



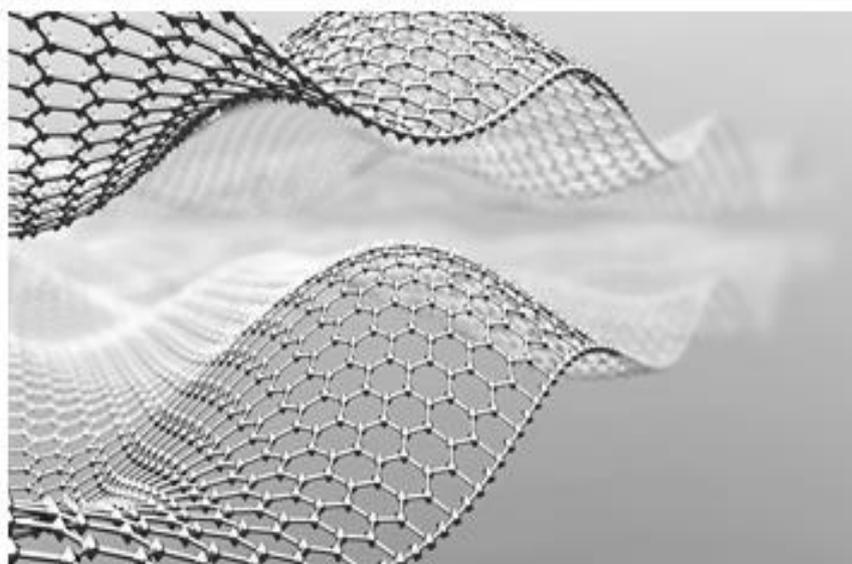
Grado en Nanociencia y Nanotecnología

Memoria del Trabajo de Fin de Grado

MEDIDA DE PROPIEDADES FÍSICAS DE NANOFUIDOS

MEDIDA DE PROPIEDADES FÍSICAS DE NANOFUIDOS

MEASUREMENT OF PHYSICAL PROPERTIES OF NANOFUIDS



PABLO GALLEGO ABILLEIRA

Curso: 2023 - 2024. Convocatoria: Junio

Director/a 1: Esther Rilo Siso

Director/a 2: Luisa M.ª Segade Zas

ÍNDICE

RESUMEN.....

RESUMO

ABSTRACT

PALABRAS CLAVE.....

1.- INTRODUCCIÓN 1

1.1.- CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.....3

1.2.- VISCOSIDAD3

1.3.- DENSIDAD3

1.4.- ÍNDICE DE REFRACCIÓN4

1.5.- TENSIÓN SUPERFICIAL4

2.- OBJETIVOS4

3.- MATERIALES5

4.- MÉTODOS5

4.1.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS5

4.2.- MEDIDA DEL CONTENIDO EN AGUA7

4.3.- MEDIDA DE PROPIEDADES FÍSICAS9

4.3.1.- CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.....9

4.3.2.- DENSIDAD Y VISCOSIDAD..... 10

4.3.3.- ÍNDICE DE REFRACCIÓN 11

4.3.4.- TENSIÓN SUPERFICIAL 12

5.- RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	13
5.1.- CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.....	13
5.2.- VISCOSIDAD	15
5.3.- DENSIDAD	16
5.4.- ÍNDICE DE REFRACCIÓN	17
5.5.- TENSIÓN SUPERFICIAL	17
5.6.-COMPARACIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS CON OTROS ESTUDIOS.....	18
6.- CONCLUSIONES.....	21
7.- CONCLUSIÓN.....	22
8.- CONCLUSIONS.....	23
9.- BIBLIOGRAFÍA.....	24

RESUMEN

El análisis de las propiedades físicas de los fluidos es un aspecto fundamental, ya que de estas derivarán en gran medida sus posibles aplicaciones. En este Trabajo de Fin de Grado se estudiarán algunas de las propiedades físicas de un tipo de fluidos concreto, que son los líquidos iónicos, cuyo empleo ha estado en crecimiento continuo durante las últimas décadas debido a sus excepcionales propiedades físicas y baja presión de vapor.

Además, varias de estas propiedades físicas pueden ser modificados mediante el dopaje de estos líquidos con nanopartículas. Sin embargo, todavía es difícil encontrar investigaciones donde se analicen propiedades físicas en nanofluidos que empleen líquidos iónicos, lo que ha motivado la realización de este proyecto, donde se han obtenido nanofluidos mediante la dispersión de nanopartículas en el seno de un líquido iónico, pudiéndose estudiar diferentes propiedades físicas de estos a distintas concentraciones de nanopartículas en el fluido y con variación de la temperatura, para después compararlas con las obtenidas para el líquido iónico puro.

En este trabajo, los compuestos estudiados se han obtenido añadiendo nanoplaquetas de grafeno al líquido iónico tetrafluoroborato de 1-decil-3-metilimidazolio (DMIM-BF₄) siendo, hasta donde se ha podido saber, la primera vez que se analizan las propiedades físicas de los nanofluidos surgidos al mezclar estos dos componentes.

Se ha podido comprobar que la presencia de grafeno a muy bajas concentraciones modifica las características del líquido iónico, entre las que resaltan una mayor conductividad eléctrica, especialmente a altas temperaturas, una menor viscosidad a bajas temperaturas y una mayor tensión superficial.

RESUMO

A análise das propiedades físicas dos fluídos é un aspecto fundamental, xa que destas derivarán en gran medida as súas posibles aplicacións. Neste Traballo de Fin de Grado estudaranse algunhas das propiedades físicas dun tipo de fluídos concreto, que son os líquidos iónicos, cuxo emprego estivo en crecemento continuo durante as últimas décadas debido as súas excepcionais propiedades físicas e baixa presión de vapor.

Ademais, varios destes parámetros poden modificarse mediante a dopaxe destes líquidos con nanopartículas. Sen embargo, aínda é difícil encontrar investigacións onde se analicen as propiedades físicas en nanofluídos que empreguen líquidos iónicos, o que motivou a realización deste proxecto, onde obtivéronse nanofluídos mediante a dispersión de nanopartículas no seno dun líquido iónico, podéndose estudar diferentes propiedades físicas destes a distintas concentración de nanopartículas no fluído e con variación da temperatura, para despois comparalas coas obtidas para o líquido iónico puro.

Neste traballo, os compostos estudados obtivéronse engadindo nanoplaquetas de grafeno ao líquido iónico tetrafluoroborato de 1-decil-3-metilimidazolio (DMIM-BF₄), sendo, ata onde puido saberse, a primeira vez que se analizan as propiedades físicas dos nanofluídos xurdidos da mestura destes dous compoñentes.

Púidose comprobar que a presenza de grafeno a moi baixas concentracións modifica as características do líquido iónico, entre as que resaltan unha maior condutividade eléctrica,

especialmente a altas temperaturas, unha menor viscosidade a baixas temperaturas e unha maior tensión superficial.

ABSTRACT

The analysis of the physical properties of fluids is a fundamental aspect, since their possible applications will largely derive from these. In this Final Degree Project, some of the physical properties of a specific type of fluid will be studied, which are ionic liquids, whose use has been in continuous growth during the last decades due to their exceptional physical properties and low vapor pressure.

Furthermore, several of these physical parameters can be modified by doping these liquids with nanoparticles. However, it is still difficult to find research that analyses physical properties in nanofluids that use ionic liquids, which has motivated the realization of this project, where nanofluids have been obtained by dispersing nanoparticles within an ionic liquid, being able to study different physical properties of these at different concentrations of nanoparticles in the fluid and with variation in temperature, and then compare them with those obtained for the pure ionic liquid.

In this work, the compounds studied have been obtained by adding graphene nanoplatelets to the ionic liquid 1-decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (DMIM-BF₄) being, until where it has been possible to know, the first time that the physical properties of the nanofluids that arise when mixing these two components are analysed.

It has been proven that the presence of graphene at very low concentrations modifies the characteristics of the ionic liquid, among which a greater electrical conductivity, especially at high temperatures, a lower viscosity at low temperatures and a higher surface tension stand out.

PALABRAS CLAVE

- Líquido iónico
- Nanomaterial
- Ionanofluido
- Grafeno
- Conductividad eléctrica
- Viscosidad
- Densidad
- Índice de refracción
- Tensión superficial

1.- INTRODUCCIÓN

Hoy en día, el uso de disolventes orgánicos está extremadamente extendido, empleándose en campos tan diversos como la industria petroquímica, la producción de productos agrícolas, en la industria farmacéutica, obtención de plásticos, textiles, tintas de impresión, etc. Sin embargo, este tipo de compuestos son altamente volátiles y tóxicos, por lo que la exposición a estos disolventes es perjudicial tanto para la salud humana como para el medio ambiente.

Este hecho ha llevado a la comunidad científica a buscar alternativas al uso de disolventes orgánicos de mayor sostenibilidad, encontrando en los líquidos iónicos una posible solución para este propósito, lo que explica el crecimiento exponencial en relación con el interés en estos fluidos durante las últimas décadas (Figura 1).

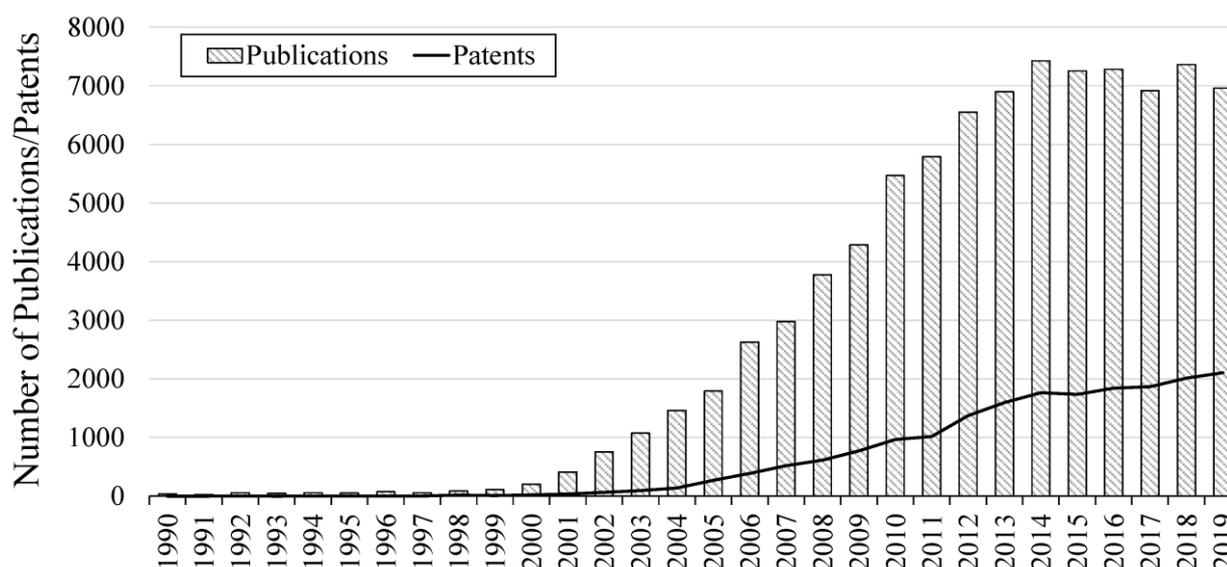


Figura 1. Número de publicaciones y patentes que contengan el concepto “líquido iónico” según la base de datos “SciFinder”. Fuente: [1].

