

Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT's) como aditivos lubricantes en aceites de origen vegetal

Edwin Espinel-Blanco¹, Eder Flórez-Solano², Lina Hoyos-Palacio³

¹Grupo de investigación GITYD, Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad Francisco de Paula Santander Seccional Ocaña, Colombia. Email: eeespinelb@ufpso.edu.co

²Grupo de investigación INGAP, Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad Francisco de Paula Santander Seccional Ocaña, Colombia. Email: enflorezs@ufpso.edu.co

³Grupo de investigación, Unidad académica, Universidad o Institución, País. Email: correo electrónico

Resumen

La nanotecnología brinda la posibilidad de sintetizar nanomateriales como los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT's), que permiten a un bajo costo, ser producidos y decorados con recubrimientos de nanopartículas para luego ser dispersados como aditivos en aceites de origen vegetal. Estas modificaciones se realizan para mejorar la biodegradabilidad de los lubricantes y estabilizar sus propiedades térmicas y químicas, con el propósito de mejorar su comportamiento reológico.

Se describe todos los ensayos, metodologías y resultados que permitieron obtener un lubricante de origen vegetal aditivado, para lo cual, se sintetizaron, purificaron y funcionalizaron nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT's) para su posterior decoración mediante un recubrimiento superficial con disulfuro de molibdeno (MWCNT's/MoS₂) empleando la técnica de síntesis hidrotermal. Las nanoestructuras desarrolladas fueron caracterizadas por: SEM, TEM, FTIR, EDX, XRD, XPS y Raman. Posteriormente los MWCNT's/MoS₂ se dispersaron en aceite de palma refinado (AP), para luego evaluar sus propiedades mediante pruebas reológicas.

Palabras clave: nanotubos de carbono; aceite de palma; lubricante; reología.

Abstract

Nanotechnology offers the possibility of synthesizing nanomaterials such as multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), which allow them to be produced and decorated with nanoparticle coatings at a low cost and then dispersed as additives in oils of plant origin. These modifications are made to improve the biodegradability of lubricants and stabilize their thermal and chemical properties, with the purpose of improving their rheological behavior.

All the tests, methodologies and results that allowed obtaining an additive lubricant of vegetable origin are described, for which multi-walled carbon nanotubes (MWCNT's) were synthesized, purified and functionalized for subsequent decoration by means of a surface coating with disulfide of molybdenum (MWCNT's/MoS₂) using the hydrothermal synthesis technique. The developed nanostructures were characterized by: SEM, TEM, FTIR, EDX, XRD, XPS and Raman. Subsequently, the MWCNT's/MoS₂ were dispersed in refined palm oil (PA), to then evaluate their properties through rheological tests.

Keywords: Carbon nanotubes; Palm oil; lubricant; rheology.

1. Introducción

Aunque son requeridos, el uso de lubricantes en la actualidad tiene una lamentable consecuencia sobre el

medio ambiente, pues al ser la mayor parte producidos a base del petróleo no son biodegradables y no se pueden desechar tan fácilmente sin causar daños severos a la naturaleza. La realidad es que diariamente

los lubricantes son desechados por las industrias y envenenan al planeta poco a poco [1]. Se estima que 30 a 40 millones de toneladas de lubricante se utilizan anualmente, de las cuales 20 millones toneladas que corresponden al 55% terminan en el medio ambiente [2] y más del 95% de los lubricantes que entran al medio ambiente son a base de petróleo [3].

Esto es un asunto preocupante, ya que los principales lubricantes convencionales utilizados son fabricados a base de petróleo, por lo que son tóxicos y no renovables. El uso de lubricantes a base de petróleo genera problemas adicionales al impacto ambiental por su manejo como desecho industrial, en los últimos años la escasez mundial del petróleo y los problemas ambientales originados por los métodos de extracción como el fracking, hacen cada vez menos viable su producción en términos ambientales [4].

Esta situación ha obligado a que en los últimos 25 años se desarrollen nuevas investigaciones orientadas a la generación de productos lubricantes que sean biodegradables, que mitiguen los problemas ambientales y la contaminación ocasionada tanto por los procesos de producción como por su uso y manejo como desecho. Por tal razón, aparecen los aceites vegetales como sustitutos potenciales de los aceites a base de petróleo; no solo son ecológicos, renovables y menos tóxicos, sino que también tienen excelentes propiedades lubricantes tales como alto índice de viscosidad, alto lubricidad y baja volatilidad, razón por la cual, los lubricantes con base de aceites vegetales vienen siendo utilizados activamente en diversas aplicaciones industriales [5].

A pesar de los beneficios de los lubricantes a base de aceites vegetales como su disponibilidad y una amplia gama de propiedades que son esenciales para algunas aplicaciones, estos aún están lejos de ser sustitutos prácticos. Dado que se producen típicamente a partir de aceites vegetales crudos, estos lubricantes tienen pobres propiedades de flujo en frío, así como una baja termo-oxidación y estabilidad hidrolítica, lo que conducirá a la polimerización y degradación del lubricante aumentando el coeficiente de fricción y la superficie de desgaste. El uso generalizado de lubricantes de base vegetal hoy en día sigue siendo limitado, debido a los principales desafíos relacionados con su rendimiento, altos costos de producción, dificultad para producción a escala industrial y la falta de estímulo por parte de las autoridades para su uso a escala industrial [6].

Es necesario comprender las principales características de los aceites vegetales y sus deficiencias para que puedan llegar a ser usados como lubricantes. La poca estabilidad oxidativa de los aceites vegetales se debe principalmente a la presencia insaturaciones alifáticas.

Estos sitios activos son altamente susceptibles al ataque de radicales, por lo que las moléculas sufren degradación oxidativa y forman compuestos oxidados altamente polares. Este fenómeno eventualmente resulta en depósitos insolubles y aumenta la acidez y viscosidad del aceite. La escasa protección contra la corrosión es originada por la presencia de la funcionalidad del éster, que genera que estos aceites sean susceptibles a la descomposición hidrolítica. Cuando se trabaja con aceites vegetales se debe evitar la contaminación excesiva del agua, ya que puede dar lugar a la formación de emulsiones [7].

