



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Departamento de Química Física y Analítica

Programa de Doctorado de Análisis Químico, Bioquímico y Estructural y
Modelización Computacional

**NANOPARTÍCULAS COMO OBJETOS
INNOVADORES PARA LA MEJORA DE LA CALIDAD DE
PROCESOS TRIBOLÓGICOS Y ANALÍTICOS**

TESIS DOCTORAL

CHRISTIAN CHIMENO TRINCHET

Oviedo, 2019



UNIVERSITY OF OVIEDO

Department of Physical and Analytical Chemistry

Ph.D. program: Chemical, Biochemical and Structural Analysis and
Computational Modelling

**NANOPARTICLES AS INNOVATIVE OBJECTS FOR
THE QUALITY IMPROVEMENT OF TRIBOLOGICAL AND
ANALYTICAL PROCESSES**

Ph.D. THESIS

CHRISTIAN CHIMENO TRINCHET

Oviedo, 2019



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Nanopartículas como objetos innovadores para la mejora de la calidad de procesos tribológicos y analíticos	Inglés: Nanoparticles as innovative objects for the quality improvement of tribological and analytical processes
2.- Autor	
Nombre: Christian Chimeno Trinchet	DNI/Pasaporte/NIE:
Programa de Doctorado: Programa de Doctorado en Análisis Químico, Bioquímico y Estructural y Modelización Computacional	
Órgano responsable: Centro Internacional de Posgrado	

RESUMEN (en español)

La mejora de los procesos tribológicos en los aceites lubricantes es uno de los principales objetivos directores para su investigación y desarrollo por su amplia aplicación en la industria, no sólo en procesos de fabricación sino también en el producto final. La calidad y rendimiento de los lubricantes utilizados repercuten en factores energéticos, económicos y ecológicos.

Los aceites lubricantes pueden oxidarse y degradarse cuando están expuestos al aire, particularmente a elevadas temperaturas, efecto que reduce sus propiedades tribológicas, aumentando el desgaste de las piezas mecánicas, tanto por la fricción como debido a la corrosión causada por los cambios en el grado de acidez de un aceite oxidado, y acortando la vida útil del propio lubricante. Es por ello que los equipamientos mecánicos requieren un frecuente mantenimiento y un remplazo periódico tanto de piezas como de lubricantes con el consiguiente gasto económico y la generación de residuos de alto impacto medioambiental.

El uso de aditivos es una de las principales herramientas para modificar las características físicas de los aceites lubricantes pudiendo con ello mejorar por ejemplo sus propiedades tribológicas, alargar su vida útil, y/o aumentar su rango de aplicación.

En la presente tesis doctoral se pretende desarrollar y caracterizar nuevos materiales basados en el empleo de nanopartículas funcionalizadas, nanolubricantes, y metodologías analíticas que permitan no sólo la mejora de las propiedades tribológicas de los aceites bases sino también evaluar su grado de degradación y/o envejecimiento. Es importante destacar que pequeñas mejoras en la calidad de los lubricantes puede ser traducidos en el ahorro de millones de euros. Por tanto, cualquier investigación básica o aplicada enfocada a la mejora de la eficiencia en la producción de energía y/o a la reducción de la contaminación, con el valor agregado de una disminución en los costes, son líneas claves dentro de las cuales se circunscribe la investigación planteada en el presente proyecto.

En el primer capítulo se ha llevado a cabo con éxito la síntesis y la caracterización de nanopartículas de óxido de cobre como aditivos sólidos en suspensión para la mejora de las propiedades tribológicas de los aceites base. Se estudió el efecto de la morfología de las nanopartículas, esféricas y prolatos (o bastones), así como de su funcionalización superficial con grupos alquílicos de cadena larga para mejorar su capacidad de dispersión en medios apolares como son los aceites base.

Posteriormente, en el segundo capítulo, se aborda la evaluación del potencial las nanopartículas de CuO sintetizadas como nanolubricante comparando los aceites base con las distintas suspensiones de nanopartículas desnudas y funcionalizadas. Se registraron los coeficientes de fricción y los volúmenes de desgaste en piezas de acero mediante ensayos tribológicos denominados bola-sobre-disco, obteniéndose resultados prometedores en relación a la reducción de la fricción. Como aspecto colateral, se realizaron estudios preliminares de su aplicación como elementos útiles en la remediación de aguas residuales contaminadas con



colorantes persistentes, empleando al Rojo Congo como modelo de estudio.

En el tercer capítulo se han sintetizado puntos de carbono a partir de líquidos iónicos, como nanopartículas 'verdes' hidrofóbicas, con el fin de facilitar su incorporación en los aceites base y mejorar sus propiedades tribológicas. Para ello se estudiaron dos vías de síntesis donde los líquidos iónicos se incorporan en distintas etapas del proceso de producción. Una primera vía utiliza los líquidos iónicos como reactivo inicial, y en la segunda vía para el recubrimiento posterior con líquidos iónicos de puntos de carbono derivados del glutatión. Los puntos de carbono obtenidos fueron caracterizados fisicoquímicamente, y posteriormente se realizaron ensayos tribológicos que demostraron una ligera mejora del coeficiente de fricción, pero una alta eficacia en la reducción del desgaste de las piezas de acero, llegando a reducir la huella en más de un 60% con el aumento de la carga aplicada. Además, la cantidad de líquido iónico necesaria para conseguir la misma reducción del desgaste es mucho menor cuando se emplea en forma de nanopartículas, lo que contribuye a reducir significativamente el impacto medio ambiental.

Por último, en el cuarto capítulo se abordó la problemática de evaluar el grado de degradación y/o envejecimiento de los lubricantes. En la degradación de un lubricante los hidrocarburos que constituyen los aceites base sufren un craqueo térmico y reacciones de condensación de tipo aldólica, dando lugar a materiales poliméricos solubles y/o insolubles en el aceite cuyos depósitos pueden bloquear su paso a través de las máquinas, los filtros y dificultar el intercambio de calor. Por tanto, se desarrolló una metodología para la determinación del grado de degradación/envejecimiento de los aceites lubricantes sin necesidad de determinar y/o cuantificar los compuestos de degradación generados durante la vida útil de los lubricantes. Mediante el uso de redes neuronales artificiales y espectros de infrarrojo, esta metodología permitió determinar con una buena fiabilidad el tipo de aceite base al que pertenece una muestra y el grado de degradación del mismo.

Finalmente se exponen de manera resumida y global las conclusiones, así como nuevas e interesantes líneas de investigación surgidas a partir de la experiencia adquirida durante el desarrollo de este trabajo.

RESUMEN (en Inglés)

The improvement of tribological processes in lubricating oils is one of the main objectives for research and development due to its wide application in industry, not only in manufacturing processes but also in the final product. The quality and performance of the lubricants used can impact in energy, economic and ecological factors.

Lubricating oils can oxidize and degrade when are exposed to air, particularly at high temperatures. This degradation reduces their tribological properties and increase the wear that affects the mechanical parts produced due both to friction and to the corrosion arising from changes in the acid content of an oxidized oil. All these circumstances reduce the lifetime of the lubricant itself. Thus, mechanical devices requires a frequent maintenance and periodic replacement of both components and lubricants, resulting in an important economic expense and in the generation of high-impact environmental wastes. The use of lubricant additives, therefore, is one of the main tools to achieve enhanced tribological properties, longer lifetimes and/or wider application ranges.

It is our intention in this Ph.D. thesis the development and characterization of new materials based on the use of functionalized nanoparticles, nanolubricants, and analytical methodologies allowing not only the improvement of the tribological properties of base oils, but also evaluating their degree of degradation and / or aging. It is important to state that small improvements in the quality of lubricants can be translated into millions euros savings. Therefore, the key-lines which support this PhD project are any basic or applied research focused on improving the efficiency of energy production and / or on reducing pollution, especially if costs are lower.

The first chapter describes the synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles as well as the application of their suspension as additive for the improvement of the tribological properties of base oils. The study of the effect of the morphology of the nanoparticles, spherical



and prolates (or rods), as well as their surface functionalization with long chain alkyl groups on the dispersibility in apolar media such as base oils and in the tribological properities, was also carried out.

Subsequently, in the second chapter, the potential of the synthesized CuO nanoparticles as nanolubricant was evaluated by comparison of the different suspensions of naked and functionalized nanoparticles in base oil. Friction coefficients and wear volumes between a steel disk and a steel pin were determined by the ball-on-disk tribological tests, with promising results in relation to friction reduction. Likewise, an alternative application of these materials in eco-remediation was tested. Preliminary studies for the removal of persistent dyes in contaminated wastewater was performed using Congo Red as a study model.

The third chapter deals with the synthesis of carbon dots from ionic liquids, so as to obtain hydrophobic 'green' nanoparticles. The idea behind this is facilitating their incorporation into base oils and improving their tribological properties. Two different synthetic routes were, then, studied, incorporating the ionic liquids in different stages of the production process. The first route uses ionic liquids as an initial carbon source whereas in the second route, the ionic liquids are used as counter-ions in order to coat the surface of glutathione-derived carbon dots. The final nanomaterials were characterized by several techniques, where the tribological tests showed a slight improvement in the friction coefficient, but a high efficiency in reducing the wear of steel parts (more than 60 %) with the increase of the applied load. Furthermore, the amount of required ionic liquid to achieve the same tribological performance is much lower, thus reducing significantly the environmental impact.

Finally, the fourth chapter faces the problem of assessing the degree of degradation and / or aging of lubricants. During degradation, the hydrocarbons that constitute the lubricant base oils undergo thermal cracking and aldol type condensation reactions, generating soluble and / or insoluble polymeric materials. These moieties in oils can block their normal flow through the machines filters and hinder the heat exchange process. We propose a new methodology for the determination of the degradation / aging degree of the lubricat oils without the need of complex chemical determinations, but just a simple FTIR spectrum recording. The obtained information, together with the use of artificial neural networks, allowed determining with good reliability the type of base oil and the degree of degradation thereof.

Finally, the conclusions, as well as new and interesting lines of research arising from the experience acquired during the development of this work, are presented in a summarized and global way.

Resumen

Nanopartículas como objetos innovadores para la mejora de la calidad de procesos tribológicos y analíticos

La mejora de los procesos tribológicos en los aceites lubricantes es uno de los principales objetivos directores para su investigación y desarrollo por su amplia aplicación en la industria, no sólo en procesos de fabricación sino también en el producto final. La calidad y rendimiento de los lubricantes utilizados repercuten en factores energéticos, económicos y ecológicos.

Los aceites lubricantes pueden oxidarse y degradarse cuando están expuestos al aire, particularmente a elevadas temperaturas, efecto que reduce sus propiedades tribológicas, aumentando el desgaste de las piezas mecánicas, tanto por la fricción como debido a la corrosión causada por los cambios en el grado de acidez de un aceite oxidado, y acortando la vida útil del propio lubricante. Es por ello que los equipamientos mecánicos requieren un frecuente mantenimiento y un replazo periódico tanto de piezas como de lubricantes con el consiguiente gasto económico y la generación de residuos de alto impacto medioambiental.

El uso de aditivos es una de las principales herramientas para modificar las características físicas de los aceites lubricantes pudiendo con ello mejorar por ejemplo sus propiedades tribológicas, alargar su vida útil, y/o aumentar su rango de aplicación.

En la presente tesis doctoral se pretende desarrollar y caracterizar nuevos materiales basados en el empleo de nanopartículas funcionalizadas, nanolubricantes, y metodologías analíticas que permitan no sólo la mejora de

las propiedades tribológicas de los aceites bases sino también evaluar su grado de degradación y/o envejecimiento. Es importante destacar que pequeñas mejoras en la calidad de los lubricantes puede ser traducidos en el ahorro de millones de euros. Por tanto, cualquier investigación básica o aplicada enfocada a la mejora de la eficiencia en la producción de energía y/o a la reducción de la contaminación, con el valor agregado de una disminución en los costes, son líneas claves dentro de las cuales se circunscribe la investigación planteada en el presente proyecto.

En el *primer capítulo* se ha llevado a cabo con éxito la síntesis y la caracterización de nanopartículas de óxido de cobre como aditivos sólidos en suspensión para la mejora de las propiedades tribológicas de los aceites base. Se estudió el efecto de la morfología de las nanopartículas, esféricas y prolatos (o bastones), así como de su funcionalización superficial con grupos alquílicos de cadena larga para mejorar su capacidad de dispersión en medios apolares como son los aceites base.

Posteriormente, en el *segundo capítulo*, se aborda la evaluación del potencial las nanopartículas de CuO sintetizadas como nanolubricante comparando los aceites base con las distintas suspensiones de nanopartículas desnudas y funcionalizadas. Se registraron los coeficientes de fricción y los volúmenes de desgaste en piezas de acero mediante ensayos tribológicos denominados bola-sobre-disco, obteniéndose resultados prometedores en relación a la reducción de la fricción. Como aspecto colateral, se realizaron estudios preliminares de su aplicación como elementos útiles en la remediación de aguas residuales contaminadas con colorantes persistentes, empleando al Rojo Congo como modelo de estudio.

En el *tercer capítulo* se han sintetizado puntos de carbono a partir de líquidos iónicos, como nanopartículas ‘verdes’ hidrofóbicas, con el fin de facilitar su incorporación en los aceites base y mejorar sus propiedades tribológicas. Para ello se estudiaron dos vías de síntesis donde los líquidos iónicos se incorpora en distintas etapas del proceso de producción. Una primera vía utiliza los líquidos iónicos como reactivo inicial, y en la segunda vía para el recubrimiento posterior con líquidos iónicos de puntos de carbono derivados del glutatión. Los puntos de carbono obtenidos fueron caracterizados fisicoquímicamente, y posteriormente se realizaron ensayos tribológicos que demostraron una ligera mejora del coeficiente de fricción, pero una alta eficacia en la reducción del desgaste de las piezas de acero, llegando a reducir la huella en más de un 60% con el aumento de la carga aplicada. Además, la cantidad de líquido iónico necesaria para conseguir la misma reducción del desgaste es mucho menor cuando se emplea en forma de nanopartículas, lo que contribuye a reducir significativamente el impacto medio ambiental.