Los líquidos iónicos (LI) son sales orgánicas con punto de fusión inferior a 100°C, encontrándose la mayor parte de ellos en estado líquido a temperatura ambiente. Presentan propiedades fisicoquímicas inusuales que los distinguen de otros líquidos orgánicos, entre las que destacan una presión de vapor insignificante, por lo que presentan baja volatilidad, lo que ha llevado a considerar este tipo de compuestos como disolventes verdes. Además, presentan una alta estabilidad térmica y química y una buena conductividad eléctrica [2]. Todo esto hace que los LI se muestren como un sustituto de disolventes orgánicos eficaz a la vez que respetuoso con el medio ambiente, siendo la obtención de baterías electroquímicas, la electrodeposición de metales, como aditivos para la producción de pinturas, como disolvente en reacciones químicas o en procesos de extracción de contaminantes en tratamientos de aguas algunas de las diversas aplicaciones que presentan estos compuestos en la actualidad, como es observable en la figura 2.

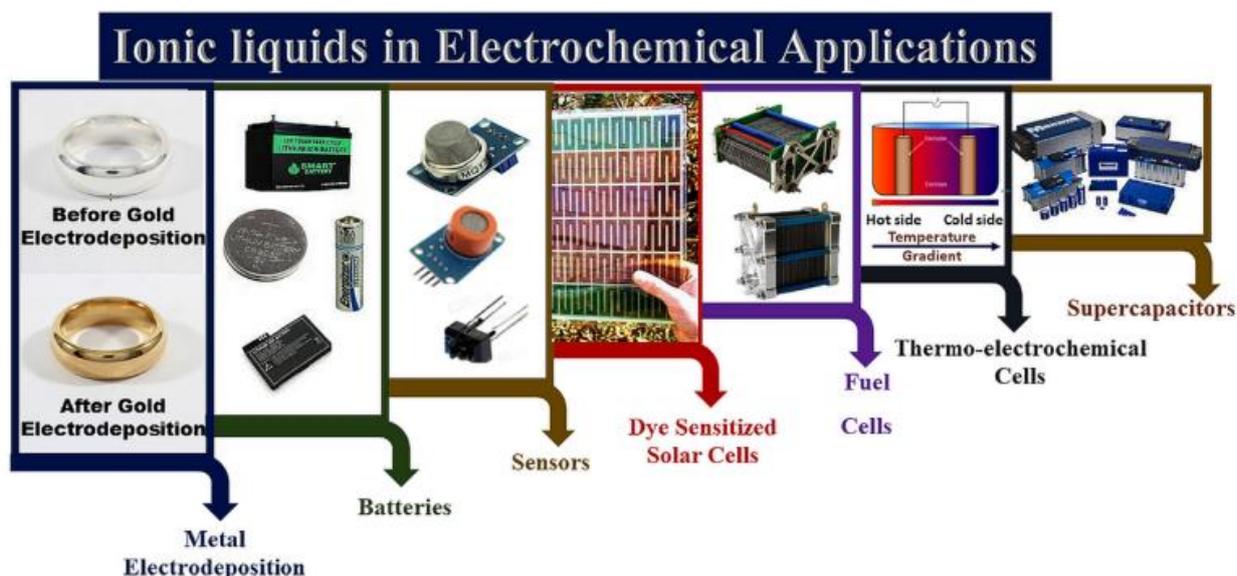


Figura 2. Diversas aplicaciones electroquímicas de los LI. Fuente: [2].

Este tipo de fluidos se caracteriza por estar constituidos por un catión de naturaleza orgánica y un anión que puede ser orgánico o inorgánico. Variando la naturaleza de los cationes y aniones es posible formar infinidad de combinaciones, lo que permite disponer de una amplia variedad de LI. En este trabajo, el compuesto estudiado (Figura 3) está formado por un catión del tipo 1-alkil-3-metilimidazolio (concretamente el 1-decil-3-metilimidazolio), uno de los más comunes en este tipo de fluidos, mientras que el anión presente es el tetrafluoroborato, el cual también es ampliamente usado en los LI.

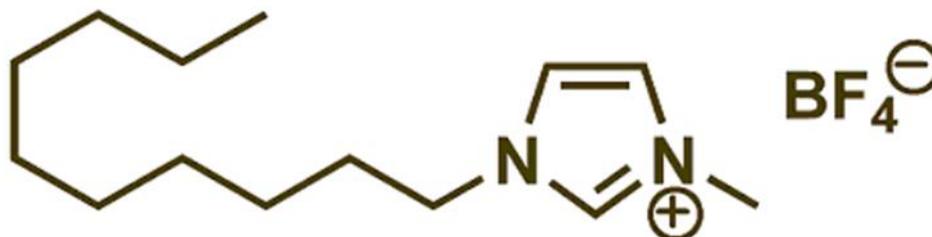


Figura 3. Estructura química del tetrafluoroborato de 1-decil-3-metilimidazolio.

Por otro lado, los nanomateriales son estructuras que presentan alguna de sus dimensiones en la nanoescala (1-100nm). El pequeño tamaño de las partículas les confiere de propiedades únicas, que son aprovechadas en diversos procesos: encapsulación de fármacos y nutracéuticos para el transporte y protección contra la degradación [3], sensores para la detección de contaminantes [4], para el diagnóstico y tratamiento de enfermedades [5], obtención de superficies antirreflectantes [6], captación de energía en células solares [7], etc.

Cuando se dispersan nanopartículas en un fluido, la suspensión obtenida es conocida como nanofluido, mientras que si el fluido empleado es concretamente un LI el término utilizado es el de ionanofluido. En el presente trabajo se han obtenido ionanofluidos mediante la dispersión de nanoplaquetas de grafeno en el líquido iónico DMIM-BF₄.

El grafeno es un compuesto bidimensional constituido por una lámina de átomos de carbono con hibridación sp² siguiendo un patrón hexagonal (Figura 4). Se caracteriza por ser un material duro, ligero, flexible y altamente resistente. Además, presenta una alta

conductividad y estabilidad térmica lo que provoca que se haya estudiado su uso para mejorar la transferencia de calor y almacenamiento térmico de los LI [8,9], lo que permitiría su empleo en una amplia gama de aplicaciones como en sistemas de refrigeración a baja temperatura o para la acumulación de energía solar. Estas excelentes propiedades del grafeno, unidas a su bajo coste ha motivado que este material sea el escogido para la preparación de los ionanofluidos.

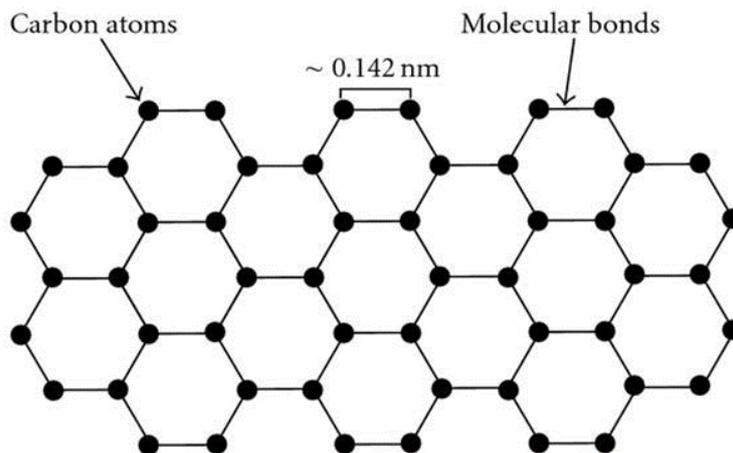


Figura 4. Esquema de la estructura de una lámina de grafeno. Fuente: M. W. Roberts, C. B. Clemons, J. P. Wilber, G. W. Young, A. Buldum, D. D. Quinn. Continuum Plate Theory and Atomistic Modeling to Find the Flexural Rigidity of a Graphene Sheet Interacting with a Substrate. *J. Nanotechnol.* 23 (2010).

En este trabajo se estudiará y analizará como varían diferentes propiedades físicas cuando se dispersan las nanoplaquetas de grafeno en DMIM-BF₄ en comparación con las propiedades que presente el LI puro, teniendo en cuenta también la influencia de la concentración de grafeno en el ionanofluido y de la temperatura. Concretamente las propiedades físicas analizadas serán la conductividad eléctrica, la viscosidad, la densidad, el índice de refracción y la tensión superficial.

1.1.- CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

La conductividad eléctrica de una sustancia se define como la capacidad para facilitar el paso de la corriente eléctrica y depende entre otros factores de la carga y la movilidad de las especies iónicas presentes en la disolución. La conductividad eléctrica en el sistema internacional se expresa en S·m⁻¹ y para obtener esta medida en sustancias líquidas se emplea un conductímetro.

1.2.- VISCOSIDAD

La viscosidad es una propiedad que describe el grado de fricción entre las capas moleculares que conforman los líquidos, siendo su valor mayor cuanto más fuerte sea la fricción entre las capas. Sus unidades en el sistema internacional son Pa·s.

1.3.- DENSIDAD

La densidad se corresponde con la masa por unidad de volumen, siendo por lo tanto kg·m⁻³ sus unidades en el sistema internacional. Depende fundamentalmente de las

características moleculares del compuesto estudiado como el tamaño, la forma o las interacciones intermoleculares, ya que estas determinan el número de átomos o moléculas que pueden ocupar la unidad de volumen. Además, su valor es de alta importancia, ya que de este dependen otras magnitudes físicas como la viscosidad, la tensión superficial o el volumen molar.

1.4.- ÍNDICE DE REFRACCIÓN

Este parámetro indica el comportamiento que sufre la luz al atravesar el medio analizado. Dado que la luz es una onda electromagnética, su valor es útil para el estudio de las propiedades electromagnéticas del medio.

Su magnitud se define como el cociente entre la velocidad de propagación de la luz en el vacío ($3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) y la velocidad de propagación de la luz en el medio analizado, la cual siempre es menor que la velocidad de la luz en el vacío, siendo por lo tanto el valor del índice de refracción mayor a la unidad en todos los casos. Al ser un cociente entre dos velocidades se trata de un parámetro adimensional. Otro factor a tener en cuenta es la longitud de onda de la luz empleada en la medida, ya que de esta dependerá la velocidad de la luz y, en consecuencia, el valor del índice de refracción obtenido.

1.5.- TENSIÓN SUPERFICIAL

En el interior de un líquido cada molécula está rodeada en todas direcciones de moléculas análogas a ella, por lo que la fuerza neta resultante de las interacciones intermoleculares es nula. Sin embargo, en la superficie del líquido, las moléculas de este experimentan fuerzas de cohesión en los laterales y por la parte inferior, pero no así en la parte superior, donde están en contacto con el aire en lugar de con otras moléculas de líquido, siendo la fuerza de las interacciones líquido-gas mucho menores que las líquido-líquido. Esto provoca un desequilibrio de fuerzas que genera una fuerza neta desde la superficie hacia el interior del líquido que tiende a reducir al mínimo su superficie.

Por lo tanto, si se quiere mover una molécula desde interior hasta la superficie, es necesario realizar un trabajo contra la diferencia de fuerza neta sobre las moléculas. Este trabajo necesario para aumentar el área superficial de líquido se define a través del coeficiente de tensión superficial, siendo sus unidades en el sistema internacional $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$.

Dado que el estudio de este parámetro físico nos proporciona información acerca de la estructura interna y las interacciones moleculares de los materiales analizados, la tensión superficial ayuda a comprender fenómenos como la capilaridad, la formación de gotas o el comportamiento de surfactantes.

2.- OBJETIVOS

- Preparar ionanofluidos mediante la dispersión de nanoplaquetas de grafeno en el líquido iónico DMIM-BF₄.
- Medir las propiedades físicas de conductividad eléctrica, viscosidad, densidad, índice de refracción y tensión superficial, así como el contenido en agua, tanto de los ionanofluidos previamente preparados como del LI puro.

- Estudiar el comportamiento que sufren las propiedades físicas medidas en función de la concentración de grafeno en el LI y de la temperatura.

3.- MATERIALES

Se midieron las propiedades físicas tanto del LI puro DMIM-BF₄ como de los ionanfluidos preparados a tres concentraciones distintas.

El DMIM-BF₄ fue adquirido del proveedor lolitec con una pureza superior al 98%, mientras que para la preparación de los ionanfluidos se emplearon plaquetas de grafeno de tamaño de 6-8nm a una pureza del 99,5%, adquiridas también de lolitec.