Las deficiencias de los aceites vegetales para ser usados como materia prima en la producción de biolubricantes, son resueltas por distintos métodos, principalmente; por modificaciones químicas, modificaciones genéticas y la adición de aditivos, con diferentes grados de complejidad y costos asociados a cada proceso. Recientemente, el uso de nanomateriales como aditivos lubricantes también conocidos como nano lubricantes, se ha convertido en un área de investigación importante para superar estos inconvenientes [8].

El presente trabajo se describe todos los ensayos, metodologías que permitieron para sintetizar, purificar y funcionalizar nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT's) que posteriormente fueron decorados superficialmente con disulfuro de molibdeno (MWCNT's/MoS₂) empleando la técnica de síntesis hidrotermal. Las nanoestructuras desarrolladas fueron dispersadas homogéneamente en aceite de palma refinado (AP), y posteriormente se evaluaron sus propiedades reológicas. La caracterización de las nanoestructuras de carbono se realizó empleando técnicas como: SEM, TEM, FTIR, EDX, XRD, XPS y Raman. Se determinó el comportamiento reológico del AP aditivado con MWCNT's/MoS₂ evaluando el efecto de la temperatura sobre la viscosidad, el efecto de la velocidad de cizallamiento (shear rate), la viscosidad en el tiempo y el esfuerzo cortante versus la velocidad de cizallamiento (shear stress vs shear rate).

2. Metodología

La metodología aplicada se desarrolló en cuatro fases mostradas en la figura 1. Cada fase estuvo conformada por un conjunto de etapas como se muestra a continuación.

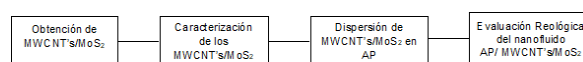


Figura 1. Metodología aplicada. Fuente: Elaboración propia.

2.1. Obtención de los MWCNT's

Para obtener las nano estructuras (MWCNT's), se empleó el método de deposición química de vapor CVD. Se utilizó un horno con control de temperatura de alta precisión ($1100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) y equipado con un tubo de cuarzo para hacer crecer los nanotubos a 700°C . La síntesis fue realizada empleando los parámetros de operación del reactor que se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de crecimiento de nanotubos de carbono

Parámetros	Valor
Precalentamiento (minutos)	10
Temperatura de reducción ($^{\circ}\text{C}$)	700
Tiempo de reducción (minutos)	20
Vacío (Torr)	180
Temperatura de crecimiento ($^{\circ}\text{C}$)	700
Tiempo de crecimiento (minutos)	30
Precursor de C	Acetileno
Flujo del precursor (l/min)	0.5
Tiempo de enfriamiento (min)	60

Una vez que el catalizador (Níquel) ha sido colocado dentro de la cámara de reacción del horno (tubo de cuarzo orientado de manera horizontal), se crea un vacío (18mmHg) y se hace pasar una corriente de N_2 hasta que la temperatura se eleve a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Posterior a esto, el catalizador es reducido en una atmósfera de 80% v/v de N_2 y 20% v/v de H_2 , por una duración de 20 minutos. Posterior al tiempo de reducción comienza el crecimiento de los MWCNT's. Este proceso tiene una duración de 30 minutos donde se hace pasar una mezcla de Acetileno-Nitrógeno. Terminada la etapa de crecimiento de los nanotubos de carbono se inicia la etapa de enfriamiento en una atmósfera de N_2 . Para que inicie el proceso de síntesis los gases deben estar en los siguientes valores: Hidrógeno: 15 cm^3 , Acetileno: 20 cm^3 , Nitrógeno: 80 cm^3 . La figura 2 muestra el esquema de la unidad de síntesis por CVD.

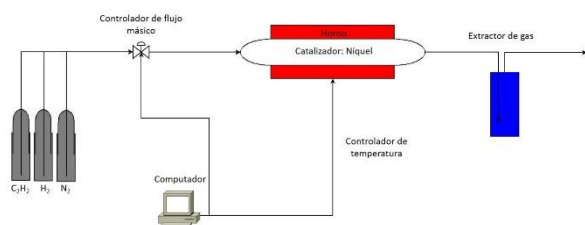


Figura 2. Diagrama esquemático del CVD

2.1.1. Purificación y funcionalización de los MWCNT's.

Debido al método de síntesis de los MWCNT's, éstos inevitablemente presentan impurezas tales como varios tipos de carbón y partículas del material catalítico. Estos contaminantes en formas de carbono incluyen carbón amorfo, fullerenos y nanopartículas de carbono.

Las partículas metálicas son usualmente residuos metálicos de transición del catalizador. Estas partículas metálicas son encapsuladas por capas de carbono haciéndolas impermeables y difícil de disolverse en ácidos. Con el fin de poder dispersar los MWCNT's en el lubricante, se emplea un método de purificación basado en el lavado repetido de la muestra con diferentes ácidos que consta de 4 pasos.

Paso 1. El primer componente que se elimina de la muestra es la sílice, que actúa como soporte de las partículas catalizadoras. Para este paso, es agregado HF al 2 % en volumen, y la solución es sometida a agitación por 30 min. Posteriormente se lava varias veces para eliminar por completo el HF y se secan.

Paso 2. Los MWCNT's del paso 1 se dispersan mediante agitación ultrasónica seguida de agitación magnética en 100 ml de ácido clorhídrico concentrado durante 4 horas manteniendo una temperatura constante por debajo del punto de ebullición del ácido clorhídrico, los MWCNT's se filtran y lavan con agua desionizada.

Paso 3. Los MWCNT's del paso anterior se llevan a agitación constante por 8 horas a 80°C con 100 ml de ácido nítrico concentrado en un matraz de bola de 250 ml. Pasado el tiempo de agitación los MWCNT's resultantes se filtran y lavan con agua desionizada.

Paso 4. Los MWCNT's del paso 4 se llevan a agitación constante con una mezcla de 1:1 de ácido sulfúrico y ácido nítrico en un matraz a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, los MWCNT's se filtran y se lavan con agua desionizada y posteriormente se secan en un horno a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas.

