

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

INFLUENCIA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE GRAFENO EN LA MIGRACIÓN Y
DESEMPEÑO DE LUBRICANTES EN CONTACTOS TRIBOLÓGICOS

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL MECÁNICO

GONZALO ALEJANDRO GUEVARA LEÓN

PROFESOR GUÍA:

ANDREAS ROSENKRANZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

RUBÉN FERNÁNDEZ URRUTIA

RADHA MANOHAR RAO V.N. AEPURU

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por proyecto FONDECYT iniciación 11180121

SANTIAGO DE CHILE

2024

INFLUENCIA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE GRAFENO EN LA MIGRACIÓN Y DESEMPEÑO DE LUBRICANTES EN CONTACTOS TRIBOLÓGICOS

La lubricación insuficiente en un contacto tribológico puede causar daños significativos, aumentando la fricción, el consumo de energía y el desgaste acelerado, lo que puede resultar en fallas de múltiples componentes. Esta insuficiencia en la lubricación está estrechamente relacionada con la migración de lubricantes, fenómeno impulsado por gradientes de temperatura en una escala de micrones.

En un contacto tribológico, las superficies ásperas generan calor por fricción, creando un gradiente de temperatura que induce un gradiente en la tensión superficial. Este fenómeno causa que el lubricante migre de las regiones calientes a las frías, resultando en una lubricación deficiente en las áreas críticas de contacto. Implementar tecnologías avanzadas, como nuevos recubrimientos, materiales mejorados, lubricantes sólidos y aceites modificados, podría reducir la fricción y el desgaste en hasta un 60%, lo cual es crucial para la durabilidad y eficiencia, de maquinaria y equipos industriales.

En esta investigación, se mezclaron nanopartículas de óxido de grafeno previamente sintetizadas y caracterizadas, para luego analizar su estabilidad en agua desmineralizada y el aceite base libre de aditivos PAO 4. Se estudió la humectabilidad analizando los ángulos de contacto estáticos y dinámicos de gotas de veinticuatro muestras, las cuales variaban en nanopartículas utilizadas, solventes y concentración. Se midió también la tensión superficial, variable que en conjunto a la mojabilidad, permitirían teorizar sobre el desempeño para contrarrestar el efecto de Marangoni, fenómeno que promueve el flujo de lubricante hacia las zonas frías.

Se evaluó la influencia de la incorporación de nanopartículas de óxido de grafeno en aceites base libre de aditivos para contrarrestar la migración de lubricantes. Se observó que las nanopartículas mejoraron significativamente la humectabilidad de los lubricantes, con resultados positivos en la reducción de la migración. Las nanopartículas de óxido de grafeno demostraron una eficacia notable en mantener la distribución del lubricante, limitando el desplazamiento hacia zonas frías y en algunos casos favoreciendo un desplazamiento controlado hacia áreas más calientes.

Los hallazgos de esta investigación destacan la promesa de las nanopartículas de óxido de grafeno como una solución efectiva para mejorar el desempeño de los lubricantes en condiciones tribológicas desafiantes. La investigación también sugiere que futuras exploraciones podrían beneficiarse de la combinación de métodos, como la incorporación de nanopartículas en aceites junto con recubrimientos superficiales, para optimizar aún más la estabilidad y el rendimiento del lubricante. Este enfoque podría abrir nuevas vías para avances en la ciencia de materiales y lubricación, ofreciendo soluciones innovadoras para problemas complejos en la tribología.

Agradecimientos

Desde que comencé hasta que terminé este trabajo de título han transcurrido casi 4 años, los cuales considero han sido los peores que me ha tocado vivir hasta el momento, fue un arduo proceso donde mi salud mental llegó a un estado crítico del cual intento recuperarme día a día, no logro alegrarme por mí, ni darme crédito por lo logrado incluso mientras escribo esta sección. No me fascina comenzar así, pero a la vez esconder toda la oscuridad del proceso me parece falso y eso no va conmigo, además me gusta la idea de poder revisar nuevamente mis propias palabras a futuro con la esperanza de estar en un mejor lugar mental. Por otro lado, es innegable que esta adversidad me ha entregado las mayores lecciones de vida y ha cambiado de gran manera mi forma de ver el mundo, por lo que de cierta manera se sintió necesario.

Superar esta amarga etapa no hubiera sido posible sin el apoyo de mi entorno y en este momento me siento extremadamente agradecido de tener personas tan valiosas en mi vida. Por supuesto que comienzo dando las gracias a mi familia, a mi madre Marta y mi hermano Marcelo, de quienes siempre he recibido apoyo, amor incondicional y han formado quién soy con sus valores, personas totalmente nobles y libres de mala intención a quienes admiro mucho. Agradezco a mi abuelita Marta, a “la familia de mi Tía Tere”, a mi cuñada Lisette, a mi Tío Pancho y a los más pequeños de la familia, mis primos Amalia y Benjamín, quienes me inyectaron felicidad y ganas de vivir cuando más lo necesitaba.

Agradezco a mis amigos del colegio, Balto, Pacha, Mella, Yrls, Franco, Christian, Ariel y Francisca, me alegra mucho poder contar con la mayoría de ustedes a casi 14 años de haberlos conocido y espero siga siendo así, agradezco las distintas formas de apoyo que he recibido de cada uno durante este proceso.

A mis amigos de la U en orden de aparición; Diego Nachón, xKryzz, Diego Bueno, Cayuya, Jp, Kidel, Renata y Jadue, lejos lo mejor que me pasó en la U fue conocer tan buenos amigos, agradezco todos los gratos momentos que vivimos en la facultad, y también el apoyo que recibí de todos en esta tortura de tesis.

Cuando digo que estos han sido mis peores 4 años, obviamente me refiero al ámbito académico/social/laboral, porque emocional y amorosamente no puedo quejarme, agradezco haber conocido a mi pareja Mariana y a su familia, quienes me han brindado mucho apoyo y ánimo. Se siente muy distinto ser valorado por gente nueva en mi vida y he conocido un mundo totalmente nuevo siendo pololo/verno, muchas gracias.

También agradezco a mi profesor guía Andreas, que literalmente nada de esto hubiera sido posible sin él, darme la posibilidad de retomar mi tesis a pesar de mi deplorable comportamiento, gracias por tu infinita comprensión y apoyo en este proceso.

Finalmente agradezco a quienes ya no están, a mi padre Raúl, a quien cada día que pasa más recuerdo con cariño y espero poder llegar a ser “un bakán”, a mis amadas mascotas Akela, Shadow y Maxi, y a Trevor Strnad, lo más cercano a un ídolo que he tenido, aguante Black Dahlia.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Contexto.....	1
1.2. Motivación.....	2
1.3. Objetivos.....	3
1.3.1. Objetivo general	3
1.3.2. Objetivos específicos.....	4
2. Antecedentes	5
2.1. Propiedades de líquidos en contacto con superficies.....	5
2.1.1. Rugosidad de superficie.....	5
2.1.2. Química de superficie.....	6
2.1.3. Tensión superficial	7
2.1.4. Energía superficial.....	8
2.1.5. Mojabilidad.....	8
2.1.6. Capilaridad	9
2.2. Migración de lubricantes	11
2.3. Aceites base libre de aditivos.....	12
2.4. Viscosidad.....	13
2.5. Nanopartículas de óxido de grafeno	13
2.5.1. Tipo de nanopartículas.....	14
2.5.2. Tipo de enlace.....	14
3. Metodología	15
3.1. Preparación de óxido de grafeno	15
3.1.1. Síntesis de GO (LOGO e HIGO).....	16
3.1.2. Purificación.....	16
3.1.3. Secado.....	17
3.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido	17
3.3. Estabilidad solvente	17
3.4. Equipo ángulo de contacto.....	18
3.5. Equipo tensión superficial.....	21

3.6. Equipo migración de lubricante	23
3.6.1. Utilización del equipo	23
4. Caracterización de nanopartículas.....	26
5. Estudio de estabilidad de nanopartículas	29
6. Estudio humectabilidad.....	33
6.1. Ángulo de contacto estático.....	33
6.1.1. Muestras con agua destilada como solvente.....	34
6.1.2. Muestras con PAO 4 como solvente.....	37
6.2. Ángulo de contacto dinámico	43
6.2.1. Muestras con agua destilada como solvente.....	43
6.2.2. Muestras con PAO 4 como solvente.....	51
7. Estudio tensión superficial	52
8. Estudio migración de lubricantes	56
8.1. Muestras de PAO 4 con LOGO	64
8.2. Muestras de PAO 4 con TRLO.....	70
9. Investigaciones afines	76
10. Conclusiones	81
11. Nomenclatura	83
11.1. Abreviaciones	83
11.2 Términos en ecuaciones.....	84
12. Bibliografía.....	85
13. Anexo	88
Anexo A.....	88
Anexo A.1	88
Anexo A.2	89
Anexo A.3	90
Anexo A.3.1	90
Anexo A.3.2	91
Anexo A.4	92
Anexo A.5	93
Anexo A.6	94

Anexo A.7	95
Anexo B	97
Anexo B.1.....	97
Anexo B.2.....	98
Anexo B.3.....	100
Anexo B.4.....	101
Anexo C	103

Índice de tablas

Tabla [3.1]: Intervalo de tiempo establecido para cada experimento de migración de lubricante.	25
Tabla [5.1]: Detalle de los viales pertenecientes al primer grupo de muestras.	29
Tabla [5.2]: Detalle de los viales pertenecientes al segundo grupo de muestras.....	30
Tabla [5.3]: Detalle de los viales pertenecientes al tercer grupo de muestras.....	30
Tabla [5.4]: Detalle de los viales pertenecientes al cuarto grupo de muestras.....	30
Tabla [6.1]: Cálculo del ángulo de contacto promedio para una muestra de HIGO en PAO 4 a 0,05 [mg/mL].	34
Tabla [6.2]: Cálculo de la diferencia de ángulos de contacto para muestras de HIGO disueltas en PAO 4.	39
Tabla [6.3]: Desviación estándar de los promedios de las mediciones de ángulo de contacto estático para GO.	39
Tabla [6.4]: Desviación estándar de los promedios de las mediciones de ángulo de contacto estático para rGO.	42
Tabla [6.5]: Ángulos promedios y desviación estándar de las mediciones de ángulo de contacto dinámico para LOGO.....	46
Tabla [6.6]: Ángulos promedios y desviación estándar de las mediciones de ángulo de contacto dinámico para HIGO.....	47
Tabla [6.7]: Ángulos promedios y desviación estándar de las mediciones de ángulo de contacto dinámico para TRLO.....	49
Tabla [6.8]: Ángulos promedios y desviación estándar de las mediciones de ángulo de contacto dinámico para TRHI.....	50
Tabla [8.1]: Longitudes a lo largo del tiempo para muestra de LOGO 0,05 [mg/mL] con su respectivo cálculo de velocidad.....	57
Tabla [8.2]: Datos ejemplo para el cálculo de velocidad instantánea en una muestra de LOGO 0,05 [mg/mL].....	58
Tabla [8.3]: Datos ejemplo para el desglose de velocidades en el eje Y para una muestra de LOGO 0,05 [mg/mL].....	59
Tabla [8.4]: Datos ejemplo para el desglose de velocidades en el eje X para una muestra de LOGO 0,05 [mg/mL].....	60
Tabla [8.5]: Datos ejemplo para calcular CY en una muestra de LOGO 0,05 [mg/mL].	61

Tabla [8.6]: Resumen de velocidades promedio en eje X, para LOGO en distintas concentraciones.	66
Tabla [8.7]: Resumen de velocidades promedio en eje Y, para LOGO en distintas concentraciones.	68
Tabla [8.8]: Resumen de velocidades promedio, para LOGO en distintas concentraciones. 69	
Tabla [8.9]: Resumen de velocidades promedio en eje X, para TRLO en distintas concentraciones.	72
Tabla [8.10]: Resumen de velocidades promedio en eje Y, para TRLO en distintas concentraciones.	74
Tabla [8.11]: Resumen de velocidades promedio, para TRLO en distintas concentraciones. 75	
Tabla [9.1]: Resumen de nomenclatura usada en investigaciones afines.....	78
Tabla [9.2]: Comparación de velocidades de expansión entre investigaciones afines.	78
Tabla [9.3]: Comparación de distribuciones de velocidad entre investigaciones afines.	79
Tabla [13.1]: Temperaturas obtenidas al aplicar distintos voltajes al calefactor de cartucho. 93	
Tabla [13.2]: Tiempos de medición establecidos para experimentos de migración de lubricantes.....	95
Tabla [13.3]: Detalle de los viales pertenecientes al primer grupo de muestras.	97
Tabla [13.4]: Detalle de los viales pertenecientes al segundo grupo de muestras.....	99
Tabla [13.5]: Detalle de los viales pertenecientes al tercer grupo de muestras.	100
Tabla [13.6]: Detalle de los viales pertenecientes al cuarto grupo de muestras.	102

Índice de figuras

Figura [2.1]: Superficie topográfica 3D y perfil 2D de superficie. Dai et al. (2014) [3].	5
Figura [2.2]: Sumatoria de fuerzas cohesivas presentes en una molécula. Elaboración propia.....	7
Figura [2.3]: Ángulos de contacto de avance y retroceso para la migración de una gota de lubricante [14].....	9
Figura [2.4]: Modos de flujo debido al efecto de las fuerzas capilares, debido a la presencia de un gradiente de tensión superficial. Karbalaei et al. (2016) [11].....	10
Figura [2.5]: Fuerzas presentes en una gota de lubricante sobre una superficie sujeta a un gradiente de temperatura. Tseng et al. (2004) [14].....	12
Figura [3.1]: <i>Drop Shape Analyzer</i> (DSA25E, Krüss).....	19
Figura [3.2]: Ejemplos de baseline en mediciones de ángulo de contacto. Tiempo cero (a). Transcurrido 10 segundos (b). Elaboración propia.	20
Figura [3.3]: Ejemplo de baseline correctamente posicionado para mediciones de tensión superficial. Elaboración propia.....	22
Figura [4.1]: Caracterización de nanopartículas de óxido de grafeno mediante diferentes técnicas. (a) Difracción de rayos X (XRD). (b) Espectroscopía Raman. (c) Microscopía electrónica de transmisión (TEM). (d) Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva. ..	28
Figura [5.1]: rGO en solución de agua destilada, luego de los tiempos señalados tras baño de ultrasonido. Elaboración propia.....	32
Figura [6.1]: Evolución del ángulo de contacto promedio para (a) LOGO y (b) TRLO en agua destilada. Elaboración propia.....	35
Figura [6.2]: Histogramas de ángulo de contacto inicial y final para las distintas configuraciones, donde (a) y (b) son lado izquierdo y derecho respectivamente para LOGO e HIGO, (c) y (d) para TRLO y TRHI. Elaboración propia.	36
Figura [6.3]: Evolución del ángulo de contacto estático para (a) LOGO y (b) HIGO. Elaboración propia.....	37
Figura [6.4]: Evolución del ángulo de contacto estático para (a) TRLO y (b) TRHI. Elaboración propia.....	41
Figura [6.5]: Resultados mediciones dinámicas con agua destilada. Ángulo de contacto dinámico de avance, retroceso e histéresis, donde (a), (c) y (e) son LOGO y (b), (d) y (f) son HIGO respectivamente. Elaboración propia.	44

Figura [6.6]: Resultados mediciones dinámicas con agua destilada. Ángulo de contacto dinámico de avance, retroceso e histéresis, donde (a), (c) y (e) son TRLO y (b), (d) y (f) son TRHI respectivamente. Elaboración propia.	48
Figura [6.7]: Resultados mediciones dinámicas con PAO 4. Ángulo de contacto dinámico de avance, retroceso e histéresis, donde (a), (c) y (e) son LOGO y (b), (d) y (f) son TRLO respectivamente. Elaboración propia.....	51
Figura [7.1]: Evolución de mediciones de tensión superficial para muestras con distintas nanopartículas de una misma concentración, donde en (a) y (b) los solventes utilizados son agua y PAO 4 respectivamente. Elaboración propia.	52
Figura [7.2]: Tensión superficial media para muestras con distintas nanopartículas y concentraciones, donde en (a) y (b) los solventes utilizados son agua y PAO 4 respectivamente. Elaboración propia.....	54
Figura [8.2]: Longitudes obtenidas en el eje X para LOGO 0,05 [mg/mL] y sus coordenadas inmediatamente luego de ser depositada la gota (a) y transcurrido 1 segundo (b). Elaboración propia.....	60
Figura [8.3]: Resultados de velocidad en eje Y para muestras de aceite con nanopartículas LOGO en distintas concentraciones. Elaboración propia.....	62
Figura [8.4]: Resultados de velocidad en eje X para muestras de aceite con nanopartículas LOGO en distintas concentraciones. Elaboración propia.....	62
Figura [8.5]: Expansión de PAO 4 referencia, (a) inmediatamente tras depositar y (b) 60 segundos después. Elaboración propia.	63
Figura [8.6]: Expansión de PAO 4 con LOGO en distintas concentraciones, (a, c y e) inmediatamente tras depositar y (b, d y f) 60 segundos después. Elaboración propia.	64
Figura [8.7]: Resultados ajustados para muestras de aceite con nanopartículas LOGO en distintas concentraciones. Para (a) velocidad y (b) distribución de velocidad en el eje X. Elaboración propia.....	65
Figura [8.8]: Resultados ajustados para muestras de aceite con nanopartículas LOGO en distintas concentraciones. Para (a) velocidad y (b) distribución de velocidad en el eje Y. Elaboración propia.....	67
Figura [8.9]: Expansión de PAO 4 con TRLO en distintas concentraciones, (a, c y e) inmediatamente tras depositar y (b, d y f) 60 segundos después. Elaboración propia.	70
Figura [8.10]: Resultados ajustados para muestras de aceite con nanopartículas TRLO en distintas concentraciones. Para (a) velocidad y (b) distribución de velocidad en el eje X. Elaboración propia.....	71
Figura [8.11]: Resultados ajustados para muestras de aceite con nanopartículas TRLO en distintas concentraciones. Para (a) velocidad y (b) distribución de velocidad en el eje Y. Elaboración propia.....	73

Figura [13.1]: Montaje experimental de equipo para estudiar migración de lubricantes.	88
Figura [13.2]: Revisión del equipo. Izquierda: Tablero de seguridad con automático apagado. Centro: Extensor eléctrico apagado. Derecha: Regulador de voltaje en cero.	89
Figura [13.3]: Materiales para limpieza del equipo.....	90
Figura [13.4]: Limpieza y preparación del calefactor de cartucho. Calefactor sucio (a). Lijado del calefactor (b). Calefactor limpio (c). Calefactor engrasado (d).	91
Figura [13.5]: Calibración del software. Micrómetro y muestra de referencia (a). Medición de la muestra (b). Vistas de las cámaras, cámara lateral (izquierda), superior (derecha), luz de la cámara (flecha verde) y calibración del equipo (flecha roja) (c). Procedimiento de calibración del software (d).	92
Figura [13.6]: Estabilidad de dispersión para muestras del primer grupo. 20 minutos tras baño de ultrasonido (a). 1 hora tras baño de ultrasonido (b). Elaboración propia.....	98
Figura [13.7]: Estabilidad de dispersión para muestras del segundo grupo. 20 minutos tras baño de ultrasonido (a). 1 hora tras baño de ultrasonido (b). Elaboración propia.....	99
Figura [13.8]: Estabilidad de dispersión para muestras del tercer grupo. 20 minutos tras baño de ultrasonido (a). 1 hora tras baño de ultrasonido (b). Elaboración propia.....	101
Figura [13.9]: Estabilidad de dispersión para muestras del cuarto grupo. 20 minutos tras baño de ultrasonido (a). 1 hora tras baño de ultrasonido (b). Elaboración propia.....	102
Figura [13.10]: Resultados ajustados de velocidad en eje Y para muestras de aceite con nanopartículas HIGO en distintas concentraciones. Elaboración propia.	103
Figura [13.11]: Resultados ajustados de velocidad en eje X para muestras de aceite con nanopartículas HIGO en distintas concentraciones. Elaboración propia.	103
Figura [13.12]: Resultados ajustados para distribución de velocidad en eje Y para muestras de aceite con nanopartículas HIGO en distintas concentraciones. Elaboración propia.....	104
Figura [13.13]: Resultados ajustados para distribución de velocidad en eje X para muestras de aceite con nanopartículas HIGO en distintas concentraciones. Elaboración propia.....	104
Figura [13.14]: Resultados ajustados de velocidad en eje Y para muestras de aceite con nanopartículas TRHI en distintas concentraciones. Elaboración propia.	105
Figura [13.15]: Resultados ajustados de velocidad en eje X para muestras de aceite con nanopartículas TRHI en distintas concentraciones. Elaboración propia.	105
Figura [13.16]: Resultados ajustados para distribución de velocidad en eje Y para muestras de aceite con nanopartículas TRHI en distintas concentraciones. Elaboración propia.	106
Figura [13.17]: Resultados ajustados para distribución de velocidad en eje X para muestras de aceite con nanopartículas TRHI en distintas concentraciones. Elaboración propia.	106

1. Introducción

1.1. Contexto

La tribología es la ciencia que estudia la fricción, el desgaste y la lubricación en el contacto entre dos superficies sólidas en movimiento relativo. Factores que inciden directamente en la vida útil de maquinaria independiente de su función. Esto debido a que estos conceptos están ligados a prácticamente todos los elementos que posean movimiento y órganos de máquinas, tales como: engranajes, rodamientos, cilindros, bielas, ejes, cadenas, entre muchos más. Al respecto, la tribología busca prevenir la fricción y sus efectos asociados, como el desgaste y pérdidas energéticas, tomando en cuenta aspectos de maquinarias como su diseño, los tipos de superficie en contacto, el acabado superficial, la ciencia de los materiales involucrados, la geometría de los cuerpos, el sistema de lubricación utilizado, el medio donde toma lugar y las condiciones de operación [1].

La humanidad lleva utilizando principios tribológicos incluso desde antes que existieran registros históricos, tomando el ejemplo de frotar dos varas de madera rápidamente para generar fuego mediante fricción. Así como también se reconoce el uso de lubricantes para facilitar labores de carga y desplazamiento, ejemplo de esto es el uso de grasa animal en trineos para transportar grandes bloques de piedra durante la construcción de las pirámides en Egipto, o mover masivos monumentos mediante carros y carretas que poseían ruedas lubricadas, siendo la primera aproximación a un rodamiento de la cual se tiene registro [2]. Claro que debió pasar mucho tiempo antes de que estos fenómenos contaran con bases teóricas. Dicho respaldo surgió durante la revolución industrial (siglo XIX), etapa histórica donde se generaron grandes avances en tribología. Durante la época se tuvo por primera vez un fundamento matemático desarrollado por Osborne Reynolds, quien trabajó en teoría hidrodinámica de lubricación en una época donde la experimentación primaba.

Posteriormente durante el siglo XX, se publicó el primer trabajo sobre la modificación de la rugosidad de superficie de la mano de D. B. Hamilton [3] abriendo paso a numerosas investigaciones sobre el tema. Estas han continuado hasta la actualidad debido a los continuos avances tecnológicos y han concentrado gran parte de las investigaciones sobre tribología en las últimas décadas, donde los estudios relacionados a otras áreas a modificar, tales como la química de superficie o las propiedades físicas de los lubricantes presentan un interés científico en aumento.

Desde hace un tiempo conceptos como sustentabilidad y eficiencia energética están cada vez más arraigados en la sociedad y con justa razón, ya que el consumo de energía global sigue en constante aumento y los efectos negativos de esto cada vez más presentes [4]. Donde la reducción de los gases de efecto invernadero (GEI) y la transición de la quema de combustibles fósiles hacia matrices energéticas menos dañinas para el medio ambiente, debería ser la mayor prioridad para todos.

El consumo actual de lubricantes anualmente bordea los 40 millones de toneladas [5], siendo su utilización el método más común para evitar fricción y desgaste en maquinarias. En materia energética, aproximadamente un 23% (119 [EJ]) del consumo total de energía a nivel mundial proviene de contactos tribológicos [6]. De este total, un 20% (103 [EJ]) es usado para sobreponerse a la fricción y el 3% restante (16 [EJ]) es usado para remanufacturar piezas desgastadas y equipos de repuesto para fallas relacionadas con el desgaste.

1.2. Motivación

El uso de nuevas tecnologías aplicadas en tribología puede provocar un impacto formidable en temas como el consumo energético mundial, y la reducción tanto de emisiones como de costos asociados. Una serie de estudios encabezados por K. Holmberg, han fijado su atención en calcular el impacto de la fricción y el desgaste sobre el consumo de energía, gasto económico y emisiones de CO_2 en una escala global [6]. En dichos estudios se ha establecido que, al aplicar nuevas tecnologías en cuanto a materiales, superficies y lubricación para reducir la fricción y el desgaste en vehículos, maquinaria y otros equipos en todo el mundo, las pérdidas energéticas podrían reducirse potencialmente un 40% a largo plazo (15 años) y en un 18% a corto plazo (8 años). A nivel mundial esto se traduciría en ahorros que ascienden hasta el 1,4% del producto interno bruto (PIB) anual y al 8,7% del consumo total de energía en el largo plazo.

Para desarrollar estas nuevas tecnologías existen investigaciones en distintas materias que pueden afectar positivamente las propiedades tribológicas de una superficie. Las tres variables principales que pueden ser modificadas para influenciar la migración de lubricantes son; rugosidad de superficie, química de superficie y las propiedades físicas del lubricante, siendo este último factor el menos estudiado en la literatura actualmente. Al respecto, las propiedades físicas del lubricante pueden ser modificadas al incorporar otros elementos, para este caso específico, nanopartículas de óxido de grafeno.

En la búsqueda de soluciones tecnológicas que optimicen las propiedades tribológicas, la incorporación de nanopartículas ha cobrado relevancia debido a su capacidad para modificar el

comportamiento de los lubricantes a nivel microscópico. Las nanopartículas, especialmente aquellas basadas en materiales avanzados como el óxido de grafeno, tienen el potencial de mejorar la lubricación y reducir la fricción y el desgaste debido a su alta relación superficie-volumen y propiedades únicas, como su capacidad de formación de capas protectoras sobre las superficies en contacto. Estudios recientes han demostrado que la adición de nanopartículas de óxido de grafeno no solo mejora las propiedades reológicas de los lubricantes, sino que también incrementa su resistencia al desgaste y reduce la fricción en un amplio rango de condiciones de operación [7]. Estas modificaciones, además de contribuir a la eficiencia energética, podrían tener un impacto significativo en la durabilidad de los equipos y en la sostenibilidad de los procesos industriales. La combinación de estos avances científicos promete una contribución esencial a los desafíos actuales de sostenibilidad y reducción de emisiones en sectores como el automotriz y el manufacturero [8].

En esta investigación se busca establecer el efecto de la incorporación de nanopartículas de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido, con distintas cantidades de grupos funcionales y ratios de carbono y oxígeno, en la modificación de las propiedades reológicas de aceites base libres de aditivos. Donde el potencial efecto que esto puede tener sobre la tribología de una superficie puede significar una gran reducción de consumo energético para sobreponerse a la fricción y disminuir el desgaste de la superficie.

1.3. Objetivos

A continuación, se presenta el objetivo general y los objetivos específicos del trabajo de título a realizar por el estudiante.

1.3.1. Objetivo general

Establecer el efecto de la incorporación de nanopartículas de óxido de grafeno en aceites base libre de aditivos, sobre la viscosidad, mojabilidad y migración de lubricantes.

1.3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido con diferentes grados de oxidación mediante el método de Hummers modificado.
- Caracterizar química y morfológicamente las nanopartículas, utilizando Espectroscopía Raman, microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (TEM), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), obteniendo su tamaño, forma, espesor, calidad, grupos funcionales presentes y relación carbono oxígeno (C/O).
- Analizar la estabilidad de las nanopartículas en diferentes solventes mediante estudios de dispersión.
- Analizar los cambios de manera crítica; con respecto al ángulo de contacto, su histéresis, la tensión superficial y la migración de lubricante en la superficie base, para las distintas nanopartículas, solventes y concentraciones.

2. Antecedentes

2.1. Propiedades de líquidos en contacto con superficies

Las propiedades de los líquidos son un aspecto fundamental a considerar en el marco de la migración de lubricantes, ya que permiten comprender la causa del fenómeno y como modificarlo. Entre estas propiedades, destacan su alta incompresibilidad, la capacidad de fluir y adaptarse a la forma de un recipiente. Por otro lado, la importancia de algunas de estas propiedades se ve aumentada al analizar líquidos en contacto con superficies, debido a que afectan a las fuerzas superficiales presentes en estos, estas consisten en la cohesión y adhesión. Estas fuerzas son las responsables de diversos fenómenos, incluyendo la migración de lubricantes, y están directamente relacionadas con otras propiedades presentes en los líquidos, como lo son la tensión superficial y la capilaridad. A continuación, se presentan más a detalle los factores involucrados al analizar un líquido en contacto con una superficie, haciendo énfasis en cómo afecta cada uno a la migración de lubricantes.

2.1.1. Rugosidad de superficie

La rugosidad de la superficie, entrega información sobre las irregularidades presentes en una superficie y puede ser cuantificada por las variaciones del vector normal en comparación al de la superficie en su forma ideal. Si estas desviaciones son grandes se presenta una superficie áspera, por el contrario, si son leves la superficie será más lisa. Como se nota en la Figura [2.1], si se observan microscópicamente piezas mecanizadas, se notará que sus superficies incorporan una forma compleja hecha de una serie de picos y canales de diferentes alturas, profundidades y espacios.

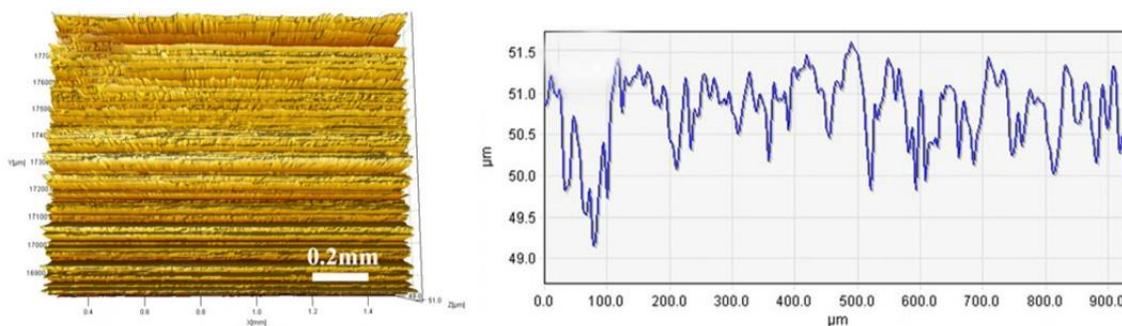


Figura [2.1]: Superficie topográfica 3D y perfil 2D de superficie. Dai et al. (2014) [3].

En el contexto de migración de lubricantes, la rugosidad de superficie posee un rol primordial, ya que al estudiar un contacto tribológico con lubricación mixta, la presencia de asperezas en conjunto con ausencia de lubricante genera un aumento en la fricción. Esto origina un aumento en la temperatura y este gradiente de temperatura es uno de los factores principales en la migración. Por otro lado, es de sumo interés ver cómo afectan las distintas rugosidades de materiales al fenómeno de la migración. Se han realizado estudios en la literatura [3, 4] para determinar la influencia de la rugosidad de superficie en la migración de aceites, los cuales exponen que efectivamente la rugosidad de superficie es un factor de importancia. Los resultados [5] muestran que el ratio de desplazamiento de aceites aumenta en la presencia de superficies más ásperas y que la orientación de las asperezas puede disminuir la velocidad del desplazamiento cuando estas son perpendiculares a la dirección del gradiente de temperatura. Sin embargo, los estudios han demostrado que esta influencia de la rugosidad se ve disminuida en presencia de aceites de mayor viscosidad, por lo que al aumentar la viscosidad las diferencias de velocidades generadas por rugosidad son casi nulas. Por otro lado, se ha determinado que la orientación de las imperfecciones sí influye fuertemente la migración, por lo que se han realizado estudios con diversas tipologías para concluir sobre si las asperezas pueden actuar como barrera, ante esto, los resultados expuestos afirman que sí puede actuar como barrera o guiar el desplazamiento dependiendo de la orientación, sin embargo existe un límite dependiente del gradiente de temperatura, donde en presencia de gradientes superiores al límite las gotas pueden vencer la barrera y siguen su desplazamiento hacia la zona más fría.

2.1.2. Química de superficie

La química de superficie consiste en la composición química de los primeros nanómetros de un sólido, líquidos o gas. Esta se involucra directamente en los fenómenos químicos que ocurren en la interfaz de dos superficies, las cuales pueden ser sólido-líquido, sólido-gas, sólido-vacío, líquido-gas, etc. Su función está destinada a modificar la composición química de una superficie por incorporación de elementos seleccionados o grupos funcionales, que producen diversos efectos deseados o mejoras en las propiedades de superficie o interfaz. La química de superficie determina que reacciones químicas tendrán lugar en la interfaz con otras moléculas, por lo tanto, establecerá si se produce adsorción, absorción o desorción entre la superficie y la otra sustancia involucrada, si existirá una capa hidrófila o hidrófoba, o si la sustancia cristalizará o catalizará.

En el marco de migración de lubricantes, desde la literatura [6] es bien sabido que la mojabilidad de las superficies puede ser ajustada al modificar la química de superficies, lo que conduce a una mojabilidad anisotrópica, es decir, el ángulo de contacto presentará valores distintos al ser medido desde direcciones diferentes. Las superficies con un comportamiento de mojabilidad anisotrópica son de alto interés para controlar la migración de lubricantes bajo el

efecto de un gradiente de temperatura aplicado. De los estudios realizados en la literatura [9, 10], se ha podido concluir que es posible limitar el movimiento de gotas utilizando patrones que involucren zonas hidrófobas e hidrófilas, permitiendo así el transporte de líquido de manera controlada. Por otro lado, también se observó que al confinar el líquido aumentando las zonas hidrófobas, se producía un aumento en la velocidad de migración. Otros estudios han demostrado que se puede reducir el efecto del ángulo de contacto y su histéresis, y dada una configuración específica se podían conseguir bajos ángulos de contacto e histéresis, factor que beneficia la migración de lubricantes.

2.1.3. Tensión superficial

La tensión superficial, es la tendencia de las superficies líquidas a contraerse en el área superficial mínima posible. Al analizar un líquido, se aprecia que debido a las fuerzas cohesivas presentes, una molécula es atraída de manera equitativa en todas las direcciones de las demás moléculas vecinas, resultando en una fuerza neta cero, pero las moléculas presentes en la superficie no cuentan con otras moléculas en cada dirección y por lo tanto son atraídas hacia el interior, lo que genera presión interna y fuerza a las superficies líquidas a contraerse hasta su mínima área.

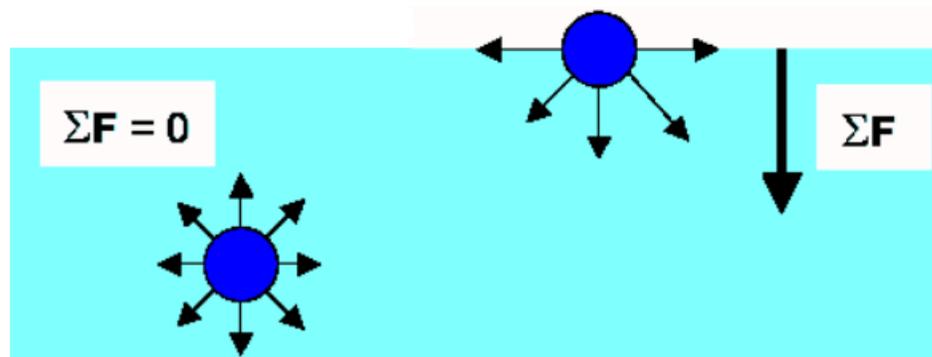


Figura [2.2]: Sumatoria de fuerzas cohesivas presentes en una molécula. Elaboración propia.