4.- MÉTODOS

4.1.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

La preparación de las muestras se ha llevado a cabo en cabina a baja humedad (17-20%) debido a la higroscopicidad que presentan los LI. La humedad de la cabina fue controlada durante todo el proceso con un higrómetro Kestrel 3500, llevándose a cabo de manera periódica tareas de mantenimiento cada pocos días para establecer la humedad en valores reducidos mediante la introducción en la cabina de argón o aire seco.

Para la obtención de las muestras del LI puro se trasvasaron directamente alícuotas de unos 7mL del reactivo DMIM-BF₄ a jeringas de plástico.

Tras la realización de las medidas de las propiedades físicas del LI puro se procedió a la preparación de los ionanfluidos. Inicialmente, se preparó un ionanfluido de concentración de 2,484% m/m de grafeno en el líquido iónico DMIM-BF₄. Para ello se pesaron en el interior de cabina 0,358g del compuesto de grafeno y se mezclaron con 14,056g del LI. Para la medida de estas masas se empleó en una balanza analítica Gram ST-510, cuya resolución es de 10⁻³g.

Sin embargo, se observó que esta muestra preparada era demasiado viscosa, presentando un aspecto pastoso más cercano a un estado sólido que fluido (Figura 5), por lo que no se consideró adecuada para medir sus propiedades físicas, ya que podría estropear los equipos de medida. Además, su aspecto no mejoró tras estar sonicando varias horas en baño de ultrasonidos a 35°C.



Figura 5. Aspecto de la muestra del ionanfluido a concentración de 2,484% m/m de grafeno en el líquido iónico DMIM-BF₄.

Este comportamiento se relacionó con que el compuesto preparado presentaba una concentración de grafeno demasiado alta, por lo que las siguientes muestras de ionanofluidos de grafeno dispersos en el líquido iónico DMIM-BF₄ se prepararon a una concentración de grafeno considerablemente inferior: 0,0469% y 0,0809% m/m. Para la preparación de estas dos muestras, primero se midió la masa empleada de grafeno sobre papel de aluminio en una balanza analítica de alta precisión Mettler AT201, cuya incertidumbre es de $2 \cdot 10^{-5}$ g, y se trasvasó a un vial de plástico. A continuación, se adicionó en cabina con una jeringa el volumen requerido del LI para obtener la concentración deseada. Las cantidades de los compuestos empleados y la concentración de grafeno de las muestras preparadas y estudiadas pueden visualizarse en la tabla 1.

Tabla 1. Cantidad de grafeno y DMIM-BF₄ en las muestras preparadas. Las masas de grafeno fueron tomadas empleando una balanza Mettler AT201, mientras que para las de DMIM-BF₄ se empleó una balanza Gram ST-510.

	Masa de grafeno pesada (mg)	Masa de DMIM-BF₄ pesada (g)	Concentración de grafeno (% m/m)
Muestra 1	-	7,491	0
Muestra 2	3,66	7,792	0,0469
Muestra 3	6,60	8,143	0,0809

Tras la obtención de estos ionanofluidos se observó una mala dispersión del grafeno en el DMIM-BF₄, estando la mayor parte del grafeno precipitado sobre el fondo del tubo y las paredes del vial (Figura 6a), por lo que antes de la realización de las medidas, estas muestras se dejaron sonicando en ultrasonidos a 35°C durante 12h distribuidas a lo largo de tres días. Después de este proceso pudo observarse una buena dispersión del grafeno en el LI (Figura 6d).

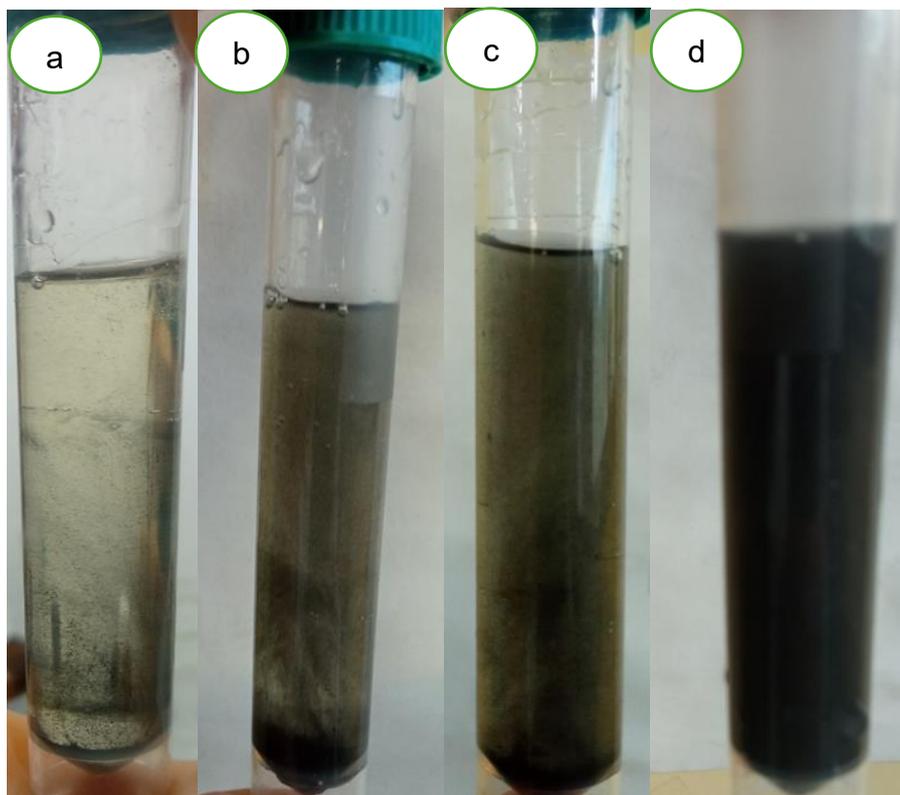


Figura 6. Aspecto de la muestra 2 bajo las siguientes condiciones: a.) recién preparada la muestra, b.) tras estar sonicando durante 20 minutos, c.) tras estar sonicando durante 2 horas y d.) aspecto final de la muestra tras las 12 horas de ultrasonidos.

4.2.- MEDIDA DEL CONTENIDO EN AGUA

Antes de medir las propiedades físicas de las muestras preparadas se estudió el contenido en agua que estas presentan, ya que este factor puede afectar notablemente a las propiedades físicas de los LI, especialmente en aquellas en las que está involucrada una transferencia de masa o carga, como la conductividad eléctrica o la viscosidad [10]. Para la realización de este paso se empleó el valorador coulométrico Karl-Fisher C10S, de la casa comercial Mettler Toledo (Figura 7).



Figura 7. Valorador coulométrico Karl-Fisher C10S.

Para el LI puro se observaron inicialmente valores de alto contenido en agua, que podrían afectar a los resultados de las propiedades físicas medidas, por lo que se dejó este compuesto en el rotavapor BUCHI R-210 acoplado a una bomba de vacío BUCHI V-700 y a un baño térmico BUCHI B-491 (Figura 8). La temperatura de trabajo fue 50°C y el fluido se mantuvo en el rotavapor durante 6h, tiempo tras el cual el contenido en agua disminuyó abundantemente hasta una cantidad considerada apta para proceder a realizar la medida de las propiedades físicas sin que este sea un factor determinante en los resultados obtenidos.



Figura 8. Imagen tomada del líquido iónico DMIM-BF₄ mientras se encuentra a 50°C en el rotavapor BUCHI R-210 acoplado a una bomba de vacío BUCHI V-700 y a un baño térmico BUCHI B-491.

El contenido en agua de las diferentes muestras estudiadas en el instante anterior a realizar las medidas se muestra en la tabla 2:

Tabla 2. Medida del contenido en agua de las muestras analizadas.

Muestra 1
Contenido en agua (ppm) = 442,9
Muestra 2
Contenido en agua (ppm) = 1226,5
Muestra 3
Contenido en agua (ppm) = 2122,3

En este caso existe una variación apreciable en el contenido en agua entre las distintas medidas, produciéndose en las muestras 2 y 3 un aumento de unas 2,8 y 4,8 veces respectivamente en comparación con la muestra 1. Esto se debe a que los ionanofluidos se prepararon más tarde y durante este periodo el LI empleado, pese a que fue almacenado en cabina a baja humedad, no estaba completamente aislado del medio exterior, aumentando en consecuencia su contenido en agua.

Sin embargo, esto no parece haber tenido una gran influencia en los resultados tomados, ya que el agua posee una densidad y viscosidad considerablemente inferior a la del LI, mientras que la muestra con mayor concentración de grafeno (que fue la última en prepararse y, en consecuencia, la que presentaba un mayor contenido en agua) se mostró como la más viscosa de las estudiadas y la segunda más densa.

4.3.- MEDIDA DE PROPIEDADES FÍSICAS

4.3.1.- CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

La conductividad eléctrica se estudió a través de un conductivímetro Crison GLP 31 (Figura 9), que maneja una corriente alterna de 500Hz y un voltaje de 4,5V y permite obtener medidas de este parámetro en el rango $0,2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ - $100 \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Se analizó esta propiedad en función de la temperatura en el rango 15-75°C empleando un baño termostático Julabo F25 para los procesos de calentamiento y enfriamiento de las muestras y controlando la temperatura con un termómetro externo Crison T-637, que posee una precisión de 0,1°C.



Figura 9. Conductivímetro Crison GLP 31.

El procedimiento para medir la conductividad eléctrica se llevó a cabo introduciendo la célula de medida del equipo en el interior de un vial de plástico donde se encuentra la muestra a evaluar. El proceso de introducción y extracción de la célula de medida en las muestras se realizó lo más rápido posible y bajo una atmosfera inerte de argón. Tras este paso, se tapó la abertura superior del vial con Parafilm para evitar la exposición de las muestras a la humedad del ambiente.

La celda de medida debe quedar en contacto con el líquido, pero sin llegar a tocar el fondo de vial y, antes de cada medida, se dejó estabilizar la muestra en el baño termostático a la temperatura deseada durante unos 10 minutos. Finalmente, tras finalizar todas las medidas para una misma muestra, se lavó la célula de medida con etanol.

4.3.2.- DENSIDAD Y VISCOSIDAD

La densidad y la viscosidad se midieron empleando el viscosímetro Anton Paar Stabinger SVM 3000 (Figura 10), el cual permite obtener valores para estos dos parámetros con una precisión de $5 \cdot 10^{-4} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ y 0,4% respectivamente. Además, este equipo está termostatizado por efecto Peltier, lo que ha permitido realizar las medidas en función de la temperatura en el intervalo de 15-75°C con una incertidumbre de 0,02°C.



Figura 10. Viscosímetro Anton Paar SVM 3000.

Para obtener estas medidas se introdujeron en el equipo las muestras contenidas en una jeringa de plástico a través del orificio de entrada. Este dispositivo consta de dos celdas independientes por donde circula la muestra introducida, lo que permitió obtener resultados para la densidad y viscosidad de manera simultánea en unos pocos minutos y realizando una única inserción de volumen de muestra. Al finalizar cada medida, se lavó el orificio de entrada con agua y etanol para evitar que las posteriores muestras estudiadas se contaminaran mientras circulaban por los tubos del equipo antes de llegar a la celda de medida.

4.3.3.- ÍNDICE DE REFRACCIÓN

Las medidas del índice de refracción se llevaron a cabo en un refractómetro automático Anton Paar Abbemat-WR (Figura 11), empleando como longitud de onda de la radiación incidente la línea espectral D del sodio ($\lambda=589,3\text{nm}$). Este dispositivo ofrece los valores para el índice de refracción con una incertidumbre de $4 \cdot 10^{-5}$. Además, está termostatzado internamente por efecto Peltier con una incertidumbre de $0,03^{\circ}\text{C}$, lo que ha permitido estudiar la variación de este parámetro en el rango de temperaturas $15\text{-}70^{\circ}\text{C}$.



