comparaciones entre los nanomateriales usados como aditivo en lo que respecta a COF inicial, COF máximo, COF estable, tiempo de *running in*, estabilidad y sensibilidad. Muchos de los análisis a mencionar ya fueron mencionados anteriormente en las secciones correspondientes a los respectivos nanomateriales.

6.6.5.1. COF inicial

El grafeno presenta una leve tendencia en todas las fuerzas a disminuir el COF inicial a medida que aumenta la concentración. Presenta también un comportamiento compartido

entre las concentraciones 0.5 mg/mL y 2 mg/mL de aumentar del COF inicial en la fuerza 0.5N y disminuirlo en la fuerza de 1N, comportamiento que para la concentración 10 mg/mL es solo creciente. Para el $Ti_3C_2T_x$ no hay una tendencia clara al aumentar la concentración, pero presenta el mismo comportamiento que el grafeno: en 0.5N aumenta y en 1N disminuye para 2 mg/mL y 10 mg/mL. El híbrido presenta una tendencia a 0.25N de aumentar el COF inicial al incrementar la concentración. El resto de las fuerzas no presenta tendencia clara. Igual al grafeno, presenta el comportamiento de aumentar del COF inicial en la fuerza 0.5N y disminuirlo en la fuerza de 1N para las concentraciones 0.5 mg/mL y 2 mg/mL. Como es un comportamiento compartido, se postula que cualquier mecanismo de lubricación que esté causando ese comportamiento se conserva entre el grafeno y el híbrido.

Para el grafeno, la fuerza 0.5N en las concentraciones 0.5 mg/mL y 2 mg/mL presenta los mayores COFs iniciales (0.33 y 0.305), 0.25N presenta los menores (0.225), destacando que solo para esta fuerza los COFs iniciales son menores que los mostrados para LS sin aditivos. Para el resto de las fuerzas todos son mayores. El MXeno presenta el mayor (0.29) en 0.5 mg/mL 0.25N y el menor (0.23) en 0.5 mg/mL 0.5N y 2 mg/mL 0.25N. Si se destaca del material que en 0.25N y 0.5N el COF inicial es menor que el correspondiente de LS sin aditivos para todas las fuerzas, y en 1N el COF inicial es mayor al correspondiente de LS sin aditivos para todas las fuerzas. El híbrido presenta el máximo COF inicial (0.325) en 10 mg/mL 1N y el menor (0.19) en 2 mg/mL 1N. Respecto al COF inicial respectivo del LS sin aditivos, para fuerzas 0.25N y 0.5N, el COF inicial es menor para todas las concentraciones.

La comparación de los COFs iniciales promedios se pueden observar en la siguiente tabla.

Tabla 6.14: Comparación de COFs iniciales promedio según material, fuerza y concentración.

		Promedio Grafeno	Promedio $Ti_3C_2T_x$	Promedio híbrido
Por fuerza	0.25N	0.23±0.01	0.26±0.03	0.24±0.04
	0.5N	0.29±0.04	0.26±0.03	0.26±0.03
	1N	0.28±0.02	0.27±0.01	0.25±0.07
Por concentración	LS sin aditivos	0.27±0.04	0.27±0.04	0.27±0.04
	0.5 mg/mL	0.28±0.04	0.27±0.03	0.24±0.04
	2 mg/mL	0.27±0.04	0.26±0.03	0.23±0.05
	10 mg/mL	0.24±0.02	0.26±0.01	0.28±0.05
Promedio general		0.26±0.03	0.26±0.02	0.25±0.04

Destaca de la tabla 6.14 el contraste del comportamiento descrito para el grafeno, donde se puede observar una reducción del COF inicial promedio a medida que aumenta la concentración. Los promedios son poco variables, pero muestran que otras posibles tendencias son el aumento del COF inicial del lubricante con $Ti_3C_2T_x$ al aumentar las fuerzas aplicadas, y la reducción del mismo al aumentar la concentración. Como esto no se reflejó en el análisis detallado, se recomienda para futuros trabajos aumentar la cantidad de tests.

6.6.5.2. COF máximo

Para el grafeno, se presenta una reducción de COF máximo respecto al LS sin aditivos de 20 % en 0.25N al aumentar la concentración, y en 10 mg/mL al aumentar la fuerza. El $Ti_3C_2T_x$, en 0.5 mg/mL, tiende a aumentar al aumentar la fuerza y en 10 mg/mL tiende a disminuir al aumentar la fuerza. El resto de las condiciones, para ambos materiales, no tiene tendencias marcadas. El híbrido presenta un aumento del COF máximo al aumentar la fuerza y una disminución progresiva de los aumentos del COF máximo respecto del COF inicial al aumentar la fuerza en la concentración 10 mg/mL.

En general, para el grafeno, los COFs máximos son 10-20 % más altos que los COFs iniciales y todos los COFs máximos de 10 mg/mL y de 1N presentan reducciones sobre los respectivos de LS sin aditivos. Para el MXeno se muestra que todos los promedios de COFs máximos para cada concentración son menores que el COF máximo promedio de LS sin aditivos, pero los COFs máximos respecto a los iniciales no presentan tendencias en el aumento porcentual. Para el híbrido se conserva la propiedad de los nanomateriales solos, donde todos los promedios de concentración son más bajos que los de LS sin aditivos. A 0.25N y 0.5N, el COF máximo es menor que el correspondiente de LS sin aditivos para todas las concentraciones, y a 1N el COF máximo es mayor al correspondiente de LS sin aditivos para todas las concentraciones. El análisis por concentración muestra que 10 mg/mL tiene COFs máximos más altos, fuera de lo cual no hay concentraciones ni fuerzas que destaquen sobre el resto en términos generales.

Tabla 6.15: Comparación de COFs máximos promedio según material, fuerza y concentración.

		Promedio Grafeno	Promedio $Ti_3C_2T_x$	Promedio híbrido
Por fuerza	0.25N	0.33±0.04	0.31±0.01	0.27±0.03
	0.5N	0.32±0.04	0.30±0.03	0.28±0.01
	1N	0.33±0.02	0.31±0.04	0.30±0.03
Por concentración	LS sin aditivos	0.34±0.01	0.34±0.01	0.34±0.01
	0.5 mg/mL	0.33±0.02	0.33±0.01	0.28±0.01
	2 mg/mL	0.33±0.01	0.31±0.02	0.27±0.02
	10 mg/mL	0.28±0.03	0.29±0.02	0.30±0.03
Promedio general		0.31±0.03	0.30±0.02	0.28±0.02

Los promedios de la tabla 6.15 muestran que los COF máximos, en general, no son significativamente variables. Se presentan igualmente ciertos comportamientos destacables: el híbrido siempre presenta COFs máximos promedios menores que los nanomateriales no híbridos en los análisis por fuerza, comportamiento que también se cumple para el análisis por concentración con excepción de 10 mg/mL, donde el COF máximo promedio es más alto. Se observa una tendencia a disminuir el COF máximo promedio en los materiales no híbridos a medida que aumenta la concentración, análisis que no concuerda con el detallado. Para poder asegurarse se recomienda establecer una mayor cantidad de ensayos por condición.

6.6.5.3. COF estable

El COF estable es probablemente el más importante, ya que muestra el potencial de lubricación a largo plazo. En el grafeno, el COF estable disminuye en 0.5N y aumenta levemente en 1N para todas las concentraciones. Desde el punto de vista del aumento de concentraciones, no se presentan tendencias significativas. Para el MXeno todos los COFs estables tienden a disminuir al aumentar la fuerza, pero al aumentar la concentración se mantienen relativamente constantes. El híbrido grafeno/Ti₃C₂T_x conserva el comportamiento del MXeno al tender a reducir todos los COFs estables en todas las concentraciones si se aumenta la fuerza. Desde el punto de vista del aumento de concentraciones, se presentan variaciones en el COF estable sin tendencia creciente o decreciente.

En general, para el grafeno no se presentan variaciones significativas al cambiar materiales o condiciones; sin embargo, se puede realizar el siguiente análisis. La fuerza 0.25N presenta los mayores COFs estables (+10 %) y 0.5N los menores (-5 %), observaciones que se mantienen incluso si se visualiza desde el punto de vista de las concentraciones. Para el MXeno, a 0.25N, 0.5 mg/mL y 10 mg/mL, los COFs estables son menores que las correspondientes de LS sin aditivos (-5 %), y para todas las concentraciones 0.5N y 1N son mayores (+5 % a 15 %). Si se compara sin considerar LS sin aditivos, las concentraciones de 1N tienen los menores COFs estables y las concentraciones de 0.25N tienen los mayores. Para la solución con aditivo híbrido, en 0.5 mg/mL todos los COFs estables de las fuerzas son menores que las correspondientes de LS sin aditivos (-10 % a -15 %), a 2 mg/mL 0.25N y 1N son menores (-20 % a -25 %) y a 10 mg/mL no se aprecian aumentos ni reducciones del COF estable. Entre ellos, 0.25N muestra los mayores COFs estables y 1N los menores.

Tabla 6.16: Comparación de COFs estables promedio según material, fuerza y concentración.

		Promedio Grafeno	Promedio Ti ₃ C ₂ T _x	Promedio híbrido
Por fuerza	0.25N	0.28±0.01	0.28±0.02	0.26±0.03
	0.5N	0.19±0.01	0.22±0.01	0.19±0.01
	1N	0.19±0.01	0.21±0.01	0.18±0.03
	LS sin aditivos	0.21±0.05	0.21±0.05	0.21±0.05
Por concentración	0.5 mg/mL	0.22±0.06	0.23±0.03	0.21±0.05
	2 mg/mL	0.22±0.04	0.23±0.06	0.19±0.04
	10 mg/mL	0.22±0.06	0.23±0.03	0.23±0.05
Promedio general		0.22±0.04	0.23±0.03	0.20±0.04

En promedio, se observa que para todos los materiales disminuye el COF estable si se aumenta la fuerza, donde el híbrido presenta las reducciones de mayor magnitud. Se destaca que en promedio solo el COF estable de la concentración 0.5 mg/mL es menor que el de la solución sin aditivos; y que, a excepción del híbrido que no presenta una tendencia clara, hay una nula variación de los promedios a medida que aumenta la concentración.

6.6.5.4. Tiempo de *running in*

Los tiempos de *running in* en el grafeno para todas las concentraciones a una fuerza de 0.5N son menores que los correspondientes en las fuerzas de 0.25N y 1N, que a su vez son similares entre sí. En este material, se presenta una tendencia a disminuir el tiempo de *running in* a medida que aumenta la concentración en 0.5N y 1N. Para el MXeno, bajo variaciones de concentración o fuerza, no se presentan tendencias observables. La solución con aditivo híbrido muestra un aumento general del tiempo de *running in* en la fuerza 1N. A 0.25N disminuye al aumentar la concentración, y a 10 mg/mL aumenta al incrementar la fuerza aplicada.

Los análisis específicos realizados anteriormente indican que para la solución con aditivo de grafeno, 10 mg/mL desde las concentraciones y 0.5N desde las fuerzas presentan los menores tiempos de *running in*. Para esta solución los tiempos tienden a aumentar la magnitud de la reducción respecto de LS sin aditivo a medida que aumenta la fuerza y concentración. La solución con aditivo de MXeno presenta reducciones de tiempo en la fuerza 0.25N y en la concentración 2 mg/mL, que a su vez muestran los menores tiempos de *running in*. El análisis desde la perspectiva de concentraciones no muestra variaciones significativas. Para el aditivo híbrido, 0.25N y 10 mg/mL muestran los mayores tiempos, 0.5N y 0.5 mg/mL muestran los menores. 0.5 mg/mL y 2 mg/mL presentan tiempos menores que LS sin aditivos para todas las fuerzas.

6.7. Análisis de desgaste

6.7.1. Microscopía óptica

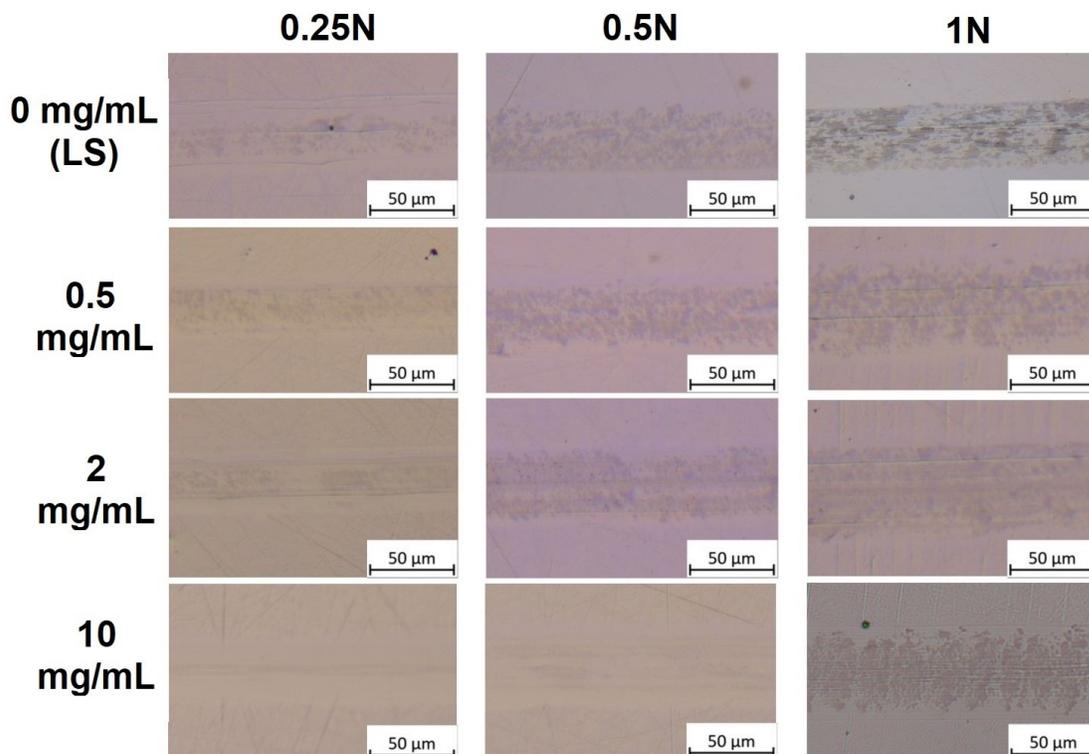


Figura 6.18: Microscopías ópticas de las pistas luego de los ensayos tribológicos correspondientes a la solución de líquido sinovial con aditivo de grafeno sobre un sustrato de CrCo con un contracuerpo de Al_2O_3 a concentraciones 0 mg/mL (LS sin aditivos), 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL, y fuerzas 0.25N, 0.5N y 1N.

La figura 6.18 muestra inicialmente la evolución de las pistas a diferentes fuerzas bajo la lubricación del LS sin aditivos. Se observa que a medida que aumenta la fuerza, aumenta la zona de óxidos en la pista y el grado de los daños físicos ejercidos por el contracuerpo. A 0.25N solo se observa un rastro pequeño de óxidos, y casi no hay desgaste. A 0.5N los óxidos son más notorios y a 1N las manchas son más oscuras, por lo que hay mayor cantidad de material oxidado en la pista y se notan claramente rayas orientadas en el sentido de la pista. Las rayas son marcas de desgaste por abrasión causadas por la mayor dureza del contracuerpo. Las manchas son óxidos producidos por capas de lubricante que quedaron en la pista por adhesión o pueden fomentarse por la oxidación del lubricante en el contracuerpo.

En el caso del grafeno mostrado en la figura 6.18 el óxido disminuye con el aumento de la concentración para las fuerzas 0.25N y 0.5N; resultado que tiene sentido si se tiene en cuenta la baja tendencia a la oxidación que presentan las nanoláminas de grafeno. Para 0.25N se observa una reducción del desgaste por abrasión en 0.5 mg/mL respecto al LS sin aditivos, un aumento del desgaste en 2 mg/mL y una mantención del mismo para 10 mg/mL. Para 0.5N la tendencia es un constante aumento de las marcas por abrasión, incrementando el

desgaste, y una reducción sustancial de las marcas de óxido, probablemente causado por el aumento en la concentración. La relación para 1N es diferente de las anteriores. Disminuye progresivamente el daño por abrasión para 0.5 mg/mL y 2 mg/mL, pero aumenta levemente para 10 mg/mL. Los aumentos descritos pueden deberse a fallas de lubricación o la acumulación de partículas causadas por el fenómeno de tercer cuerpo. Es posible que para diferentes fuerzas este fenómeno se gatille a diferentes concentraciones, causando aumentos de desgaste a diferentes tiempos.

La variación de fuerzas tampoco presenta tendencias compartidas. A 0.5 mg/mL el desgaste disminuye levemente y luego aumenta al aumentar la concentración, idéntico al comportamiento del líquido sinovial sin aditivos, indicando que la concentración no es suficientemente alta para realizar un impacto notorio en la lubricación. Las marcas por óxido crecen en área manteniendo una misma morfología, crecimiento probablemente causado al aumentar la temperatura en la zona de contacto para fuerzas mayores, causando más fallas estructurales de las nanoláminas de grafeno, permitiendo más reacciones de óxido. Para 2 mg/mL, las marcas de desgaste disminuyen levemente para 0.5N y se mantienen para 1N, indicando que a esta concentración el material es capaz de influir efectivamente en la lubricación. Las marcas por óxido aumentan progresivamente, concordando con el análisis propuesto para 0.5 mg/mL. Para 10 mg/mL, el desgaste es idéntico para todas las fuerzas, indicando una acción significativa del grafeno como aditivo que sugiere ser capaz de lubricar mayores fuerzas a las estudiadas. Las marcas por óxido se mantienen ausentes en 0.25N y 0.5N por causa de la elevada concentración. A 1N las marcas aumentan significativamente, sugiriendo un aumento en los fenómenos de adhesión de la tribocapa.

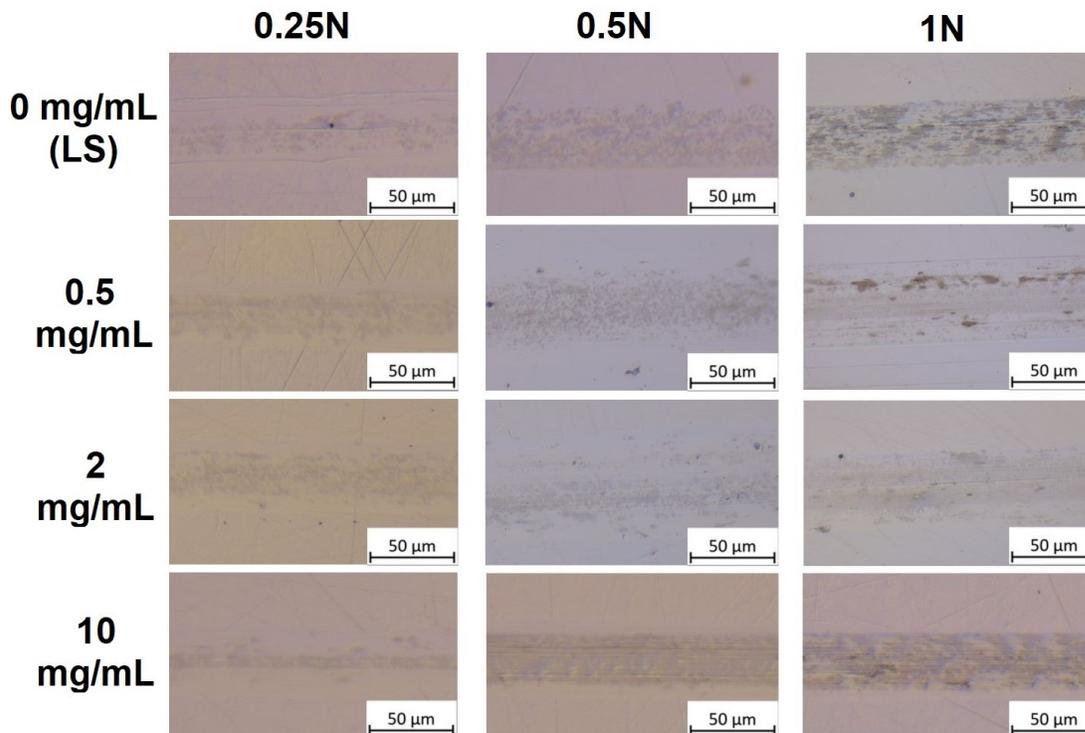


Figura 6.19: Microscopías ópticas de las pistas luego de los ensayos tribológicos correspondientes a la solución de líquido sinovial con aditivo de $Ti_3C_2T_x$ sobre un sustrato de CrCo con un contracuerpo de Al_2O_3 a concentraciones 0 mg/mL (LS sin aditivos), 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL, y fuerzas 0.25N, 0.5N y 1N.

El aditivo de MXeno se suscribe más al comportamiento de un aditivo que reduce el desgaste. Para 0.25N, a medida que aumenta la concentración, se observa una disminución en la cantidad de marcas por desgaste y por óxido, lo que indica que se forma una capa tribológica más gruesa con una menor tendencia a la degradación, probablemente fomentando el fenómeno de arado y permitiendo una superficie menos rugosa. A 0.5N se presenta una anomalía al no haber marcas de daño por abrasión en la pista de 0.5 mg/mL y solo presentar marcas de óxido. En 2 mg/mL hay marcas de abrasión que son más similares para 10 mg/mL. Entre estas concentraciones aumenta la densidad del manchado, indicando, por la facilidad del MXeno a la oxidación de los grupos libres superficiales y el incremento de temperatura al elevar la fuerza aplicada por el contracuerpo, la presencia de una capa tribológica más gruesa. Finalmente, para 1N el comportamiento es similar a 0.25N, con un aumento del daño por abrasión para 0.5 mg/mL y dos posteriores reducciones del mismo, incrementando la densidad de las manchas de óxido.

El aumento de fuerzas sigue la tendencia esperada, incrementándose el daño por abrasión y el manchado por óxido a medida que aumenta la fuerza aplicada. El incremento de la abrasión es más notorio para la concentración 0.5 mg/mL, sugiriendo que es una concentración no óptima para el uso del nanomaterial como aditivo en la solución al no ser suficiente para mostrar una reducción sustancial. Es posible que esta sea la razón por la cual la anomalía en el comportamiento a 0.5 mg/mL 0.5N se observa, ya que el comportamiento es similar al del líquido sinovial sin aditivos.

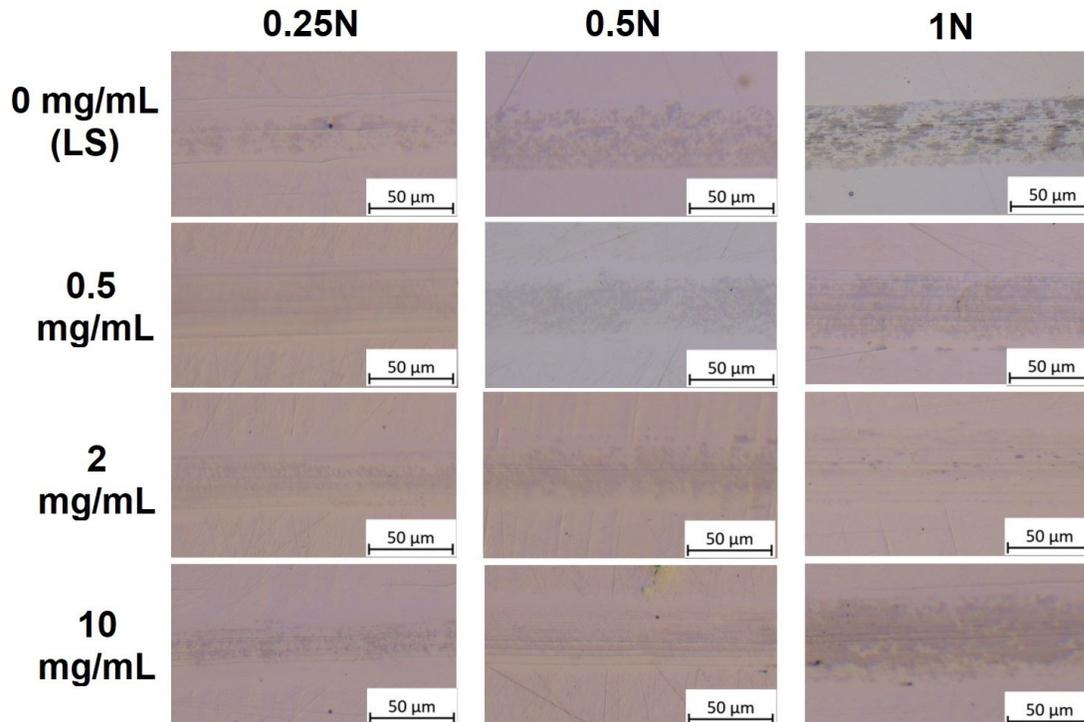


Figura 6.20: Microscopías ópticas de las pistas luego de los ensayos tribológicos correspondientes a la solución de líquido sinovial con aditivo de G/Ti₃C₂T_x 1:1(p/p) sobre un sustrato de CrCo con un contracuerpo de Al₂O₃ a concentraciones 0 mg/mL (LS sin aditivos), 0.5 mg/mL, 2 mg/mL y 10 mg/mL, y fuerzas 0.25N, 0.5N y 1N.

Acorde a la figura 6.20, el comportamiento del aditivo híbrido es mixto y no presenta tendencias claras. Para el aumento de concentración, a 0.25N, se genera un incremento inicial del daño por abrasión, indicando que esta concentración es muy baja para que el material sea capaz de actuar efectivamente. Posteriormente, disminuye el daño por abrasión progresivamente y aumentan las marcas por óxido a medida que aumenta la concentración, indicando que se forma una capa tribológica más grande a concentraciones más grandes. Para 0.5N la tendencia se invierte, inicia en 0.5 mg/mL con muy poco daño por abrasión y un manchado denso, para ir reduciéndose el manchado y aumentando el daño por abrasión. La razón por la cual se invierte el comportamiento para esta fuerza se escapa de la profundidad de este documento, pero puede estar arraigado en las reacciones específicas que suceden a 0.5N o 1.3GPa. Para 1N el comportamiento no muestra una tendencia. Disminuye consecutivamente el daño por abrasión y el manchado para 0.5 mg/mL y 2 mg/mL, aumentando significativamente ambos para 10 mg/mL, indicando una falla en el sistema de lubricación que causa la oxidación de las nanoestructuras del híbrido.

Desde la perspectiva del aumento de fuerzas no hay tendencias claras aplicables a todas las concentraciones. A 0.5 mg/mL disminuye el daño para 0.5N y aumenta para 1N mientras que el manchado por óxido aumenta constantemente. A 2 mg/mL 0.5N se ven menos marcas, pero más profundas que a 0.25N, y a 1N se ven más marcas, pero menos profundas, mientras que el manchado aumenta y posteriormente disminuye para las mismas fuerzas. A 10 mg/mL el daño por abrasión aumenta para 0.5N y disminuye para 1N, mientras que el manchado aumenta progresivamente.

El análisis de esta sección permite generalizar el comportamiento de las soluciones. Se dedujo que los mecanismos principales de desgaste son la abrasión y adhesión. Con aditivo de grafeno se reduce significativamente el desgaste de abrasión según el aumento de concentración, especialmente para la concentración de 10 mg/mL. Debido a la resistencia oxidativa del grafeno, es capaz de prevenir casi completamente el manchado por óxido en la pista a grandes concentraciones, lo que simultáneamente puede indicar poca presencia de desgaste por adhesión. El aditivo de MXeno presenta propiedades similares a partir de los 2 mg/mL, permitiendo reducir el desgaste en menor grado que el grafeno, y generando un mayor efecto de manchado por óxido, indicación de formación de capas tribológicas gruesas o de desgaste por adhesión. El aditivo híbrido no presentó características o tendencias generalizables.

6.7.2. Desgaste volumétrico

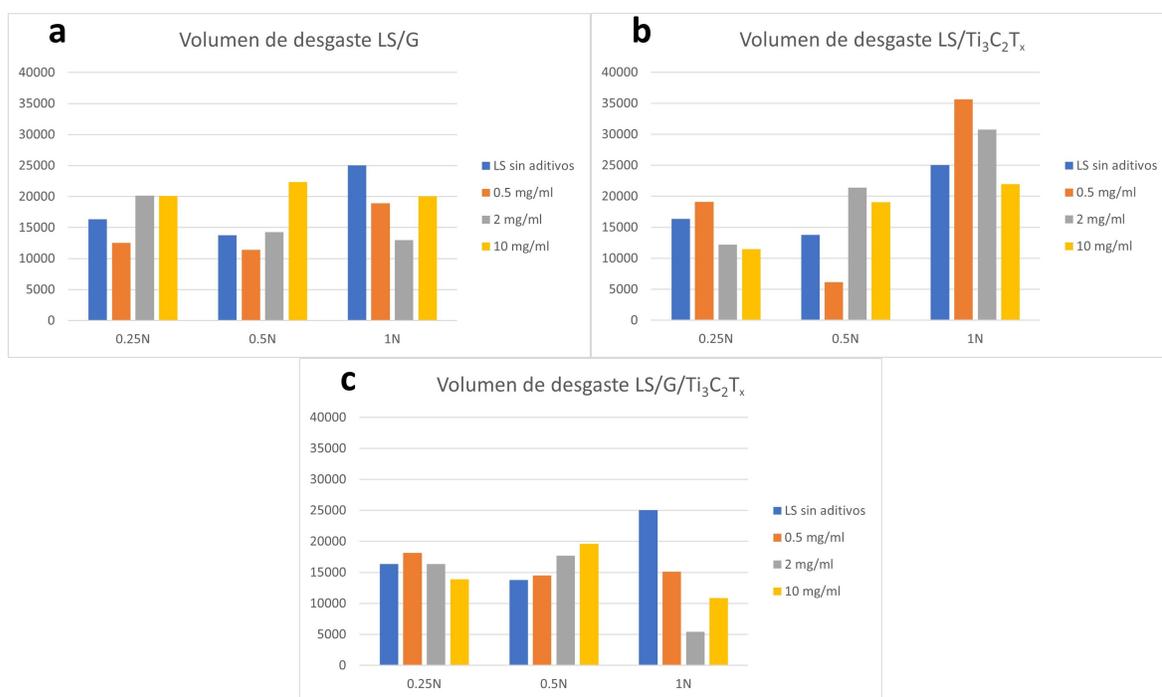


Figura 6.21: Desgaste volumétrico (μm^3) de la pista bajo lubricación de (a, b, c) LS, (a) LS/G, (b) LS/Ti₃C₂T_x y (c) LS/G/Ti₃C₂T_x, a diferentes fuerzas y concentraciones.

En la figura se muestra, para el líquido sinovial sin aditivos, una reducción en el desgaste volumétrico al incrementar la fuerza de 0.25N a 0.5N, pero un aumento en la transición 0.5N a 1N, lo que sugiere que existe un límite de fuerza sobre el cual los componentes lubricantes del LS no son capaces de ejercer la función, sea por razones químicas o estructurales. Puede tener relación con el aumento notorio de la oxidación de la pista bajo esa fuerza, descrito en la sección 6.7.1.

El gráfico 6.21 (a) corresponde al aditivo de grafeno. Realizando el análisis desde la perspectiva de fuerzas, observamos que a 0.25N el menor desgaste se presenta a 0.5 mg/mL y que aumenta por sobre la referencia para 2 mg/mL y 10 mg/mL, que entre sí, no presentan

diferencia notoria. Para 0.5N, hay una reducción para 0.5 mg/mL, una mantención para 2 mg/mL y un aumento de respecto a LS sin aditivos para 10 mg/mL. Para esta fuerza y material sí hay una tendencia marcada, donde a menor concentración se obtienen mejores resultados de reducción de desgaste. Para 1N, se observan reducciones en todas las concentraciones sin una tendencia visible. Para 0.5 mg/mL y 10 mg/mL, las reducciones respecto al LS sin aditivos son similares, y para 2 mg/mL hay una reducción más significativa en el volumen de desgaste, lo que se traduce en reducciones consecutivas del desgaste en 0.5 mg/mL y 2 mg/mL y un aumento para 10 mg/mL. Este análisis concuerda con lo mostrado en la sección 6.7.1 para la figura 6.18.

Realizando el análisis desde la perspectiva de las concentraciones, a 0.5 mg/mL hay una reducción al pasar de 0.25N a 0.5N, y luego un aumento al pasar de 0.5N a 1N. Para 2 mg/mL, se presentan reducciones consecutivas para 0.5N y 1N, mostrando una tendencia a disminuir el desgaste volumétrico a medida que aumenta la concentración. Para 10 mg/mL, se presenta un aumento para 0.5N y una reducción para 1N. Estos resultados concuerdan con lo mostrado para el desgaste por abrasión en la sección 6.7.1 para la figura 6.18. Cabe notar que el comportamiento de los óxidos pocas veces es concordante con el comportamiento del desgaste volumétrico, sugiriendo que tiene poco impacto sobre el análisis de desgaste computacional.

Para este gráfico, las mayores reducciones se observan en 0.25N 0.5 mg/mL (-23 %), 1N 0.5 mg/mL (-24 %) y 1N 2 mg/mL (-48 %). Los mayores incrementos, en cambio, se observan en 0.25N 2 mg/mL (+23 %), 0.25N 10 mg/mL (+23 %) y 0.5N 10 mg/mL (+62 %).

Con lo anterior, el aditivo de grafeno permite reducir el desgaste al ser agregado (0.5 mg/mL), y reducirlo significativamente a fuerzas altas respecto de la solución sin aditivo. Más aún, a partir de 2 mg/mL el nivel de desgaste se mantiene relativamente constante en todas las fuerzas, lo que indica una conservación en la integridad de las nanoestructuras, posiblemente permitiendo mayores cargas que las estudiadas. Resalta el comportamiento de que a cargas menores a 1N, una mayor concentración es contraproducente, posiblemente por aglomeraciones que producen desgaste por adhesión, concordando con el análisis propuesto en la sección 6.7.1.

Para el gráfico 6.21 (b), el análisis desde la perspectiva de fuerzas, a 0.25N muestra un aumento del desgaste volumétrico al pasar de LS puro a 0.5 mg/mL y luego dos reducciones en 2 mg/mL y 10 mg/mL, mostrando una tendencia clara de reducción de volumen de desgaste en función del aumento de concentración de aditivo. Para 0.5N, el paso de LS sin aditivos a 0.5 mg/mL muestra una reducción significativa del desgaste volumétrico, que luego aumenta para 2 mg/mL y se reduce levemente para 10 mg/mL. Para 1N se observa inicialmente un aumento del desgaste al incorporar el MXeno en concentración 0.5 mg/mL, luego dos reducciones en 2 mg/mL y 10 mg/mL. Estas tendencias se observan en el análisis de la figura 6.19.

Desde la perspectiva de la concentración, para 0.5 mg/mL el desgaste disminuye significativamente en 0.5N, pero aumenta 5.8 veces para 1N, alcanzando el desgaste volumétrico más grande de los estudiados en los 3 nanomateriales aditivos. Para la concentración 2 mg/mL, el comportamiento es en el desgaste es creciente a medida que aumenta el desgaste, donde solo para 0.25N el desgaste es menor al referencial. De 0.25N a 0.5N hay un aumento, seguido por otro a 1N. A 10 mg/mL la tendencia se mantiene creciente, pero más asintótica, con un

aumento de significativo para 0.5N seguido por otro para 1N. El efecto de desgaste creciente es visible en las imágenes de la figura 6.19, especialmente en las referentes a la concentración 10 mg/mL, siendo este uno de los casos en que se observa un aumento de los óxidos, y por consiguiente del grosor de la capa tribológica en la pista.

Para este gráfico, las mayores reducciones se observan en 0.25N 2 mg/mL (-25 %), 0.25N 10 mg/mL (-30 %) y 0.5N 0.5 mg/mL (-55 %). Los mayores incrementos, en cambio, se observan en 0.5N 2 mg/mL (+56 %), 0.5N 10 mg/mL (+38 %) y 1N 0.5 mg/mL (+42 %).