Esta propiedad es de suma importancia en la dinámica de fluidos, la cual se rige por las ecuaciones de Navier-Stokes, que relacionan las variaciones temporales y espaciales del campo de velocidad de los fluidos, con el esfuerzo de corte, normales y fuerzas del cuerpo. De estas ecuaciones se concluye que, la componente normal de los esfuerzos hidrodinámicos debe equilibrarse con la porción de tensión superficial debido a la curvatura y la componente tangencial de los esfuerzos hidrodinámicos, debe equilibrar la porción tangencial del gradiente de tensión superficial. Por lo tanto, es posible afirmar que existe migración de fluidos causada por variaciones en la tensión superficial. En la literatura [11] existen diversos estudios para determinar la relación entre la tensión superficial y la temperatura para distintos fluidos, en los

cuales se afirma que la tensión superficial disminuye al aumentar la temperatura. Esta propiedad además está directamente relacionada con la mojabilidad, como se verá más adelante.

2.1.4. Energía superficial

La energía libre de superficie, o energía libre interfacial o energía de superficie, cuantifica la interrupción de los enlaces intermoleculares que ocurre cuando se crea una superficie. También puede definirse como el exceso de energía en la superficie de un material en comparación con el volumen, o como el trabajo requerido para cortar una muestra, creando dos superficies. La forma más común de medir la energía superficial es a través de experimentos de ángulo de contacto. En este método, el ángulo de contacto de la superficie se mide con varios líquidos, generalmente agua y diyodometano. En base a los resultados de estos experimentos y conociendo la tensión superficial de los líquidos, se puede calcular la energía superficial. En la práctica este análisis se realiza automáticamente mediante un medidor de ángulo de contacto.

Respecto a su influencia en migración de lubricantes, se reconoce que un gradiente de energía superficial induce una fuerza sobre las gotas en las etapas iniciales del movimiento [4]. Además, dado su estrecha relación con el ángulo de contacto, es un punto importante a considerar, y es posible afirmar que las zonas con mayor energía libre de superficie presentarán un ángulo de contacto inferior al de las zonas con menor energía superficial.

2.1.5. Mojabilidad

La mojabilidad, es la capacidad que tiene un líquido de extenderse y dejar una traza sobre un sólido. Esta depende de las interacciones intermoleculares de las moléculas superficiales de las sustancias presentes en la interfaz. Las fuerzas adhesivas entre líquido y sólido provocan que el líquido se extienda sobre la superficie, mientras que las fuerzas cohesivas del líquido hacen que éste se abulte y tiende a evitar la extensión. La mojabilidad puede ser determinada a partir del ángulo de contacto, en general un ángulo de contacto pequeño ($< 90^\circ$) indica que la mojabilidad es alta, y por tanto el fluido se extenderá por la superficie, al contrario, si el ángulo de contacto es grande ($> 90^\circ$) significa que la mojabilidad es baja, y el fluido disminuirá el contacto con la superficie, formando una gota compacta.

En este caso, dadas las prestaciones que se esperan de un aceite en cualquier aplicación, es lógico que se busque una mojabilidad muy alta. Por lo tanto, al poner aceite sobre una superficie metálica, se observan ángulos de contacto que varían generalmente entre los 5 y 20° .

Se le denomina ángulo de contacto, al ángulo donde una interfaz líquido-vapor, se encuentra con una superficie sólida. En un sistema que presente los tres estados mencionados a una temperatura y presión dadas, tiene un ángulo de contacto de equilibrio único. Sin embargo, en la práctica a menudo se observa un fenómeno dinámico de histéresis del ángulo de contacto, que va desde el ángulo de contacto de avance (máximo) hasta el ángulo de contacto de retroceso (mínimo), el ángulo de equilibrio se encuentra dentro de estos valores y puede calcularse a partir de ellos. Este ángulo de contacto de equilibrio refleja la fuerza relativa de la interacción molecular de líquido, sólido y gas.



Figura [2.3]: Ángulos de contacto de avance y retroceso para la migración de una gota de lubricante [14].

Considerando el procedimiento de la migración, el borde frontal de una gota se arrastra hacia adelante, mientras que el borde trasero se encoge. En otras palabras, el ángulo de contacto del borde de avance aumenta, mientras que el ángulo del borde de retroceso disminuye. Como resultado [12], se encuentra una fuerza de retención lateral. Este hallazgo significa que la fuerza impulsora originada por los gradientes de tensión de la interfaz, deben superar esta fuerza de retención antes de que la gota pueda migrar. Otros aspectos importantes relacionados con el ángulo de contacto, como lo son la hidrofobicidad o la mojabilidad, serán vistos más adelante en este informe.

2.1.6. Capilaridad

La capilaridad es una propiedad de los fluidos, la cual depende de la tensión superficial, que a su vez depende de la cohesión del líquido. En su definición la capilaridad consiste en la capacidad de un líquido de subir o bajar por un tubo capilar. Cuando un líquido sube por un tubo capilar, se debe a que la cohesión entre sus moléculas es menor que la adhesión del líquido con la superficie del tubo, es decir, es un líquido que moja. El líquido sigue subiendo hasta que la tensión superficial es equilibrada por el peso del líquido que llena el tubo, como pasa en el caso del agua. Por otro lado, cuando la cohesión entre las moléculas de un líquido es más potente que

la adhesión, como en el caso del mercurio, la tensión superficial hace que el líquido descienda a un nivel inferior y su superficie es convexa.

Respecto al efecto de la capilaridad en migración de lubricantes, al analizar gotas en escala microscópica, el efecto de las fuerzas capilares y de Van der Waals se vuelve más dominante sobre la convección y otras fuerzas corporales de largo alcance, lo que hace que la activación del flujo por capilaridad sea atractiva. La acción capilar basada en el cambio de la superficie o la tensión interfacial del líquido en contacto con un sólido puede ser manipulada mediante campo eléctrico, campo magnético, gradiente térmico y gradiente de concentración química, siendo estos dos últimos los de mayor interés para el caso.

Al estar en la presencia de un gradiente de tensión superficial, se presentan dos modos básicos de flujo [11, 13]. Los gradientes de temperatura perpendiculares a una capa líquida, producen inestabilidad de Marangoni y construyen circulaciones de Bernard-Marangoni dentro de la capa del líquido. Los gradientes de temperatura tangenciales a la superficie del líquido, por otro lado, producen un gradiente de tensión superficial a lo largo de la superficie del líquido e inducen un flujo superficial de regiones de tensión superficial baja a alta. Como se muestra en la Figura [2.4], el flujo superficial se difunde en profundidad debido a la continuidad del esfuerzo cortante, y eventualmente forma un flujo inverso en áreas más profundas para conservar la masa. Al estar en contacto con una superficie sólida, las circulaciones de Marangoni se forman debido a la inclinación de las gotas hacia el lado más frío y la tendencia de las capas líquidas a moverse hacia el punto más alto de las gotas, ya que es más frío y tiene una tensión superficial más alta.

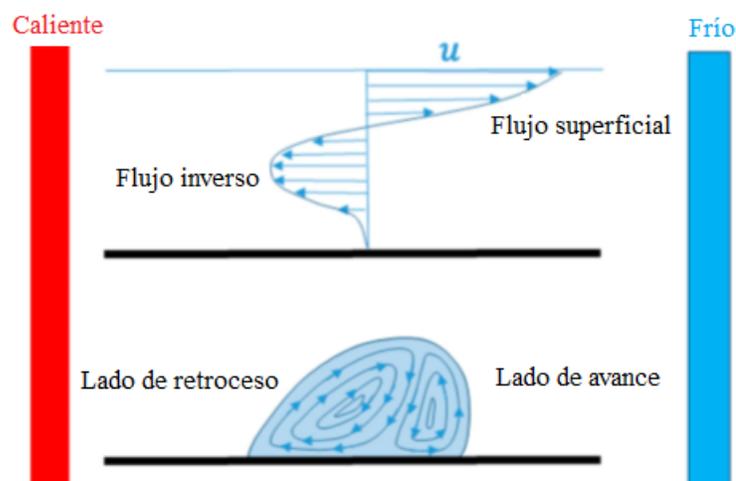


Figura [2.4]: Modos de flujo debido al efecto de las fuerzas capilares, debido a la presencia de un gradiente de tensión superficial. Karbalaei et al. (2016) [11].

2.2. Migración de lubricantes

La migración de lubricantes en un contacto tribológico consiste en el desplazamiento de un lubricante líquido desde una zona de la superficie de contacto hacia otra, este desplazamiento es generado por un gradiente de temperatura, el cual causa un gradiente sobre la tensión superficial de una gota de lubricante y como consecuencia de este gradiente se crea un vórtice termo-capilar. Mientras este vórtice se desarrolla, la gota migra hacia la zona de menor temperatura, estudios en la literatura [14, 15] han demostrado que mientras el gradiente de temperatura presente sea más alto, mayor será la intensidad de la convección termo-capilar interna presentada por la gota, lo que conlleva a mayores velocidades de desplazamiento.

El desplazamiento del lubricante se debe a un gradiente de temperatura presente en escala de micrones. Este gradiente es generado debido a aumentos de temperatura por fricción, los cuales a su vez se producen por el contacto de las asperezas presentes en las superficies involucradas, ya que la carga normal en el contacto lubricado de manera mixta, es distribuida tanto por la película de aceite como por las asperezas en contacto. Por lo tanto, las zonas que presenten mayor contacto entre asperezas presentarán un incremento en su temperatura, mientras que las zonas que no presentan contacto de asperezas mantendrán su temperatura considerablemente baja, dando como resultado el gradiente de temperatura ya mencionado. Este gradiente de temperatura a su vez induce un gradiente en la tensión superficial, y en conjunto son los factores que conllevan a la migración del lubricante, ya que, para reducir su energía libre de superficie, el lubricante se desplaza desde las regiones más calientes hacia las más frías [13, 15]. Lo que se traduce en lubricación insuficiente en los contactos de las asperezas, zona donde justamente se requiere con mayor urgencia.

Desde un punto de vista teórico, la migración de lubricantes en un contacto tribológico puede ser aproximada por el desplazamiento de un lubricante sobre una superficie sujeta a un gradiente de temperatura. En este contexto se presentan distintas fuerzas, las cuales inducen o suprimen el movimiento del lubricante, por lo que deben ser tomadas a consideración. A continuación, se presenta un esquema que ilustra las fuerzas presentes en una gota de lubricante bajo el efecto de un gradiente de temperatura dado.

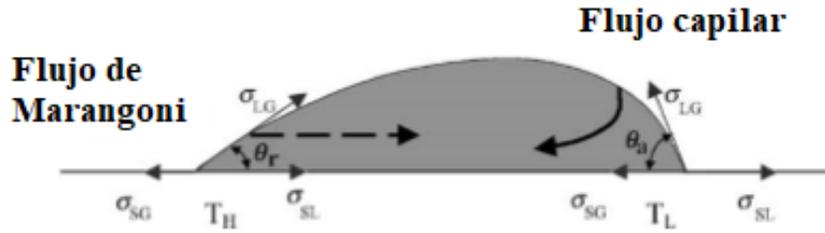


Figura [2.5]: Fuerzas presentes en una gota de lubricante sobre una superficie sujeta a un gradiente de temperatura. Tseng et al. (2004) [14].

En primera instancia, debe considerarse una fuerza de resistencia viscosa, la cual puede estimarse por el esfuerzo viscoso presente en la interfaz sólido/líquido. En el caso de gradientes de temperatura aplicados, las velocidades resultantes se encuentran en un orden de mm/s, indicando que las fuerzas viscosas dominan sobre las fuerzas inerciales. Además, se inducen fuerzas capilares que surgen del desbalance de la fuerza de Young (considerando las fuerzas de tensión interfacial dependientes de la temperatura en la interfaz de gas-sólido y sólido-líquido) para minimizar la energía libre de superficie. En adición, dado el gradiente de tensión superficial inducido se presentan fuerzas resultantes de Marangoni. En conjunto, las fuerzas capilares y de Marangoni conllevan además a la formación de vorticidades complejas al interior de los lubricantes, las cuales influyen y modifican aún más el movimiento del lubricante. Finalmente, la forma de la gota es diferente en el borde delantero y trasero, debido a las diferencias en el ángulo de contacto de avance y en el de retroceso, conocido como histéresis del ángulo de contacto, esta diferencia en la forma es apreciable en la Figura [2.5].

2.3. Aceites base libre de aditivos

En la literatura, ha sido demostrado que los aditivos pueden modificar las propiedades de migración de un lubricante. Por tanto, para poder analizar de manera correcta el efecto de la incorporación de nanopartículas de óxido de grafeno, es necesario utilizar aceites base libre de aditivos. En este caso, se utilizarán aceites base PAO (poli-alfa-olefina), estos son aceites de base sintética de alta pureza, los cuales poseen una estructura química que confiere propiedades de interés tales como un bajo punto de congelación y mejores respuestas frente a elevadas presiones y temperaturas extremas de trabajo. También presentan una baja reactividad ante radicales libres, oxígeno o ácidos, lo que les confiere una mayor durabilidad en comparación a aceites minerales convencionales, y además las convierte en el candidato ideal para el propósito de este trabajo.

2.4. Viscosidad

El aspecto más importante a la hora de elegir un lubricante es su viscosidad cinemática, esta propiedad indica como de pesada es la base del lubricante y se mide en centistokes (cSt). Esta propiedad es esencial para asegurar una correcta lubricación hidrodinámica, por ejemplo, para sistemas que funcionan a altas velocidades y alta carga, como el caso de cojinetes planos o en sistemas hidráulicos de baja presión se requieren aceites minerales de baja viscosidad. Por otro lado, para cargas mayores y velocidades más bajas, serán necesarios aceites con una mayor viscosidad. Además, también es importante conocer el índice de viscosidad, el cual indica la capacidad de un lubricante de mantener constante su viscosidad en un amplio rango de temperaturas. Este se determina a partir de los valores de viscosidad a 40 y 100°C, un alto índice de viscosidad indica que el cambio de la viscosidad es pequeño, mientras que uno bajo indica que el aceite presentará grandes cambios en su viscosidad al variar la temperatura.

Respecto a la viscosimetría, el instrumento para medir la viscosidad de un fluido es el viscosímetro, de los cuales existen diferentes tipos; viscosímetros de rotación, de vibración o de tubo capilar. En este caso, para medir la viscosidad resultante de los lubricantes modificados en función de la temperatura, se utilizará un reómetro rotacional, ya que este se emplea para fluidos que no pueden definirse con un único valor de viscosidad y por tanto requieren más parámetros de los que puede proporcionar un viscosímetro.

2.5. Nanopartículas de óxido de grafeno

El óxido de grafeno es un material bidimensional, considerado como grafeno funcionalizado con grupos oxigenados. Hace unos años, se publicó la transparencia de la mojabilidad del grafeno, que muestra la influencia del número de láminas de grafeno depositadas en diferentes materiales sobre la mojabilidad resultante. Al aumentar el número de capas, el ángulo de contacto se transforma en el valor del grafito bulk, mientras que para menos de 6 capas de grafeno, el ángulo de contacto permanece sin cambios. Además, se demostró que, dependiendo del disolvente utilizado (agua o acetona), el grafeno puede tener propiedades hidrófilas o hidrófobas, que pueden correlacionarse con diferentes grupos funcionales unidos al grafeno dependiendo del disolvente. No solo el grafeno sino también sus derivados, el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido son candidatos prometedores para modificar la mojabilidad resultante. Se demostró que, dependiendo de la ruta sintética, se puede modificar la cantidad de grupos terminales funcionales que contienen oxígeno y la relación carbono oxígeno. Esto tiene una influencia significativa en el grado resultante de hidrofobicidad y, por lo tanto, en la mojabilidad de las superficies.

2.5.1. Tipo de nanopartículas

Para este trabajo, se sintetizaron nanopartículas de óxido de grafeno mediante el método de Hummers con niveles de oxidación bajos y altos, y nanopartículas de óxido de grafeno reducidas. Mediante el proceso de oxidación y reducción, se puede modificar la cantidad de grupos funcionales y la relación carbono oxígeno, lo que permite la posibilidad de adaptar la química de las nanopartículas fabricadas. Dado que ambos procesos pueden afectar el tamaño resultante, el grosor y la calidad de las nanopartículas, es importante caracterizar completamente las nanopartículas después de la fabricación.

2.5.2. Tipo de enlace

Aunque la estructura y propiedades del óxido de grafeno dependen del método de obtención y el grado de oxidación, normalmente se conserva la estructura de las capas de materia prima, pero las láminas están separadas entre sí por el doble de distancia que en el grafito. Además de grupos de oxígeno epóxido (átomos puente de oxígeno), se han hallado experimentalmente los siguientes grupos funcionales: carbonilo ($=\text{CO}$), hidroxilo ($-\text{OH}$), fenol y grupos organosulfurados enlazados por ambos lados. A priori, resulta de interés que una única lamina (grafeno) sea más dura y resistente que la superposición de muchas (grafito). Esto es debido a que, en el grafito, las láminas de carbono están unidas por las fuerzas de Van der Waals, que son fuerzas mucho más débiles que las uniones covalentes entre los átomos de carbono que forman una lámina de grafeno con hibridación sp^2 .

3. Metodología

A continuación, se detalla la metodología a utilizar para lograr los objetivos planteados para el trabajo.

3.1. Preparación de óxido de grafeno

La síntesis, purificación y secado de óxidos de grafeno se realizan en base a una modificación del método de Hummers y Offeman [16]. A continuación, se desglosan las etapas de la metodología implementada en la preparación.

Síntesis de óxidos de grafeno

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

Purificación

- 1.- Lavado con ácido.
- 2.- Lavado con agua.

Secado

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

Para los fines de esta investigación se fabrican nanopartículas de GO con distintos grados de oxidación, esto implica en la práctica modificar la cantidad de permanganato de potasio (agente oxidante) adicionado en el proceso. Para producir nanopartículas de GO con bajo grado de oxidación (LOGO) se utiliza una relación de 1:3 entre el grafito y el permanganato, en cambio, para sintetizar un GO con alto grado de oxidación (HIGO) la relación es de 1:6. Además, existen diferencias en las etapas de oxidación y remoción del permanganato, ya que estas ocurren en distintas temperaturas. Por un lado, para LOGO se utiliza un baño de hielo para controlar la

temperatura de la reacción, por el contrario, para la producción de HIGO se aumenta la temperatura para promover la reacción [17].

3.1.1. Síntesis de GO (LOGO e HIGO)

En un vaso de precipitado de 1 [L] se agregan 250 [mL] de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 a 95-97%), 5 [gr] de nitrato de sodio ($NaNO_3$), 10 [gr] de grafito para GO con bajo grado de oxidación (LOGO) y 5 [gr] de grafito para GO de alto grado de oxidación (HIGO), mientras se agita energéticamente en un baño de hielo, siempre a una temperatura inferior a 10 [°C], se realiza esta agitación por 30 [min] para dispersar los sólidos en el ácido. Una vez terminada la agitación, se adicionan 0,75 [gr] de permanganato de potasio ($KMnO_4$) cada 6 [min], repitiendo esta adición por 4 [hr], agregando un total de 30 [gr] de permanganato, manteniendo el baño de hielo en todo momento. La adición lenta, busca evitar la formación de aglomerados de permanganato o el aumento de la temperatura debido al carácter exotérmico de la reacción. Terminada la adición de permanganato, se agita energéticamente por 30 [min] a temperatura ambiente para sintetizar LOGO y a una temperatura de 50 [°C] para el HIGO. En este proceso ocurre la reacción principal de oxidación del grafito. Posteriormente, se debe traspasar lentamente la mezcla a un vaso de precipitado de 2 [L] con 500 [mL] de agua destilada. En el caso de LOGO el vaso de 2 [L] debe estar en baño de hielo y su mezcla siendo agitada energéticamente para generar una buena disipación del calor generado en la etapa anterior, esto durante 15 [min], siempre manteniendo el baño de hielo. Para el HIGO, la mezcla debe ser agitada por 30 [min] a 95 [°C] asistido por una placa calefactora. En este proceso se produce la hidratación y una reacción secundaria de oxidación del óxido de grafeno. El último paso de la síntesis es finalizar la reacción adicionando lentamente 400 [mL] de peróxido de hidrógeno para retirar el exceso de permanganato sin reaccionar. Esta nueva mezcla para la síntesis de LOGO se debe agitar por 30 [min]. Para el HIGO la mezcla debe ser agitada por 1 [hr] a 60 [°C]. Finalmente, se deja la solución objetivo en reposo por una noche para sedimentar el óxido de grafeno, este se debe ser purificado y secado que será descrito a continuación.

3.1.2. Purificación

La purificación tiene como objetivo principal remover impurezas generadas durante el proceso de síntesis del óxido de grafeno. En primera instancia, se lleva a cabo un primer lavado ácido para remover los subproductos obtenidos en la oxidación, luego se realizan múltiples lavados de agua para eliminar el exceso de ácido. Estos lavados pueden ser realizados mediante centrifugación o filtración, para el caso de esta experiencia, se utilizó filtración. La mezcla obtenida en la síntesis del GO se asemeja al barro, y se concentra al fondo del vaso tras precipitar, dejando un sobrenadante claro. El sobrenadante es desechado, una vez eliminado se procede a un lavado del “barro” con 400 [mL] de ácido clorhídrico 16 [%] mediante filtración al

vacío asistido con agua destilada. El material filtrado es vuelto a ser dispersado en un vaso de precipitado de 2 [L] con 1 [L] de agua destilada. Esta nueva dispersión se deja en reposo absoluto por 2 noches para lograr la precipitación del óxido de grafeno. Una vez transcurrido el tiempo de reposo, el sobrenadante resultante es separado y el precipitado está listo para ser lavado con agua. El sedimento es filtrado solamente con agua destilada hasta que el líquido filtrado posea un pH neutro (pH 7). Finalmente, el “barro” resultante es depositado en una placa Petri para pasar a la etapa de secado.

3.1.3. Secado

Para la etapa de secado se cuenta con dos opciones, realizarlo mediante calor o liofilización, en el caso de esta experiencia se utilizó secado por calor. La primera etapa del proceso consiste en secar el “barro” durante 12 [hr] en una estufa con una temperatura de 60 [°C]. Seguido, se procede a secar en vacío a una temperatura de 110 [°C] por 5 [hr], con lo que se obtiene un producto aglomerado en estructura de piedrecilla. Finalmente, el GO obtenido debe ser sometido a un proceso de molienda para generar un polvo de tamaño uniforme.

3.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido

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

3.3. Estabilidad solvente

Se consideran estudios que analizan la estabilidad y comportamiento de la dispersión de nanopartículas de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido en distintos solventes. Trabajos desarrollados por Paredes et al. [18], Konios et al. [19] y Khan et al. [20]. Estos estudios tienen en común el haber utilizado solventes orgánicos, y los más recurrentes son agua destilada, acetona, metanol, etanol y etilenglicol.

Para este trabajo se utilizará agua destilada para comparar sus resultados con las mezclas de aceite base libre de aditivos, en este caso PAO 4 y PAO 8, con las nanopartículas. A su vez se generarán muestras con distinto peso para las nanopartículas, pudiendo así tener una idea sobre el efecto de las distintas concentraciones. De esta manera se utilizarán pesos de 1, 2 y 4 [mg] disueltos en 20 [mL] de solvente, obteniendo así concentraciones de 0.05, 0.1 y 0.2 [mg/mL] respectivamente. Estos valores se establecieron considerando que en otras investigaciones se ha concluido que concentraciones superiores a 0.1 [mg/mL] no presentan mejoras en resultados de pruebas tribológicas [21].

En un principio se propuso someter las soluciones a pruebas para medir el potencial zeta, parámetro fundamental que afecta a la estabilidad de partículas de una solución. Debido al contexto de pandemia que aqueja a la sociedad esto no fue posible, ya que existieron problemas tanto de coordinación, como de accesibilidad a laboratorios. Como alternativa se decidió optar por un método de análisis visual, el cual permitiera tener un indicio de la estabilidad de las distintas muestras tomando imágenes de estas en intervalos de 20 minutos durante 2 horas, tomando en cuenta el tono de las muestras y verificando si existía o no sedimentación.

3.4. Equipo ángulo de contacto

Las mediciones de ángulo de contacto se llevan a cabo utilizando un equipo especializado para el análisis de gotas, el *Drop Shape Analyzer* modelo DSA25E de la empresa Krüss. Al utilizar este equipo, es posible determinar la mojabilidad de una gota sobre una superficie determinada gracias a su cámara de alta resolución, la cual permite obtener mediciones precisas y confiables sobre la energía libre de superficie, tensión superficial y ángulo de contacto de una gota.

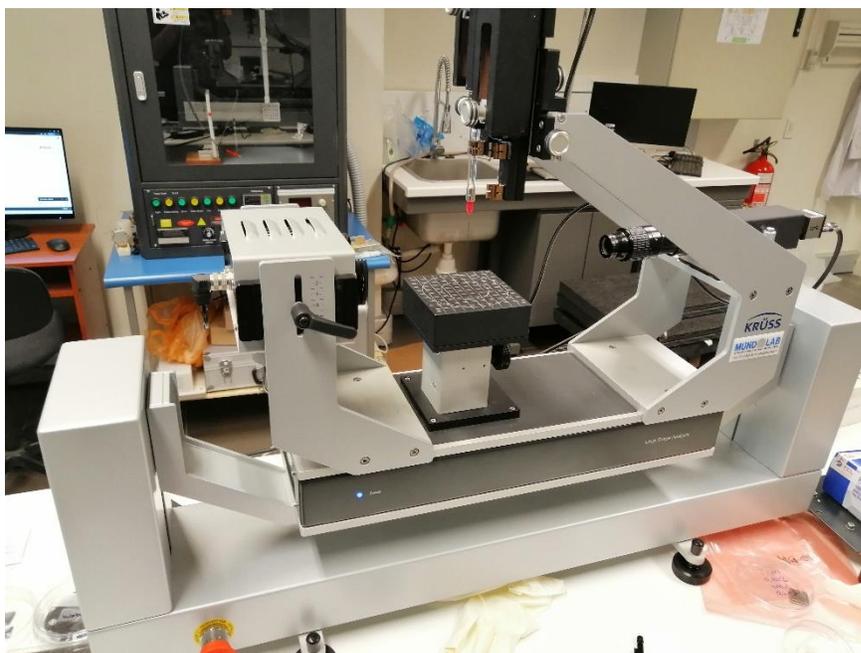


Figura [3.1]: *Drop Shape Analyzer* (DSA25E, Krüss).

Las mediciones de ángulo de contacto pueden ser estáticas o dinámicas, ya que el equipo es capaz de rotar hasta una inclinación de 90° controlando su velocidad de rotación mediante el software computacional (*ADVANCE*) utilizado para realizar las mediciones. La toma de datos se lleva a cabo de manera semi automática, ya que el programa permite programar los pasos a realizar en las mediciones, pudiendo así incluir grabación de la misma, definir la frecuencia de las mediciones, inclinación, velocidad de rotación entre otras variables.

Para medir los ángulos de contacto, es necesario fijar la inclinación de la cámara en 3 [mm] mediante un tornillo de precisión que posee la misma. Posteriormente se ajusta la altura de la plataforma sobre la cual se posicionan las superficies de estudio, de manera que se pueda ver de manera clara en la pantalla del computador. Posteriormente se debe llenar la jeringa a utilizar con el fluido a analizar según corresponda, para esto se posiciona el vial de la muestra bajo la jeringa, se baja la jeringa cuidadosamente para que alcance a insertarse en el líquido, para luego seleccionar la opción de llenado en el software. Una vez lista la muestra en la jeringa, se define el volumen deseado para las gotas que serán generadas, en este trabajo se utilizarán gotas de 3 [μL]. Volumen definido con la finalidad de evitar el efecto de la gravedad en las mediciones [22,23]. Luego se procede a generar una gota para calibrar el resto de los factores, es importante destacar que para las mediciones la primera gota debe ser descartada, ya que es posible que su volumen no sea el adecuado. Una vez con la gota en la punta de la aguja, se procede a depositarla en la superficie mediante el mecanismo inteligente que posee el equipo, el cual permite definir el rango de movimiento de la jeringa para evitar dañar tanto la aguja como la jeringa.

Una vez posicionada la gota sobre la superficie, se procede a ajustar el zoom de la cámara, buscando siempre que esta ocupe la mitad de la imagen digital visible en pantalla. Una vez listo, se procede a ajustar el foco de la cámara, se sabrá que está bien enfocado una vez que sea posible ver de manera nítida la aguja en la imagen. Conseguido el paso anterior se procede a calibrar la escala de distancia en el programa, para esto es necesario ingresar un valor conocido para que el programa determine la escala, en este caso se utiliza el diámetro de la aguja, el cual debe ser medido con micrómetro para otorgar la mayor exactitud posible en las mediciones, de esta manera se procede a ajustar los extremos de la aguja en el programa e ingresar el valor conocido en milímetros, permitiendo así al programa determinar la relación entre pixeles y milímetros. Finalmente, utilizando como referencia una gota depositada es necesario definir en el software el *baseline*, línea que define los límites de la zona donde la gota tiene contacto con la superficie, el software es capaz de detectar automáticamente el baseline, pero al ajustarlo de manera manual se asegura que este no varíe durante la medición generando valores erróneos.

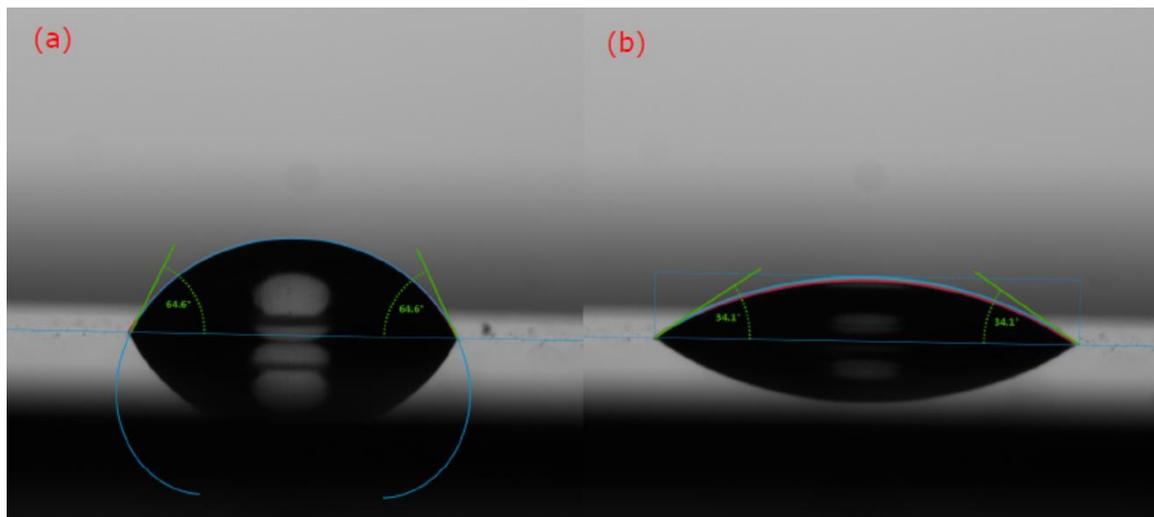


Figura [3.2]: Ejemplos de baseline en mediciones de ángulo de contacto. Tiempo cero (a). Transcurrido 10 segundos (b).
Elaboración propia.

Con el equipo calibrado correctamente se procede con las mediciones a realizar, para los fines de esta investigación se realizarán al menos 6 mediciones por muestra para así reducir la dispersión en los resultados finales. Se define un pequeño algoritmo de comandos básicos en la programación del software, el cual se presenta a continuación:

- 1.- Comenzar grabación.
- 2.- Toma de muestras múltiples, medir cada 1 [s] durante 100 [s].
- 3.- Finalizar grabación.

Las muestras del sustrato a analizar, en este caso acero inoxidable AISI 304, pueden ser reutilizadas cuando se trata de mediciones de muestras con agua como solvente, debido a que esta es fácilmente absorbida al acercar toalla de papel a la gota, dejando así la superficie limpia para otra medición, es posible cerciorarse de esto al observar la imagen digital, ya que la alta resolución permite detectar impurezas en la superficie, en caso de que no esté completamente limpia se utilizará una nueva. Por otro lado, esto no es posible con mediciones realizadas con muestras de aceite, debido a que este se distribuye y extiende por la superficie de manera muy rápida, y es imposible limpiarlo sin afectar el sustrato de estudio.

Para finalizar la toma de muestras, es necesario exportar los datos de la medición a una planilla de cálculo Excel y guardar el video en la ubicación deseada, asegurándose de etiquetarlos correctamente para evitar confusiones posteriores debido al alto número de mediciones a realizar.

En cuanto a las mediciones de ángulo de contacto dinámicas, es necesario tener en cuenta las mismas consideraciones detalladas para el proceso de medición de ángulo de contacto estático. La principal diferencia se encuentra en que es necesario fijar la superficie de estudio a la plataforma del equipo, de lo contrario esta caerá cuando este comience a inclinarse, para esto se puede usar cinta adhesiva verificando que no interfiera con la alineación del sustrato y que esté en contacto completamente con la plataforma del equipo. Además, es necesario modificar el algoritmo para la toma de muestras, para añadir así la inclinación, tal como se señala a continuación:

- 1.- Comenzar grabación
- 2.- Inmediatamente girar hasta 90° con una velocidad de $60^\circ/\text{min}$
- 3.- Toma de muestras múltiples, medir cada 1 [s] durante 100 [s].
- 4.- Finalizar grabación.
- 5.- Girar hasta 0° con una velocidad de $360^\circ/\text{min}$

3.5. Equipo tensión superficial

Las mediciones de tensión superficial de igual manera se llevan a cabo utilizando el analizador de gotas (DSA25E), empleando otra de sus múltiples funciones, en este caso la función *Pendant Drop*, la cual permite obtener valores de tensión superficial en base a una gota colgando de la punta de la aguja. La toma de datos se realiza por supuesto utilizando el software computacional del equipo (*ADVANCE*), y su configuración se detalla a continuación.

En primera instancia, es necesario fijar la inclinación de la cámara en 5 [mm] mediante su tornillo de precisión, consiguiendo así una inclinación de 0° . Luego se procede con el proceso de llenado de la jeringa a utilizar, es importante destacar que en caso de que se desee trabajar con fluidos que no sean agua destilada será necesario utilizar una jeringa desechable, para así evitar dañar o contaminar la jeringa de vidrio con la que cuenta el equipo. Una vez cargada la jeringa, se procede a definir el volumen a generar, en este caso es recomendable utilizar un volumen de 2 [μL] o menor, ya que la clave para obtener mediciones precisas de tensión superficial consiste en generar una gota del mayor volumen posible sin que esta se desprenda del extremo de la aguja por supuesto. Este proceso no es inmediato y varía en cada caso dependiendo del fluido a utilizar, por lo que se recomienda probar distintos valores.

Luego de fijar el volumen se procede con los “*push*”, donde cada vez que se presione en el software la jeringa expulsará el volumen indicado, esto se repite hasta conseguir el mayor volumen posible sin desprendimiento de gota. Tras corroborar el volumen ideal para la medición, se aprovecha la gota colgante para realizar los ajustes de aumento y foco de la cámara, cerciorándose de que la gota ocupe la mayor parte de la imagen digital y que el foco permita distinguir la aguja de manera nítida. Conseguido esto, se calibrará la escala de la imagen nuevamente ingresando el valor conocido del diámetro de aguja al programa. Finalmente es necesario posicionar el *baseline* en la imagen, en este caso la línea debe estar justo en el extremo de la aguja, separando esta de la gota colgante.