Por último, en el *cuarto capítulo* se abordó la problemática de evaluar el grado de degradación y/o envejecimiento de los lubricantes. En la degradación de un lubricante los hidrocarburos que constituyen los aceites base sufren un craqueo térmico y reacciones de condensación de tipo aldólica, dando lugar a materiales poliméricos solubles y/o insolubles en el aceite cuyos depósitos pueden bloquear su paso a través de las máquinas, los filtros y dificultar el intercambio de calor. Por tanto, se desarrolló una metodología para la determinación del grado de degradación/envejecimiento de los aceites lubricantes sin necesidad determinar y/o cuantificar los compuestos de degradación generados durante la vida útil de los lubricantes. Mediante el uso de redes neuronales artificiales y espectros de infrarrojo, esta metodología

permitió determinar con una buena fiabilidad el tipo de aceite base al que pertenece una muestra y el grado de degradación del mismo.

Finalmente se exponen de manera resumida y global las conclusiones, así como nuevas e interesantes líneas de investigación surgidas a partir de la experiencia adquirida durante el desarrollo de este trabajo.

Summary

Nanoparticles as innovative objects for the quality improvement of tribological and analytical processes

The improvement of tribological processes in lubricating oils is one of the main objectives for research and development due to its wide application in industry, not only in manufacturing processes but also in the final product. The quality and performance of the lubricants used can impact in energy, economic and ecological factors.

Lubricating oils can oxidize and degrade when are exposed to air, particularly at high temperatures. This degradation reduces their tribological properties and increase the wear that affects the mechanical parts produced due both to friction and to the corrosion arising from changes in the acid content of an oxidized oil. All these circumstances reduce the lifetime of the lubricant itself. Thus, mechanical devices requires a frequent maintenance and periodic replacement of both components and lubricants, resulting in an important economic expense and in the generation of high-impact environmental wastes. The use of lubricant additives, therefore, is one of the main tools to achieve enhanced tribological properties, longer lifetimes and/or wider application ranges.

It is our intention in this Ph.D. thesis the development and characterization of new materials based on the use of functionalized nanoparticles, nanolubricants, and analytical methodologies allowing not only the improvement of the tribological properties of base oils, but also evaluating their degree of degradation and / or aging. It is important to estate that small improvements in the quality of lubricants can be translated into millions euros

savings. Therefore, the key-lines which support this PhD project are any basic or applied research focused on improving the efficiency of energy production and / or on reducing pollution, especially if costs are lower..

The *first chapter* describes the synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles as well as the application of their suspension as additive for the improvement of the tribological properties of base oils. The study of the effect of the morphology of the nanoparticles, spherical and prolates (or rods), as well as their surface functionalization with long chain alkyl groups on the dispersibility in apolar media such as base oils and in the tribological properites, was also carried out.

Subsequently, in the *second chapter*, the potential of the synthesized CuO nanoparticles as nanolubricant was evaluated by comparison of the different suspensions of naked and functionalized nanoparticles in base oil. Friction coefficients and wear volumes between a steel disk and a steel pin were determined by the ball-on-disk tribological tests, with promising results in relation to friction reduction. Likewise, an alternative application of these materials in eco-remediation was tested. Preliminary studies for the removal of persistent dyes in contaminated wastewater was performed using Congo Red as a study model.

The *third chapter* carbon dots deals with the synthesis of carbon dots from ionic liquids, so as to obtain hydrophobic ‘green’ nanoparticles. The idea behind this is facilitating their incorporation into base oils and improving their tribological properties. Two different synthetic routes were, then, studied, incorporating the ionic liquids in different stages of the production process. The first route uses ionic liquids as an initial carbon source whereas in the

second route, the ionic liquids are used as counter-ions in order to coat the surface of glutathione-derived carbon dots. The final nanomaterials were characterized by several techniques, where the tribological tests showed a slight improvement in the friction coefficient, but a high efficiency in reducing the wear of steel parts (more than 60 %) with the increase of the applied load. Furthermore, the amount of required ionic liquid to achieve the same tribological performance is much lower, thus reducing significantly the environmental impact.

Finally, the *fourth chapter* faces the problem of assessing the degree of degradation and / or aging of lubricants. During degradation, the hydrocarbons that constitute the lubricant base oils undergo thermal cracking and aldol type condensation reactions, generating soluble and / or insoluble polymeric materials. These moieties in oils can block their normal flow through the machines filters and hinder the heat exchange process. We propose a new methodology for the determination of the degradation / aging degree of the lubricat oils without the need of complex chemical determinations, but just a simple FTIR spectrum recording. The obtained information, together with the use of artificial neural networks, allowed determining with good reliability the type of base oil and the degree of degradation thereof.

Finally, the conclusions, as well as new and interesting lines of research arising from the experience acquired during the development of this work, are presented in a summarized and global way.

Índice de contenidos

Resumen	I
Summary	V
Índice de contenidos	IX
Índice de figuras	XVII
Índice de tablas	XXIV
Índice de abreviaturas	XXVII
INTRODUCCIÓN	1
1 Introducción a la tribología	1
1.1 Antecedentes históricos.....	1
1.2 Tribología.....	2
1.3 Fricción.....	3
1.3.1 Fricción estática.....	6
1.3.2 Fricción cinética.....	10
1.4 Desgaste.....	11
1.4.1 Desgaste adhesivo.....	11
1.4.2 Desgaste abrasivo.....	12
1.5 Lubricación.....	14
1.5.1 Tipos de Lubricación.....	16
1.5.2 Aditivos.....	19
2 ¿Qué son los nanomateriales?	20
2.1 Propiedades.....	24
2.1.1 Propiedades morfológicas y estructurales.....	26
2.1.2 Propiedades mecánicas.....	29
2.1.3 Propiedades térmicas.....	29

2.1.4	Propiedades catalíticas.....	30
2.1.5	Propiedades eléctricas y magnéticas.....	30
2.1.6	Propiedades ópticas.....	31
2.2	Tipos de nanomateriales.....	31
2.2.1	Nanomateriales de origen Inorgánico.....	31
2.2.2	Nanopartículas de origen Orgánico.....	34
2.2.3	Origen mixto.....	39
2.3	Aplicaciones.....	39
2.3.1	Industria tecnológica.....	40
2.3.2	Salud y alimentación.....	41
2.3.3	Contaminación de aire y aguas.....	43
3	Nanotecnología ‘verde’	43
3.1	Métodos físicos.....	46
3.2	Métodos químicos.....	46
3.3	Métodos biológicos.....	47
4	Técnicas de caracterización de nanomateriales	48
4.1	Técnicas microscópicas.....	49
4.1.1	Microscopía electrónica de transmisión.....	49
4.1.2	Microscopía electrónica de barrido.....	50
4.1.3	Microscopía de fuerza atómica.....	50
4.2	Técnicas espectroscópicas.....	51
4.2.1	Espectroscopía ultravioleta y visible.....	51
4.2.2	Espectroscopía fotoluminiscente.....	52
4.2.3	Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier.....	54
4.2.4	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	55
4.2.5	Espectroscopía de resonancia nuclear magnética.....	56
4.2.6	Espectrometría de masas.....	56

4.3	Otras técnicas de análisis de materiales	57
4.3.1	Difracción de rayos X	57
4.3.2	Dispersión dinámica de luz.....	58
4.3.3	Análisis termogravimétrico.....	58
4.4	Métodos de estudios tribológicos.....	59
5	Referencias Bibliográficas – Introducción	63
	Objetivos	79
	Capítulo 1. Síntesis de nanopartículas de óxido de cobre (II)	83
1	Introducción	83
2	Objetivos	85
3	Síntesis de nanopartículas de óxido de cobre (II)	86
3.1	Síntesis empleando medios micelares.....	86
3.2	Síntesis por precipitación.....	89
3.3	Modificación superficial de nanopartículas de CuO.....	91
3.3.1	Funcionalización de las nanopartículas de CuO en micelas inversas	93
3.3.2	Funcionalización de las nanopartículas de CuO obtenidas por precipitación.....	94
4	Caracterización de las nanopartículas de CuO	96
4.1	Análisis morfológico y estructural	96
4.2	Análisis funcional	103
4.3	Análisis elemental	106
4.4	Análisis TGA y SDTA	107
4.5	Espectroscopía de absorción óptica	113
5	Conclusiones	118
6	Referencias Bibliográficas – Capítulo 1	118

Capítulo 2. Aplicaciones Industriales de las nanopartículas de CuO 125

1	Objetivos	125
2	Aplicaciones tribológicas	125
2.1	Introducción	125
2.2	Ensayos tribológicos	127
2.3	Nanopartículas de CuO como aditivos en lubricantes	128
2.3.1	Efecto de la morfología de las nanopartículas sobre las propiedades tribológicas	128
2.3.2	Efecto de la funcionalización de los nanoprotatos sobre las propiedades tribológicas.....	131
3	Aplicaciones medioambientales	134
3.1	Introducción	134
3.2	Nanopartículas de CuO en la eliminación de colorantes persistentes	136
3.3	Estudio del proceso de adsorción del Rojo Congo sobre las nanopartículas de CuO.....	138
3.3.1	Caracterización del proceso	138
3.3.2	Estudio cinético del proceso de adsorción	141
3.4	Foto-degradación de Rojo Congo en presencia de nanopartículas de CuO	144
3.4.1	Caracterización del proceso fotocatalítico	146
4	Conclusiones	151
5	Referencias Bibliográficas – Capítulo 2	152

Capítulo 3. Puntos de Carbono como aditivos “verdes” de lubricantes 157

1	Introducción	157
----------	---------------------	------------

2	Objetivos	160
3	Síntesis de Puntos de Carbono, CDs	161
3.1	Síntesis de CDs a partir de líquidos iónicos (proceso A).....	162
3.2	Síntesis de CDs derivados del glutatión y modificados superficialmente con líquidos iónicos (proceso B).....	164
3.2.1	Síntesis de puntos de carbono empleando como reactivo glutatión	164
3.2.2	Modificación superficial de CD _g con líquidos iónicos	165
4	Caracterización de los puntos de carbono sintetizados	168
4.1	Dispersabilidad de los puntos de carbono.....	168
4.2	Morfología y composición de los productos sintetizados	170
4.3	Propiedades ópticas de los puntos de carbono	175
4.4	Ensayo MTT para estudiar la citotoxicidad de los CDs sintetizados.....	178
5	Evaluación de los CDs como nanolubricantes: Estudios tribológicos	183
5.1	Dispersabilidad de los puntos de carbono en los aceites base .	185
5.2	Efecto de la vía de síntesis de los CDs	186
5.3	Efecto de la viscosidad del aceite base	195
6	Conclusiones	196
7	Referencias Bibliográficas – Capítulo 3	197
Capítulo 4. Desarrollo de metodologías para el control e identificación del envejecimiento de los aceites base		203
1	Introducción	203
2	Objetivos	208
3	Envejecimiento de los aceites	208

4	Metodologías quimiométricas empleadas	210
4.1	Grado de correlación de los espectros	210
4.2	Análisis por componentes principales (PCA).....	215
4.3	Regresión por componentes principales (PCR)	219
4.4	Regresión por mínimo cuadrados parciales (PLSR).....	220
4.5	Redes Neuronales Artificiales (RNA).....	228
4.5.1	Peso de las variables en el rendimiento de las redes neuronales artificiales.....	241
5	Conclusiones	244
6	Referencias Bibliográficas – Capítulo 4	244
	Conclusiones	251
	Sugerencias para trabajos futuros	257
	Apéndice A: Instrumental	261
1	Equipos de espectrofotometría	261
1.1	UV-Vis	261
1.2	Luminiscencia.....	262
1.2.1	Varian Cary Eclipse.....	262
1.2.2	Edinburgh FS5.....	262
1.2.3	Edinburgh FLSP920	264
1.3	FTIR.....	265
1.4	XPS.....	266
2	Difractómetro de rayos X	267
3	Microscopio de transmisión de electrones	268
3.1	JEOL 2000 EXII	268
3.2	JEOL JEM 2100F.....	268

3.3	FEI Tecnai F30.....	269
4	Analizador temogravimétrico	270
5	Ensayos tribométricos	270
5.1	Bruker UMT TriboLab.....	270
5.2	Microscopio Confocal.....	271
6	Valoración Karl Fischer	273
	Apéndice B: Materiales y Reactivos	274
1	Capítulos 1 y 2	274
1.1	Materiales	274
1.2	Instrumentos.....	274
1.3	Reactivos.....	276
2	Capítulo 3	277
2.1	Materiales	277
2.2	Instrumentos.....	277
2.3	Reactivos.....	279
3	Capítulo 4	280
3.1	Materiales	280
3.2	Instrumentos.....	280
3.3	Reactivos.....	280
	Apéndice C: Descripción del entrenamiento y generación del código de las RNA	281
	Publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral	295

Alkyl-capped copper oxide nanospheres and nanoplates for sustainability: water treatment and improved lubricating performance

297

Artificial Neural Network and Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy to identify the chemical variables related to ripeness and variety classification of grapes for Protected. Designation of Origin wine production..... 315