2.1.2. Decorado superficial de los MWCNT's con MoS_2

El recubrimiento de los MWCNT's con MoS_2 se realizó sobre los MWCNT's previamente funcionalizados con ácido carboxílico ($-\text{COOH}$), mediante reacción de síntesis hidrotermal. Se pesó 1 g de MWCNT's y se dispersó en 25 ml de dimetilsulfóxido (DMSO) (Sigma-Aldrich para síntesis), luego 0,5 g de molibdato de amonio tetrahidrato $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (reactivo Sigma Aldrich ACS) previamente dispersado en 10 ml de H_2O para mezclar las dos soluciones. La solución obtenida se sometió a agitación mecánica y ultrasónica. Después, la mezcla se llevó a una autoclave a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h. Una vez que se completó la reacción y el producto se enfrió naturalmente a temperatura ambiente, la solución se filtró, se lavó continuamente con agua desionizada para eliminar las impurezas residuales y se secó al aire a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas.

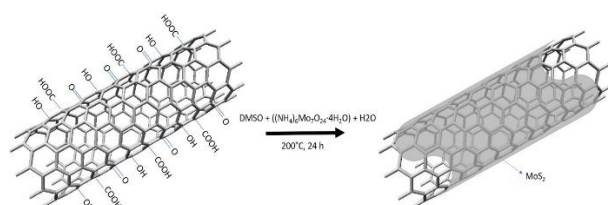


Figura 3. Diagrama esquemático del decorado superficial de MWCNT's con MoS₂.

2.2. Caracterización de los MWCNT's/MoS₂.

La caracterización morfológica y estructural de los MWCNT's/MoS₂ se realizó empleando varias técnicas. Inicialmente a los MWCNT's sintetizados en el CVD y posteriormente purificados y funcionalizados fueron llevados a un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL modelo JSM-6490 LV con detector de dispersión de energía de rayos X (EDX o EDS), seguidamente, tanto los MWCNT's funcionalizados como los MWCNT's/MoS₂ se llevaron a un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (TEM) marca Tecnai modelo F20 Super Twin TMP, con una fuente de emisión de campos, resolución de 0.1nm en 200Kv, con escala de referencia máxima en TEM 1.0 MX, cámara GATAN US 1000XP-P.

Las etapas de síntesis, purificación y funcionalización se estudiaron por espectros infrarrojos por transformada de fourier FTIR, en un espectrómetro marca Thermo Scientific modelo FT-IR Nicolet IS50 a un rango de número de onda de 450 a 4000 cm⁻¹. La estructura de los MWCNT's fue estudiada por espectroscopia de Rayos X (DRX) empleando un Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance Eco 2019, y la información química de la superficie de los MWCNT'S se determinó mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) empleando un analizador marca PHOIBOS modelo 150 1D-DLD y radiación monocromática de Al K α (1486,7 eV) operada a 100W.

2.3. Dispersión de los MWCNT's/MoS₂ en AP.

Los MWCNT's/MoS₂ se dispersaron en aceite refinado de palma (AP) mediante agitación mecánica y sonicación a distintas concentraciones. Se prepararon muestras de lubricante en soluciones de 0,1, 0,5 y 1% wt De MWCNT's/MoS₂. Las muestras de lubricantes aditivados se sometieron a 30 min de agitación mecánica a 500 RPM, transcurrido este tiempo se sometieron a agitación ultrasónica por periodos de 1 min de sonicación y 1 min de reposo, controlando la temperatura del fluido a 25 °C hasta completar un tiempo de 10 mín.

Tabla 2. Muestras AP a diferentes concentraciones de F-MWCNT's y MWCNT's/ MoS₂

	Muestra	Concentración
1	Aceite de Palma (AP)	N/A
2	AP/MWCNT's/MoS ₂	0,1%
3	AP/MWCNT's/MoS ₂	0,5%
4	AP/MWCNT's/MoS ₂	1%

2.4. Evaluación reológica del nanofluido AP/MWCNT's/MoS₂.

Evaluar los efectos de la temperatura de los MWCNT's/MoS₂ en el comportamiento reológico del lubricante es de gran importancia para comprender su comportamiento. La caracterización reológica de las soluciones se llevó a cabo en un viscosímetro Brookfield LVDV-II+Pro con baño de temperatura e interfaz bi-direccional RS-232PC y el software Rheocalc®. El equipo tiene la capacidad de realizar ensayos con velocidad variable de 0,01 a 200 rpm (revoluciones por minuto), un rango de temperatura de prueba de 0°C a 100°C y una velocidad de cizalla máxima de 57s-1 a 200 rpm. Los ensayos de rampa de velocidad controlada se realizaron con un husillo LV SC4-16 de tal manera que la velocidad de rotación del husillo incrementa las revoluciones por minuto (rpm) cada 30 segundos, y se registraron los cambios de viscosidad para determinar el comportamiento newtoniano o no newtoniano de los lubricantes estudiados. El efecto de la temperatura sobre la viscosidad también se midió a través de la realización de pruebas en un rango ubicado de 0°C y 100°C con una velocidad fija de 30 rpm. Finalmente, los lubricantes se ensayaron a una velocidad de cizalla específica durante 1.200 segundos con el fin de observar cualquier cambio en la viscosidad respecto al tiempo.

3. Resultados.

Los resultados contemplan la caracterización de la estructura y morfología de los MWCNT's/MoS₂ crecidos en CVD a partir de un catalizador de níquel que fueron lavados con ácidos y funcionalizados para ser sometidos posteriormente al proceso de decorado superficial mediante síntesis hidrotermal.

3.1. Caracterización de los MWCNT's/MoS₂.

3.1.1. Análisis microscopia electrónica de barrido SEM

En las imágenes de SEM de los MWCNT's sintetizados con catalizador de níquel, se puede

observar una mezcla de nanotubos de carbono y residuos de catalizador. La figura 4(c) presenta un espectro la dispersión de energía de rayos X (EDX o EDS) tomado de la región delineada en la figura 4(b), donde se revelan trazas de níquel y sílice.