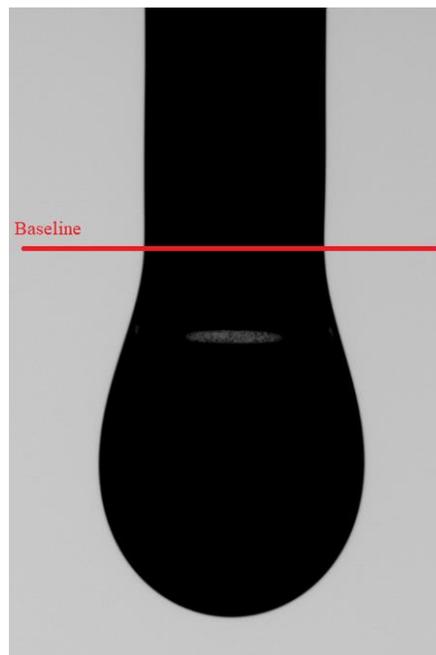


Figura [3.3]: Ejemplo de baseline correctamente posicionado para mediciones de tensión superficial. Elaboración propia.

Con el equipo configurado y calibrado correctamente se procede con las mediciones a realizar, para los fines de esta investigación se realizarán al menos 6 mediciones por muestra para así reducir la dispersión en los resultados finales. Se define un pequeño algoritmo de comandos básicos en la programación del software, el cual se presenta a continuación:

- 1.- Comenzar grabación.
- 2.- Toma de muestras múltiples, medir cada 1 [s] durante 60 [s].
- 3.- Finalizar grabación.

Terminada la medición se procede a limpiar la gota cuidadosamente de la aguja con toalla de papel para dejar libre el paso a más mediciones. Para finalizar la toma de muestras, es necesario exportar los datos de la medición a una planilla de cálculo Excel y guardar el video en la ubicación deseada, asegurándose de etiquetarlos correctamente para evitar confusiones posteriores debido al alto número de mediciones a realizar.

3.6. Equipo migración de lubricante

El equipo a utilizar para el estudio de la migración de lubricantes consiste en un montaje experimental diseñado en base al trabajo realizado por Grützmacher et al. [24]. El diseño consiste esencialmente en una pieza de cobre con una geometría que asimila la de una mesa, por uno de los soportes de esta “mesa” se inserta un calefactor de cartucho conectado a un regulador de voltaje, y en el otro extremo transita agua atravesando el soporte por medio de mangueras, generando así un gradiente de temperatura lineal. Se entregarán más detalles sobre el montaje experimental en el Anexo A.

3.6.1. Utilización del equipo

Una vez completado el protocolo de encendido y limpieza del equipo detallado en anexos, se procede a configurar el voltaje para llegar a la diferencia de temperatura deseada. Se inicia conectando el equipo a la corriente eléctrica, luego se activa el tablero de seguridad levantando sus fusibles o “automáticos” y se enciende el regulador de voltaje, inmediatamente se aumenta el voltaje hasta los 50 [V], verificando de manera visual en el medidor de aguja el correcto funcionamiento del regulador. Se corrobora que las termocuplas del termómetro digital estén posicionadas correctamente y transcurridos 5 minutos se aumenta la potencia hasta los 100 [V], en este punto se debe abrir el flujo de agua fría. Se continua con el criterio de aumentar 50 [V] cada 5 minutos hasta llegar al voltaje deseado.

Para los propósitos de este trabajo se busca conseguir un gradiente de temperatura (ΔT) de 2 [$^{\circ}\text{C}/\text{mm}$], tomando en consideración el trabajo desarrollado por Grützmacher et al. [24] donde se investiga el efecto en la migración de lubricantes al alterar la rugosidad de superficie utilizando patrones láser. Valor establecido con el fin de exponer a la superficie de estudio a un alto gradiente en la tensión superficial, facilitando así la apreciación de los posibles efectos de la incorporación de nanopartículas LOGO y rGO en los aceites base, debido a que reduce el intervalo de tiempo necesario para que se genere la migración. Para conseguir este gradiente térmico se determinó de manera experimental que el regulador de voltaje debe estar en 175 [V], ajustando la diferencia de temperatura al controlar levemente el flujo de agua fría.

Mientras se espera el tiempo necesario para alcanzar el gradiente, en paralelo se miden las dimensiones de la muestra estudiar utilizando micrómetro. Esta dimensión es la que permitirá calibrar la escala en el software a utilizar más adelante. Durante este periodo también se aplica una capa uniforme de grasa térmica a la superficie de cobre y luego se posiciona el substrato a analizar sobre ella, en este caso acero inoxidable AISI 304. La grasa térmica ayuda a que la transferencia de calor sea más eficiente y así acelerar el proceso de las mediciones, una vez transcurridos 2 minutos la muestra ya debería presentar una diferencia de temperatura despreciable en comparación con el gradiente presente en la superficie de cobre, para cerciorarse es posible hacer uso de una cámara termográfica.

Para adquirir los datos de las mediciones se utiliza el software *DinoCapture 2.0*, desde el cual se pueden controlar las dos cámaras con las que cuenta el montaje experimental, una superior y una lateral. Para obtener una mejor calidad de imagen se recomienda apagar la luz de la cámara superior, la cual cumple la función de grabar y dejar encendida la luz de la cámara lateral, la cual solo aportará iluminación. Luego se calibra la escala ingresando la dimensión medida previamente.

La deposición de gotas sobre la muestra se lleva a cabo de manera manual por medio de la utilización de una micropipeta, esta debe ser ajustada a un volumen de 1,5 [μL]. Al igual que para las mediciones de ángulo de contacto, este volumen permite descartar efectos producidos por la gravedad. Se ensambla una punta desechable a la pipeta y se procede a extraer el contenido de la muestra a utilizar, es decir los viales que contienen las mezclas de aceite base PAO 4 con las nanopartículas de óxido de grafeno en distintas concentraciones. Una vez cargada la micropipeta se da inicio a la grabación en el software y cuidadosamente se deposita la gota sobre el substrato. La grabación debe durar al menos 120 segundos, tiempo tras el cual el lubricante presenta nulo o mínimo movimiento.

Finalizada la grabación el video queda almacenado en la biblioteca del software, el cual cuenta con un reproductor que permite registrar dimensiones al ir pausando la grabación, es primordial registrar el tiempo en cual se depositó la gota, para así dar paso registrar el resto de las mediciones de manera manual utilizando las herramientas de medición del programa. El proceso consiste en registrar el ancho y largo de la gota a un tiempo determinado, los intervalos utilizados en esta investigación se detallan a continuación en la Tabla [3.1]. Con estos datos será posible calcular la velocidad de desplazamiento de la gota tanto vertical como horizontalmente, para posteriormente analizar la migración del lubricante.

Tabla [3.1]: Intervalo de tiempo establecido para cada experimento de migración de lubricante.

Medición	Tiempo [s]	Condición
1	0	Gota depositada en sustrato
2	1	-
3	2	-
4	3	-
5	5	-
6	10	-
7	20	-
8	30	-
9	40	-
10	50	-
11	60	-
12	70	-
13	80	-
14	90	-
Final	Variable	Nulo desplazamiento de la gota

4. Caracterización de nanopartículas

Las nanopartículas sintetizadas fueron sometidas a múltiples estudios que permitieron analizar tanto su estructura física como química. Se obtuvo el tamaño promedio de cristal y distancias interplanares. En cuanto a estructura química, se obtuvieron los elementos predominantes de su estructura, los enlaces presentes probables, ratio carbono y oxígeno (C/O), entre otros.

La síntesis de GO y rGO fue realizada mediante un proceso Hummers modificado. La caracterización de las nano-hojas obtenidas se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía foto-electrónica de rayos X (XPS), espectroscopía Raman, nano-calorimetría, adhesión superficial, entre otras.

Se logró exitosamente sintetizar dos tipos de nanopartículas de GO mediante el método de Hummers modificado, variando las condiciones de cada reacción. Respecto a una de ellas se fomentó la reacción de oxidación durante la síntesis, generando así nanopartículas de alta oxidación (HIGO) y de baja oxidación (LOGO). Se observó que la relación entre carbono y oxígeno C/O de LOGO e HIGO es similar, con un valor aproximado de 3. Sin embargo, se diferencian en el tipo de enlace, donde LOGO posee una contribución mayoritaria de grupos acilo en comparación a HIGO, este último compensa esta diferencia con grupos carbonilo. La reducción térmica realizada posteriormente, produjo dos óxidos de grafeno reducidos (TRLO y TRHI) de buena calidad y muy similares, resultado del parecido de sus precursores. Estos mostraron un aumento considerable en su ratio C/O, elevándola ligeramente sobre 10.

Basado en el análisis de difracción de rayos X (XRD), se puede concluir que el grafito prístino presenta un peak de $2\theta=26,34^\circ$ que corresponde al plano (002) indicando su estructura laminar. En el caso de los GO, los peaks característicos de estos son considerablemente menos al del grafito prístino. Esta disminución se debe al aumento del grado de oxidación al que se somete el grafito, desplazando estos peaks de difracción a valores cercanos a 12° para 2θ . Las muestras de rGO poseen el mismo peak de difracción principal, el cual es cercano a 26° , muy similar al del grafito prístino, correspondiente al plano (002). Con respecto a su distancia interplanar, el grafito tiene un valor de 0,33 [nm]. Los compuestos de GO poseen una distancia interplanar considerablemente mayor debido a la presencia de los grupos funcionales oxigenados en su estructura. Este efecto se le atribuye principalmente a la presencia de los grupos hidroxilo (-OH) y éter (-O-).

La espectroscopía de Raman es una técnica de caracterización de materiales de grafeno, la cual provee información sobre su calidad, estructura y presencia de impurezas. En base a los resultados de la espectroscopía de Raman, el grafito prístino muestra una banda G fuerte en 1568 [1/cm] inherente a la estructura de dos dimensiones y enlaces entre los carbonos con hibridación sp^2 . Las muestras de GO poseen una banda G con un desplazamiento hacia una mayor longitud de onda debido a la oxidación realizada al grafito. La banda D no posee un desplazamiento considerable en su posición, pero sí un incremento sustancial en la intensidad del peak. Esto es atribuible a la formación de defectos y un desordenamiento como la presencia heterogénea de átomos en un mismo plano, cadenas alifáticas. Para las nanopartículas de rGO, la banda D se posiciona en la misma longitud de onda que para el grafito, pero su intensidad sigue siendo mayor que su precursor. En comparación con el GO, la intensidad es considerablemente menor, puesto que el tratamiento térmico elimina en parte los defectos presentes en su estructura.

Con microscopía electrónica de transmisión (TEM), se verificó la morfología laminar con diferentes niveles de transparencia que se alinean bien con los cálculos, de acuerdo a los resultados de XRD. Mediante la espectroscopía foto-electrónica de rayos X (XPS), se estudió en detalle la química superficial. Esta técnica permitió calcular la relación C/O de las nano-hojas fabricadas. El grafito posee una mayor relación C/O, con un valor de 25,7. La relación en las partículas de GO son muy similares, lo que plantea que una mayor oxidación en esta experiencia se traduce en una diferencia en la distribución de las contribuciones locales (valor alrededor de 3). El rGO aumenta la relación a un valor superior al triple del valor mostrado por el GO (valor alrededor de 10), por lo que su reducción se considera exitosa y además elimina las trazas de contaminación en la estructura.

El estudio de nano-calorimetría demostró una fuerte reacción exotérmica (runaway) a 317 [°C]. Este runaway está precedida por reacciones exotérmicas entre 75 y 125 [°C], que se correlacionan con la liberación de especies intercaladas y la formación de CO y CO₂. La nano-calorimetría verificó que para las temperaturas utilizadas para estudiar la migración del lubricante, no se esperan cambios significativos en GO y rGO, lo que confirmó la estabilidad térmica de las nano-láminas. Por último, experimentos de adhesión mostraron que la fuerza de adhesión medida en grafito y GO permanece baja y estable en todo el rango de humedades relativas probadas. Por lo tanto, la gota de aceite resultante no debe experimentar una fuerte adhesión al sustrato GO, que es un requisito importante para estudiar el movimiento de las gotas de aceite bajo un gradiente de temperatura (migración de lubricante).

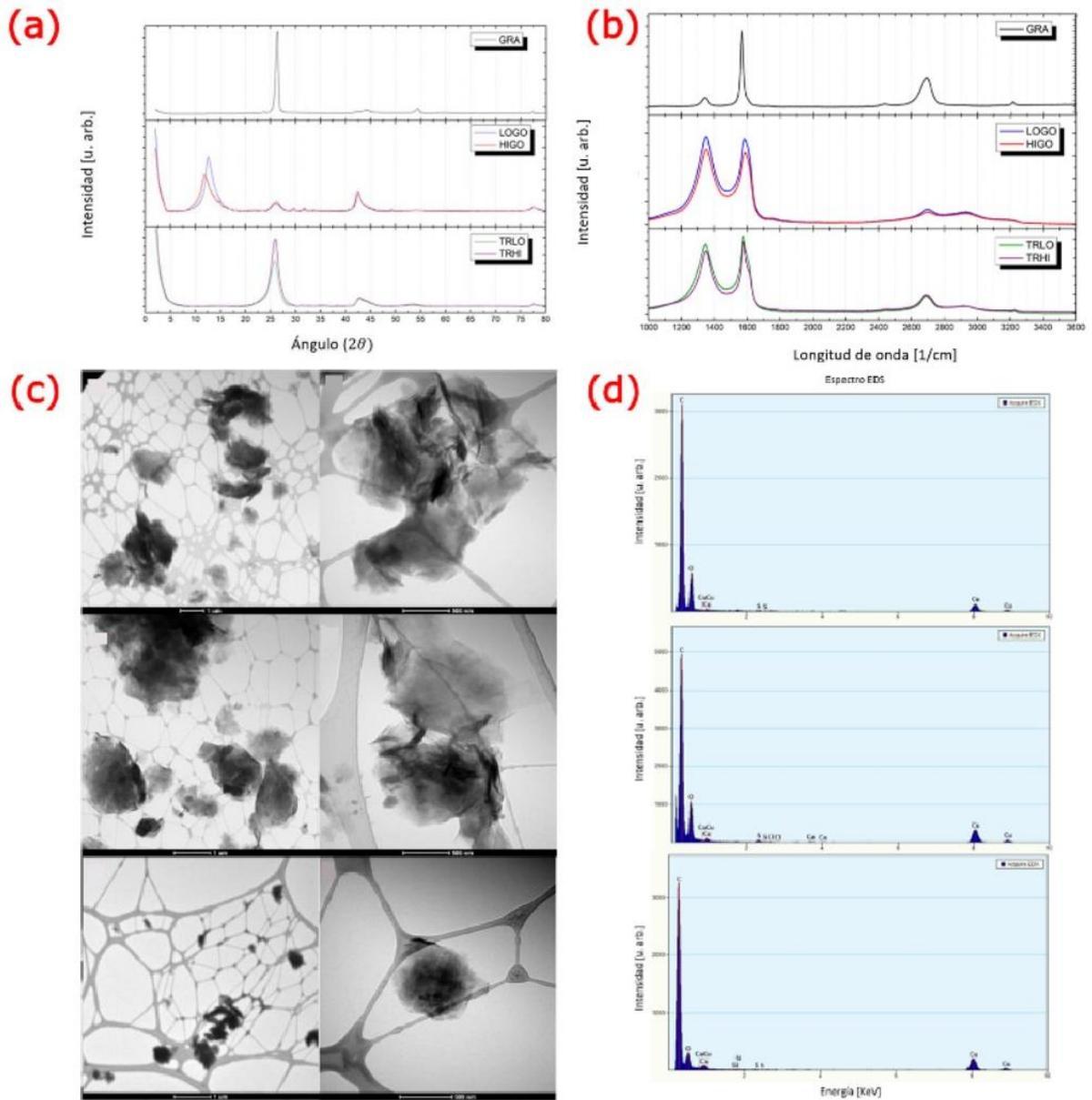


Figura [4.1]: Caracterización de nanopartículas de óxido de grafeno mediante diferentes técnicas. (a) Difracción de rayos X (XRD). (b) Espectroscopía Raman. (c) Microscopía electrónica de transmisión (TEM). (d) Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva.

5. Estudio de estabilidad de nanopartículas

Los solventes propuestos en un principio fueron agua destilada, PAO 4 y PAO 8. Lamentablemente debido a una confusión, posteriormente se comprobó que no se contaba con el aceite base PAO 8 y debido a que no es sencillo conseguir aceites base libre de aditivos no fue posible incluirlo en las mediciones experimentales. Se generaron muestras con distinto peso de nanopartículas en un mismo volumen de solvente, consiguiendo así muestras de distinta concentración. En base a lo anterior, se utilizaron pesos de 1, 2 y 4 [mg] disueltos en 20 [mL] de solvente, obteniendo así concentraciones de 0.05, 0.1 y 0.2 [mg/mL] respectivamente. Estos valores se establecieron considerando que en otras investigaciones se ha concluido que concentraciones superiores a 0.1 [mg/mL] no presentan mejoras en resultados de pruebas tribológicas [21].

Al tener 2 solventes, 3 concentraciones y 4 nanopartículas diferentes (Óxido de grafeno baja oxidación, óxido de grafeno alta oxidación, óxido de grafeno térmicamente reducido baja oxidación y óxido de grafeno térmicamente reducido alta oxidación), fue necesario hacer 24 muestras distintas, las cuales fueron divididas en 4 grupos para facilitar las mediciones. A continuación, se presenta la información de los viales pertenecientes a los 4 grupos establecidos en las Tablas [5.1], [5.2], [5.3] y [5.4].

Tabla [5.1]: Detalle de los viales pertenecientes al primer grupo de muestras.

Número de Vial	Solvente	Nanopartícula	Concentración [mg/mL]
1	Agua destilada	Óxido de grafeno, baja oxidación	0,05
2	Agua destilada	Óxido de grafeno, baja oxidación	0,1
3	Agua destilada	Óxido de grafeno, baja oxidación	0,2
4	Agua destilada	Óxido de grafeno, alta oxidación	0,05
5	Agua destilada	Óxido de grafeno, alta oxidación	0,1
6	Agua destilada	Óxido de grafeno, alta oxidación	0,2

Tabla [5.2]: Detalle de los viales pertenecientes al segundo grupo de muestras.

Número de Vial	Solvente	Nanopartícula	Concentración [mg/mL]
7	Agua destilada	Óxido de grafeno reducido, baja oxidación	0,05
8	Agua destilada	Óxido de grafeno reducido, baja oxidación	0,1
9	Agua destilada	Óxido de grafeno reducido, baja oxidación	0,2
10	Agua destilada	Óxido de grafeno reducido, alta oxidación	0,05
11	Agua destilada	Óxido de grafeno reducido, alta oxidación	0,1
12	Agua destilada	Óxido de grafeno reducido, alta oxidación	0,2

Tabla [5.3]: Detalle de los viales pertenecientes al tercer grupo de muestras.

Número de Vial	Solvente	Nanopartícula	Concentración [mg/mL]
13	PAO 4	Óxido de grafeno, baja oxidación	0,05
14	PAO 4	Óxido de grafeno, baja oxidación	0,1
15	PAO 4	Óxido de grafeno, baja oxidación	0,2
16	PAO 4	Óxido de grafeno, alta oxidación	0,05
17	PAO 4	Óxido de grafeno, alta oxidación	0,1
18	PAO 4	Óxido de grafeno, alta oxidación	0,2

Tabla [5.4]: Detalle de los viales pertenecientes al cuarto grupo de muestras.

Número de Vial	Solvente	Nanopartícula	Concentración [mg/mL]
19	PAO 4	Óxido de grafeno reducido, baja oxidación	0,05
20	PAO 4	Óxido de grafeno reducido, baja oxidación	0,1
21	PAO 4	Óxido de grafeno reducido, baja oxidación	0,2
22	PAO 4	Óxido de grafeno reducido, alta oxidación	0,05
23	PAO 4	Óxido de grafeno reducido, alta oxidación	0,1
24	PAO 4	Óxido de grafeno reducido, alta oxidación	0,2

El procedimiento para realizar la disolución consiste en pesar los miligramos deseados de las distintas nanopartículas en una balanza digital. Luego son depositadas en viales de vidrio de 22 [mL]. Posteriormente los 24 viales son llenados con 20 [mL] del solvente según corresponda y se encuentran listos para ser sometidos a baño de ultrasonido para asegurar su correcta dispersión. Este proceso consiste en llenar el baño de ultrasonido con agua e introducir los viales a dispersar, en el marco de esta investigación siempre se realizaron baños con una duración de 1 [hr]. Es necesario utilizar hielo durante el baño para poder controlar la temperatura y evitar un impacto

negativo de la temperatura sobre las muestras, ya que esta puede llegar hasta los 50 [°C] en un baño de una hora. Se debe agregar hielo de manera periódica durante el proceso, controlando que la temperatura no supere los 30 [°C], además es posible retirar agua del baño cuidadosamente reduciendo así la temperatura y evitando superar el volumen de operación.

Como se mencionó previamente en el capítulo 3.3, se estableció como alternativa a las mediciones de potencial zeta realizar un análisis visual de las muestras luego de someterlas a un baño de ultrasonido de 1 [hr]. Se tomaron imágenes de las muestras cada 20 [min] durante dos horas como lapso mínimo, poniendo especial atención al tono de la muestra en caso de que no fuera completamente notorio el cambio en la dispersión o presencia de sedimentación.

Las disoluciones que incorporaban nanopartículas de óxido de grafeno (GO) entregaron excelentes resultados, ya que no se apreciaron cambios en el transcurso de las dos horas en ninguno de los viales, independiente del nivel de oxidación de las nanopartículas. Sin embargo, al largo plazo como puede ser el transcurso de 24 horas, ya se apreciaban leves diferencias entre el agua destilada y PAO 4. Las muestras con agua destilada como solvente mantenían una buena dispersión, pero algunos viales presentaban leve decantación y las nanopartículas en flotación mostraban indicios de agrupación. En cambio, los viales con PAO 4 como solvente parecían prácticamente intactas y podían permanecer de esa manera incluso 3 o 4 días sin presentar indicio alguno de decantación. Estos resultados concuerdan con lo esperado debido al carácter hidrofílico del GO, y además su mayor permanencia en el aceite base puede justificarse por su mayor viscosidad, ya que retrasa el efecto de la gravedad sobre las nanopartículas postergando aún más su decantación. Se concluye que, para los óxidos de grafeno, todas las disoluciones aseguran al menos una hora de estabilidad, siguiendo un enfoque más conservador ya que pueden existir diferencias que no fueron visiblemente detectables, tiempo suficiente para ser depositadas en los substratos y realizar las mediciones necesarias.

Respecto a las disoluciones con óxido de grafeno reducido (rGO), sus resultados presentaron una principal diferencia. Las muestras con aceite base presentaron un comportamiento prácticamente idéntico, diferenciándose en el largo plazo, ya que luego de un día si era posible apreciar una leve disminución en la calidad de la dispersión. Muy por el contrario, en los viales con agua destilada luego de pasar 40 minutos tras el baño de ultrasonido ya se observaba una mala dispersión, con las nanopartículas flotantes comenzando a agruparse, decantar y también formar una película en la superficie del solvente. Independiente del grado de oxidación luego de 120 minutos, esta capa superior ya era mucho más significativa al igual que la decantación, lo cual demuestra un comportamiento totalmente hidrofóbico. Evidencia de lo anterior se presenta en la Figura [5.1].



Figura [5.1]: rGO en solución de agua destilada, luego de los tiempos señalados tras baño de ultrasonido. Elaboración propia.

Con las disoluciones de rGO en agua destilada solo se pudo obtener estabilidad a corto plazo, en un rango entre 15 y 30 [min]. Esta baja estabilidad concuerda con la literatura, y se puede explicar debido a que a las nanopartículas de óxido de grafeno reducidas se les removieron sus grupos oxigenados, consiguiendo una estructura apolar. Este comportamiento también queda en evidencia en el trabajo desarrollado por Konios et al. [19], donde el comportamiento hidrofóbico se presenta solo en agua destilada. En base a esto se concluye que los viales pertenecientes al segundo grupo, muestras de TRLO y TRHI disueltas en agua destilada con distintas concentraciones, deben ser trabajadas en un rango que no supere los 30 [min] luego de salir del baño de ultrasonido para así asegurar una dispersión correcta.

Se realiza este estudio de estabilidad de dispersión para las 24 muestras a trabajar. Las imágenes de este proceso se encuentran en detalle en la sección de Anexo B, donde se compara la estabilidad de cada concentración de la nanopartícula y solvente correspondiente en distintos tiempos tras ser retiradas del baño de ultrasonido.

6. Estudio humectabilidad

El estudio de humectabilidad de las disoluciones sobre un sustrato de acero inoxidable (AISI 304) se desarrolló realizando mediciones estáticas y dinámicas. Sus resultados son separados según el solvente utilizado, agua destilada o PAO 4, agrupándolos según las distintas concentraciones de las nanopartículas en las muestras. Considerando el comportamiento hidrofílico de las nanopartículas de óxido de grafeno (GO), y el comportamiento hidrófobo de las nanopartículas de óxido de grafeno térmicamente reducidas (rGO), sus resultados se analizan por separado, de manera similar a una investigación afín desarrollada por Tang et al. [25].

6.1. Ángulo de contacto estático

Para las mediciones estáticas se depositó una gota de la muestra a estudiar con un volumen de 3 μL , este valor permite descartar interferencias de la gravedad sobre la geometría de la gota y en consecuencia sobre los valores del ángulo de contacto [23]. Las mediciones se realizaron durante 100 [s] para las soluciones con agua destilada, y durante 35 [s] para las con PAO 4, ya que luego de este tiempo muy difícilmente se detectaba el ángulo de contacto debido a la dispersión del aceite, en ambos casos con una frecuencia de 1 [s] para todas las configuraciones a analizar.

En las mediciones estáticas, se analizan los valores promedio del ángulo de contacto entre ambos lados de la gota, ya que muestran comportamientos similares, esto se ve reflejado en la Tabla [6.1], donde se presentan los valores de ángulo de contacto para nanopartículas de óxido de grafeno con alto grado de oxidación (HIGO) mezcladas en PAO 4 con una concentración de 0,05 [mg/mL].

Tabla [6.1]: Cálculo del ángulo de contacto promedio para una muestra de HIGO en PAO 4 a 0,05 [mg/mL].

Tiempo [s]	$\theta_{Izquierdo}$ [°]	$\theta_{Derecho}$ [°]	$\theta_{Promedio}$ [°]	σ [°]
0	26,16	25,93	26,05	0,12
7	13,74	13,94	13,84	0,10
14	7,58	6,72	7,15	0,43
21	6,79	6,33	6,56	0,23
28	5,63	5,39	5,51	0,12
35	4,98	4,19	4,59	0,40

Se observa que la diferencia entre el lado izquierdo y derecho es despreciable, tendencia que se mantiene en el tiempo y se cumple para prácticamente todas las mediciones, existe una excepción para un grupo de muestras el cual será abordado con un enfoque distinto, pero en cuanto al resto se utilizará la evolución del ángulo de contacto promedio. Para obtener las curvas promedio presentadas en las secciones siguientes se utilizaron al menos 3 mediciones, es decir, los valores de $\theta_{Izquierdo}$ y $\theta_{Derecho}$ ya son el resultado de promediar todas las mediciones de la respectiva muestra.

6.1.1. Muestras con agua destilada como solvente

En la Figura [6.1] se presentan los resultados de la evolución del ángulo de contacto estático para las nanopartículas de GO, en (a) se muestra LOGO y en (b) TRLO. En cada gráfico se presenta el ángulo de contacto promedio para cada concentración y para la referencia de agua destilada pura sobre el substrato de acero inoxidable.

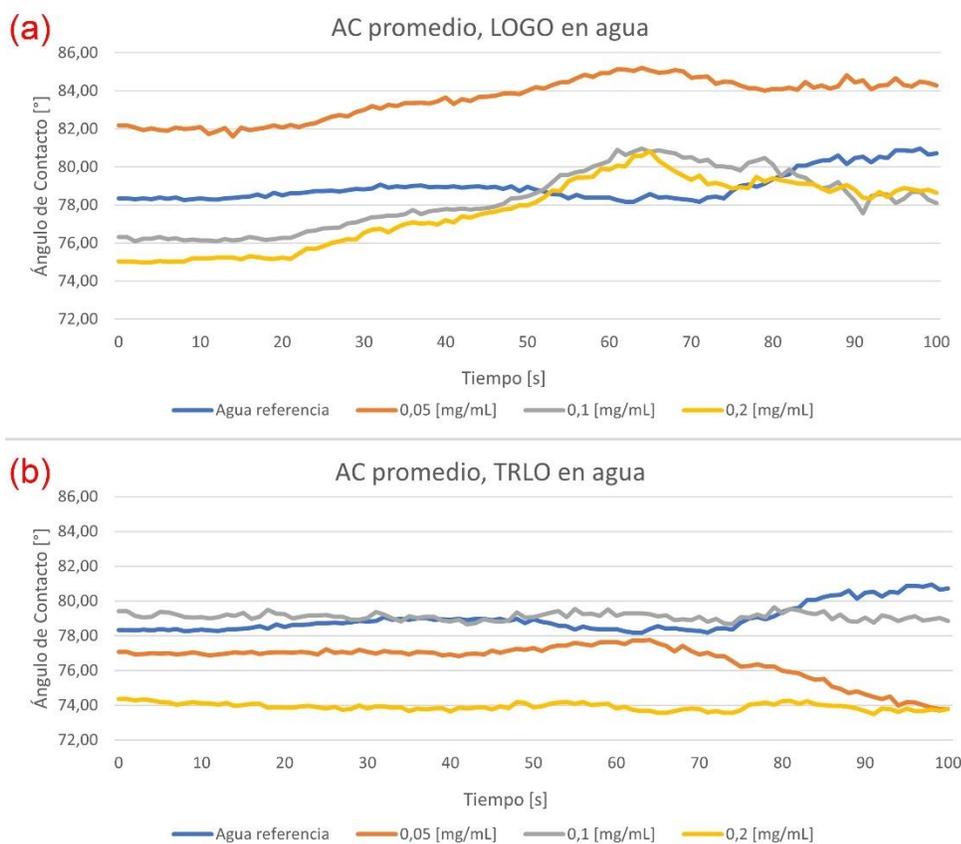


Figura [6.1]: Evolución del ángulo de contacto promedio para (a) LOGO y (b) TRLO en agua destilada. Elaboración propia.

Al realizar mediciones de ángulo de contacto estático, se espera que los valores se mantengan o disminuyan, ya que al avanzar el tiempo la fuerza de gravedad puede provocar cambios en la forma de la gota, provocando que esta disminuya su altura al dispersarse de mayor o menor manera sobre la superficie, lo que generaría una disminución de los ángulos de contacto. En la sección 6.1 se mencionó que un grupo de muestras se comportó de manera distinta al resto de las mediciones, y son justamente las muestras que utilizan agua como solvente. Al observar la Figura [6.1] podemos observar el comportamiento anómalo en la evolución del ángulo de contacto promedio, algunas curvas se mantienen constantes o descienden, pero otras ascienden antes de estabilizarse al final de la medición de 100 [s]. En un principio podría pensarse que puede ser un efecto de la adición de las nanopartículas, pero incluso la curva de la referencia de agua destilada pura presenta un leve aumento al final de la medición, lo cual se ha comprobado que es erróneo al revisar otras mediciones realizadas en el equipo. El comportamiento anómalo probablemente se debe a error humano en las primeras mediciones, sin embargo se intenta rescatar información de los valores iniciales de ángulo de contacto.

En la Figura [6.2] se presentan histogramas resumen de los ángulos de contacto iniciales y finales, en (a) y (b) se realiza la comparación entre el lado izquierdo y el lado derecho

respectivamente para LOGO e HIGO en todas sus concentraciones. Mientras que en (c) y (d) se utiliza el mismo criterio para las nanopartículas TRLO y TRHI respectivamente.

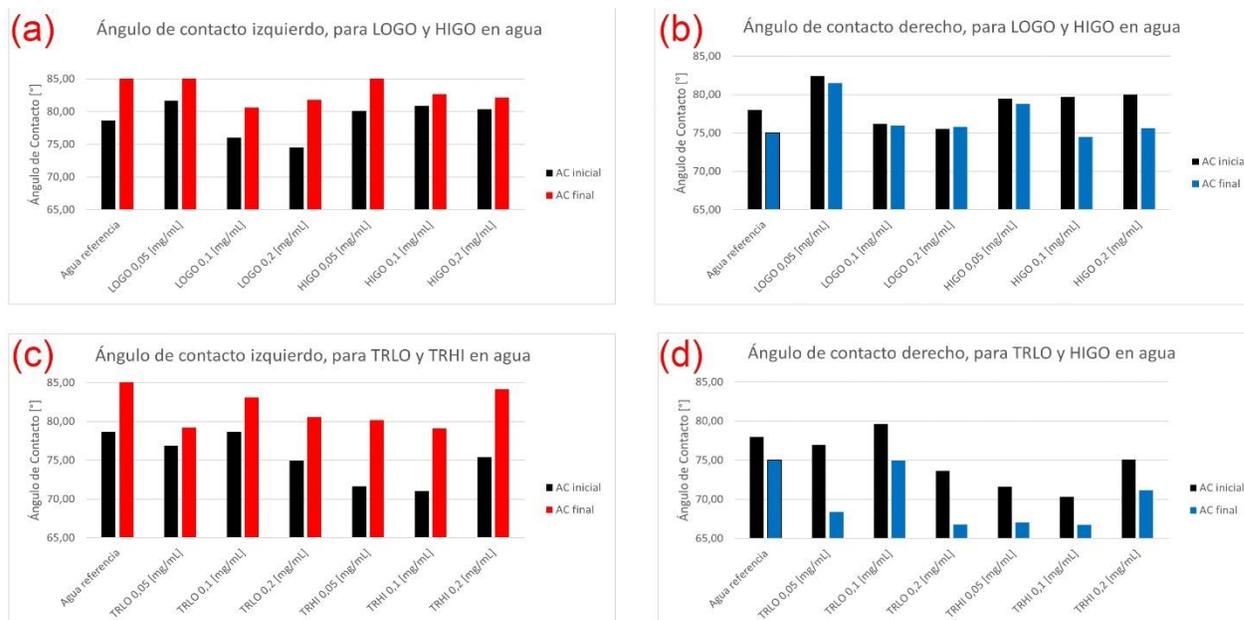


Figura [6.2]: Histogramas de ángulo de contacto inicial y final para las distintas configuraciones, donde (a) y (b) son lado izquierdo y derecho respectivamente para LOGO e HIGO, (c) y (d) para TRLO y TRHI. Elaboración propia.

Se puede notar que todos los ángulos de contacto izquierdos aumentan en comparación al valor inicial, mientras que prácticamente todos los ángulos de contacto derecho disminuyen. Esto da un indicio de que el volumen de las gotas tendió a acumularse en el sector izquierdo de la muestra. La razón de este comportamiento anómalo puede deberse a una inclinación del equipo.

También es posible notar una tendencia en las muestras de HIGO a disminuir el valor del ángulo de contacto izquierdo y derecho, tanto inicial como final al aumentar la concentración de la muestra. Lamentablemente esto no es suficiente para obtener una conclusión consistente, ya que las demás muestras presentan resultados variables que no muestran tendencias reproducibles al aumentar la concentración. Dado esto y la alta probabilidad de que haya existido error humano en las mediciones, la tendencia apreciada en HIGO puede ser mera coincidencia.

La hipótesis tras estas mediciones esperaba que los valores del ángulo inicial de todas las soluciones con GO presentaran un comportamiento hidrofílico, reduciendo así su valor inicial en comparación con la referencia. Por el contrario, en las mediciones de las soluciones con rGO se hubiera esperado que aumentaran su valor inicial al compararlo con la referencia debido a la naturaleza hidrofóbica de las nanopartículas. Lamentablemente los resultados de las mediciones expuestos en la Figura [6.3] muestran que en general ocurre todo lo contrario, reafirmando que

puede haber existido error en estas. Independiente de lo anterior, tanto los valores del ángulo inicial como final, indica que todas las muestras presentan un comportamiento hidrofílico, ya que son todos menores a 90 [°]. Lo que podría traducirse en reducir el efecto del gradiente térmico en la migración de lubricantes.