Índice de figuras

Figura 1. Representación de esquemática de los distintos tipos de fricción. (a) Fricción Interna, (b) fricción fluida y (c) fricción seca. (d) Esquema del sistema de fuerzas involucradas en un cubo sólido antes de deslizarse.....	6
Figura 2. Microimágenes obtenidas en SEM que indican el aumento de los abrasivos incrustados en la superficie dañada con el aumento de la velocidad a una concentración de $0.1 \text{ g}_{\text{SiC}}/\text{cm}^3_{\text{agua}}$. Con una carga normal de 0.2 N, a) 40 rpm, b) 80 rpm y c) 150 rpm. Con una carga normal de 0.4 N, d) 40 rpm, e) 80 rpm y f) 150 rpm. ²⁰	13
Figura 3. Curva de Stribeck y Regímenes de lubricación. Representación de la fricción en función de la viscosidad, la velocidad y la carga.	17
Figura 4. Escala de las cosas, desde los nanómetros hasta los centímetros. Traducida y adaptada de la Oficina de Ciencias de los Estados Unidos ³⁴	21
Figura 5. Representación del hito conseguido por Don Eigler en IBM. ^{37, 38} .	22
Figura 6. Copa de Licurgo. La copa es de color verde al ser iluminada desde fuera y de color rojo-morado cuando es iluminada desde el interior. ⁴⁷	25
Figura 7. Imágen de TEM de nanopartículas de MnO con forma de erizo. Figura adaptada de Nano-Sized Multifunctional Materials. ⁴⁹	27
Figura 8. Imagen de TEM de nanohilos de plata. (a) Imagen que muestra nanohilos y algunas nanoesferas de plata. (b) Imagen aumentada de los nanohilos de plata. ⁵¹	27
Figura 9. Imágenes SEM de (A)-(B) nanofibras de polipirrol y (C)-(F) nanocompuestos de nanofibras de polipirrol con óxido de níquel. ⁵⁴	28
Figura 10. Variación del punto de fusión de partículas de oro aglomeradas en función de su radio. ⁵⁶	29
Figura 11. Representación de las brechas energéticas según los materiales del núcleo y del caparazón. ⁶⁹	34

Figura 12. Clasificación de los tipos puntos de carbono según su nanoestructura.....	37
Figura 13. Representación esquemática de la estructura general de un dendrímero.....	38
Figura 14. Diagrama de Venn para el desarrollo sostenible. ¹²¹	44
Figura 15. Diagrama de Jablonski.....	53
Figura 16. Módulos para (a) ensayo rotario, (b) ensayo bloque sobre anillo (c) ensayo disco sobre disco y (d) ensayo bloque sobre anillo. ²⁴	60
Figura 17. Diagrama de disposición de las bolas para realizar el test de cuatro bolas.....	62
Figura 18. Representación esquemática de la síntesis de NPs mediante micelas inversas.....	88
Figura 19. Principales compuestos utilizados y reacciones en la modificación superficial de las nanopartículas.....	92
Figura 20. Representación de una micela inversa con los silanos formando parte de la estructura.....	93
Figura 21. Modificación superficial de NPs de CuO con trimetoxi(octil)silano.....	95
Figura 22. Imágenes de TEM y distribuciones de tamaño para las nanopartículas de CuO sin funcionalizar preparadas a partir de a) acetato de cobre y b) cloruro de cobre.....	96
Figura 23. Imagen HRTEM para CuO-np-C ₁₈	98
Figura 24. Difractogramas de muestras de CuO-ns y CuO-np. (●) Datos de XRD, (—) Ajuste por refinamiento Rietveld y las posiciones de los picos de Bragg. Las imágenes insertadas muestran la forma media de las estructuras.....	99

Figura 25. Diagramas de Williamson-Hall Linear y Cuadrático y representación de Langford correspondientes a la muestra de CuO-np	102
Figura 26. Espectros ATR-FTIR para las CuO-ns y CuO-np sin modificar y funcionalizadas.....	104
Figura 27. Espectro ATR-FTIR para las nanopartículas de CuO-np y los compuestos silanos para la modificación superficial de las NPs	105
Figura 28. Análisis TGA y SDTA para las nanopartículas de CuO.....	109
Figura 29. Deconvolución de las bandas de SDTA (••••) de las nanopartículas sintetizadas asignadas a: ajuste (—), condensación de los grupos hidroxilo en la superficie (—), descomposición química de las cadenas alquílicas enlazadas (—) y pérdida de acetatos (—).....	110
Figura 30. Espectro UV-Vis para las nanopartículas de CuO en suspensiones acuosas	114
Figura 31. Espectros de fotoluminiscencia para las muestras secas de CuO-ns y CuO np. Espectro de (---) emisión y de (—) excitación.....	115
Figura 32. Influencia de la forma de las nanopartículas en las propiedades tribológicas del BO68 a 0.1% y 0.25% p/v. (a) Coeficiente de fricción y (b) Volumen de desgaste.....	130
Figura 33. Influencia de la funcionalización de las nanopartículas en las propiedades tribológicas del BO68 a 0.1% y 0.25% p/v. (a) Coeficiente de fricción y (b) Volumen de desgaste.....	133
Figura 34. Mecanismo propuesto para el efecto lubricante de las nanopartículas	134
Figura 35. Estructura del colorante Rojo Congo (RC).....	137
Figura 36. Espectro UV-Vis de disolución de Rojo Congo	137

Figura 37. Espectro UV-Vis de disolución de Rojo Congo (—) y espectros en contacto con CuO-np (—) y con CuO-np-C ₁₈ (—) en ausencia de luz. [RC] = 10 ⁻³ M.....	139
Figura 38. Evolución de la concentración de Rojo Congo en disolución frente al tiempo en contacto con nanopartículas de CuO en condiciones de oscuridad: 0.075 μM CuO-ns (—) y 0.027 μM (—). Concentración inicial de Rojo Congo: 2.5 · 10 ⁻⁴ M.....	141
Figura 39. Espectro UV-Vis de disolución de Rojo Congo (—) y espectros en contacto con CuO-np (—) y con CuO-np-C ₁₈ (—) bajo la luz solar. [RC] = 10 ⁻³ M. Tiempo de irradiación: 36 horas. Inserto: comparación entre disolución centrifugada tras degradación y disolución de Rojo Congo.....	145
Figura 40. (a) Diagrama esquemático de los niveles energéticos involucrados en la fotocatalisis del Rojo Congo con las CuO-np-C ₁₈ ; (b) Representación gráfica de las especies radicales y las transferencias de carga en el proceso catalítico.....	149
Figura 41. (a) Estructura del nitrato de etilamonio y (b) estructura del cloruro de alquil-3-metilimidazolio, R ≡ metil, etil, propil o butil.....	160
Figura 42. Representación esquemática de las síntesis de CDs derivados de líquidos iónicos.....	161
Figura 43. Estructuras de los reactivos utilizados en las síntesis de CDs.....	163
Figura 44. Representación de los CDs como partícula-ión.....	166
Figura 45. Imágenes HRTEM de dispersiones en etanol de CDs. Insertado en las imágenes: distribución de tamaños.....	171
Figura 46. Espectros de ATR-FTIR de los nanomateriales sintetizados a partir de líquidos iónicos derivados del imidazol y sus precursores de síntesis.	173
Figura 47. Espectros ATR-FTIR de CDTBMA, CDMTOA y CDg y los puntos de carbono funcionalizados con líquidos iónicos.....	175

Figura 48. Espectro UV-Vis de disoluciones etanolicas de CD _g -MTOA (—) y CDMTOA (—).....	176
Figura 49. Viabilidad de las células A549 en contacto con los CDs y su precursor: a) porcentaje de supervivencia tras 24 h a distintas concentraciones y b) proliferación celular durante 96 h con una concentración de 2.5 ppm.	181
Figura 50. Viabilidad de fibroblastos dermales en contacto con los CDs y su precursor: a) porcentaje de supervivencia tras 24 h a distintas concentraciones y b) proliferación celular durante 96 h con una concentración de 2.5 ppm	182
Figura 51. (a) Aceite base 68, (b) suspensión 0.10% p/v de CDMTOA en BO68	185
Figura 52. Influencia del tipo de síntesis y precursor de los CDs en las propiedades tribológicas del BO68 a 0.1% p/v y 60 N de carga normal. (a) Coeficiente de fricción y (b) Volumen de desgaste.....	188
Figura 53. Influencia de la concentración de CDs en las propiedades tribológicas del BO68 a 0.1% y 0.25% p/v y 60 N de carga normal. (a y c) Coeficiente de fricción y (b y d) Volumen de desgaste.....	190
Figura 54. Influencia del MTOA en el rendimiento del CoF a diferentes cargas normales en suspensiones de BO68 y CDs al 0.1% p/v.....	192
Figura 55. Influencia del MTOA en el W _D de las piezas de acero con suspensiones de BO68 y CDs al 0.1% p/v. (a) 120 N y (b) 60 N.....	193
Figura 56. Influencia del tiempo en las propiedades tribológicas del BO68 en suspensiones al 0.1% p/v y 120 N de carga normal. (a) Coeficiente de fricción y (b) Volumen de desgaste.....	194
Figura 57. Influencia de la viscosidad de los aceites base 46 y 68 en suspensiones al 0.1% p/v y 120 N de carga normal. (a) Coeficiente de fricción y (b) Volumen de desgaste.....	195

Figura 58. Esquema del protocolo seguido para la adquisición de los espectros FTIR. (1) Toma de alícuota del aceite base. (2) Muestra en contacto directo con el cristal ATR. (3) Control y procesamiento de la señal para obtener el espectro FTIR.....	209
Figura 59. Espectro de absorción FTIR medio de los aceites base 68, 46 y 32	210
Figura 60. Representación en 3D del grado de viscosidad de los aceites base utilizando los ajustes de las primeras tres componentes principales.....	216
Figura 61. Representación en 3D del grado de degradación del aceite base 32 utilizando los ajustes de las primeras tres componentes principales.....	219
Figura 62. Ajuste del modelo PCR con 10 componentes principales	220
Figura 63. Número de componentes PLS frente % de varianza explicado en Y. Residuales del ajuste para BO68 (área amarilla), BO46 (área naranja), BO32 (área azul).....	222
Figura 64. Ajuste del modelo PLSR con 10 componentes principales.....	223
Figura 65. Representación de las dos primeras componentes frente a la variable respuesta de Y. Comparación de los modelos PLSR (● azul) y PCR (▲ rojo)	224
Figura 66. Comparación del número de componentes principales necesarias en a) un modelo de ajuste de valores de X y b) su error cuadrático medio de las predicciones.....	225
Figura 67. Importancia de los valores de los espectros FTIR en las componentes principales para el modelo PLSR y el modelo PCR	227
Figura 68. Esquema de entradas y salidas de una neurona artificial	229
Figura 69. Red neuronal multicapa con solo una capa oculta.....	231
Figura 70. Esquema de modificación de los pesos por aprendizaje por corrección de errores	231

Figura 71. Función de activación sigmoïdal del perceptrón.....	233
Figura 72. Representación de las curvas ROC para cada categoría de la RNA-ABSD.....	238
Figura 73. Matriz de confusión para entrenamiento, validación, prueba y total para RNA-DG68.....	240
Figura 74. Espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 60.....	261
Figura 75. Espectrómetro de luminiscencia Edinburgh FS5.....	264
Figura 76. Espectrómetro FTIR Varian Cary 670-IR acoplado a microscopio Varian Cary 630-IR.....	266
Figura 77. Microscopio de transmisión de electrones JEOL JEM 2100F.....	269
Figura 78. Tribómetro universal Bruker UMT TriboLab.....	271
Figura 79. Microscopio confocal Leica DCM3D.....	272
Figura 80. Valorador Karl Fischer Metrohm 899 Coulometer.....	273

Índice de tablas

Tabla 1. Valores típicos de coeficientes de fricción en materiales ^{14, 15}	8
Tabla 2. Valores típicos de coeficientes de fricción en materiales cerámicos ^{14, 15}	9
Tabla 3. Valores típicos de coeficientes de fricción en materiales poliméricos ¹⁴	9
Tabla 4. Rangos de tamaños de partícula obtenidos mediante diferentes síntesis de CuO.....	84
Tabla 5. Ejemplos de síntesis de nanopartículas de cobre mediante rutas verdes	85
Tabla 6. Proporciones de tensoactivos empleados en la síntesis de nanopartículas de cobre (II) empleando micelas inversas	89
Tabla 7. Parametros estructurales derivados del análisis Rietveld de los patrones XRD para las muestras de CuO-ns y CuO-np.....	101
Tabla 8. Ajuste de la segunda banda de SDTA de la Figura 28.....	111
Tabla 9. Valores de las bandas prohibidas para las NPs CuO.....	117
Tabla 10. Parámetros cinéticos para los procesos de adsorción en ausencia de radiación UV-Vis, ajustados con un modelo de pseudo-segundo orden.....	143
Tabla 11. Comparación de distintos nanomateriales empleados para eliminación fotoquímica de Rojo Congo, incluidas las CuO-np y CuO-np-C ₁₈	147
Tabla 12. Porcentajes atómicos de los elementos que conforman un CD _g ...	166
Tabla 13. Suspensiones de CDs 0.35 % p/v más estables en los distintos disolventes empleados (sin agregación o sedimentación apreciable a simple vista después de 15 días, tras 10 minutos de sonicación para su dispersión)	169