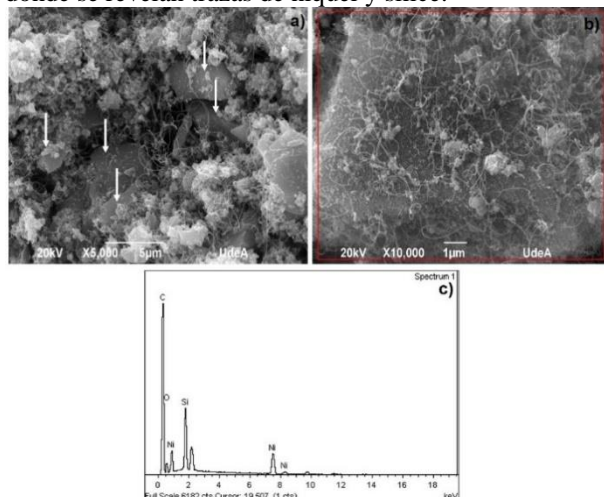


Figura 4. a) Imágenes SEM de MWCNT's (las flechas muestran los residuos del catalizador), b) MWCNT's crecidos en una partícula de catalizador de níquel, c) Espectro EDX tomado de la región que se muestra en b)

3.1.2. Análisis microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM).

En la figura 5, se muestra el análisis estructural de los MWCNT's crecidos a partir de níquel como catalizador mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM) usando un microscopio marca Tecnai modelo F20 Super Twin TMP, con una fuente de emisión de campos, resolución de 0.1nm en 200Kv, con escala de referencia máxima en TEM 1.0 MX, cámara GATAN US 1000XP-P. El diámetro externo (D_e) que presentan los nanotubos de carbono es de ~51nm aproximadamente, mientras que el diámetro interno (D_i) es de ~9nm. El análisis de la Figura 24. Imágenes TEM de MWCNT's a diferentes magnificaciones: a) 200nm, b) y c) 100nm, d) 50nm, e) 20nm y f) 10nm. (e), muestra que los MWCNT's tienen aproximadamente ~62 capas hacia cada lado del nanotubo; éstas están separadas una de otra de aproximadamente 0.34nm, distancia correspondiente a la separación entre láminas de grafeno en el grafito.

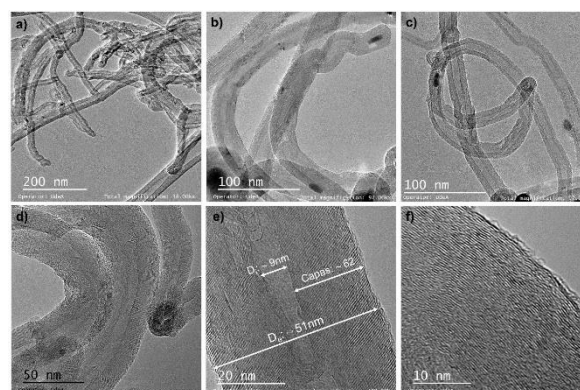


Figura 5. Imágenes TEM de MWCNT's magnificaciones: a) 200nm, b) y c) 100nm, d) 50nm, e) 20nm y f) 10nm

En la figura anterior no se evidencia trazas de metales catalíticos en altas concentraciones, como si se observa en la Figura 4 (b) y (c) las cuales muestran que la sílice fue eliminada por completo y solo se aprecian nanopartículas de níquel dentro de los MWCNT's, permitiendo demostrar que el proceso de purificación fue exitoso.

3.1.3. Análisis de MWCNT's por espectroscopia infrarroja (FTIR).

La Figura 6 muestra que los MWCNT's de las etapas de síntesis y purificación no muestran ninguna señal relacionada con los grupos funcionales orgánicos. En el caso de los MWCNT's funcionalizados se introduce en la superficie del carbono la presencia de señales relacionadas con diferentes grupos ácidos oxigenados, como el grupo carboxilo ($-\text{COOH}$), los grupos anhídrido carboxílico ($(\text{C}=\text{O})_2\text{O}$), los grupos no unidos o grupo hidroxilo libre ($-\text{OH}$) del fenol, grupo lactona ($-\text{CC}=\text{O}$), carbonilo ($>\text{C}=\text{O}$), unidades de tipo quinona ($=\text{O}$), grupos éter ($-\text{O}-$) y ($\text{O}-\text{O}-\text{C}$) y enlaces S-S (Shyamal, 2014).

Las señales se observan en una sección que comprende el rango de longitud de onda de 800 a 1800 cm^{-1} y la segunda sección se ubica entre 3200 y 3700 cm^{-1} . Los números de onda 809, 872, 1086, 1388, 1560, 1578 y 1621 cm^{-1} se asignan a los modos de vibración característicos de: N-CNT, C-H aromático aislado de CNT-, CNT-COOH-CNT, grupos éster, éter, fenol o carboxilo, CNT-CH₂ o CH₃, CNT-estructura de la red de carbono, CNT-COOH y grupos hidroxilo respectivamente. Los números de onda 3397 y 3700 cm^{-1} se asignan a los modos de vibración característicos para: grupos hidroxilo de OH: OH intermolecular con enlaces de hidrógeno, agua adsorbida o grupos carboxílicos y fenólicos superficiales y grupos OH de hidroxilo libre o no unido al fenol, respectivamente [9], [10] y [11].

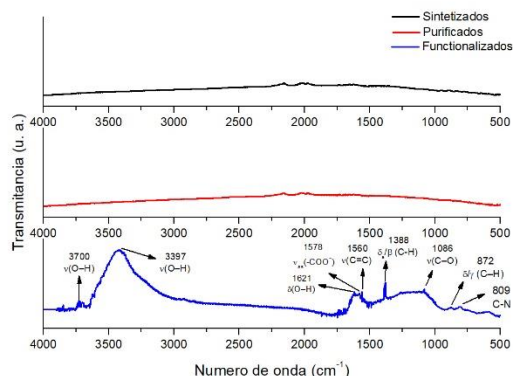


Figura 6. Espectros FTIR de los MWCNT's por etapas: sintetizados, purificados y funcionalizados

3.1.4. Morfología y estructura de los MWCNT's decorados con MoS₂.

La Figura 7, muestra imágenes de TEM de los MWCNT's antes y después del decorado con disulfuro de molibdeno (MoS₂) realizado por la técnica de síntesis hidrotermal. La Figura 7 (a), (c) y (e), corresponde a la caracterización de MWCNT's, es decir lavados, purificados y funcionalizados. La Figura 7 (b) y (d), muestra en detalle la presencia del recubrimiento de MoS₂. Dado que tanto los átomos de molibdeno como los de azufre son más pesados que los de carbono, las imágenes de las capas de MoS₂ están muy contrastadas (Koroteev, y otros, 2011). El análisis EDX confirmó que las nanopartículas presentes en los MWCNT's funcionalizados son nanopartículas de MoS₂ distribuidas por toda la estructura (Figura 7 (f)).