6.1.2. Muestras con PAO 4 como solvente

En la Figura [6.3] se presenta los resultados de las mediciones de ángulo de contacto estático promedio para las muestras con nanopartículas de GO disueltas en PAO 4, en (a) las con bajo grado de oxidación (LOGO) y en (b) las con alto grado de oxidación (HIGO). En cada gráfico se presentan los resultados para las distintas concentraciones utilizadas, así como también la referencia de PAO 4 puro sobre el substrato de acero inoxidable.

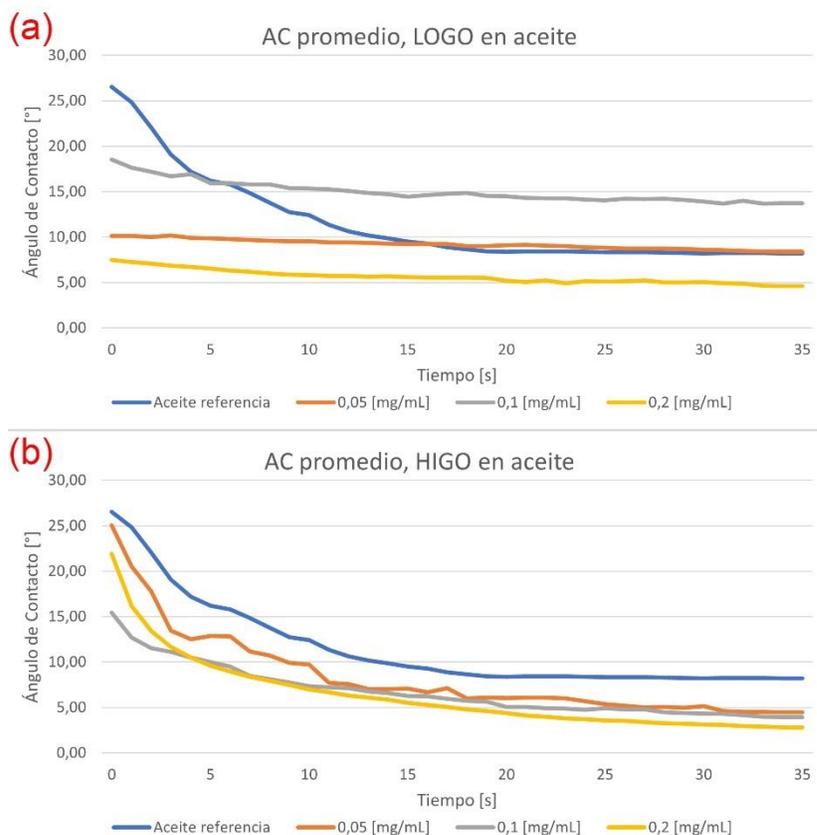


Figura [6.3]: Evolución del ángulo de contacto estático para (a) LOGO y (b) HIGO. Elaboración propia.

En primera instancia, es necesario mencionar que las muestras realizadas con aceite presentan una mayor susceptibilidad a variar rápidamente en el tiempo en contraste a las de agua, esto debido a que en el momento de depositar la gota en el substrato esta comenzará inmediatamente a variar su forma, esparciéndose de manera isotrópica. Por esto es primordial

iniciar la medición tan pronto sea posible tras depositar la gota, para así poder registrar de mejor manera los valores iniciales.

Los valores de ángulo inicial para todas las curvas señalan un comportamiento hidrofílico al ser menores a 90 [°]. Esto es lógico ya que los lubricantes deben contar con una alta humectabilidad para cumplir su función, con ángulos de contacto que suelen variar entre los 5 y 30 [°], lo cual puede apreciarse claramente tanto en (a) como en (b) de la Figura [6.4].

Las muestras de aceite que incorporan GO en general disminuyeron los valores del ángulo de contacto de la superficie en comparación con la referencia. Para LOGO se tiene que los ángulos de contacto promedio iniciales rondaron los 17, 10 y 7 [°], para concentraciones de 0.1, 0.05 y 0.2 [mg/mL] respectivamente, todos inferiores a los 25 [°] iniciales que presenta la referencia. En este caso no parece haber una correlación directa entre la concentración y la disminución del ángulo de contacto, pero si se destaca la gran estabilidad que presentan los valores al transcurso del tiempo, llegando a tener una tendencia casi lineal, lo que difiere del resto de las curvas que decrecen rápidamente en los primeros segundos. La muestra de concentración 0,1 [mg/mL] incluso llega a superar los valores de la referencia a lo largo del tiempo debido a esta estabilidad mencionada.

En cuanto a los resultados de las muestras de aceite que incorporan HIGO (b), también disminuyen los valores de ángulo de contacto iniciales en comparación a la referencia, aunque es una variación menor a la presentada por LOGO.

Para analizar el comportamiento de las gotas sobre la superficie, se definió la diferencia del ángulo de contacto ($\Delta\theta$) como la diferencia entre el ángulo promedio inicial (θ_i) y el ángulo promedio final (θ_f), como se muestra en la Ecuación (6.1):

$$\Delta\theta = |\theta_i - \theta_f| \quad \text{Ecuación (6.1)}$$

Se presenta un ejemplo del cálculo de $\Delta\theta$ utilizando las mediciones realizadas con las distintas concentraciones de HIGO en la Tabla [6.2].

Tabla [6.2]: Cálculo de la diferencia de ángulos de contacto para muestras de HIGO disueltas en PAO 4.

Concentración de HIGO [mg/mL]	Medición de θ_i [°] a los 0 [s]	Medición de θ_f [°] a los 35 [s]	$\Delta\theta$ [°] Calculado
0,05	25,05	4,49	20,56
0,1	15,45	3,95	11,50
0,2	21,91	2,83	19,08

En la Tabla [6.3], se presenta un resumen con los valores medidos en los experimentos de ángulo de contacto estático realizados para las muestras con distintas concentraciones de GO. Se incluye el ángulo de contacto inicial θ_i , la diferencia entre el ángulo inicial y final $\Delta\theta$ y la desviación estándar entre las múltiples mediciones realizadas para cada concentración.

Tabla [6.3]: Desviación estándar de los promedios de las mediciones de ángulo de contacto estático para GO.

Concentración de LOGO [mg/mL]	θ_i [°]	$\Delta\theta$ [°]	σ [°]	Concentración de HIGO [mg/mL]	θ_i [°]	$\Delta\theta$ [°]	σ [°]
0,05	10,14	1,77	2,38	0,05	25,05	20,56	2,96
0,1	18,53	4,79	1,35	0,1	15,45	11,50	1,56
0,2	7,50	2,88	1,91	0,2	21,91	19,08	1,12
Referencia	26,52	18,3	1,45				

A medida que pasa el tiempo los valores del ángulo de contacto disminuyen, esto se relaciona al efecto de la fuerza de gravedad, la cual provoca la dispersión de las gotas sobre la superficie, lo que modifica sus dimensiones y por tanto sus ángulos de contacto. El valor de $\Delta\theta$ en las muestras que incorporan LOGO se encuentran bajo los 5 [°] con un promedio de 3,15 [°] entre las 3 concentraciones. Lo cual reafirma la estabilidad en el tiempo claramente visible en la Figura [6.3] al contrastarlo con la referencia. En este caso el valor de $\Delta\theta$ no muestra claramente una mejora en mojabilidad, pero al considerar los valores iniciales si se aprecia una considerable disminución en cuanto a la referencia. Este comportamiento no se puede considerar como un gran beneficio a la mojabilidad, ya que no se mantiene en el tiempo, pero por lo menos tampoco genera un perjuicio a ésta. Considerando lo anterior, la muestra con una concentración de 0,2 [mg/mL] es la que más destaca al obtener una diferencia de casi 4 [°] con la referencia cuando sus ángulos de contactos se establecen en un valor más constante. Sin embargo, este efecto no es determinante por la concentración utilizada según los demás resultados.

Luego para las muestras con HIGO, los valores de $\Delta\theta$ son considerablemente más elevados y se asemejan más a la referencia. Al observar su evolución en detalle en la Figura [6.3], en este caso podría afirmar que si existe una correlación entre la concentración y la disminución del ángulo contacto promedio, al menos durante la mayor parte de las mediciones. A pesar de esto la diferencia de los valores entre las curvas no es mucha, por lo que no se traduce en un efecto realmente significativo a la hora de modificar el ángulo de contacto. De igual manera las muestras analizadas presentan una diferencia con la referencia de al menos 4 [°] durante la mayor parte de la evolución, lo que si se considera como un efecto positivo sobre la mojabilidad, pero la diferencia entre las concentraciones de las muestras no parece ser un factor muy significativo.

Finalmente, con respecto a los datos de la desviación estándar el valor en las nanopartículas no es superior a 3 [°] lo que no se considera óptimo, pero aun así puede ser considerado como buena homogeneidad de mediciones, sin embargo, se hace énfasis en que no es trivial realizar mediciones de ángulo de contacto en fluidos que varían su geometría de manera tan rápida en los instantes iniciales tras la deposición, como es el caso de los aceites. Es por esto que los resultados se consideran válidos, pero podrían mejorarse al aumentar considerablemente el número de mediciones reduciendo así su desviación estándar.

En cuanto a las mediciones con rGO, se presentan sus resultados en la Figura [6.4] donde se observa el valor del ángulo de contacto estático promedio en el tiempo, en (a) se muestra TRLO y en (b) TRHI. Se presentan las curvas para las distintas concentraciones utilizadas y la referencia de PAO 4 puro.

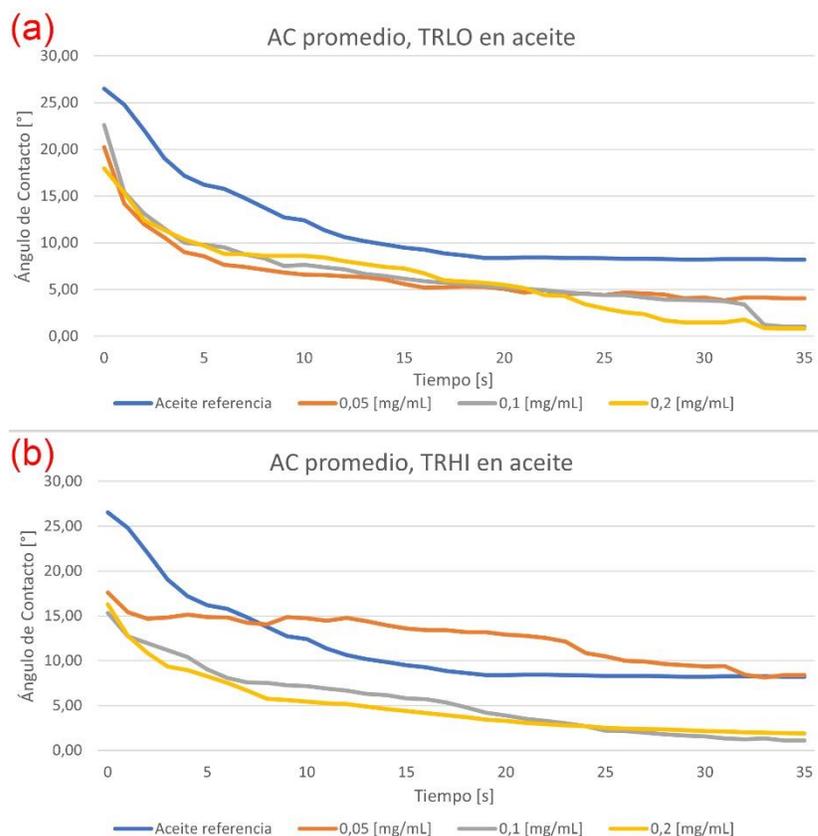


Figura [6.4]: Evolución del ángulo de contacto estático para (a) TRLO y (b) TRHI. Elaboración propia.

Los valores del ángulo inicial para todas las concentraciones son inferiores a la referencia, lo cual se mantiene a lo largo del tiempo excepto para TRHI con una concentración de 0,05 [mg/mL], ya que su curva decrece de manera más lenta incluso superando los valores de la referencia durante un periodo. Los valores son inferiores a los 90 [°] en todos los casos, lo que indica un comportamiento hidrofílico. Debido al bajo valor del ángulo de contacto del aceite, no era muy probable que la incorporación de rGO lograra invertir el comportamiento de la gota hacia uno hidrofóbico, pero al ver las evoluciones se puede apreciar que tampoco aumentaron el ángulo de contacto en general, con la excepción de TRHI con menor concentración, aunque no es suficiente como para establecer una conclusión contundente. Lo que da indicios de que al incorporar nanopartículas directamente al lubricante, la polaridad de los componentes no prima ante el resultado final. Ya que tanto con GO como rGO en todas sus concentraciones, se aprecia un efecto positivo sobre la mojabilidad de la muestra con valores bastante similares.

Al observar la evolución de TRHI se podría afirmar que existe una relación entre la disminución del ángulo de contacto y la concentración de la muestra, pero las diferencias no son realmente significativas como para concluirlo de manera tajante. Además, en TRLO las curvas son muy similares a pesar de la diferencia en las concentraciones, lo que da un indicio de que el efecto puede verse estancado hasta cierta concentración, lo que concuerda con trabajos presentes

en la literatura [21], aunque sería importante confirmarlo con muestras que presenten diferencias de concentración aún mayores.

En la Tabla [6.4] se presenta un resumen con los valores de la medición de ángulo de contacto estático para las muestras con distintas concentraciones de rGO disueltas en PAO 4, junto con la referencia. Se muestra el ángulo inicial, la diferencia entre el ángulo inicial y final y la desviación estándar entre las múltiples mediciones realizadas por cada concentración.

Tabla [6.4]: Desviación estándar de los promedios de las mediciones de ángulo de contacto estático para rGO.

Concentración de TRLO [mg/mL]	θ_i [°]	$\Delta\theta$ [°]	σ [°]	Concentración de TRHI [mg/mL]	θ_i [°]	$\Delta\theta$ [°]	σ [°]
0,05	20,23	16,16	2,43	0,05	17,59	9,20	2,89
0,1	22,62	21,57	1,39	0,1	15,35	14,22	1,42
0,2	17,97	17,14	2,13	0,2	16,27	14,40	1,13
Referencia	26,52	18,3	1,45				

El valor de $\Delta\theta$ indica que luego de depositar la gota, todas las concentraciones tienen una diferencia superior a los 14 [°], con la única excepción de TRHI a 0,05 [mg/mL]. Al comparar con la referencia, solo la muestra de TRLO a 0,1 [mg/mL] presenta un $\Delta\theta$ superior, pero al igual que se vio para las muestras con GO, en general las curvas presentan una diferencia de al menos 5 [°] durante la mayor parte de la evolución. Lo que se considera como un efecto positivo sobre la mojabilidad de la muestra, pero la diferencia entre las concentraciones nuevamente no parece ser un factor muy significativo.

Por último, con respecto a los datos de la desviación estándar el valor en las nanopartículas no es superior a 3 [°] lo que no se considera óptimo, pero de todas maneras se consideran resultados reproducibles, los cuales podrían ser aún más homogéneos al aumentar considerablemente el número de mediciones, reduciendo así su desviación estándar.

6.2. Ángulo de contacto dinámico

Las mediciones de los ángulos de contacto dinámicos se realizaron depositando gotas de las distintas muestras con un volumen de 3 [μL], con este valor se busca es minimizar el efecto de la gravedad [23] al igual que en las mediciones estáticas. El movimiento en cuestión se aplica a la muestra con la inclinación que otorga el equipo *Drop Shape Analyzer* modelo DSA25E, esta inclinación se programa para llevarse a cabo con una velocidad de 1 [$^{\circ}/\text{s}$] hasta alcanzar los 90 [$^{\circ}$], midiendo los ángulos de contacto cada 1 [s] durante 100 [s]

En las mediciones dinámicas los resultados de interés son tres, el ángulo de contacto de avance, de retroceso y la histéresis, los cuales permiten analizar de mejor manera el comportamiento de la gota ante la inclinación que es expuesta. El ángulo de histéresis (θ_{His}) se define como la diferencia entre el ángulo de avance (θ_a) y el de retroceso (θ_r), como se muestra en la Ecuación (6.2):

$$\theta_{His} = |\theta_a - \theta_r| \quad \text{Ecuación (6.2)}$$

6.2.1. Muestras con agua destilada como solvente

En la Figura [6.5] se presentan los resultados de las mediciones de ángulo de contacto dinámico con respecto a la inclinación del equipo, para muestras que utilizan agua como solvente, separando individualmente la evolución del ángulo de avance (a) y (b), de retroceso (c) y (d) y de histéresis (e) y (f) para LOGO e HIGO respectivamente para cada uno, en todos se incluye los resultados de la referencia del agua destilada pura sobre el substrato.

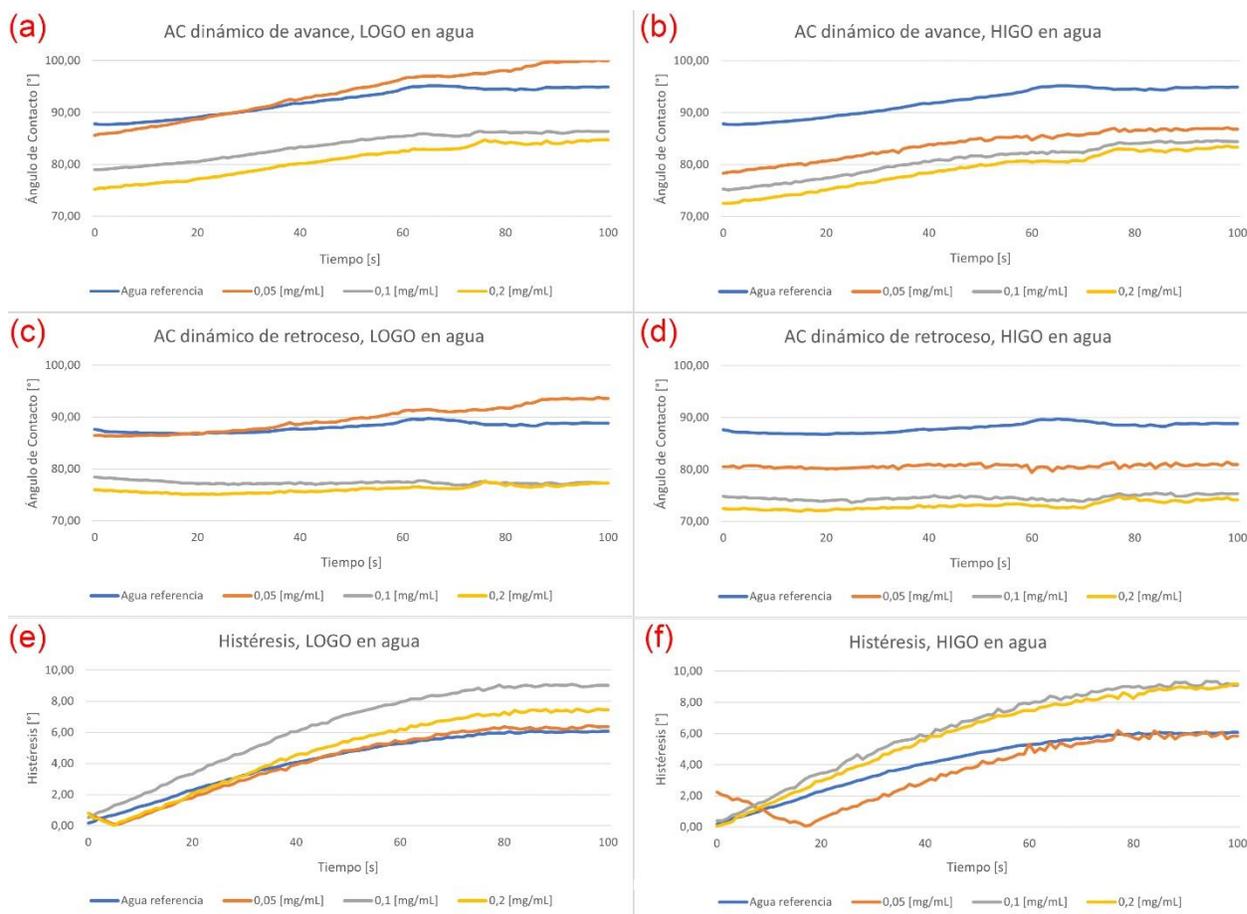


Figura [6.5]: Resultados mediciones dinámicas con agua destilada. Ángulo de contacto dinámico de avance, retroceso e histéresis, donde (a), (c) y (e) son LOGO y (b), (d) y (f) son HIGO respectivamente. Elaboración propia.

Al observar los gráficos se confirma el comportamiento hidrofílico de las muestras que incorporan GO, lo que concuerda con lo expuesto por Rafiee et al. [26], ya que prácticamente todos los ángulos de avance y retroceso son inferiores a 90° siendo la única excepción LOGO a 0,05 [mg/mL], la cual incluso llega a reportar un ángulo de avance de 100° , pero esto es probable que se deba a un error en medición más que un efecto propio de la adición de nanopartículas, ya que es la muestra con menor concentración y su evolución es muy cercana a la de la referencia. En las muestras con LOGO, esto es apreciable tanto en el ángulo de avance, retroceso e histéresis, dando indicios de que la concentración mínima estudiada en esta ocasión no genera un efecto destacable al compararlo con la referencia. Por otro lado, las disoluciones con concentraciones de 0,1 y 0,2 [mg/mL] también presentan un comportamiento similar en su evolución, pero estas se encuentran considerablemente por debajo de la referencia y 0,05 [mg/mL], con una diferencia de alrededor de 10° a lo largo de la medición. Lo que corrobora el efecto positivo de agregar nanopartículas de GO sobre la humectabilidad, pero nuevamente mostrando una tendencia a que el efecto se presenta hasta cierta concentración, concordando con lo expuesto por Joly-Pottus et al. [21].

En HIGO si es posible notar una disminución de los ángulos de contacto para las tres concentraciones, donde las concentraciones mayores nuevamente presentan una evolución muy similar, con diferencias que se encuentran entre los 10 y 15 [°]. En cambio, la concentración de 0,05 [mg/mL] se posiciona en un punto medio entre la referencia y las concentraciones de 0,1 y 0,2 [mg/mL], lo que reafirma que la medición realizada con su contraparte que utiliza LOGO presentó valores erróneos.

Es importante recordar lo sucedido con las mediciones estáticas de este grupo de muestras, las cuales presentaron evoluciones anómalas y distaban de los resultados esperados, dichos resultados si se ven reflejados en las mediciones dinámicas, ya que en estos es posible apreciar una clara relación entre la concentración de nanopartículas y la disminución del ángulo de contacto. Lo ideal hubiera sido presenciar efectos similares en mediciones tanto estáticas como dinámicas, pero dadas las condiciones con las que se realizan las mediciones dinámicas es posible considerar los resultados iniciales como un reflejo de una medición estática, ya que al principio de la medición la muestra se encuentra sin inclinación. Por lo que estos resultados podrían extenderse también para los ángulos de contacto iniciales estáticos, de todas maneras, lo más recomendable sería repetir las mediciones estáticas para no dejar espacio a dudas.

Con respecto al ángulo de histéresis se genera un aumento en las muestras de mayor concentración, lo que representa una tendencia a la movilidad de la gota sobre la superficie debido al aumento en la humectabilidad. Se puede ver que las muestras con 0,05 [mg/mL] son muy similares a la referencia, mientras que las muestras con 0,1 y 0,2 [mg/mL] aumentan levemente y se distancian cada vez más de la referencia al aumentar la inclinación. Este es un indicio de la mejoría de la humectabilidad que le entrega el GO al agua destilada.

En la Tabla [6.5], se presentan los promedios de los ángulos de avance, retroceso e histéresis, además de la desviación estándar (σ) obtenida sobre el promedio de las 6 mediciones realizadas para cada concentración de LOGO en agua destilada.

Tabla [6.5]: Ángulos promedios y desviación estándar de las mediciones de ángulo de contacto dinámico para LOGO

Concentración de LOGO [mg/mL]	θ_a Promedio	θ_a σ	θ_r Promedio	θ_r σ	θ_{His} Promedio	θ_{His} σ
0,05	92,64	4,39	87,84	3,18	4,82	2,12
0,1	83,76	2,66	78,24	1,74	5,53	2,70
0,2	80,95	3,18	76,60	0,96	4,50	2,49
Referencia	92,80	3,08	88,70	2,08	4,10	1,93

Se observa que la concentración de las muestras influye en los resultados obtenidos en distinta medida. Para el promedio ángulo de avance y retroceso existe una disminución ante el aumento de la concentración, en la concentración mínima esto es apenas apreciable y dados los valores de desviación estándar no se puede afirmar de manera tajante, en cambio en las concentraciones mayores si se obtienen grandes cambios con la referencia, pero no demasiado significativos entre ellos, dejando aún más claro que el efecto se ve disminuido al superar los 0,1 [mg/mL]. En conclusión, la incorporación de LOGO en agua destilada resulta beneficioso para la humectabilidad sobre acero inoxidable, en mayor o menor medida según la concentración.

La desviación estándar de las mediciones presenta valores similares a la referencia. Estos valores no son tan bajos como se hubiera deseado, pero dadas las condiciones bajo las que se realizan las mediciones dinámicas existe más espacio al error entre una y otra, lo ideal sería realizar más mediciones para reducir la desviación al descartar las mediciones claramente erróneas.

En la Tabla [6.6], se presentan los promedios de los ángulos de avance, retroceso e histéresis, además de la desviación estándar (σ) obtenida sobre el promedio de las 6 mediciones realizadas para cada concentración de HIGO en agua destilada.

Tabla [6.6]: Ángulos promedios y desviación estándar de las mediciones de ángulo de contacto dinámico para HIGO

Concentración de HIGO [mg/mL]	θ_a Promedio	θ_a σ	θ_r Promedio	θ_r σ	θ_{His} Promedio	θ_{His} σ
0,05	84,97	3,06	79,74	1,28	5,36	2,86
0,1	81,21	3,57	75,39	1,85	5,83	2,73
0,2	78,50	2,97	72,24	1,73	6,26	2,97
Referencia	92,80	3,08	88,70	2,08	4,10	1,93

Nuevamente se observa que la concentración de las muestras influye en los resultados obtenidos en distinta medida, donde el aumento de la concentración parece tener un efecto casi lineal sobre la disminución en los ángulos de contacto. Lamentablemente esta tendencia se ve opacada por los valores presentes de desviación estándar, por lo que sería ideal realizar más mediciones para poder concluir de una manera más concreta.

El ángulo de histéresis promedio tiende a aumentar en las muestras de mayor concentración, lo que indica una mejora en la humectabilidad por la incorporación de HIGO en agua destilada, en mayor o menor medida según la concentración.

Respecto a las muestras con rGO, en la Figura [6.6] se recopilan los resultados de las mediciones de ángulo de contacto dinámico con respecto a la inclinación del equipo, para muestras que utilizan agua como solvente, separando la evolución del ángulo de avance (a) y (b), de retroceso (c) y (d) y de histéresis (e) y (f) para TRLO y TRHI respectivamente para cada uno, en todos se incluye los resultados de la referencia del agua destilada pura sobre el substrato.

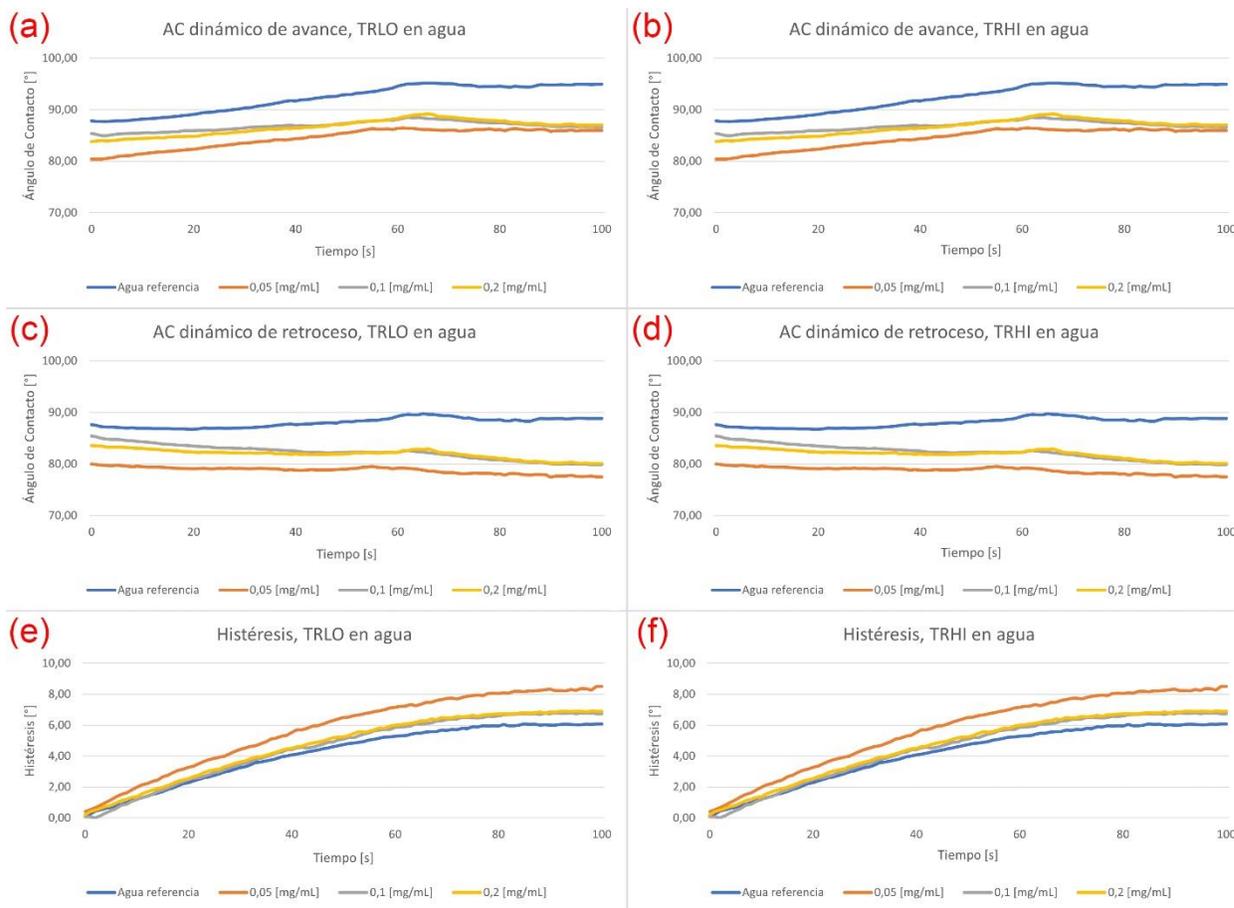


Figura [6.6]: Resultados mediciones dinámicas con agua destilada. Ángulo de contacto dinámico de avance, retroceso e histéresis, donde (a), (c) y (e) son TRLO y (b), (d) y (f) son TRHI respectivamente. Elaboración propia.

Al revisar los resultados obtenidos, se nota en primera instancia que el aumento de la concentración de nanopartículas en las muestras no genera un efecto claro en las mediciones de ángulo de contacto dinámico, ya que las muestras con mayor concentración se encuentran entre la referencia y la muestra de menor concentración. A pesar de esto, se destaca que todas las muestras que incluyen nanopartículas de óxido de grafeno reducidas térmicamente, tanto con alta como baja oxidación, reducen los ángulos de contacto de avance y retroceso. Esto muestra que el comportamiento hidrofóbico de las nanopartículas no logra afectar de manera significativa la evolución de la mezcla. Ya que los ángulos de contacto medidos se encuentran bajo los 90 [°], indicando un comportamiento hidrofílico, lo que se considera como un efecto positivo sobre la mojabilidad. Es posible destacar que esta mejora sobre mojabilidad es menos significativa que la observada en muestras con LOGO e HIGO, diferencia que podría ser adjudicada a la naturaleza hidrofóbica de las nanopartículas.

Con respecto al ángulo de histéresis, se nota un aumento en las muestras que incluyen nanopartículas, siendo la muestra con 0,05 [mg/mL] la que presenta mayor diferencia con la referencia, lo que representa una mejora en la humectabilidad por la inclusión de las

nanopartículas, pero esta mejora no puede asociarse directamente a la concentración, ya que no concuerda con algún orden específico para las demás muestras.

En la Tabla [6.7], se presentan los promedios de los ángulos de avance, retroceso e histéresis, además de la desviación estándar (σ) obtenida sobre el promedio de las 6 mediciones realizadas para cada concentración de TRLO en agua destilada.

Tabla [6.7]: Ángulos promedios y desviación estándar de las mediciones de ángulo de contacto dinámico para TRLO

Concentración de TRLO [mg/mL]	θ_a Promedio	θ_a σ	θ_r Promedio	θ_r σ	θ_{His} Promedio	θ_{His} σ
0,05	84,49	0,94	78,78	1,16	5,71	0,42
0,1	86,83	0,98	82,30	1,24	4,54	0,34
0,2	86,63	0,77	81,93	1,04	4,70	0,65
Referencia	92,21	0,67	88,05	0,73	4,16	0,81

Los valores de ángulos de avance y retroceso promedio presentados son inferiores a la referencia y se observa que los valores de las muestras con mayor concentración, 0,1 y 0,2 [mg/mL], presentan valores similares y mayores a los de 0,5 [mg/mL]. Este comportamiento da un indicio a que la adición de las nanopartículas reducidas térmicamente y de bajo nivel de oxidación genera un efecto positivo sobre la mojabilidad, pero esta mejora es menos significativa mientras mayor concentración de nanopartículas posea la muestra. Junto a esto se destaca que las curvas obtenidas para muestras de 0,1 y 0,2 [mg/mL] son prácticamente idénticas, lo que reafirma que la influencia de la concentración se estanca al superar cierto valor.

Respecto al promedio del ángulo de histéresis, para las 3 concentraciones de nanopartículas se obtienen valores superiores a la referencia, lo que se traduce en un efecto positivo sobre la mojabilidad, donde la muestra con mejores resultados fue la de 0,5 [mg/mL]. También se destaca en estas mediciones el hecho de que las desviaciones estándar de los resultados son relativamente bajas y cercanas a la referencia, pero al igual que con muestras analizadas previamente, lo ideal sería realizar más muestras para reducir aún más su valor.

En la Tabla [6.8], se presentan los promedios de los ángulos de avance, retroceso e histéresis, además de la desviación estándar (σ) obtenida sobre el promedio de las 6 mediciones realizadas para cada concentración de TRHI en agua destilada.

Tabla [6.8]: Ángulos promedios y desviación estándar de las mediciones de ángulo de contacto dinámico para TRHI

Concentración de TRHI [mg/mL]	θ_a Promedio	θ_a σ	θ_r Promedio	θ_r σ	θ_{His} Promedio	θ_{His} σ
0,05	84,47	1,92	78,80	0,64	5,68	2,41
0,1	86,82	0,93	82,23	1,57	4,59	2,17
0,2	86,62	1,49	81,94	0,89	4,68	2,07
Referencia	92,21	0,67	88,05	0,73	4,16	0,81

Respecto a los ángulos de avance y retroceso promedio, se aprecia que todas las muestras que poseen nanopartículas térmicamente reducidas con alto nivel de oxidación presentan valores inferiores a la referencia, lo cual indica un efecto positivo sobre la mojabilidad. Al igual que su contraparte con baja oxidación, es posible notar que los menores ángulos promedios los presenta la muestra de 0,05 [mg/mL], mientras que las muestras de 0,1 y 0,2 [mg/mL] presentan valores ligeramente superiores y muy similares entre sí. Lo que podría indicar que añadir estas nanopartículas es beneficioso para la mojabilidad, pero este efecto disminuye al aumentar la concentración, además de que el efecto se estanca al superar cierta concentración, pero dado que la diferencia entre ángulos de contacto promedios no es demasiado significativa y la desviación estándar se acerca a esta diferencia en algunos casos, lo expuesto previamente no se puede afirmar de manera tajante y sería ideal realizar más mediciones.