Con lo anterior, el aditivo de MXeno, si bien se muestra la tendencia de reducir el desgaste a medida que se incrementa la concentración, no es capaz de contrarrestar el efecto del aumento de fuerzas tan significativamente como el grafeno, por lo que la reducción del desgaste no es tan significativa. Se destaca que agregar MXeno a bajas concentraciones es contraproducente al elevar el volumen de desgaste. Las razones, como fue discutido en la sección 6.7.1, podrían encontrarse en las reacciones que tiene el MXeno a bajas concentraciones con los componentes del líquido sinovial sintético.

Para el gráfico 6.21 (c), correspondiente a la lubricación con aditivo híbrido, desde la perspectiva de la fuerza, se observa a simple vista que las tendencias para 0.25N y 0.5N son marcadas, ordenadas y de incrementos o reducciones moderadas, mientras que para 1N son de mayor magnitud y desordenadas. Para 0.25N, el paso de LS sin aditivos a 0.5 mg/mL implica un leve aumento en el desgaste, seguida por dos reducciones consecutivas para 2 mg/mL y 10 mg/mL, marcando una tendencia a la reducción de desgaste a medida que aumenta la concentración. Para 0.5N hay 3 aumentos en cadena del desgaste volumétrico: al pasar de LS sin aditivos a 0.5 mg/mL, y para 2 mg/mL y 10 mg/mL; comportamiento inverso al descrito para la fuerza 0.25N. Para 1N, la incorporación del nanomaterial implica dos reducciones sustanciales en cadena: 0.5 mg/mL y 2 mg/mL, respecto al LS sin aditivos, para luego aumentar en 10 mg/mL. Las tendencias observadas son comparables a lo descrito para la figura 6.20.

Desde la perspectiva de la concentración, a 0.5 mg/mL se presenta una reducción en 0.5N seguida de una mantención del desgaste para 1N. A 2 mg/mL se presenta un aumento leve en 0.5N y una reducción significativa para 1N. Finalmente, a 10 mg/mL se mantiene el comportamiento anterior con un aumento en 0.5N y una reducción significativa para 1N. Lo anterior concuerda con el análisis de desgaste abrasivo mostrado en la figura 6.20.

Para este gráfico, las mayores reducciones se observan en 1N 0.5 mg/mL (-40 %), 1N 2 mg/mL (-78 %) y 1N 10 mg/mL (-43 %). Los mayores incrementos, en cambio, se observan en 0.25N 0.5 mg/mL (+11 %), 0.5N 2 mg/mL (+28 %) y 0.5N 10 mg/mL (+42 %).

Con lo anterior, el aditivo híbrido incrementa la reducción del desgaste a medida que aumenta la concentración, siendo muy significativa la reducción a fuerzas altas. Se propone que hay un punto crítico en fuerza, mencionado en el análisis de la sección 6.7.1, por debajo del cual se generan aglomeraciones que aportan al desgaste por adhesión, y por sobre el cual el nanomaterial actúa de manera sinérgica combinando las propiedades de los materiales que lo componen. Para los datos obtenidos, ese punto parece estar por sobre 0.5N.

6.7.3. Comparación de nanomateriales

En esta sección se realizarán comparaciones entre los nanomateriales usados como aditivo en lo que respecta a los mecanismos de desgaste y tendencias de óxido visualizados en la sección 6.7.1, contrastándolos con los volúmenes de desgaste obtenidos en la sección 6.7.2. Muchos de los análisis a mencionar ya fueron mencionados anteriormente en las secciones de análisis correspondientes a los respectivos nanomateriales.

6.7.3.1. Desgaste volumétrico

Las tendencias de desgaste volumétrico obtenidas a partir de la sección 6.7.2 muestran que el grafeno presenta una reducción de desgaste en todas las fuerzas en la transición de LS sin aditivo a 0.5 mg/mL, pero no muestra más incrementos o reducciones comunes para las 3 fuerzas al variar la concentración. Se muestra un aumento del desgaste para 1N en la concentración 10 mg/mL. Aparte a lo anterior, en 0.5N se muestra una tendencia a aumentar el desgaste a medida que aumenta la concentración de la solución. El MXeno presenta reducciones del desgaste para 10 mg/mL en todas las fuerzas, indicando que esa concentración funciona posiblemente mejor que el resto. Para 0.25N y 1N muestra una tendencia a reducir el desgaste a medida que aumenta la concentración. El híbrido presenta, en función de un aumento de concentración, una tendencia a reducir el desgaste a 0.25N y a incrementar el desgaste a 0.5N. Se comparten las tendencias de 0.25N entre el híbrido y el MXeno y de 0.5N y 1N entre el híbrido y el grafeno. Lo anterior indica que el híbrido y el MXeno son nanomateriales que funcionan más óptimamente para concentraciones altas.

Respecto al análisis en perspectiva de concentraciones constantes, al incrementar la concentración a 0.5 mg/mL, todos los nanomateriales conservan la tendencia que muestra el LS sin aditivos, indicando nuevamente que existe un límite de concentración inferior bajo el cual los nanomateriales no presentan impactos significativos en la lubricación. Cabe mencionar que este es uno de los pocos comportamientos que se conservan entre los nanomateriales no híbridos y el G/Ti₃C₂T_x.

El grafeno presenta una tendencia a reducir el desgaste al mantener la concentración y elevar las fuerzas por sobre 0.5N. En conjunto, el grafeno presenta una tendencia a mantener y reducir el desgaste al implementarse sobre concentraciones mayores a 2 mg/mL con fuerzas iguales y posiblemente mayores a 1N. El MXeno comparte una tendencia a incrementar el desgaste al aumentar la fuerza para 2 mg/mL y 10 mg/mL, que indica que el comportamiento se mantiene y no se pierde la funcionalidad estructural del mismo en fuerzas más altas. En conjunto, se tiene que el MXeno actúa efectivamente en altas concentraciones, las cuales requieren ser mayores a medida que la fuerza aplicada aumenta. Para el material híbrido, mantiene una tendencia de reducción de los desgastes para 1N en 2 mg/mL y 10 mg/mL, lo que indica, junto con que reduce a 1N el desgaste para todas las fuerzas, que entre 0.5N y 1N está la cota mínima sobre la cual el nanomaterial comienza a tener un efecto influyente en la lubricación de la superficie.

6.7.3.2. Microscopía óptica

Los análisis realizados para el desgaste por abrasión en la sección 6.7.1 calzan con los realizados para la sección 6.7.2, por lo que existe una correlación positiva entre el desgaste

observado en las microscopías ópticas y los volúmenes de desgaste calculados computacionalmente. Por lo mismo, en esta sección se verán solo los fenómenos relacionados con la evolución de los óxidos ante los cambios de condiciones.

Desde un punto de vista de fuerzas constantes e incremento de concentración, a 0.25N el grafeno y el $Ti_3C_2T_x$ reducen las cantidades de manchas por óxido, lo que indica la formación de una capa tribológica más gruesa con menor tendencia a la degradación o una mantención de las interacciones con el líquido sinovial que protegen a los nanomateriales de la degradación. El híbrido muestra un aumento del óxido para el mismo caso, lo que indica una capa tribológica más grande que pierde las propiedades de interacción de los nanomateriales no híbridos, promoviendo la oxidación. Para 0.5N no se tienen tendencias en común: el grafeno reduce los óxidos, el MXeno los aumenta y el híbrido los reduce poco significativamente, lo que se explica en la capacidad antioxidativa del grafeno y la alta tendencia oxidativa del MXeno, mostrando que a esta fuerza podrían compartirse las propiedades entre los componentes al formar el híbrido. Para 1N todos los comportamientos son iguales, se reduce el óxido hasta 2 mg/mL, y a 10 mg/mL aumenta sustancialmente.

Desde un punto de vista de concentraciones constantes e incremento de fuerzas, todos los materiales muestran la misma tendencia: aumento en la cantidad y oscuridad del manchado al incrementar la fuerza aplicada. Se propone que la explicación a esta tendencia general es la elevación de la temperatura, que en conjunto con el roce en la zona de contacto fomenta las fallas estructurales de los nanomateriales, permitiendo la exposición de terminales polarizados y grupos oxidables.

Capítulo 7

Conclusiones

Se analizó y caracterizó el efecto de fricción y desgaste de las soluciones líquido sinovial y líquido sinovial con aditivos de grafeno, $Ti_3C_2T_x$ e híbrido grafeno/ $Ti_3C_2T_x$ en concentración 1:1(p/p). Para esto, bajo variaciones de concentración (0.5 mg/mL, 2 mg/mL, 10 mg/mL), se estudió la dispersión de los nanomateriales híbridos como aditivos en el líquido sinovial, se determinó su tensión superficial, y se analizó la afinidad del líquido sinovial sin y con los nanomateriales híbridos al sustrato mediante mediciones de ángulo de contacto. Se estudiaron las propiedades de fricción y desgaste de los nanomateriales usados como aditivo en un tribómetro sobre un sustrato de cromo-cobalto, con un contracuerpo de Al_2O_3 , bajo variaciones de fuerza (0.25N, 0.5N, 1N) y concentración (0.5 mg/mL, 2 mg/mL, 10 mg/mL), obteniendo las variaciones de coeficiente de roce (COF) y desgastes volumétricos, proponiendo los mecanismos de desgaste más probables en la interacción sustrato-contracuerpo.

Al estudiar la dispersión de las soluciones se logró determinar que el grafeno y el híbrido G/ $Ti_3C_2T_x$ son estables por al menos una hora. Es posible que en el grafeno se forme una capa cercana a las nanoláminas que impida las formaciones coloidales de los *flakes* individuales, y para el híbrido las interacciones con el LS podrían neutralizar parcialmente los procesos oxidativos y degenerativos, evitando la atracción entre láminas. Se determinó que la solución con $Ti_3C_2T_x$ 0.5 mg/mL es estable hasta 30 minutos y las soluciones LS/ $Ti_3C_2T_x$ 2 mg/mL y 10 mg/mL son estables por lo menos por una hora. Es posible que con una baja concentración se den las condiciones para reacciones superficiales que aumentan reactividad interlámina del MXeno, permitiendo más aglomeraciones.

Del estudio de la tensión superficial, se observaron tendencias de crecimiento para los aditivos de grafeno e híbrido ante el aumento de concentración, siendo el híbrido G/ $Ti_3C_2T_x$ el que presenta aumentos de mayor magnitud. La solución con aditivo de $Ti_3C_2T_x$ mostró una reducción de 1 mN/m entre 0.5 mg/mL y 10 mg/mL. Es probable que el $Ti_3C_2T_x$ forme estructuras granulares o semiesféricas, permitiendo una mayor cohesión al tener la mayoría de la estructura por debajo de la capa superficial, y que el grafeno forme láminas finas que no perforan la superficie. Para ambos casos se reflejaría en un aumento de la tensión superficial.

Para el ángulo de contacto, las tres soluciones presentan reducciones respecto al LS sin aditivos ante el aumento de la concentración, en orden de magnitud: aditivo híbrido (-9°) < aditivo de grafeno (-17°) < aditivo de $Ti_3C_2T_x$ (-21°), aumentando la mojabilidad de la solución a mayores concentraciones.

El estudio de fricción se seccionó en COF inicial, COF máximo, tiempo de *running in* y COF estable según el comportamiento común de las curvas. Para el COF inicial, el aditivo de grafeno presentó una tendencia a reducción para toda las fuerzas al aumentar la concentración. Bajo las mismas condiciones, el LS/Ti₃C₂T_x no mostró tendencias claras y el híbrido a 0.25N mostró una tendencia creciente del COF inicial. Los menores COFs iniciales fueron 0.225 para el grafeno (a condiciones 0.5N 0.25 mg/mL), 0.23 para el MXeno (a 0.25N 0.5 mg/mL y a 0.25N 2 mg/mL) y 0.19 para el híbrido (a condiciones 0.5N 0.25mg/mL).

Para el COF máximo, el aditivo de grafeno, presentó una reducción de 20 % en 0.25N al aumentar la concentración, y de 20 % en 10 mg/mL al aumentar la fuerza. El Ti₃C₂T_x, en 0.5 mg/mL, mostró incrementos al aumentar la fuerza y en 10 mg/mL una tendencia a disminuir. El híbrido presentó, a 0.25N y 0.5N, reducciones respecto a los correspondientes de LS sin aditivos para todas las concentraciones, y a 1N aumentos para todas las concentraciones. Si bien los COF máximos, en general, no son significativamente variables, el híbrido conservó la propiedad del grafeno y el Ti₃C₂T_x, donde todos los promedios de concentración son más bajos que los de LS sin aditivos.

El análisis de COF estable mostró que, ante un aumento de fuerzas, en el aditivo de grafeno disminuye en 0.5N y aumenta levemente en 1N, en cambio, para los aditivos de MXeno e híbrido todos los COFs estables tienden a disminuir. Ante un aumento de concentraciones, ni el grafeno ni el híbrido presentan tendencias; para el aditivo de Ti₃C₂T_x se mantienen relativamente constantes.

Para el grafeno, 0.25N presentó el mayor COF estable (0.29) y 0.5N el menor (0.19). Para el MXeno, los COFs estables en todas las concentraciones a 0.25N fueron menores que los correspondientes de LS sin aditivos, y a 0.5N y 1N fueron mayores. 1N presentó el menor COF estable (0.20) y 0.25N el mayor (0.30). Para el aditivo G/Ti₃C₂T_x se mostró, ante el aumento de concentración, una tendencia de aumento porcentual de los COFs estables respecto a LS sin aditivos. Así, para este aditivo en 0.25N se presentó el mayor COF estable (0.28) y en 1N el menores (0.15).

Respecto a las mayores reducciones y aumentos de COFs estables en condiciones específicas, para el grafeno se observaron reducciones en 0.5N (-5 %) e incrementos en 0.25N (+10 %). Para Ti₃C₂T_x se mostraron reducciones a 0.25N (-5 %) e incrementos en 0.5N y 1N (+5 % a 15 %). Para el híbrido se presentaron las mayores reducciones en 2 mg/mL 0.25N (-25 %) y 2 mg/mL 1N (-20 %) y no se mostraron incrementos.

Respecto al tiempo de *running in*, para el grafeno se presentó una tendencia a disminuir el tiempo de *running in* ante el aumento de concentración en 0.5N y 1N, teniendo 0.5N los menores para todas las concentraciones. Para el MXeno, bajo variaciones de concentración o fuerza, no se presentaron tendencias observables. La solución con aditivo híbrido mostró un aumento general del tiempo de *running in* en la fuerza 1N. El grafeno presentó los menores tiempos para 10 mg/mL ante variación de fuerzas y 0.5N ante variación de concentraciones. La solución con MXeno presentó las mayores reducciones en 0.25N y 2 mg/mL; y el híbrido en 0.5N y 0.5 mg/mL. Las condiciones anteriores son, entonces, las de mayor estabilidad.

Se determinaron las condiciones más y menos sensibles para cada nanomaterial, donde el grafeno mostró mayor sensibilidad en 2 mg/mL y menor en 10 mg/mL. El aditivo de $Ti_3C_2T_x$ mostró mayor sensibilidad en 0.5 mg/mL y menor en 10 mg/mL. El aditivo híbrido mostró mayor sensibilidad en 10 mg/mL y menor en 2 mg/mL, invirtiendo el comportamiento respecto a los aditivos no híbridos.

Del análisis de desgaste volumétrico a fuerzas constantes, se obtuvo que el grafeno redujo de desgaste en todas las fuerzas en la transición de LS sin aditivo a 0.5 mg/mL. En 0.5N mostró una tendencia a aumentar el desgaste ante el incremento de la concentración. El aditivo de $Ti_3C_2T_x$ mostró reducciones de desgaste para 10 mg/mL en todas las fuerzas. Para 0.5N no se mostraron tendencias claras y para 0.25N y 1N se redujo el desgaste ante el aumento de la concentración. El híbrido presentó, en función de un aumento de concentración, una tendencia a reducir el desgaste a 0.25N, significativamente en 1N y a incrementar el desgaste a 0.5N. Del análisis se concluyó que el híbrido y el MXeno son nanomateriales que funcionan, como aditivo, óptimamente concentraciones y fuerzas altas.

Del análisis de desgaste volumétrico para concentraciones constantes, al incrementar la concentración a 0.5 mg/mL, todos los nanomateriales conservaron la tendencia que muestra el LS sin aditivos, indicando nuevamente que existe un límite de concentración inferior bajo el cual los nanomateriales no presentan impactos significativos en la lubricación. El grafeno redujo el desgaste al implementarse sobre concentraciones mayores a 2 mg/mL y fuerzas de 1N, sugiriendo la conservación del comportamiento para fuerzas mayores. El $Ti_3C_2T_x$ incrementó el desgaste al aumentar la fuerza para 2 mg/mL y 10 mg/mL, que con el análisis a fuerzas constantes implicó que el nanomaterial actúa efectivamente en altas concentraciones, las cuales requieren ser mayores a medida que la fuerza aplicada aumenta. Para el aditivo G/ $Ti_3C_2T_x$ se determinó que entre 0.5N y 1N está la cota mínima sobre la cual el nanomaterial comienza a tener un efecto influyente en la lubricación de la superficie.

El grafeno mostró la mayor reducción de desgaste volumétrico en 1N 2 mg/mL (-48 %); y el mayor incremento en 0.5N 10 mg/mL (+62 %). El $Ti_3C_2T_x$ mostró la mayor reducción de desgaste en 0.5N 0.5 mg/mL (-55 %); y el mayor incremento en 0.5N 2 mg/mL (+56 %). El híbrido G/ $Ti_3C_2T_x$ mostró la mayor reducción de desgaste en 1N 2 mg/mL (-78 %); y el mayor incremento en 0.5N 10 mg/mL (+42 %).

Se determinó de las microscopías ópticas que los mecanismos de desgaste principales son abrasión y adhesión. Además, las imágenes mostraron variados niveles de oxidación atribuidos a la formación de tribocapas. Se concluyó que el desgaste por abrasión observado es coincidente con los análisis de desgaste volumétrico. Las microscopías mostraron que para fuerzas constantes e incrementos de concentración, a 0.25N el grafeno y MXeno redujeron las cantidades de manchas por óxido, pero el híbrido las incrementó. A 0.5N el grafeno y el híbrido redujeron los óxidos y el MXeno los aumentó. A 1N todas las soluciones con aditivos redujeron el óxido hasta 2 mg/mL, y a 10 mg/mL lo incrementaron significativamente. Para concentraciones constantes e incremento de fuerzas, todas las soluciones con aditivos mostraron un incremento en la cantidad y oscuridad del manchado por óxido.

Con miras a futuros trabajos en esta área, se sugiere enfocar los esfuerzos en interacciones entre 0 mg/mL y 0.5 mg/mL al presentar, las curvas para todos los nanomateriales estudia-

dos, comportamientos anómalos en bajas concentraciones. Debido a las tendencias, utilizar presiones mayores a 1.6GPa en el tribómetro, con tiempos más cercanos a una hora, podría dar mejores resultados incluso que los que se obtuvieron en este documento. Se propone considerar el estudio dedicado del comportamiento de las oscilaciones y su impacto en la dinámica de lubricación, ya que estas hacen aparición en un gran porcentaje de las mediciones. Otra rama que se desprende es la biocompatibilidad, campo que se puede profundizar mediante estudios citotóxicos de cultivos celulares y podrían darle incluso más importancia al uso de los nanomateriales 2D como aditivos reductores de fricción y desgaste en mecanismos de biomecánicos.

Bibliografia

- [1] Y. Yakut and A. Tuncer, “Architecture of human joints and their movement,” in *Comparative Kinesiology of the Human Body*, pp. 47–57, Elsevier, 2020.
- [2] A. J. Seidman and F. Limaiem, “Synovial fluid analysis,” in *StatPearls [Internet]*, StatPearls Publishing, 2022.
- [3] T. M. Tamer, “Hyaluronan and synovial joint: function, distribution and healing,” *Interdisciplinary toxicology*, vol. 6, no. 3, p. 111, 2013.
- [4] M. Hlaváček, “The role of synovial fluid filtration by cartilage in lubrication of synovial joints—iv. squeeze-film lubrication: the central film thickness for normal and inflammatory synovial fluids for axial symmetry under high loading conditions,” *Journal of Biomechanics*, vol. 28, no. 10, pp. 1199–1205, 1995.
- [5] J. A. Martin and J. A. Buckwalter, “Roles of articular cartilage aging and chondrocyte senescence in the pathogenesis of osteoarthritis,” *The Iowa Orthopaedic Journal*, vol. 21, pp. 1–7, 2001.
- [6] M. M. Temple-Wong, S. Ren, P. Quach, B. C. Hansen, A. C. Chen, A. Hasegawa, D. D. D’Lima, J. Koziol, K. Masuda, M. K. Lotz, *et al.*, “Hyaluronan concentration and size distribution in human knee synovial fluid: variations with age and cartilage degeneration,” *Arthritis research & therapy*, vol. 18, no. 1, pp. 1–8, 2016.
- [7] G. Kollias, P. Papadaki, F. Apparailly, M. J. Vervordeldonk, R. Holmdahl, V. Bau-mans, C. Desaintes, D. Santo, D. J., G. J., H. P., H. M., T. W. J., A. Jüngel, L. Kla-reskog, I. McInnes, I. Ragoussis, G. Schett, and Hart., “Animal models for arthritis: Innovative tools for prevention and treatment,” *Annals of the Rheumatic Diseases*, vol. 70, no. 8, pp. 1357–1362, 2010.
- [8] S. Ghosh, D. Choudhury, T. Roy, A. Moradi, H. H. Masjuki, and B. Pinguan-Murphy, “Tribological performance of the biological components of synovial fluid in artificial joint implants,” *Science and technology of advanced materials*, vol. 16, no. 4, p. 045002, 2015.
- [9] “Knee joint replacement: Medlineplus medical encyclopedia.” Recuperado 9 de diciembre de 2022, de <https://medlineplus.gov/ency/article/002974.htm>, s. f.
- [10] H. Maradit Kremers, D. R. Larson, C. S. Crowson, W. K. Kremers, R. E. Washington, C. A. Steiner, W. A. Jiranek, and D. J. Berry, “Prevalence of total hip and knee replacement in the united states,” *JBJS*, vol. 97, no. 17, pp. 1386–1397, 2015.
- [11] M. Marian, D. Berman, D. Nečas, N. Emami, A. Ruggiero, and A. Rosenkranz, “Road-map for 2d materials in biotribological/biomedical applications – a review,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 307, p. 102747, 2022.

- [12] A. R. Urade, I. Lahiri, and K. S. Suresh, “Graphene properties, synthesis and applications: A review,” *JOM*, 2022.
- [13] P. Chakraborty, T. Das, and T. Saha-Dasgupta, “15—mxene: A new trend in 2d materials science,” in *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology (Second Edition)* (D. L. Andrews, R. H. Lipson, and T. Nann, eds.), pp. 319–330, Academic Press, 2019.
- [14] A. de Leon and R. C. Advincula, “Chapter 11—conducting polymers with superhydrophobic effects as anticorrosion coating,” in *Intelligent Coatings for Corrosion Control* (A. Tiwari, J. Rawlins, and L. H. Hihara, eds.), pp. 409–430, Butterworth-Heinemann, 2015.
- [15] E. R. Sadiku, A. Babul Reddy, D. Gnanasekarana, B. Oboirien, B. A. Aderibigbe, K. Varaprasad, and S. M. R. Goddeti, “Chapter 12—nanostructured polymer blends for gas/vapor barrier and dielectric applications,” in *Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems* (S. Thomas, R. Shanks, and S. Chandrasekharakurup, eds.), pp. 239–259, William Andrew Publishing, 2016.
- [16] I. E. Uflyand, V. A. Zhinzhiro, and V. E. Burlakova, “Metal-containing nanomaterials as lubricant additives: State-of-the-art and future development,” *Friction*, vol. 7, no. 2, pp. 93–116, 2019.
- [17] A. Z. Szeri, “Tribology,” in *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)* (R. A. Meyers, ed.), pp. 127–152, Academic Press, 2003.
- [18] B. Bhushan, “Friction,” in *Tribology and Mechanics of Magnetic Storage Devices*, pp. 231–365, Springer New York, 1996.
- [19] H.-J. Kim, K.-J. Seo, K. H. Kang, and D.-E. Kim, “Nano-lubrication: A review,” *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, vol. 17, no. 6, pp. 829–841, 2016.
- [20] M. Nosonovsky and B. Bhushan, *Mechanisms of dry friction, their scaling and linear properties*, pp. 27–45. Springer, 2008.
- [21] *Principles and Applications of Tribology, 2nd Edition*. Wiley.Com, n.d.
- [22] J. M. L. Mendez, “Introduction to tribology,” n.d. Recuperado el 9 de diciembre de 2022, de https://www.academia.edu/36361079/INTRODUCTION_TO_TRIBOLOGY.
- [23] F. P. Bowden and D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*. Clarendon Press; Oxford University Press, 2001.
- [24] B. Bhushan and M. Nosonovsky, “Scale effects in friction using strain gradient plasticity and dislocation-assisted sliding (microslip),” *Acta Materialia*, vol. 51, pp. 4331–4345, 2003.
- [25] K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Laukkanen, and K. Wallin, “Friction and wear of coated surfaces—scales, modelling and simulation of tribomechanisms,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 4, pp. 1034–1049, 2007.
- [26] P. J. Blau, “The significance and use of the friction coefficient,” *Tribology International*, vol. 34, no. 9, pp. 585–591, 2001.
- [27] H. Czichos, *Introduction to Friction and Wear*, vol. 1, pp. 1–23. Elsevier, 1986.
- [28] Scott, “Wear means "material removal"...doesn't it?.” Michigan Metrology, March 30 2022.

- [29] Y. Singh, A. Farooq, A. Raza, M. A. Mahmood, and S. Jain, "Sustainability of a non-edible vegetable oil based bio-lubricant for automotive applications: A review," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 111, pp. 701–713, 2017.
- [30] D. F. Moore, *CHAPTER 1—INTRODUCTION*, pp. 3–9. Pergamon, 1975.
- [31] A. Mann and B. J. Tighe, "Ocular biotribology and the contact lens: Surface interactions and ocular response," in *Biomaterials and Regenerative Medicine in Ophthalmology (Second Edition)* (T. V. Chirila and D. G. Harkin, eds.), pp. 45–74, Woodhead Publishing, 2016.
- [32] M. B. Dobrica and M. Fillon, "Mixed lubrication," in *Encyclopedia of Tribology* (Q. J. Wang and Y.-W. Chung, eds.), pp. 2284–2291, Springer US, 2013.
- [33] S. Jahn and J. Klein, "Lubrication of articular cartilage," *Physics Today*, vol. 71, no. 4, pp. 48–54, 2018.
- [34] C. H. Barnett, "Measurement and interpretation of synovial fluid viscosities," *Annals of the Rheumatic Diseases*, vol. 17, no. 2, pp. 229–233, 1958.
- [35] D. Prekasan and K. K. Saju, "Review of the tribological characteristics of synovial fluid," *Procedia Technology*, vol. 25, pp. 1170–1174, 2016.
- [36] M. G. Levine and D. H. Kling, "Rheologic studies on synovial fluid," *Journal of Clinical Investigation*, vol. 35, no. 12, pp. 1419–1427, 1956.
- [37] N. A. Cummings and G. L. Nordby, "Measurement of synovial fluid ph in normal and arthritic knees," *Arthritis and Rheumatism*, vol. 9, no. 1, pp. 47–56, 1966.
- [38] J. H. Lee, K. Kim, and S. G. Chung, "Intra-articular pressure characteristics of the knee joint: An exploratory study," *Journal of Orthopaedic Research: Official Publication of the Orthopaedic Research Society*, vol. 40, no. 9, pp. 2015–2024, 2022.
- [39] H. H. Heilmann, K. Lindenhayn, and H. U. Walther, "[synovial volume of healthy and arthrotic human knee joints]," *Zeitschrift Fur Orthopadie Und Ihre Grenzgebiete*, vol. 134, no. 2, pp. 144–148, 1996.
- [40] V. B. Kraus, T. V. Stabler, J. Kong, G. Varju, and G. McDaniel, "Measurement of synovial fluid volume using urea," *Osteoarthritis and Cartilage / OARS, Osteoarthritis Research Society*, vol. 15, no. 10, pp. 1217–1220, 2007.
- [41] M. E. Blewis, G. E. Nugent-Derfus, T. A. Schmidt, B. L. Schumacher, and R. L. Sah, "A model of synovial fluid lubricant composition in normal and injured joints," *European Cells & Materials*, vol. 13, pp. 26–39, 2007.
- [42] K. L. Bertram, U. Banderali, P. Taylor, and R. J. Krawetz, "Ion channel expression and function in normal and osteoarthritic human synovial fluid progenitor cells," *Channels (Austin, Tex.)*, vol. 10, no. 2, pp. 148–157, 2016.
- [43] J. Necas, L. Bartosikova, P. Brauner, and J. Kolar, "Hyaluronic acid (hyaluronan): A review," *Veterinarni Medicina*, vol. 53, no. 8, pp. 397–411, 2008.
- [44] A. R. Watkins and H. L. Reesink, "Lubricin in experimental and naturally occurring osteoarthritis: A systematic review," *Osteoarthritis and Cartilage*, vol. 28, no. 10, pp. 1303–1315, 2020.
- [45] G. D. Jay, "Characterization of a bovine synovial fluid lubricating factor. i. chemical, surface activity and lubricating properties," *Connective Tissue Research*, vol. 28, no. 1-

- 2, pp. 71–88, 1992.
- [46] G. D. Jay and K. A. Waller, “The biology of lubricin: Near frictionless joint motion,” *Matrix Biology*, vol. 39, pp. 17–24, 2014.
- [47] T. A. Schmidt, A. H. K. Plaas, and J. D. Sandy, “Disulfide-bonded multimers of proteoglycan 4 (prg4) are present in normal synovial fluids,” *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, vol. 1790, no. 5, pp. 375–384, 2009.
- [48] G. D. Jay, B. C. Fleming, B. A. Watkins, K. A. McHugh, S. C. Anderson, L. X. Zhang, E. Teeple, K. A. Waller, and K. A. Elsaid, “Prevention of cartilage degeneration and restoration of chondroprotection by lubricin tribosupplementation in the rat following anterior cruciate ligament transection,” *Arthritis and Rheumatism*, vol. 62, no. 8, pp. 2382–2391, 2010.
- [49] G. D. Jay and K. A. Waller, “The biology of lubricin: Near frictionless joint motion,” *Matrix Biology*, vol. 39, pp. 17–24, 2014.
- [50] S. Das, X. Banquy, B. Zappone, G. W. Greene, G. D. Jay, and J. N. Israelachvili, “Synergistic interactions between grafted hyaluronic acid and lubricin provide enhanced wear protection and lubrication,” *Biomacromolecules*, vol. 14, no. 5, pp. 1669–1677, 2013.
- [51] B. A. Hills and R. W. Crawford, “Normal and prosthetic synovial joints are lubricated by surface-active phospholipid: A hypothesis,” *The Journal of Arthroplasty*, vol. 18, no. 4, pp. 499–505, 2003.
- [52] B. A. Hills and B. D. Butler, “Surfactants identified in synovial fluid and their ability to act as boundary lubricants,” *Annals of the Rheumatic Diseases*, vol. 43, no. 4, pp. 641–648, 1984.
- [53] Z. Pawlak, J. Kotynska, Z. Figaszewski, A. Gadomski, and A. Oloyede, “A biochemical model for characterising the surface-active phospholipid bilayer of articular cartilage relative to acid-base equilibrium,” *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 29, 2008.
- [54] B. A. Hills, “Boundary lubrication in vivo,” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part H, Journal of Engineering in Medicine*, vol. 214, no. 1, pp. 83–94, 2000.
- [55] M. K. Kosinska, G. Liebisch, G. Lochnit, J. Wilhelm, H. Klein, U. Kaesser, G. Lasczkowski, M. Rickert, G. Schmitz, and J. Steinmeyer, “A lipidomic study of phospholipid classes and species in human synovial fluid,” *Arthritis and Rheumatism*, vol. 65, no. 9, pp. 2323–2333, 2013.
- [56] L. R. Gale, Y. Chen, B. A. Hills, and R. Crawford, “Boundary lubrication of joints: Characterization of surface-active phospholipids found on retrieved implants,” *Acta Orthopaedica*, vol. 78, no. 3, pp. 309–314, 2007.
- [57] V. Iturriaga, P. Mena, R. Oliveros, C. Cerda, D. Torres, and M. del Sol, “Importancia del líquido sinovial en la articulación temporomandibular y sus implicancias en la patología articular,” *International Journal of Morphology*, vol. 36, no. 1, pp. 297–302, 2018.
- [58] “Specification data sheet – líquido sinovial sintético.” BIOCHEMAZONE, 2022.
- [59] M. Marian, D. Berman, A. Rota, R. L. Jackson, and A. Rosenkranz, “Layered 2d nanomaterials to tailor friction and wear in machine elements—a review,” *Advanced*

- Materials Interfaces*, vol. 9, no. 3, p. 2101622, 2022.
- [60] A. Rosenkranz, Y. Liu, L. Yang, and L. Chen, “2d nano-materials beyond graphene: From synthesis to tribological studies,” *Applied Nanoscience*, vol. 10, no. 9, pp. 3353–3388, 2020.
- [61] A. Liu, P. Wang, J. Zhang, W. Ye, and Q. Wei, “Restoration effect and tribological behavior of hyaluronic acid reinforced with graphene oxide in osteoarthritis,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 19, no. 1, pp. 91–97, 2019.
- [62] S. R. Shin, Y.-C. Li, H. L. Jang, P. Khoshakhlagh, M. Akbari, A. Nasajpour, Y. S. Zhang, A. Tamayol, and A. Khademhosseini, “Graphene-based materials for tissue engineering,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 105, pp. 255–274, 2016.
- [63] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, and M. K. Danquah, “Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations,” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 9, pp. 1050–1074, 2018.
- [64] R. Singh and R. Kumar, “A review on nano materials of carbon,” *IOSR Journal of Applied Physics (IOSR-JAP)*, vol. 9, no. 6, pp. 42–57, 2017.
- [65] Z. Wang, T. Hu, R. Liang, and M. Wei, “Application of zero-dimensional nanomaterials in biosensing,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 8, p. 320, 2020.
- [66] Z. S. Qian, X. Y. Shan, L. J. Chai, J. R. Chen, and H. Feng, “A fluorescent nanosensor based on graphene quantum dots–aptamer probe and graphene oxide platform for detection of lead (ii) ion,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 68, pp. 225–231, 2015.
- [67] M. Zheng, S. Ruan, S. Liu, T. Sun, D. Qu, H. Zhao, and et al., “Self-targeting fluorescent carbon dots for diagnosis of brain cancer cells,” *ACS Nano*, vol. 9, pp. 11455–11461, 2015.
- [68] E. Y. Yu, P. Chandrasekharan, R. Berzon, Z. W. Tay, X. Y. Zhou, A. P. Khandhar, and et al., “Magnetic particle imaging for highly sensitive, quantitative, and safe in vivo gut bleed detection in a murine model,” *ACS Nano*, vol. 11, pp. 12067–12076, 2017.
- [69] Z. H. Cheng, X. Liu, S. Q. Zhang, T. Yang, M. L. Chen, and J. H. Wang, “Placeholder strategy with upconversion nanoparticles–eriochrome black t conjugate for a colorimetric assay of an anthrax biomarker,” *Analytical Chemistry*, vol. 91, pp. 12094–12099, 2019.
- [70] J. Ou, H. Tan, Z. Chen, and X. Chen, “FRET-based semiconducting polymer dots for pH sensing,” *Sensors*, vol. 19, p. 1455, 2019.
- [71] J. B. Chen, H. Yousefi, C. R. Nemr, S. Gomis, R. Atwal, M. Labib, and et al., “Nanostructured architectures for biomolecular detection inside and outside the cell,” *Advanced Functional Materials*, no. 1907701, 2019.
- [72] J. G. Kim, T. Yun, J. Chae, G. G. Yang, G. S. Lee, I. H. Kim, H. J. Jung, H. S. Hwang, J. T. Kim, S. Q. Choi, and S. O. Kim, “Molecular-level lubrication effect of 0d nanodiamonds for highly bendable graphene liquid crystalline fibers,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 14, no. 11, pp. 13601–13610, 2022.
- [73] B. Rothhammer, K. Neusser, M. Marian, M. Bartz, S. Krauß, T. Böhm, S. Thiele, B. Merle, R. Detsch, and S. Wartzack, “Amorphous carbon coatings for total knee replacements—part i: Deposition, cytocompatibility, chemical and mechanical proper-

- ties,” *Polymers*, vol. 13, no. 12, p. 1952, 2021.
- [74] Shanmugapriya, V. Sivamaran, A. Padma Rao, P. Senthil Kumar, S. T. Selvamani, and T. K. Mandal, “Sol–gel derived $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{gr}/\text{hap}$ nanocomposite coatings on Ti-6Al-4V alloy for enhancing tribo-mech properties and antibacterial activity for bone implants,” *Applied Physics A*, vol. 128, no. 8, p. 635, 2022.
- [75] J. Ou, J. Wang, S. Liu, B. Mu, J. Ren, H. Wang, and S. Yang, “Tribology study of reduced graphene oxide sheets on silicon substrate synthesized via covalent assembly,” *Langmuir*, vol. 26, no. 20, pp. 15830–15836, 2010.
- [76] V. Sharma, R. K. Gupta, S. V. Kailas, and B. Basu, “Probing lubricated sliding wear properties of hdpe/uhmwpe hybrid bionanocomposite,” *Journal of Biomaterials Applications*, vol. 37, no. 2, pp. 204–218, 2022.
- [77] A. Çolak, M. Göktaş, and F. Mindivan, “Effect of reduced graphene oxide amount on the tribological properties of uhmwpe biocomposites under water-lubricated conditions,” *SN Applied Sciences*, vol. 2, no. 3, p. 375, 2020.
- [78] Z. Wang, J. Zhao, W. Tang, L. Hu, X. Chen, Y. Su, C. Zou, J. Wang, W. W. Lu, W. Zhen, R. Zhang, D. Yang, and S. Peng, “Multifunctional nanoengineered hydrogels consisting of black phosphorus nanosheets upregulate bone formation,” *Small*, vol. 15, no. 41, p. 1901560, 2019.
- [79] D. Guo, G. Xie, and J. Luo, “Mechanical properties of nanoparticles: Basics and applications,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, no. 1, p. 013001, 2014.
- [80] L. Rapoport, V. Leshchinsky, I. Lapsker, Y. Volovik, O. Nepomnyashchy, M. Lvovsky, R. Popovitz-Biro, Y. Feldman, and R. Tenne, “Tribological properties of WS_2 nanoparticles under mixed lubrication,” *Wear*, vol. 255, no. 7-12, pp. 785–793, 2003.
- [81] L. Si, D. Guo, J. Luo, X. Lu, and G. Xie, “Abrasive rolling effects on material removal and surface finish in chemical mechanical polishing analyzed by molecular dynamics simulation,” *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 8, p. 084335, 2011.
- [82] X.-B. Wang and W.-M. Liu, “Nanoparticle-based lubricant additives,” in *Encyclopedia of Tribology*, pp. 2369–2376, Springer US, 2013.
- [83] L. M. Guiney, X. Wang, T. Xia, A. E. Nel, and M. C. Hersam, “Assessing and mitigating the hazard potential of two-dimensional materials,” *ACS Nano*, vol. 12, no. 7, pp. 6360–6377, 2018.
- [84] R. Kurapati, K. Kostarelos, M. Prato, and A. Bianco, “Biomedical uses for 2d materials beyond graphene: Current advances and challenges ahead,” *Advanced Materials*, vol. 28, no. 29, pp. 6052–6074, 2016.
- [85] H. M. Hegab, A. ElMekawy, L. Zou, D. Mulcahy, C. P. Saint, and M. Ginic-Markovic, “The controversial antibacterial activity of graphene-based materials,” *Carbon*, vol. 105, pp. 362–376, 2016.
- [86] S. M. Kurtz, P. Bracco, L. Costa, E. Oral, and O. Muratoglu, *Biomaterials Handbook*. 2016.
- [87] L. Liu, M. Zhou, X. Li, L. Jin, G. Su, Y. Mo, L. Li, H. Zhu, and Y. Tian, “Research progress in application of 2d materials in liquid-phase lubrication system,” *Materials*, vol. 11, no. 8, p. 1314, 2018.