Tabla 14. Longitudes de onda máxima de excitación y emisión de los CDs en dispersiones más estables	177
Tabla 15. Rendimiento cuántico de la fotoluminiscencia de los CDs sintetizados	178
Tabla 16. Propiedades de los aceites base ‘R&O’	184
Tabla 17. Comparación de las propiedades de lubricante de referencia en uso frente al lubricante nuevo. ⁷	205
Tabla 18. Números de onda correspondientes a los picos seleccionados como variables	211
Tabla 19. Identificación de los picos de FTIR y su intensidad vibracional..	212
Tabla 20. Similitudes de los espectros FTIR de los diferentes aceites base de acuerdo a su COR y la t de Student	214
Tabla 21. Resultados de la clasificación de aceites base por tipo basándose en su grado de viscosidad	217
Tabla 22. Resultados de la clasificación del grado de degradación de cada aceite base	218
Tabla 23. Matriz de confusión considerando los datos de entrenamiento, validación y ensayo para RNA-AB	235
Tabla 24. Matriz de confusión considerando los datos de entrenamiento, validación y ensayo para RNA-SD	237
Tabla 25. Valores de AUC considerando los datos de entrenamiento, validación y ensayo para RNA-ABSD y sus porcentajes de acierto y fiabilidad correspondientes	237
Tabla 26. Matriz de confusión considerando los datos de entrenamiento, validación y ensayo para RNA-SD68, RNA-SD46 y RNA-SD32.....	239
Tabla 27. Variables en común entre los distintos aceites base en la RNA-AB	242

Tabla 28. Evolución de las variables más importantes en cada semana en cada RNA-SD	243
Tabla 29. Características técnicas de los ánodos presentes en el espectrómetro XPS	267

Índice de abreviaturas

A

AFM	Microscopio de fuerza atómica (<i>Atomic Force Microscope</i>)
AISI	Instituto Americano del hierro y el acero (<i>American Iron and Steel Institute</i>)
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (<i>American Society for Testing Materials</i>)
ATR	Reflectancia total atenuada (<i>Attenuated total reflection</i>)
AuNCs	Nanoclústeres de oro (<i>Gold nanocluster</i>)
AuNPs	Nanopartículas de oro (<i>Gold nanoparticles</i>)

B

BO32	Aceite base 32 (<i>Base Oil 32</i>)
BO46	Aceite base 46 (<i>Base Oil 46</i>)
BO68	Aceite base 68 (<i>Base Oil 68</i>)

C

C ₈	Cadena alquílica de ocho carbonos
C ₁₈	Cadena alquílica de dieciocho carbonos

CB	Banda de conducción (<i>Conduction Band</i>)
CD _g	Punto de carbono derivado del glutatión
CD _g -Eu	Punto de carbono derivado del glutatión dopado con europio
CD _g -Eu-MTOA	Punto de carbono derivado del glutatión dopado con europio recubierto superficialmente con MTOA
CD _g -HMIZ	Punto de carbono derivado del glutatión recubierto superficialmente con HMIZ
CD _g -MTOA	Punto de carbono derivado del glutatión recubierto superficialmente con MTOA
CD _g -OMIZ	Punto de carbono derivado del glutatión recubierto superficialmente con OMIZ
CD _g -TBMA	Punto de carbono derivado del glutatión recubierto superficialmente con TBMA
CDHMIZ	Punto de carbono derivado del cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio
CDMTOA	Punto de carbono derivado del cloruro de metiltrioctilamonio
CDOMIZ	Punto de carbono derivado del cloruro de 1-metil-3-octilimidazolio

CDs	Puntos de carbono (<i>Carbon Dots</i>)
CDTBMA	Punto de carbono derivado del cloruro de tributilmetilamonio
CNDs	Nanopuntos de carbono (<i>Carbon Nanodots</i>)
CoF	Coefficiente de fricción (<i>coefficient of friction</i>)
CQDs	Puntos cuánticos de carbono (<i>Carbon Quantum Dots</i>)
CuO-np	Nanopartícula de óxido de cobre, forma nanoprolato
CuO-ns	Nanopartícula de óxido de cobre, forma nanoesfera

D

DDS	Sistemas de liberación controlada de medicamentos (<i>Drug-delivery Systems</i>)
DLS	Dispersión dinámica de luz (<i>Dynamic light scattering</i>)

E

EDX	Espectroscopia de dispersión energética de rayos X (<i>Energy-dispersive X-ray</i>)
EDXMA	Microanálisis de dispersión energética de rayos X (<i>Energy-dispersive X-ray microanalysis</i>)
EEA	Agencia europea del medioambiente (<i>European Environment Agency</i>)

EELS Espectroscopia electrónica de pérdida de energía
(*Electron Energy-Loss Spectroscopy*)

ESI Ionizador por electrospray (Electrospray ionization)

F

FFF-ICP-MS Fraccionamiento de flujo de campo acoplado a ICP-MS (*field-flow fractionation*)

FTIR Espectroscopia Infrarrojo por transformada de Fourier
(*Fourier-Transform infrared spectroscopy*)

G

GHS Glutación

GQDs Puntos cuánticos de grafeno (Graphene Quantum Dots)

H

HAADF Método de campo oscuro anular de alto ángulo utilizado con microscopios STEM (*High-angle annular dark-field imaging*)

HMIZ Cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio

HRC Escala de dureza Rockwell

HRTEM Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

XXX

HV Escala de dureza de Vickers

I

ICDD Centro Internacional de Datos de Difracción
(*International Centre for Diffraction Data*)

ICP-MS Espectrometría de masas con plasma acoplado
inductivamente

ISO Organización Internacional de Normalización
(*International Organization for Standardization*)

IUPAC Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
(*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

L

LA-ICP-MS Ablación láser acoplado a ICP-MS (*Laser Ablation*)

LED Diodo emisor de luz (*Light-emitting Diode*)

M

MALDI Ionizador desorción/ionización mediante láser asistida
por matriz (*Matrix-Assisted Laser
Desorption/Ionization*)

MEMS Sistemas microelectromecánicos
(*Microelectromechanical Systems*)

MOPS Ácido 3-(N-morfolino)propanosulfónico

MPE Excitación multifotónica (*Multiphoton excitation*)

MS Espectroscopia de Masas (*Mass Spectroscopy*)

MTOA Cloruro de metiltrioctilamonio

MTT 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difenil-2H-tetrazolio

N

NENS Sistemas nanoelectromecánicos
(*Nanoelectromechanics Systems*)

NMR Resonancia magnética nuclear (*Nuclear magnetic resonance*)

NPs Nanopartículas (*Nanoparticles*)

O

OMIZ Cloruro de 1-metil-3-octilimidazolio

P

PBS Tampón fosfato salino (*Phosphate buffered saline*)

PDs Puntos de polímeros (*Polymers Dots*)

PIC Circuitos ópticos integrados (*Photonic integrated circuit*)

Q

QLED Diodos emisores de luz basados en puntos cuánticos
(*Quantum-dot light-emiting diodes*)

R

RC Rojo Congo

rGO Óxido de grafeno reducido (*Reduced Graphene Oxide*)

S

SAED Difracción de electrones en área seleccionada (*selected area electron diffraction*)

SDTA Análisis térmico diferencial simultaneo (*simultaneous differential thermal analysis*)

SEM Microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*)

SIMS Espectrometría de masas de iones secundarios
(*secondary ion mass spectrometry*)

SPA Absorción plasmónica superficial (*surface plasmon absorption*)

SS-NMR Resonancia nuclear magnética de estado sólido (*Solid-state nuclear magnetic resonance*)

STEM Microscopio de barrido de transmisión electrónica
(*Scanning transmission electron microscope*)

SWCNTs Nanotubos de carbono de pared simple (*Single-wall Carbon nanotubes*)

T

TAN Índice de acidez total (*Total acid number*)

TBMA Cloruro de tributilmetilamonio

TEM Microscopio electrónico de transmisión (*Transmission electron microscope*)

TGA Análisis termogravimétrico (*Thermogravimetric analysis*)

THF Tetrahidrofurano

ToF Espectrómetro de tiempo de vuelo (*Time of Flight*)

TRIS 2-Amino-2-hidroximetil-propano-1,3-diol

U

UV-Vis Ultravioleta-visible

V

VB Banda de valencia (*Valence band*)

W

W_D Volumen de desgaste

X

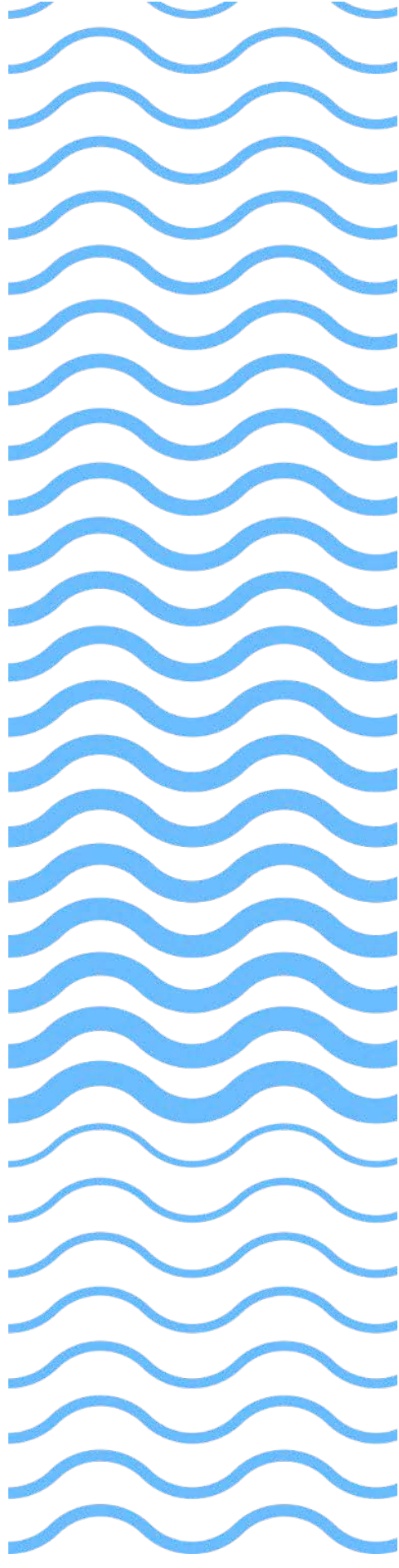
XPS Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (*X-ray photoelectron spectrometry*)

XRD Difracción de rayos X (*X-ray diffraction*)

Z

ZDDP Dialquildifosfato de zinc

Introducción



INTRODUCCIÓN

1 Introducción a la tribología

1.1 Antecedentes históricos

Tanto en la naturaleza como en el ámbito tecnológico muchos procesos dependen del movimiento y del comportamiento dinámico de sólidos, líquidos y gases. Uno de los principales antagonistas a la eficiencia del movimiento es la resistencia a este, es decir, la fricción entre dos superficies en contacto que puede describirse a través de dos fuerzas: la fuerza de fricción estática y la fuerza de fricción cinética. Esta fuerza de rozamiento aparece debido a las imperfecciones microscópicas en las superficies en contacto.

A través de la historia, la humanidad ha dedicado denotados esfuerzos en reducir esta fricción mediante el uso de materiales específicos que se conocen comúnmente por “lubricantes”. Sin embargo, la Real Academia Española no recoge este término como tal sino como un adjetivo y si define el verbo lubricar. El verbo lubricar proviene del latín *lubricāre*, y este de *lubricus* (resbaladizo, deslizante)¹ y según la RAE, consiste en «*tr. Aplicar a algo una sustancia que disminuya la fricción entre superficies en contacto.*»

A parte de las evidencias arqueológicas del uso de lubricantes en el periodo paleolítico y en la edad de bronce, existen registros de que los egipcios alrededor de 1900 a. C. utilizaban troncos de madera para transportar grandes estatuas arrastrándolas hasta su localización final. También se sabe que aplicaban algún tipo de grasa animal en los rodamientos de las ruedas de sus carros.¹⁻³ Estos mismos principios continuaron aplicándose y mejorándose por civilizaciones posteriores.

INTRODUCCIÓN

Es en el renacimiento, gracias a Leonardo da Vinci¹⁻⁴, cuando se inician los primeros estudios científicos con el fin de comprender las normas y relaciones que existen entre el peso de un cuerpo y la fuerza necesaria para desplazarlo. En 1699, el físico francés Guillaume Amontons reafirma y complementa los hallazgos de Leonardo da Vinci al estudiar la fricción en un deslizamiento seco entre dos superficies planas,^{1, 2, 4} siendo estos estudios ampliados en 1781 por su compatriota Charles-Augustin Coulomb.^{1, 2, 4}

Durante el inicio y mediados del siglo XX, el rápido desarrollo de la maquinaria, la revolución industrial y la expansión de los medios de transporte (tren, coches y aviones), motivaron al estudio del desgaste de los materiales y a profundizar en el conocimiento de la fricción. Algunos de los avances destacados en la Era Moderna fueron los estudios de R. Stribeck (1902) en la dependencia de la fuerza de fricción con la velocidad de deslizamiento, esta relación es representada en la conocida como curva de Stribeck.⁴ Años más tarde, R. Holm (1946) realizó los primeros estudios en desgaste,^{1, 2} mientras que F. P. Bowden y D. Tabor (1950) documentaron la importancia de las rugosidades de las superficies en contacto.^{1, 2, 4}

1.2 Tribología

Estos análisis propiciaron a finales del siglo XX el nacimiento de la rama de la ciencia que estudia la fricción. El término tribología (proveniente del griego τριβω *tribō*, "frotar o rozar"),^{2, 5} es utilizado por primera vez en 1966 por Peter Jost del Departamento Británico de Educación y Ciencia,⁶ y puede definirse como la «*técnica que estudia el rozamiento entre los cuerpos sólidos, con el fin de producir mejor deslizamiento y menor desgaste de ellos.*»⁷

Los estudios de tribología son esenciales para la maquinaria y la tecnología moderna debido a las múltiples superficies en movimiento que se encuentran en contacto, incluso en elementos de uso cotidiano como pueden ser los discos duros en los ordenadores, ropa deportiva y las maquinillas para el afeitado.