En cuanto al ángulo de histéresis promedio, todas las muestras con nanopartículas presentan valores superiores a la referencia, lo que indica una mejoría sobre la mojabilidad de las muestras, pero dado que las muestras con nanopartículas presentan desviaciones estándar mayores a esta diferencia, no se puede afirmar de manera tajante el efecto generado por la adición de las nanopartículas basado simplemente en sus ángulos de histéresis promedio.

6.2.2. Muestras con PAO 4 como solvente

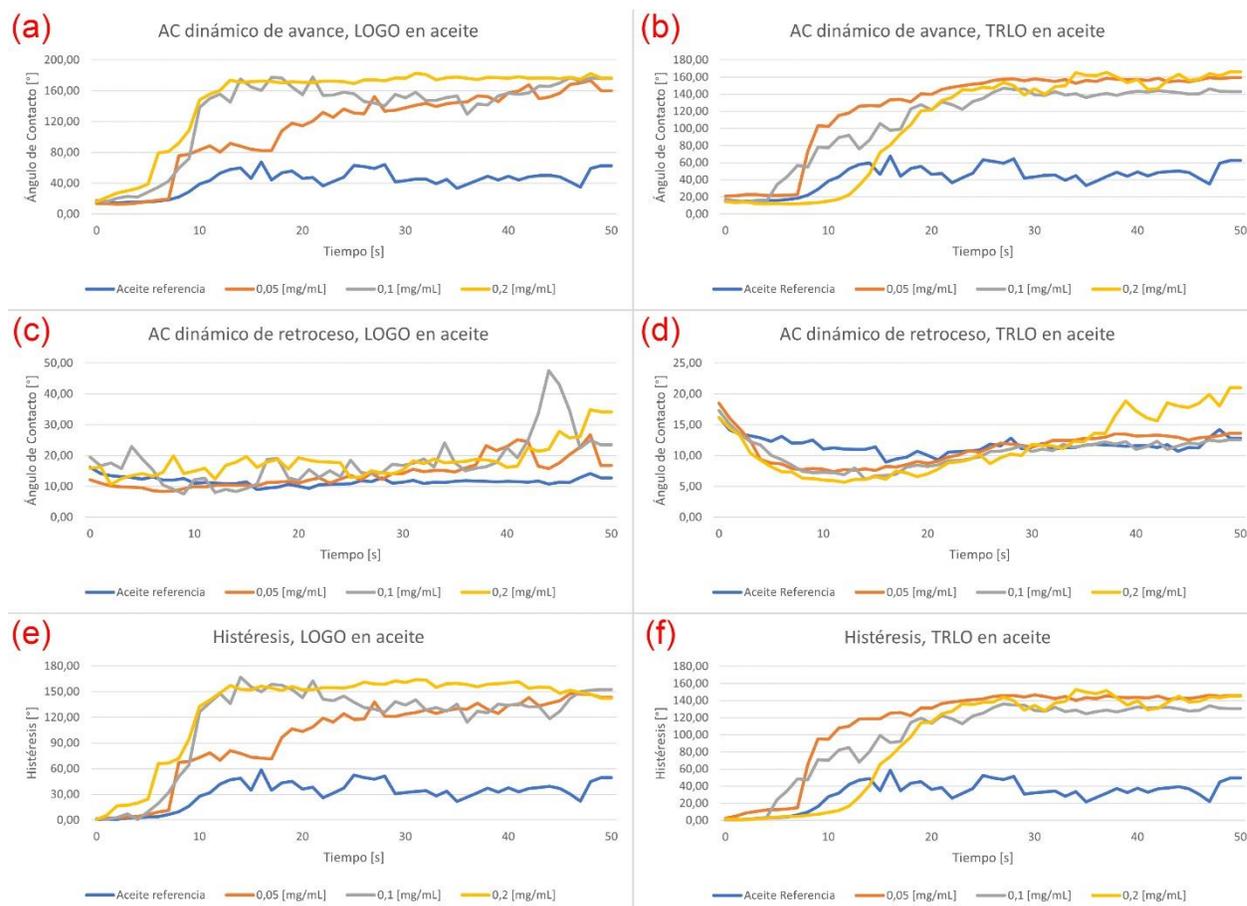


Figura [6.7]: Resultados mediciones dinámicas con PAO 4. Ángulo de contacto dinámico de avance, retroceso e histéresis, donde (a), (c) y (e) son LOGO y (b), (d) y (f) son TRLO respectivamente. Elaboración propia.

Respecto a las mediciones dinámicas realizadas con muestras de aceite, es necesario señalar que no fue posible obtener conclusiones al respecto ya que estas mediciones no son reproducibles. En la Figura [6.7] se presentan los resultados obtenidos para LOGO y TRLO respectivamente, además es necesario agregar que para muestras con alta oxidación las curvas obtenidas presentaron las mismas características, curvas que no presentan una evolución clara ni prolija, con peaks que no hacen sentido al comportamiento de las gotas analizadas. De igual manera, estos resultados si hacen sentido, ya que, al trabajar con muestras de aceite, la dispersión de la gota ocurre muy rápidamente, esto ya se pudo apreciar en mediciones estáticas realizadas con muestras de aceite, sumado a esto el añadir el factor inclinación a las mediciones para obtener resultados dinámicos produce que la dispersión de la gota sea aún más rápida, por esto se presentan evoluciones hasta los 50 [s] solamente a diferencia de las muestras con agua, ya que superado este umbral de tiempo el equipo no lograba medir los ángulos de contacto de las gotas, debido a que en este punto la gota ya se había dispersado formando una película sobre el sustrato de acero inoxidable.

7. Estudio tensión superficial

El estudio de la tensión superficial de las distintas muestras se llevó a cabo utilizando el analizador de gotas (DSA25E) empleando su función *Pendant Drop*, y los resultados obtenidos son agrupados según el solvente utilizado en las muestras, agua destilada o PAO 4.

Antes de poder analizar los resultados para cada concentración y cada solvente, es necesario analizar la evolución de las mediciones en el tiempo, para esto se eligió una concentración específica (0,2 [mg/mL]) y se graficaron los datos promedio obtenidos de las 6 mediciones realizadas para cada muestra, los cuales se recopilan en la Figura [7.1].

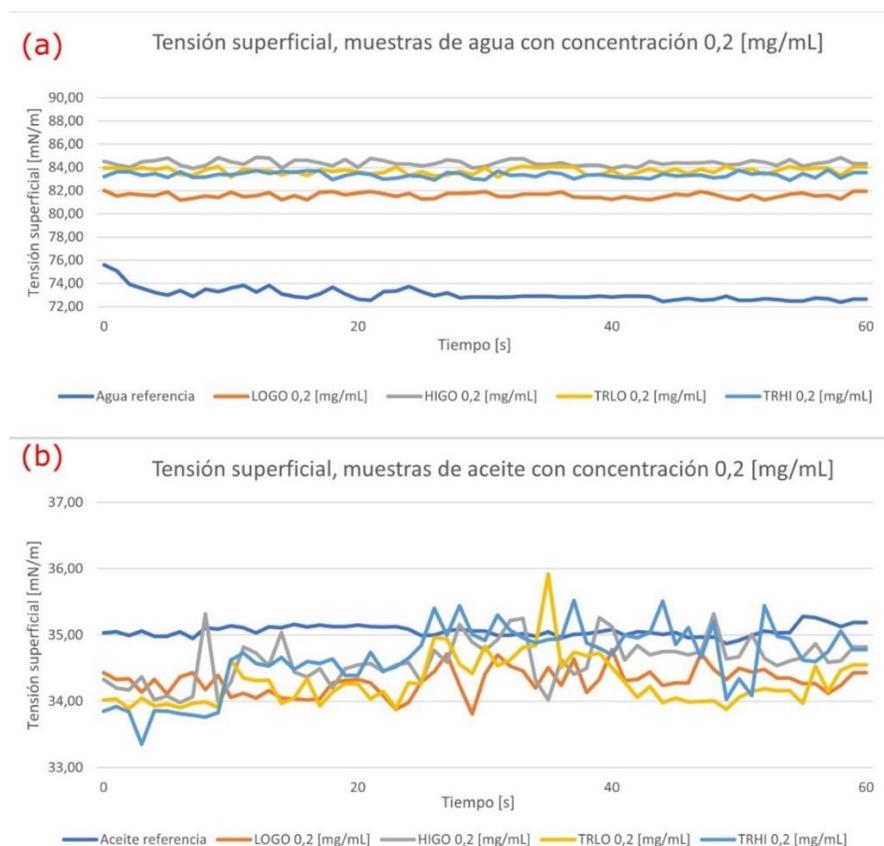


Figura [7.1]: Evolución de mediciones de tensión superficial para muestras con distintas nanopartículas de una misma concentración, donde en (a) y (b) los solventes utilizados son agua y PAO 4 respectivamente. Elaboración propia.

Al observar la Figura [7.1], lo más importante es recalcar que tanto para las muestras de agua y aceite se observan curvas que no varían demasiado y pueden considerarse como constantes. Esto se ve mucho más claro en las muestras con agua como solvente, ya que las mediciones en si fueron más estables que las que involucraban aceite. Esto podría adjudicarse a que las mediciones de muestras de aceite utilizaban una distinta aguja, como también a un factor de brillo y reflejo durante las mediciones, ya que la calibración de la imagen en la cámara se veía afectada ante cambios en la iluminación del laboratorio, aunque fuera durante segundos. Incluso considerando lo anterior, podemos ver que las muestras de aceites mantienen una tendencia clara y el promedio de las curvas puede considerarse como un valor fijo con el cual podemos analizar los cambios en la tensión superficial.

El comportamiento apreciado en la Figura [7.1], fue usado a modo de ejemplo para no incluir las evoluciones de todas las muestras, pero representa lo obtenido en todas las evoluciones de las muestras, valores casi constantes a lo largo de las mediciones, donde las muestras que involucran aceite presentan una mayor desviación respecto al promedio, pero aun así se considerarán como un valor fijo.

Establecido lo anterior, en la Figura [7.2] se presentan los resultados obtenidos para cada muestra, separados en dos histogramas que exponen la tensión superficial promedio para distintas nanopartículas disueltas en agua y en aceite.

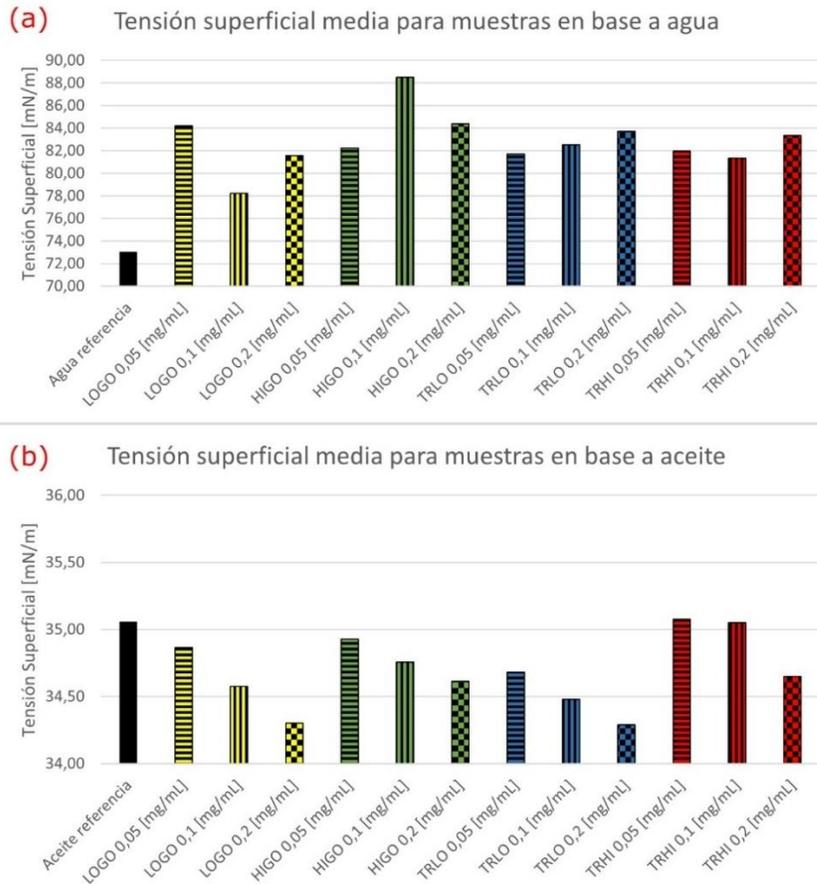


Figura [7.2]: Tensión superficial media para muestras con distintas nanopartículas y concentraciones, donde en (a) y (b) los solventes utilizados son agua y PAO 4 respectivamente. Elaboración propia.

Al observar la figura [7.2] podemos obtener información sobre los valores medios de tensión superficial medidos para muestras de agua y aceite, con las distintas nanopartículas mezcladas con distinta concentración, además de las respectivas referencias para agua y aceite. Viendo el histograma (a), en primera instancia es claro que todas las muestras con nanopartículas disueltas en agua presentaron valores superiores a la referencia, siendo LOGO 0,1 [mg/mL] la muestra que menos se aleja de la referencia e HIGO 0,1 [mg/mL] la muestra con mayor diferencia. Más allá de lo anterior, al analizar cada nanopartícula por separado, no se detectó una relación clara entre concentración y tensión superficial, salvo en el caso de TRLO. A pesar de esto, sigue siendo interesante el aumento en la tensión superficial para todas las muestras, ya que según la literatura [27] los fluidos con mayor tensión superficial tienen menor tendencia a desplazarse durante el fenómeno de migración de lubricantes. Este claro aumento en tensión superficial se relaciona directamente con la polaridad del agua, la cual permite interactuar con las nanopartículas de manera efectiva.

Por otro lado, si vemos el histograma (b) podemos analizar los valores medios de tensión superficial para muestras en base a PAO 4, donde todas las muestras medidas presentan valores

inferiores a la referencia y además, se puede ver una relación con la concentración, donde las muestras con mayor concentración de nanopartículas presentan los menores valores de tensión superficial. Casi todas las muestras presentaron leves reducciones en su valor de tensión superficial al aumentar su concentración, con la única excepción de TRHI, donde la diferencia para concentraciones de 0,05 [mg/mL] y 0,1 [mg/mL] es prácticamente nula, pero aun así coincide con la tendencia general. El hecho de que la tensión superficial se mantenga mucho más estable en las muestras de aceite se relaciona con la baja reactividad del mismo, interactuando de manera mínima con las nanopartículas. La disminución de la tensión superficial, se traduce a primera vista como un resultado negativo para la investigación, ya que reducir la tensión superficial debiera significar un aumento en desplazamiento producido por migración de lubricantes, sin embargo, por los resultados obtenidos en las mediciones de ángulo de contacto se espera una mejora en la mojabilidad y por tanto se reduzca la migración de lubricantes. Como se verá en la siguiente sección, las muestras de aceite que incorporan nanopartículas presentaron resultados favorables a la hora de generar cierta resistencia a las fuerzas de Marangoni, obteniendo resultados positivos para contrarrestar la migración de lubricante, lo que da a entender que esta reducción mínima en tensión superficial no es suficiente para generar un efecto significativo.

8. Estudio migración de lubricantes

Para el estudio de migración de lubricantes ante la presencia de un gradiente de temperatura, se utiliza el montaje experimental descrito previamente en la sección 3.6, siguiendo la metodología expuesta en 3.6.1. Consiguiendo así datos sobre el cambio en la forma y desplazamiento de una gota de 1,5 [μL] para las distintas muestras con PAO 4 como base, obteniendo resultados para cada nanopartícula y sus distintas concentraciones además de una referencia para aceite sin nanomateriales. Los resultados serán separados según cada nanopartícula (LOGO, HIGO, TRLO y TRHI), de manera que facilite el análisis sobre cómo afecta la concentración de éstas al desplazamiento de las gotas. Debido a la extensión de la sección y los resultados similares observados, se optó por analizar a fondo las muestras con nanopartículas de baja oxidación, mientras que los resultados obtenidos para nanopartículas de alta oxidación, se presentan en la sección de Anexo C.

Mediante el software *DinoCapture* es posible obtener las dimensiones de las gotas a lo largo del tiempo, lo que permite calcular la velocidad en la dirección deseada como:

$$V_{eje} = \frac{\Delta d}{\Delta t} \quad \text{Ecuación (8.1)}$$

Donde V_{eje} es la velocidad en la orientación deseada, ya sea paralela (Eje Y) o perpendicular (Eje X) al gradiente de temperatura y Δd es la diferencia de longitud en el intervalo de tiempo Δt definido. Gracias a esto es posible calcular la velocidad del lubricante en instantes específicos o la velocidad promedio a lo largo de la medición.

Para analizar el comportamiento de la velocidad con que se esparce el lubricante sobre la muestra de acero ante el gradiente de temperatura, se propone separar las velocidades según el eje de orientación. A modo de ejemplo en la Tabla [8.1], se presentan las velocidades para el eje Y de una muestra de LOGO 0,05 [mg/mL], donde se muestra el tiempo en el cual se realizó cada medición, la longitud de la gota y la velocidad instantánea calculada para cada medición utilizando la Ecuación (8.1).

Tabla [8.1]: Longitudes a lo largo del tiempo para muestra de LOGO 0,05 [mg/mL] con su respectivo cálculo de velocidad.

Tiempo [s]	Longitud [mm]	Velocidad Instantánea eje Y [mm/s]
0	3,61	-
1	5,25	1,64
2	5,72	0,47
3	6,07	0,35
5	6,42	0,18
10	6,89	0,09
20	7,53	0,06
30	7,93	0,04
40	8,08	0,01
50	8,28	0,02
60	8,48	0,02
70	8,65	0,02
80	8,75	0,01
90	8,90	0,01

Con los datos presentados es posible calcular la velocidad promedio en el eje Y durante el experimento utilizando el primer y último dato:

$$V_Y = \frac{8,90 - 3,61}{90 - 0} = 0,059 \left[\frac{mm}{s} \right]$$

Junto con entregar las longitudes medidas, el software entrega coordenadas para los dos puntos desde los cuales calculó la diferencia de longitud. Éstas están definidas en base a un sistema de coordenadas propio, esto se muestra en la Figura [8.1], donde se muestra el origen del sistema en la esquina superior izquierda. Se muestra en (a) la posición del lubricante en el eje Y inmediatamente luego de ser depositado y en (b) su posición luego de 1 segundo, mostrando la longitud de la gota y las coordenadas otorgadas por el software.

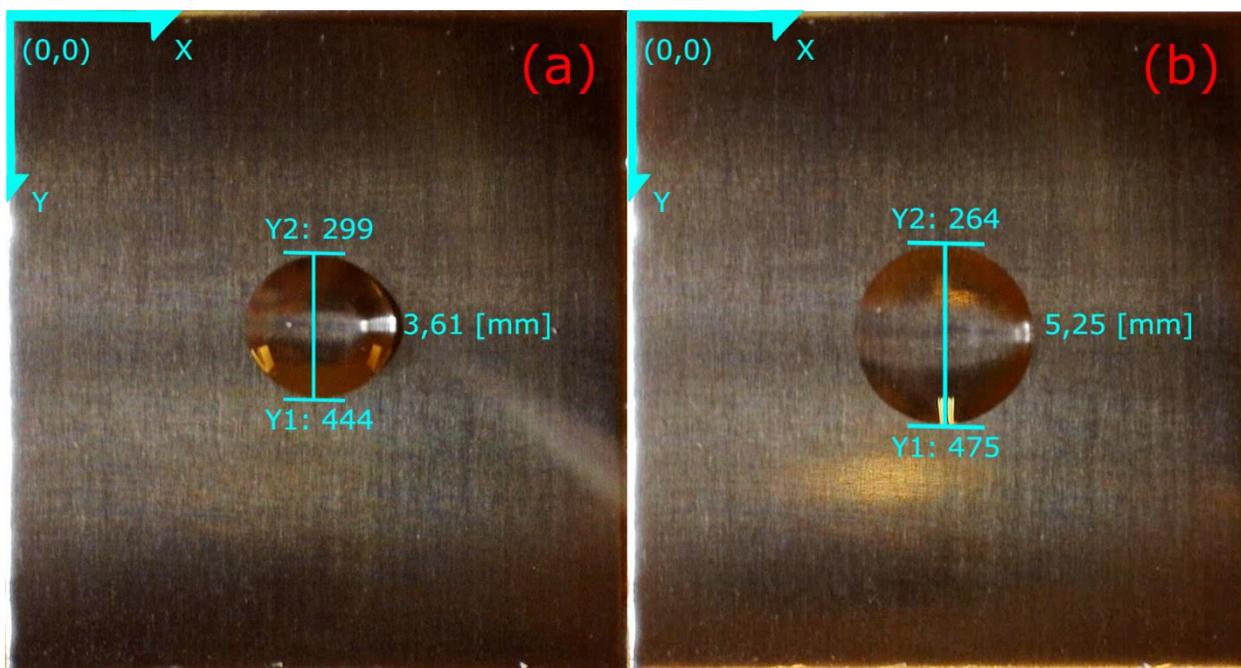


Figura [8.1]: Longitudes obtenidas en el eje Y para LOGO 0,05 [mg/mL] y sus coordenadas inmediatamente luego de ser depositada la gota (a) y transcurrido 1 segundo (b). Elaboración propia.

En la Tabla [8.2] se presentan los datos obtenidos para el eje Y, en ambos instantes de tiempo, las longitudes, las coordenadas verticales del software y la velocidad instantánea calculada.

Tabla [8.2]: Datos ejemplo para el cálculo de velocidad instantánea en una muestra de LOGO 0,05 [mg/mL].

Tiempo [s]	Longitud [mm]	y_1	y_2	$V_{Y\ inst}$ [mm/s]
0	3,61	444	299	-
1	5,25	475	264	1,64

Con la longitud y las coordenadas correspondientes, es posible determinar una correlación de distancia para una unidad del eje. Este valor es constante independiente del instante o la muestra a analizar y se calcula de la siguiente forma, mostrando un ejemplo para la medición realizada inmediatamente luego de depositar la gota en la superficie de acero:

$$\frac{Longitud}{y_1 - y_2} = Correlación\ de\ distancia \quad \text{Ecuación (8.2)}$$

$$\frac{3,61}{444 - 299} = 0,02486$$

Con el valor constante calculado de la correlación de distancia, es posible separar la velocidad en el eje objetivo según como varió la longitud en cada extremo de la gota, en otras palabras, poder identificar si la expansión de la gota predominó hacia el extremo de mayor o menor temperatura. Para el caso de V_Y , se puede obtener la velocidad hacia la zona de mayor temperatura (V_H) relacionando los valores de y_2 de dos instantes diferentes con la correlación de distancia y el tiempo entre dichos instantes. De manera equivalente es posible calcular la velocidad hacia la zona de menor temperatura (V_C) utilizando los valores de y_1 . Se presenta a modo de ejemplo el cálculo para V_H y V_C tras 1 segundo de haber depositado la gota:

$$V_H = \frac{(299 - 264) * 0,02486}{1 - 0} = 0,87 \quad \text{Ecuación (8.3)}$$

$$V_C = \frac{(475 - 444) * 0,02486}{1 - 0} = 0,77 \quad \text{Ecuación (8.4)}$$

En la Tabla [8.3], se resumen los resultados obtenidos para las velocidades en el eje Y, vale destacar que la suma de las componentes V_H y V_C es equivalente a la velocidad instantánea total en el eje Y, V_Y . Este procedimiento se replica para cada instante en las mediciones de todas las muestras de aceite mezclado con nanopartículas, para obtener mayor claridad respecto al desplazamiento del lubricante.

Tabla [8.3]: Datos ejemplo para el desglose de velocidades en el eje Y para una muestra de LOGO 0,05 [mg/mL].

Tiempo [s]	Longitud [mm]	y_1	y_2	Correlación de distancia [mm]	$V_Y \text{ inst}$ [mm/s]	$V_H \text{ inst}$ [mm/s]	$V_C \text{ inst}$ [mm/s]
0	3,61	444	299	0,02486	-	-	-
1	5,25	475	264	0,02486	1,64	0,87	0,77

Siguiendo el procedimiento realizado anteriormente para el eje Y, es posible replicarlo para el eje X, el cual se ubica perpendicular al gradiente de temperatura. Donde al utilizar la correlación de distancia y las coordenadas x_1 y x_2 es posible definir las velocidades hacia la izquierda (V_{Izq}) y derecha (V_{Der}) respectivamente. En la Figura [8.2] se muestra la ubicación de la gota de lubricante mezclado con nanopartículas inmediatamente luego de ser depositado (a) y luego de 1 segundo (b). Incluyendo las longitudes medidas en [mm] y las coordenadas correspondientes entregadas por el software.

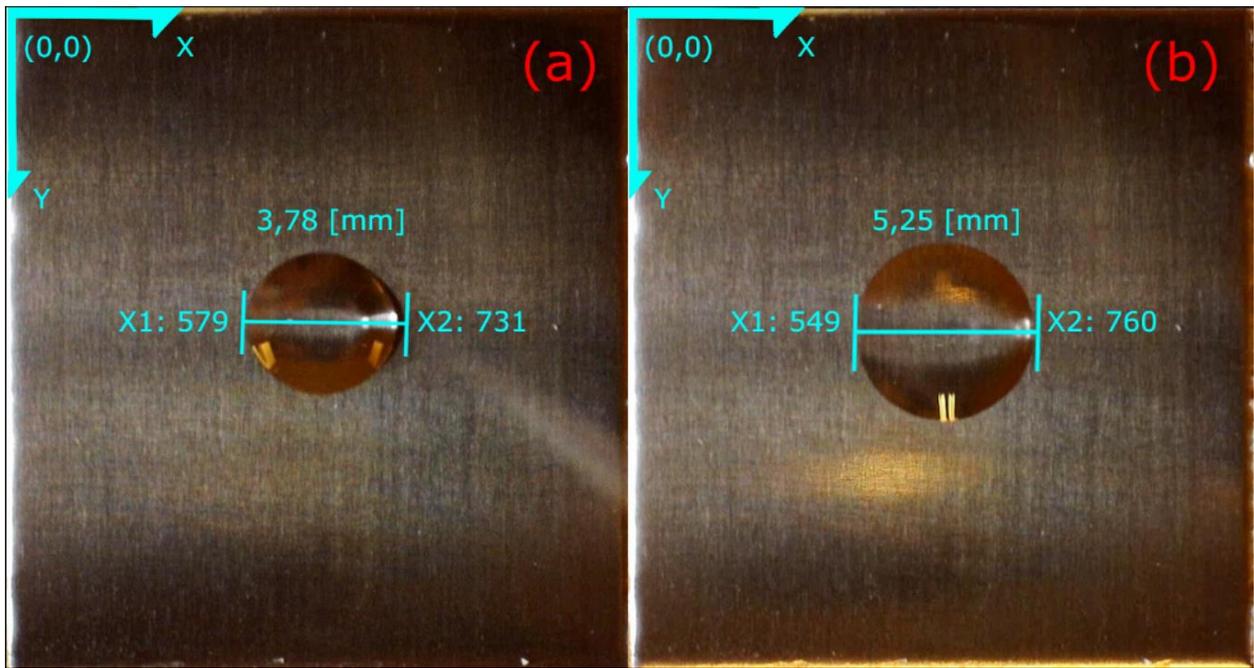


Figura [8.2]: Longitudes obtenidas en el eje X para LOGO 0,05 [mg/mL] y sus coordenadas inmediatamente luego de ser depositada la gota (a) y transcurrido 1 segundo (b). Elaboración propia.

En la Tabla [8.4], se resumen los resultados obtenidos para las velocidades en el eje X, donde se replicó el procedimiento explicitado para el eje Y. El procedimiento se repite para cada instante en las mediciones de todas las muestras, para obtener mayor claridad respecto al desplazamiento del lubricante.

Tabla [8.4]: Datos ejemplo para el desglose de velocidades en el eje X para una muestra de LOGO 0,05 [mg/mL].

Tiempo [s]	Longitud [mm]	x_1	x_2	Correlación de distancia [mm]	$V_{X inst}$ [mm/s]	$V_{Izq inst}$ [mm/s]	$V_{Der inst}$ [mm/s]
0	3,78	579	731	0,02486	-	-	-
1	5,25	549	760	0,02486	1,47	0,75	0,72

Utilizando el desglose de velocidades para ambos ejes, se define un nuevo parámetro con el cociente entre ambas subvelocidades en cada instante de tiempo. Para el eje X, se divide V_{Izq} entre V_{Der} , lo que permite analizar de manera más directa si la tendencia en el movimiento predomina hacia la izquierda cuando el valor es superior a 1 o hacia la derecha cuando es inferior. De igual manera se replica para el eje Y dividiendo V_H por V_C , cuantificando así la tendencia a desplazarse hacia la zona caliente o fría del montaje experimental. A continuación, se presentan las ecuaciones necesarias para el cálculo de este coeficiente por eje.

$$C_X = \frac{V_{Izq}}{V_{Der}} \quad C_Y = \frac{V_H}{V_C} \quad \text{Ecuación (8.5)}$$

En la Tabla [8.5], se presenta un ejemplo para calcular el coeficiente del eje Y (C_Y) para una muestra LOGO 0,05 [mg/mL], incluyendo sus subvelocidades V_H y V_C con el valor correspondiente del coeficiente, además de su valor promedio. Es necesario aclarar que para el valor promedio de C_X y C_Y no se considera el instante 0 a diferencia del cálculo de velocidad promedio.

Tabla [8.5]: Datos ejemplo para calcular C_Y en una muestra de LOGO 0,05 [mg/mL].

Tiempo [s]	Vel. hacia zona caliente V_H [mm/s]	Vel. hacia zona fría V_C [mm/s]	C_Y
0	-	-	-
1	0,870	0,770	1,13
2	0,248	0,223	1,11
3	0,174	0,174	1,00
5	0,087	0,087	1,00
10	0,049	0,044	1,11
20	0,029	0,034	0,85
30	0,024	0,014	1,66
40	0,009	0,004	2,00
50	0,009	0,009	1,00
60	0,014	0,004	3,00
70	0,009	0,007	1,33
80	0,007	0,002	3,00
90	0,009	0,004	2,00
Promedio C_Y			1,55

En este punto es necesario tomar en cuenta la evolución de la velocidad a lo largo del tiempo. En los datos proporcionados hasta el momento es fácil notar que los valores para distintas

velocidades calculadas decaen de manera abrupta en los primeros segundos del experimento, esto puede ser visto de manera gráfica en la Figura [8.3] y Figura [8.4], donde se presenta la evolución de la velocidad para ambos ejes a lo largo del tiempo durante los 90 segundos en los cuales se llevó a cabo cada medición, para muestras con LOGO en las distintas concentraciones analizadas.

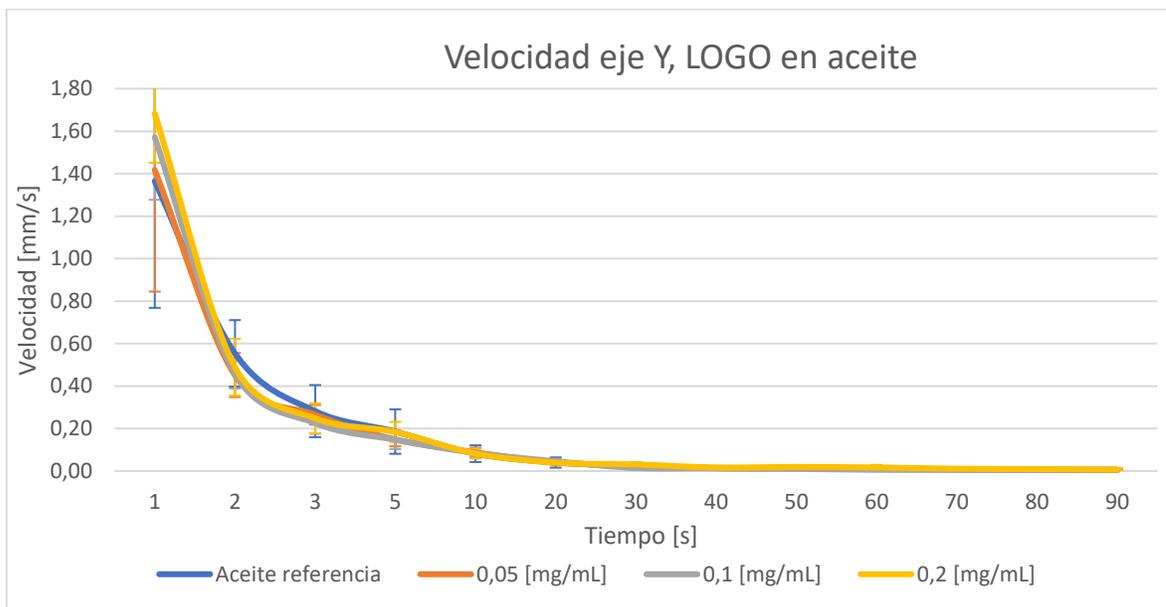


Figura [8.3]: Resultados de velocidad en eje Y para muestras de aceite con nanopartículas LOGO en distintas concentraciones. Elaboración propia.

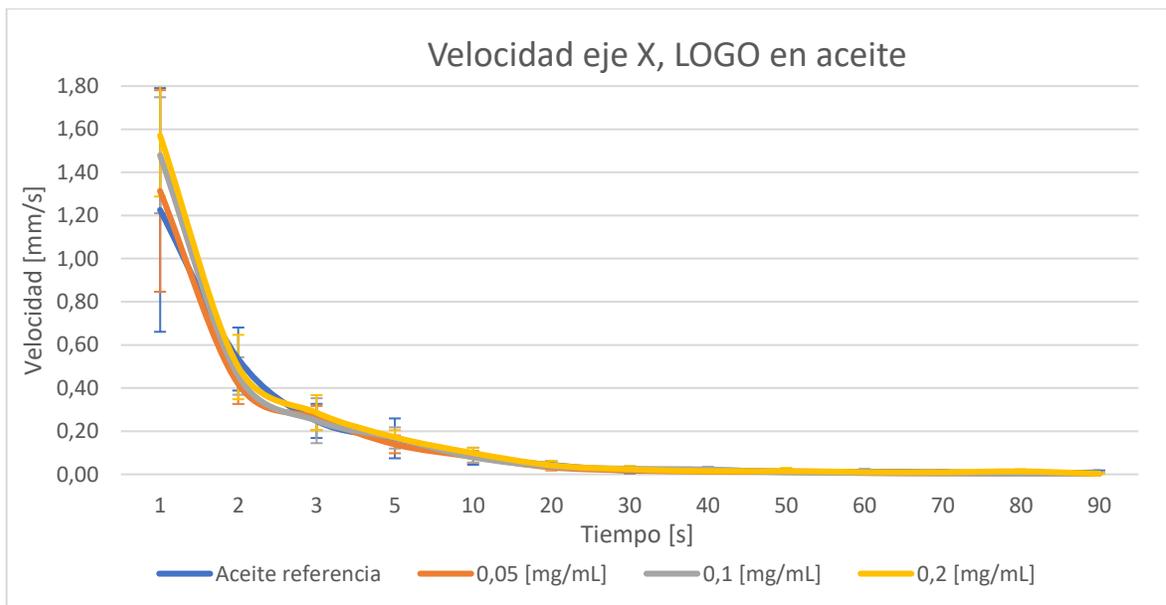


Figura [8.4]: Resultados de velocidad en eje X para muestras de aceite con nanopartículas LOGO en distintas concentraciones. Elaboración propia.

Al observar ambas figuras, es fácil notar que transcurridos 20 o 30 segundos las velocidades medidas son muy cercanas a cero, tanto como para la referencia, como para las muestras con nanopartículas en distintas concentraciones, por lo tanto, se opta por ajustar el rango de tiempo hasta 20 [s], de manera que las evoluciones puedan ser apreciadas de manera más clara. Este comportamiento estuvo presente en cada una de las mediciones experimentales realizadas, por lo tanto, el ajuste en el rango de tiempo a analizar se llevó a cabo de manera generalizada para las distintas muestras estudiadas.

Finalmente, con el propósito de poder comparar visualmente algunas imágenes sobre como cambió la forma de las gotas y su desplazamiento, se presenta en la Figura [8.5] la expansión del lubricante PAO 4 ante el gradiente de temperatura en dos instancias, inmediatamente tras ser depositado y luego de 60 segundos, junto con las longitudes presentadas en ambos instantes.