Finalmente, se puede observar que el número de capas de carbono de los MWCNT's/MoS₂ es menor que el de los MWCNT's, lo que en principio se puede atribuir al proceso de funcionalización con grupos carboxílicos.

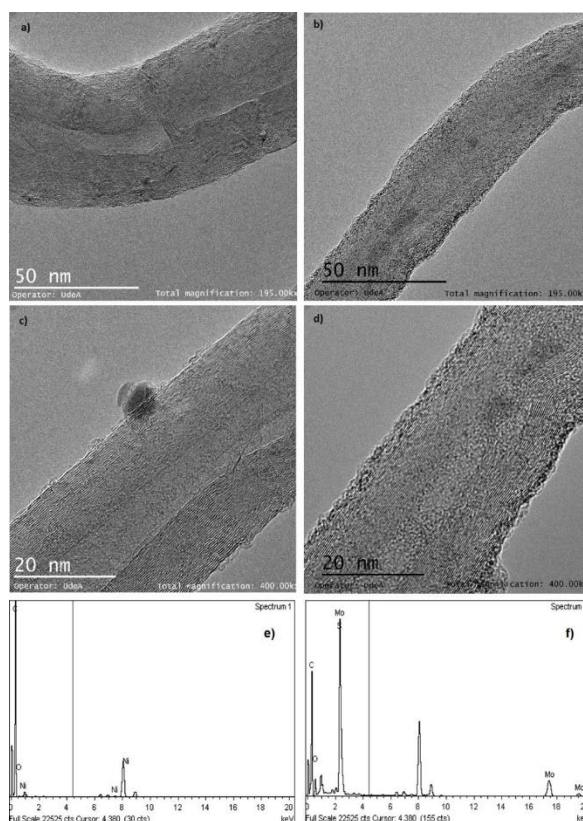


Figura 7. Imágenes TEM: a) y c) MWCNT's, b) y d) MWCNT's /MoS₂, e) espectro EDX de MWCNT's y f) espectro EDX de MWCNT's /MoS₂.

3.1.5. Estructura cristalina de los MWCNT's/MoS₂.

En la Figura 8, se presenta la naturaleza gráfica de los MWCNT's y se confirma por la presencia de los planos cristalinos C (002), C (101) en los valores 2θ de 25° y 43°, correspondientes a un espacio interplanar de 3,41 Å y 2,05 Å, respectivamente (Figura 8 (a)). Los picos de difracción en los valores de 2θ 16° y 33° corresponden a los planos (002) y (100) del MoS₂ hexagonal (Figura 8 (b)) [12], [13] y [14]. Estos resultados indican que el MoS₂ formado en los F-MWCNT's no mostró una estructura de apilamiento y está compuesto por una o pocas capas de MoS₂.

Además, la intensidad del pico (002) es débil debido al grosor de las láminas de MoS₂ formadas en la superficie de los MWCNT's (Jinxiao, y otros, 2018). (Zhou, y otros, 2014) Informaron la aparición de un pico alrededor de $2\theta = 8^\circ$ y lo relacionaron con el aumento en la distancia de las capas originales de MoS₂. Los resultados obtenidos concuerdan con los informados por estos autores (ver cuadro azul en la Figura 8 b). La Figura 8 también muestra otros picos débiles alrededor de 10° y 20° que pueden estar

asociados con la oxidación de MoS_2 y/o la presencia de MoO_3 y MoO_2 como subespecies en el proceso de formación de MoS_2 [15] y [16].

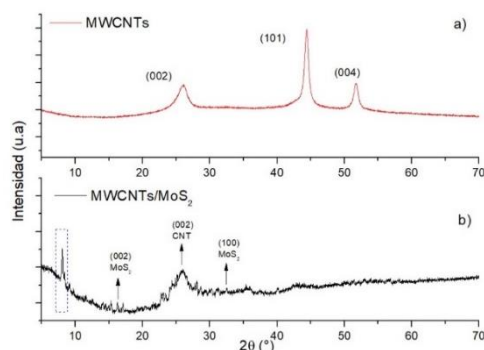


Figura 8. Difractogramas DRX: a) MWCNT's, b) MWCNT's/ MoS_2 .

3.1.6. Análisis por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).

Los espectros XPS para MWCNT's/ MoS_2 muestran señales de azufre, molibdeno, carbono y oxígeno que confirman la presencia de MoS_2 en el material híbrido (Figura 9). Los espectros XPS de alta resolución de Mo 3d y S 2p revelan picos a 230,1, 233,2, 161,3 y 162,4 eV (Figura 32 (d) y (e)), correspondientes a Mo 3d_{3/2}, Mo 3d_{5/2}, S 2p_{1/2} y S 2p_{3/2} componentes de MoS_2 , respectivamente [16], [17] y [18].

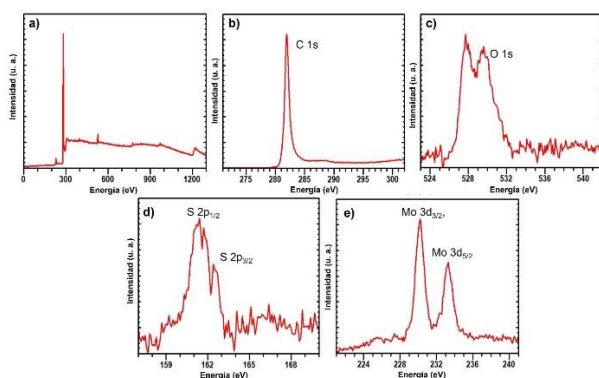


Figura 9. Espectros XPS de MWCNT's/ MoS_2 : a) escaneo amplio, b) C 1s, c) O 1s, d) S 2p, e) Mo 3d.