Figura 11. Refractómetro Anton Paar Abbemat-WR.

Para la obtención de estos resultados simplemente se depositó sobre un prisma de zafiro unas pocas gotas de la muestra a ser medida contenida en una jeringa de plástico y se colocó la tapa del prisma, obteniendo los valores medidos muy rápidamente. Tras cada medida se retiró la muestra, se lavó el prisma con etanol y se secó con un papel especial, ya que este prisma es muy delicado y se puede rallar fácilmente.

4.3.4.- TENSIÓN SUPERFICIAL

Para medir la tensión superficial se empleó un tensiómetro LAUDA TVT1 (Figura 12). Esta propiedad se tomó únicamente a 25°C para cada muestra con una incertidumbre de $0,02\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$.



Figura 12. Tensiómetro LAUDA TVT1.

Antes de realizar las medidas de tensión superficial, las muestras deben estar contenidas en vasos o viales lavados con mezcla crómica, ya que esta magnitud es muy sensible a la presencia de impurezas orgánicas, las cuales es posible eliminar con la mezcla crómica. Además, debe determinarse previamente la densidad de las muestras estudiadas, ya que es necesario conocer esta para calcular la tensión superficial. También es necesario establecer en el equipo un tiempo determinado de formación de la gota, que en este caso fue de $0,60\text{s}\cdot\mu\text{L}^{-1}$.

Una vez realizado este proceso, se llevan a cabo las medidas de tensión superficial llenando la jeringa que presenta el tensiómetro con 1mL de muestra y colocándola sobre un émbolo que ejerce presión sobre el líquido, siendo el equipo capaz de calcular la tensión superficial de la muestra a partir de la longitud recorrida por el émbolo en el tiempo de formación de la gota.

Para cada volumen de muestra introducida se realizaron un total de siete medidas y el valor final de la magnitud dada por el tensiómetro es la media de las siete medidas. Aun así, cada muestra fue analizada por duplicado, ya que los primeros valores dados por el tensiómetro siempre son de menor precisión.

Una vez finalizada cada medida se lavan todos los componentes del tensiómetro con agua y etanol y se secan con una bomba de aire.

5.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1.- CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (κ)

Las medidas experimentales realizadas para la conductividad eléctrica se presentan en la tabla 1 del anexo. Además, la variación de la conductividad con respecto a la temperatura y concentración de grafeno en las muestras es observable en la figura 13. Tanto para el LI como para los ionanofluido con grafeno se produce un aumento exponencial de la conductividad eléctrica a medida que aumenta la temperatura. Además, puede observarse un ligero aumento en la conductividad eléctrica en los ionanofluidos de grafeno en comparación con la muestra 1. Esto puede ser debido a la funcionalización de las láminas de grafeno con los cationes y aniones del LI, lo que provoca un alto número de partículas cargadas en el medio [11].

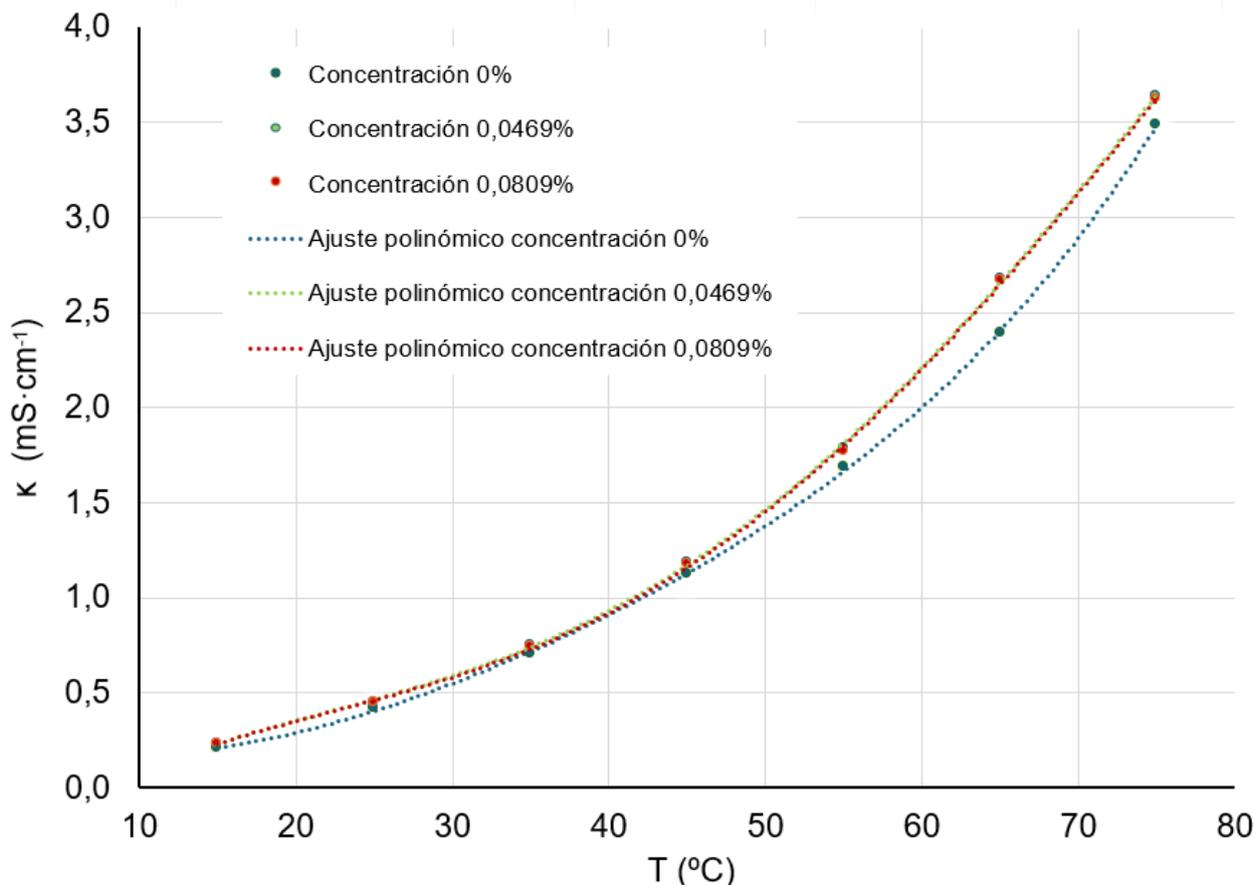


Figura 13. Conductividad eléctrica en función de la temperatura y la concentración de grafeno.

Este hecho provocaría un aumento en la conductividad eléctrica a medida que aumenta la concentración de grafeno. Sin embargo, puede observarse que la conductividad eléctrica del ionanofluido de la muestra 3 se mantiene prácticamente constante en comparación con la muestra 2, produciéndose incluso una muy ligera disminución. Este comportamiento puede deberse a una agregación de las partículas, con la que disminuye el número de partículas dispersas en el líquido y aumenta su tamaño, lo que se traduce en una disminución del movimiento browniano de las partículas y, en consecuencia, en una disminución de la conductividad eléctrica del ionanofluido [12].

Además, al tomar las medidas de la conductividad eléctrica tanto en fase de calentamiento como de enfriamiento pudo observarse que los compuestos preparados apenas presentan bucles de histéresis (Figura 14) observándose únicamente una ligera variación en el rango de temperaturas más altas para los valores de tomados para una misma muestra durante el calentamiento y enfriamiento. Esta histéresis prácticamente nula fue relacionada con dos factores: por un lado, a que los bucles de histéresis en la conductividad eléctrica de los LI son observables especialmente a temperaturas inferiores, donde la solidificación del líquido pasando a convertirse en un sólido cristalino provoca un comportamiento diferente en la conductividad. Además, el LI empleado presenta un bucle de histéresis pequeño, lo cual podría ser debido a que el anión BF_4 posee un tamaño relativamente bajo [13], pudiéndose comprobar además en este caso que la presencia de grafeno en los ionanofluidos preparados no altera este comportamiento de histéresis en el rango de temperaturas estudiado.

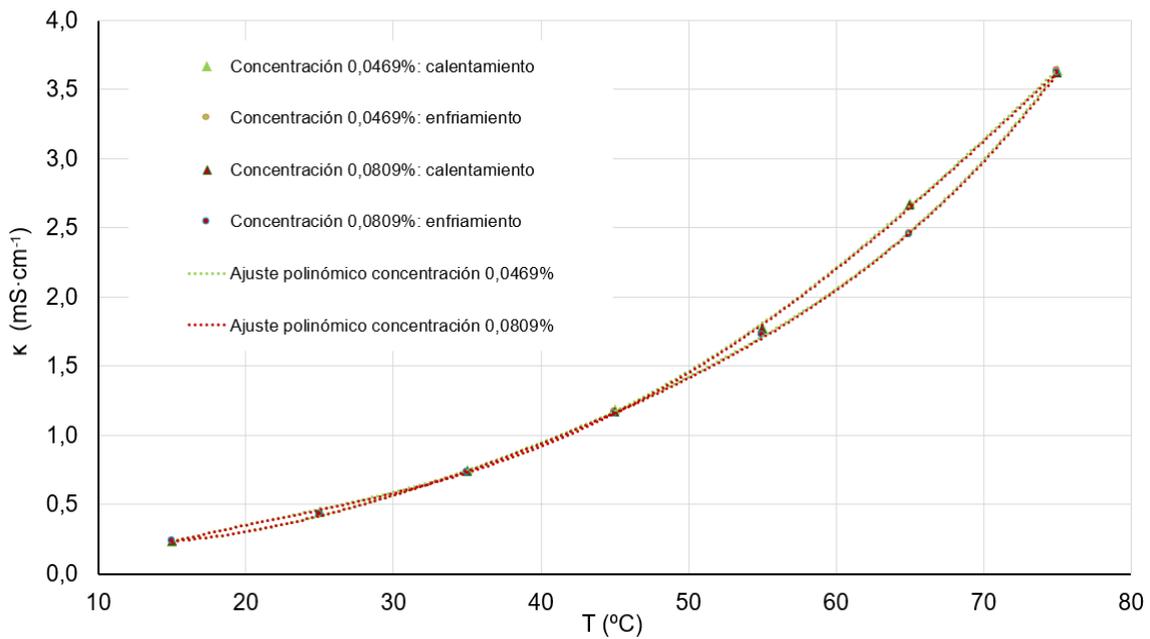


Figura 14. Conductividad eléctrica en fase de calentamiento y de enfriamiento para los ionanofluidos de grafeno en $\text{DMIM}\cdot\text{BF}_4$.

5.2.- VISCOSIDAD (η)

Los resultados experimentales tomados para la viscosidad se muestran en la tabla 2 del anexo, mientras que la variación de este parámetro con respecto a la temperatura y contenido de grafeno en las muestras puede observarse en la figura 15. Tanto en el LI puro como en los ionanofluidos estudiados puede observarse un decaimiento exponencial de la viscosidad a medida que se aumenta la temperatura, ya que el aumento de temperatura da lugar a un proceso de expansión del volumen ocupado por las moléculas del medio, disminuyendo en consecuencia la cohesión entre las moléculas.