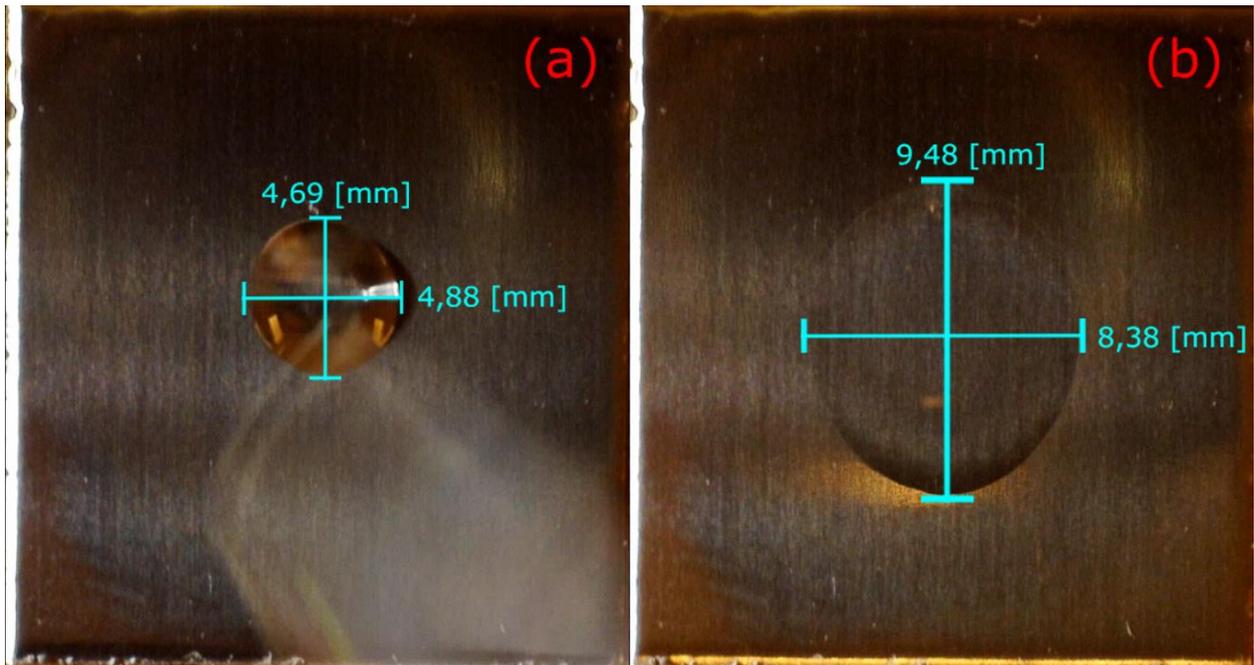


Figura [8.5]: Expansión de PAO 4 referencia, (a) inmediatamente tras depositar y (b) 60 segundos después. Elaboración propia.

Al observar la figura, se nota que la gota se expande de manera ovalada con predominancia a desplazarse hacia la zona inferior, la cual presenta la menor temperatura. Esto se debe al efecto de Marangoni, el cuál promueve el movimiento del fluido hacia zonas de menor tensión superficial [12, 28, 29].

A continuación, se analizará en detalle los resultados obtenidos para muestras de aceite mezcladas con nanopartículas de baja oxidación y su versión térmicamente reducida (LOGO y TRLO) en sus distintas concentraciones, evaluando como afectaron a las velocidades promedio y su distribución de velocidades mediante los coeficientes previamente expuestos.

8.1. Muestras de PAO 4 con LOGO

En la Figura [8.6] se presentan imágenes de la evolución de las gotas a lo largo del tiempo al ser expuestas al gradiente de temperatura de 2 [°C/mm], para muestras de aceite con nanopartículas de baja oxidación en las 3 concentraciones a analizar, en la columna izquierda (a, c y e) se muestran las gotas inmediatamente tras ser depositadas, y en la columna derecha (b, d y f) al transcurso de 60 segundos, para concentraciones de 0,05 [mg/mL], 0,1 [mg/mL] y 0,2 [mg/mL] respectivamente.

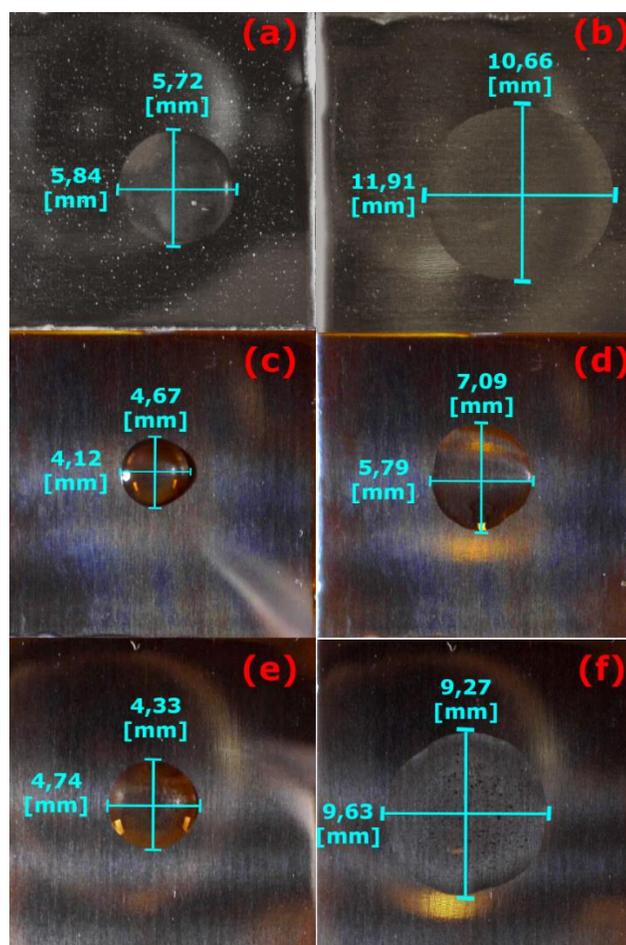


Figura [8.6]: Expansión de PAO 4 con LOGO en distintas concentraciones, (a, c y e) inmediatamente tras depositar y (b, d y f) 60 segundos después. Elaboración propia.

Al observar la Figura [8.6], podemos apreciar que las gotas se expanden en ambos ejes sin que predomine la expansión hacia una zona u otra, a diferencia de lo que se apreció en la referencia, donde el desplazamiento predomina de manera clara hacia la zona fría. Esta diferencia da indicios sobre un efecto positivo de incorporar nanopartículas de óxido de grafeno al aceite, efecto que será respaldado de manera gráfica y numérica a continuación, donde se analizará en detalle el comportamiento de las muestras que incorporan LOGO, revisando primero lo estudiado en el eje X y posteriormente lo observado en el eje Y.

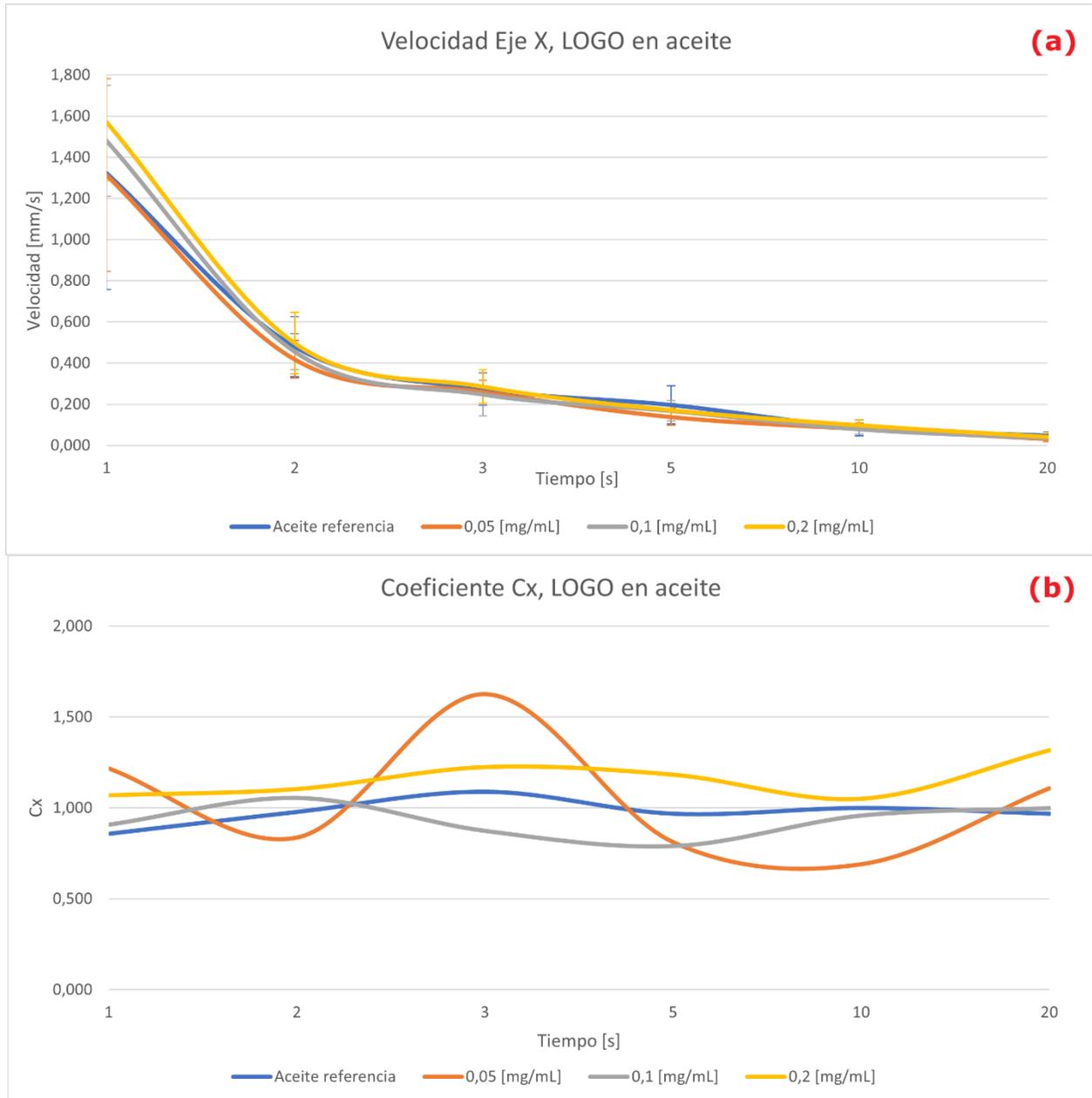


Figura [8.7]: Resultados ajustados para muestras de aceite con nanopartículas LOGO en distintas concentraciones. Para (a) velocidad y (b) distribución de velocidad en el eje X. Elaboración propia.

Mediante la Figura [8.7] podemos analizar gráficamente las evoluciones promedio para cada concentración y la referencia. Al observar (a) se destaca que las velocidades de expansión en el eje X no varían de manera significativa para ninguna muestra, entregando una evolución muy similar a la referencia sin nanomateriales. Este comportamiento era de esperarse ya que las mayores diferencias debieran presentarse en el eje Y, ya que cuenta con la presencia del gradiente de temperatura, el cual induce el gradiente en tensión superficial y da paso a generar fuerzas de Marangoni en la gota [28, 29]. Al analizar la distribución de velocidades, vemos que la mayoría de las muestras oscila en torno a 1, lo que da a entender que las muestras se expandieron de manera isotrópica. Las únicas muestras que difieren del resto son las de LOGO 0,05 [mg/mL], donde la oscilación en torno a 1 presenta una mayor amplitud, lo que implica que éstas en particular se expandieron mayoritariamente hacia la derecha en un principio, luego a la izquierda y finalmente a la derecha nuevamente, aun así logra compensarse a lo largo del tiempo, obteniendo una expansión mayoritariamente isotrópica al final de las mediciones. Se considera que éste particular comportamiento está asociado a error humano, ya que fueron de las primeras mediciones realizadas y algunos de los sustratos presentaban impurezas mínimas que no se detectaron a tiempo.

En la Tabla [8.6], se presenta un resumen de los valores promedio obtenidos en el eje X para la migración de lubricante, este presenta los valores de velocidad en el eje V_X , las subvelocidades V_{Izq} y V_{Der} y la distribución de velocidad mediante el coeficiente C_X .

Tabla [8.6]: Resumen de velocidades promedio en eje X, para LOGO en distintas concentraciones.

Muestra	Referencia	LOGO 0,05 [mg/mL]	LOGO 0,1 [mg/mL]	LOGO 0,2 [mg/mL]
Promedio V_X [mm/s]	0,401	0,374	0,411	0,444
V_{Izq} [mm/s]	0,192	0,197	0,195	0,233
V_{Der} [mm/s]	0,209	0,177	0,216	0,211
Promedio C_X	0,977	1,048	0,932	1,159

La Tabla [8.6] permite reafirmar numéricamente los comportamientos previamente analizados de manera gráfica. La velocidad promedio como era de esperarse presenta valores muy similares para todas las concentraciones y la referencia, al igual que las subvelocidades izquierda o derecha, las cuales presentan diferencias mínimas entre todas las muestras. Finalmente, con el promedio de la distribución de velocidad, es posible analizar si predominó el desplazamiento hacia alguna zona en específico, en este caso todas son muy cercanas a 1, lo cual reafirma que hubo una expansión isotrópica principalmente en todas las mediciones.

A continuación se presenta la Figura [8.8], la cual expone información sobre la evolución de velocidad (a) y la distribución de velocidades (b) en el eje Y, para muestras de aceite PAO 4 con nanopartículas LOGO en sus distintas concentraciones junto a la referencia.

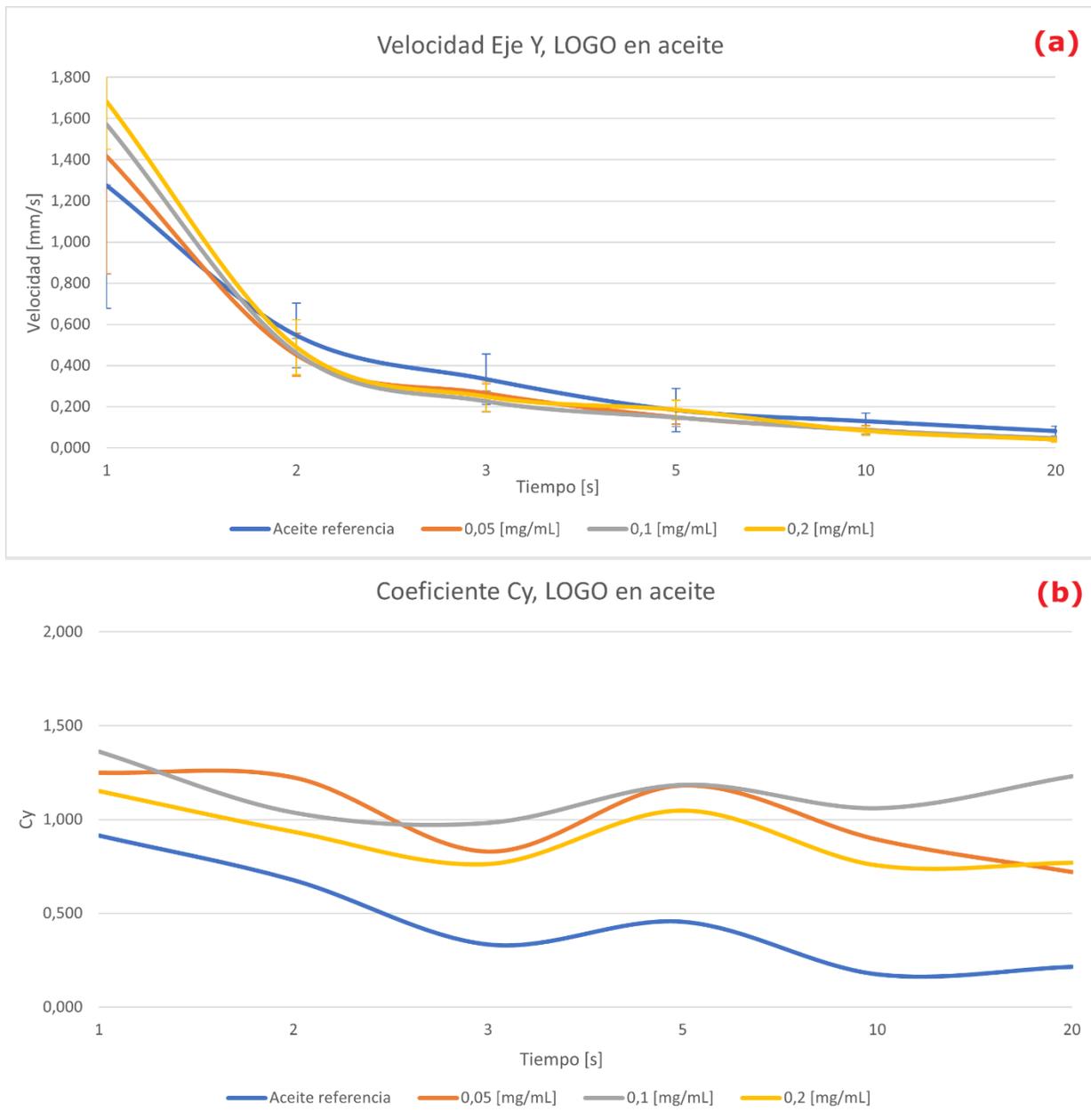


Figura [8.8]: Resultados ajustados para muestras de aceite con nanopartículas LOGO en distintas concentraciones. Para (a) velocidad y (b) distribución de velocidad en el eje Y. Elaboración propia.

Al observar (a), podemos ver que las velocidades presentan evoluciones muy similares, donde la mayor diferencia se presenta en la velocidad inicial, donde las muestras de mayor concentración cuentan con mayor velocidad inicial, sin embargo la diferencia numérica no es tan significativa, sobre todo a la hora de considerar el error presente en las muestras realizadas, aun

así no deja de ser interesante y lo ideal sería poder reafirmar este comportamiento realizando más mediciones, lamentablemente el setup experimental no se encuentra disponible de momento y se considera que las velocidades son prácticamente iguales para los fines de la investigación. Por otro lado, en (b) podemos ver un comportamiento interesante, muy distinto a lo visto anteriormente para el eje X. Lo primero que destaca es que la referencia decae a lo largo del tiempo, indicando que el desplazamiento de la gota predomina hacia la zona más fría del montaje experimental, lo que concuerda con la teoría debido a la presencia de fuerzas de Marangoni en las gotas [30, 31]. En cambio, para las muestras con LOGO en distintas concentraciones podemos ver que oscilan en torno a 1, lo que puede entenderse como un efecto positivo al incorporar las nanopartículas de óxido de grafeno de baja oxidación, ya que logran contrarrestar el efecto de Marangoni, presentando una expansión considerablemente más controlada que la referencia, sin embargo no es posible determinar una relación entre este efecto positivo a la concentración de nanopartículas, ya que las diferencias entre sí no son muy significativas y se superponen a lo largo del tiempo, lo que podría reafirmar que existe un límite en la concentración necesaria para generar un efecto sobre la migración del lubricante [32, 33].

En la Tabla [8.7], se presenta un resumen de los valores promedio obtenidos en el eje Y para la migración de lubricante, este presenta los valores de velocidad en el eje V_Y , las subvelocidades V_H y V_C y la distribución de velocidad mediante el coeficiente C_Y .

Tabla [8.7]: Resumen de velocidades promedio en eje Y, para LOGO en distintas concentraciones.

Muestra	Referencia	LOGO 0,05 [mg/mL]	LOGO 0,1 [mg/mL]	LOGO 0,2 [mg/mL]
Promedio V_Y [mm/s]	0,425	0,402	0,423	0,454
V_H [mm/s]	0,168	0,216	0,234	0,232
V_C [mm/s]	0,257	0,186	0,189	0,222
Promedio C_Y	0,461	1,016	1,142	0,904

La Tabla [8.7] permite reafirmar de manera numérica los comportamientos previamente analizados. En primera instancia vemos que las velocidades promedio en el eje Y son bastante similares para todas las muestras incluida la referencia, confirmando que la diferencia apreciada en velocidad inicial es prácticamente despreciable. Luego al revisar las subvelocidades, es posible notar que las muestras con nanopartículas tuvieron comportamientos diferentes a la referencia, donde las muestras que incorporan nanomateriales presentan una mayor velocidad hacia la zona caliente (alrededor de un 35% en promedio) y una menor velocidad hacia la zona fría (alrededor de un 23% en promedio) lo que se traduce en un posible efecto positivo ante la

incorporación de nanomateriales al contrarrestar el efecto de Marangoni. Este efecto también es claro al observar el coeficiente de distribución de velocidad C_Y , donde las muestras con LOGO duplican el valor presentado por la referencia, presentando valores cercanos a 1, lo que se traduce en una expansión casi equitativa hacia los extremos de distintas temperaturas, diferenciándose de manera contundente a la referencia, la cual presenta una muy clara tendencia a expandirse hacia la zona más fría de la muestra.

En la Tabla [8.8], se presenta un resumen general con los valores obtenidos para migración de lubricante en muestras que incorporan LOGO en distintas concentraciones, recopilando las velocidades promedio de cada eje, junto a las subvelocidades y los coeficientes de distribución de velocidad respectivos.

Tabla [8.8]: Resumen de velocidades promedio, para LOGO en distintas concentraciones.

Muestra	Referencia	LOGO 0,05 [mg/mL]	LOGO 0,1 [mg/mL]	LOGO 0,2 [mg/mL]
Promedio V_X [mm/s]	0,401	0,374	0,411	0,444
V_{Izq} [mm/s]	0,192	0,197	0,195	0,233
V_{Der} [mm/s]	0,209	0,177	0,216	0,211
Promedio C_X	0,977	1,048	0,932	1,159
Promedio V_Y [mm/s]	0,425	0,402	0,423	0,454
V_H [mm/s]	0,168	0,216	0,234	0,232
V_C [mm/s]	0,257	0,186	0,189	0,222
Promedio C_Y	0,461	1,016	1,142	0,904

Al observar la Tabla [8.8], vemos que las velocidades promedio no se diferencian significativamente entre ambos ejes, donde las velocidades verticales superan de manera mínima a las horizontales en todos los casos analizados.

La principal diferencia es la significativa diferencia entre las distribuciones de velocidad para la referencia, donde el coeficiente C_X duplica al coeficiente C_Y , valor relacionado directamente a la tendencia clara de la referencia en desplazarse hacia la zona fría. Por el

contrario, las muestras con nanopartículas LOGO presentan valores de C_X y C_Y muy similares entre si y cercanos a 1, lo que indica una expansión más equitativa en ambos ejes, acercándose a un comportamiento isotrópico en mayor medida, oponiéndose así a las fuerzas de Marangoni presentes.

8.2. Muestras de PAO 4 con TRLO

En la Figura [8.9] se presentan imágenes de la evolución de las gotas a lo largo del tiempo al ser expuestas al gradiente de temperatura de 2 [°C/mm], para muestras de aceite con nanopartículas de baja oxidación térmicamente reducidas en las 3 concentraciones a analizar, en la columna izquierda (a, c y e) se muestran las gotas inmediatamente tras ser depositadas, y en la columna derecha (b, d y f) al transcurso de 60 segundos, para concentraciones de 0,05 [mg/mL], 0,1 [mg/mL] y 0,2 [mg/mL] respectivamente.

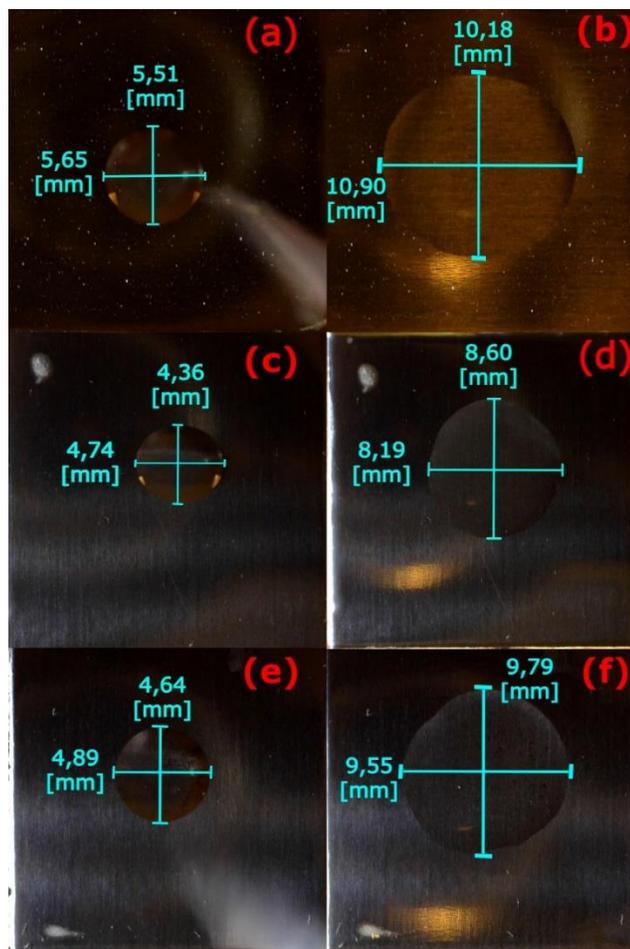


Figura [8.9]: Expansión de PAO 4 con TRLO en distintas concentraciones, (a, c y e) inmediatamente tras depositar y (b, d y f) 60 segundos después. Elaboración propia.

En la Figura [8.9], es posible observar que la expansión presentada por muestras que incluyen TRLO al igual que su contraparte no reducida térmicamente, se lleva a cabo de manera bastante uniforme y más cercano a un comportamiento isotrópico. Lo que de igual manera contrasta con lo observado previamente en la referencia, lo que nuevamente da indicios sobre la presencia de un efecto positivo tras la incorporación de las nanopartículas logrando disminuir el efecto de Marangoni en las gotas analizadas. A continuación, se analizará en detalle tanto gráfica como numéricamente la migración de lubricante en muestras con TRLO, revisando en primera instancia lo observado en el eje X y posteriormente en el eje Y.

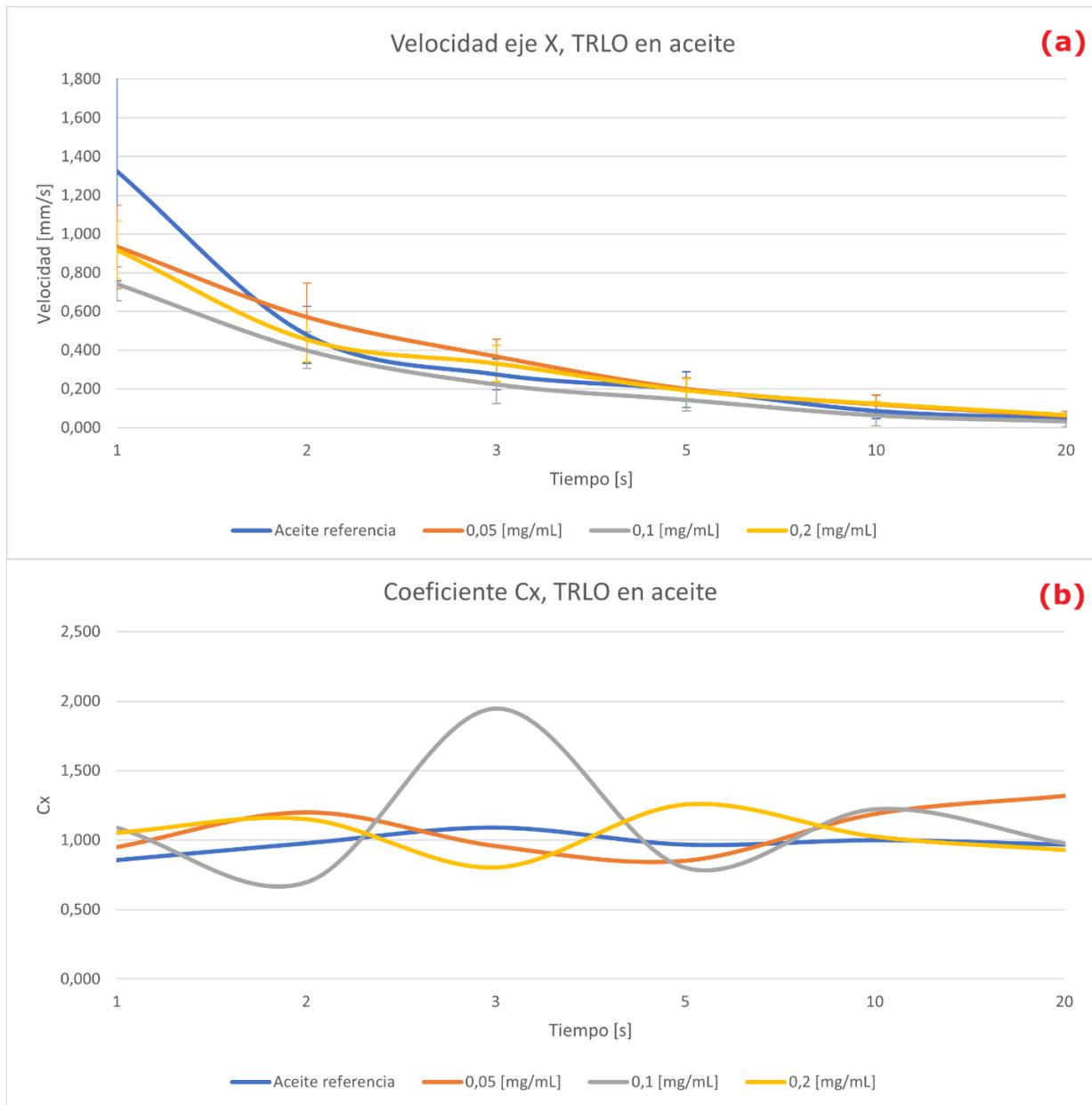


Figura [8.10]: Resultados ajustados para muestras de aceite con nanopartículas TRLO en distintas concentraciones. Para (a) velocidad y (b) distribución de velocidad en el eje X. Elaboración propia.

Por medio de la Figura [8.10] podemos analizar de manera gráfica las evoluciones de la velocidad en el eje X para el promedio de mediciones realizadas para cada muestra y la referencia. Al observar (a), se nota que las velocidades de expansión no distan mucho entre las distintas muestras, donde la principal diferencia es apreciable en la velocidad inicial de las muestras con nanopartículas en comparación a la referencia de PAO 4, sin embargo el comienzo de las mediciones es el instante donde se presenta el mayor error, ya que al depositar la gota de manera manual en el setup existen muchos factores que pueden variar, por lo tanto esta leve diferencia entre muestras puede considerarse insignificante. Al analizar la distribución de velocidades en (b), vemos que todas las curvas oscilan en torno a 1, indicando un comportamiento más cercano a lo isotrópico. La excepción a lo anterior sería la muestra con TRLO 0,1 [mg/mL], la cual presenta mayor amplitud en su oscilación, indicando que las expansiones fueron más dispares que en las demás muestras, comportamiento asociado a error humano en alguna medición lo cual alteró el promedio presentado. A pesar de esto la distribución promedio de velocidad termina siendo bastante cercana a 1 como se verá a continuación.

En la Tabla [8.9], se presenta un resumen de los valores promedio obtenidos en el eje X para la migración de lubricante, este presenta los valores de velocidad en el eje V_X , las subvelocidades V_{Izq} y V_{Der} y la distribución de velocidad mediante el coeficiente C_X .

Tabla [8.9]: Resumen de velocidades promedio en eje X, para TRLO en distintas concentraciones.

Muestra	Referencia	TRLO 0,05 [mg/mL]	TRLO 0,1 [mg/mL]	TRLO 0,2 [mg/mL]
Promedio V_X [mm/s]	0,401	0,376	0,268	0,348
V_{Izq} [mm/s]	0,192	0,189	0,135	0,177
V_{Der} [mm/s]	0,209	0,187	0,133	0,171
Promedio C_X	0,977	1,078	1,122	1,037

Al revisar la Tabla [8.9], vemos que las velocidades promedio no varían demasiado, a excepción de TRLO 0,1 [mg/mL], diferencia que como se mencionó previamente está asociada a error humano. De igual manera las subvelocidades izquierda y derecha son muy similares para todas las muestras y la referencia, destacando que para cada muestra sus subvelocidades son prácticamente iguales, lo que se reafirma al ver el coeficiente C_X que presenta valores muy cercanos a 1, lo que indica una expansión más cercana a lo isotrópico para todas las mediciones.

A continuación se presenta la Figura [8.11], la cual presenta información para la evolución de velocidad (a) y la distribución de velocidades (b) en el eje Y, para muestras de aceite PAO 4 con nanopartículas TRLO en sus distintas concentraciones junto a la referencia.

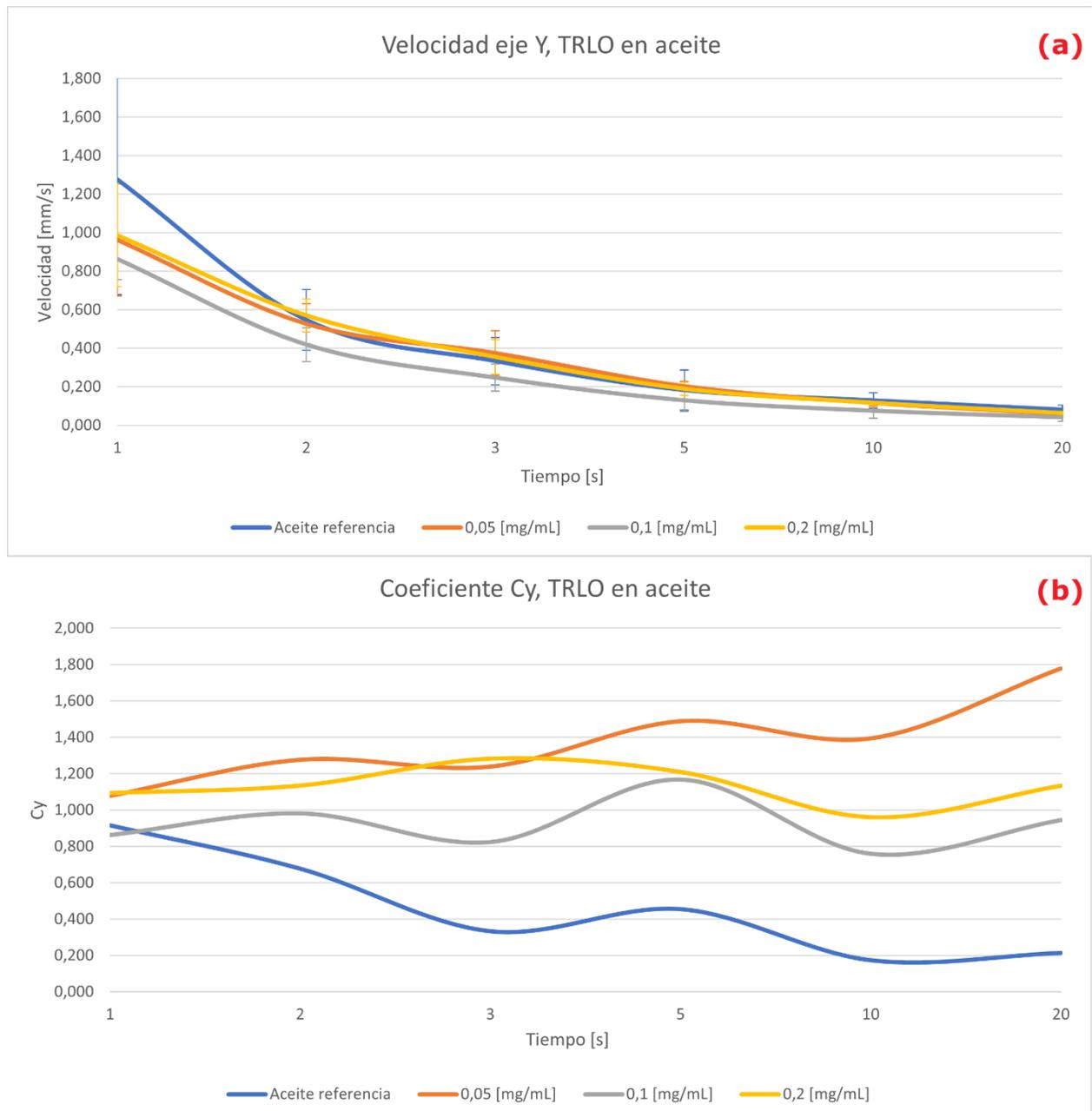


Figura [8.11]: Resultados ajustados para muestras de aceite con nanopartículas TRLO en distintas concentraciones. Para (a) velocidad y (b) distribución de velocidad en el eje Y. Elaboración propia.