3.2. Dispersión de los [MWCNT's/ MoS_2 en AP

La figura 10 muestra la estabilidad de la dispersión de los F-MWCNT's en el lubricante desde el primer día y después de 15 días de preparación. Se observa claramente que tanto los MWCNT's-COOH como los decorados MWCNT's/ MoS_2 , se encuentran

suspendidos y dispersos en el aceite de palma. La generación de grupos funcionales obtenidos mediante la funcionalización con ácido carboxílico en los MWCNT's evita el uso de agentes dispersantes. Este proceso abre nuevas posibilidades para la utilización de nanopartículas funcionalizadas y su fácil dispersión en diferentes fluidos.

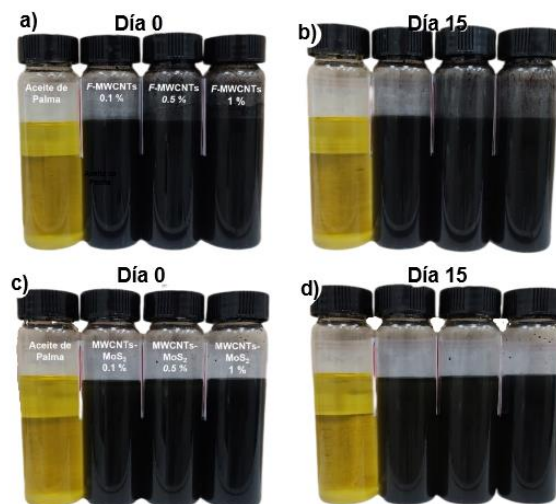


Figura 10. Dispersión de MWCNT's en aceite de palma: a) y b) F-MWCNT's, c) y d) MWCNT's/ MoS_2 .

La presencia de la correcta formación de F-MWCNT's se evidencio con la correcta dispersión mostrada en la figura anterior. La presencia de grupos funcionales asociados al ácido carboxílico en el análisis infrarrojo (figura 6), de igual forma en el análisis XPS (figura 9) la presencia de MWCNT's/ MoS_2 fue verificada por la identificación de los grupos funcionales presentes en el espectro, así como, el recubrimiento superficial de los MWCNT's observado en la Figura 7 (b) y (d) corresponden a la formación del MoS_2 .

Estudios previos han informado [19] y [20], que cuando se agregan nanopartículas al aceite, actúan como obstáculos que perturban el flujo de aceite y aumentan la resistencia al flujo, así como la viscosidad. En esta investigación, los MWCNT's utilizados están funcionalizados con grupos carboxílicos, lo que posibilita no utilizar tensioactivos, se sabe que estos compuestos mejoran la dispersión de nanopartículas al limitar la agregación y la sedimentación. Finalmente, con la generación de grupos funcionales en los MWCNT's se mejora la dispersión y estabilidad en aceite de palma

3.3. Comportamiento reológico del AP aditivado con MWCNT's/ MoS_2 .

3.3.1. Efecto de la temperatura en la viscosidad.

En la figura 11 se observa que la viscosidad de las muestras del AP con diferentes concentraciones de MWCNT's/MoS₂ mantiene un comportamiento muy homogéneo en relación al incremento de la temperatura para las tres muestras analizadas.

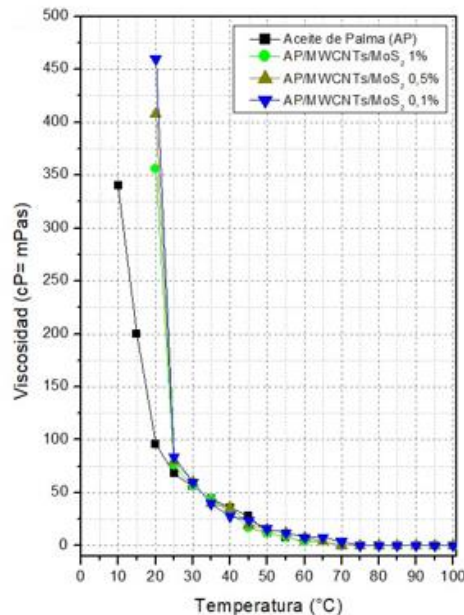


Figura 11. Viscosidad vs Temperatura AP/MWCNT's/MoS₂

3.3.2. Efecto de la velocidad de cizallamiento (shear rate).

La Figura 12 muestra la viscosidad en función de la velocidad de corte para los lubricantes con MWCNT's/MoS₂ a 25, 40 y 80 °C. En términos generales, la viscosidad de los lubricantes a las temperaturas evaluadas aumenta con la velocidad de corte desde el inicio de las pruebas hasta alcanzar una velocidad de corte de 35 s⁻¹, posteriormente, los fluidos analizados tienden a mostrar un comportamiento estable. Finalmente, los fluidos con MWCNT's/MoS₂ mostraron valores de viscosidad similares al final de las pruebas.

El engrosamiento por cizallamiento observado para velocidades de cizallamiento por debajo de 35 s⁻¹ está asociado con el reordenamiento en la distribución de MWCNT's/MoS₂ en el fluido [21].