- [88] A. Shirani, Y. Li, O. L. Eryilmaz, and D. Berman, “Tribocatalytically-activated formation of protective friction and wear reducing carbon coatings from alkane environment,” *Scientific Reports*, vol. 11, no. 1, p. 20643, 2021.
- [89] S. Zhang, T. Ma, A. Erdemir, and Q. Li, “Tribology of two-dimensional materials: From mechanisms to modulating strategies,” *Materials Today*, vol. 26, pp. 67–86, 2019.
- [90] H. Xiao and S. Liu, “2d nanomaterials as lubricant additive: A review,” *Materials & Design*, vol. 135, pp. 319–332, 2017.
- [91] C. V. Kumar and A. Pattammattel, “Discovery of graphene and beyond,” in *Introduction to Graphene* (C. V. Kumar and A. Pattammattel, eds.), pp. 1–15, Elsevier, 2017.
- [92] D. Berman, A. Erdemir, and A. V. Sumant, “Graphene: A new emerging lubricant,” *Materials Today*, vol. 17, no. 1, pp. 31–42, 2014.
- [93] A. K. Geim, “Graphene: Status and prospects,” *Science (New York, N.Y.)*, vol. 324, no. 5934, pp. 1530–1534, 2009.
- [94] S. Lu, M. Yao, X. Yang, Q. Li, J. Xiao, Z. Yao, L. Jiang, R. Liu, B. Liu, S. Chen, B. Zou, T. Cui, and B. Liu, “High pressure transformation of graphene nanoplates: A raman study,” *Chemical Physics Letters*, vol. 585, pp. 101–106, 2013.
- [95] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,” *Science (New York, N.Y.)*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008.
- [96] G. Cao, “Atomistic studies of mechanical properties of graphene,” *Polymers*, vol. 6, no. 9, pp. 2404–2432, 2014.
- [97] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, and R. J. Young, “Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites,” *Progress in Materials Science*, vol. 90, pp. 75–127, 2017.
- [98] L. Liao, H. Peng, and Z. Liu, “Chemistry makes graphene beyond graphene,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 35, pp. 12194–12200, 2014.
- [99] S. Chen, L. Brown, M. Levendorf, W. Cai, S.-Y. Ju, J. Edgeworth, X. Li, C. W. Magnuson, A. Velamakanni, R. D. Piner, J. Kang, J. Park, and R. S. Ruoff, “Oxidation resistance of graphene-coated cu and cu/ni alloy,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 2, pp. 1321–1327, 2011.
- [100] P. D. Srivyas and M. S. Charoo, *Graphene: An effective lubricant for tribological applications*, pp. 239–258. Springer Singapore, 2019.
- [101] X. Yin, F. Wu, X. Chen, J. Xu, P. Wu, J. Li, C. Zhang, and J. Luo, “Graphene-induced reconstruction of the sliding interface assisting the improved lubricity of various tribo-couples,” *Materials and Design*, vol. 191, p. 108661, 2020.
- [102] B. Chu, Y. Shi, and J. Samuel, “Mitigation of chemical wear by graphene platelets during diamond cutting of steel,” *Carbon*, vol. 108, pp. 61–71, 2016.
- [103] Y. Wei, L. Dai, H. Zhong, H. Liao, and X. Hou, “Preparation and tribological properties of a multilayer graphene-reinforced tio 2 composite nanolubricant additive,” *ACS Omega*, vol. 7, no. 46, pp. 42242–42255, 2022.
- [104] D. Berman, A. Erdemir, and A. V. Sumant, “Few layer graphene to reduce wear and

- friction on sliding steel surfaces,” *Carbon*, vol. 54, pp. 454–459, 2013.
- [105] C.-Y. Liu, A. Ishigami, T. Kurose, and H. Ito, “Wear resistance of graphene reinforced ultra-high molecular weight polyethylene nanocomposites prepared by octa-screw extrusion process,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 215, p. 108810, 2021.
- [106] D. Lahiri, R. Dua, C. Zhang, I. de Socarraz-Novoa, A. Bhat, S. Ramaswamy, and A. Agarwal, “Graphene nanoplatelet-induced strengthening of ultrahigh molecular weight polyethylene and biocompatibility in vitro,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, no. 4, pp. 2234–2241, 2012.
- [107] D. Lahiri, F. Hec, M. Thiesse, A. Durygin, C. Zhang, and A. Agarwal, “Nanotribological behavior of graphene nanoplatelet reinforced ultra high molecular weight polyethylene composites,” *Tribology International*, vol. 70, pp. 165–169, 2014.
- [108] W. Qin, J. Ma, Q. Liang, J. Li, and B. Tang, “Tribological, cytotoxicity and antibacterial properties of graphene oxide/carbon fibers/polyetheretherketone composite coatings on ti-6al-4v alloy as orthopedic/dental implants,” *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 122, p. 104659, 2021.
- [109] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, and M. W. Barsoum, “Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of ti3alc2,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 37, pp. 4248–4253, 2011.
- [110] M. Naguib, J. Halim, J. Lu, K. M. Cook, L. Hultman, Y. Gogotsi, and M. W. Barsoum, “New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for li-ion batteries,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 43, pp. 15966–15969, 2013.
- [111] Y. Gogotsi and B. Anasori, “The rise of mxenes,” *ACS Nano*, vol. 13, no. 8, pp. 8491–8494, 2019.
- [112] K. Huang, C. Li, H. Li, G. Ren, L. Wang, W. Wang, and X. Meng, “Photocatalytic applications of two-dimensional ti 3 c 2 mxenes: A review,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 3, no. 10, pp. 9581–9603, 2020.
- [113] W. Hong, B. C. Wyatt, S. K. Nemani, and B. Anasori, “Double transition-metal mxenes: Atomistic design of two-dimensional carbides and nitrides,” *MRS Bulletin*, vol. 45, no. 10, pp. 850–861, 2020.
- [114] A. C. Y. Yuen, T. B. Y. Chen, B. Lin, W. Yang, I. I. Kabir, I. M. De Cachinho Cordeiro, A. E. Whitten, J. Mata, B. Yu, H.-D. Lu, and G. H. Yeoh, “Study of structure morphology and layer thickness of ti3c2 mxene with small-angle neutron scattering(sans),” *Composites Part C: Open Access*, vol. 5, p. 100155, 2021.
- [115] K. L. Firestein, J. E. von Treifeldt, D. G. Kvashnin, J. F. S. Fernando, C. Zhang, A. G. Kvashnin, E. V. Podryabinkin, A. V. Shapeev, D. P. Siriwardena, P. B. Sorokin, and D. Golberg, “Young’s modulus and tensile strength of ti3c2 mxene nanosheets as revealed by in situ tem probing, afm nanomechanical mapping, and theoretical calculations,” *Nano letters*, vol. 20, no. 8, pp. 5900–5908, 2020.
- [116] J. Zhang, N. Kong, S. Uzun, A. Levitt, S. Seyedin, P. A. Lynch, S. Qin, M. Han, W. Yang, J. Liu, X. Wang, Y. Gogotsi, and J. M. Razal, “Scalable manufacturing of free-standing, strong ti 3 c 2 t x mxene films with outstanding conductivity,” *Advanced Materials*, vol. 32, no. 23, p. 2001093, 2020.

- [117] P. Li, C. Jiang, S. Xu, Y. Zhuang, L. Gao, A. Hu, H. Wang, and Y. Lu, "In situ nanomechanical characterization of multi-layer mos₂ membranes: From intraplanar to interplanar fracture," *Nanoscale*, vol. 9, no. 26, pp. 9119–9128, 2017.
- [118] K. Maleski, V. N. Mochalin, and Y. Gogotsi, "Dispersions of two-dimensional titanium carbide mxene in organic solvents," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 4, pp. 1632–1640, 2017.
- [119] V. Nату, M. Sokol, L. Verger, and M. W. Barsoum, "Effect of edge charges on stability and aggregation of ti₃c₂t_z mxene colloidal suspensions," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 48, pp. 27745–27753, 2018.
- [120] A. Iqbal, J. Hong, T. Y. Ko, and C. M. Koo, "Improving oxidation stability of 2d mxenes: Synthesis, storage media, and conditions," *Nano Convergence*, vol. 8, no. 1, p. 9, 2021.
- [121] C. J. Zhang, S. Pinilla, N. McEvoy, C. P. Cullen, B. Anasori, E. Long, S.-H. Park, A. Seral-Ascaso, A. Shmeliov, D. Krishnan, C. Morant, X. Liu, G. S. Duesberg, Y. Gogotsi, and V. Nicolosi, "Oxidation stability of colloidal two-dimensional titanium carbides(mxenes)," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 11, pp. 4848–4856, 2017.
- [122] A. Szuplewska, D. Kulpińska, M. Jakubczak, A. Dybko, M. Chudy, A. Olszyna, Z. Brzózka, and A. M. Jastrzębska, "The 10th anniversary of mxenes: Challenges and prospects for their surface modification toward future biotechnological applications," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 182, p. 114099, 2022.
- [123] E. Marquis, M. Cutini, B. Anasori, A. Rosenkranz, and M. C. Righi, "Nanoscale mxene interlayer and substrate adhesion for lubrication: A density functional theory study," *ACS Applied Nano Materials*, vol. 5, no. 8, pp. 10516–10527, 2022.
- [124] J. Xu and K. Kato, "Formation of tribochemical layer of ceramics sliding in water and its role for low friction," *Wear*, vol. 245, no. 1, pp. 61–75, 2000.
- [125] M. Derradji, D. Trache, A. Henniche, A. Zegaoui, A. Medjahed, A. F. Tarchoun, and R. Belgacemi, "On the preparation and properties investigations of highly performant mxene (ti₃c₂(oh)₂) nanosheets-reinforced phthalonitrile nanocomposites," *Advanced Composites Letters*, vol. 28, p. 2633366X1989062, 2019.
- [126] L. Guo, Y. Zhang, G. Zhang, Q. Wang, and T. Wang, "Mxene-al₂o₃ synergize to reduce friction and wear on epoxy-steel contacts lubricated with ultra-low sulfur diesel," *Tribology International*, vol. 153, p. 106588, 2021.
- [127] M. Marian, K. Feile, B. Rothhammer, M. Bartz, S. Wartzack, A. Seynstahl, S. Tremmel, S. Krauß, B. Merle, T. Böhm, B. Wang, B. C. Wyatt, B. Anasori, and A. Rosenkranz, "Ti₃c₂tx solid lubricant coatings in rolling bearings with remarkable performance beyond state-of-the-art materials," *Applied Materials Today*, vol. 25, p. 101202, 2021.
- [128] K. Bashandeh, A. Amiri, A. Rafieerad, S. Rahman, W. Yan, S. Dhingra, and A. A. Polycarpou, "Mxene-aromatic thermosetting copolyester nanocomposite as an extremely wear-resistant biocompatible implant material for osteoarthritis applications," *Applied Surface Science*, vol. 600, p. 154124, 2022.
- [129] P. Gómez-Romero and C. Sanchez, *Functional hybrid materials*. John Wiley & Sons, 2006.
- [130] R. Vargas-Bernal, "Introductory chapter: Hybrid nanomaterials," *IntechOpen*, 2020.

- [131] D. Meroni and S. Ardizzone, "Preparation and application of hybrid nanomaterials," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 11, p. 891, 2018.
- [132] D. A. Loy and K. J. Shea, "Bridged polysilsesquioxanes. highly porous hybrid organic-inorganic materials," *Chemical Reviews*, vol. 95, no. 5, pp. 1431–1442, 1995.
- [133] U. Díaz, D. Brunel, and A. Corma, "Catalysis using multifunctional organosiliceous hybrid materials," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 9, pp. 4083–4097, 2013.
- [134] C. Liu, W. Wu, Y. Shi, F. Yang, M. Liu, Z. Chen, B. Yu, and Y. Feng, "Creating mxene/reduced graphene oxide hybrid towards highly fire safe thermoplastic polyurethane nanocomposites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 203, p. 108486, 2020.
- [135] A. K. Rasheed, M. Khalid, A. F. B. Mohd Nor, W. Y. Wong, T. Duolikun, V. Natu, M. W. Barsoum, B. F. Leo, H. A. Zaharin, and M. J. Ghazali, "Mxene-graphene hybrid nanoflakes as friction modifiers for outboard engine oil," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 834, no. 1, p. 012039, 2020.
- [136] Z. Ma, X. Zhou, W. Deng, D. Lei, and Z. Liu, "3d porous mxene (ti₃c₂)/reduced graphene oxide hybrid films for advanced lithium storage," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 4, pp. 3634–3643, 2018.
- [137] E. Kaivosoja, V.-M. Tiainen, Y. Takakubo, B. Rajchel, J. Sobiecki, Y. T. Konttinen, and M. Takagi, "Materials used for hip and knee implants," in *Wear of Orthopaedic Implants and Artificial Joints* (S. Affatato, ed.), pp. 178–218, Woodhead Publishing, 2013.
- [138] M. R. D. Guire, L. P. Bauermann, H. Parikh, and J. Bill, "Chemical bath deposition," in *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films* (T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, and D. Payne, eds.), pp. 319–339, Springer, 2013.
- [139] S. Prakash and J. Yeom, "Advanced fabrication methods and techniques," in *Nanofluidics and Microfluidics* (S. Prakash and J. Yeom, eds.), pp. 87–170, William Andrew Publishing, 2014.
- [140] A. Usuki, N. Hasegawa, M. Kato, and S. Kobayashi, "Polymer-clay nanocomposites," in *Inorganic Polymeric Nanocomposites and Membranes* (F. Guida-Pietrasanta, B. Boutevin, O. Nuyken, O. Becker, G. P. Simon, K. Dusek, A. L. Rusanov, D. Likhatchev, P. V. Kostoglodov, K. Müllen, M. Klapper, M. Schmidt, A. Usuki, N. Hasegawa, M. Kato, and S. Kobayashi, eds.), pp. 135–195, Springer, 2005.
- [141] S. Pavlidou and C. D. Papaspyrides, "A review on polymer-layered silicate nanocomposites," *Progress in Polymer Science*, vol. 33, no. 12, pp. 1119–1198, 2008.
- [142] A. Sorrentino, M. Tortora, and V. Vittoria, "Diffusion behavior in polymer-clay nanocomposites," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 44, no. 2, pp. 265–274, 2006.
- [143] J. Zhao, Y. Huang, Y. He, and Y. Shi, "Nanolubricant additives: A review," *Friction*, vol. 9, no. 5, pp. 891–917, 2021.
- [144] C. Zhang, S. Zhang, S. Song, G. Yang, L. Yu, Z. Wu, X. Li, and P. Zhang, "Preparation and tribological properties of surface-capped copper nanoparticle as a water-based lubricant additive," *Tribology Letters*, vol. 54, no. 1, pp. 25–33, 2014.
- [145] S. A. Shuvalov, Y. V. Porfiryev, D. S. Kolybelsky, V. A. Zaychenko, P. S. Popov, P. A.

- Gushchin, A. S. Mishurov, D. A. Petrova, and V. A. Vinokurov, “Nanoscale functional additives application in the low temperature greases,” *Polymers*, vol. 13, no. 21, p. 3749, 2021.
- [146] G. P. Lim, C. F. Soon, N. L. Ma, M. Morsin, N. Nayan, M. K. Ahmad, and K. S. Tee, “Cytotoxicity of mxene-based nanomaterials for biomedical applications: A mini review,” *Environmental Research*, vol. 201, p. 111592, 2021.
- [147] L. Bai, W. Yi, T. Sun, Y. Tian, P. Zhang, J. Si, X. Hou, and J. Hou, “Surface modification engineering of two-dimensional titanium carbide for efficient synergistic multitherapy of breast cancer,” *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 8, no. 30, pp. 6402–6417, 2020.
- [148] G. Jia, A. Zheng, X. Wang, L. Zhang, L. Li, C. Li, Y. Zhang, and L. Cao, “Flexible, biocompatible and highly conductive mxene-graphene oxide film for smart actuator and humidity sensor,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 346, p. 130507, 2021.
- [149] A. M. Jastrzębska, A. Szuplewska, T. Wojciechowski, M. Chudy, W. Ziemkowska, L. Chlubny, A. Rozmysłowska, and A. Olszyna, “In vitro studies on cytotoxicity of delaminated Ti_3C_2 mxene,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 339, pp. 1–8, 2017.
- [150] W. Wu, H. Ge, L. Zhang, X. Lei, Y. Yang, Y. Fu, and H. Feng, “Evaluating the cytotoxicity of Ti_3C_2 mxene to neural stem cells,” *Chemical Research in Toxicology*, vol. 33, no. 12, pp. 2953–2962, 2020.
- [151] A. M. Jastrzębska, A. Szuplewska, A. Rozmysłowska-Wojciechowska, M. Chudy, A. Olszyna, M. Birowska, M. Popielski, J. A. Majewski, B. Scheibe, V. Natu, and M. W. Barsoum, “On tuning the cytotoxicity of Ti_3C_2 (mxene) flakes to cancerous and benign cells by post-delamination surface modifications,” *2D Materials*, vol. 7, no. 2, p. 025018, 2020.
- [152] A. Szuplewska, A. Rozmysłowska-Wojciechowska, S. Poźniak, T. Wojciechowski, M. Birowska, M. Popielski, M. Chudy, W. Ziemkowska, L. Chlubny, D. Moszczyńska, A. Olszyna, J. A. Majewski, and A. M. Jastrzębska, “Multilayered stable 2d nanosheets of Ti_2NTx mxene: Synthesis, characterization, and anticancer activity,” *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 17, no. 1, p. 114, 2019.
- [153] X. Wu, S.-J. Ding, K. Lin, and J. Su, “A review on the biocompatibility and potential applications of graphene in inducing cell differentiation and tissue regeneration,” *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 5, no. 17, pp. 3084–3102, 2017.
- [154] A. M. Pinto, I. C. Gonçalves, and F. D. Magalhães, “Graphene-based materials biocompatibility: A review,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 111, pp. 188–202, 2013.
- [155] MatWeb, “Overview - alumina, 98 %, Al_2O_3 .” Data Sheet, (n.d.). Revised Aug 2023.
- [156] Zirkonzahn, “Chrom-cobalt.” Data Sheet, Nov 2018. Revised Aug 2023.
- [157] C.-T. Duong, J.-S. Nam, E.-M. Seo, B. P. Patro, J.-D. Chang, S. Park, and S.-S. Lee, “Tribological property of the cobalt—chromium femoral head with different regions of wear in total hip arthroplasty,” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, vol. 224, no. 4, pp. 541–549, 2009.
- [158] T. J. Heyse, M. Elpers, D. Nawabi, T. Wright, and S. B. Haas, “Oxidized zirconium versus cobalt-chromium in tka: Profilometry of retrieved femoral components,” *Clinical*

- Orthopaedics and Related Research*®, vol. 472, no. 1, pp. 277–283, 2013.
- [159] C. M. Arnholt, D. W. MacDonald, G. R. Klein, H. E. Cates, C. M. Rimnac, S. M. Kurtz, Implant Research Center Writing Committee, S. Kocagoz, and A. F. Chen, “What is the incidence of cobalt-chromium damage modes on the bearing surface of contemporary femoral component designs for total knee arthroplasty?,” *The Journal of arthroplasty*, vol. 33, no. 10, pp. 3313–3319, 2018.
- [160] D. W. Johnson, B. P. Dobson, and K. S. Coleman, “A manufacturing perspective on graphene dispersions,” *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 20, no. 5–6, pp. 367–382, 2015.
- [161] K. Maleski, V. N. Mochalin, and Y. Gogotsi, “Dispersions of two-dimensional titanium carbide mxene in organic solvents,” *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 4, pp. 1632–1640, 2017.
- [162] B. Fan, X. Zhao, P. Zhang, Y. Wei, N. Qiao, B. Yang, R. A. Soomro, R. Zhang, and B. Xu, “Effect of sodium dodecyl sulfate on stability of mxene aqueous dispersion,” *Advanced Science*, vol. 2300273, 2023.
- [163] J. Traciak and G. Żyła, “Effect of nanoparticles saturation on the surface tension of nanofluids,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 363, p. 119937, 2022.
- [164] L. A. Belyaeva and G. F. Schneider, “Wettability of graphene,” *Surface Science Reports*, vol. 75, p. 100482, 2020.
- [165] B. Chico, B. T. Pérez-Maceda, S. San-José, M. L. Escudero, M. C. García-Alonso, and R. M. Lozano, “Wettability, corrosion resistance, and osteoblast response to reduced graphene oxide on cocr functionalized with hyaluronic acid,” *Materials (Basel, Switzerland)*, vol. 15, no. 7, p. 2693, 2022.
- [166] N. Pramanik, S. Ranganathan, S. Rao, K. Suneet, S. Jain, A. Rangarajan, and S. Jhunjhunwala, “A composite of hyaluronic acid-modified graphene oxide and iron oxide nanoparticles for targeted drug delivery and magnetothermal therapy,” *ACS Omega*, vol. 4, pp. 9284–9293, 2019.
- [167] M.-L. Tseng, A. Adesiyun, A. Gassoumi, *et al.*, “A molecular dynamics study of water confined in between two graphene sheets under compression,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 25, no. 3, p. 51, 2023.
- [168] N. Wei, C. Lv, and Z. Xu, “Wetting of graphene oxide: A molecular dynamics study,” *Langmuir*, vol. 30, no. 12, pp. 3572–3578, 2014.
- [169] J. Zhang, K. Jia, Y. Huang, X. Liu, Q. Xu, W. Wang, R. Zhang, B. Liu, L. Zheng, H. Chen, P. Gao, S. Meng, L. Lin, H. Peng, and Z. Liu, “Intrinsic wettability in pristine graphene,” *Advanced Materials*, vol. 34, no. 6, p. 2103620, 2022.
- [170] P. Machata, M. Hofbauerová, Y. Soyka, A. Stepura, D. Truchan, Y. Halahovets, M. Mičušík, P. Šiffalovič, E. Majková, and M. Omastová, “Wettability of mxene films,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 622, pp. 759–768, 2022.
- [171] E. Jafarbeigi, F. Salimi, E. Kamari, and M. Mansouri, “Effects of modified graphene oxide (go) nanofluid on wettability and ift changes: Experimental study for eor applications,” *Petroleum Science*, vol. 19, no. 4, pp. 1779–1792, 2022.
- [172] Y. Li, S. Li, P. Bai, W. Jia, Q. Xu, Y. Meng, L. Ma, and Y. Tian, “Surface wettability

- effect on aqueous lubrication: Van der waals and hydration force competition induced adhesive friction,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 599, pp. 667–675, 2021.
- [173] M. Lępicka, M. Grądzka-Dahlke, I. Zaborowska, G. Górski, and R. Mosdorf, “Recurrence analysis of coefficient of friction oscillations in dlc-coated and non-coated ti6al4v titanium alloy,” *Tribology International*, vol. 165, p. 107342, 2022.

Anexos

Anexo A. Análisis de caracterización y rugosidad de sustratos

A.1. Detalle de los análisis y datos

Como se detalla en la sección 5.3.1, fueron 10 análisis de caracterización y rugosidad por imagen de interferometría para 3 sustratos. Como ejemplo se muestra uno de los análisis realizados luego de las tablas completa de datos obtenidos.

Tabla A.1: Parámetros de rugosidad Sq (altura cuadrática media), Ssk (asimetría), Sku (curtosis), Sp (altura máxima de pico), Sv (profundidad máxima de valle), Sz (altura máxima) y Sa (altura media aritmética) obtenidos de la caracterización de sustratos para el sustrato 1.

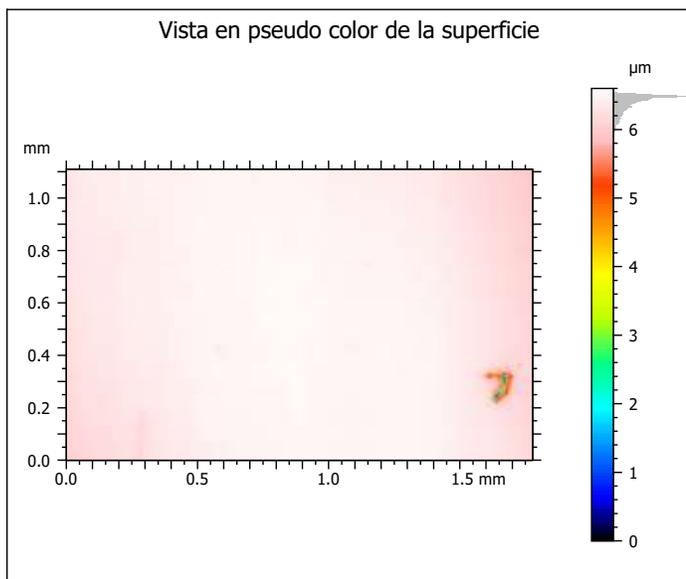
	Sustrato 1									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sq (μm)	0.111	0.128	0.019	0.013	0.066	0.361	0.014	0.066	0.011	0.020
Ssk	-32.180	-39.380	-5.046	-5.040	-2.093	13.820	-5.360	-65.160	-0.596	-30.660
Sku (μm)	1231.0	1777.0	123.8	120.8	47.8	307.4	194.5	5850.0	24.8	3014.0
Sp (μm)	0.519	1.069	0.566	0.318	0.642	9.653	0.424	0.499	0.342	0.363
Sv (μm)	5.993	8.767	0.888	0.603	1.872	8.714	0.753	7.862	0.462	3.492
Sz (μm)	6.512	9.836	1.454	0.921	2.514	18.370	1.177	8.360	0.804	3.855
Sa (μm)	0.018	0.015	0.013	0.009	0.037	0.047	0.010	0.014	0.009	0.011

Tabla A.2: Parámetros de rugosidad Sq (altura cuadrática media), Ssk (asimetría), Sku (curtosis), Sp (altura máxima de pico), Sv (profundidad máxima de valle), Sz (altura máxima) y Sa (altura media aritmética) obtenidos de la caracterización de sustratos para el sustrato 2.

	Sustrato 1									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sq (μm)	0.020	0.015	0.023	0.019	0.016	0.015	0.064	0.017	0.019	0.015
Ssk	-0.050	-3.676	-22.350	-25.430	-0.198	-1.676	-38.910	0.316	-1.751	-0.922
Sku (μm)	5.5	195.6	1541.0	1690.0	5.6	43.4	2024.0	20.4	58.0	23.9
Sp (μm)	0.122	0.598	0.395	0.292	0.081	0.147	1.012	0.334	0.544	0.083
Sv (μm)	0.297	0.894	1.976	1.789	0.304	0.627	4.776	0.362	0.858	0.454
Sz (μm)	0.418	1.492	2.371	2.081	0.385	0.774	5.788	0.696	1.402	0.537
Sa (μm)	0.015	0.011	0.012	0.012	0.013	0.012	0.015	0.013	0.014	0.011

Tabla A.3: Parámetros de rugosidad Sq (altura cuadrática media), Ssk (asimetría), Sku (curtosis), Sp (altura máxima de pico), Sv (profundidad máxima de valle), Sz (altura máxima) y Sa (altura media aritmética) obtenidos de la caracterización de sustratos para el sustrato 3.