Al observar (a), podemos ver que presenta condiciones similares a lo visto previamente en las muestras con LOGO, donde la principal diferencia en velocidad se presenta en la velocidad inicial, pero debido a las condiciones de toma de muestras este punto es el que presenta el mayor

error debido a depositar las gotas de manera manual. También es posible ver que TRLO 0,1 [mg/mL] presenta valores menores a las demás curvas a lo largo de toda la medición, pero nuevamente esta diferencia puede estar ligada al error humano. De igual manera al observar (b) se repite el comportamiento interesante observado previamente para LOGO, donde las muestras con nanopartículas se encuentran muy por sobre la referencia, oscilando en torno a 1 mientras que la referencia decae a la largo del tiempo y como se mencionó previamente, este comportamiento se considera como un efecto positivo de la incorporación de nanopartículas a las muestras de aceite, ya que se logra contrarrestar hasta cierto punto el efecto de Marangoni en los experimentos de migración de lubricante, sin embargo al igual que su contraparte que no fue reducida térmicamente, no existe una relación clara entre la concentración de las nanopartículas en las muestras y su efecto sobre la migración de lubricantes, ya que las diferencias entre si no son muy significativas, lo que nuevamente reafirma que existe un límite en el cual la concentración de las nanopartículas influye sobre este efecto positivo en migración de lubricantes [21].

En la Tabla [8.10], se presenta un resumen de los valores promedio obtenidos en el eje Y para la migración de lubricante, este presenta los valores de velocidad en el eje V_Y , las subvelocidades V_H y V_C y la distribución de velocidad mediante el coeficiente C_Y .

Tabla [8.10]: Resumen de velocidades promedio en eje Y, para TRLO en distintas concentraciones.

Muestra	Referencia	TRLO 0,05 [mg/mL]	TRLO 0,1 [mg/mL]	TRLO 0,2 [mg/mL]
Promedio V_Y [mm/s]	0,425	0,374	0,296	0,381
V_H [mm/s]	0,168	0,205	0,141	0,202
V_C [mm/s]	0,257	0,169	0,156	0,178
Promedio C_Y	0,461	1,375	0,923	1,135

Al observar la Tabla [8.10], vemos que las muestras con nanopartículas presentan velocidades promedio inferiores a la referencia con una disminución en torno al 12%, sin considerar TRLO 0,1 [mg/mL] debido a su posible error. Luego al observar las subvelocidades, es posible notar que 2 de las muestras con TRLO presentaron comportamientos diferentes a la referencia, estas 2 muestras presentan una mayor velocidad hacia la zona caliente (alrededor de un 21% en promedio) y una menor velocidad hacia zona fría (alrededor de un 32% en promedio), lo que reafirma la presencia de un efecto positivo ante la incorporación de TRLO a las muestras para contrarrestar el efecto de Marangoni. Se destaca que TRLO 0,1 [mg/mL] no presenta resultados tan favorecedores como las otras 2 muestras, pero aún así al analizar el promedio del

coeficiente C_Y podemos ver que las muestras que incorporan TRLO duplican o incluso triplican en el caso de TRLO 0,05 [mg/mL] el valor presentado por la referencia, presentando valores más cercanos a 1, lo que se traduce en una expansión más pareja hacia los extremos de distinta temperatura, diferenciándose de manera contundente de la referencia.

En la Tabla [8.11], se presenta un resumen general con los valores obtenidos para migración de lubricante en muestras que incorporan TRLO en distintas concentraciones, recopilando las velocidades promedio de cada eje, junto a las subvelocidades y los coeficientes de distribución de velocidad respectivos.

Tabla [8.11]: Resumen de velocidades promedio, para TRLO en distintas concentraciones.

Muestra	Referencia	TRLO 0,05 [mg/mL]	TRLO 0,1 [mg/mL]	TRLO 0,2 [mg/mL]
Promedio V_X [mm/s]	0,401	0,376	0,268	0,348
V_{Izq} [mm/s]	0,192	0,189	0,135	0,178
V_{Der} [mm/s]	0,209	0,186	0,132	0,171
Promedio C_X	0,977	1,078	1,122	1,037
Promedio V_Y [mm/s]	0,425	0,374	0,296	0,381
V_H [mm/s]	0,168	0,205	0,141	0,202
V_C [mm/s]	0,257	0,169	0,156	0,178
Promedio C_Y	0,461	1,375	0,923	1,135

Al observar la Tabla [8.11], se nota que las velocidades promedio no se diferencian demasiado al comparar en ambos ejes, donde las velocidades verticales son mayor o igual a las horizontales, pero con una variación despreciable en todos los casos analizados.

Y al igual que lo presentado en LOGO, las muestras que incorporan TRLO presentan su principal diferencia al analizar los coeficientes C_X y C_Y , los cuales son bastante similares entre si y cercanos a 1, lo que indica que la expansión es más equitativa y cercana a lo isotrópico en las muestras que si incorporan nanopartículas, logrando contrarrestar las fuerzas de Marangoni, lo que se contrapone a la referencia donde la tendencia a migrar a la zona más fría es clara.

9. Investigaciones afines

Durante el desarrollo de esta investigación también se llevaron a cabo otras dos investigaciones enfocadas en migración de lubricantes, una enfocada en estudiar el efecto de modificar las superficies con nanopartículas mediante spray coating, y la otra el utilizar diferentes rugosidades superficiales y también el efecto conjunto al complementarlo con capas de óxido de grafeno. De la primera investigación, realizada por Francisco González [34], se concluyó que al añadir capas de óxido de grafeno fue posible alterar la rugosidad de superficie, pudiendo obtener valores incluso inferiores a la referencia de acero inoxidable pulida dependiendo de la concentración utilizada en el spray coating, y además se estableció que al aumentar la concentración en la deposición, la rugosidad aumentó en mayor o menor medida, donde las muestras con GO presentaron valores superiores a los de rGO. También se analizó el efecto sobre el ángulo de contacto, donde las mediciones mostraron que al utilizar GO se consiguió un comportamiento hidrofílico, en el cual se presentaba una disminución en el ángulo de contacto al aumentar la concentración de las nanopartículas y, por el contrario, los recubrimientos con rGO presentaron un comportamiento hidrofóbico, donde se obtuvo un mayor ángulo de contacto a medida que se aumentaba la concentración del recubrimiento. Al estudiar el efecto de los recubrimientos ante la presencia de un gradiente de temperatura lineal, se demostró que al aumentar la concentración de nanopartículas depositadas en las superficies, se produce un incremento en la velocidad de expansión en ambos ejes, pudiendo alcanzar velocidades 6 veces superiores a la referencia de acero inoxidable sin recubrimiento. El efecto más interesante analizado muestra que al aumentar la concentración de los recubrimientos, el movimiento del lubricante deja de estar dominado por el efecto de Marangoni y se distribuye de una manera más isotrópica sobre los recubrimientos, incluyendo las zonas de mayor temperatura, efecto que predominó en las muestras que utilizaron GO. Sin embargo, para las muestras de mayor concentración también se observó un resurgimiento del efecto de Marangoni, lo que indica que los mejores resultados se encontraron para muestras entre 2 a 5 [mg/mL], las cuales pueden aumentar la velocidad con la que se distribuye el lubricante sobre la superficie, buscando humectar todas las zonas incluyendo las de mayor temperatura.

Respecto a la segunda investigación, llevada a cabo por Nicolás Schiefelbein [35] la cual buscó analizar el efecto de modificar la rugosidad de superficie tanto química como mecánicamente, en conjunto y también por separado, se pudo concluir que las muestras con recubrimientos de óxido de grafeno, en cualquier concentración entre 1 y 5 [mg/mL], permitieron una mejor dispersión del aceite, señalando que la concentración de nanopartículas en la solución es directamente proporcional a la velocidad instantánea, siendo las muestras de 5 [mg/mL] las que presentaron los mejores resultados a la hora de contrarrestar los efectos de la migración de lubricante. En cuanto a las texturas se muestra que el flujo tiende a guiarse por las hendiduras al estar paralelas al gradiente de temperatura, y al estar perpendicular obstaculiza el flujo del

lubricante, en ambos casos ocasionando que la dispersión del aceite sea anisotrópica. Al realizar la experiencia en muestras que poseían texturas y un recubrimiento de HIGO de 5 [mg/mL], los resultados mostraron una distribución más equilibrada, cercana a lo isotrópico, esto gracias a que el recubrimiento aporta a disminuir la rugosidad de superficie, disminuyendo el roce estático y dinámico presente en la dispersión de la gota. Los resultados en ángulo de contacto concuerdan con lo anterior, ya que se presentaron ángulos inferiores a la referencia, lo que habla de una mayor mojabilidad. Finalmente, sobre la existencia de efectos sinérgicos entre la topografía superficial y los recubrimientos de GO, se menciona que usar ambos mecanismos no otorga mejores resultados para la dispersión del aceite ante un gradiente de temperatura, sin embargo, se señala que al utilizar ambos métodos es posible alterar la dispersión de las gotas, variando hacia una expansión más isotrópica o anisotrópica.

Debido a que cada investigación abordó diferentes metodologías a la hora de analizar resultados, no es posible llevar a cabo una comparación completamente efectiva y justa, pero de igual manera se buscaron los puntos comunes entre todas. En particular es posible comparar las velocidades en cada eje dentro de los primeros segundos de expansión, donde se tomarán en cuenta aquellas muestras que presentaron los mejores resultados de cada investigación. Para una mayor comodidad, se utilizará una nomenclatura específica para este segmento, denominando cada investigación con una letra distinta, siendo la investigación que analiza recubrimientos de nanopartículas la investigación A, la que involucra recubrimientos de nanopartículas y texturas la investigación B y la investigación que incorpora nanopartículas directamente al lubricante como investigación C. A continuación, en la Tabla [9.1] se reúne la nomenclatura a utilizar.

Tabla [9.1]: Resumen de nomenclatura usada en investigaciones afines.

Investigación Analizada	Mejores Resultados
Investigación A: Superficie modificada mediante recubrimientos de nanopartículas.	A1: Recubrimiento de LOGO 2 [mg/mL]
	A2: Recubrimiento de HIGO 5 [mg/mL]
Investigación B: Superficie modificada mediante recubrimientos de nanopartículas e incorporación de diferentes texturas.	B1: Recubrimiento HIGO 5 [mg/mL]. Hendiduras de profundidad 4 [μm], ancho 36 [μm] y distancia entre hendiduras 50 [μm]
	B2: Recubrimiento HIGO 5 [mg/mL]. Hendiduras de profundidad 10 [μm], ancho 38 [μm] y distancia entre hendiduras 50 [μm]
Investigación C: Lubricante modificado mediante la incorporación de nanopartículas.	C1: PAO 4 incorporando LOGO a concentración de 0,1 [mg/mL]
	C2: PAO 4 incorporando TRLO a concentración de 0,05 [mg/mL]

En base a la presente nomenclatura se presenta la Tabla [9.2], la cual reúne resultados de velocidad en eje X e Y durante los primeros 2 segundos de expansión, para cada una de las muestras analizadas.

Tabla [9.2]: Comparación de velocidades de expansión entre investigaciones afines.

Muestra	Referencia	A1	A2	B1	B2	C1	C2
Promedio V_X [mm/s]	0,91	2,55	2,11	1,05	1,17	1,06	0,77
Promedio V_Y [mm/s]	0,92	2,74	2,35	1,11	1,18	1,04	0,75

Respecto a las velocidades promedio en el eje X, A1 (LOGO 2 [mg/mL]) muestra la mayor velocidad con 2,55 [mm/s], indicando una expansión horizontal más rápida. A2 (HIGO 5 [mg/mL]) también muestra una alta velocidad de expansión horizontal, aunque ligeramente inferior a A1. B1 y B2 (HIGO 5 [mg/mL]) presentan velocidades intermedias ligeramente superiores a la referencia, mostrando que las texturas afectan la velocidad de expansión, pero de manera menos significativa que los recubrimientos puros. C1 y C2 (PAO 4 con distintas

nanopartículas) presentan velocidades menores, donde C2 es la única muestra con velocidad inferior a la referencia.

En cuanto al eje Y, podemos observar que el comportamiento es muy similar y se mantiene la investigación A como aquella que presenta los mayores valores para velocidad promedio. En un estudio afín [36], se muestra una correlación entre la velocidad de expansión y la distancia final producto de la migración, donde se señala que, a mayor velocidad, menor es la distancia desplazada por el lubricante. Por lo tanto, una mayor velocidad puede asociarse a una mejor distribución del lubricante, además de contrarrestar de mejor manera el efecto por migración de lubricantes. En base a lo anterior las muestras pertenecientes a la investigación A, superficies modificadas mediante recubrimiento de nanopartículas, presentan un mejor desempeño.

Sin embargo, es aún más interesante poder analizar cómo se distribuyen estas velocidades mediante los coeficientes C_X y C_Y , lamentablemente la investigación B no consideró este factor dentro de su análisis, por lo que solo es posible comparar las investigaciones A y C. A continuación, se presenta la Tabla [9.3], la cual muestra las distribuciones de velocidad presentadas en ambos ejes para los mejores resultados de las investigaciones A y C.

Tabla [9.3]: Comparación de distribuciones de velocidad entre investigaciones afines.

Muestra	Referencia	A1	A2	C1	C2
Promedio C_X	0,977	0,896	0,909	0,932	1,078
Promedio C_Y	0,461	0,785	0,661	1,142	1,375

Podemos ver que en el eje X los valores no distan demasiado de la referencia y se mantienen cercanos a 1, por lo que la distribución puede considerarse uniforme en el eje X, lo cual era esperado debido a que es en el eje Y donde está presente el gradiente de temperatura y por lo tanto es la distribución más interesante para analizar.

Se aprecia que ambas investigaciones presentaron coeficientes C_Y superiores a la referencia, lo que habla de que se contrarrestó el efecto de migración de lubricante de manera efectiva. Además, la investigación C proporcionó valores superiores a 1, lo cual se traduce a que la velocidad de expansión hacia la zona caliente fue superior a la de zona fría, siendo esto un efecto altamente deseado como solución a la migración de lubricantes. Por lo que las muestras con mejores resultados de la investigación C, demostraron que añadir nanopartículas

directamente al lubricante puede generar resultados de gran desempeño en cuanto a contrarrestar la migración.

Ambas investigaciones, además de la presente, hablan sobre la presencia de efectos positivos al incluir las nanopartículas de óxido de grafeno en estudios tribológicos. Independiente de la manera con cual se modificó la superficie o el aceite, se consiguieron resultados favorables al buscar contrarrestar el flujo de Marangoni, siendo el spray coating de nanopartículas el método con mayor capacidad de alterar la dispersión de una gota en migración de lubricantes. Además, la mayoría de los resultados apuntan a que los mejores resultados se obtienen en rangos de concentración de 1 a 5 [mg/mL]. De esta manera, se afirma que todos los métodos analizados en las tres investigaciones pudieron contrarrestar en distinta medida los efectos de la migración de lubricante, donde en particular para las investigaciones analizadas, los mejores resultados fueron obtenidos al modificar la superficie mediante spray coating, así como también modificar las propiedades reológicas al añadir nanopartículas directamente al lubricante. Esto reafirma el interés por seguir estudiando el efecto de estas nanopartículas, como también evaluar el efecto de combinar mecanismos, como el añadir las nanopartículas directamente al aceite en conjunto de una capa superficial de GO ante el gradiente de temperatura lineal, y se espera que el estudio de los efectos de agregar nanopartículas de óxido de grafeno en los distintos factores que influyen en tribología, sea un tema que siga siendo estudiado y prosperen más investigaciones afines.

10. Conclusiones

Se sintetizaron con éxito dos tipos de nanopartículas de óxido de grafeno utilizando el método de Hummers modificado, resultando en nanopartículas con alta y baja oxidación. La caracterización mostró una relación C/O de aproximadamente 3 para el óxido de grafeno, mientras que la reducción térmica aumentó esta relación a cerca de 10, recuperando características del grafito prístino.

La estabilidad de las nanopartículas en diferentes solventes fue evaluada, y se demostró que las muestras en agua y aceite PAO 4 permanecieron estables durante al menos una hora. GO mostró los mejores resultados en su estabilidad, dada su naturaleza hidrofílica, mientras que las nanopartículas reducidas térmicamente exhibieron dispersión inestable en agua, sugiriendo que se deberían explorar otros solventes apolares para mejorar la solubilidad.

Las mediciones de ángulo de contacto indicaron que tanto GO como rGO mejoraron la humectabilidad en la mayoría de las muestras, con un comportamiento hidrofílico predominante. No obstante, la relación entre concentración y ángulo de contacto no fue consistente, lo que sugiere que se requieren más estudios para comprender mejor este efecto.

En cuanto a la tensión superficial, se observó un aumento significativo en las muestras disueltas en agua (aproximadamente 13% de incremento), lo cual podría beneficiar el desempeño frente a la migración de lubricantes. Por otro lado, la reducción en la tensión superficial de las muestras en PAO 4 fue mínima, invitando a la experimentación con más solventes polares para optimizar la tensión superficial y mitigar la migración.

El estudio de migración de lubricantes demostró los efectos de incorporar nanopartículas de óxido de grafeno en aceite PAO 4 bajo un gradiente de temperatura lineal. Las muestras con nanopartículas presentaron velocidades de migración menores o iguales al aceite base libre de aditivos. Aunque la velocidad promedio en cada eje no mostró cambios significativos, el análisis de la distribución de velocidad reveló una diferencia importante. Las muestras que incorporaron nanopartículas de GO y rGO mostraron resistencia a trasladarse hacia zonas más frías, resultando en una distribución del lubricante más equilibrada y, en algunos casos, una ligera migración hacia las zonas más calientes del setup. Esto sugiere que la incorporación de nanopartículas de óxido de grafeno tiene un efecto positivo en la restricción de la migración de lubricantes.

Comparando estos resultados con investigaciones afines realizadas paralelamente, que utilizaron metodologías de recubrimiento superficial y texturas modificadas, se observa que todas las metodologías ofrecieron efectos positivos en el control de la migración. Los recubrimientos superficiales destacaron en términos de velocidades y distribución del lubricante, mientras que la incorporación de nanopartículas directamente al lubricante mostró un excelente desempeño en la distribución de velocidad y en la mitigación de la migración por gradiente de temperatura.

Estos hallazgos subrayan la importancia de seguir explorando el impacto de las nanopartículas de óxido de grafeno y otros enfoques innovadores para mejorar la estabilidad y el rendimiento de los lubricantes. Se recomienda realizar más investigaciones para evaluar combinaciones de metodologías y optimizar los efectos beneficiosos en la tribología, impulsando así avances continuos en la ciencia de materiales y lubricación.

11. Nomenclatura

11.1. Abreviaciones

PAO: Poli-(alfa)-olefina

GEI: Gases de efecto invernadero

EJ: Exa Joule

PIB: Producto Interno Bruto

TEM: Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

XPS: Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

XRD: Difracción de rayos X

EDS: Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

C/O: Relación Carbono Oxígeno

cSt: Centistokes

GO: Óxido de grafeno

LOGO: Óxido de grafeno de baja oxidación

HIGO: Óxido de grafeno de alta oxidación

rGO: Óxido de grafeno reducido térmicamente

TRLO: Óxido de grafeno de baja oxidación térmicamente reducido

TRHI: Óxido de grafeno de alta oxidación térmicamente reducido

AISI: American Iron and Steel Institute

AC: Ángulo de contacto

11.2 Términos en ecuaciones

- θ_r : Ángulo de contacto de retroceso
- θ_a : Ángulo de contacto de avance
- σ_{LG} : Esfuerzo de tensión interfacial líquido-gas
- σ_{SG} : Esfuerzo de tensión interfacial sólido-gas
- T_H : Temperatura de zona caliente
- T_C : Temperatura de zona fría
- σ_{SL} : Esfuerzo de tensión interfacial sólido-líquido
- ΔT : Gradiente de temperatura
- $\Delta\theta$: Diferencia de ángulo de contacto
- θ_i : Ángulo de contacto inicial
- θ_f : Ángulo de contacto final
- σ : Desviación estándar
- θ_{His} : Ángulo de histéresis
- V_{eje} : Velocidad en eje objetivo
- Δd : Diferencia de longitud de gota
- Δt : Intervalo de tiempo
- V_Y : Velocidad promedio en el eje Y
- V_X : Velocidad promedio en el eje X
- V_H : Velocidad hacia zona de mayor temperatura
- V_C : velocidad hacia zona de menor temperatura
- V_{Izq} : Velocidad hacia la izquierda
- V_{Der} : Velocidad hacia la derecha
- C_X : Coeficiente de distribución de velocidad en eje X
- C_Y : Coeficiente de distribución de velocidad en eje Y

12. Bibliografía

- [1] Ludema, K. . 1996. Friction, Wear and Lubrication: A Textbook in Tribology.
- [2] Stachowiak, G. W. 2017. How tribology has been helping us to advance and to survive, Friction., 5(3), pp. 233–247.
- [3] D. B. Hamilton, J. A. Walowit, C. M. A. 1966. J. Basic Eng.-Trans, ASME., 10(5), p. 88,177.
- [4] Van Ruijven, B. J., De Cian, E., & Wing, I. S. (2019). Amplification of future energy demand growth due to climate change. Nature communications, 10(1), 1-12.
- [5] MANG, T., Y DRESEL, W. 2017. Lubricants and lubrication.
- [6] Holmberg, K. and Erdemir, A., 2017. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. Friction, 5(3), pp.263-284.
- [7] Gupta, T., & Erdemir, A. (2017). "Nanoparticles as lubricating additives: A review of tribological studies." Tribology International, 102, 80-86.
- [8] Zhang, X., et al. (2020). "Graphene-based materials for tribological applications: A comprehensive review." Advanced Materials Interfaces, 7(14), 2000355.
- [9] Nakajima, A., Nakagawa, Y., Furuta, T., Sakai, M., Isobe, T. and Matsushita, S., 2013. Sliding of water droplets on smooth hydrophobic silane coatings with regular triangle hydrophilic regions. Langmuir, 29(29), pp.9269-9275.
- [10] Wang, S., Wang, T., Ge, P., Xue, P., Ye, S., Chen, H., Li, Z., Zhang, J. and Yang, B., 2015. Controlling flow behavior of water in microfluidics with a chemically patterned anisotropic wetting surface. Langmuir, 31(13), pp.4032-4039.
- [11] Karbalaei, A., Kumar, R. and Cho, H.J., 2016. Thermocapillarity in microfluidics—a review. Micromachines, 7(1), pp.1-41.
- [12] Dai, Q., Huang, W. and Wang, X., 2018. Contact angle hysteresis effect on the thermocapillary migration of liquid droplets. Journal of colloid and interface science, 515, pp.32-38.
- [13] Pratap, V., Moumen, N. and Subramanian, R.S., 2008. Thermocapillary motion of a liquid drop on a horizontal solid surface. Langmuir, 24(9), pp.5185-5193.
- [14] Tseng, Y.T., Tseng, F.G., Chen, Y.F. and Chieng, C.C., 2004. Fundamental studies on micro-droplet movement by Marangoni and capillary effects. Sensors and Actuators A: Physical, 114(2-3), pp.292-301.
- [15] Sun, T., Jiang, C., Ding, J. and Yuan, N., 2018. Thermocapillary migration mechanism of molten silicon droplets on horizontal solid surfaces. Friction, 6(1), pp.62-74.

- [16] Hummers, W. S.; Offeman, R., Y E. 1957. Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 208(1937), p. 1937.
- [17] Zolezzi Iturra, C. A. 2017. Efecto del grado de oxidación del óxido de grafeno sobre la remoción de contaminantes solubles y particulados, Universidad Chile, Fac. Ciencias Físicas y Matemáticas., 0, pp. 1–83.
- [18] Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A., Y Tascón, J. M. D. 2008. Graphene oxide dispersions in organic solvents, *Langmuir.*, 24(19), pp. 10560–10564.
- [19] Konios, D., Stylianakis, M. M., Stratakis, E., Y Kymakis, E. 2014. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide, *J. Colloid Interface Sci.*, 430, pp. 108–112.
- [20] Khan, M. S., Shakoor, A., Khan, G. T., Sultana, S., Y Zia, A. 2015. A study of stable graphene oxide dispersions in various solvents, *J. Chem. Soc. Pakistan.*, 37(1), pp. 62–67.
- [21] Joly-Pottuz, L., Matsumoto, N., Kinoshita, H., Vacher, B., Belin, M., Montagnac, G., Martin, J.M. and Ohmae, N., 2008. Diamond-derived carbon onions as lubricant additives. *Tribology International*, 41(2), pp.69-78
- [22] Letellier, P., Mayaffre, A. and Turmine, M., 2007. Drop size effect on contact angle explained by nonextensive thermodynamics. Young's equation revisited. *Journal of colloid and interface science*, 314(2), pp.604-614
- [23] Rosenkranz, A., Fleischmann, S., Gachot, C. and Mücklich, F., 2015. Anisotropic Spreading Behavior of PAO Oil on Laser-Patterned Stainless Steel Surfaces. *Advanced Engineering Materials*, 17(11), pp.1645- 1651
- [24] Grützmacher, P. G., Rosenkranz, A., Y Gachot, C. 2016. How to guide lubricants - Tailored laser surface patterns on stainless steel, *Appl. Surf. Sci.*, 370, pp. 59–66.
- [25] Tang, Z., Zhang, Z., Han, Z., Shen, S., Li, J., Y Yang, J. 2016. One-step synthesis of hydrophobic-reduced graphene oxide and its oil/water separation performance, *J. Mater. Sci.*, 51(19), pp. 8791–8798.
- [26] Rafiee, J., Mi, X., Gullapali, H., Thomas, A. V., Yavari, F., Shi, Y., Ajayan, P. M., Y Koratkar, N. A. 2012. Wetting transparency of graphene, *Nat. Mater.*, 11(3), pp. 217–222.
- [27] Jones WR, Jansen MJ. Tribology for space applications. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J: J. Engineering Tribology*. 2008. 222, pp. 997-1004.
- [28] Dai, Q., Khonsari, M. M., Shen, C., Huang, W., Y Wang, X. 2016. Thermocapillary Migration of Liquid Droplets Induced by a Unidirectional Thermal Gradient, *Langmuir.*, 32(30), pp. 7485–7492.
- [29] Dai, Q., Khonsari, M. M., Shen, C., Huang, W., Y Wang, X. 2017. On the migration of a droplet on an incline, *J. Colloid Interface Sci.*, 494(January), pp. 8–14.

- [30] Hu, H., & Larson, R. G. (2005). Marangoni effect and its implications in microfluidics. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(44), 20434-20436.
- [31] Ristenpart, W. D., Bird, J. C., Belmonte, A., Dollar, F., & Stone, H. A. (2009). Marangoni flows and their role in the formation of surface structures. *Nature*, 461(7262), 377-380.
- [32] Lin, J., Wang, L., & Chen, G. (2011). Graphene oxide-based lubricants: Dispersion stability and tribological properties. *Tribology Letters*, 41(1), 209-215.
- [33] Zhang, Z., Tan, P., Hu, S., & Zou, M. (2013). Influence of graphene oxide concentration on the tribological performance of lubricants. *Wear*, 305(1-2), 146-150.
- [34] González Yáñez, F. J. 2021. Efectos de la humectabilidad y migración de lubricante de una superficie modificada con nanopartículas mediante spray, Universidad Chile, Fac. Ciencias Físicas y Matemáticas., 0, pp. 1–147.
- [35] Schiefelbein Vargas, N. A. 2022. Estudio de migración de lubricante ante un gradiente de temperature usando diferentes rugosidades superficiales y capas de óxido de grafeno, Universidad Chile, Fac. Ciencias Físicas y Matemáticas., 0, pp. 1–54.
- [36] Dai Q, Li M, Khonsari MM, Huang W, Wang X. The thermocapillary migration on rough surfaces. *Lubrication Science*. 2018; 1–8.

13. Anexo

Anexo A

Protocolo Equipo Migración de Lubricantes

Anexo A.1

Montaje Experimental

El montaje experimental para investigar la migración de lubricante se basa en el diseño desarrollado por Grützmacher et al. [22], como se muestra en la Figura [13.1]

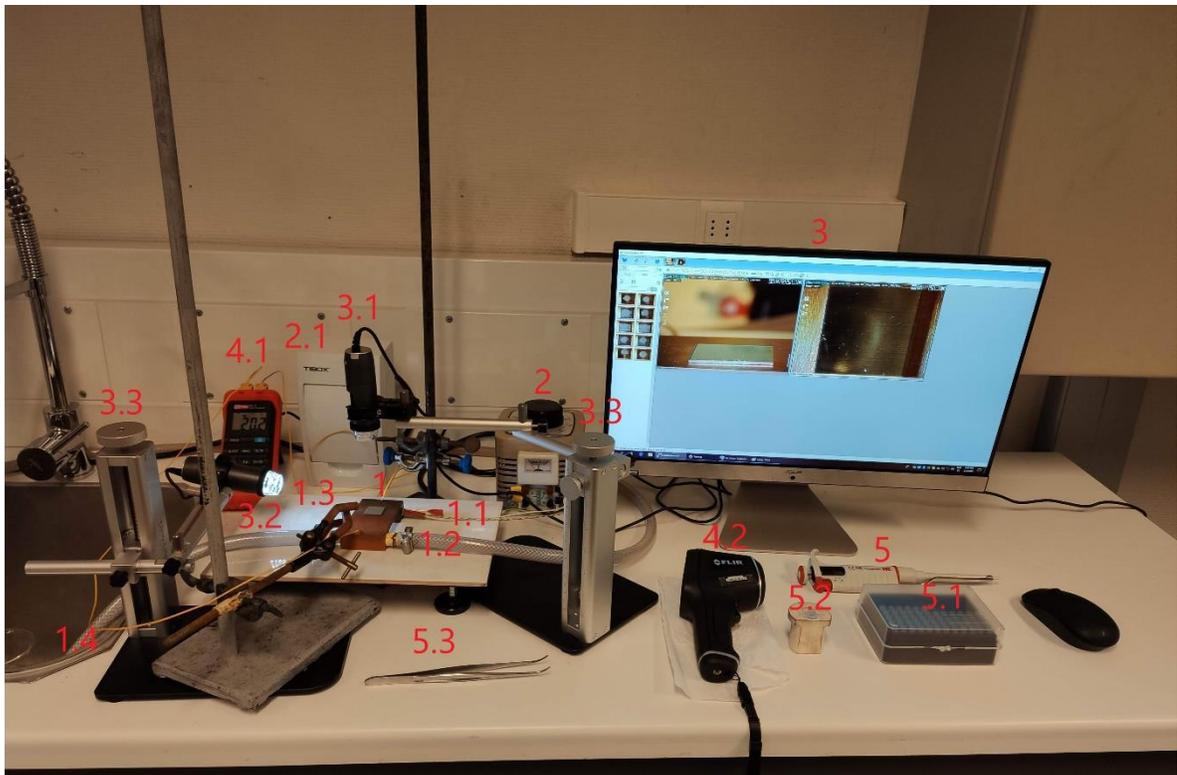


Figura [13.1]: Montaje experimental de equipo para estudiar migración de lubricantes.

El montaje incluye una tabla de cobre (1) donde la muestra, ubicada en el centro, es sometida a un gradiente de temperatura. El calor se aplica mediante un calefactor de cartucho (1.1) en un extremo, mientras que el otro extremo se enfría con agua (1.2) a través de mangueras

(1.4). Todo el equipo está montado sobre una placa cerámica regulable (1.3). La regulación del gradiente de temperatura se realiza en el lado caliente usando un regulador de voltaje (2) que cuenta con un tablero de seguridad (2.1). El Sistema de adquisición de datos (DAQ) incluye un computador (3) con el Software DinoCapture 2.0 ®. Para la grabación de experimentos, se monta una cámara superior (3.1) y una cámara lateral (3.2), ambas fijadas mediante un sistema de soporte (3.3). Para controlar la temperatura de manera precisa, se utiliza un termómetro digital (4.1) con dos termocuplas tipo K ubicadas en los extremos de la muestra y un termómetro infrarrojo (4.2) para asegurar el gradiente de temperatura. Finalmente, se emplea una micropipeta de precisión (5) de 10 [µL] con sus puntas plásticas (5.1) para depositar el lubricante (5.2) sobre la muestra.

Anexo A.2

Revisión del Equipo

Es necesario realizar una inspección del equipo, verificando que el tablero de seguridad (2.1) esté con el interruptor automático apagado, que la extensión del computador del equipo esté apagada, y que el regulador de voltaje (2) esté en cero, como se muestra en la Figura [13.2]. Una vez completada esta inspección, se procede a la preparación del equipo.



Figura [13.2]: Revisión del equipo. Izquierda: Tablero de seguridad con automático apagado. Centro: Extensor eléctrico apagado. Derecha: Regulador de voltaje en cero.

Anexo A.3

Preparación del equipo

Antes de usar el equipo de migración de lubricante, es necesario revisar el calefactor de cartucho (1.1). Para ello, se debe retirar este componente de la tabla de cobre (1) y verificar que la resistencia esté limpia. Si se encuentra sucia, se debe proceder con su limpieza.

Anexo A.3.1

Limpieza del equipo

La limpieza del equipo se realiza utilizando una toalla de limpieza, alcohol, lija al agua #1500 o superior, grasa térmica y una pinza plástica, como se muestra en la Figura [13.3]. Primero, se debe retirar la resistencia de la tabla de cobre y desconectarla del regulador de voltaje. Luego, se limpia con la toalla de limpieza y se lija la superficie hasta eliminar toda la suciedad. A continuación, se limpia la superficie interior de la tabla de cobre utilizando una toalla de limpieza para remover la suciedad atrapada y se lija su interior.



Figura [13.3]: Materiales para limpieza del equipo.

Con ambas superficies limpias, calefactor de cartucho y tabla de cobre, se procede a usar alcohol para limpiar ambas superficies y se espera hasta que el alcohol se evapore. Utilizando una

pinza, se aplica grasa térmica en el calefactor de cartucho hasta cubrir toda la superficie, evitando un exceso o falta de grasa térmica para prevenir sobrecalentamiento y asegurar una transferencia de calor eficiente del cartucho hacia la tabla de cobre. El procedimiento de limpieza del calefactor de cartucho se ilustra en la Figura [13.4]. Una vez completado, se inserta el calefactor en la tabla de cobre y se conecta al regulador de voltaje. Si la superficie de la tabla de cobre está sucia, se debe limpiar con etanol y/o lijar ligeramente la superficie. Con el equipo limpio y preparado, se procede a la instalación de todos los componentes, como se muestra en la Figura [13.1]. Luego, se enciende la extensión eléctrica del computador y el computador del equipo, y finalmente, se abre el software DinoCapture 2.0 ®.



Figura [13.4]: Limpieza y preparación del calefactor de cartucho. Calefactor sucio (a). Lijado del calefactor (b). Calefactor limpio (c). Calefactor engrasado (d).

Anexo A.3.2

Software DinoCapture 2.0 ®

Una vez iniciado el software, se verifica que ambas cámaras funcionen al encender las luces cuando el software se ejecuta. Si alguna cámara no enciende, revisar la conexión posterior del computador. Para los experimentos de migración de lubricante, mantener encendida solo la luz de la cámara lateral (3.2), mientras que las grabaciones se realizan con la cámara superior (3.1). Con el software listo, se procede a la calibración de este.