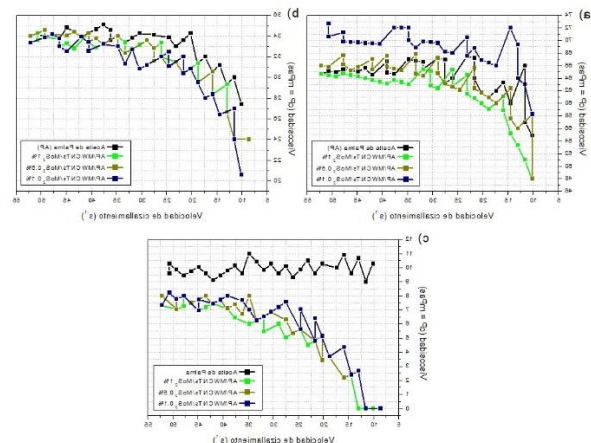


Figura 12. Viscosidad vs velocidad de cizalla: a) 25 °C, b) 40 °C y c) 80 °C con MWCNT's/MoS₂

3.3.3. Efecto del tiempo en la viscosidad.

Los lubricantes aditivados con MWCNT's/MoS₂ (Figura 13), se observa el mismo comportamiento que en los fluidos con F-MWCNT's. Al igual que el AP sin aditivos, la mayoría de las muestras mostraron un comportamiento independiente del tiempo. En las mediciones a 40 y 80 °C se observaron variaciones que se atribuyen principalmente a las vibraciones externas de los equipos utilizados en las pruebas

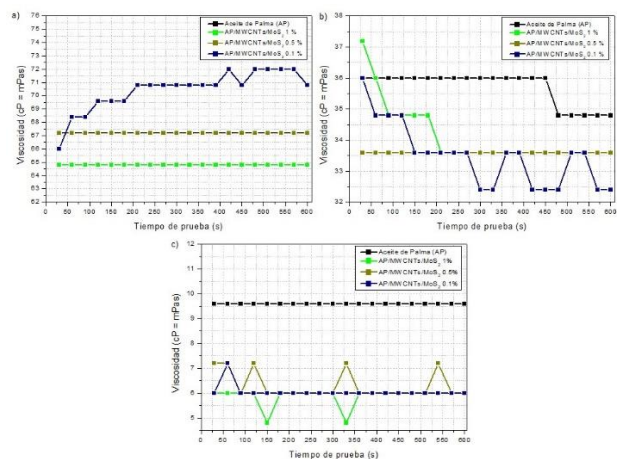


Figura 13. Viscosidad vs tiempo: a) 25 °C, b) 40 °C and c) 80 °C con MWCNT's/MoS₂

3.3.4. Esfuerzo cortante vs velocidad de cizallamiento (shear stress vs shear rate).

Una de las propiedades más importantes de los fluidos es la viscosidad, y es lo que define el comportamiento reológico del fluido. La viscosidad viene dada por la siguiente expresión: $\tau = \mu \dot{\gamma}$. Donde: τ es el esfuerzo cortante, μ es el coeficiente de viscosidad y $\dot{\gamma}$ es la velocidad de deformación por corte.

Por lo tanto, un fluido se comporta como newtoniano si las tensiones de cizallamiento aumentan linealmente con el aumento de las velocidades de cizallamiento (Xu, Liu, Zhao, & Li, 2013). Se observa que a las distintas concentraciones de MWCNT's/MoS₂ probadas no existe un efecto significativo en el aumento de la tensión de cizallamiento tal como fue reportado en estudios similares [22].

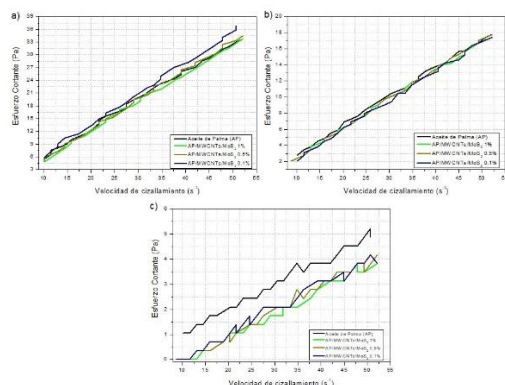


Figura 14. Esfuerzo cortante vs velocidad de cizallamiento: a) 25 °C, b) 40 °C c) 80 °C con MWCNT's/MoS₂.

4. Conclusiones

Mediante las pruebas realizadas se logró verificar la estabilidad de la dispersión de los F-MWCNT's y de los MWCNT's/MoS₂ en el AP, y debido a su estabilidad química se evita la deposición y aglomeración de las nanoestructuras en el AP. El contenido ácido graso monoinsaturado oleico C18:1 es un indicador que brinda mejor estabilidad en la dispersión de los MWCNT's/MoS₂. Cuando el porcentaje de ácidos insaturados es mayor se obtiene una dispersión más estable que puede soportar hasta el doble del esfuerzo cortante y disipar la energía, al mantener la de deformación de la estructura en el límite elástico por mayor tiempo. De igual forma, la presencia de ácido oleico monoinsaturado garantiza menos polidispersidad en el lubricante aditivado al formar partículas distribuidas uniformemente con poca aglomeración y con pesos moleculares más homogéneos. La estabilidad térmica y oxidativa del lubricante con mayor contenido de C18:1, se mejora con la dispersión de MWCNT's/MoS₂ al 0,5%, se observó un aumento de 11,21°C en la temperatura de inicio de la oxidación y de 8,5°C en la temperatura máxima que soporta el lubricante.

Se encontró que la dispersión de F-MWCNT's y de MWCNT's/MoS₂ no afecta significativamente la medición relativa de la viscosidad en relación al AP sin aditivo, pues como lo demuestran estudios anteriores la disminución de esta propiedad con el aumento de la temperatura puede deberse a tres razones: la primera es que la viscosidad en los líquidos se debe a la presencia de fuerzas de cohesión intermoleculares, las cuales

disminuyen al aumentar la temperatura, lo que lleva a una menor resistencia al flujo. La segunda es que la reducción de la viscosidad se puede explicar por la mayor distancia molecular entre las nanopartículas y el fluido base, que se debe al calentamiento y movimiento de las moléculas, lo que reduce la resistencia al flujo. La tercera es que la disminución en la reducción de la viscosidad al aumentar la temperatura está relacionada con el movimiento browniano y el adelgazamiento.

En esta investigación se evaluó el efecto sobre las propiedades reológicas de nanofluidos a base de AP aditivado con F-MWCNT's y con MWCNT's/MoS₂ a diferentes temperaturas y concentraciones por peso. Los resultados obtenidos muestran que los nanolubricantes tienen un comportamiento newtoniano independiente de la variación de la temperatura durante las pruebas y de la concentración de F-MWCNT's o de MWCNT's/MoS₂ dispersos en el AP.