	Sustrato 1									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sq (μm)	0.341	0.029	0.015	0.014	0.126	0.398	0.256	0.053	0.026	0.016
Ssk	-29.210	-21.170	31.370	-23.800	-47.260	-31.840	-17.310	-18.720	-23.880	-22.970
Sku (μm)	1065.0	717.9	2845.0	3654.0	3045.0	1440.0	652.2	485.1	1053.0	1043.0
Sp (μm)	2.752	0.680	1.681	1.407	0.810	6.115	5.892	0.610	0.306	0.119
Sv (μm)	17.750	2.170	0.846	1.760	10.260	25.170	11.870	2.489	2.304	1.154
Sz (μm)	20.500	2.850	2.527	3.167	11.070	31.280	17.760	3.099	2.610	1.273
Sa (μm)	0.056	0.010	0.008	0.008	0.024	0.041	0.045	0.015	0.010	0.008



Documento de identidad			
Nombre:	alfo_muestra_1_foto_1		
Tipo de estudiado:	Superficie		
Ejes:	X		
Longitud:	1.777	mm	
Tamaño:	960	puntos	
Ejes:	Y		
Longitud:	1.111	mm	
Tamaño:	600	puntos	

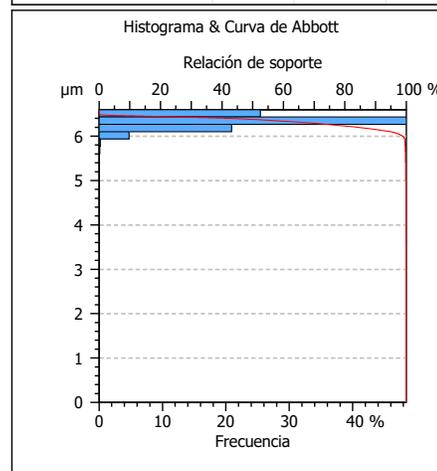


Tabla de parámetros				
ISO 25178 - Superficie primaria				
Sq	0.1716	μm	Altura media cuadrática	
Sz	6.599	μm	Altura máxima	
Sa	0.1051	μm	Altura media aritmética	

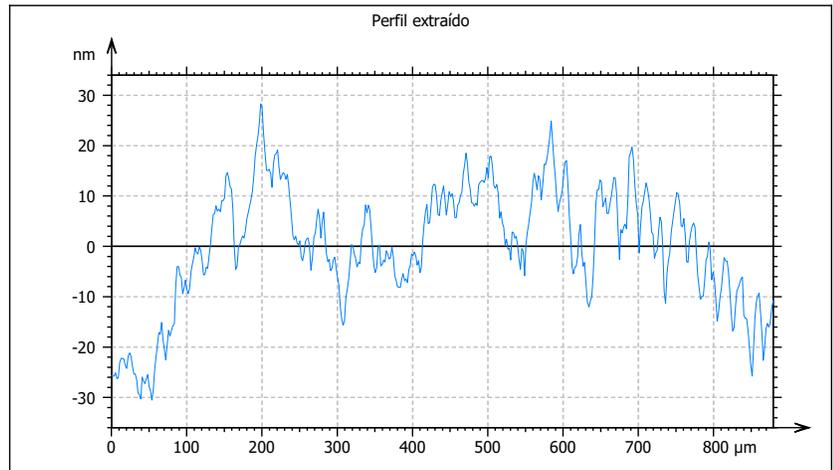
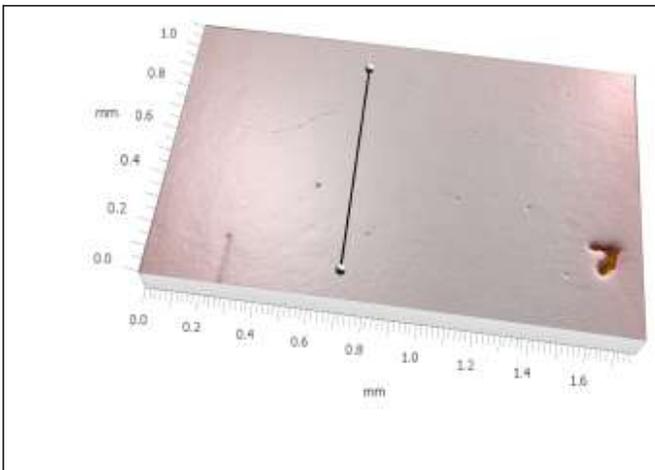
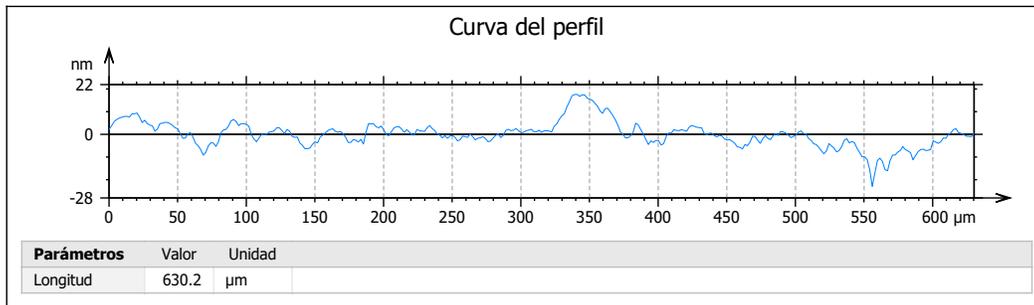
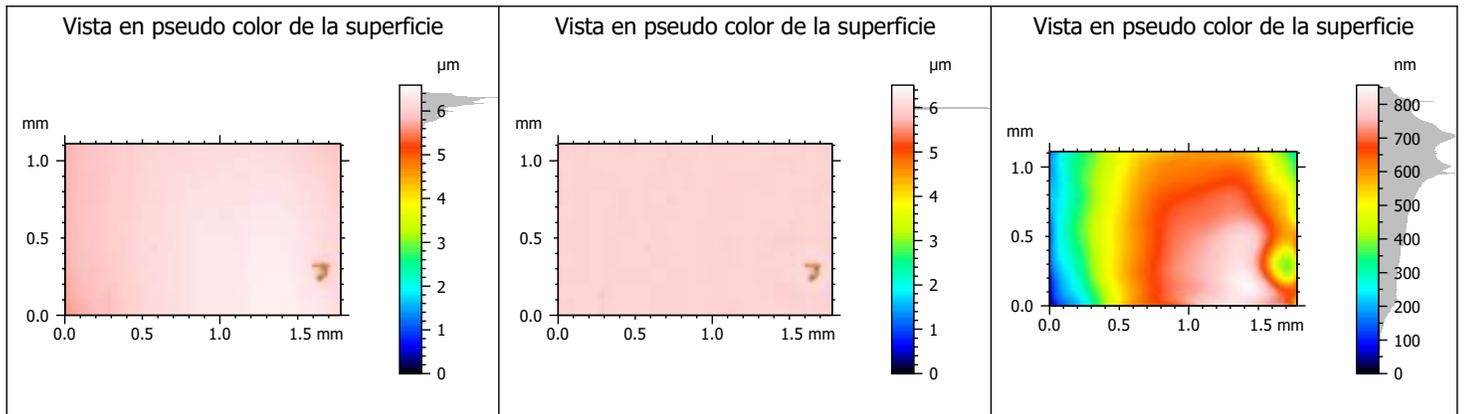


Tabla de parámetros

ISO 4287 - Perfil primario

Parámetros de amplitud

Pt	58.82	nm	Altura total perfil original	
Pa	9.452	nm	Desviación media aritmética del perfil bruto	
Pq	11.87	nm	Desviación raíz-media-cuadrática (RMS) perfil original	



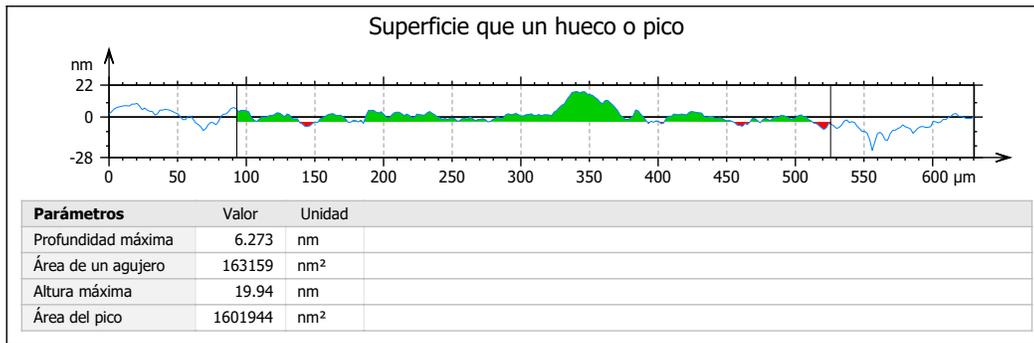


Tabla de parámetros		
ISO 25178 - Superficie primaria		
<i>F: [Flujo de trabajo de análisis] Forma suprimida (LS-poli 12)</i>		
<i>Filtro S (As): Ninguno</i>		
Parámetros de altura		
Sq	0.1113	µm
Ssk	-32.18	
Sku	1231	
Sp	0.5191	µm
Sv	5.993	µm
Sz	6.512	µm
Sa	0.01776	µm
Parámetros espaciales		
Sal	0.0279	mm
Str	0.3426	
Std	41.26	°
Ssw	0.04196	mm

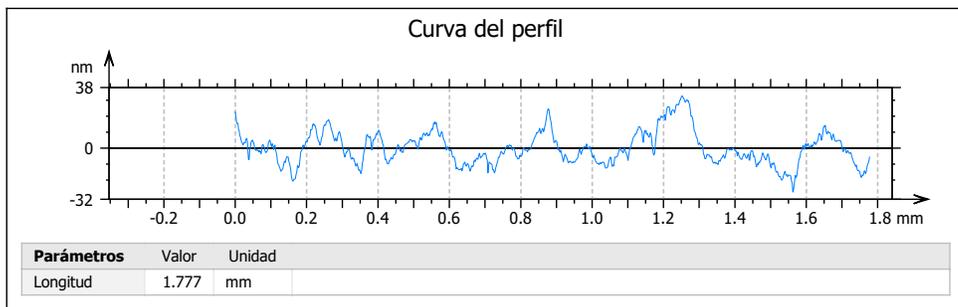
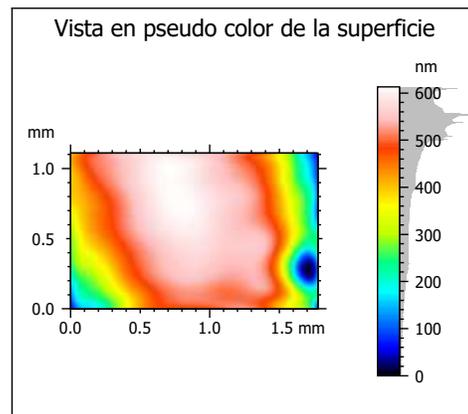
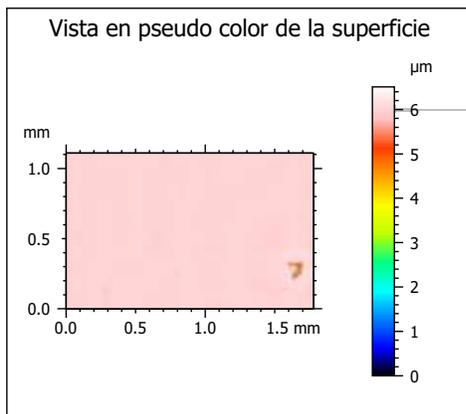
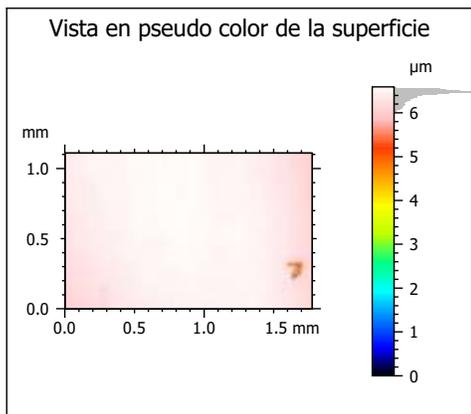
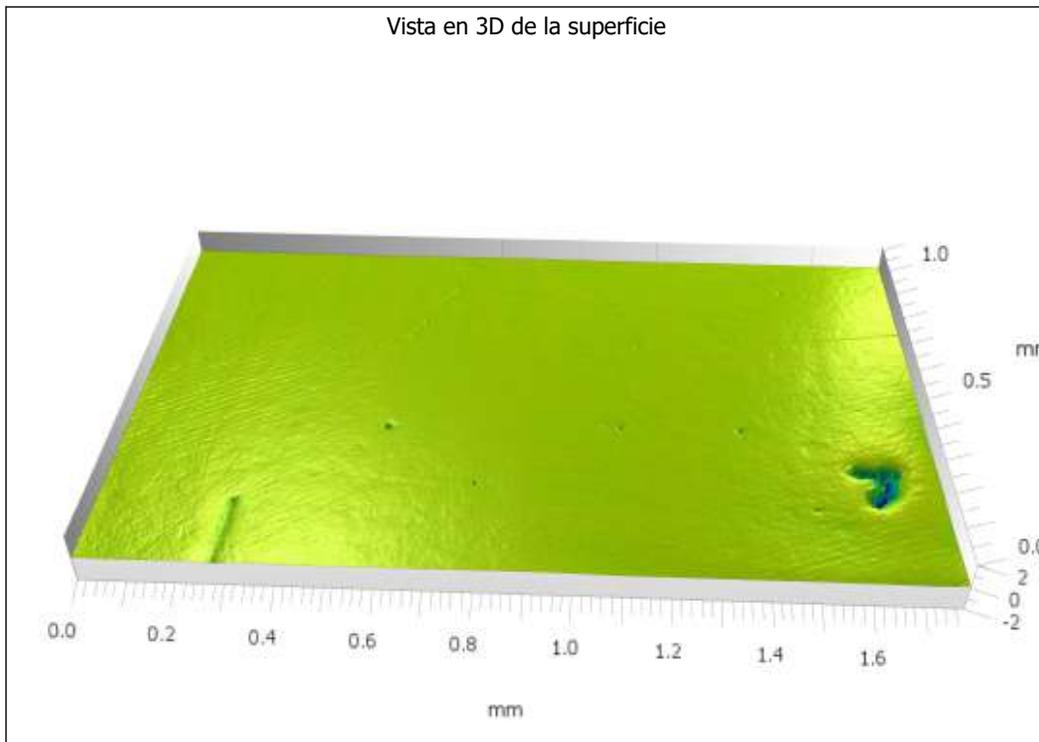


Tabla de parámetros	
ISO 25178 - Superficie primaria	
F: [Flujo de trabajo de análisis] Forma suprimida (LS-polí 12)	
Filtro S (As): Ninguno	
Parámetros de altura	
Sq	0.1113 µm
Ssk	-32.18
Sku	1231
Sp	0.5191 µm
Sv	5.993 µm
Sz	6.512 µm
Sa	0.01776 µm
Parámetros espaciales	
Sal	0.0279 mm
Str	0.3426
Std	41.26 °
Ssw	0.04196 mm

Vista en 3D de la superficie



A.2. Exclusión de cavidades

A continuación la tabla completa de los parámetros de rugosidad post filtro de cavidades estudiados en la sección 6.1. De los análisis mostrados en el anexo A.1 se filtraron las fotos 1, 2, 5, 6 y 8 del sustrato 1; 1, 5, 6, 7 y 8 del sustrato 2, y ninguna del sustrato 3.

Tabla A.4: Parámetros de rugosidad de referencia Sq (altura cuadrática media), Ssk (asimetría), Sku (curtosis), Sp (altura máxima de pico), Sv (profundidad máxima de valle), Sz (altura máxima) y Sa (altura media aritmética) de sustratos luego de filtro de cavidades e inclusiones.

Parámetro	Sustrato 1	Sustrato 2	Sustrato 3
Sq (μm)	0.016 ± 0.004	0.022 ± 0.015	0.020 ± 0.007
Ssk	-9.340 ± 12.081	-9.465 ± 14.082	-12.090 ± 24.319
Sku (μm)	695.576 ± 1297.443	560.741 ± 831.839	1862.580 ± 1304.967
Sp (μm)	0.403 ± 0.099	0.361 ± 0.294	0.839 ± 0.682
Sv (μm)	1.239 ± 1.269	1.234 ± 1.38	1.647 ± 0.633
Sz (μm)	1.642 ± 1.262	1.595 ± 1.63	2.485 ± 0.722
Sa (μm)	0.010 ± 0.002	0.013 ± 0.002	0.009 ± 0.001

Anexo B. Caracterización de soluciones

B.1. Detalle de ensayos de tensión superficial

Se presentan los resultados completos obtenidos a partir de los ensayos mencionados en la sección 5.3.2.

Tabla B.1: Resultados completos obtenidos del ensayo de tensión superficial para la solución LS/G en distintas concentraciones.

Parámetros	LS		LS/G 0.5 mg/ml		LS/G 2 mg/ml		LS/G 10 mg/ml	
	Value	StDev	Value	StDev	Value	StDev	Value	StDev
Mean surface tension [mN/m]	53.78	0.780	57.39	0.92	55.3	0.1	56.34	0.19
Mean temperature [°C]	20	0.0	20	0	20	0	20	0
Mean area [mm ²]	15.56	0.210	17.24	0.04	17.39	0.12	17.53	0.05
Mean shape parameter	0.44	0.0	0.45	0	0.46	0	0.46	0
Mean density [g/mL]	0.997	0.0	0.997	0	0.997	0	0.997	0
Mean surrounding density [g/mL]	0.00129	0.0	0.00129	0	0.00129	0	0.00129	0
Mean volume [μL]	5.938	0.132	6.945	0.035	6.975	0.051	7	0.02

 Tabla B.2: Resultados completos obtenidos del ensayo de tensión superficial para la solución LS/Ti₃C₂T_x en distintas concentraciones.

Parámetros	LS		LS/Ti ₃ C ₂ T _x 0.5 mg/ml		LS/Ti ₃ C ₂ T _x 2 mg/ml		LS/Ti ₃ C ₂ T _x 10 mg/ml	
	Value	StDev	Value	StDev	Value	StDev	Value	StDev
Mean surface tension [mN/m]	53.78	0.780	56.3	0.12	56.28	0.39	60.1	0.79
Mean temperature [°C]	20	0.0	20	0	20	0	20	0
Mean area [mm ²]	15.56	0.210	17.43	0.13	17.55	0.12	17.6	0.1
Mean shape parameter	0.44	0.0	0.45	0	0.46	0	0.44	0
Mean density [g/mL]	0.997	0.0	0.997	0	0.997	0	0.997	0
Mean surrounding density [g/mL]	0.00129	0.0	0.00129	0	0.00129	0	0.00129	0
Mean volume [μL]	5.938	0.132	6.951	0.057	7.081	0.072	7.012	0.059

Tabla B.3: Resultados completos obtenidos del ensayo de tensión superficial para la solución LS/Ti₃C₂T_x en distintas concentraciones.

Parámetros	LS		LS/G/Ti ₃ C ₂ T _x 0.5 mg/ml		LS/G/Ti ₃ C ₂ T _x 2 mg/ml		LS/G/Ti ₃ C ₂ T _x 10 mg/ml	
	Value	StDev	Value	StDev	Value	StDev	Value	StDev
Mean surface tension [mN/m]	53.78	0.780	60.83	0.63	53.0	0.15	52.56	0.08
Mean temperature [°C]	20	0.0	20	0	20	0	20	0
Mean area [mm ²]	15.56	0.210	17.52	0.17	16.76	0.05	16.74	0.03
Mean shape parameter	0.44	0.0	0.44	0	0.46	0	0.46	0
Mean density [g/mL]	0.997	0.0	0.997	0	0.997	0	0.997	0
Mean surrounding density [g/mL]	0.00129	0.0	0.00129	0	0.00129	0	0.00129	0
Mean volume [μL]	5.938	0.132	7.035	0.109	6.489	0.039	6.526	0.021

B.2. Detalle de ensayos de ángulo de contacto

Se detallan los resultados obtenidos a partir de los ensayos de ángulo de contacto.

Tabla B.4: Ángulos de contacto y volúmenes obtenidos para los ensayos de ángulo de contacto con líquido sinovial sin aditivos.

	Ensayo	CA(m) [°]	CA(l) [°]	CA(r) [°]	Volume [μL]
Sustrato 1	1	69.15	69.08	69.22	2.101
	2	68.67	68.7	68.64	1.944
	3	72.1	72.15	72.05	1.817
	4	67.11	67.73	66.49	1.845
	5	69.12	69.23	69.01	2.18
Sustrato 2	1	68.87	68.7	69.04	1.85
	2	68.2	67.67	68.74	1.59
	3	70	69.99	70	1.622
	4	71.53	71.69	71.37	1.823
	5	69.67	69.51	69.83	2.045
Sustrato 3	1	73.7	73.5	73.9	1.69
	2	67.72	67.78	67.67	1.909
	3	68.86	68.8	68.93	1.91
	4	71.07	70.94	71.2	2.165
	5	73.96	73.92	74.01	1.867

Tabla B.5: Ángulos de contacto y volúmenes obtenidos para los ensayos de ángulo de contacto de LS/G 0.5 mg/ml.

	Ensayo	CA(m) [°]	CA(l) [°]	CA(r) [°]	Volume [μL]
Sustrato 1	1	67.66	67.88	67.45	2.549
	2	59.28	59.5	59.06	1.542
	3	65.55	64.77	66.33	1.842
	4	67.1	67.44	66.76	1.983
	5	64.01	63.42	64.61	2.079
Sustrato 2	1	72.68	72.6	72.76	2.128
	2	70.79	70.71	70.87	1.965
	3	61.44	61.37	61.51	1.636
	4	71.82	71.9	71.75	1.536
	5	55.15	56.97	53.33	2.252
Sustrato 3	1	55.55	52.25	58.86	2.565
	2	69.21	69.46	68.96	1.927
	3	71.4	71.37	71.43	2.085
	4	67.28	66.81	67.76	1.813
	5	63.71	65	62.43	1.599

Tabla B.6: Ángulos de contacto y volúmenes obtenidos para los ensayos de ángulo de contacto de LS/G 2 mg/ml.

	Ensayo	CA(m) [°]	CA(l) [°]	CA(r) [°]	Volume [μ L]
Sustrato 1	1	71.77	70.75	72.79	2.076
	2	68.23	67.69	68.78	1.746
	3	69.18	69.69	68.68	1.682
	4	70.95	71.18	70.71	1.674
	5	69.36	69.76	68.96	2.201
Sustrato 2	1	65.06	64.95	65.18	1.699
	2	63.37	63.48	63.25	1.709
	3	69.74	68.84	70.64	1.871
	4	71.53	71.78	71.29	1.837
	5	72.95	73.09	72.8	1.854
	6	63.8	63.37	64.24	2.055
	7	74.39	74.53	74.25	1.576
Sustrato 3	1	54.68	61.2	48.17	1.677
	2	65.1	67.66	62.55	2.149
	3	67.94	68.31	67.56	1.881
	4	74	73.86	74.14	1.01
	5	65.59	67.44	63.75	1.815
	6	71.87	72.19	71.54	1.707

Tabla B.7: Ángulos de contacto y volúmenes obtenidos para los ensayos de ángulo de contacto de LS/G 10 mg/ml.

	Ensayo	CA(m) [°]	CA(l) [°]	CA(r) [°]	Volume [μ L]
Sustrato 1	1	66.65	66.87	66.43	1.796
	2	49.57	51.47	47.68	1.72
	3	66.1	66.15	66.06	1.703
	4	50.12	51.93	48.31	2.095
	5	49.21	49.75	48.67	1.791
	6	52.66	53.62	51.7	1.988
Sustrato 2	1	49.32	50.21	48.43	0.723
	2	49.9	50.31	49.49	1.956
	3	52.58	52.65	52.51	1.899
	4	55.14	55.16	55.13	1.706
	5	51.57	52.83	50.31	1.962

Tabla B.8: Ángulos de contacto y volúmenes obtenidos para los ensayos de ángulo de contacto de LS/Ti₃C₂T_x 0.5 mg/ml.

	Ensayo	CA(m) [°]	CA(l) [°]	CA(r) [°]	Volume [μL]
Sustrato 1	1	62.67	60.8	64.53	1.979
	2	66.13	66.26	65.99	1.708
	3	67.49	66.89	68.09	2.214
	4	58.72	59.94	57.49	2.005
	5	58.92	57.95	59.88	2.046
Sustrato 2	1	57.27	57.29	57.25	1.763
	2	56.89	56.96	56.83	1.935
	3	56.66	56.72	56.61	2.074
	4	58.1	57.97	58.23	1.767
	5	58.94	58.91	58.98	1.685

 Tabla B.9: Ángulos de contacto y volúmenes obtenidos para los ensayos de ángulo de contacto de LS/Ti₃C₂T_x 2 mg/ml.

	Ensayo	CA(m) [°]	CA(l) [°]	CA(r) [°]	Volume [μL]
Sustrato 1	1	45.62	44.05	47.2	1.808
	2	46.71	45.55	47.86	1.663
	3	61.36	60.27	62.44	1.836
	4	48.83	47.83	49.83	1.717
	5	63.41	62.63	64.2	2.017
	6	53.98	53.67	54.28	1.89
Sustrato 2	1	42.56	42.05	43.07	1.858
	2	45.15	44.86	45.45	2.137
	3	39.86	40.58	39.13	2.046
	4	44.92	45.23	44.62	1.995
	5	58.84	59.14	58.55	1.822

Tabla B.10: Ángulos de contacto y volúmenes obtenidos para los ensayos de ángulo de contacto de LS/Ti₃C₂T_x 10 mg/ml.

	Ensayo	CA(m) [°]	CA(l) [°]	CA(r) [°]	Volume [μL]
Sustrato 1	1	47.17	49.16	45.18	2.354
	2	52.4	52.4	52.4	2.004
	3	40.06	38.37	41.75	2.158
	4	45.95	45.26	46.65	1.796
	5	50.21	49.78	50.64	2.148
Sustrato 2	1	51.91	51.27	52.56	1.546
	2	52.25	52.47	52.04	1.998
	3	48.93	49.44	48.43	2.41
	4	54.39	53.68	55.1	2.093
	5	48.88	49.39	48.36	2.276

Tabla B.11: Ángulos de contacto y volúmenes obtenidos para los ensayos de ángulo de contacto de LS/G/Ti₃C₂T_x 0.5 mg/ml.

	Ensayo	CA(m) [°]	CA(l) [°]	CA(r) [°]	Volume [μL]
Sustrato 1	1	66.17	67.78	64.56	1.78
	2	65.63	65.34	65.91	2.306
	3	68.19	67.79	68.59	2.465
	4	68.33	68.48	68.19	2.955
	5	67.22	67.34	67.1	2.637
Sustrato 2	1	69.03	68.97	69.08	1.849
	2	72.05	70.85	73.25	2.356
	3	71.12	71.3	70.95	1.956
	4	71.45	71.34	71.56	2.093
	5	70.71	71.07	70.35	1.902

Tabla B.12: Ángulos de contacto y volúmenes obtenidos para los ensayos de ángulo de contacto de LS/G/Ti₃C₂T_x 2 mg/ml.

	Ensayo	CA(m) [°]	CA(l) [°]	CA(r) [°]	Volume [μL]
Sustrato 1	1	59.19	58.85	59.53	1.615
	2	50.05	48.74	51.35	1.827
	3	45.65	45.26	46.05	2.317
	4	53.02	53.00	53.04	1.704
	5	61.85	62.23	61.48	2.122
Sustrato 2	1	60.06	60.85	59.26	1.653
	2	53.53	52.23	54.84	1.947
	3	41.99	41.01	42.96	2.126
	4	50.82	50.02	51.62	1.809
	5	61.36	61.55	61.18	1.829

Tabla B.13: Ángulos de contacto y volúmenes obtenidos para los ensayos de ángulo de contacto de LS/G/Ti₃C₂T_x 10 mg/ml.

	Ensayo	CA(m) [°]	CA(l) [°]	CA(r) [°]	Volume [μL]
Sustrato 1	1	65.35	65.33	65.38	1.989
	2	66.73	66.05	67.40	1.794
	3	64.63	64.60	64.66	1.779
	4	66.09	66.35	65.84	1.916
	5	65.33	65.52	65.14	1.650
Sustrato 2	1	61.85	62.44	61.26	1.577
	2	61.42	61.09	61.75	2.286
	3	59.85	59.63	60.06	1.71
	4	64.22	64.08	64.36	2.355
	5	62.24	62.61	61.86	2.891

Anexo C. Ensayos tribológicos

C.1. Líquido sinvial

Se presentan a continuación los gráficos de coeficiente de roce vs. tiempo resultantes de los ensayos tribológicos de Al₂O₃ sobre CrCo lubricados por líquido sinovial.

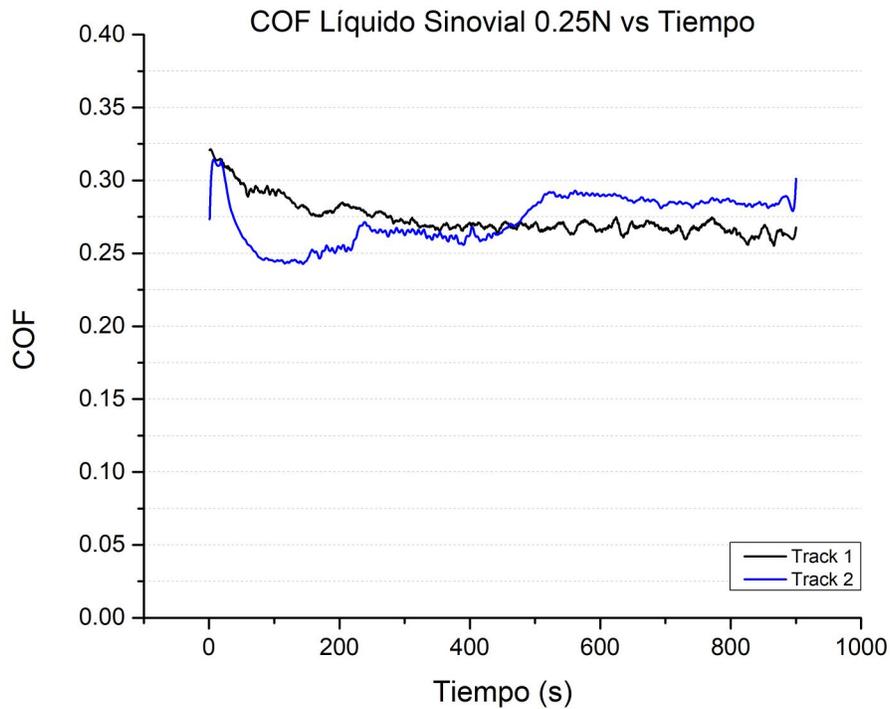


Figura C.1: Coeficiente de roce (COF) vs. tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial bajo una fuerza de 0.25N (1GPa).

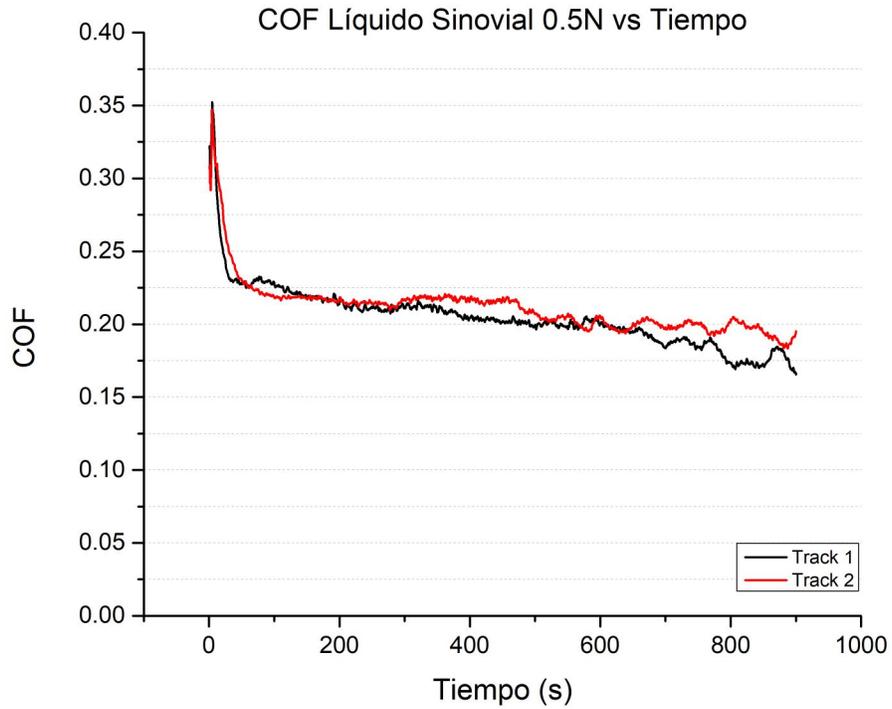


Figura C.2: Coeficiente de roce (COF) vs. tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa).

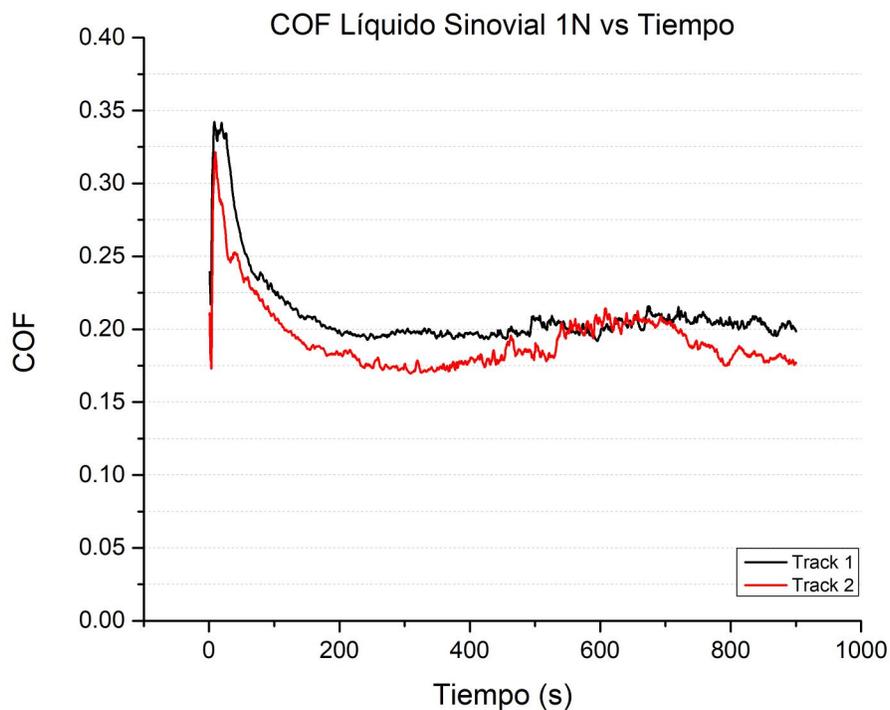


Figura C.3: Coeficiente de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial bajo una fuerza de 1N (1.6GPa).

C.2. Aditivo de grafeno

Se presentan a continuación los gráficos de coeficiente de roce tiempo resultantes de los ensayos tribológicos de Al_2O_3 sobre CrCo lubricados por líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial.

C.2.1. Clasificación por concentración

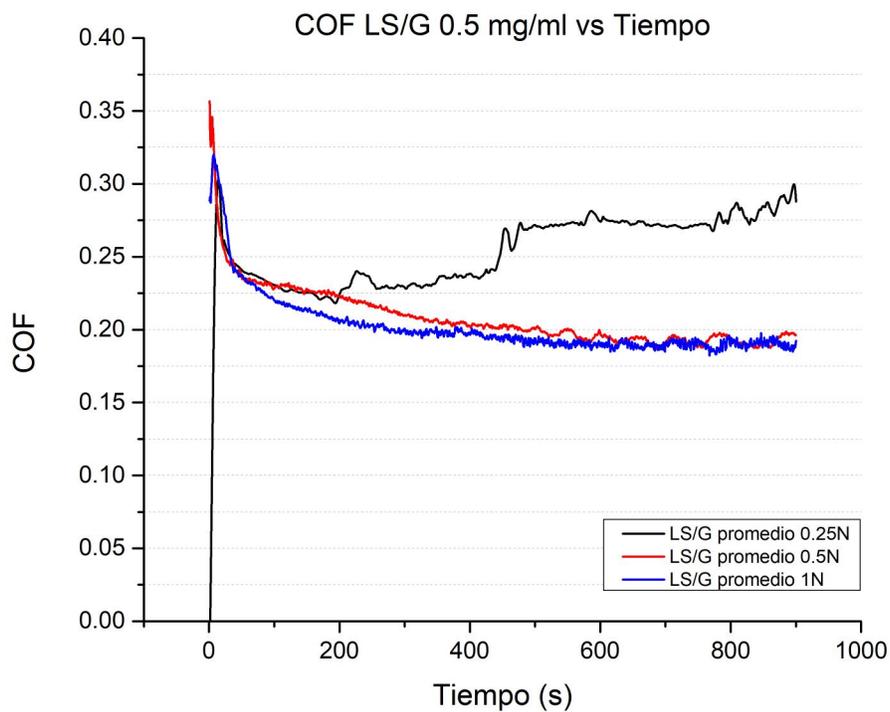


Figura C.4: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).

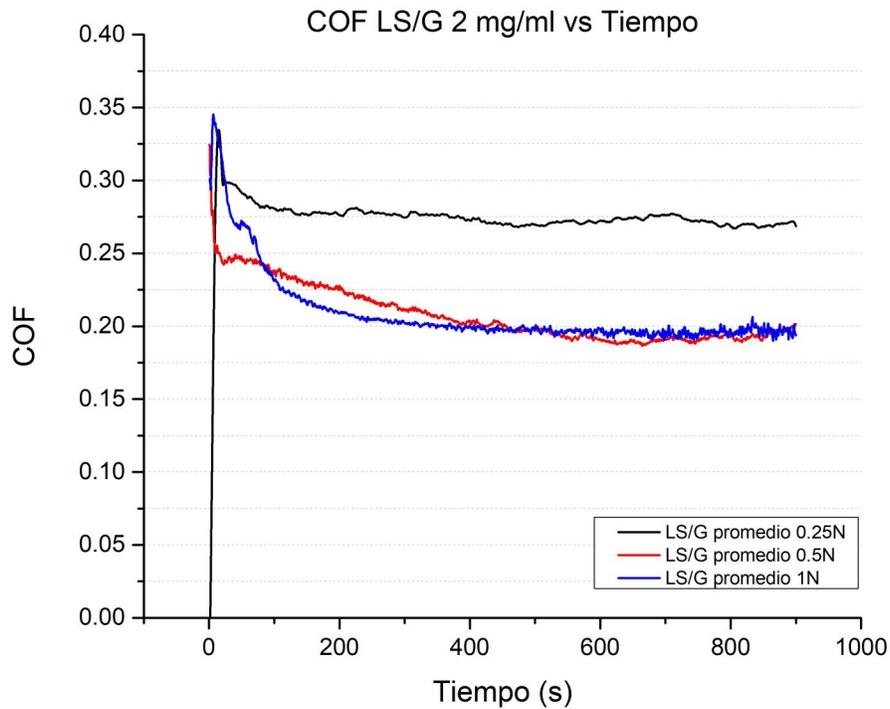


Figura C.5: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).

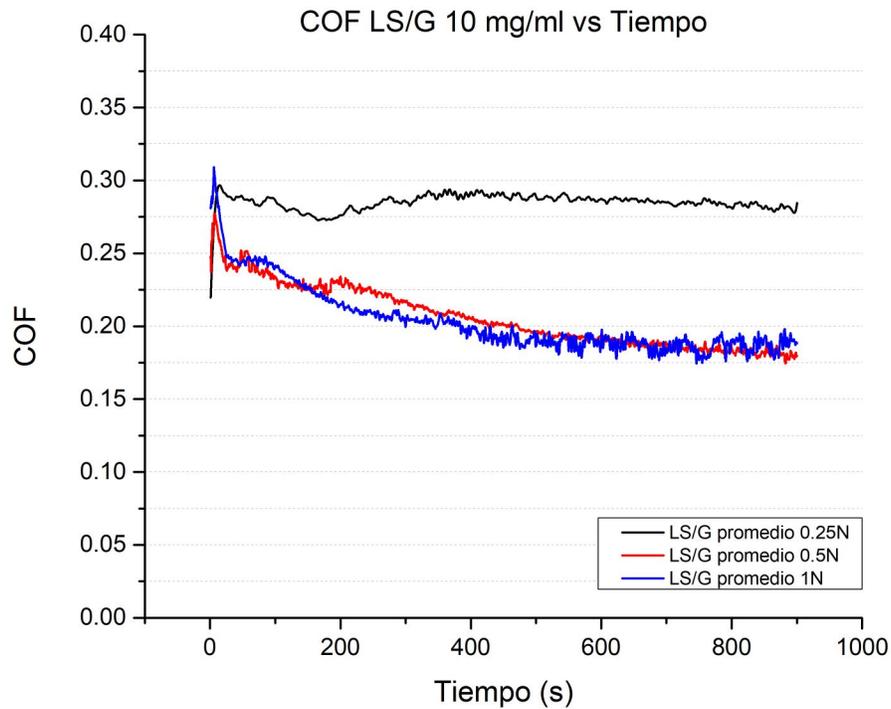


Figura C.6: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).