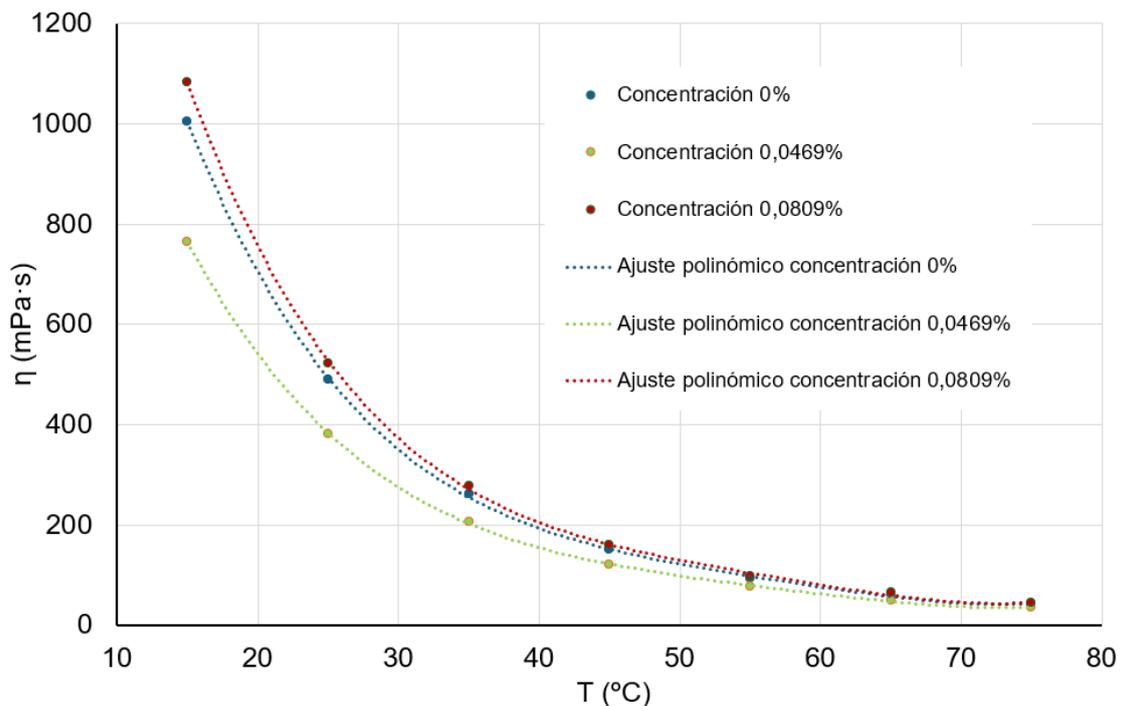


Figura 15. Viscosidad en función de la temperatura y la concentración de grafeno.

En este caso pueden apreciarse diferencias entre los valores de viscosidad obtenidos, especialmente a bajas temperaturas, cuando el ionanofluido con menor concentración de grafeno presenta una viscosidad claramente inferior a la del LI puro. Esto podría ser debido a la funcionalización del grafeno con los cationes y aniones del LI, de manera que el grafeno ejerce un efecto lubricante sobre las largas cadenas orgánicas del catión imidazolio, lo que se traduce en una disminución de la viscosidad [11].

Por otro lado, el aumento de la viscosidad observado para la muestra 3 concuerda con la aglomeración de las partículas de grafeno comentada anteriormente que se produce en este caso.

5.3.- DENSIDAD (ρ)

Los resultados experimentales de las medidas de densidad pueden consultarse en la tabla 3 del anexo, mientras que la variación de esta propiedad en función de la temperatura y la concentración de grafeno se muestra en la figura 16. En todas las medidas tomadas se observa una disminución lineal de la densidad a medida que aumenta la temperatura. La explicación a este comportamiento, al igual que con la viscosidad, es el proceso de expansión del volumen ocupado por las moléculas que tiene lugar al aumentar la temperatura.

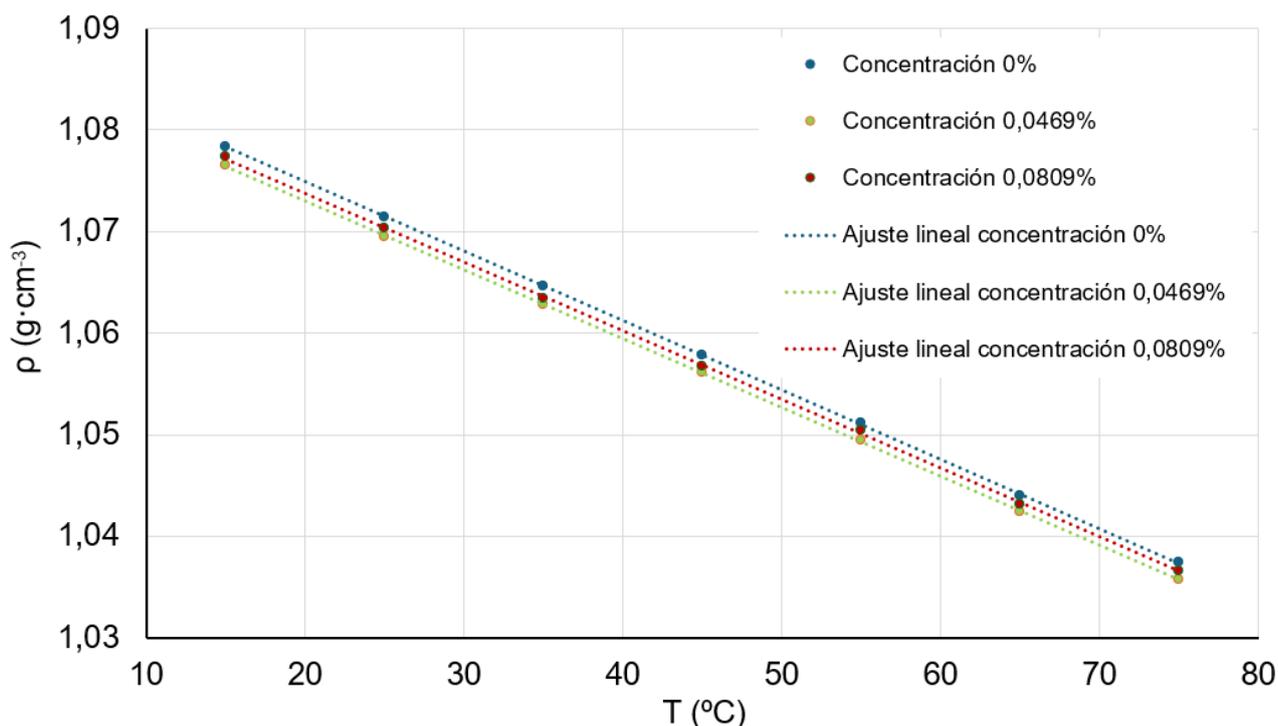


Figura 16. Densidad en función de la temperatura y la concentración de grafeno.

Para la medida de este parámetro físico apenas se observa variación entre los valores obtenidos con el LI puro y con los ionanofluidos de grafeno, aunque puede observarse una ligera disminución en la densidad de las muestras 2 y 3 en comparación con la muestra 1, la cual podría deberse a la funcionalización del grafeno con los cationes y aniones del LI, de manera que se insertan en la estructura de este, produciéndose en consecuencia una expansión del volumen ocupado.

Por otro lado, se produce un ligero aumento de la densidad del ionanofluido con mayor concentración de grafeno en comparación con el de menor concentración, la cual sería consecuencia de la agregación de las partículas que se produce a mayor concentración.

5.4.- ÍNDICE DE REFRACCIÓN (n)

Los diferentes resultados experimentales tomados para esta propiedad física se muestran en la tabla 4 del anexo, mientras que su variación en función de la temperatura y contenido de grafeno es visible en la figura 17. En todos los casos se produce un decaimiento lineal del índice de refracción de las muestras al aumentar la temperatura, el cual es producido por la menor densidad que estas poseen al incrementar la temperatura.

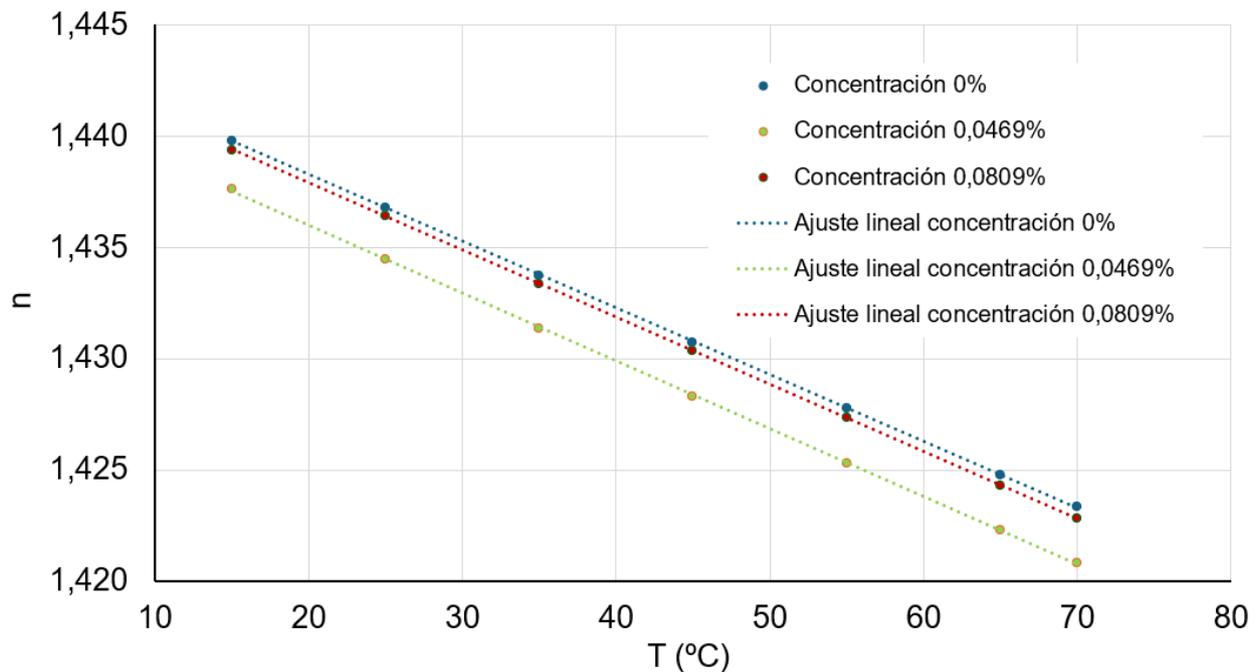


Figura 17. Índice de refracción en función de la temperatura y la concentración de grafeno.

Se observa una relación bastante constante entre el índice de refracción del LI puro y los ionanofluidos de grafeno, mostrándose una ligera disminución para la muestra 2, ya que al ser esta la de menor densidad, la luz podrá viajar por ella a mayor velocidad.

5.5.- TENSIÓN SUPERFICIAL (σ)

Los resultados experimentales tomados para la tensión superficial se pueden consultar en la tabla 5 del anexo, mientras que la variación de este parámetro en función de la concentración de grafeno en las muestras es observable en la figura 18.

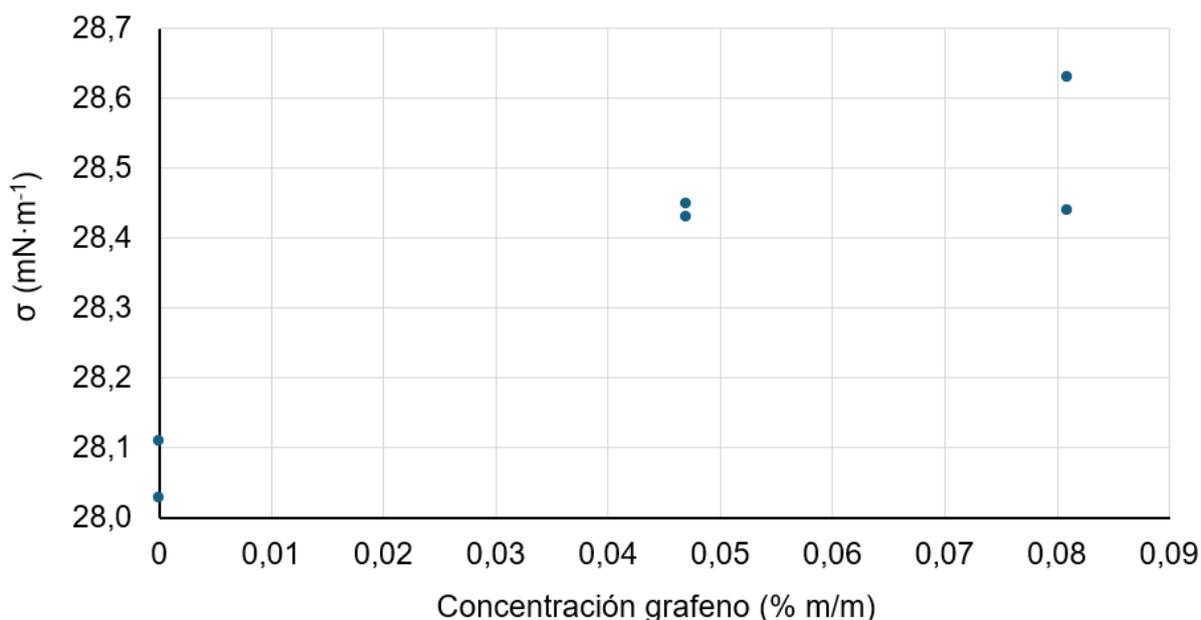


Figura 18. Tensión superficial en función de la concentración de grafeno a 25°C.