La aditivación del aceite de palma con F-MWCNT's (1% wt.) presenta mayor resistencia al flujo y, por tanto, aumenta la viscosidad, esto puede ser producto de una mayor aglomeración de F-MWCNT's. Se evidenció que el uso de MWCNT's/MoS₂ tiene un efecto positivo en la estabilidad reológica del lubricante, pues los resultados presentan menores variaciones en las mediciones de la viscosidad en relación con la temperatura, con el tiempo y por el efecto de la velocidad de cizallamiento. Los resultados demuestran que independientemente de la concentración MWCNT's/MoS₂, los valores de la viscosidad son más homogéneos durante las pruebas, en comparación a los resultados obtenidos al modificar la concentración de F-MWCNT's.

Los MWCNT's/MoS₂ como aditivo en el AP, disminuyen el esfuerzo cortante en la relación a la velocidad de cizallamiento y este efecto es más notable con el aumento de la temperatura. La disminución del esfuerzo cortante entre las capas juega un papel importante en las características de fácil corte, e implica la reducción de las barreras de energía al deslizamiento inducida por la reorganización de los MWCNT's/MoS₂ en planos radiales concéntricos a su eje perpendicular

5. Referencias

- [1] Salazar Pérez, D., García Baizabal, F., López Velázquez, A., Aldana Franco, R., Alvarez Sánchez, E. J., García González, L., & Hernández Torres, J. (2015). El ciclo de evolución de los lubricantes. *Revista ContactoS*, 62-68.
- [2] Mang, T., & Dresel, W. (2007). *Lubricants and Lubrication*. Londres: Wiley .

- [3] Schneider, M. (2006). Review plants-oil-based lubricants and hydraulic fluids. *Journal of the science of food and agriculture*, 1769-1780.
- [4] Sajeeb, A., & Rajendrakumar, P. K. (2019). Comparative evaluation of lubricant properties of biodegradable blend of coconut and mustard oil. *Journal of Cleaner Production*, 1-9.
- [5] Pranav P., Sneha E., & Rani S., (202).1 Evaluation of the Tribological and Rheological Properties of Various Vegetable Oils as the Base Oil for Bio-Lubricant: a Preliminary Study, Proceedings of the Yukthi, The International Conference on Emerging Trends in Engineering – GEC Kozhikode, Kerala, India
- [6] Nor Azmi, A., Suppiah, P., Noordin, H., (2020).The influence of modified equipment in developing skills in bádminton. *Malaysian Journal of Movement Health & Exercise*.
- [7] Alves, S., Barros, B., Trajano, M., Riberiro, K., & Moura, E. (2013). Tribological behaviour of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxide in boundary lubrication conditions. *Tribology International*, 28-36.
- [8] Menezes, L., Rohatgi, K., & Omrani, E. (2018). Self lubricating composites. Berlin: Springer.
- [9] Lin, M., Wei-Xiang, C., Zhu-De, X., Jun-Bao, X., & Xiang, L. (2006). Carbon nanotubes coated with tubular MoS₂ layers prepared by hydrothermal reaction. *Nanotechnology*, 1-7.
- [10] Keqing, Z., Jiajia, L., Yongqian, Saihua, J., Dong, W., Yuan, H., & Zhou, G. (2015). MoS₂ Nanolayers Grown on Carbon Nanotubes: An Advanced Reinforcement for Epoxy Composites. *Applied Materials and Interface*, 6070-6081.
- [11] Kun, C., Weixiang, C., Lin, M., Hui, L., He, L., Feihe, H., L, J.-Y. (2011). Graphene-like MoS₂/amorphous carbon composites with high capacity and excellent stability as anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 6251-6257.
- [12] Li, X., Zhang, J., Wang, R., Huang, H., Xie, C., Li, Z., . . . Niu, C. (2015). In Situ Synthesis of Carbon Nanotube Hybrids with Alternate MoC and MoS₂ to Enhance the Electrochemical Activities of MoS₂. *Nano letter*, 5268-5272.
- [13] Das, S. (2014). Coaxial growth of carbon coated MoS₂ nanoparticles on carbon nanotube and their electrochemical evaluation. *Materials Letters*, 240-244.
- [14] Ma, L., Chen, W., Xu, Z., Xia, J., & Li, X. (2006). Carbon nanotubes coated with tubular MoS₂ layers prepared by hydrothermal reaction. *Nanotechnology*, 1-7.
- [15] Lee, T., Pham, D., Sahoo, R., Seok, J., Luu, T., & Lee, Y. (2018). High energy density and enhanced stability of asymmetric supercapacitors with mesoporous MnO₂@CNT and nanodot MoO₃@CNT free-standing films. *Energy Storage Materials*, 223-231.
- [16] Zhan, J., Zhang, Z., Qian, X., Wang, C., Xie, Y., & Qian, Y. (1998). Solvothermal Synthesis of Nanocrystalline MoS₂ from MoO₃ and Elemental Sulfur. *Journal of Solid State Chemistry*, 270-273.
- [17] Yuan, H., Li, J., Yuan, C., & He, Z. (2014). Facile Synthesis of MoS₂@CNT as an Effective Catalyst for Hydrogen Production in Microbial Electrolysis Cells. *Chemelectro Communications*, 1828-1833.
- [18] Ganta, D., Shina, S., & Haash, R. (2014). 2-D Material Molybdenum Disulfide Analyzed by XPS. *Surface Science Spectra*, 18-27.
- [19] Yang, Y., Grulke, E., Zhang, Z., & Wu, G. (2007). Temperature effects on the rheological properties of carbon nanotube-in-oil dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 216-224.
- [20] Hakan-Yetgin, S. (2019). Effect of multi walled carbon nanotube on mechanical, thermal and rheological properties of polypropylene. *Journal of Materials Research and Technology*, 4725-4735.
- [21] Echandía, L., Mejo, S., Osorio, D., & Rojas, N. (2014). Efecto reológico de la agregación de nanopartículas a fluidos lubricantes. *Revista Colombiana de Materiales*, 100-106.
- [22] Ruan, B., & Jacobi, A. (2012). Ultrasonication effects on thermal and rheological properties of carbon nanotube suspensions. *Nanoscale Research Letters*, 1-14