C.2.2. Clasificación por fuerza

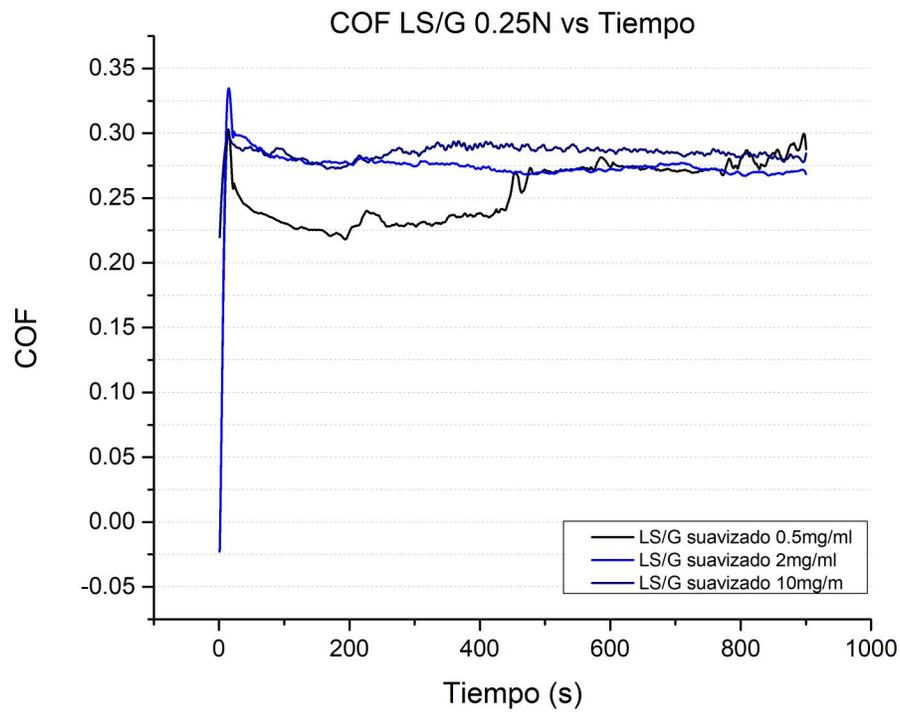


Figura C.7: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial bajo una fuerza de 0.25N (1GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.

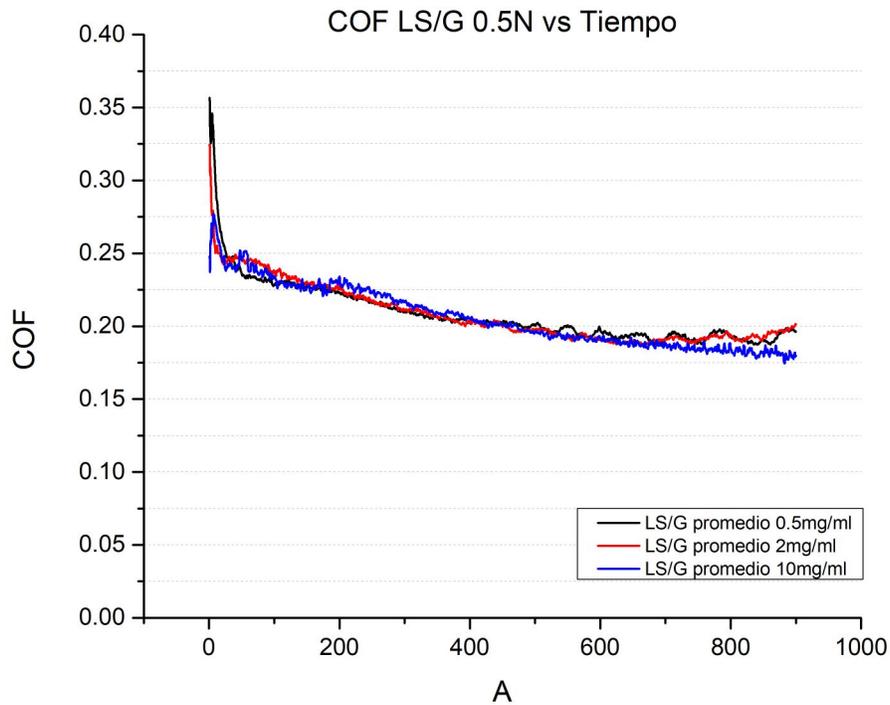


Figura C.8: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial bajo una fuerza de 0.5N (1GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.

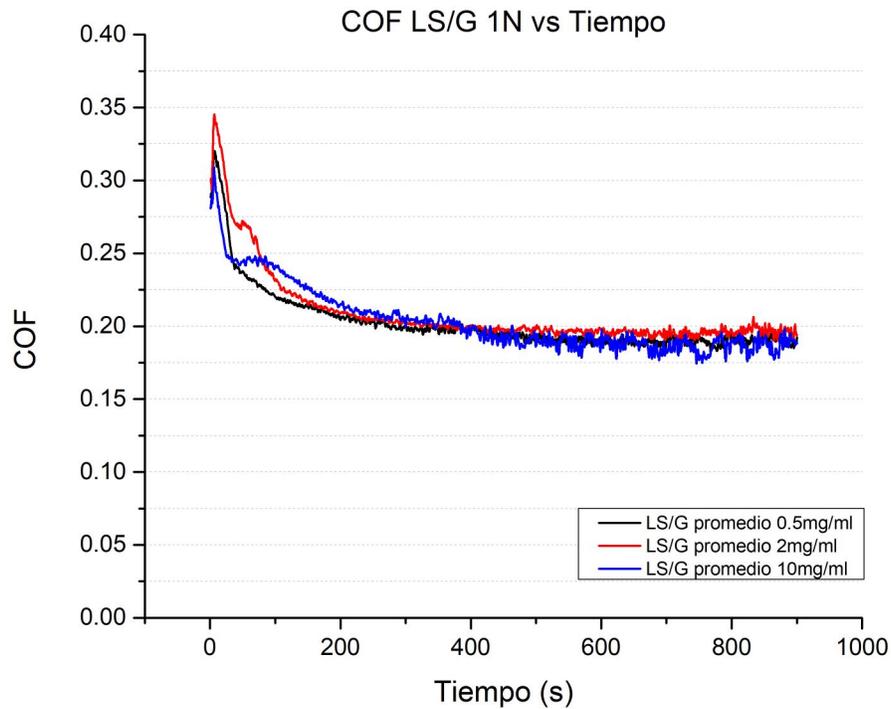


Figura C.9: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial bajo una fuerza de 1N (1GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.

C.2.3. Diferencias porcentuales

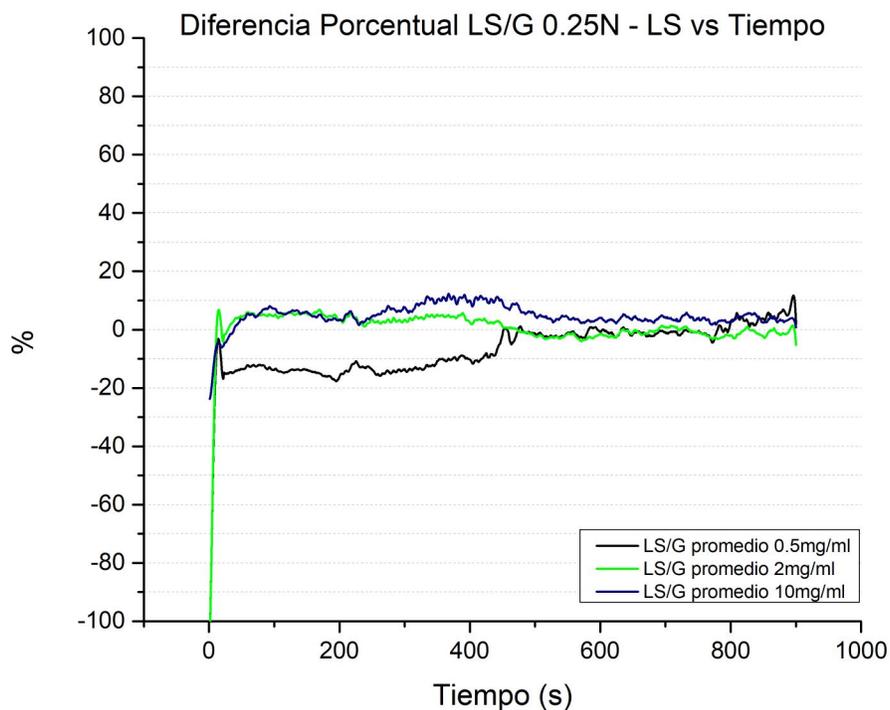


Figura C.10: Diferencias porcentuales de los coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial bajo una fuerza de 0.25N (1GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.

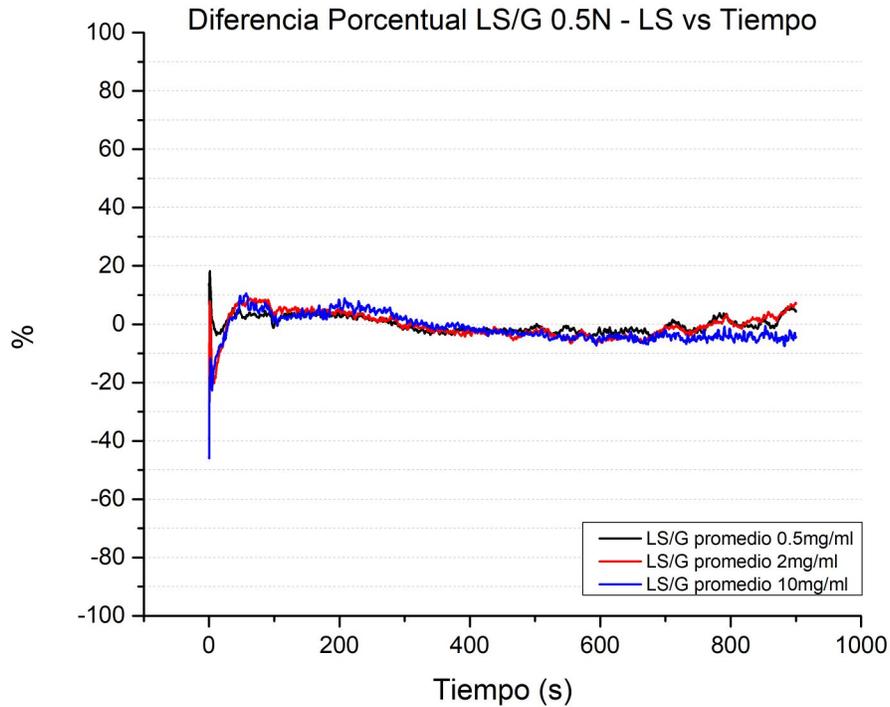


Figura C.11: Diferencias porcentuales de los coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.

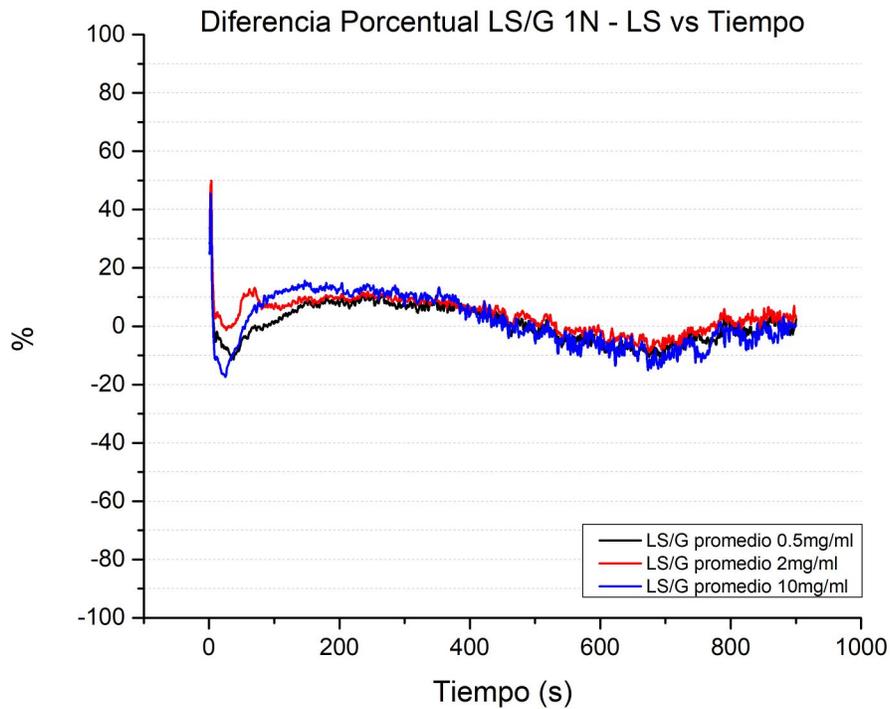


Figura C.12: Diferencias porcentuales de los coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial bajo una fuerza de 1N (1.6GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.

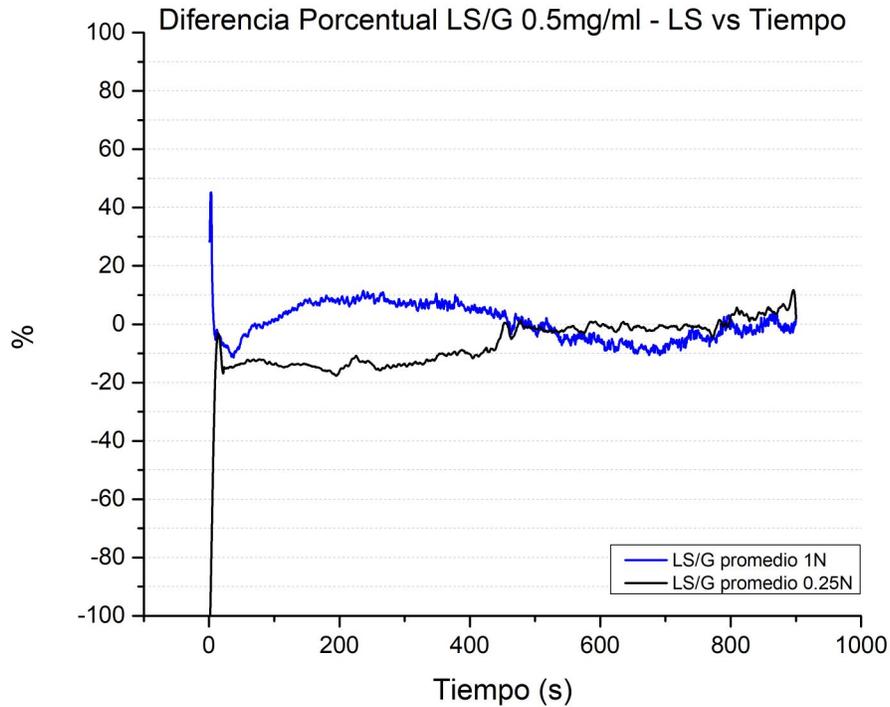


Figura C.13: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).

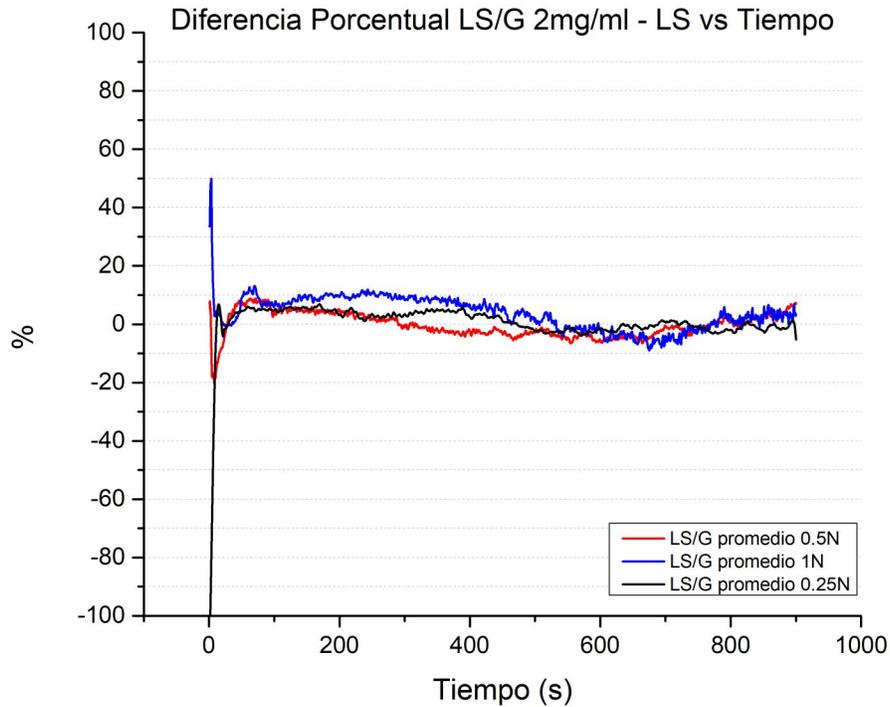


Figura C.14: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).

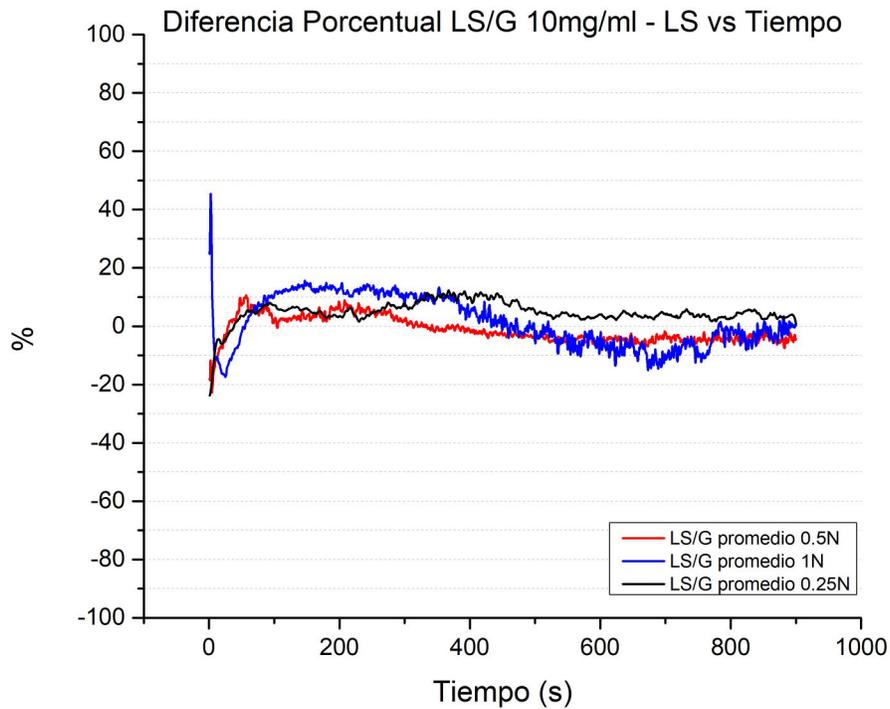


Figura C.15: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 10N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).

C.2.4. Pistas individuales

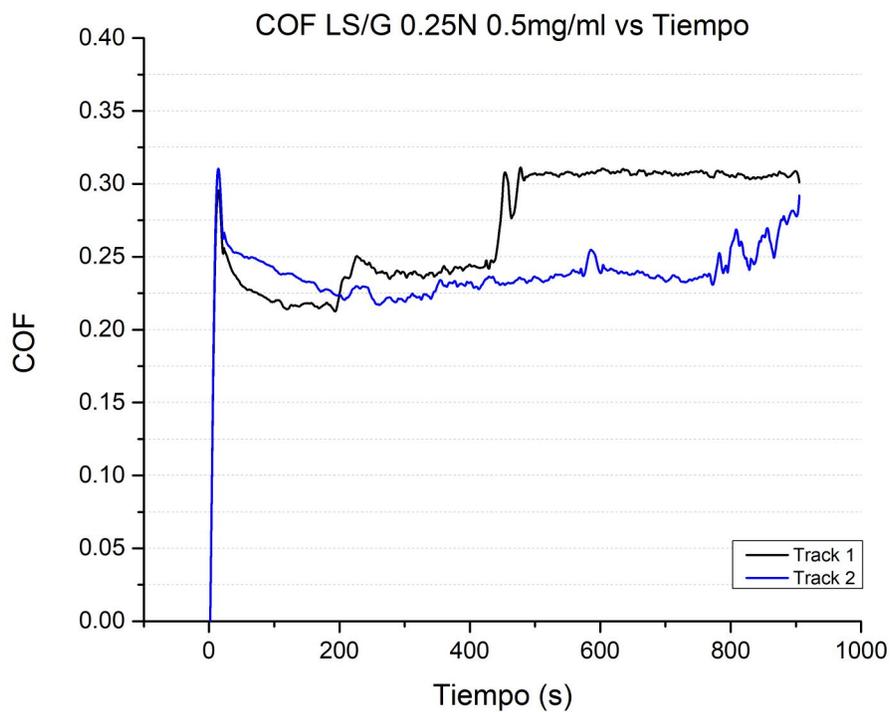


Figura C.16: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo una fuerza de 0.25N (1GPa).

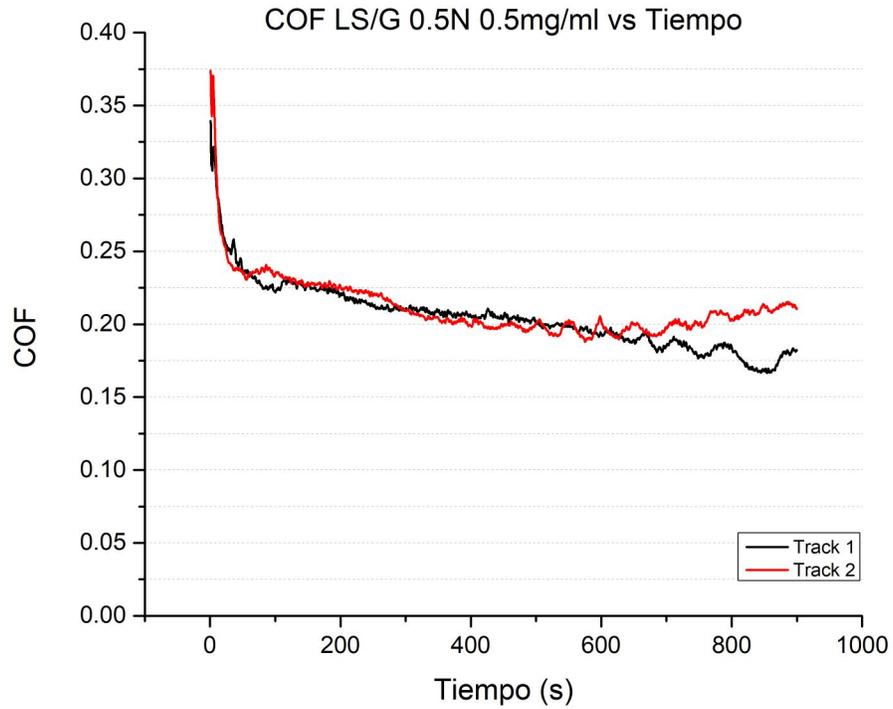


Figura C.17: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa).

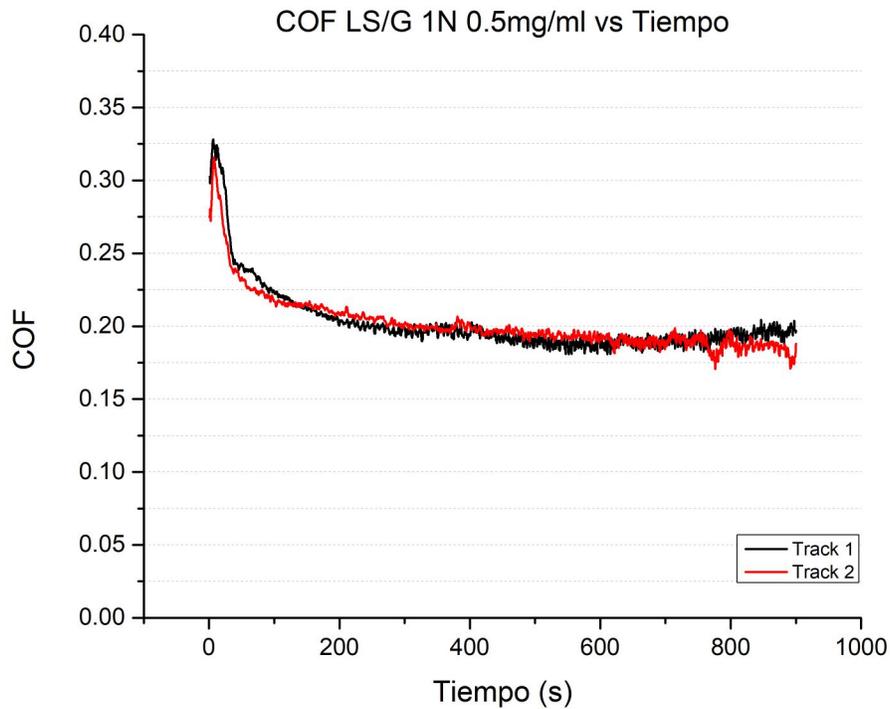


Figura C.18: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo una fuerza de 1N (1.6GPa).

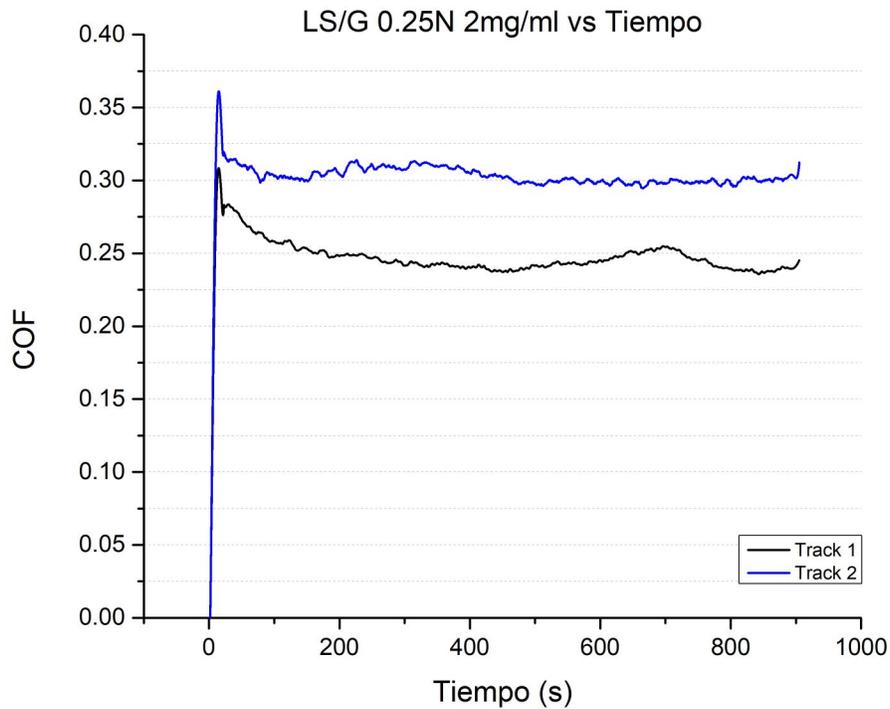


Figura C.19: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo una fuerza de 0.25N (1GPa).

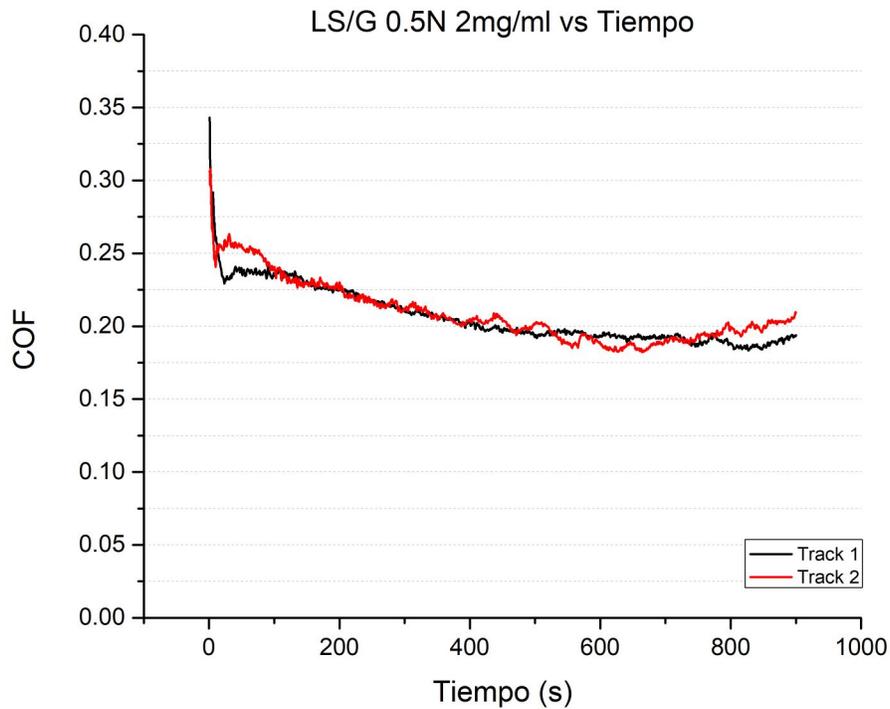


Figura C.20: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa).

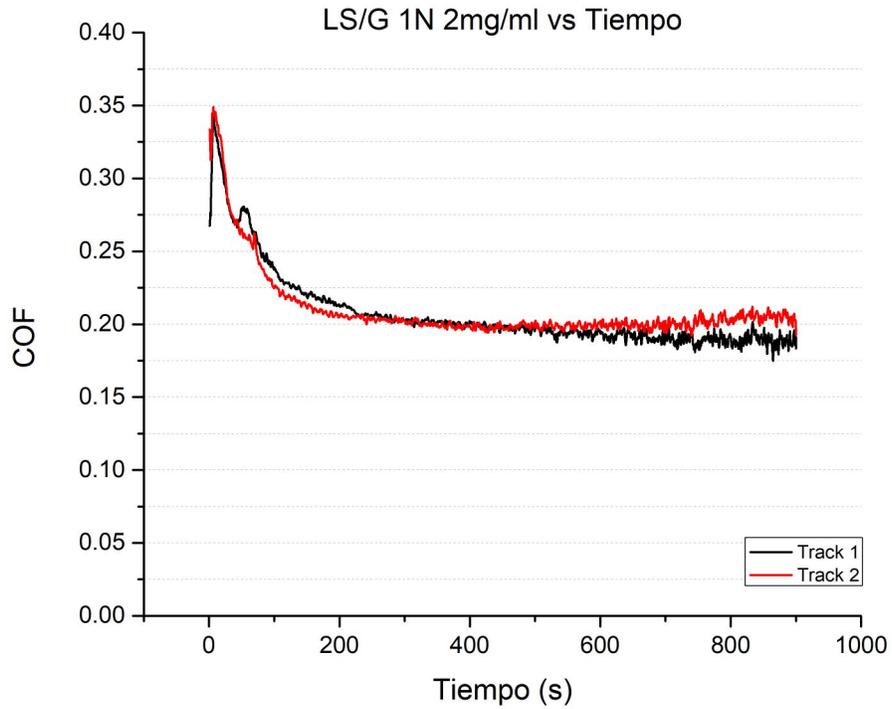


Figura C.21: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo una fuerza de 1N (1.6GPa).

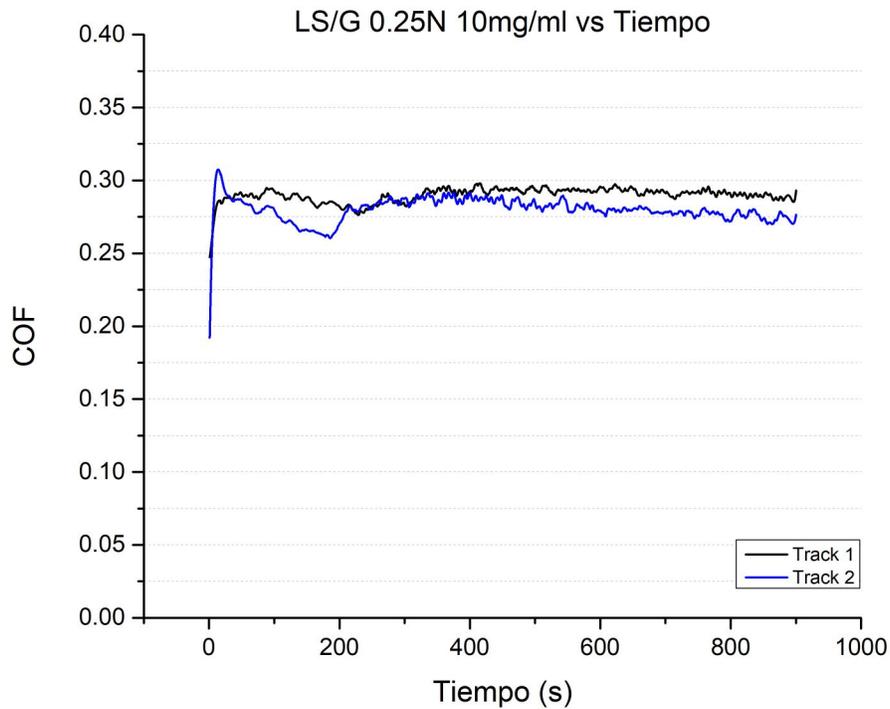


Figura C.22: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo una fuerza de 0.25N (1GPa).

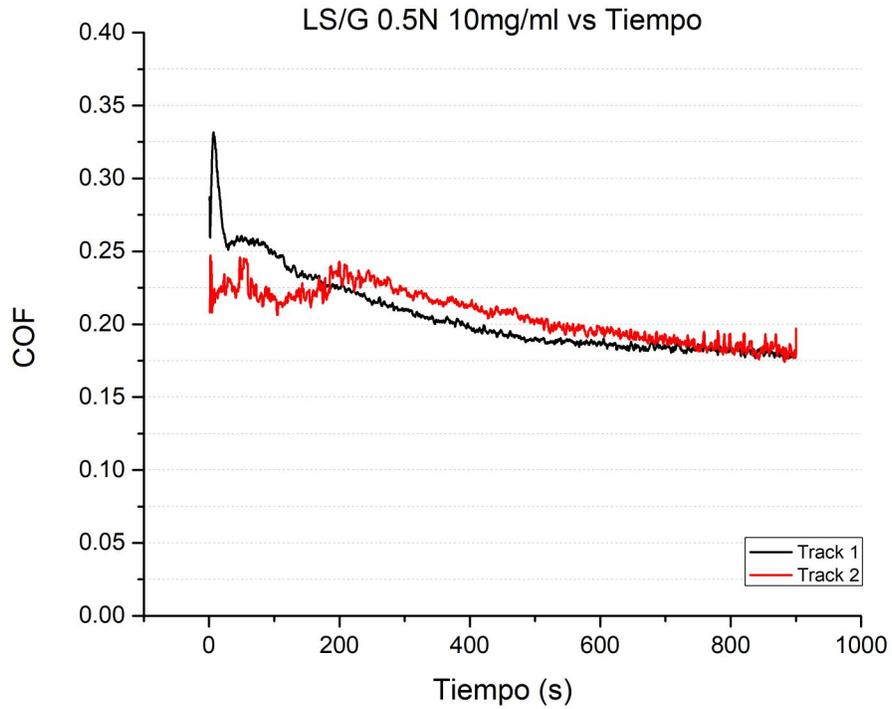


Figura C.23: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa).