La investigación tribológica no se centra sólo en los tipos de lubricantes, sino también en el diseño de los sistemas en contacto y la aplicación de la lubricación, la naturaleza de los materiales en contacto, el medio circundante, las condiciones de operación y el impacto económico de todos los procesos tecnológicos que impliquen desgaste, fricción y lubricación de superficies en contacto. De esta manera, P. Jost ya en 1966 estimó que sería posible ahorrar el equivalente al 1% de la renta nacional bruta de un país industrializado.^{2, 6}

Los avances a finales del siglo XX e inicios del siglo XXI en tribología han permitido la aplicación de ésta en nuevas áreas de investigación y desarrollo como son los sistemas microelectromecánicos^{2, 8} (MEMS) y los nanoelectromecánicos (NENS), las aplicaciones aeroespaciales, la mejora del rendimiento de los motores, los aditivos nanoparticulados, los productos de cosméticos y medicinales y el diseño de estructuras y materiales basados en sistemas biológicos que sean más respetuosos con el medio ambiente.^{9, 10}

1.3 Fricción

La fricción es la fuerza que se opone al movimiento de un objeto al deslizarse sobre otro. Ésta se debe a las imperfecciones superficiales de los materiales, por lo que no importa lo bien diseñado o construido que esté un

INTRODUCCIÓN

sistema. La fricción es uno de los primeros elementos estudiados en las interacciones entre dos superficies en movimiento, y una de las consecuencias de este rozamiento es la pérdida de energía en forma de calor. Dependiendo del tipo de fuerza de fricción presente en los sistemas, esta pérdida puede ser minimizada de diferentes maneras.

Se puede clasificar los distintos tipos de fricción como: la fricción interna, la fricción fluida y la fricción seca, siendo éstas dos últimas las más comunes.

La fricción interna aparece en todos los materiales que están sometidos a cargas cíclicas,¹¹ como puede ser el caso de una barra metálica unida a una pared por un extremo. En el otro extremo se aplica una carga y posteriormente se regresa a su posición de reposo (Figura 1(a)). Para los materiales muy elásticos, el retorno a la posición de reposo ocurre con una pequeña pérdida de energía en forma de calor debido a la fricción interna. Por otra parte, los materiales con poca elasticidad en los que se observa la deformación plástica durante la aplicación de la carga, una gran cantidad de fricción interna acompañará a esta deformación.

La fricción fluida ocurre cuando dos capas adyacentes en un fluido (líquido o gaseoso) se mueven a distintas velocidades.¹¹ Esta fricción es descrita por la componente tangencial de la fuerza de contacto que existe entre las dos capas, y es dependiente de la velocidad relativa de éstas y de la viscosidad del fluido, representado en la Figura 1(b).

La fricción seca,¹¹ también conocida como la fricción de Coulomb, ocurre cuando las superficies de dos sólidos están en contacto sin presencia de lubricantes en condiciones de deslizamiento, o existe la tendencia a deslizarse (Figura 1(c)).

Los experimentos realizados por Amontons (1699) y Coulomb (1781) permitieron descubrir y expresar las tres leyes de la fricción seca.² La primera ley indica que la fuerza de fricción que se opone al deslizamiento es directamente proporcional a la carga normal. La segunda ley, enuncia que el valor de la fuerza de fricción no depende del tamaño del área en contacto. Y la tercera ley, formulada por Coulomb, dice que la fuerza de fricción es independiente de la velocidad una vez se inicia el movimiento.

Los experimentos de Amontons y Coulomb se pueden entender de forma sencilla con un cubo y una superficie horizontal. Al aplicar una fuerza horizontal (F) para desplazar la masa del cubo, aparece en dirección opuesta al movimiento la fuerza de fricción o rozamiento (F_r). En este esquema de fuerzas, tal y como se observa detallado en la Figura 1(d) también están involucrada la fuerza normal (N) que iguala al peso (P) del cubo.¹²

Cuando se aplica la fuerza F , el valor necesario para iniciar el movimiento se denomina fuerza de fricción estática, F_s , mientras que el valor de la fuerza necesaria para mantener el movimiento se denomina fuerza de fricción cinética o dinámica, F_k .

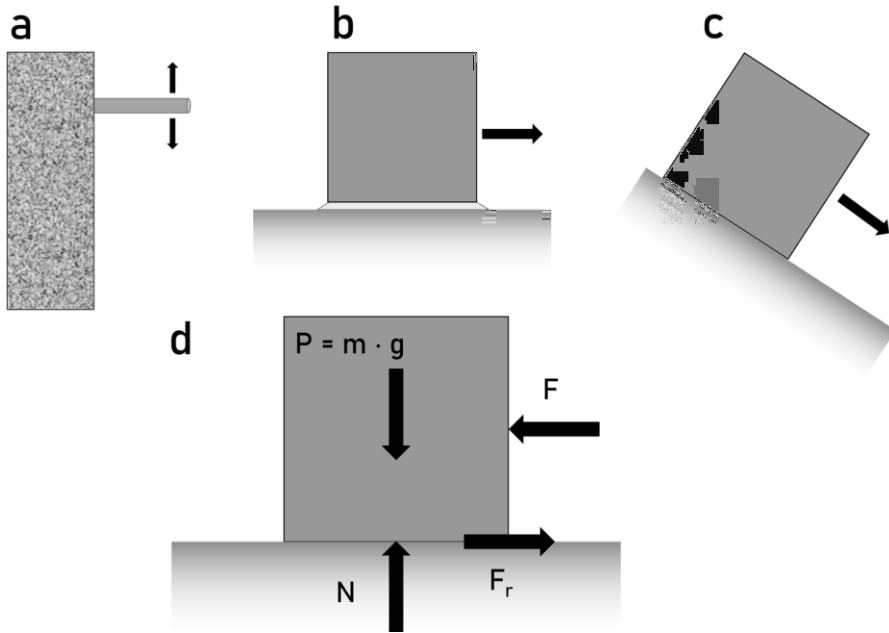


Figura 1. Representación de esquemática de los distintos tipos de fricción. (a) Fricción Interna, (b) fricción fluida y (c) fricción seca. (d) Esquema del sistema de fuerzas involucradas en un cubo sólido antes de deslizarse

1.3.1 Fricción estática

La fuerza de fricción estática, F_s , puede tener cualquier valor desde cero hasta un valor máximo (F_{max}) que es el producto de la fuerza normal por el coeficiente de fricción estático,¹¹ μ_s tal y como se puede observar en la Ecuación 1.

$$F_{max} = \mu_s \cdot N \quad (1)$$

Si el sistema se encuentra en equilibrio estático, en el que el movimiento no es inminente, la fuerza de fricción será menor a la fuerza máxima. Cualquier fuerza superior a F_{max} superará la fricción estática y provocará un deslizamiento.¹³

El coeficiente de fricción (CoF), se simboliza con la letra griega μ , y es un valor escalar adimensional que describe la proporción de fuerza de fricción entre dos cuerpos y la fuerza que los mantiene en contacto. Este coeficiente varía según la naturaleza de los materiales, ya sean materiales de origen natural como madera, cuero, metales (Tabla 1), cerámicos (Tabla 2) o polímeros (Tabla 3).

INTRODUCCIÓN

Tabla 1. Valores típicos de coeficientes de fricción en materiales ^{14, 15}

Material de la superficie estática	Material de la superficie en movimiento	Coeficiente de Fricción, μ	
		<i>Estático, μ_s</i>	<i>Cinético, μ_k</i>
Madera dura	Madera dura	-	0.129
Roble	Roble (paralelo al grano)	0.62	0.48
Roble	Roble (perpendicular al grano)	0.54	0.32
Hierro forjado	Roble	-	0.46
Ladrillo	Madera	0.6	-
Madera limpia	Metales	0.2-0.6	-
Cuero	Hierro	-	0.25
Cuero	Roble (paralelo al grano)	0.61	0.52
Cuero	Hierro forjado	-	0.56
Arenisca	Arenisca	-	0.364
Granito	Granito	-	0.303
Oro	Oro	-	1-1.5
Oro	Acero suave	-	0.4-0.5
Aluminio	Aluminio	-	0.8-1.2
Aluminio	Acero suave	-	0.5-0.6
Hierro	Hierro	-	0.8-1.5
Hierro	Acero suave	-	0.8-1.5
Titanio	Titanio	-	0.5-0.6
Titanio	Acero suave	-	0.4-0.6
Acero suave	Acero suave	-	0.7-0.9
Aleación de Cobalto	Aleación de Cobalto	-	0.3-0.5
Aleación de Níquel	Aleación de Níquel	-	0.6-0.9

Tabla 2. Valores típicos de coeficientes de fricción en materiales cerámicos ^{14, 15}

Material de la superficie estática	Material de la superficie en movimiento	Coeficiente de Fricción, μ	
		Estático, μ_s	Cinético, μ_k
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	-	0.3-0.6
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -SiC	-	0.53
Al ₂ O ₃ -SiC	Al ₂ O ₃ -SiC	-	0.68-0.84
BN	BN	-	0.25-0.5
B ₄ C	B ₄ C	-	0.53
Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	-	0.25-0.5
SiC	SiC	-	0.3-0.7
SiC	Si ₃ N ₄	-	0.53-0.71
Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄	-	0.25-0.82
TiC	TiC	-	0.3-0.7
WC	WC	-	0.3-0.7

Tabla 3. Valores típicos de coeficientes de fricción en materiales poliméricos ¹⁴

Material de la superficie estática	Material de la superficie en movimiento	Coeficiente de Fricción, μ	
		Estático, μ_s	Cinético, μ_k
Poliamida 66	Rodamiento de acero	-	0.57
Polioximetileno (POM)	Rodamiento de acero	-	0.45
Polieterecetona (PEEK)	Rodamiento de acero	-	0.49
Tereftalato de polietileno (PET)	Rodamiento de acero	-	0.68
Sulfuro de polifenileno (PPS)	Rodamiento de acero	-	0.70
Polietirimida (PEI)	Rodamiento de acero	-	0.43

1.3.2 *Fricción cinética*

Cuando una fuerza provoca un deslizamiento, la fuerza que se opone al movimiento subsiguiente se denomina la fricción cinética.¹¹ La fuerza de fricción cinética suele ser inferior a F_{\max} , siendo ésta la fuerza opuesta que actúa en un cuerpo tras superarse la fuerza de fricción estática. La fuerza de fricción cinética F_k , es proporcional a la fuerza normal y al coeficiente de fricción estático, μ_k ¹³ tal y como se detalla en la Ecuación 2.

$$F_k = \mu_k \cdot N \quad (2)$$

Los coeficientes de fricción cinéticos suelen ser ligeramente inferiores a los coeficientes de fricción estáticos, pero a altas velocidades se puede apreciar un descenso significativo en el coeficiente de fricción cinético haciendo que $F_k < F_{\max}$.

Debido a la variabilidad de las condiciones que afectan a la fricción, en la práctica es difícil distinguir entre coeficiente cinético y dinámico, siendo aún más difusa la diferencia en la transición del movimiento inminente al movimiento.¹¹

1.4 Desgaste

Debido a la fricción entre las dos superficies en contacto, o bien una o ambas sufren distintos grados de daño superficial o pérdida de material, siendo una de las principales¹⁶ causas de fallos y daños en los componentes mecánicos. En general, el desgaste sucede entre las asperezas de las superficies y no siempre implica la pérdida de materia,¹⁷ las modificaciones y/o deformaciones producidas en las superficies no provocan necesariamente cambios de peso o de volumen de las piezas siendo los daños solo observables con ayuda de microscopios.¹⁸

El desgaste se produce mecánica y/o químicamente y puede verse acelerado por el calor generado en la fricción. Los estudios llevados a cabo para comprender este fenómeno nos permiten clasificar los distintos tipos de desgaste según su mecanismo físico en: abrasivo, adhesivo, fatiga, químico (corrosivo), erosión y percusión y/o inducido por arcos eléctricos.^{16, 18, 19} Se estima que dos tercios de todo el desgaste contabilizado en la industria sucede debido al desgaste adhesivo y al desgaste abrasivo.¹⁸

1.4.1 *Desgaste adhesivo*

Los materiales con dureza similar suelen sufrir el desgaste adhesivo al deslizarse con o sin lubricación. Este desgaste es el más importante en las aplicaciones tribológicas y debe ser minimizado o evitar las condiciones en las que aparece.¹⁹ Cuando las superficies entran en contacto y comienzan a deslizarse, se crea una especie de soldadura entre las asperezas superficiales, que desgarran y arrancan material creando partículas de desgaste.

Dependiendo de la fuerza de esta unión entre las superficies y la ubicación de los daños es posible dividir el desgaste en ligero o intenso.¹⁶

El desgaste ligero aparece cuando la fuerza de la ‘soldadura’ en el punto de unión es menor que la fuerza de la fricción entre las dos superficies metálicas provocando una cizalladura en la unión. El desgaste de las piezas y la migración de material no es significativo, este tipo de desgaste aparece en piezas metálicas recubiertas por distintos tipos de materiales.

Cuando la fuerza de esta ‘soldadura’ es mayor que la fuerza de fricción entre las dos superficies, comienzan a aparecer rayaduras y marcas en el material metálico más blando. Cuanto mayor sea la fuerza de la soldadura y el área de la unión, mayor será el daño en las superficies llegando al punto de verse afectada también la superficie del metal más duro y apareciendo marcas profundas en ambas superficies.