Como se comentó anteriormente, para cada muestra analizada se toma en consideración el valor de la segunda medida realizada (en amarillo en la tabla 5 del anexo), ya que las primeras medidas realizadas por el tensiómetro empleado siempre son más imprecisas, como se puede comprobar en los valores de incertidumbre obtenidos.

Por un lado, la tensión superficial del LI puro DMIM-BF₄ presenta valores bajos en comparación con otros LI, debido a las largas cadenas catiónicas del DMIM⁺, ya que el aumento de la longitud de estas cadenas contribuye a la dispersión de la carga iónica, disminuyendo por tanto la fuerza de los enlaces de hidrógeno formados con el anión BF₄⁻, reduciéndose en consecuencia la tensión superficial. Esto ha sido explicado en diversos estudios [14,15] donde se compara las medidas de esta propiedad física en función de la longitud de la cadena del catión 1-alkil-3-metilimidazolio en distintos LI.

Al medir la tensión superficial de los ionanofluidos preparados, se observa un aumento en los valores medidos en comparación con los obtenidos para el LI puro. Según estudios donde se analiza la tensión superficial de diversos nanofluidos [16], esto podría ser debido a que las nanopartículas tienden a acumularse en la interfaz líquido-gas, de manera que las fuerzas de van der Waals entre las nanopartículas acumuladas en la superficie de fluido provoca un aumento de la energía libre superficial, aumentando en consecuencia la tensión superficial.

Sin embargo, no se muestran cambios significativos en la tensión superficial en función del contenido de grafeno, lo cual podría ser indicativo de que toda la superficie ya se encuentra saturada de grafeno en la muestra de concentración más baja.

5.6.- COMPARACIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS CON OTROS ESTUDIOS

Puede comprobarse que los resultados experimentales obtenidos para el LI puro DMIM-BF₄ de las propiedades de conductividad eléctrica (Figura 19), viscosidad (Figura 20) y densidad (Figura 21) presentan una alta correlación con los resultados encontrados en las referencias bibliográficas en el rango de temperaturas estudiado, apreciándose únicamente una ligera desviación para la viscosidad medida a bajas temperaturas. Por otro lado, para

el índice de refracción solo se encontraron valores a 25°C para este compuesto (Figura 22), los cuales concuerdan con los valores medidos a esta temperatura, mientras que en relación con la tensión superficial los valores bibliográficos disponibles para las medidas de este LI a 25°C (Tabla 3b) son considerablemente mayores que las medidas realizadas en este trabajo (Tabla 3a), siendo el distinto método de medida empleado una posible causa de la diferencia entre estos valores.

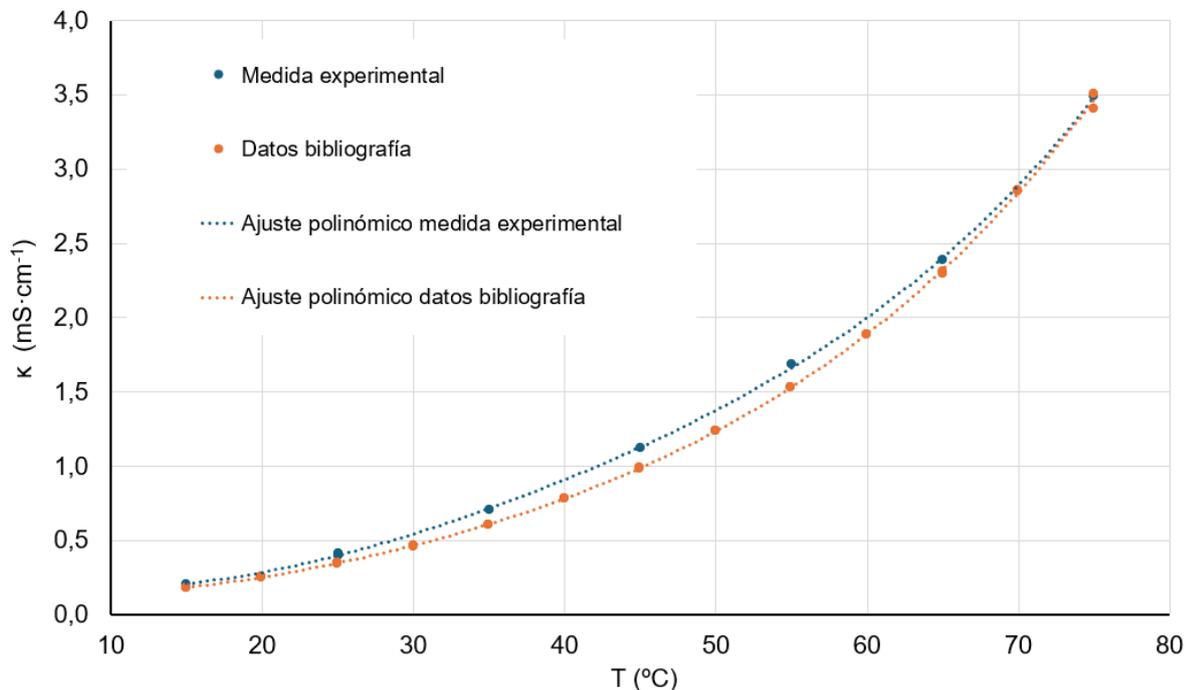


Figura 19. Comparación de las medidas experimentales de conductividad eléctrica tomadas para el líquido iónico DMIM-BF₄ (color azul) y las disponibles en la referencia [13] (color naranja).

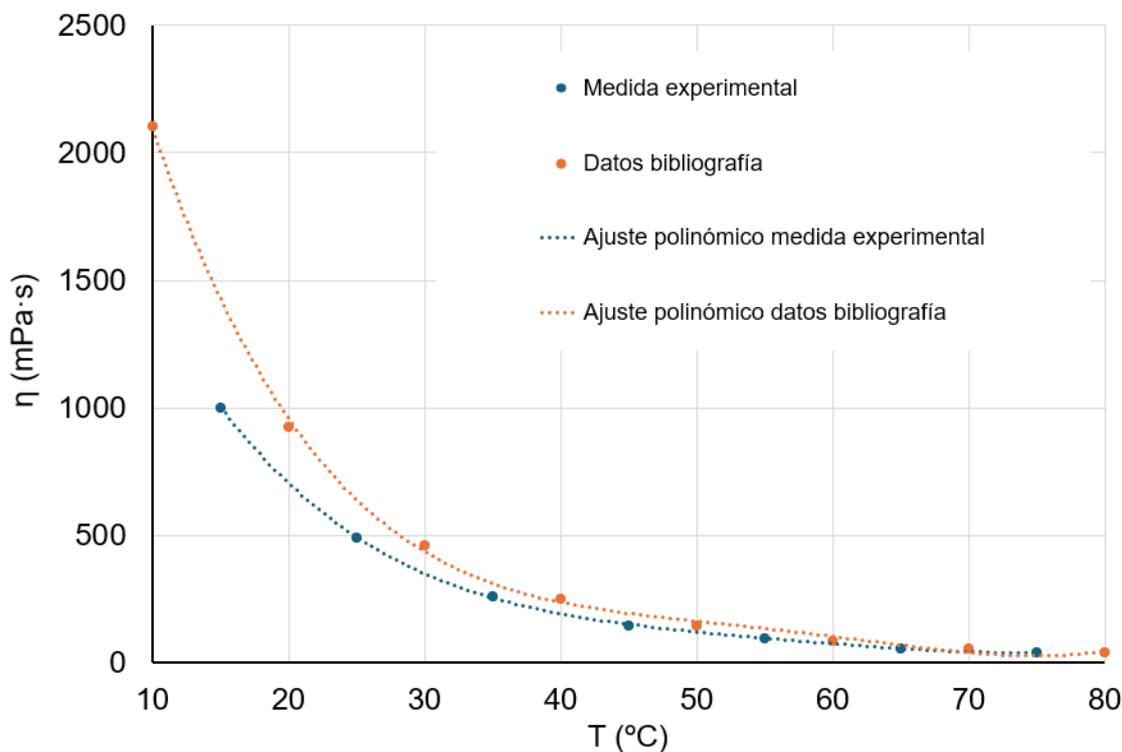


Figura 20. Comparación de las medidas experimentales de viscosidad tomadas para el líquido iónico DMIM-BF₄ (color azul) y las disponibles en la referencia [17] (color naranja).

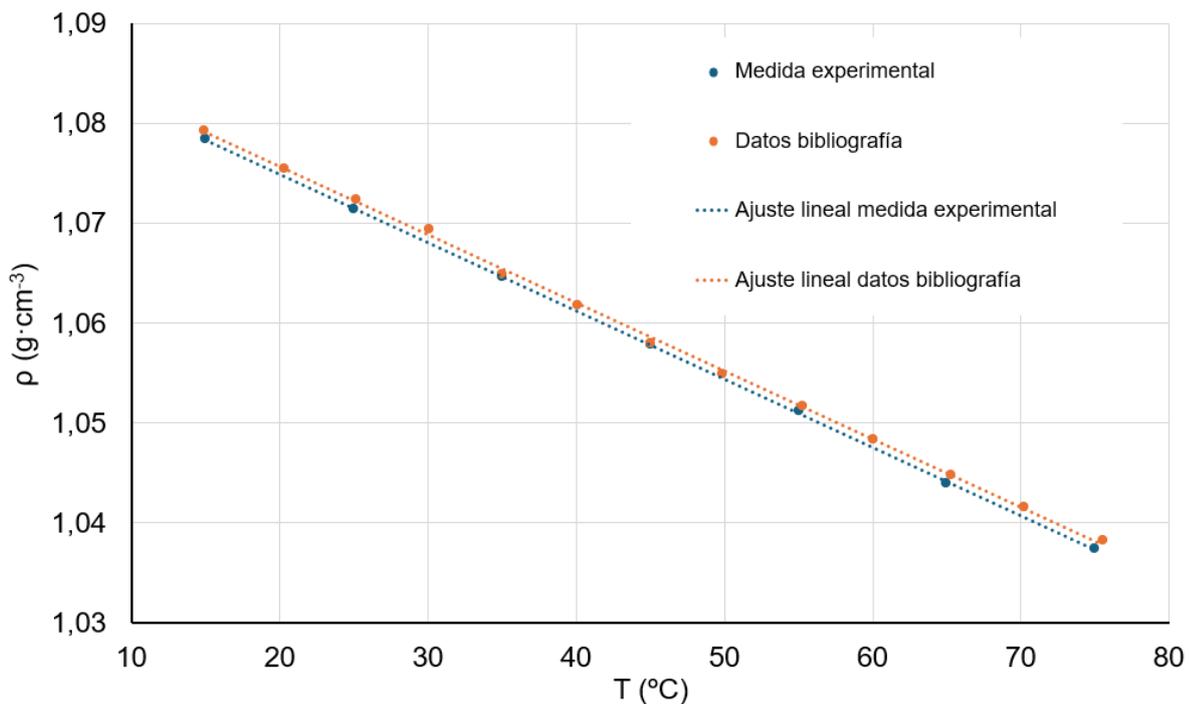


Figura 21. Comparación de las medidas experimentales de densidad tomadas para el líquido iónico DMIM-BF₄ (color azul) y las disponibles en la referencia [18] (color naranja).