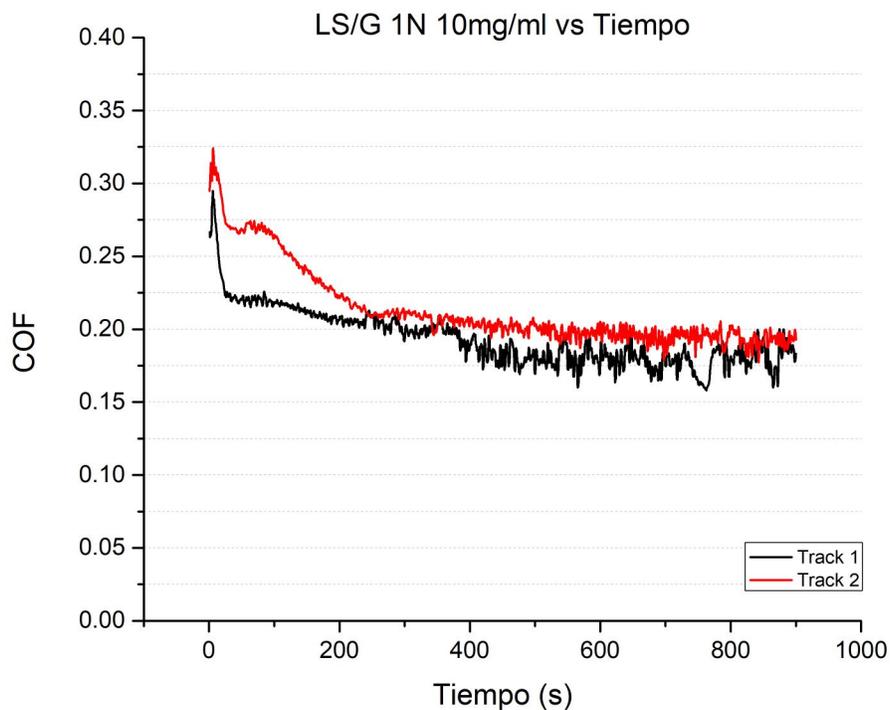


Figura C.24: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de grafeno nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo una fuerza de 1N (1.6GPa).

C.3. Aditivo de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

C.3.1. Clasificación por concentración

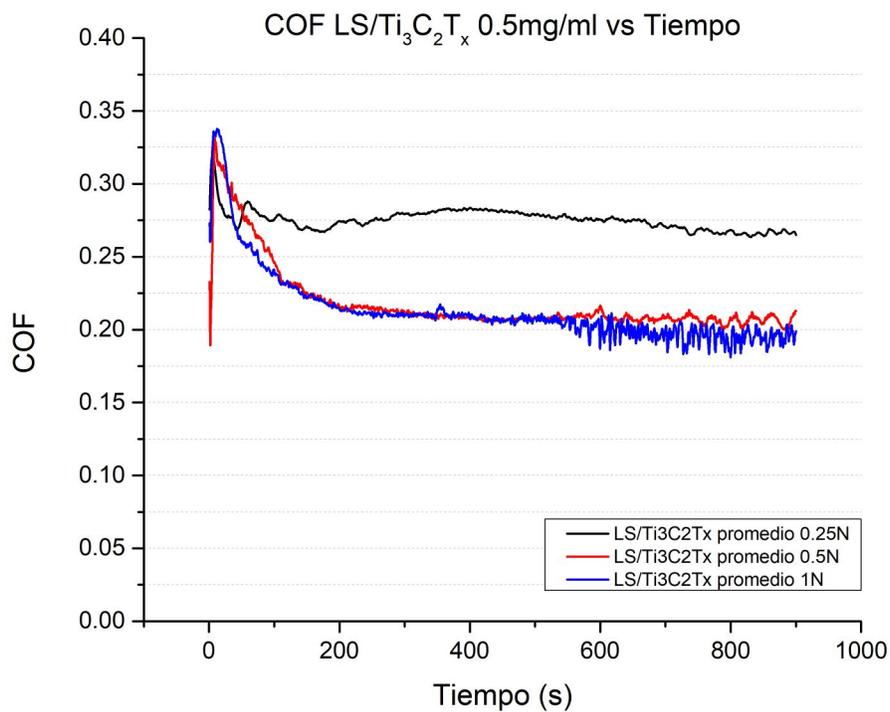


Figura C.25: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).

C.3.2. Clasificación por concentración

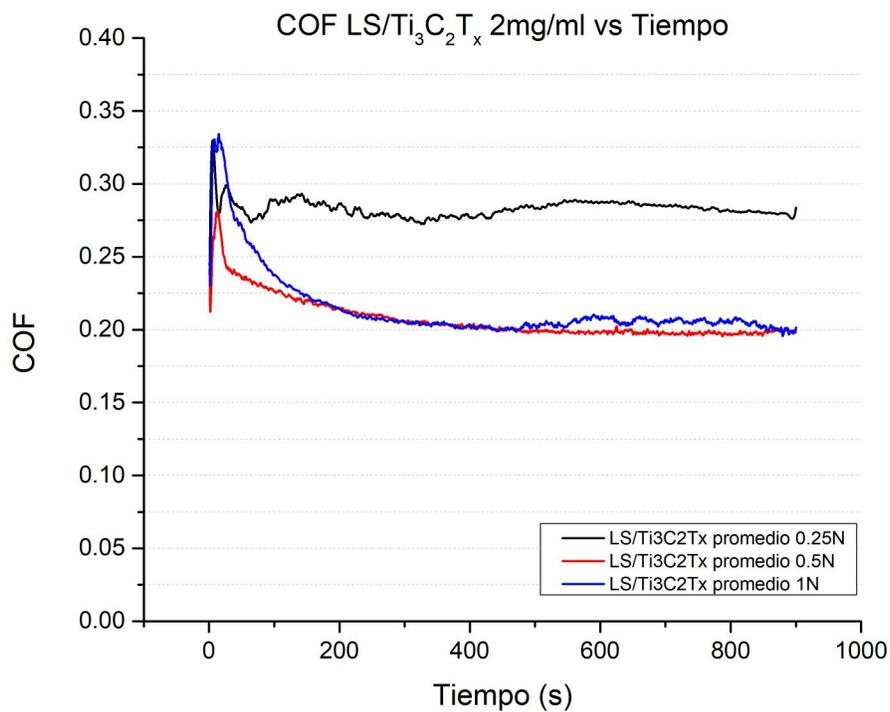


Figura C.26: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al₂O₃ sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de Ti₃C₂T_x nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).

C.3.3. Clasificación por concentración

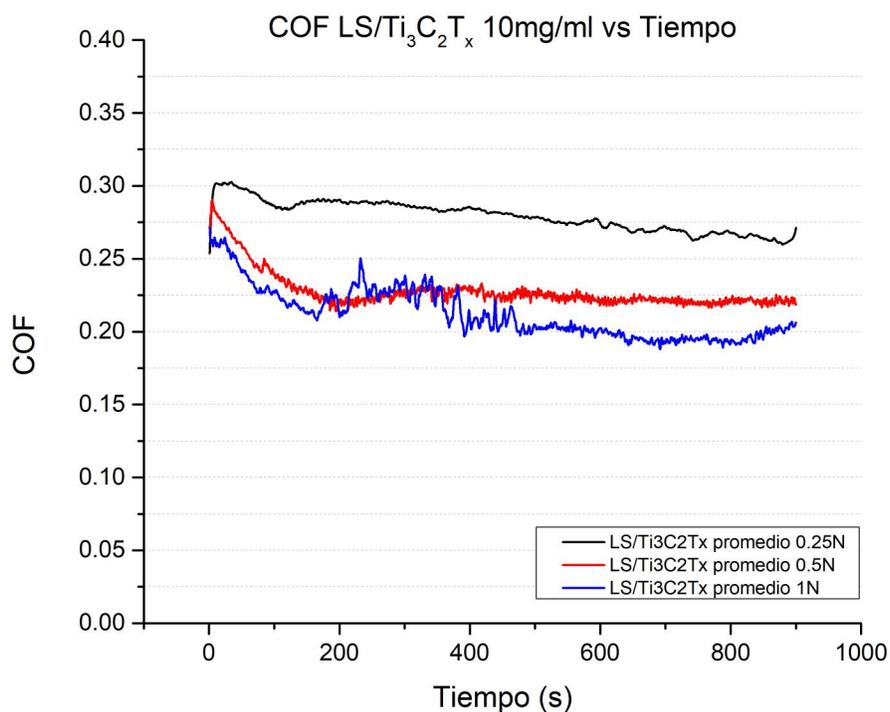


Figura C.27: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al₂O₃ sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de Ti₃C₂T_x nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).

C.3.4. Clasificación por fuerza

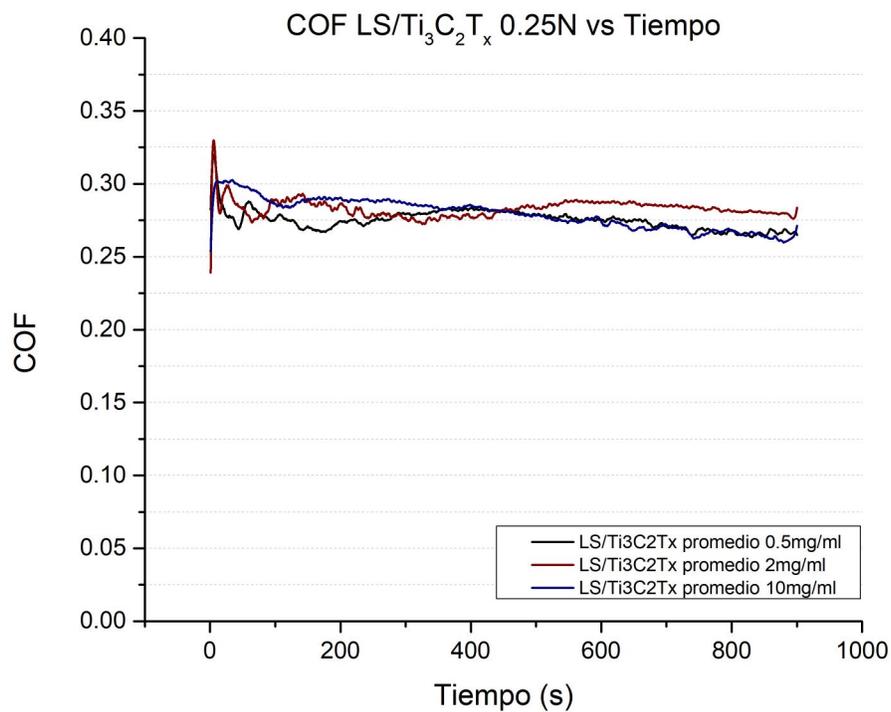


Figura C.28: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial bajo una fuerza de 0.25N (1GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.

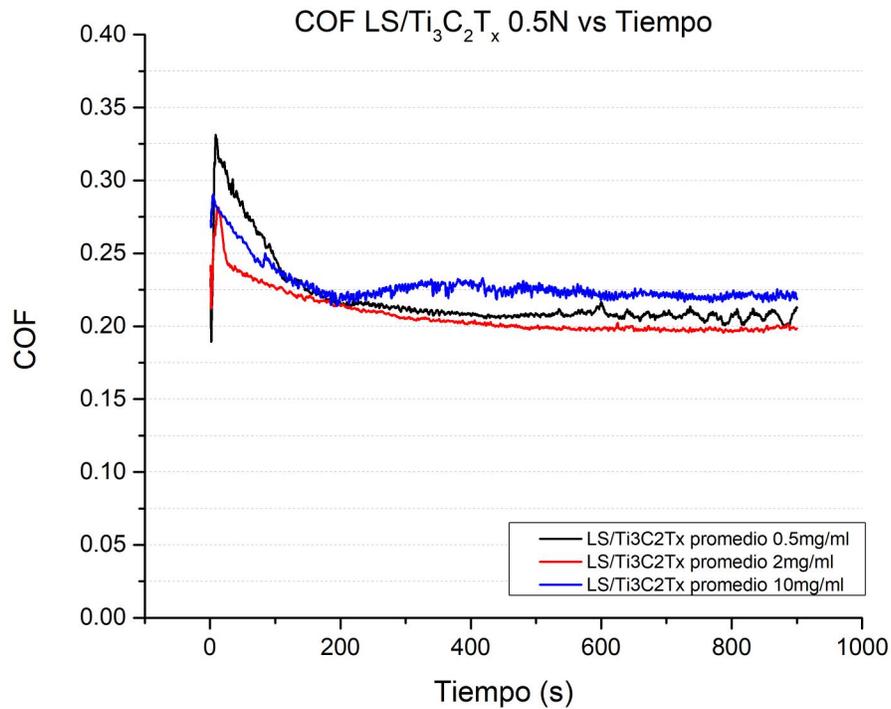


Figura C.29: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.

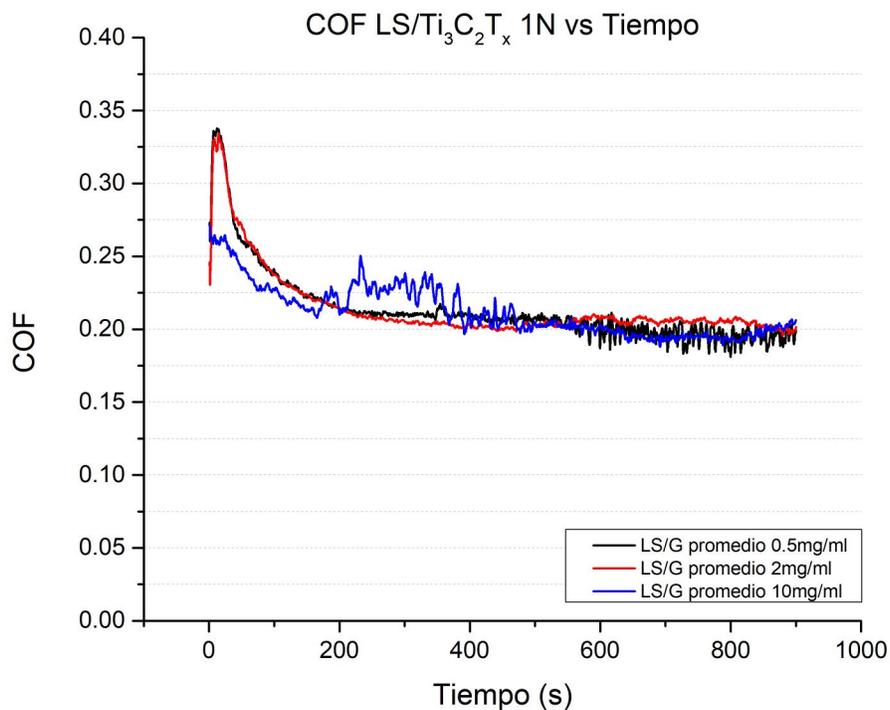


Figura C.30: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $Ti_3C_2T_x$ nanomaterial bajo una fuerza de 1N (1.6GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.

C.3.5. Diferencias porcentuales

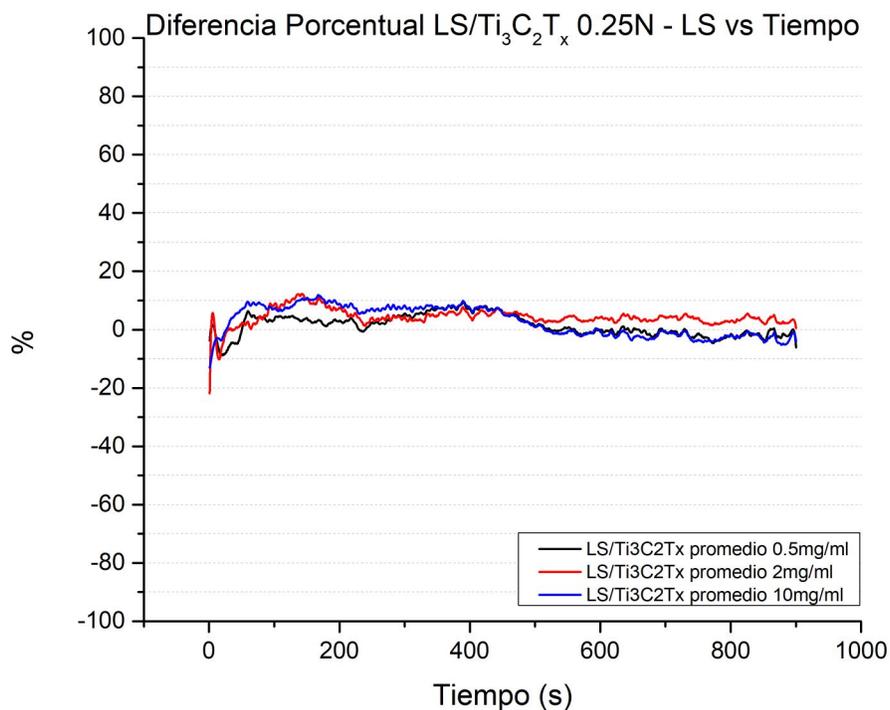


Figura C.31: Diferencias porcentuales de los coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al₂O₃ sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de Ti₃C₂T_x nanomaterial bajo una fuerza de 0.25N (1GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.

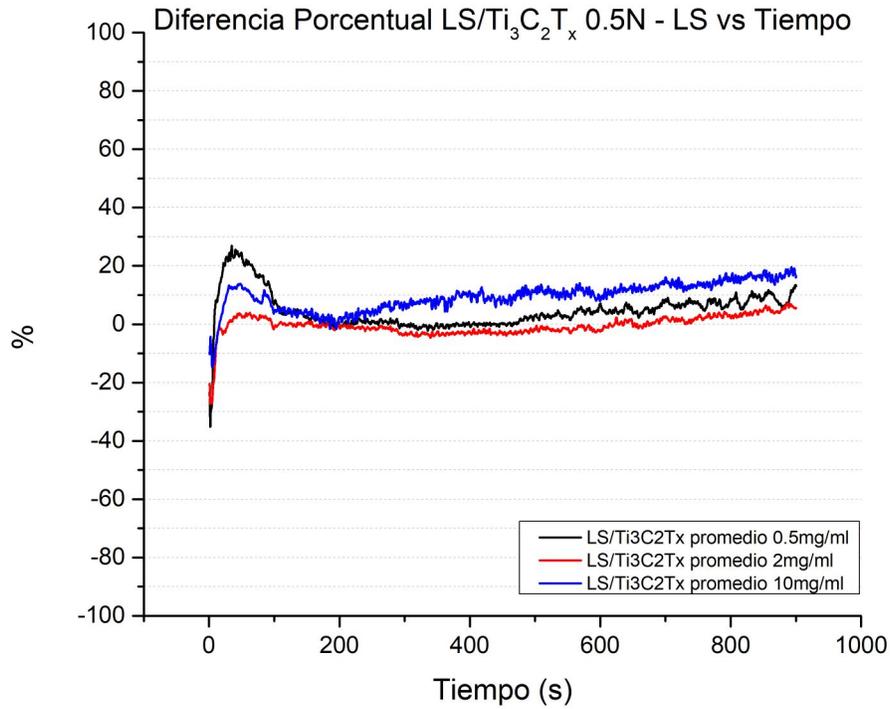


Figura C.32: Diferencias porcentuales de los coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.

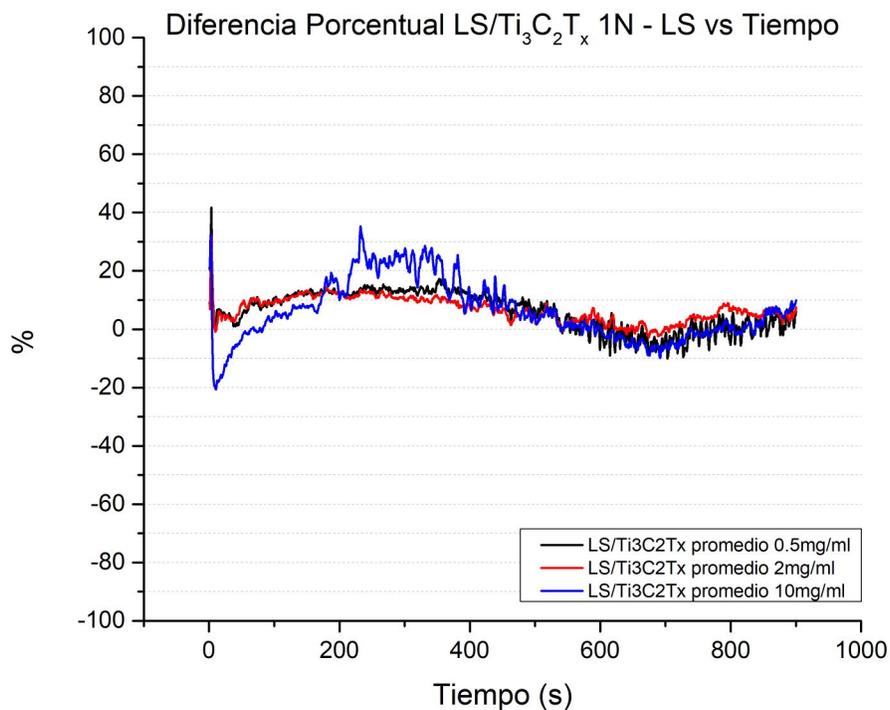


Figura C.33: Diferencias porcentuales de los coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al₂O₃ sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de Ti₃C₂T_x nanomaterial bajo una fuerza de 1N (1.6GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.

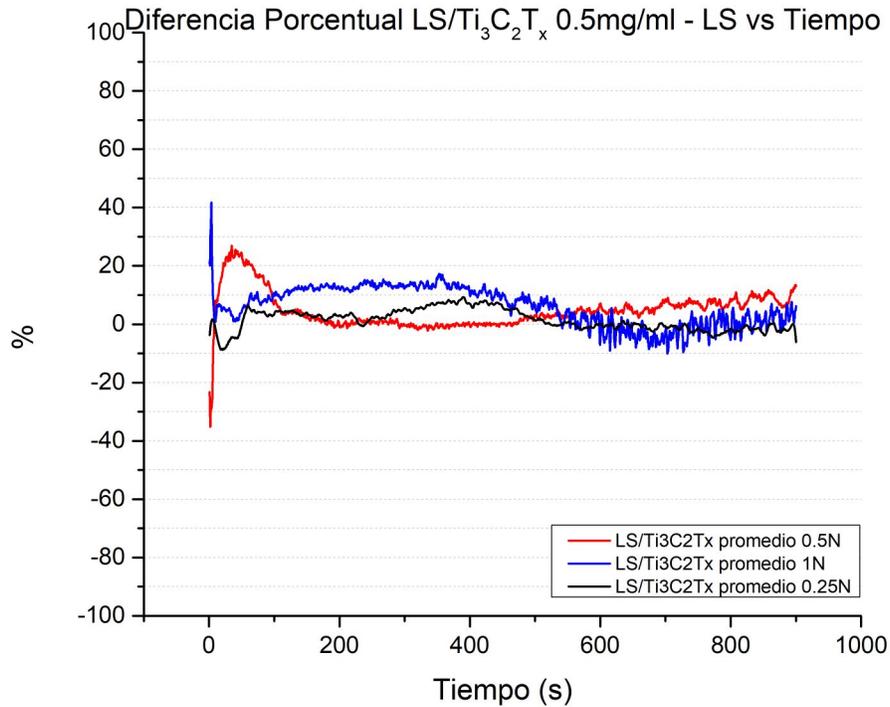


Figura C.34: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al₂O₃ sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de Ti₃C₂T_x nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).

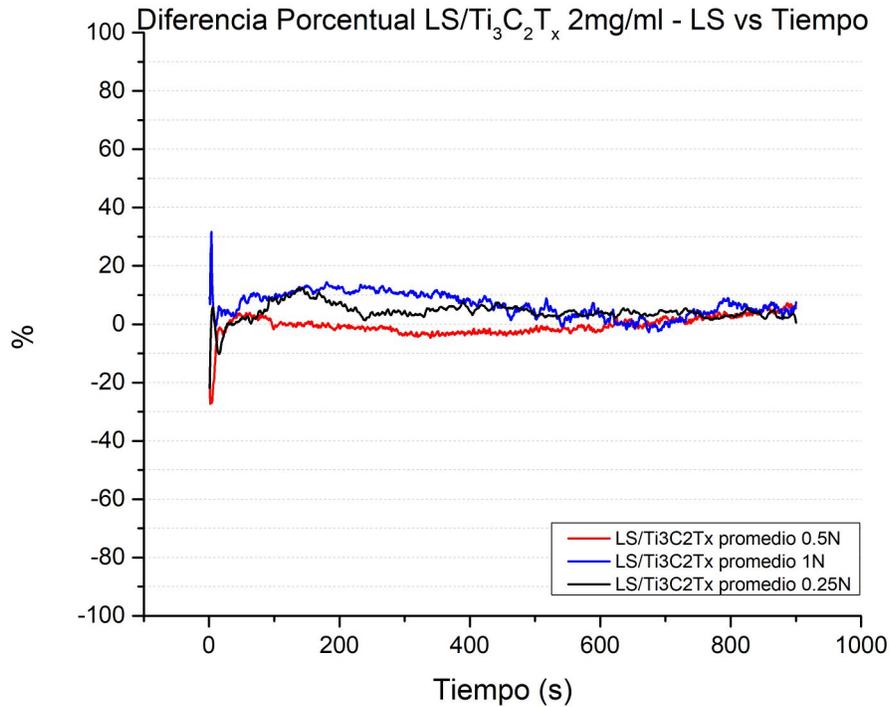


Figura C.35: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al₂O₃ sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de Ti₃C₂T_x nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).

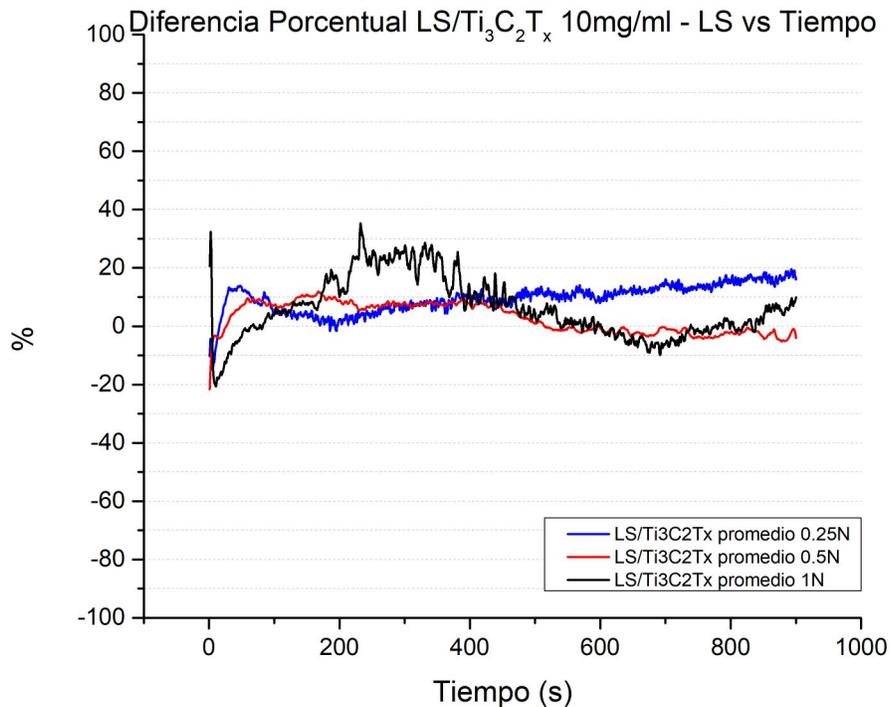


Figura C.36: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).

C.3.6. Pistas individuales

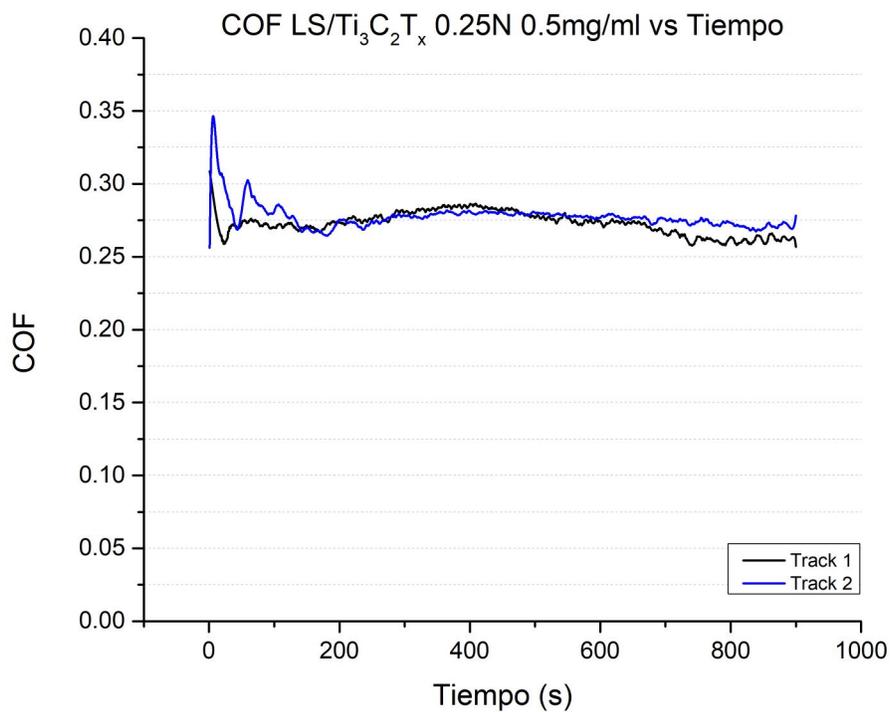


Figura C.37: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al₂O₃ sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de Ti₃C₂T_x nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo una fuerza de 0.25N (1GPa).

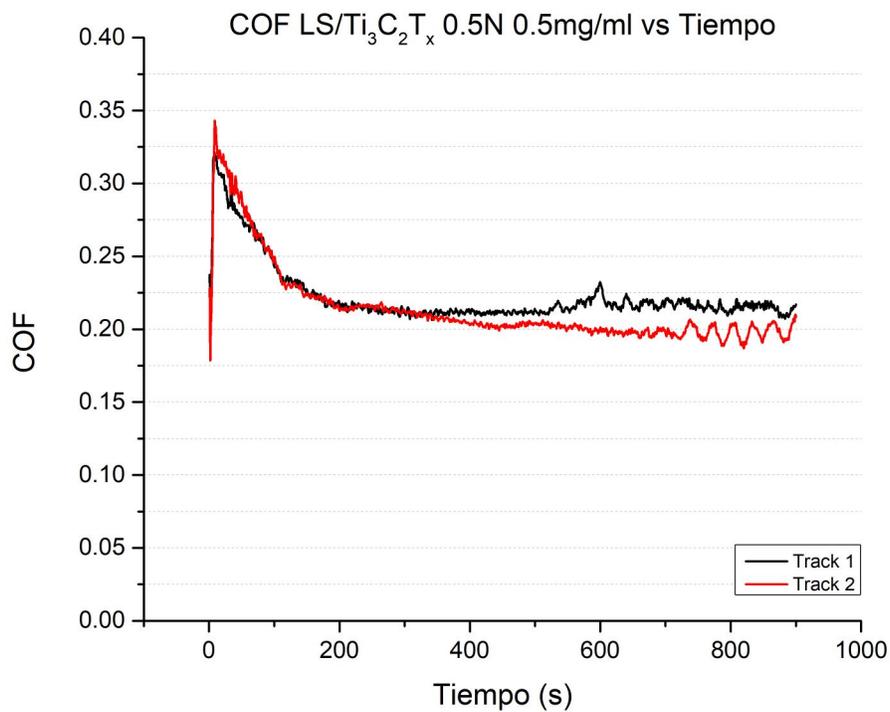


Figura C.38: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa).

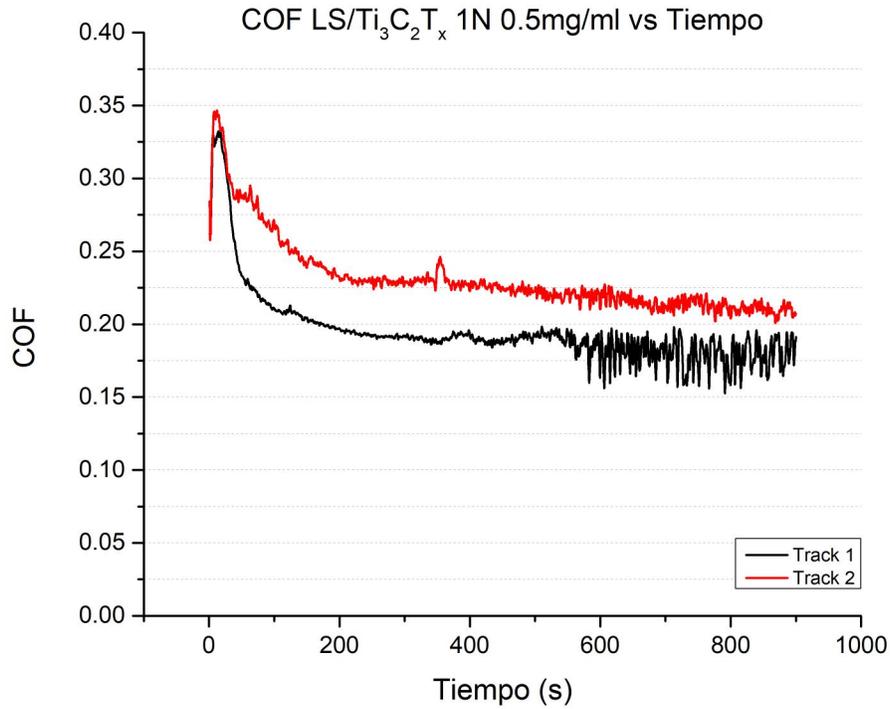


Figura C.39: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo una fuerza de 1N (1.6GPa).

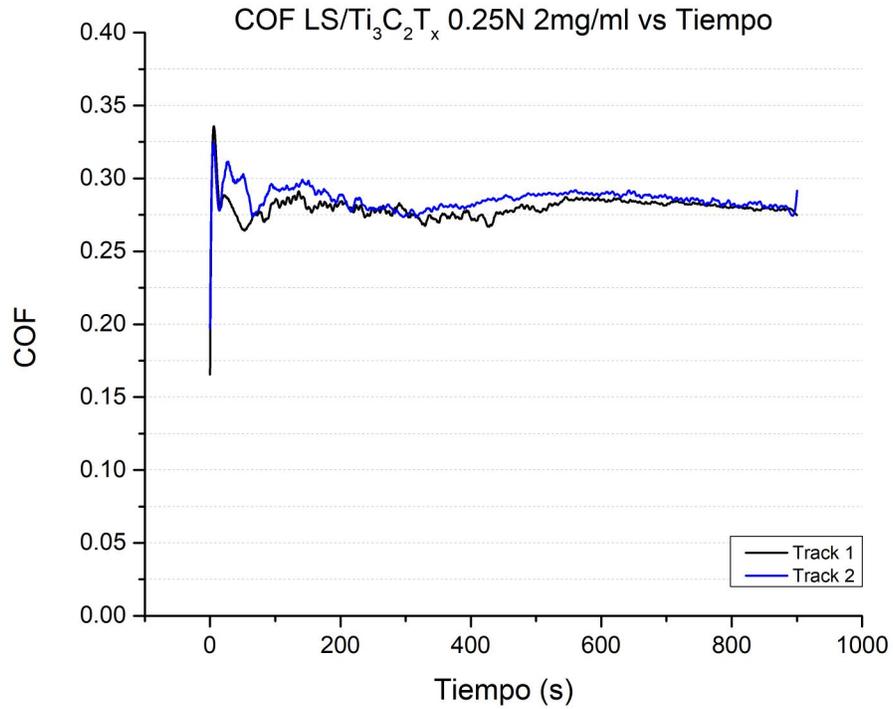


Figura C.40: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo una fuerza de 0.25N (1GPa).