1.4.2 Desgaste abrasivo

A diferencia del desgaste adhesivo, el desgaste abrasivo es producido por partículas externas o grandes irregularidades en las superficies de los materiales que al final acaban rompiéndose o desprendiéndose (Figura 2).²⁰ Cuando un material duro se desliza sobre una superficie más blanda, se daña el material de este último por deformación plástica, pudiendo acabar en la fractura y la pérdida de material.^{18, 19} Un ejemplo es el de las hojas de las turbinas en presas o en las hélices de los barco que sufren desgaste abrasivo al trabajar con agua que contiene sedimentos o partículas en suspensión.¹⁶

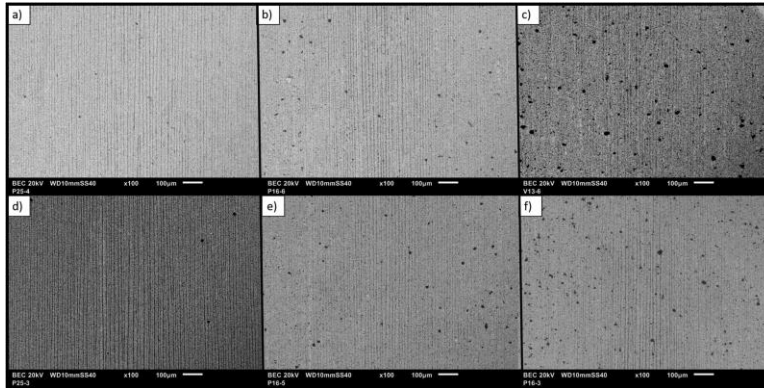


Figura 2. Microimágenes obtenidas en SEM que indican el aumento de los abrasivos incrustados en la superficie dañada con el aumento de la velocidad a una concentración de $0.1 \text{ g}_{\text{SiC}}/\text{cm}^3_{\text{agua}}$. Con una carga normal de 0.2 N , a) 40 rpm , b) 80 rpm y c) 150 rpm . Con una carga normal de 0.4 N , d) 40 rpm , e) 80 rpm y f) 150 rpm .²⁰

Los distintos tipos de desgaste abrasivo pueden clasificarse como: (a) Desgaste abrasivo de dos cuerpos, éste ocurre cuando una partícula abrasiva se desplaza sobre una superficie sólida produciendo un desgaste superficial. (b) Desgaste abrasivo de bajo estrés, aparece en sistemas en los que una rugosidad de una superficie dura actúa como una partícula abrasiva en la superficie del material más blando. Y, por último, (c) el desgaste abrasivo de tres cuerpos. Este desgaste tiene lugar cuando existen partículas abrasivas externas que se mueven entre dos superficies en movimiento.¹⁶

En cualquiera de los casos el desgaste es un fenómeno no deseable y que puede ser reducido recurriendo al pulimento de las superficies en contacto, el control de las temperaturas de operación, la composición de los materiales de trabajo, la limpieza de las superficies y una mejor lubricación.

1.5 Lubricación

El lubricante es una sustancia utilizada para controlar y reducir, la fricción y el desgaste de las superficies en contacto. Dependiendo de su naturaleza, también pueden utilizarse para eliminar los residuos del desgaste previniendo que entren en el sistema, la refrigeración del calor producido en las partes en movimiento, la protección de la maquinaria reduciendo las vibraciones y la fatiga superficial y por último, el sellado de gases.²¹

Existen distintos tipos de lubricantes, tanto miscibles en agua como inmiscibles,²² que, dependiendo de su origen y composición pueden ser agrupados en aceites minerales (provenientes del petróleo) y aceites sintéticos (creados o alterados para tener una estructura definida).²³ Estos lubricantes a su vez pueden catalogarse por su estado de agregación, su tipo de aplicación y su rendimiento.^{21, 23, 24}

Según su estado de agregación los lubricantes pueden ser:

► *Líquidos*: Lubricantes líquidos minerales, naturales, aceites sintéticos y emulsiones forman parte de esta categoría. Se pueden encontrar gran variedad de composiciones químicas permitiendo escoger entre un amplio espectro de propiedades y rendimientos. Es habitual que estén mejorados con aditivos que realcen o mejoren sus propiedades intrínsecas como por ejemplo el dialquilditiofosfato de zinc (ZDDP). Los ZDDP incrementan la vida del lubricante gracias a sus propiedades antioxidantes y evitan la corrosión de las piezas metálicas.

► *Sólidos*: Dentro de esta categoría se incluyen el grafito, los recubrimientos superficiales, los polímeros como el politetrafluoroetileno (PTFE), el polvo de MoS₂, los metales como Au, Pb, Zn o bronce. Estos materiales suelen ser utilizados en condiciones extremas como altas temperaturas, alta presiones o condiciones de alto vacío que no permitiría el uso de lubricantes líquidos o grasas.

► *Semisólidos*: En esta categoría se incluyen las grasas y los jabones emulsionados con aceites minerales o vegetales. Este tipo de lubricación es utilizada cuando un sistema de recirculación de lubricante líquido no es factible económicamente, no es necesario enfriar con aceites o no es posible aplicar un líquido en el sistema a lubricar. Las grasas se comportan como sólidos blandos que permiten la liberación de aceite en el sistema de forma controlada.

► *Poliméricos*: Los lubricantes poliméricos son similares a los lubricantes semisólidos pero la matriz que retiene los aceites tiene una estructura de esponja que mantiene la forma física del soporte donde será colocado. Puede contener más cantidad de aceite que un lubricante semisólido y se pueden instalar reservorios alrededor del soporte para que mantenga un suministro de aceite durante más tiempo.

► *Gases*: En esta categoría se encuentra el aire, suele ser utilizado como lubricante en sistemas con rodamientos a altas revoluciones²⁵.

1.5.1 Tipos de Lubricación

Según las condiciones en las que se encuentran las superficies en movimiento, se pueden describir distintos tipos de lubricación. Los dos regímenes de lubricación más básicos son la lubricación seca y la lubricación sólida.

La lubricación seca se produce cuando hay dos superficies en movimiento en ausencia de un lubricante, pero el agua adsorbida o los óxidos metálicos en la superficie de los sólidos pueden desempeñar la función del lubricante. Cuando las condiciones no permiten la aplicación de lubricantes líquidos, como por ejemplo en condiciones extremas de temperaturas o en el vacío, se recurre a recubrir o lubricar las superficies con materiales sólidos, como por ejemplo polímeros PTFE o polvo de MoS_2 .^{26, 27}

Cuando las condiciones permiten el uso de lubricantes líquidos, el aumento de la carga entre las dos superficies en presencia de lubricante crea diferentes situaciones para describir al sistema. Estas situaciones son conocidas como los regímenes de lubricación y pueden representarse en una curva de Stribeck (Figura 3), la cual representa el coeficiente de fricción frente a la velocidad de deslizamiento y donde una variación particular del CoF permite identificar los diferentes regímenes de lubricación: hidrostática, hidrodinámica, elastohidrodinámica, límite y mixta.^{4, 28, 29}

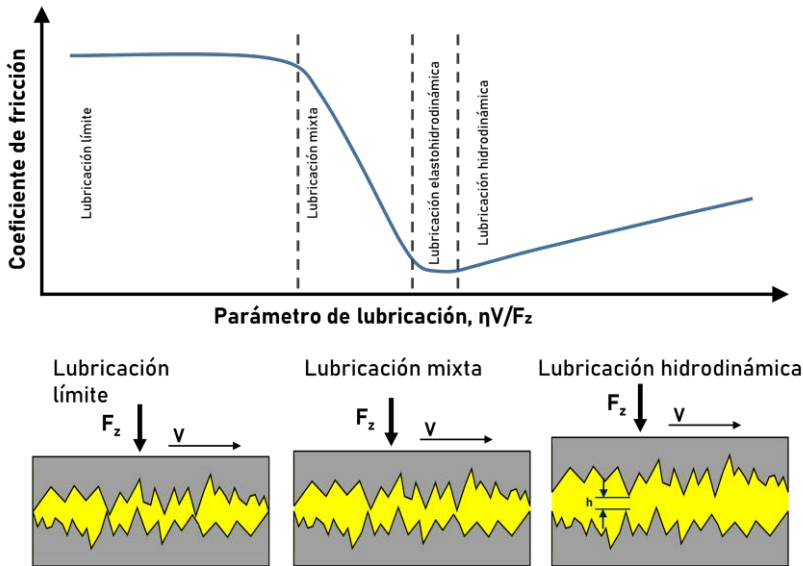


Figura 3. Curva de Stribeck y Regímenes de lubricación. Representación de la fricción en función de la viscosidad, la velocidad y la carga.

1.5.1.1 Lubricación hidrostática

La lubricación hidrostática sucede cuando el lubricante se bombea a alta presión desde el exterior hacia el soporte para mantener el fluido en el lugar deseado ya que sino este se escurriría. Además, evita que la capa de lubricación que recubre las superficies desaparezca en los inicios y parada del movimiento.²⁹

1.5.1.2 Lubricación hidrodinámica

La lubricación hidrodinámica está presente en el movimiento de las superficies en contacto de sistemas diseñados de tal forma que el lubricante penetra entre las zonas de contacto creando una capa de lubricación evitando el contacto directo de las superficies, como puede observarse en el esquema de

la Figura 3. Las piezas mecánicas pueden desgastarse al inicio y parada del movimiento al romperse la capa lubricación.^{5, 26, 30}

1.5.1.3 Lubricación elastohidrodinámica

La lubricación elastohidrodinámica se produce en condiciones de altas cargas o sólidos con superficies desiguales donde los sólidos sufren tensiones elásticas al contacto. Estas tensiones crean zonas de ‘muros de carga’ (*load-bearing*) que crean huecos casi paralelos que permiten al fluido atravesarlos. Como en la lubricación hidrodinámica, el movimiento de los sólidos en contacto genera un flujo inducido por la presión que actúa como fuerza de transporte (*bearing force*) en la zona de contacto. En condiciones de altas presiones la viscosidad del lubricante puede aumentar considerablemente. Una capa de lubricación elastohidrodinámica del fluido lubricante separa las dos superficies, aunque pueden ocurrir contactos entre las rugosidades más prominentes de los sólidos que provocan condiciones de lubricación mixta o límite.^{26, 29}

1.5.1.4 Lubricación límite

En el caso de la lubricación límite, las superficies se encuentran en contacto íntimo, sus rugosidades superficiales, y el calor generado por las presiones locales provoca que ciertas asperezas se rompan, creando desechos del desgaste. En condiciones de elevada presión y temperatura, los componentes del lubricante pueden reaccionar químicamente con las superficies de los sólidos en movimiento formando capas o recubrimientos altamente resistentes a la tenacidad, que permite soportar la carga y así evitar mayor desgaste o roturas. También se define lubricación límite a las

condiciones en las que la aplicación de la fuerza es realizada por las rugosidades superficiales en vez de por el lubricante.^{26, 29}

1.5.1.5 Lubricación mixta

La lubricación mixta se encuentra en la transición de los regímenes de lubricación elastohidrodinámico/hidrodinámico y el régimen de lubricación límite. Las asperezas de las superficies empiezan a entrar en contacto pudiendo formar puntos de unión y generar partículas de desgaste, aunque existe entre ellas suficiente lubricante como para que exista una lubricación hidrodinámica parcial previniendo la formación de partículas de desgaste.^{29, 31}

1.5.2 Aditivos

El rendimiento de los aceites bases viene determinado, entre otros parámetros, por sus características físicas como son la densidad y la viscosidad. Para mejorar estas propiedades, así como para alargar la duración del lubricante y/o del soporte, especialmente en condiciones ambientales extremas de temperatura y/o presión, se emplean aditivos que se agregan al aceite base en una determinada proporción.

Dependiendo de la función principal y ámbito de aplicación de los aditivos, estos pueden incluirse en varios grupos siendo los más importantes para su uso con rodamientos: los aditivos de mejora del índice de viscosidad, los aditivos antidesgaste y los aditivos antidesgaste a presiones extremas.²¹ Para el uso de lubricantes en otros sistemas también son de importancia los aditivos con capacidades inhibitoras de la oxidación, agentes antiespumantes, inhibidores de la corrosión, emulsionantes y biocidas.^{21, 22}

En la industria moderna, los lubricantes utilizados habitualmente consisten en aceites minerales que utilizan como aditivos compuestos orgánicos de fósforo y azufre.³² Debido a la reciente demanda de lubricantes de alta eficiencia que permitan un ahorro energético, así como un rendimiento estable y una reducción de emisiones, actualmente se está investigando y desarrollando de manera intensiva el uso de nanomateriales como aditivos.³³

2 ¿Qué son los nanomateriales?