Con el software encendido, se ubican las vistas de ambas cámaras una al lado de otra y se procede a la calibración utilizando un micrómetro y una placa de acero como referencia. Primero, se mide la altura de la muestra y se coloca en la tabla de cobre, centrando la muestra en la zona de medición y ajustando la posición de la cámara para que la imagen esté centrada. Luego, se realiza la calibración del software utilizando la imagen de un calibre vernier que aparece en la ventana del software, siguiendo los pasos que se muestran en una nueva ventana e ingresando la medición realizada a la muestra de referencia. Una vez calibrado el equipo, se procede a grabar los videos en la carpeta designada, eligiendo una carpeta existente o creando una nueva para los experimentos a realizar y para la ubicación de los videos y/o fotos, como se resumen en la Figura [13.5]. Con el software calibrado, se procede a encender el equipo de migración de lubricante.

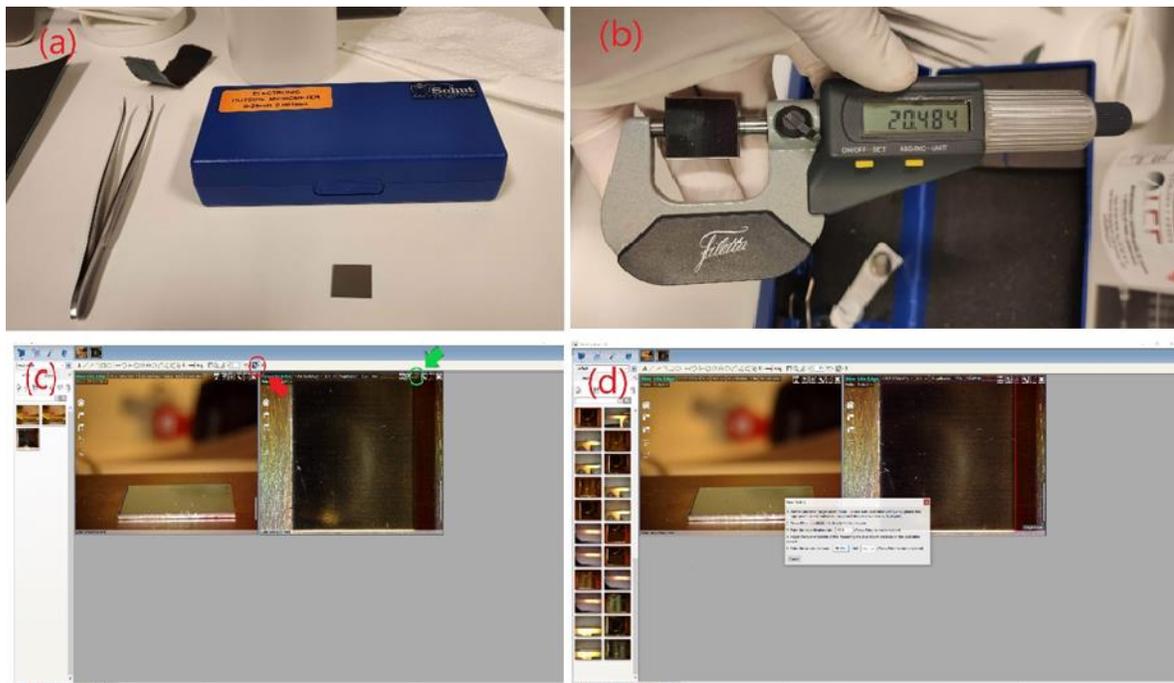


Figura [13.5]: Calibración del software. Micrómetro y muestra de referencia (a). Medición de la muestra (b). Vistas de las cámaras, cámara lateral (izquierda), superior (derecha), luz de la cámara (flecha verde) y calibración del equipo (flecha roja) (c). Procedimiento de calibración del software (d).

Anexo A.4

Encendido del equipo

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

Una vez transcurridos 5 minutos, se aumenta la potencia a 100 [V] y se enciende el flujo de agua fría ubicado en el costado del lavamanos. Posteriormente, se incrementa el voltaje en 50 [V] cada 5 minutos hasta alcanzar los 240 [V]. En caso de necesitar trabajar a diferentes valores de temperatura, la Tabla [13.1] proporciona un resumen con las temperaturas aproximadas para distintos voltajes:

Tabla [13.1]: Temperaturas obtenidas al aplicar distintos voltajes al calefactor de cartucho.

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

Una vez alcanzada la temperatura objetivo del trabajo, se procede a realizar los experimentos de migración de lubricante. En este caso, se estableció un voltaje de aproximadamente 175 [V] y se ajustó levemente el flujo de agua para generar un gradiente térmico de 20 [°C] en la zona objetivo de mediciones.

Anexo A.5

Experimentos

Con el equipo preparado para su uso, se inicia la preparación de la muestra. Primero, se aplica grasa térmica en la cara inferior de la muestra para asegurar una correcta transferencia de calor. Luego, se coloca la muestra sobre la placa de cobre utilizando pinzas metálicas debido a las altas temperaturas manejadas, tomando extremo cuidado para evitar quemaduras.

Una vez que la imagen de la muestra esté centrada en la cámara superior, se debe esperar 2 minutos para permitir que la temperatura se estabilice y alcanzar un equilibrio térmico entre la

placa de cobre y la muestra de acero. Se colocan las termocuplas en la parte superior e inferior de la muestra y se espera a que se logre el gradiente térmico deseado antes de calibrar el software.

Si el gradiente no es estable, se debe registrar la temperatura en el momento en que se inicia la toma de datos. Ajustar la micropipeta a 1,5 [μL], ensamblar una punta plástica y llenar la micropipeta con aceite sintético PAO 4. Con el aceite cargado, se comienza la grabación del experimento, verificando que la cámara esté grabando al observar una luz roja en la ventana del software. Luego, se deposita la gota de aceite en el centro de la muestra sin tocar la superficie, presionando completamente la perilla de la micropipeta. Es importante retirar rápidamente la punta de la micropipeta para no obstruir la grabación. Se debe observar y grabar el experimento durante un mínimo de 180 segundos, deteniendo la grabación cuando el movimiento de la gota de aceite se haya detenido o no sea perceptible.

Tras completar el experimento, se retiran las muestras con pinzas metálicas y se limpia la grasa térmica de la superficie de la tabla de cobre con una toalla de limpieza. Si se desea realizar otro experimento, se debe repetir el procedimiento desde el inicio de esta sección. Al finalizar todos los experimentos, se procede a apagar el equipo.

Anexo A.6

Apagado del equipo

Primero, se debe reducir la temperatura de la tabla de cobre (1) disminuyendo lentamente el voltaje del potenciómetro hasta llegar a 0. Luego, se posiciona una termocupla en la zona caliente de la tabla y se espera hasta que la temperatura descienda por debajo de 30 [°C]. Una vez alcanzada esta temperatura, se cierra la llave de alimentación de agua fría.

Con la temperatura reducida, se retira el calefactor de cartucho (1.1) y se procede a su limpieza detallada según lo indicado en la sección 12.1.3.1. Después de finalizar la limpieza, se desconecta la electricidad bajando el interruptor automático del tablero de seguridad (2.1), asegurándose de que el voltaje del regulador esté en 0. Con el equipo apagado, se procede a la adquisición de datos de los experimentos realizados.

Anexo A.7

Adquisición de datos

La adquisición de datos se realiza directamente en el software DinoCapture 2.0 ®. Para ello, se abre el video correspondiente a una experiencia específica y se localiza el momento en que se deposita la gota de aceite, deteniendo el video en ese instante. Este momento se establece como el tiempo inicial del experimento.

A continuación, se mide el largo y el ancho de la gota utilizando las herramientas de medición del software. Estas mediciones se repiten en intervalos de tiempo determinados. Estos intervalos son presentados a continuación en la Tabla [13.2].

Tabla [13.2]: Tiempos de medición establecidos para experimentos de migración de lubricantes.

Medición	Tiempo transcurrido [s]	Condición
1	0	Gota depositada
2	1	-
3	2	-
4	3	-
5	5	-
6	10	-
7	20	-
8	30	-
9	40	-
10	50	-
11	60	-
12	70	-
13	80	-
14	90	-
Final	Variable	Movimiento nulo o mínimo

Si la gota alcanza el borde de la muestra recubierta o detiene su movimiento antes de los 90 segundos, no se realizan mediciones posteriores. El procedimiento se repite para cada experimento hasta completar todas las mediciones.

Una vez adquiridos los datos para todos los experimentos, se procede a apagar el equipo: primero se cierra el software y se apaga el computador, y luego se desconecta la extensión eléctrica mediante el interruptor correspondiente.

Anexo B

Estudio de estabilidad de dispersión

Se presentan los resultados de estabilidad en las concentraciones previamente determinadas durante la investigación, las cuales son 0,05, 0,1 y 0,2 [mg/mL], analizando las muestras según la nanopartícula utilizada y el solvente, agua destilada o aceite base libre de aditivos PAO 4. Se dispone de imágenes tomadas luego de 20 minutos posteriores al baño de ultrasonido de 1 hora, e imágenes obtenidas tras 1 hora de haber sido retiradas del baño. Para una mayor claridad, se separarán las imágenes según los grupos definidos previamente en la sección 5 Estudio de estabilidad de nanopartículas.

Anexo B.1

El primer grupo abarca muestras que utilizan agua desmineralizada como solvente y nanopartículas de óxido de grafeno de baja y alta oxidación, según detalla la Tabla [13.3].

Tabla [13.3]: Detalle de los viales pertenecientes al primer grupo de muestras.

Número de Vial	Solvente	Nanopartícula	Concentración [mg/mL]
1	Agua destilada	Óxido de grafeno, baja oxidación	0,05
2	Agua destilada	Óxido de grafeno, baja oxidación	0,1
3	Agua destilada	Óxido de grafeno, baja oxidación	0,2
4	Agua destilada	Óxido de grafeno, alta oxidación	0,05
5	Agua destilada	Óxido de grafeno, alta oxidación	0,1
6	Agua destilada	Óxido de grafeno, alta oxidación	0,2



Figura [13.6]: Estabilidad de dispersión para muestras del primer grupo. 20 minutos tras baño de ultrasonido (a). 1 hora tras baño de ultrasonido (b). Elaboración propia.

Las muestras mantienen una buena estabilidad para las distintas concentraciones de GO de baja y alta oxidación durante 1 hora. Permitiendo obtener resultados representativos en las distintas mediciones a realizar con un amplio margen de tiempo.

Anexo B.2

El segundo grupo abarca muestras que utilizan agua desmineralizada como solvente y nanopartículas de óxido de grafeno de baja y alta oxidación reducidas térmicamente, según detalla la Tabla [13.4].

Tabla [13.4]: Detalle de los viales pertenecientes al segundo grupo de muestras.

Número de Vial	Solvente	Nanopartícula	Concentración [mg/mL]
7	Agua destilada	Óxido de grafeno reducido, baja oxidación	0,05
8	Agua destilada	Óxido de grafeno reducido, baja oxidación	0,1
9	Agua destilada	Óxido de grafeno reducido, baja oxidación	0,2
10	Agua destilada	Óxido de grafeno reducido, alta oxidación	0,05
11	Agua destilada	Óxido de grafeno reducido, alta oxidación	0,1
12	Agua destilada	Óxido de grafeno reducido, alta oxidación	0,2



Figura [13.7]: Estabilidad de dispersión para muestras del segundo grupo. 20 minutos tras baño de ultrasonido (a). 1 hora tras baño de ultrasonido (b). Elaboración propia.

Podemos apreciar que la dispersión en este grupo dista de ser la ideal, por lo tanto, es un grupo en el cual hay que prestar mayor atención en cuanto al tiempo en el cual se realizan las mediciones. En base a lo anterior, cada experimento a realizar se concreta dentro de 15 minutos tras retirar las muestras del baño de ultrasonido.

Anexo B.3

El tercer grupo abarca muestras que utilizan aceite base libre de aditivos PAO 4 como solvente y nanopartículas de óxido de grafeno de baja y alta oxidación, según detalla la Tabla [13.5].

Tabla [13.5]: Detalle de los viales pertenecientes al tercer grupo de muestras.

Número de Vial	Solvente	Nanopartícula	Concentración [mg/mL]
13	PAO 4	Óxido de grafeno, baja oxidación	0,05
14	PAO 4	Óxido de grafeno, baja oxidación	0,1
15	PAO 4	Óxido de grafeno, baja oxidación	0,2
16	PAO 4	Óxido de grafeno, alta oxidación	0,05
17	PAO 4	Óxido de grafeno, alta oxidación	0,1
18	PAO 4	Óxido de grafeno, alta oxidación	0,2



Figura [13.8]: Estabilidad de dispersión para muestras del tercer grupo. 20 minutos tras baño de ultrasonido (a). 1 hora tras baño de ultrasonido (b). Elaboración propia.

Las muestras mantienen una buena estabilidad para las distintas concentraciones de GO de baja y alta oxidación disueltas en PAO 4, luego de 1 hora tras ser retiradas del baño de ultrasonido. Permitiendo obtener resultados representativos en las distintas mediciones a realizar con un amplio margen de tiempo.

Anexo B.4

El cuarto grupo abarca muestras que utilizan aceite base libre de aditivos PAO 4 como solvente y nanopartículas de óxido de grafeno de baja y alta oxidación reducidas térmicamente, según detalla la Tabla [13.6].

Tabla [13.6]: Detalle de los viales pertenecientes al cuarto grupo de muestras.

Número de Vial	Solvente	Nanopartícula	Concentración [mg/mL]
19	PAO 4	Óxido de grafeno reducido, baja oxidación	0,05
20	PAO 4	Óxido de grafeno reducido, baja oxidación	0,1
21	PAO 4	Óxido de grafeno reducido, baja oxidación	0,2
22	PAO 4	Óxido de grafeno reducido, alta oxidación	0,05
23	PAO 4	Óxido de grafeno reducido, alta oxidación	0,1
24	PAO 4	Óxido de grafeno reducido, alta oxidación	0,2



Figura [13.9]: Estabilidad de dispersión para muestras del cuarto grupo. 20 minutos tras baño de ultrasonido (a). 1 hora tras baño de ultrasonido (b). Elaboración propia.

Las muestras mantienen una excelente estabilidad para las distintas concentraciones de rGO de baja y alta oxidación disueltas en PAO 4, durante el tiempo establecido. Permitiendo obtener resultados representativos en las distintas mediciones a realizar con un amplio margen de tiempo.

Anexo C

Estudio de migración de lubricantes, muestras de GO y rGO de alta oxidación

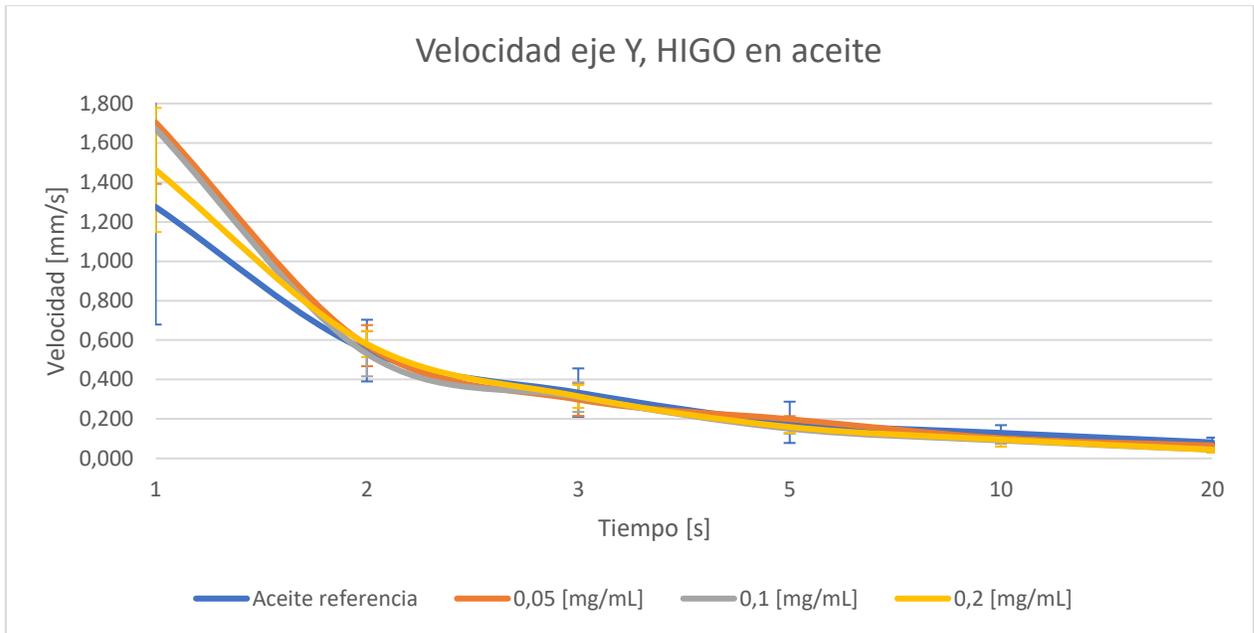


Figura [13.10]: Resultados ajustados de velocidad en eje Y para muestras de aceite con nanopartículas HIGO en distintas concentraciones. Elaboración propia.

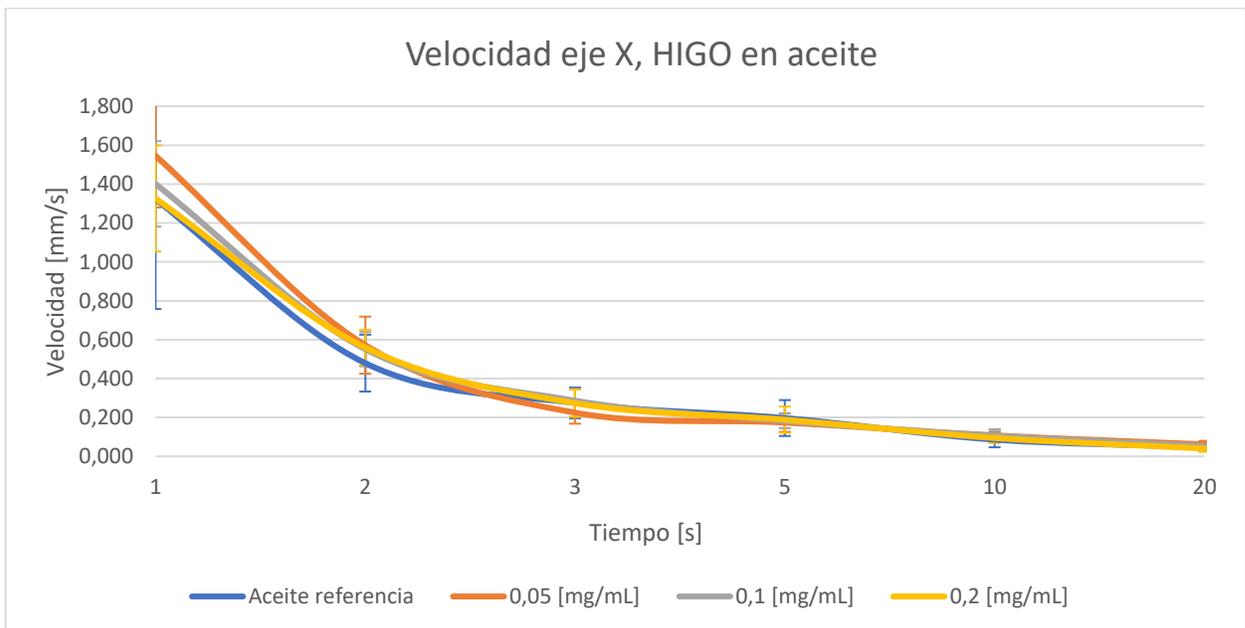


Figura [13.11]: Resultados ajustados de velocidad en eje X para muestras de aceite con nanopartículas HIGO en distintas concentraciones. Elaboración propia.

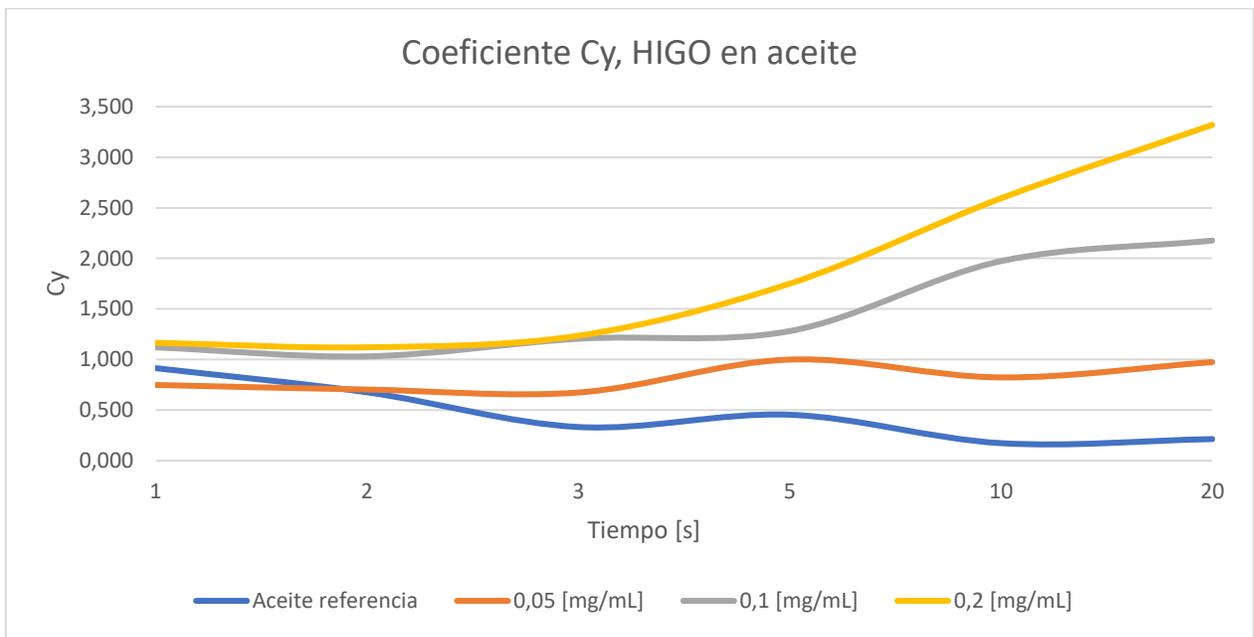


Figura [13.12]: Resultados ajustados para distribución de velocidad en eje Y para muestras de aceite con nanopartículas HIGO en distintas concentraciones. Elaboración propia.

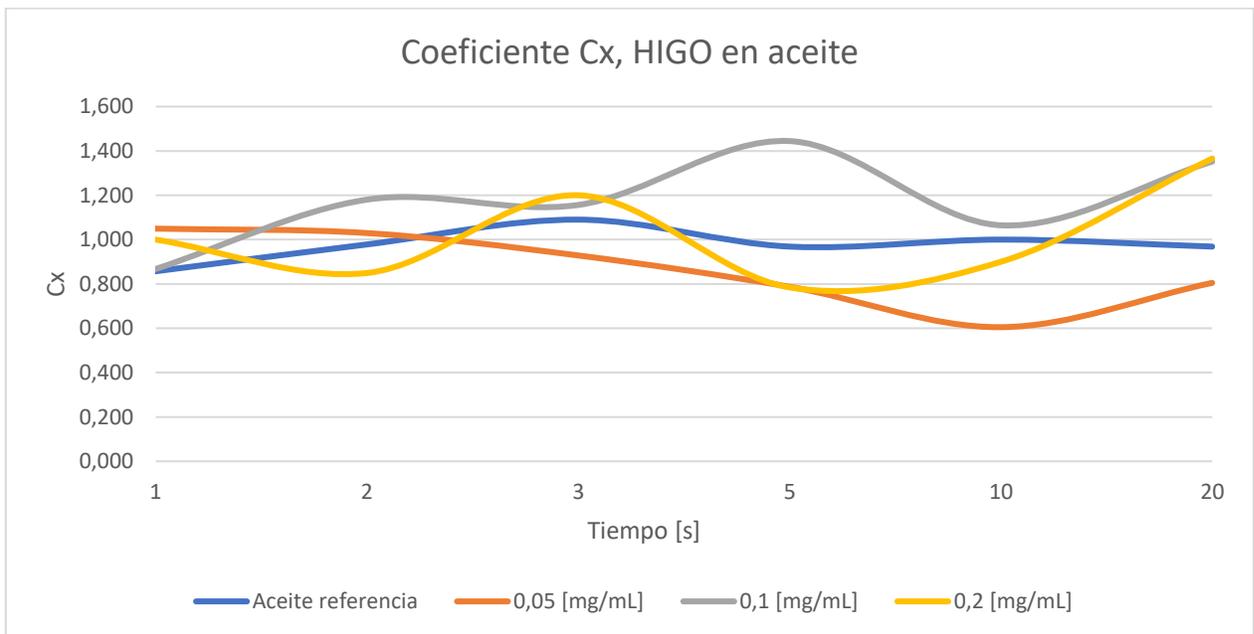


Figura [13.13]: Resultados ajustados para distribución de velocidad en eje X para muestras de aceite con nanopartículas HIGO en distintas concentraciones. Elaboración propia.

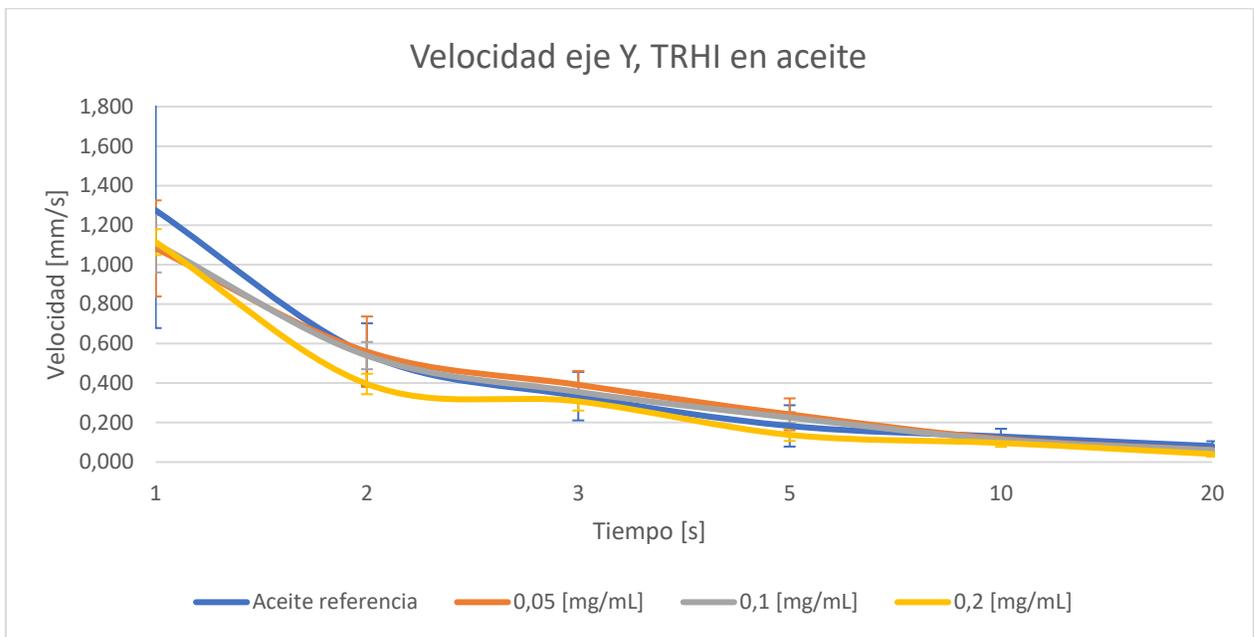


Figura [13.14]: Resultados ajustados de velocidad en eje Y para muestras de aceite con nanopartículas TRHI en distintas concentraciones. Elaboración propia.

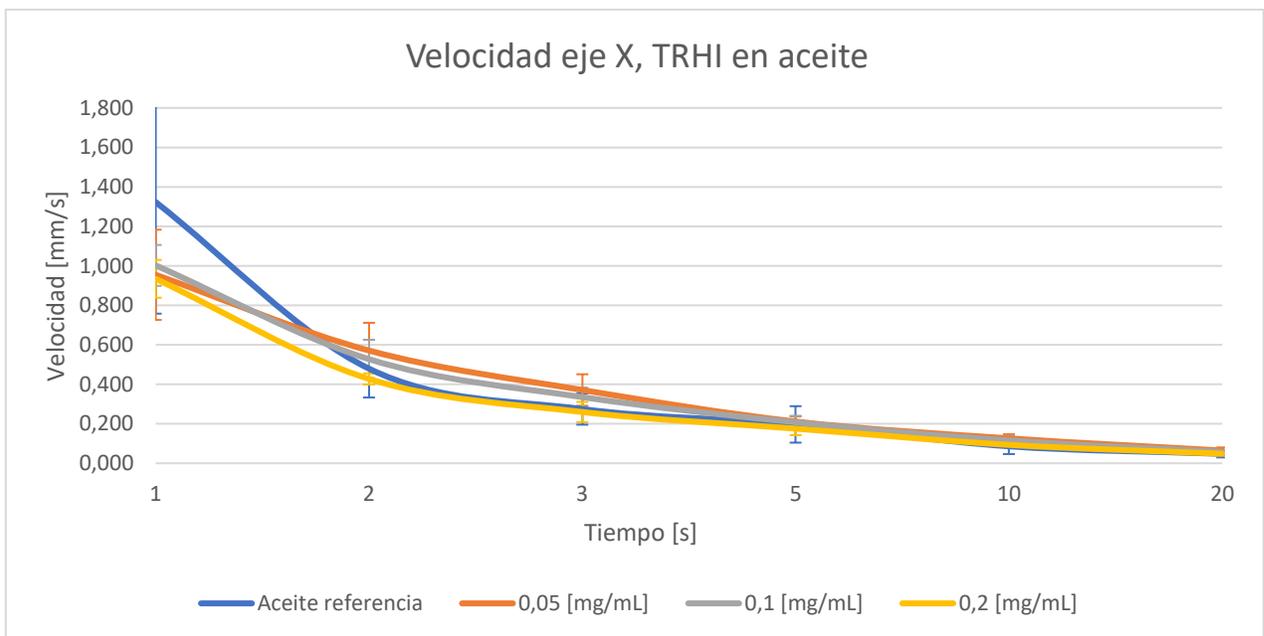


Figura [13.15]: Resultados ajustados de velocidad en eje X para muestras de aceite con nanopartículas TRHI en distintas concentraciones. Elaboración propia.

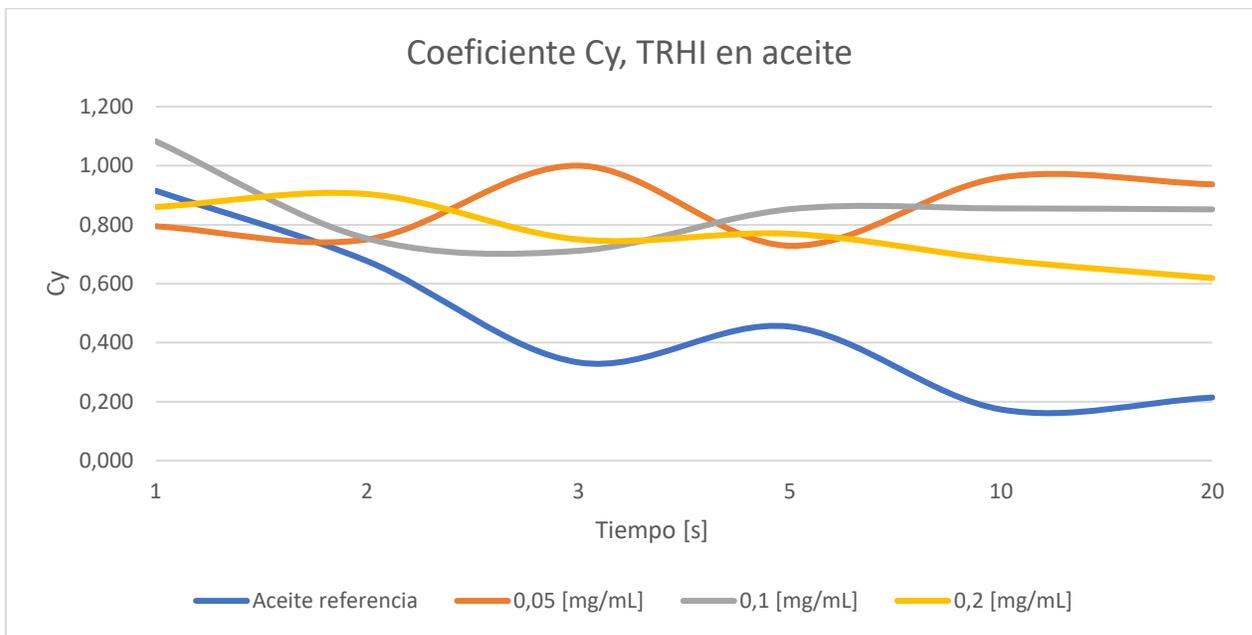


Figura [13.16]: Resultados ajustados para distribución de velocidad en eje Y para muestras de aceite con nanopartículas TRHI en distintas concentraciones. Elaboración propia.

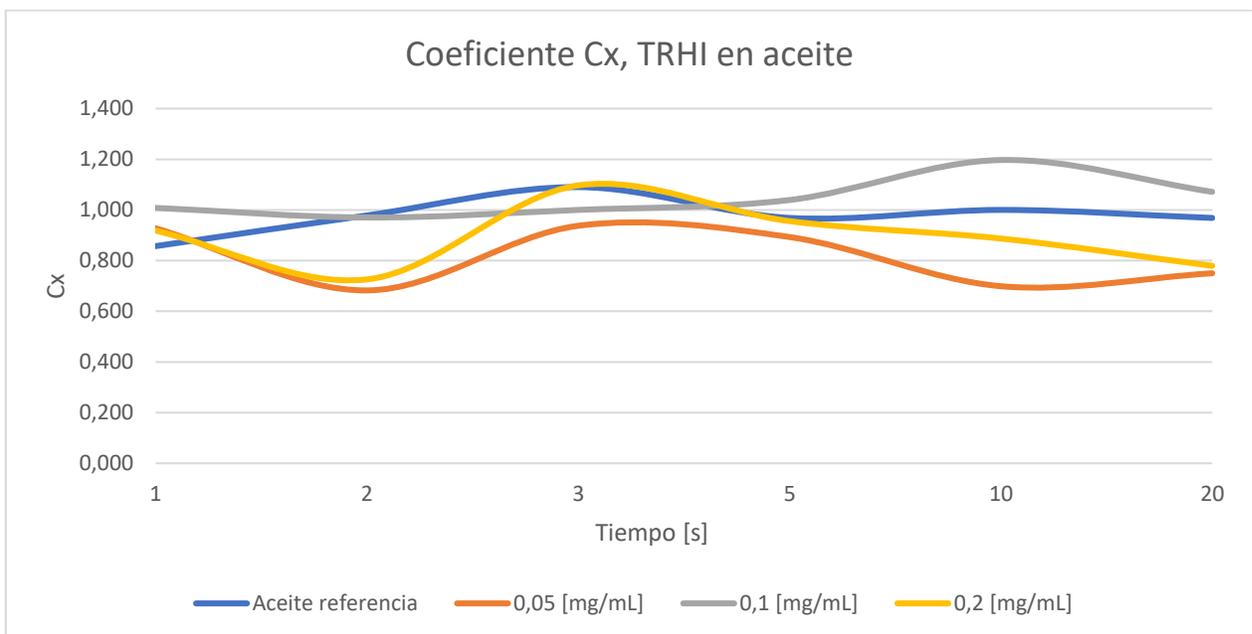


Figura [13.17]: Resultados ajustados para distribución de velocidad en eje X para muestras de aceite con nanopartículas TRHI en distintas concentraciones. Elaboración propia.