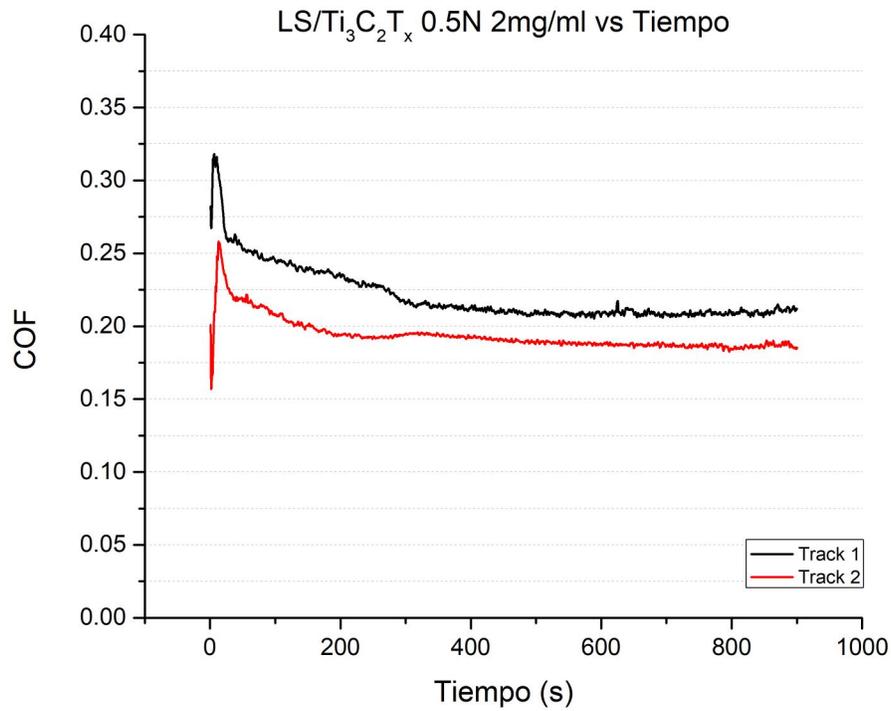


Figura C.41: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al₂O₃ sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de Ti₃C₂T_x nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa).

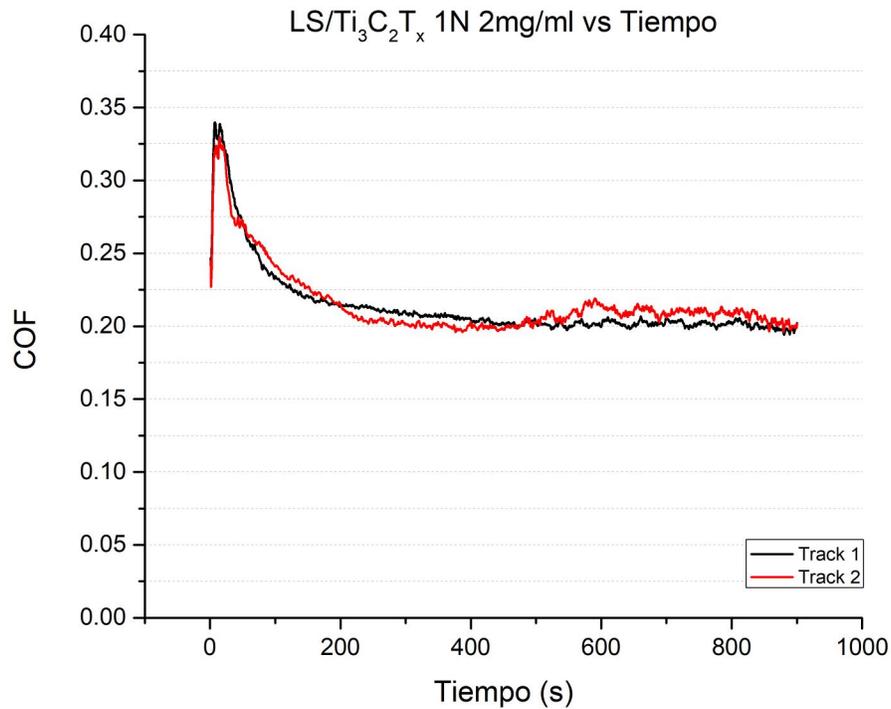


Figura C.42: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al₂O₃ sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de Ti₃C₂T_x nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo una fuerza de 1N (1.6GPa).

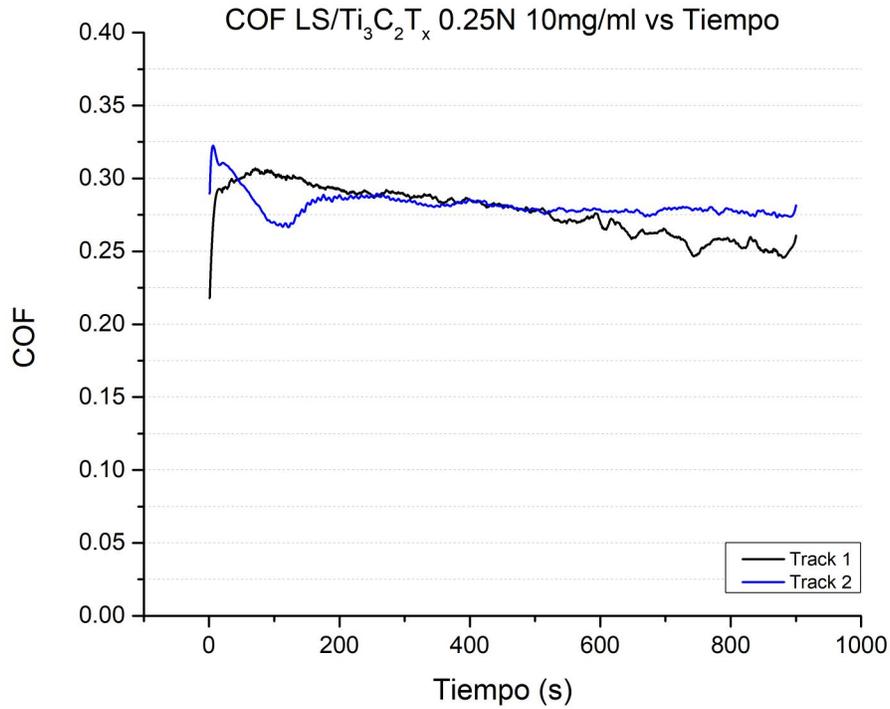


Figura C.43: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al₂O₃ sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de Ti₃C₂T_x nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo una fuerza de 0.25N (1GPa).

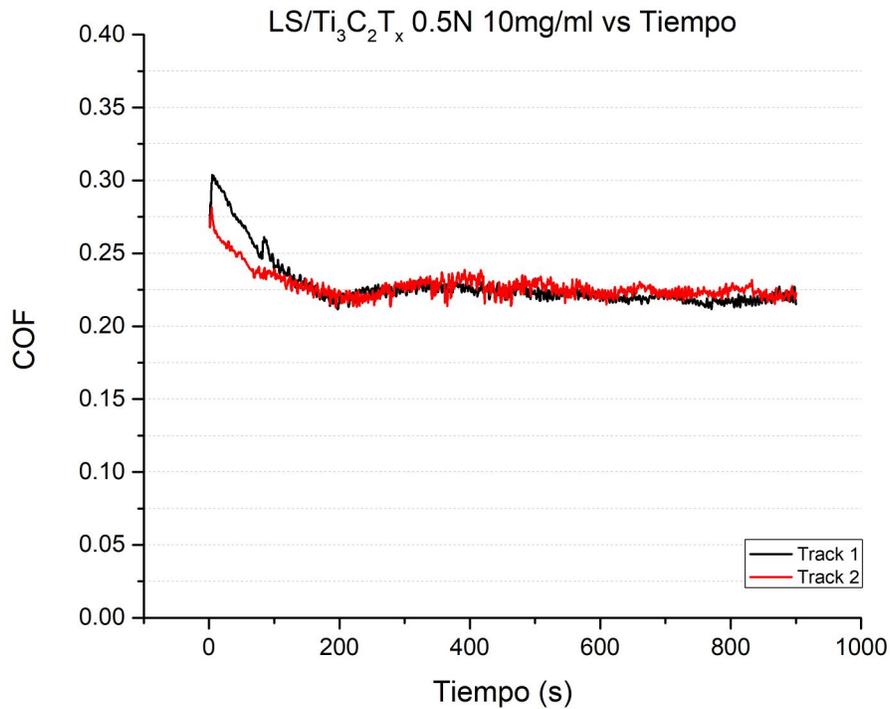


Figura C.44: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al₂O₃ sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de Ti₃C₂T_x nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa).

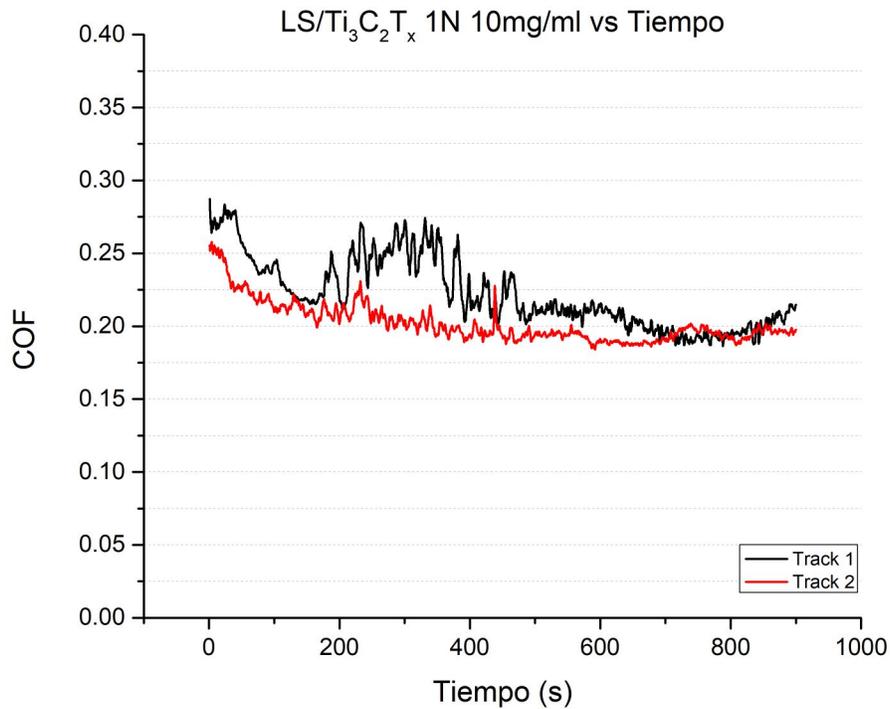


Figura C.45: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al₂O₃ sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de Ti₃C₂T_x nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo una fuerza de 1N (1.6GPa).

C.4. Aditivo híbrido de G/Ti₃C₂T_x

C.4.1. Clasificación por concentración

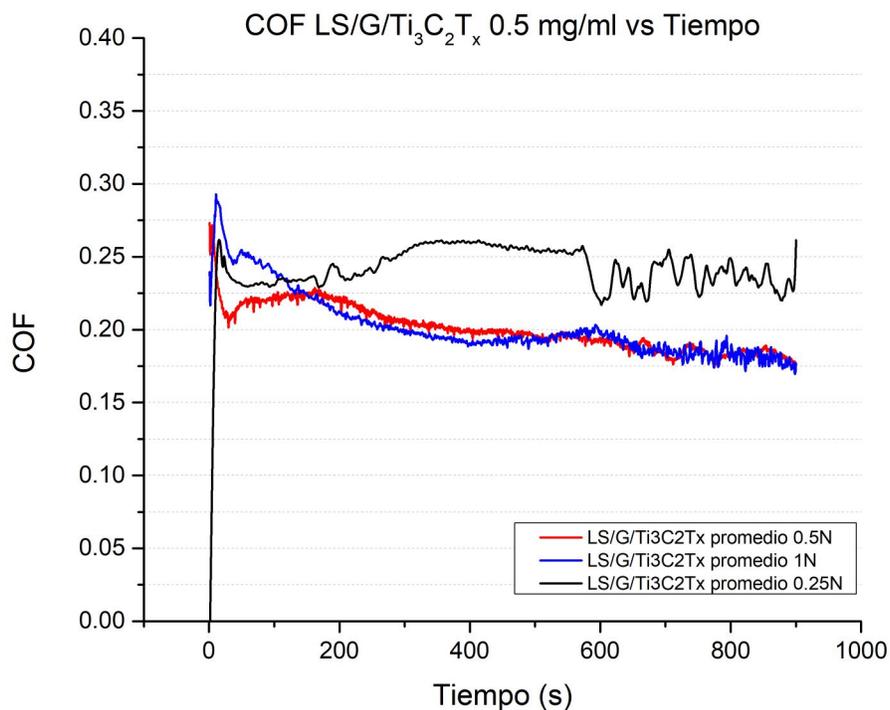


Figura C.46: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al₂O₃ sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de G/Ti₃C₂T_x nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).

C.4.2. Clasificación por concentración

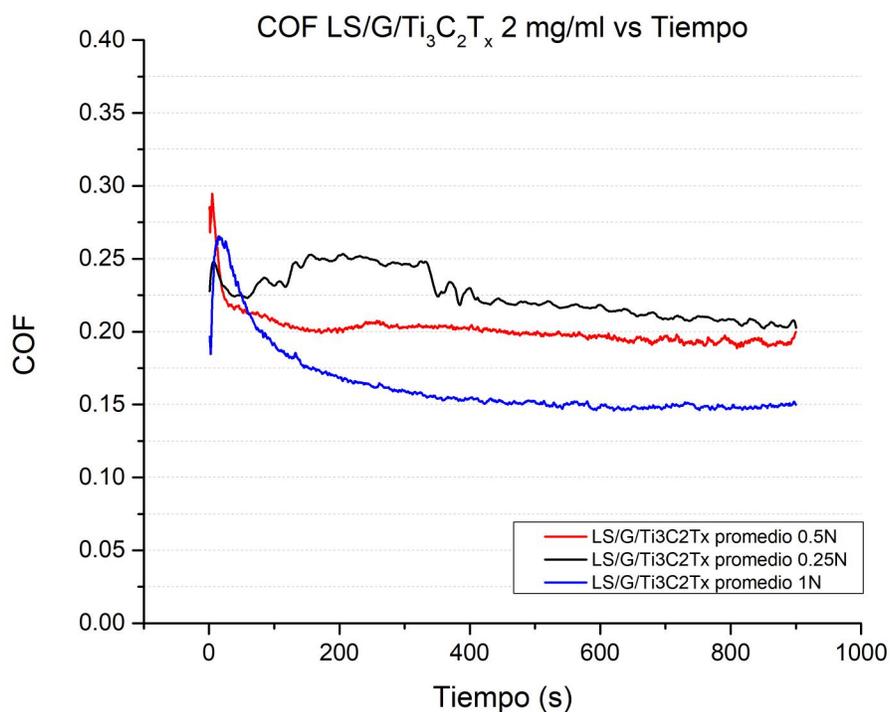


Figura C.47: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).

C.4.3. Clasificación por concentración

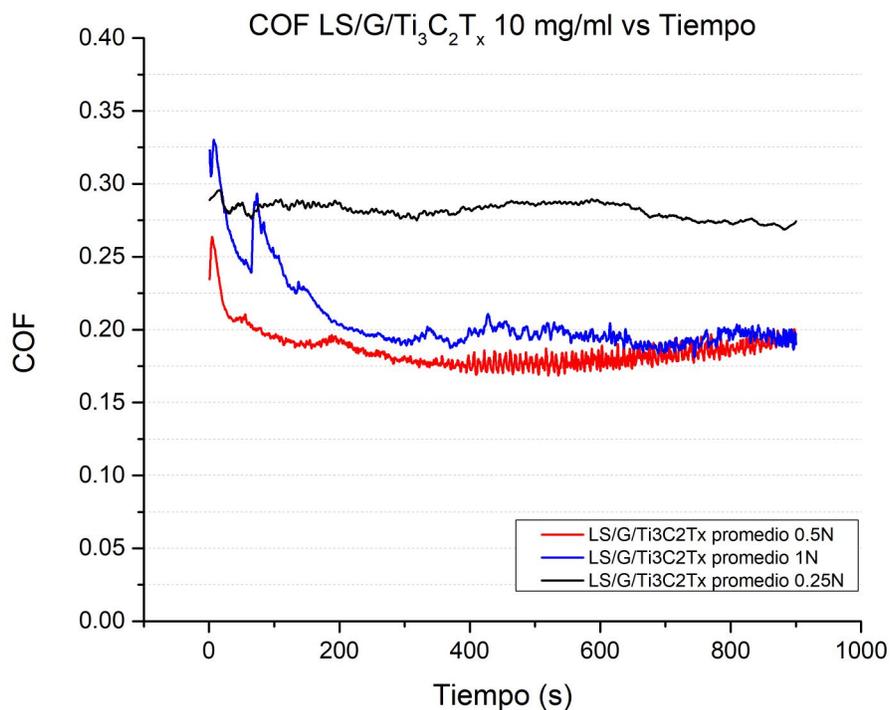


Figura C.48: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de G/Ti₃C₂T_x nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).

C.4.4. Clasificación por fuerza

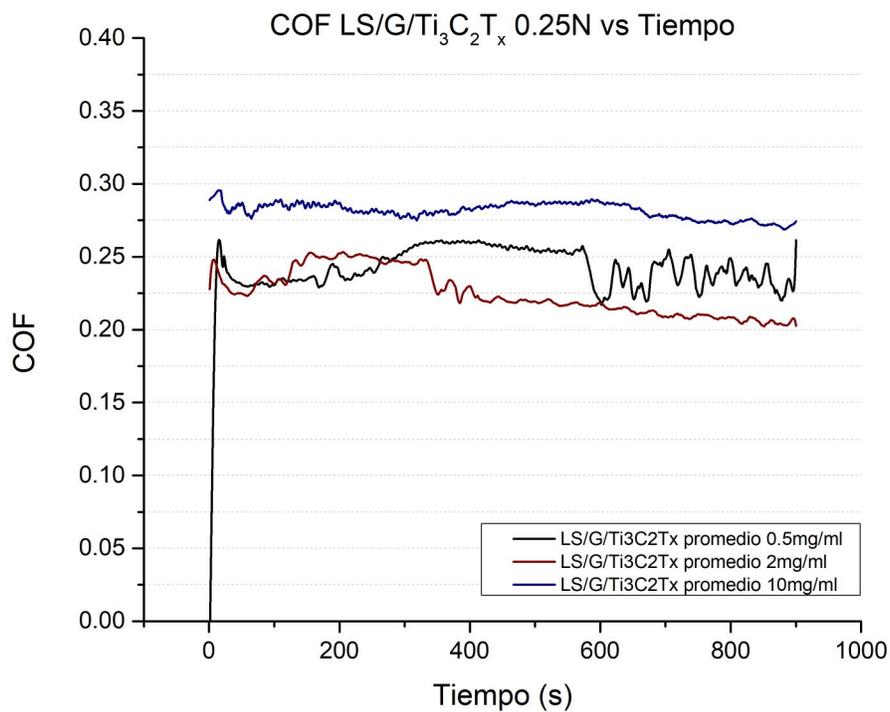


Figura C.49: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al₂O₃ sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de G/Ti₃C₂T_x nanomaterial bajo una fuerza de 0.25N (1GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.

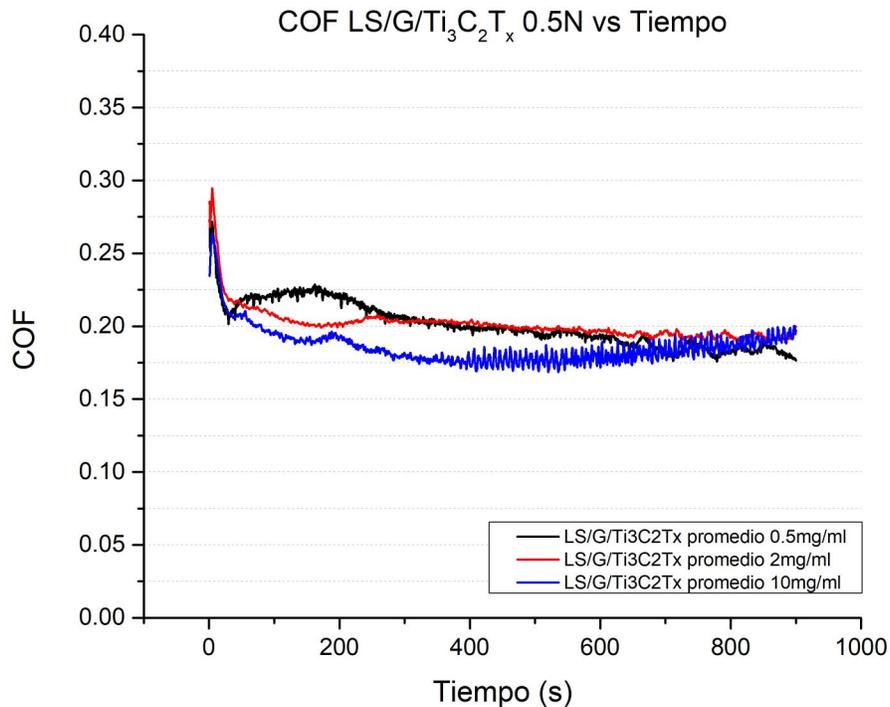


Figura C.50: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.

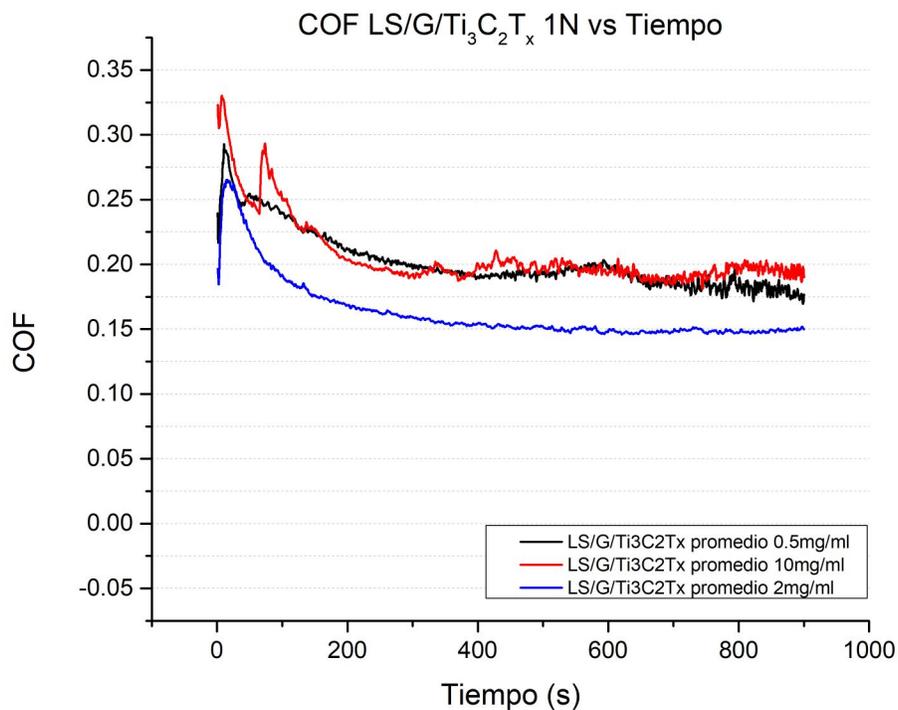


Figura C.51: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial bajo una fuerza de 1N (1.6GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.

C.4.5. Diferencias porcentuales

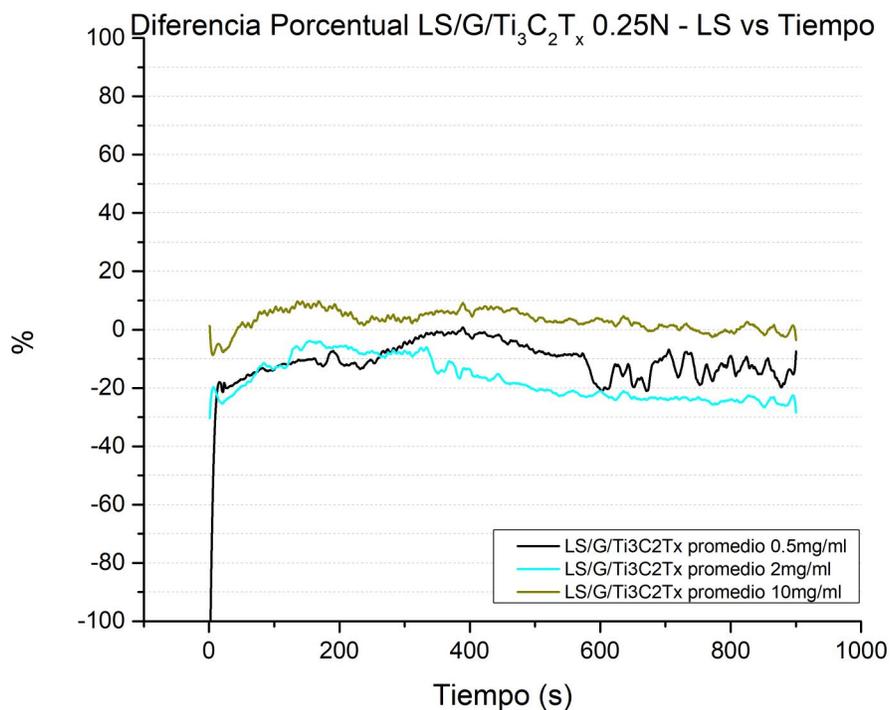


Figura C.52: Diferencias porcentuales de los coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial bajo una fuerza de 0.25N (1GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.

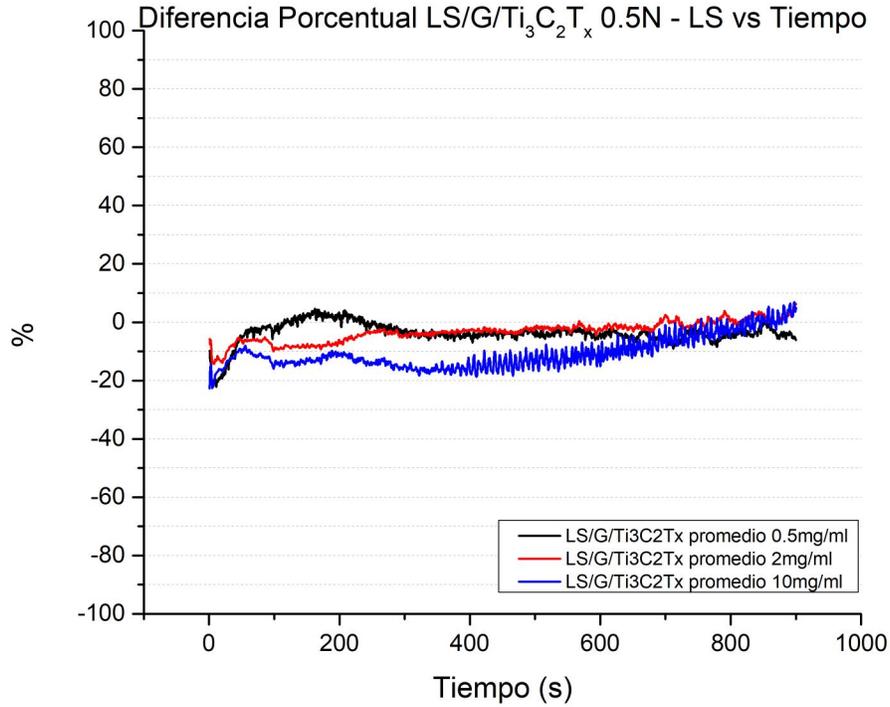


Figura C.53: Diferencias porcentuales de los coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al₂O₃ sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de G/Ti₃C₂T_x nanomaterial bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.

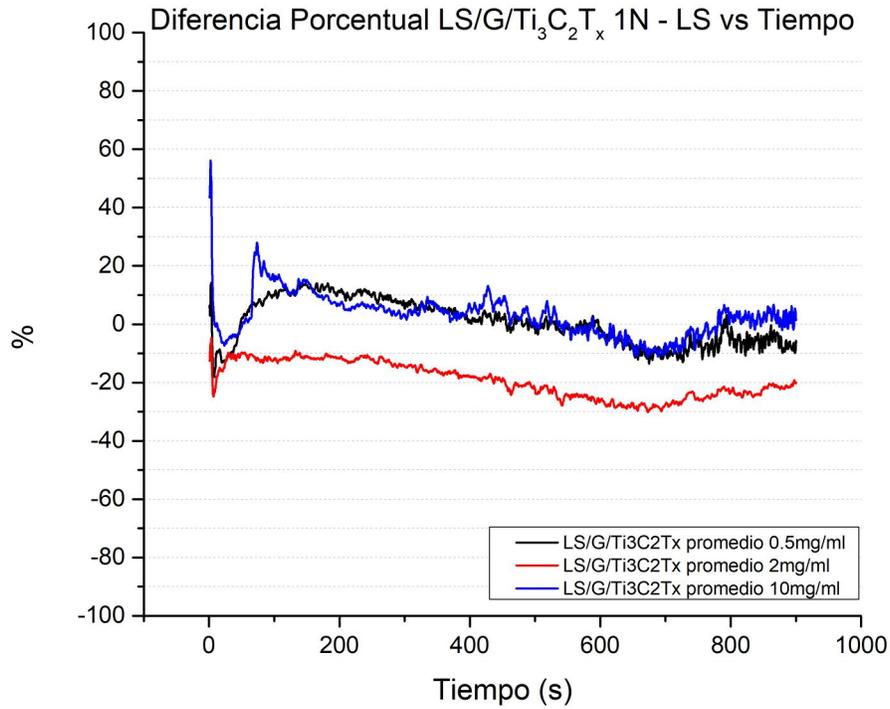


Figura C.54: Diferencias porcentuales de los coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial bajo una fuerza de 1N (1.6GPa) y 3 concentraciones diferentes 0.5 mg/ml 2 mg/ml y 10 mg/ml.

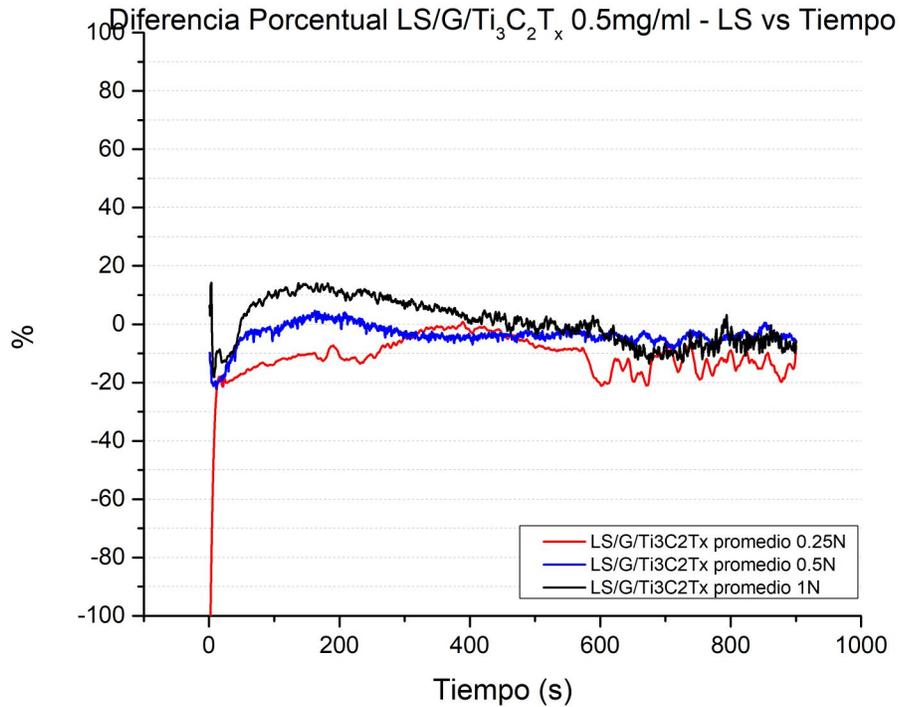


Figura C.55: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).

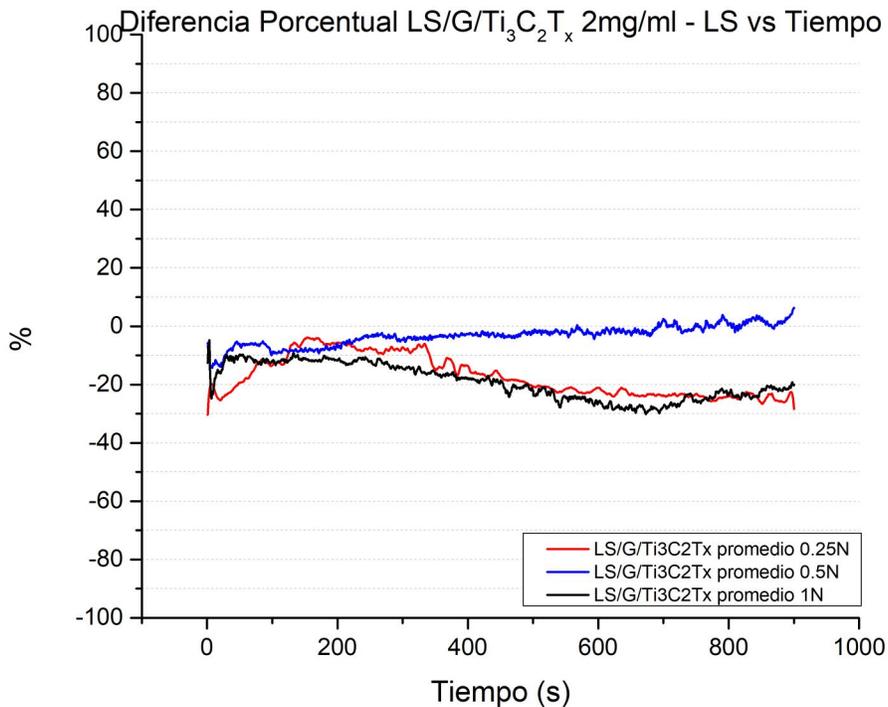


Figura C.56: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $G/Ti_3C_2T_x$ nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).

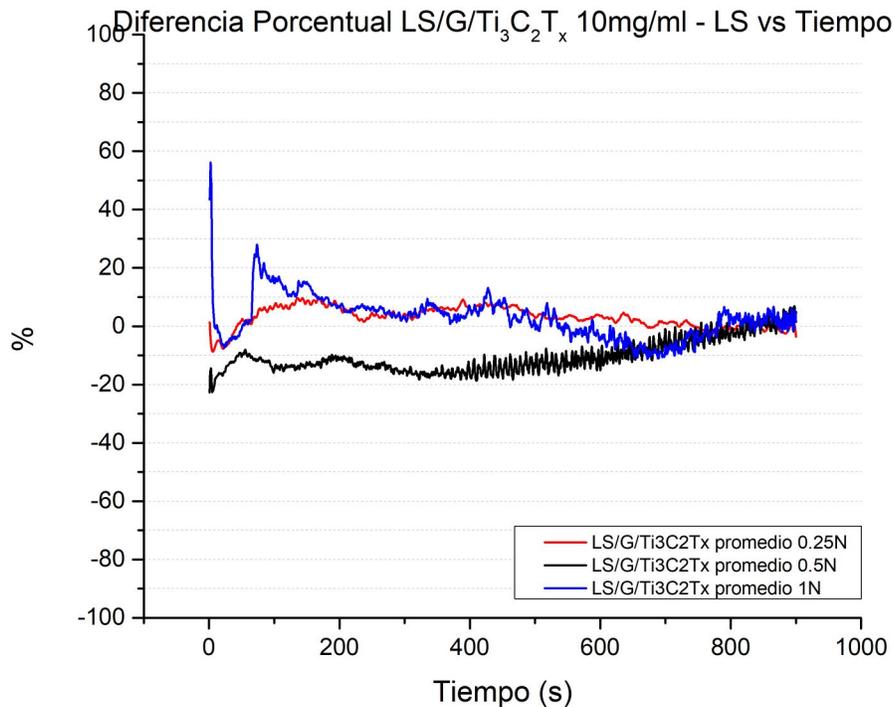


Figura C.57: Coeficientes de roce (COF) promedio tiempo de un sistema de Al₂O₃ sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de G/Ti₃C₂T_x nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo 3 fuerzas 0.25N (1GPa), 0.5N (1.3GPa) y 1N (1.6GPa).