Con el auge de la denominada nanotecnología se impuso la necesidad de una definición que determinara claramente qué son los nanomateriales. La Unión Europea mediante la Recomendación 2011/696/UE indica que la Organización Internacional de Normalización (ISO, *International Organization for Standardization*) define el término nanomaterial como el «*material que tenga cualquier dimensión externa en la nanoescala o con una estructura interna o superficial en la nanoescala. El término “nanoescala” se define como intervalo de tamaños entre aproximadamente 1 nm y 100 nm*». Pero estos nanomateriales están en gran parte conformados por una distribución de partículas de distintos tamaños, por lo tanto, la Recomendación también tiene en cuenta que los materiales con partículas agregadas o aglomeradas pueden llegar a liberar las partículas con dimensiones nanométricas a lo largo de su vida útil y compartiendo con las partículas agregadas las mismas propiedades. Teniendo en cuenta esta granulometría dispone, finalmente, que por nanomaterial «*se entiende un material natural, accidental o fabricado que contenga partículas, sueltas o formando un agregado o aglomerado y en el que el 50 % o más de las partículas en la granulometría numérica presente una o*

más dimensiones externas en el intervalo de tamaños comprendido entre 1 nm y 100 nm.» En la Figura 4 se puede observar una infografía que compara los tamaños de las estructuras del mundo natural con las estructuras que el hombre ha desarrollado a lo largo de últimos 50 años.³⁴

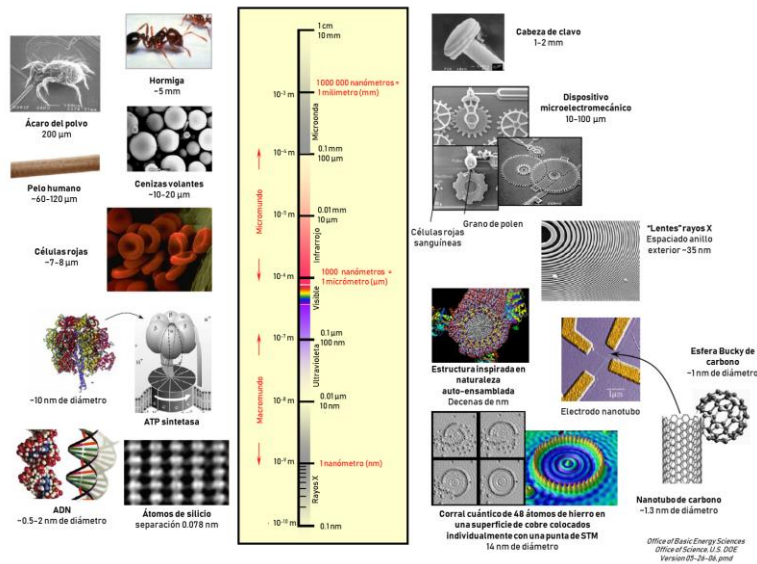


Figura 4. Escala de las cosas, desde los nanómetros hasta los centímetros. Traducida y adaptada de la Oficina de Ciencias de los Estados Unidos³⁴

El premio Nobel, Richard P. Feynman durante su discurso «*There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics*» en el encuentro anual de la American Physical Society de 1959 consideró la posibilidad de manipular individualmente los átomos como una forma de síntesis química.³⁵ Sin embargo, tuvo que pasar más de una década para que esta idea encontrara su demostración en el campo de la investigación práctica. El término nanotecnología apareció en la literatura científica por primera vez en 1974 citada por Norio Taniguchi de la Universidad de Ciencias de Tokio en

INTRODUCCIÓN

«*On the Basic Concept of “Nano-Technology”*»,³⁶ para describir el funcionamiento de un semiconductor en un fino recubrimiento del orden de los nanómetros (10^{-9} m).

A finales de los años 90 y principios del 2000 la mayoría de las naciones industrializadas impulsaron el desarrollo de iniciativas nanotecnológicas fomentando todo tipo de actividades relacionadas con los nanomateriales. En 1989, Donald M. Eigler, Erhard K. Schweizer y su equipo, trabajadores de IBM, consiguieron representar el logotipo de la empresa alineando 35 átomos individuales de xenón asistidos por un microscopio modificado de efecto túnel modificado tal y como se observa en la Figura 5.^{37,}

38

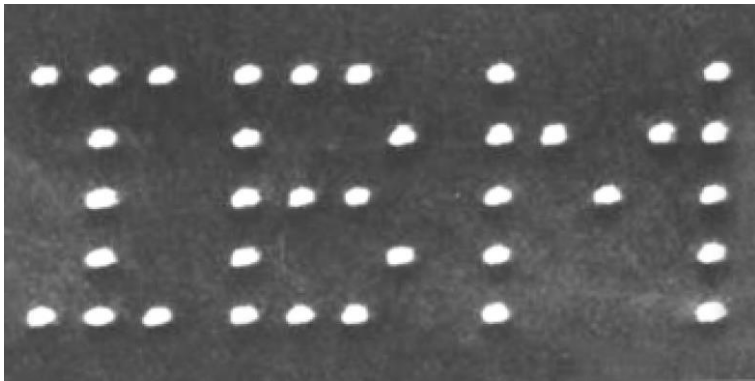


Figura 5. Representación del hito conseguido por Don Eigler en IBM.^{37, 38}

El inicio de la nanotecnología basada en el carbono tiene como hito destacado el descubrimiento de una nueva estructura molecular, el fullereno- C_{60} en 1985.³⁹ Este hecho encaminó la investigación hasta el hallazgo en 1991 de otra estructura molecular relacionada, los nanotubos de carbono. Estas estructuras son conocidas por sus propiedades conductoras de calor y

electricidad; así como por tener una resistencia 100 veces mayor que a la del acero siendo su peso solo un sexto de éste. En paralelo a estos avances, diferentes grupos de investigación realizaron sus estudios en nanocristales semiconductores desarrollando finalmente los ‘*quantum dots*’, o los puntos cuánticos. Las propiedades de este tipo de nanopartículas se encuentran entre las de un material semiconductor y las de una molécula discreta.

Los procesos de obtención de nanomateriales se puede dividir en dos categorías, la síntesis ‘*top-down*’ (arriba-abajo) y la síntesis ‘*bottom-up*’ (abajo-arriba):

- Síntesis ‘*Top-Down*’: En castellano se entiende por ‘de lo grande a lo pequeño’, se produce una miniaturización a tamaño nanométrico de los mecanismos y estructuras de sistemas de tamaño macro. Este tipo de producción es una de las técnicas más utilizada en el campo de la electrónica, como por ejemplo la fabricación de diodos emisores de luz (*LEDs*) nanoestructurados o chips con circuitos ópticos integrados (*PICs*).^{40, 41} La desventaja principal de este método es la pérdida de materia prima durante las distintas etapas de la producción.
- Síntesis ‘*Bottom-Up*’: Al revés que antes, en este tipo de producción se parte de estructuras nanométricas, como átomos y moléculas, y mediante procesos de ensamblado o auto ensamblado se obtienen estructuras y/o mecanismos de mayor tamaño. Es considerada la aproximación más

“real” a la nanotecnología permitiendo superar los límites de la miniaturización, con un mayor control y precisión de los materiales utilizados. Algunos ejemplos de métodos son la producción sol-gel o las síntesis de nanoestructuras de carbono, como los nanotubos.⁴²⁻⁴⁴

2.1 Propiedades

Los nanomateriales exhiben propiedades físicas, químicas y biológicas diferentes a las esperadas para el mismo material macroscópico. La tecnología actual nos permite crear una amplia variedad de nanomateriales con morfologías tan diversas como nanohilos, nanoarcillas, nanotubos, nanoláminas, nanopoliedros, con un mayor control de sus propiedades fisicoquímicas y de la reactividad química.⁴⁵

Las formas y tamaños de las unidades que conforman los nanomateriales pueden afectar a sus propiedades físicas. La Copa de Licurgo (Figura 6) es un ejemplo que demuestra el comportamiento diferencial de las nanopartículas de oro con respecto al mismo material a escala macroscópica. En ellas, su tamaño y forma afecta a la interacción con la luz obteniendo diferentes colores alejándonos del típico color dorado que exhibe el oro a escala masiva. Esta copa de vidrio del s. IV fue fabricada con vidrio dicroico romano observándose diferente color si la luz se refleja o si pasa a través de ella. El vidrio tiene embebido nanopartículas de oro y plata dispersas de forma coloidal, pudiendo ser una mera contaminación del vidrio en su creación o voluntad expresa de los artesanos que lo crearon.^{46, 47}



Figura 6. Copa de Licurgo. La copa es de color verde al ser iluminada desde fuera y de color rojo-morado cuando es iluminada desde el interior.⁴⁷

En la época medieval, los artesanos vidrieros también se aprovecharon de las capacidades ópticas de añadir partículas metálicas en el vidrio para crear las vidrieras de iglesias y catedrales. Los análisis muestran el uso de nanopartículas de oro y plata de distintos tamaños y formas que les permitió obtener vidrios de variados colores. Estas partículas también se encontraron en vidrios producidos en el imperio chino, así como también porcelanas con nanopartículas de oro.

Entrados en el medievo, los alquimistas ya tenían conocimientos en el uso de dispersiones coloidales, incluso para el ámbito medicinal, aunque desconocían la base científica para explicar estas capacidades y no se regían bajo un protocolo para su preparación. En 1857, Michael Faraday fue el primer científico en estudiar de un modo riguroso y científico la preparación y las propiedades de suspensiones coloidales de oro.

2.1.1 Propiedades morfológicas y estructurales

Las nanopartículas cuentan con una elevada área superficial específica que afecta a su solubilidad y reactividad. Propiedades que hay que tener en cuenta, por ejemplo, en los procesos de sinterización, donde las partículas que conforman un material son compactadas y tratadas con calor. Esta transferencia de calor y masa a través de las nanopartículas juegan un papel importante ya que determina las propiedades superficiales e internas del material o producto final. También, en algunos casos, la estructura cristalina de las partículas puede cambiar en la escala de los nanómetros. Estos nanomateriales pueden ser clasificados según el número de sus dimensiones que los conforman se encuentran fuera de la nanoescala:⁴⁸

- ▶ **Cerodimensional (0D):** En esta categoría se encontrarían nanopartículas esféricas, donde ninguna de sus dimensiones excede los 100 nm. Ejemplos de ellas pueden ser las nanoesferas metálicas de oro, plata, hierro; cerámicas de óxido de cobre, dióxido de circonio, dióxido de sílice; los puntos cuánticos de sulfuro de zinc, seleniuro de cadmio, sulfuro de cadmio; y los puntos cuánticos de carbono. Aunque la mayoría de los nanomateriales en esta categoría son de forma esférica, como los nanoclúster, también pueden exhibir distintas formas particularmente en el caso de algunos nanocristales como se puede observar en la Figura 7,⁴⁹ ya sea como estructuras individuales o formando parte de una matriz.

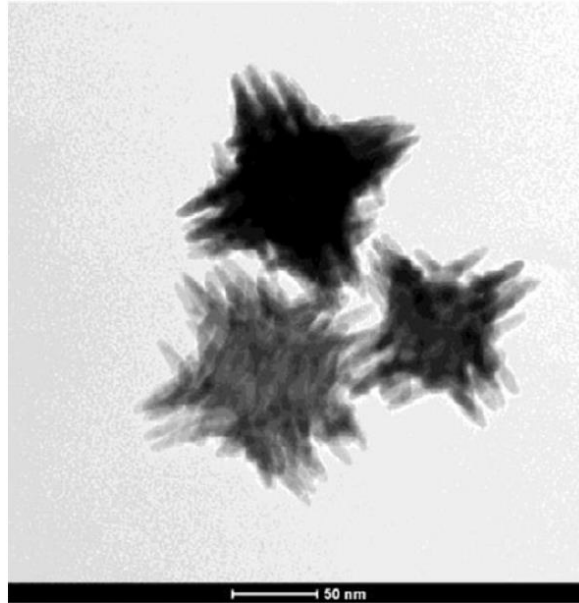


Figura 7. Imágen de TEM de nanopartículas de MnO con forma de erizo. Figura adaptada de *Nano-Sized Multifunctional Materials*.⁴⁹

► Unidimensionales (1D): Los nanotubos, nanobastones, nanohilos y nanofibras son el tipo de nanomaterial más característico de esta categoría. Un ejemplo son los nanotubos de carbono o los nanohilos de plata (Figura 8).^{50, 51}

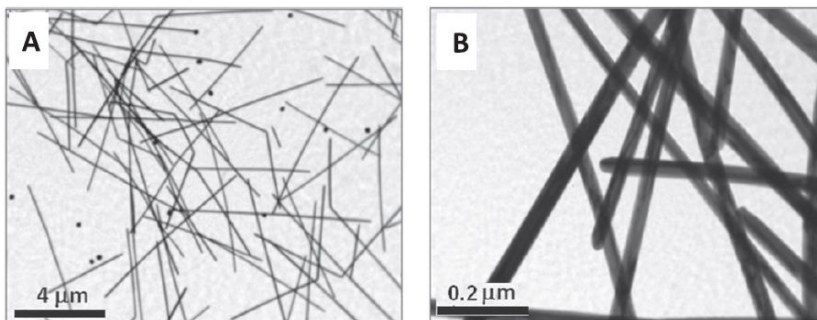


Figura 8. Imágen de TEM de nanohilos de plata. (a) Imágen que muestra nanohilos y algunas nanoesferas de plata. (b) Imágen aumentada de los nanohilos de plata.⁵¹

INTRODUCCIÓN

► Bidimensionales (2D): Los nanomateriales bidimensionales tienen a su principal representante en el Grafeno, que son láminas de carbono con el ancho de un solo átomo. Otro tipo de materiales que entran en esta categoría son los nanorecubrimientos, nanocapas, nanopelículas.^{52, 53}

► Tridimensionales (3D): Estos materiales exceden en todas sus dimensiones los 100 nm pero están constituidos por unidades que están dentro de la nanoescala, son un ejemplo las estructuras formadas por multinanocapas, polvos de nanopartículas o haces de nanohilos (Figura 9).⁵⁴

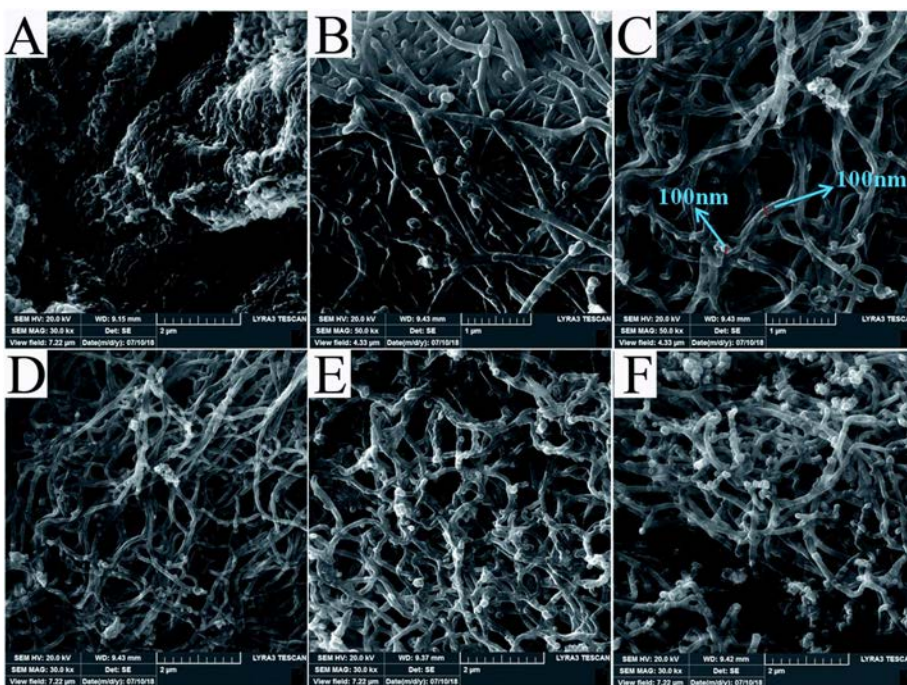


Figura 9. Imágenes SEM de (A)-(B) nanofibras de polipirrol y (C)-(F) nanocompuestos de nanofibras de polipirrol con óxido de níquel.⁵⁴

2.1.2 *Propiedades mecánicas*

Los materiales cristalinos tienen una mayor dureza al disminuir el tamaño de los cristales que los conforman, así como una fuerza mecánica alta.⁵⁵ Estas propiedades mecánicas pueden aparecer en los materiales cerámicos y metálicos al reducirse su tamaño hasta la nanoescala.