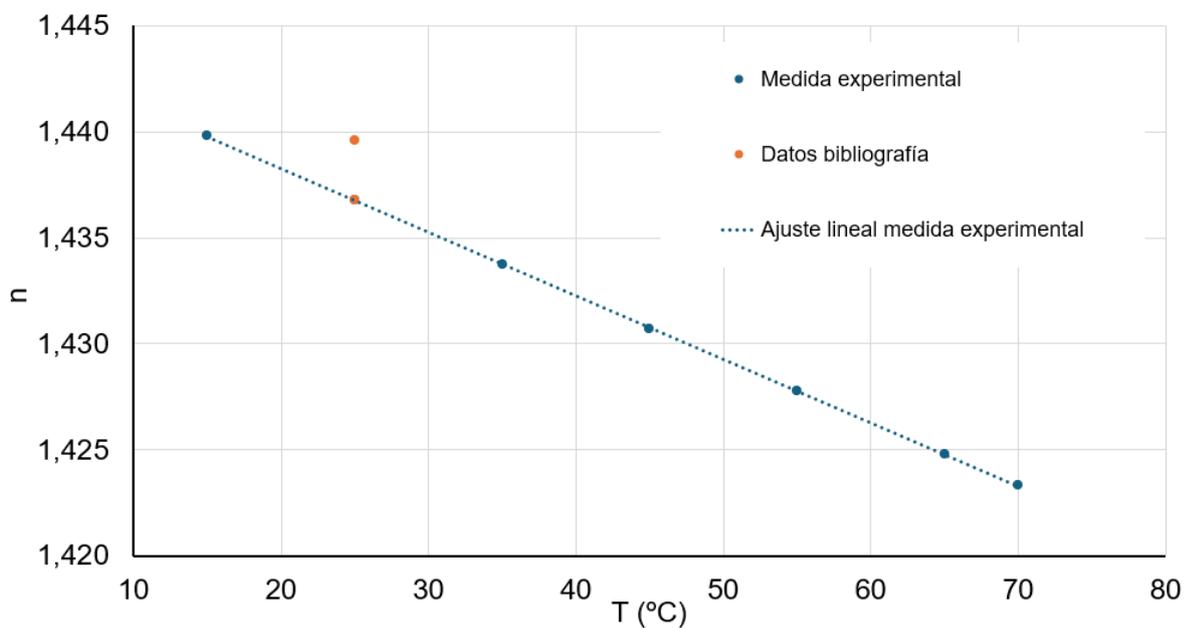


Figura 22. Comparación de las medidas experimentales del índice de refracción tomadas para el líquido iónico DMIM-BF₄ (color azul) y las disponibles en la referencia [19] (color naranja).

Tabla 3a. Medidas experimentales de la tensión superficial del DMIM-BF₄ a 25°C, resaltando en amarillo el valor más preciso obtenido.

Tensión superficial (mN·m ⁻¹)	Incertidumbre
28,03	0,22
28,11	0,03

Tabla 3b. Medidas de la tensión superficial del DMIM-BF₄ a 25°C obtenidas de la referencia [18], resaltando en amarillo el valor más preciso obtenido.

Temperatura (°C)	Tensión superficial líquido-gas (mN/m)	Incertidumbre (mN/m)	Método de medida
25,04	30,11	0,58	Tensiómetro de anillo
25,11	29,80	0,06	Placa de Willhelmy

Por otro lado, en relación con los ionanofluidos estudiados no se han encontrado referencias donde se midan estas propiedades físicas en compuestos con concentraciones similares de plaquetas de grafeno a las manejadas en este trabajo dispersas en DMIM-BF₄, por lo que no es posible realizar un análisis comparativo como en el caso del LI puro.

Sin embargo, una mayor conductividad eléctrica, densidad y tensión superficial y una menor viscosidad adquiridas en los ionanofluidos de menor concentración de grafeno en comparación con el LI puro concuerdan con los resultados mostrados en las referencias bibliográficas [8,9,11], donde se estudian las propiedades físicas de otros ionanofluidos de grafeno.

6.- CONCLUSIONES

En este trabajo se ha podido comprobar que es posible modificar las propiedades físicas del líquido iónico DMIM-BF₄ mediante la adición de grafeno a muy baja concentración. Sin embargo, es necesario homogeneizar la muestra durante varias horas para obtener una dispersión adecuada de los componentes mezclados. Se ha observado que a bajas concentraciones de grafeno (0,0469% m/m) en el seno del líquido iónico es posible obtener una mayor conductividad eléctrica, especialmente a altas temperaturas, una menor viscosidad a bajas temperaturas, una mayor tensión superficial y un ligero aumento en la densidad y en el índice de refracción en comparación con el líquido iónico puro. Este comportamiento se ha observado también en otros estudios donde se analizan propiedades físicas de otros ionanofluidos con grafeno y se ha relacionado con la funcionalización de las nanoplaquetas con los cationes y aniones del líquido iónico, lo que crea un mayor número de partículas cargadas en el medio y provoca la separación de las cadenas catiónicas de DMIM⁺.

No obstante, al incrementar ligeramente la concentración de grafeno en el medio (0,0809% m/m) se observa una alteración en el comportamiento observado para estas propiedades físicas estudiadas, lo cual probablemente sea debido a la agregación de las partículas de grafeno que se produce como consecuencia del aumento de concentración. Este hecho es apreciable cualitativamente a simple vista para concentraciones superiores de grafeno (2,5% m/m), cuando se obtiene un compuesto de aspecto mucho más viscoso debido a la coagulación y agregación de las nanopartículas, con el que no es posible medir las propiedades estudiadas para los fluidos.

Por otro lado, al analizar la variación de las propiedades estudiadas en función de la temperatura (15-75°C) no se aprecia que esta variable influya en gran medida para obtener una mayor o menor variación en los parámetros medidos para los ionanofluidos en comparación con los obtenidos para el líquido iónico puro, apreciándose únicamente una mayor variación para la viscosidad medida a bajas temperaturas con respecto a la tomada a mayores temperaturas.

Otro factor a tener en cuenta es el contenido en agua de las muestras preparadas debido a la higroscopicidad que presentan los líquidos iónicos. Se ha observado que el contenido en agua en las muestras aumentaba con el paso del tiempo debido a que estas estaban protegidas, pero no totalmente aisladas de la humedad ambiental. Pese a ello, se ha concluido que el contenido en agua presente en las muestras no es lo suficientemente alto como para alterar los resultados obtenidos.

Por lo tanto, el empleo de nanoplaquetas de grafeno permite modificar ligeramente algunas de las características, proporcionando al fluido obtenido de unas mejores propiedades para aplicaciones de transferencia de calor o almacenamiento térmico entre otras. Sin embargo, la mejora de estas propiedades se pierde al aumentar la concentración de grafeno en el medio debido a la agregación de las nanopartículas, por lo que todavía sería necesario una mayor investigación en este aspecto para que el empleo de ionanofluidos de grafeno en la industria fuera una posibilidad real, siendo el uso de agentes surfactantes una posible solución a este problema.

7.- CONCLUSIONES

Neste traballo púidose comprobar que é posible modificar as propiedades físicas do líquido iónico DMIM-BF₄ mediante a adición de grafeno a moi baixa concentración. Sen embargo, é necesario homoxeneizar a mostra durante varias horas para obter unha dispersión adecuada dos compoñentes mesturados. Observouse que a baixas concentracións de grafeno (0,0469% m/m) no seno dun líquido iónico é posible obter unha maior condutividade eléctrica, especialmente a altas temperaturas, unha menor viscosidade a baixas temperaturas, unha maior tensión superficial e un lixeiro aumento na densidade e no índice de refracción en comparación co líquido iónico puro. Este comportamento observouse tamén noutros estudos onde se analizan as propiedades físicas doutros ionanofluidos con grafeno e relacionouse coa funcionalización das nanoplaquetas cos catións e anións do líquido iónico, o que crea un maior número de partículas cargadas no medio e provoca a separación das cadeas de catións de DMIM⁺.

Non obstante, ao incrementar lixeiramente a concentración de grafeno no medio (0,0809% m/m) obsérvase unha alteración no comportamento observado para estas propiedades físicas estudadas, o cal probablemente débese á agregación das partículas de grafeno que se produce como consecuencia do aumento de concentración. Este feito apréciase cualitativamente a simple vista para concentracións superiores de grafeno (2,5% m/m), cando se obtén un composto de aspecto moito máis viscoso debido á coagulación e agregación das nanopartículas, co que non é posible medir as propiedades estudadas para os fluídos.

Por outro lado, ao analizar a variación das propiedades estudadas en función da temperatura (15-75°C) non se aprecia que esta variable inflúa en gran medida para obter unha maior ou menor variación nos parámetros medidos para os ionanofluidos en comparación cos obtidos para o líquido iónico puro, apreciándose unicamente unha maior variación para a viscosidade medida a baixas temperaturas con respecto á tomada a maiores temperaturas.

Otro factor a ter en conta é o contido de auga nas mostras preparadas debido á higroscopicidade que presentan os líquidos iónicos. Observouse que o contido en auga nas mostras aumentaba co paso do tempo debido a que estas estaban protexidas, pero non totalmente illadas da humidade ambiental. Pese a elo, concluíuse que o contido en auga presente nas mostras non é o suficientemente alto como para alterar os resultados obtidos.

Polo tanto, o emprego de nanoplaquetas de grafeno permite modificar lixeiramente algunhas das características, proporcionando ao fluído obtido dunhas mellores propiedades para aplicacións de transferencia de calor ou almacenamento térmico entre outras. Sen embargo, a mellora destas propiedades pérdese ao aumentar a concentración de grafeno no medio debido á agregación das nanopartículas, polo que aínda sería necesario unha maior investigación neste aspecto para que o emprego de nanofluidos de grafeno na industria fora unha posibilidade real, sendo o uso de axentes surfactantes unha posible solución a este problema.

8.- CONCLUSIONS

In this work it has been proven that it is possible to modify the physical properties of the ionic liquid DMIM-BF₄ by adding graphene at a very low concentration. However, it is necessary to homogenize the sample for several hours to obtain adequate dispersion of the mixed components. It has been observed that at low concentrations of graphene (0.0469% m/m) within the ionic liquid it is possible to obtain greater electrical conductivity, especially at high temperatures, a lower viscosity at low temperatures, a higher surface tension and a slight increase in density and refractive index compared to the pure ionic liquid. This behaviour has also been observed in other studies where the physical properties of other ionanofluids with graphene are analysed and has been related to the functionalization of the nanoplatelets with the cations and anions of the ionic liquid, which creates a greater number of charged particles in the medium and causes the separation of the cationic DMIM⁺ chains.

However, by slightly increasing the concentration of graphene in the medium (0.0809% m/m), an alteration is observed in the behaviour observed for these physical properties studied, which is probably due to the aggregation of the graphene particles that it occurs because of the increase in concentration. This fact is qualitatively noticeable with the naked eye for higher concentrations of graphene (2.5% m/m), when a compound with a much more viscous appearance is obtained due to the coagulation and aggregation of the nanoparticles, with which it is not possible to measure the properties studied for fluids.