C.4.6. Pistas individuales

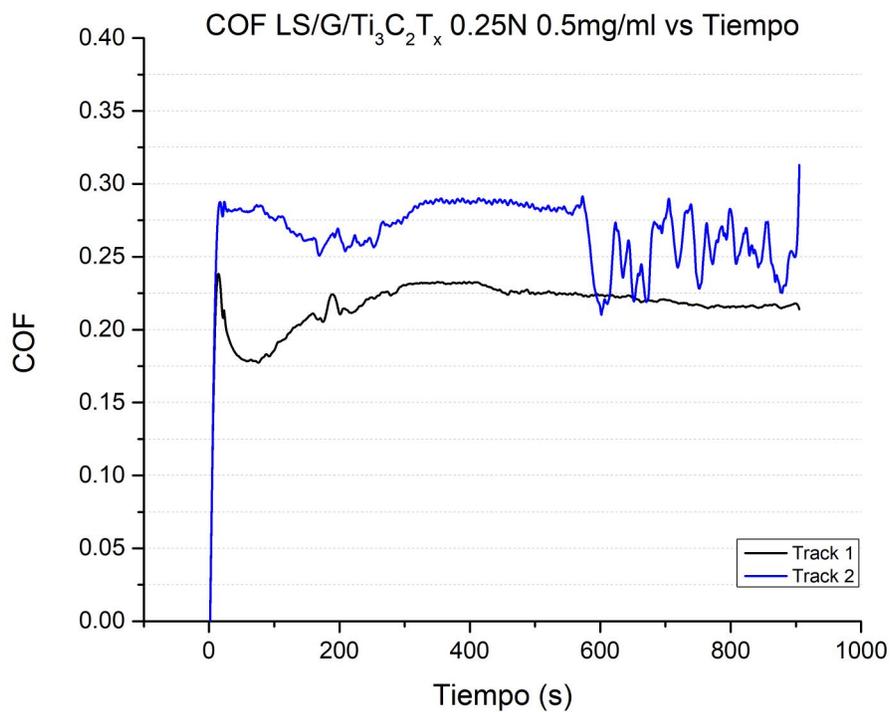


Figura C.58: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al₂O₃ sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de G/Ti₃C₂T_x nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo una fuerza de 0.25N (1GPa).

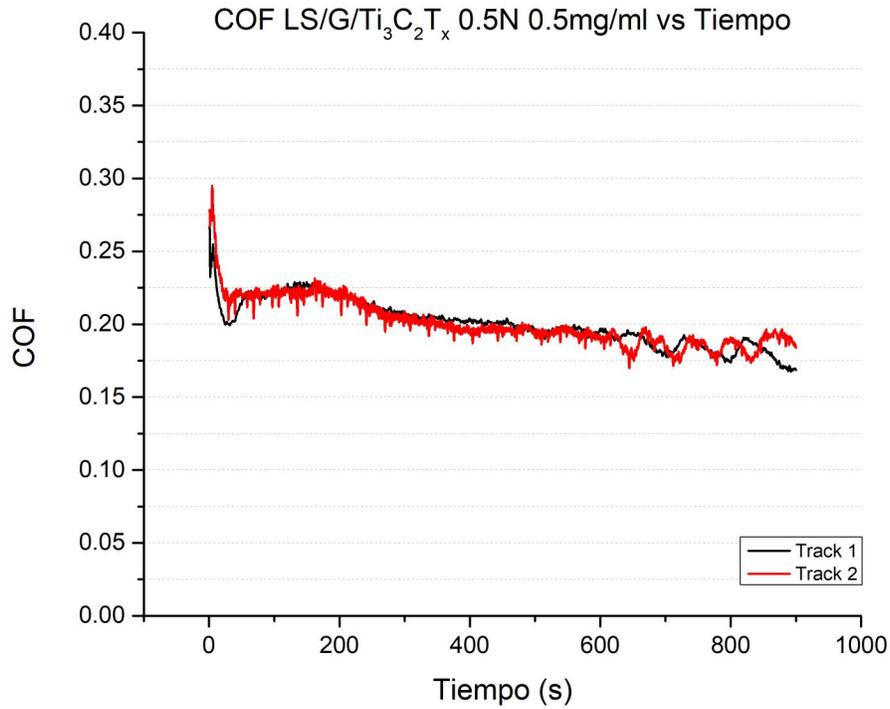


Figura C.59: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa).

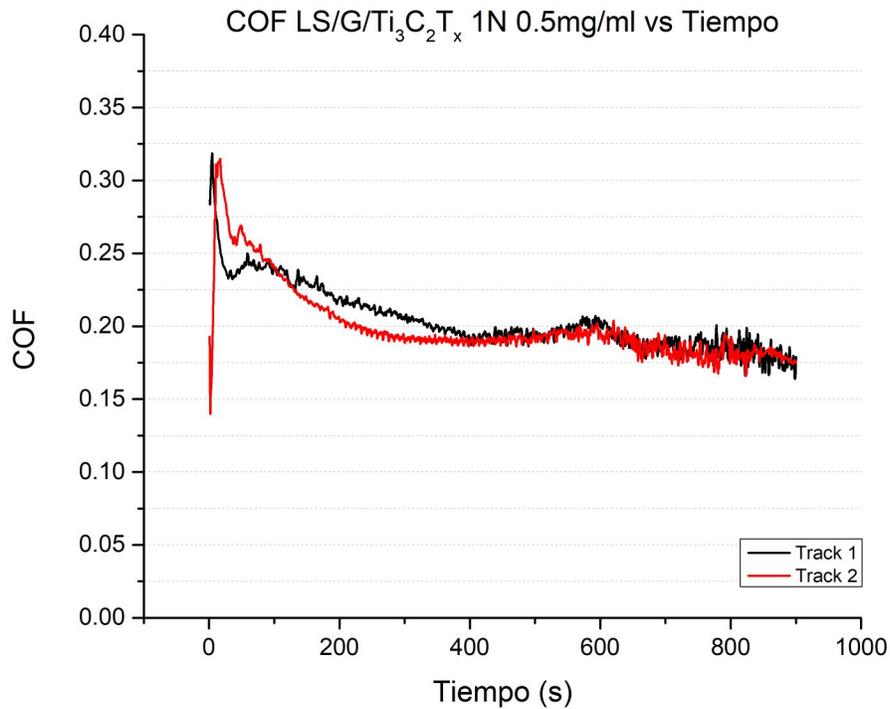


Figura C.60: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 0.5 mg/ml bajo una fuerza de 1N (1.6GPa).

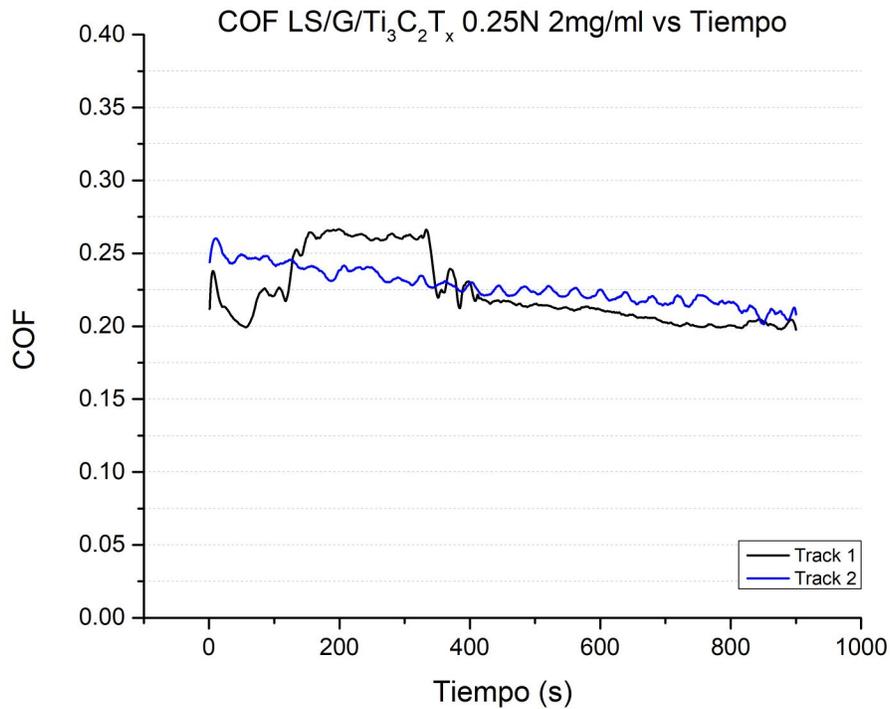


Figura C.61: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al₂O₃ sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de G/Ti₃C₂T_x nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo una fuerza de 0.25N (1GPa).

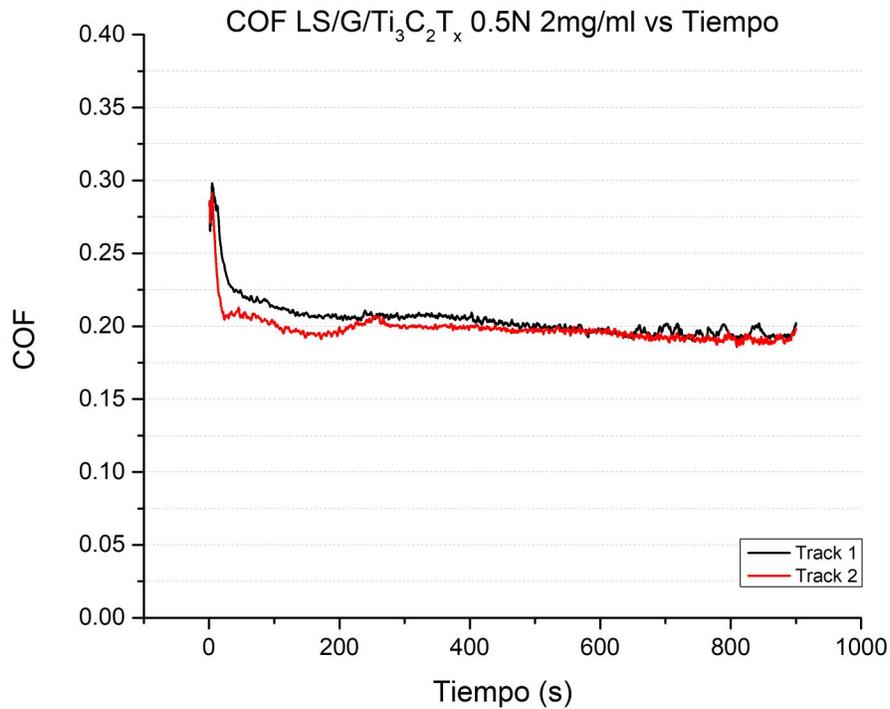


Figura C.62: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa).

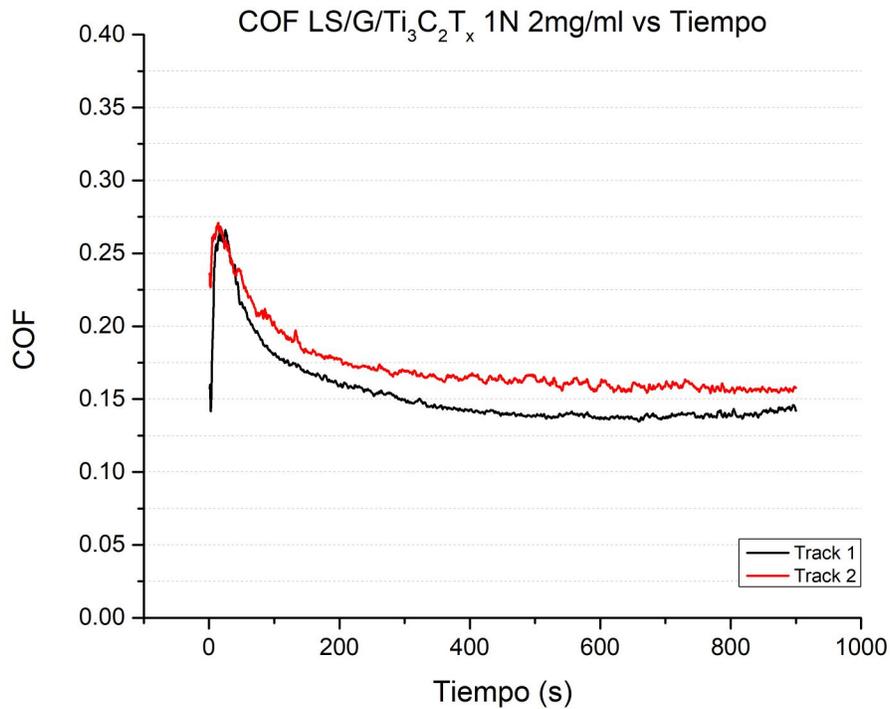


Figura C.63: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al₂O₃ sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de G/Ti₃C₂T_x nanomaterial de concentración 2 mg/ml bajo una fuerza de 1N (1.6GPa).

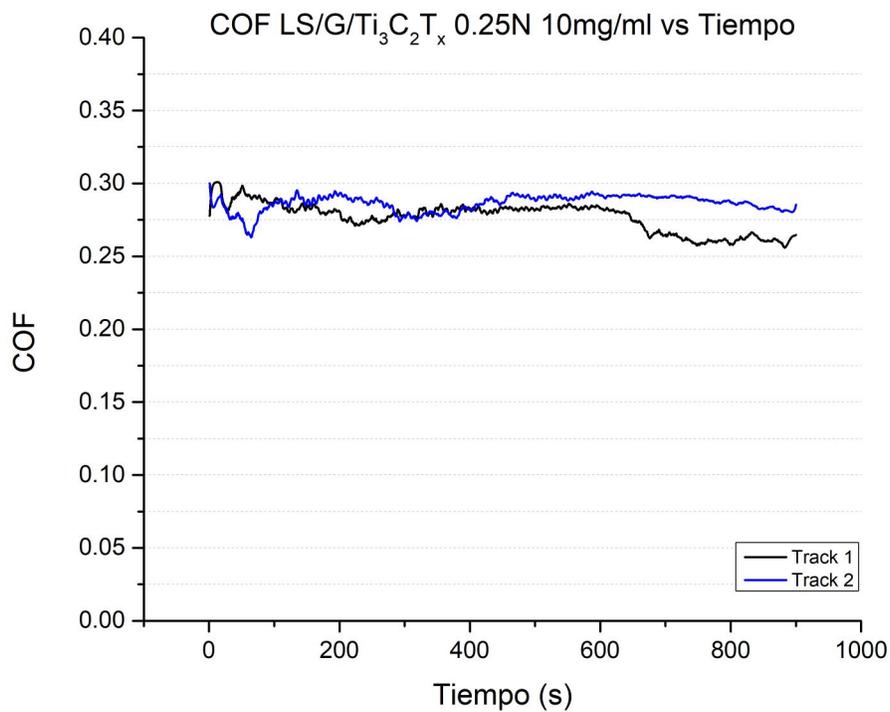


Figura C.64: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al₂O₃ sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de G/Ti₃C₂T_x nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo una fuerza de 0.25N (1GPa).

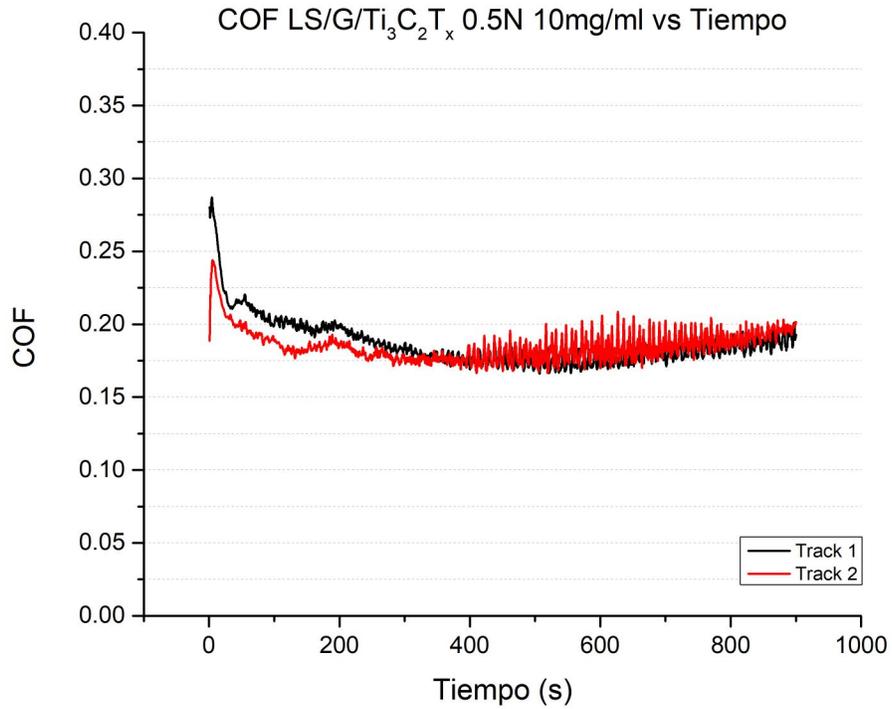


Figura C.65: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de $\text{G}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo una fuerza de 0.5N (1.3GPa).

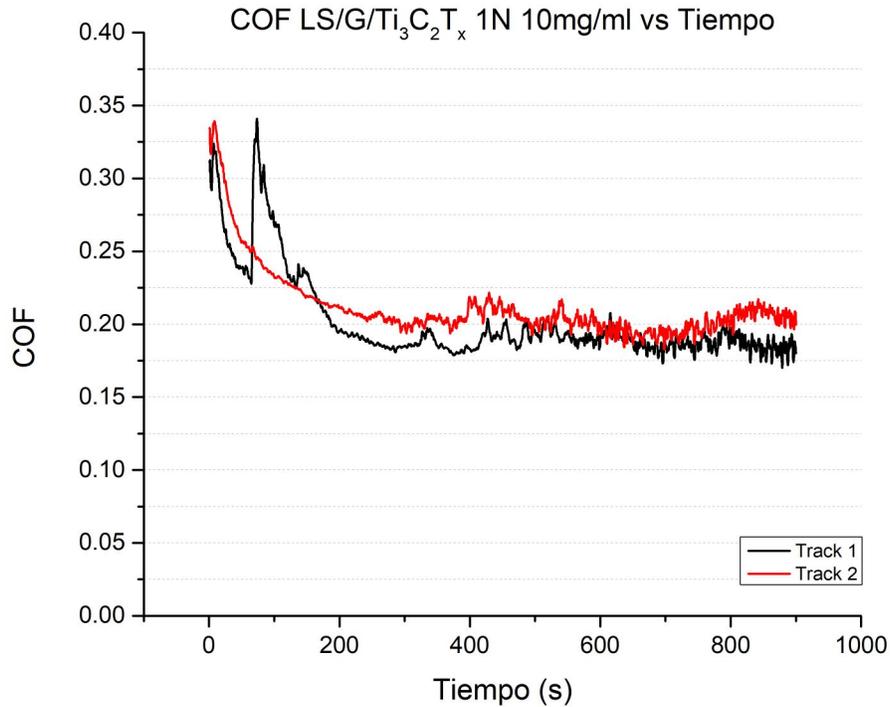
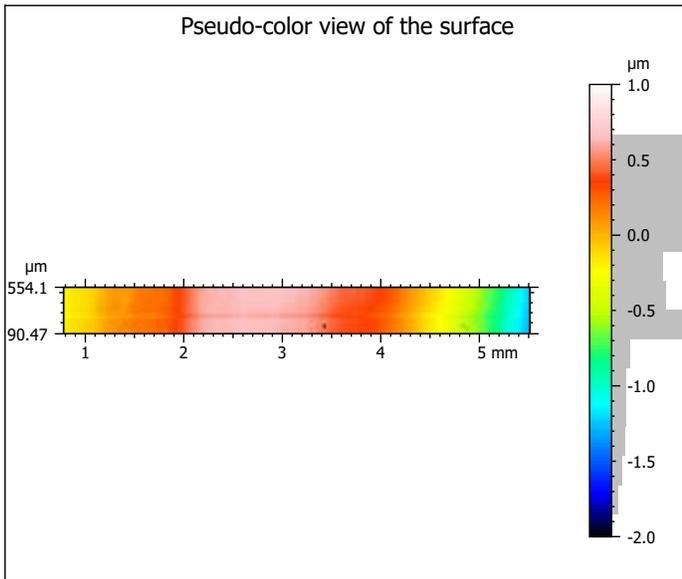


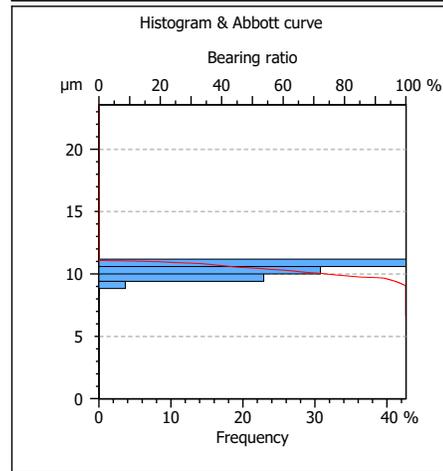
Figura C.66: Coeficientes de roce (COF) tiempo de dos pistas de un sistema de Al_2O_3 sobre CrCo lubricado por 2 ml de líquido sinovial con aditivo de G/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterial de concentración 10 mg/ml bajo una fuerza de 1N (1.6GPa).

Anexo D. Análisis de desgaste

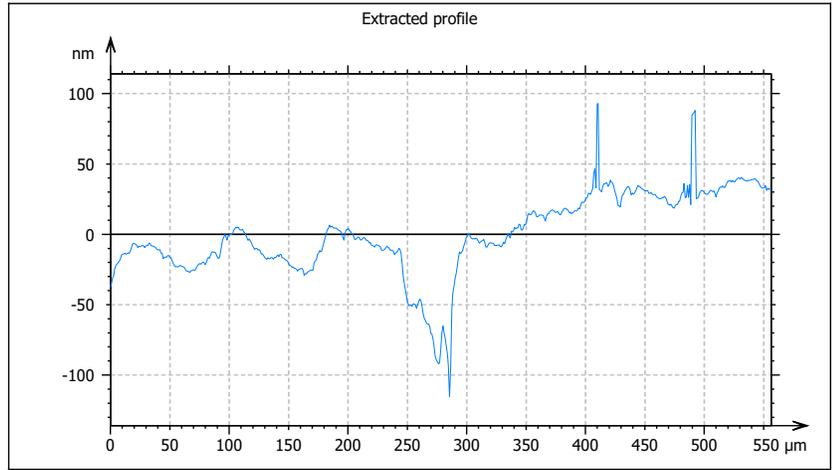
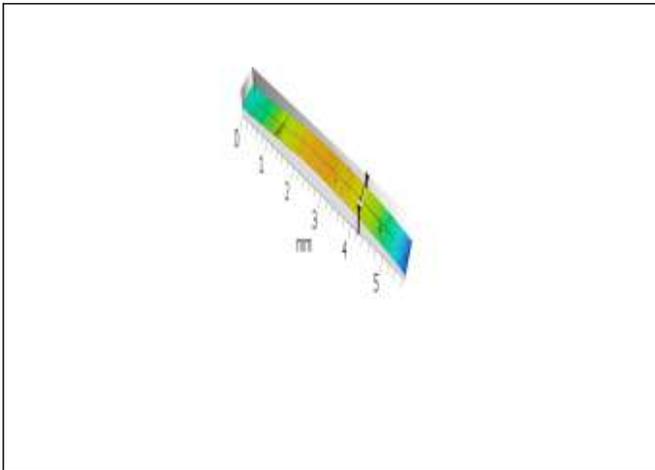
Se presentan los resultados completos de un análisis de desgaste volumétrico descritos en la sección 5.4.2 a modo de ejemplificación de metodología.



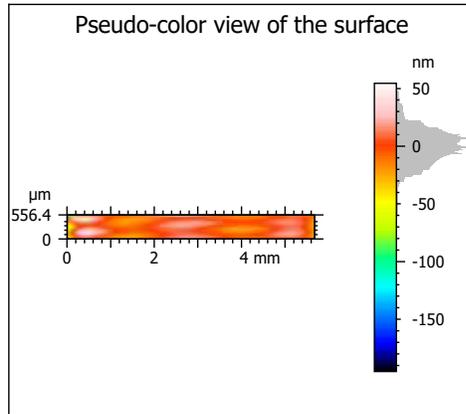
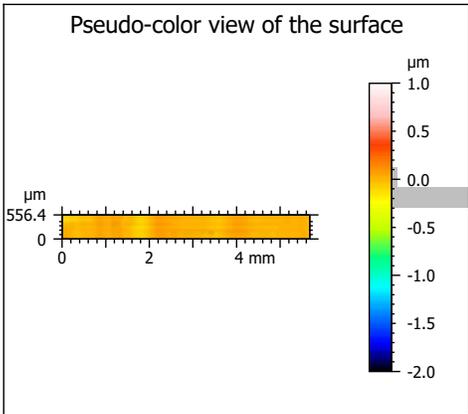
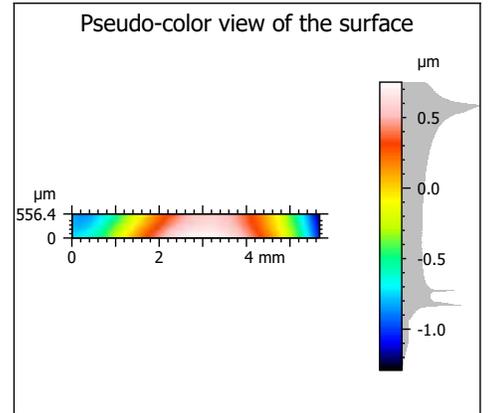
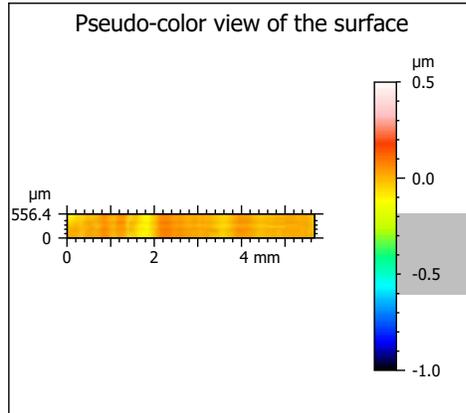
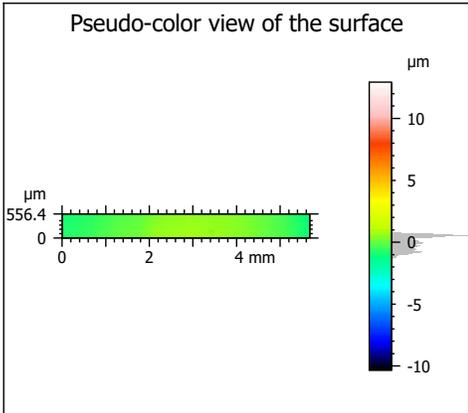
Identity card			
Name:	M4_T2_25		
Studiable type:	Surface		
Axis: X			
Length:	5.678	mm	
Size:	6133	points	
Axis: Y			
Length:	556.4	μm	
Size:	601	points	



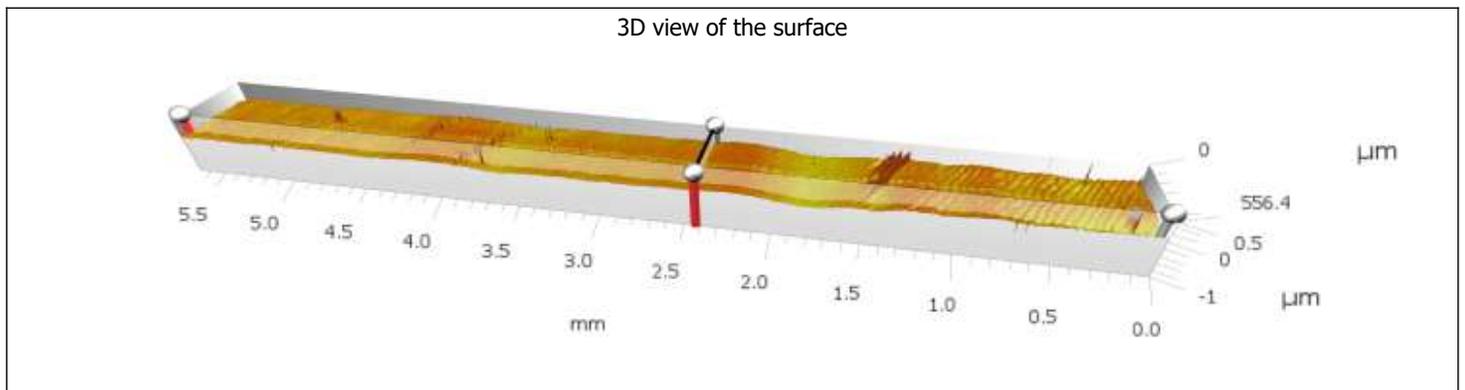
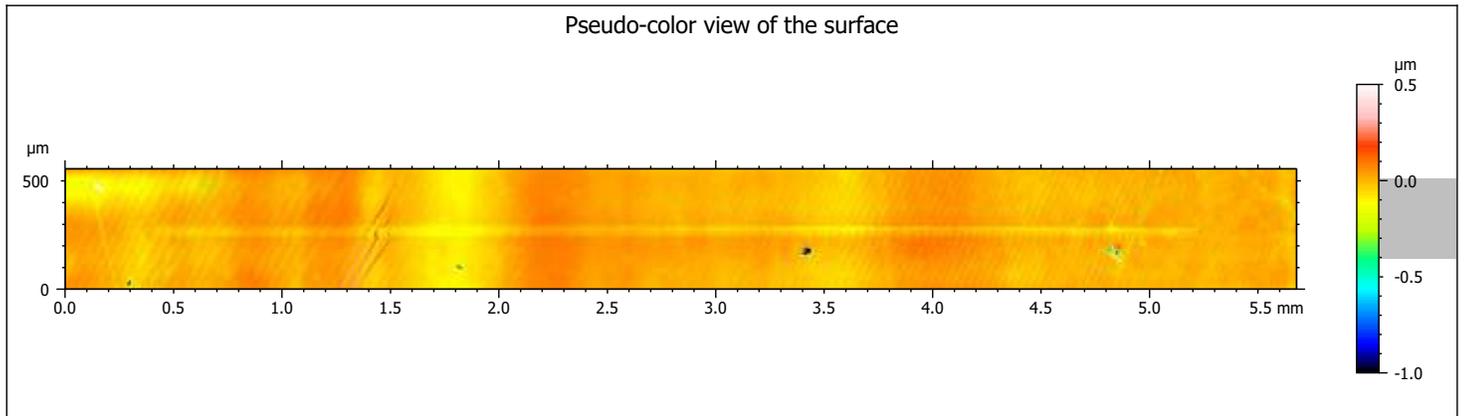
Parameters table			
ISO 25178 - Primary surface			
Sq	0.5485	μm	Root-mean-square height
Sz	23.56	μm	Maximum height
Sa	0.4578	μm	Arithmetic mean height

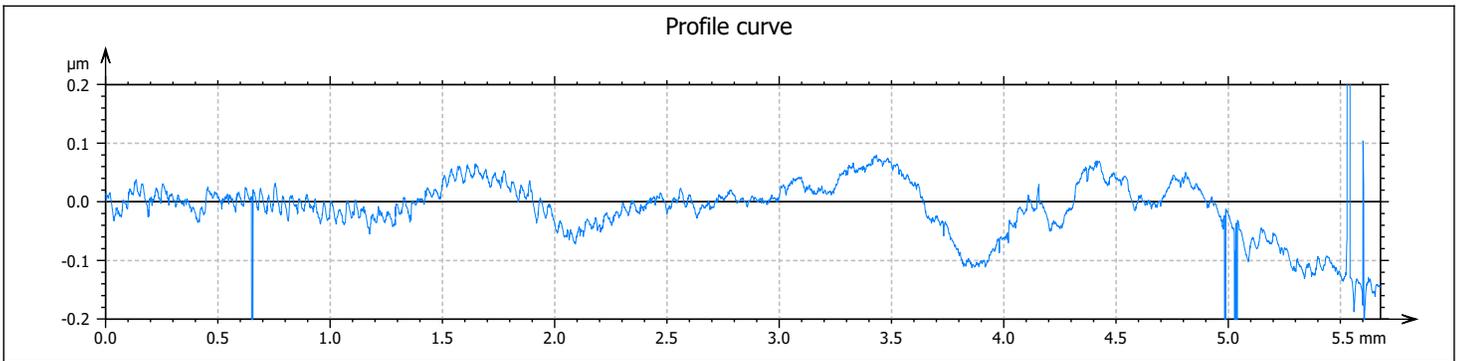
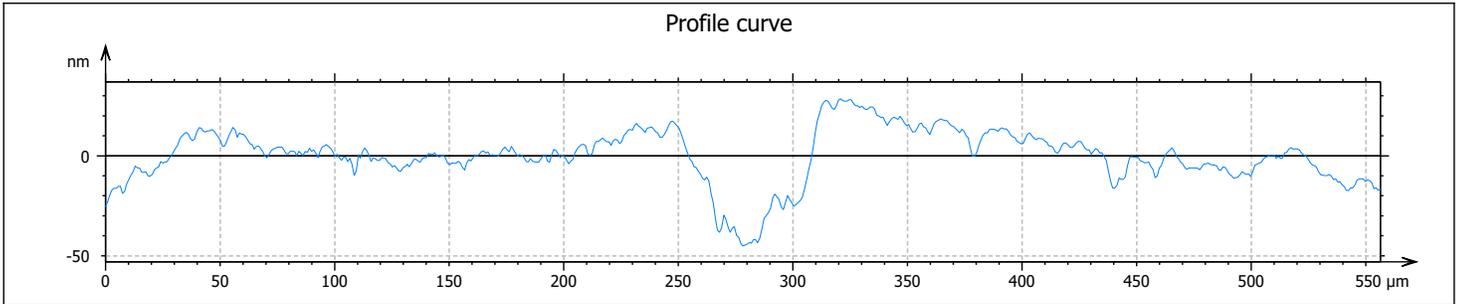


Parameters table			
ISO 4287 - Primary profile			
Amplitude parameters			
Pt	208.2	nm	Total height of raw profile
Pa	22.20	nm	Arithmetic mean deviation of the raw profile
Pq	28.82	nm	Root-mean-square (RMS) deviation of the raw profile

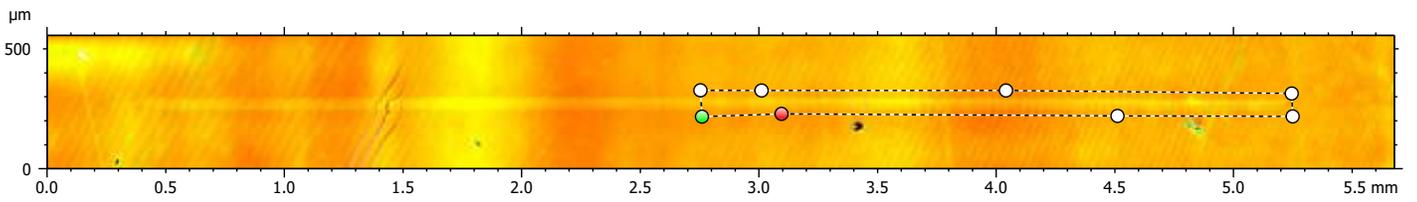


Basic surface topography





Volume of a hole or a peak



Parameters	Unit	Hole	Peak
Projected area	µm ²	151828	84601
Volume	µm ³	4369	2026
Max. depth/height	µm	0.3620	0.8667
Mean depth/height	µm	0.02878	0.02394

21-Aug-23

Basic surface topography