On the other hand, when analysing the variation of the studied properties as a function of temperature (15-75°C), it is not seen that this variable has a great influence on obtaining a greater or lesser variation in the parameters measured for ionanofluids compared to obtained for the pure ionic liquid, only a greater variation was appreciated for the viscosity measured at low temperatures with respect to that taken at higher temperatures.

Another factor to consider is the water content of the prepared samples due to the hygroscopicity of ionic liquids. It has been observed that the water content in the samples increased over time because they were protected, but not completely isolated from environmental humidity. Despite this, it has been concluded that the water content present in the samples is not high enough to alter the results obtained.

Therefore, the use of graphene nanoplatelets allows some of the characteristics to be slightly modified, providing the fluid obtained with better properties for heat transfer or thermal storage applications, among others. However, the improvement in these properties is lost when increasing the concentration of graphene in the medium due to the aggregation of the nanoparticles, so further research in this aspect would still be necessary for the use of graphene ionanofluids in the industry was a real possibility, with the use of surfactant agents being a possible solution to this problem.

9.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] Adam J. Greer, Johan Jacquemin, Christopher Hardacre. Industrial Applications of Ionic Liquids. *Mol.* (2020) 25(21), 5207.
- [2] Gagandeep Kaur, Harsh Kumar, Meenu Singla. Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review. *J. Mol. Liq.* 351 (2022) 118556.
- [3] Hiwa M. Ahmed, Arpita Roy, Muhammad Wahab, Mohamed Ahmed, Gashaw Othman-Qadir, Basem H. Elesawy, Mayeen Uddin Khandaker, Mohammad Nazmul Islam, Talha Bin Emran. Applications of Nanomaterials in Agrifood and Pharmaceutical Industry. *J. Nanomater.* (2021) 1472096.
- [4] Ali Aghababai Beni, Hadi Jabbari. Nanomaterials for Environmental Applications. *RINENG* 15 (2022) 100467.
- [5] Wooram Park, Heejun Shin, Bogyu Choi, Won-Kyu Rhim, Kun Na, Dong Keun Han. Advanced hybrid nanomaterials for biomedical applications. *Prog. Mater. Sci.* 114 (2020) 100686.
- [6] Xiyang Li, Bing Shi, Watcharop Chaikittisilp, Mengmeng Li, Yujie Wang, Yong Liu, Li Gao, Liqun Mao. A general method to synthesize a family of mesoporous silica nanoparticles less than 100 nm and their applications in anti-reflective/fogging coating. *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 6192-6206.
- [7] Joyita Banerjee, Kingshuk Dutta, Dipak Rana. Carbon Nanomaterials in Renewable Energy Production and Storage Applications. *Springer* 23 (2019) 51-104.
- [8] Jian Liu, Fuxian Wang, Long Zhang, Xiaoming Fang, Zhengguo Zhang. Thermodynamic properties and thermal stability of ionic liquid-based nanofluids containing graphene as advanced heat transfer fluids for medium-to-high-temperature applications. *RES* 63 (2014) 519-523.
- [9] Fuxian Wang, Lijuan Han, Zhengguo Zhang, Xiaoming Fang, Jingjing Shi, Wenshi Ma. Surfactant-free ionic liquid-based nanofluids with remarkable thermal conductivity enhancement at very low loading of graphene. *Nanoscale Res. Lett.* (2012) 7 314.
- [10] David Ausín, Juan J. Parajó, José L. Trenzado, Luis M. Varela, Oscar Cabeza, Luisa Segade. Influence of Small Quantities of Water on the Physical Properties of Alkylammonium Nitrate Ionic Liquids. *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021) 7334.
- [11] Jalal Alizadeh, Mostafa Keshavarz Moraveji. An experimental evaluation on thermophysical properties of functionalized graphene nanoplatelets ionanofluids. *ICHMT* 98 (2018) 31-40.
- [12] Sina Nabati Shoghl, Jalil Jamali, Mostafa Keshavarz Moraveji. Electrical conductivity, viscosity, and density of different nanofluids: An experimental study. *Exp. Therm. Fluid Sci.* 74 (2016) 339-346.
- [13] J. Vila, B. Fernández-Castro, E. Rilo, J. Carrete, M. Domínguez-Pérez, J.R. Rodríguez, M. García, L.M. Varela, O. Cabeza. Liquid–solid–liquid phase transition hysteresis loops in the ionic conductivity of ten imidazolium-based ionic liquids. *JPED* 320 (2012) 1-10.
- [14] Freire, María G.; Carvalho, Pedro J.; Fernández, Ana M.; Marrucho, Isabel M.; Queimada, Antonio J.; Coutinho, Joao AP. Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: Anion, cation, temperature and water effect. *J. Colloid Interface Sci.* 314 (2007) 621-630.

- [15] Lara Galán Sánchez, Josep Ribé Espel, Ferdy Onink, G. Wytze Meindersma, André B. de Haan. Density, Viscosity, and Surface Tension of Synthesis Grade Imidazolium, Pyridinium, and Pyrrolidinium Based Room Temperature Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* 54, 10 (2009) 2803–2812.
- [16] Saad Tanvir, Li Qiao. Surface tension of Nanofluid-type fuels containing suspended nanomaterials. *Nanoscale Res. Lett.* (2012) 7 226.
- [17] Kenneth R. Seddon, Annegret Stark, María-José Torres. Viscosity and Density of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids. *ACS Symp. Ser.* 819 (2002) 34-49.
- [18] Monika Soucková, Jaroslav Klomfar, Jaroslav Pátek. Surface tension and 0.1 MPa density of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates in a homologous series perspective. *J. Chem. Thermodyn.*, 100 (2016) 79-88.
- [19] Ruifeng Wang, Xiujuan Qi, Shimin Liu, Yude He, Youquan Deng. A comparison study on the properties of 1,3-dialkylimidazolium tetrafluoroborate salts prepared by halogen-free and traditional method. *J. Mol. Liq.* 221 (2016) 339-345.

ANEXO MEMORIA

Tabla 1a. Conductividad eléctrica en función de la temperatura para la muestra 1.

Medida experimental a concentración 0%	
Temperatura (°C)	Conductividad eléctrica (mS·cm-1)
15	0,211
25	0,416
35	0,707
45	1,122
55	1,687
65	2,390
75	3,490
25	0,398

Tabla 1b. Conductividad eléctrica en función de la temperatura para la muestra 2.

Medida experimental a concentración 0,0469%			
Calentamiento		Enfriamiento	
Temperatura (°C)	Conductividad eléctrica (mS·cm-1)	Temperatura (°C)	Conductividad eléctrica (mS·cm-1)
15	0,235	75	3,640
25	0,453	65	2,460
35	0,752	55	1,737
45	1,186	45	1,168
55	1,781	35	0,733
65	2,680	25	0,430
75	3,640	15	0,235

Tabla 1c. Conductividad eléctrica en función de la temperatura para la muestra 3.

Medida experimental a concentración 0,0809%			
Calentamiento		Enfriamiento	
Temperatura (°C)	Conductividad eléctrica (mS·cm-1)	Temperatura (°C)	Conductividad eléctrica (mS·cm-1)
15	0,234	75	3,620
25	0,448	65	2,450
35	0,743	55	1,728
45	1,174	45	1,156
55	1,768	35	0,73
65	2,670	25	0,431
75	3,620	15	0,234

Tabla 2a. Viscosidad en función de la temperatura para la muestra 1.

Medida experimental a concentración 0%	
Temperatura (°C)	Viscosidad (mPa·s)
15	1004,4
25	488,87
35	260,88
45	150,50
55	92,939
65	60,824
75	41,865

Tabla 2b. Viscosidad en función de la temperatura para la muestra 2.

Medida experimental a concentración 0,0469%	
Temperatura (°C)	Viscosidad (mPa·s)
15	764,75
25	380,15
35	206,21
45	121,02
55	75,645
65	49,858
75	34,417

Tabla 2c. Viscosidad en función de la temperatura para la muestra 3.

Medida experimental a concentración 0,0809%	
Temperatura (°C)	Viscosidad (mPa·s)
15	1082,6
25	522,18
35	277,48
45	159,69
55	98,239
65	63,996
75	43,737

Tabla 3a. Densidad en función de la temperatura para la muestra 1.

Medida experimental a concentración 0%	
Temperatura (°C)	Densidad (g·cm-3)
15	1,0784
25	1,0714
35	1,0646
45	1,0579
55	1,0512
65	1,0440
75	1,0374

Tabla 3b. Densidad en función de la temperatura para la muestra 2.

Medida experimental a concentración 0,0469%	
Temperatura (°C)	Densidad (g·cm-3)
15	1,0765
25	1,0695
35	1,0628
45	1,0562
55	1,0495
65	1,0424
75	1,0358

Tabla 3c. Densidad en función de la temperatura para la muestra 3.

Medida experimental a concentración 0,0809%	
Temperatura (°C)	Densidad (g·cm-3)
15	1,0774
25	1,0703
35	1,0634
45	1,0568
55	1,0504
65	1,0432
75	1,0366

Tabla 4a. Índice de refracción en función de la temperatura para la muestra 1.

Medida experimental a concentración 0%	
Temperatura (°C)	Índice de refracción
15	1,439800
25	1,436773
35	1,433737
45	1,430725
55	1,427763
65	1,424785
70	1,423325

Tabla 4b. Índice de refracción en función de la temperatura para la muestra 2.

Medida experimental a concentración 0,0469%	
Temperatura (°C)	Índice de refracción
15	1,437612
25	1,434451
35	1,431348
45	1,428315
55	1,425296
65	1,422316
70	1,420833

Tabla 4c. Índice de refracción en función de la temperatura para la muestra 3.

Medida experimental a concentración 0,0809%	
Temperatura (°C)	Índice de refracción
15	1,439376
25	1,436400
35	1,433371
45	1,430334
55	1,427335
65	1,424316
70	1,422819

Tabla 5. Tensión superficial medida por duplicado en función de la concentración de grafeno, resaltando en amarillo la medida considerada más precisa para cada muestra.

Concentración grafeno (% m/m)	Tensión superficial (mN·m-1)	Incertidumbre
0	28,03	0,22
0	28,11	0,03
0,0469	28,43	0,04
0,0469	28,45	0,02
0,0809	28,63	0,44
0,0809	28,44	0,02

Tabla 6. Valores de la conductividad eléctrica en función de la temperatura para el líquido iónico puro DMIM-BF₄ obtenidos en la referencia [13].

Temperatura (°C)	Conductividad eléctrica (mS·cm-1)
14,95	0,184
14,95	0,185
19,95	0,257
19,95	0,258
24,95	0,349
24,95	0,351
29,95	0,464
29,95	0,467
34,95	0,608
34,95	0,609
39,95	0,783
39,95	0,784
44,95	0,988
44,95	0,990
49,95	1,240
49,95	1,240
54,95	1,530
54,95	1,530
59,95	1,890
59,95	1,890
64,95	2,300
64,95	2,310
69,95	2,850
69,95	2,860
74,95	3,410
74,95	3,510

Tabla 7. Valores de la viscosidad en función de la temperatura para el líquido iónico puro DMIM-BF₄ obtenidos en la referencia [17].

Temperatura (°C)	Viscosidad (mPa·s)
10	2100
20	930
30	460
40	248
50	147
60	92,0
70	60,6
80	42,2

Tabla 8. Valores de la densidad en función de la temperatura para el líquido iónico puro DMIM-BF₄ obtenidos en la referencia [18].

Temperatura (°C)	Densidad (g·cm-3)
14,89	1,07926
20,33	1,07546
25,17	1,07234
30,11	1,06935
34,97	1,06491
40,08	1,06176
45,01	1,05804
49,88	1,05491
55,28	1,05167
60,00	1,04843
65,26	1,04481
70,22	1,04155
75,54	1,03822

Tabla 9. Valores del índice de refracción medidos a 25°C para el líquido iónico puro DMIM-BF₄ obtenidos en la referencia [19].

Temperatura (°C)	Índice de refracción
25	1,4368
25	1,4396