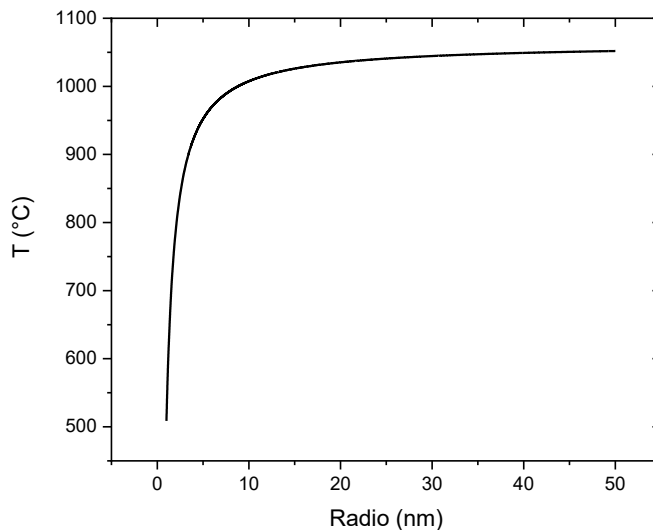


Figura 10. Variación del punto de fusión de partículas de oro aglomeradas en función de su radio.⁵⁶

2.1.3 *Propiedades térmicas*

Los materiales conformados por nanopartículas pueden presentar puntos de fusión inferiores a los esperados en material en su estado habitual. En la escala de los nanómetros, los átomos necesitan menos energía para moverse que los átomos de materiales macroscópicos, dando lugar a que la fusión se produzca a temperaturas menores. Tomando como ejemplo el oro, en su forma macroscópica tiene un punto de fusión de 1063 °C (1337 K) pero en las nanopartículas de oro, AuNPs, con radios de 10 nm el punto de fusión

comienza a descender ligeramente como se puede observar en la figura 10, llegando a descender hasta casi 500 °C en partículas de 2 nm.⁵⁶

2.1.4 Propiedades catalíticas

Se puede tomar como ejemplos las nanopartículas de oro o las nanopartículas de óxidos metálicos como el TiO₂ y el CuO; las primeras muestran características catalíticas que no se observan en el oro en bruto que es un metal estable e inerte químicamente catalogado de noble.⁵⁷ Las nanopartículas de óxido metálicos que tienen propiedades semiconductoras tienen gran interés en el campo de la fotocatalisis ya que debido a la estructura de sus bandas energéticas generan pares electron-hueco al ser expuestas a luz ultravioleta, visible o infrarroja y reaccionan con moléculas de H₂O y O₂ adsorbidas en su superficie produciendo radicales hidroxilo, •OH, y peróxido, •O₂⁻.⁴⁸

2.1.5 Propiedades eléctricas y magnéticas

Gran variedad de dispositivos electrónicos se benefician del uso de nanopartículas, ya que gracias a sus propiedades y tamaño mejoran sustancialmente su rendimiento. El titanato de bario es un ejemplo de cómo las propiedades electromagnéticas pueden variar dependiendo del tamaño y forma de las partículas. La ferroelectricidad del BaTiO₃ tiende a desaparecer en nanopartículas de 10 nm de diámetro mientras que en nanohilos de 10 nm de diámetro, se mantiene intactas.⁵⁸

Materiales como el óxido de grafeno reducido (*reduced graphene oxide*, rGO), tienen propiedades eléctricas particulares como una alta conductividad, un comportamiento ambipolar típico y una estructura de

bandas de energía que permite su uso en transistores de efecto campo o en circuitos de radiofrecuencia.⁵⁹

2.1.6 Propiedades ópticas

La absorción de luz de las nanopartículas ocurre a longitudes de onda diferentes de las esperadas en un material de dimensiones estándar. Volviendo al oro como ejemplo, en las AuNPs se observan propiedades ópticas como la absorción de luz por resonancia de plasmón superficial.⁶⁰ Esta absorción se ve influenciada por el diámetro de las nanopartículas haciendo que su máximo se desplace desde 518 nm para AuNPs de 5 nm de diámetro, hasta 520 nm para AuNPs de 20 nm y 527 nm para AuNPs de 50 nm. El hecho de que las nanopartículas sean más pequeñas que la longitud de onda de la luz visible, hace que la luz dispersada por las partículas se pueda considerar despreciable.⁶¹

2.2 Tipos de nanomateriales

Según la naturaleza química de los nanomateriales estos se pueden clasificar en dos grandes grupos según su origen, en: inorgánico y orgánico. Existen materiales híbridos que son una mezcla de estos dos grupos como pueden ser algunas nanocomposiciones y/o nanocomposiciones poliméricas que contienen materiales orgánicos e inorgánicos en distinta proporción que comparten las propiedades de interés de cada uno.

2.2.1 Nanomateriales de origen Inorgánico

► Metálicos: En esta subcategoría encontramos a los nanomateriales conformados completamente por metales,⁶² siendo su estructura un núcleo de átomos metálicos ordenados mientras que en las capas externas los átomos pierden este orden.

► Óxidos metálicos: Los nanomateriales de óxidos metálicos tienen propiedades fisicoquímicas y estructuras que pueden diferir del mismo material de tamaño macroscópico, convirtiéndolos en materiales muy versátiles pudiendo ser empleados por: sus propiedades ópticas en dispositivos sensores, sus propiedades electromagnéticas en sistemas piezoeléctricos, sus propiedades como catalizadores o su capacidad de reconocimiento en el desarrollo de sensores moleculares.⁶³

► Puntos cuánticos: Son nanopartículas que debido a su importancia en la nanotecnología y bioanalítica actual merecen un apartado para tratarlas en mayor profundidad.

2.2.1.1 Puntos cuánticos

El otro gran grupo dentro de los nanomateriales inorgánicos son los puntos cuánticos.⁶⁴ Estas nanopartículas son un tipo de cristales semiconductores con tamaños inferiores a los 10 nm. Su composición es variada, siendo algunos de los más estudiados los puntos cuánticos de CdS, CdSe y ZnS, aunque también son bien conocidos los puntos cuánticos de Pb o Hg.^{65, 66}

Este tipo de nanopartículas presentan un confinamiento cuántico electrónico en la que la densidad de sus estados decrece hasta cerca del límite entre la banda de valencia y la banda de conducción, dando con ello lugar a la aparición de los excitones. De esta manera se obtienen materiales semiconductores con propiedades ópticas y electrónicas que difieren de los observados en el material macroscópico. Al absorber la luz los excitones generados presentan una alta luminiscencia, con un rendimiento cuántico entre

0.1 y 0.9 y unos coeficientes de extinción elevados, entre 10^5 y 10^7 $M^{-1}cm^{-1}$.⁶⁷,

68

Los puntos cuánticos mantienen una red cristalina similar a los minerales de su misma composición. La modificación de su tamaño y forma está directamente relacionada con los cambios en sus propiedades fotoluminiscentes y electrónicas. El tamaño de la brecha energética aumenta con la disminución del tamaño del nanocrystal, al mismo tiempo que el excitón es confinado a dimensiones menores que las de su radio de Bohr. Esta relación directa entre tamaño y energía permite la síntesis de puntos cuánticos con una longitud de onda de emisión específica y un ancho de banda de emisión en sintonía con el índice de polidispersión.

Para la síntesis de puntos cuánticos se puede optar por el procedimiento de generar un núcleo de una composición determinada y recubrirlo con una capa de otra composición obteniendo con ello puntos cuánticos con heteroestructura tipo I o tipo II como los representados en la Figura 11. Los puntos cuánticos tipo I son nanopartículas en las que se genera el excitón en su núcleo, como por ejemplo los de CdSe/ZnS y CdTe/ZnS. En los puntos cuánticos tipo II los saltos electrón-hueco ocurren entre el núcleo y su capa externa encontrándose el caso de CdTe/CdSe donde el defecto de carga está localizado en el núcleo, mientras que en el CdS/ZnSe sucede al revés y el defecto de carga se encuentra en la superficie. Para los puntos cuánticos que no encajan dentro de estas dos categorías podemos hablar de puntos cuánticos Cuasi-Tipo II, como por ejemplo el CdSe/CdS, en los que el electrón se encuentra en el límite entre el núcleo y el caparazón. Para el caso de los

puntos cuánticos que generan los excitones en su superficie (ZnSe/CdSe y CdS/CdSe) se los denominan puntos cuánticos Tipo I-Inverso.⁶⁹

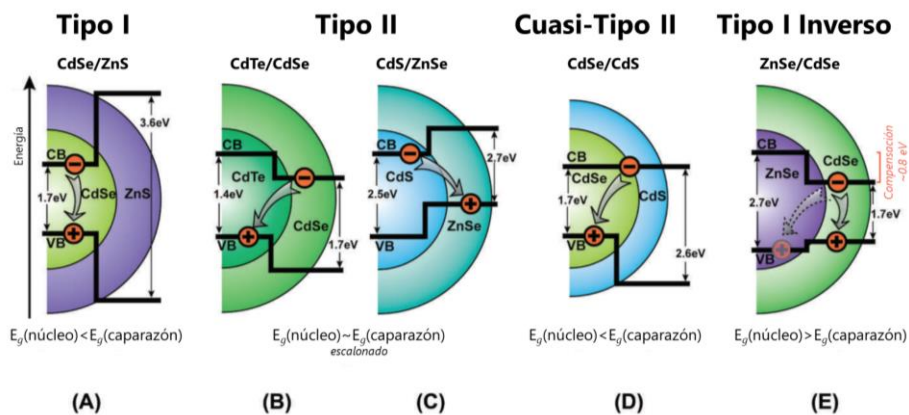


Figura 11. Representación de las brechas energéticas según los materiales del núcleo y del caparazón.⁶⁹

2.2.2 Nanopartículas de origen Orgánico

Entre las nanopartículas de origen orgánico podemos destacar ciertos grupos como son:

- Derivados del grafeno: La IUPAC, en su *Gold Book* define al grafeno como una estructura de grafito de una sola capa de carbonos, siendo su naturaleza análoga a la de un hidrocarburo aromático policíclico de tamaño cuasi infinito.⁷⁰ Los carbonos están enlazados entre sí a través de sus orbitales híbridos sp^2 .⁷¹

El grafeno posee un área superficial específica superior al negro de carbón (producto de la combustión incompleta de derivados del petróleo) siendo más similar a la del carbón activado.⁷² Es un semiconductor con una banda prohibida aproximadamente de 0 eV, haciendo que el grafeno se

comporte como un metal al conducir los electrones y presentado ciertas estructuras con un comportamiento superconductor.^{73, 74} Sus propiedades ópticas permiten que sea altamente opaco a pesar de ser una lámina monoatómica.⁷⁵ Es uno de los materiales más fuertes testados con 130.5 GPa en tensión de rotura y 1 TPa en el módulo de Young.⁷⁶

El grafeno puede ser nanoestructurado empleando distintas técnicas: litografía con haces de electrones, síntesis químicas, síntesis electroquímicas, reducción de óxido de grafeno, métodos hidrotérmicos y métodos hidrotérmicos asistidos por microondas. Algunos ejemplos de grafeno nanoestructurado son los nanotubos de carbono, los fullerenos y los puntos de carbono.⁷⁷

► Puntos de carbono: Los puntos de carbono, en inglés conocidos como *carbon dots* (CDs), es un término que engloba a tres nanoestructuras del grafeno, aunque, en una acepción más general, cualquier nanomaterial compuesto principalmente de carbono se podría catalogar como CDs y por lo tanto considerarse un grupo independiente. Estas nanopartículas tienen al menos una de sus dimensiones menor de 10 nm, y en general están por debajo de los 30 nm. Las estructuras de los CDs consisten en carbonos sp^2/sp^3 y grupos funcionales de oxígeno y nitrógeno. Tienen baja toxicidad y son estables tanto fotoquímica como químicamente. También poseen propiedades luminiscentes y la posibilidad de modificar su superficie con otros grupos funcionales.^{78, 79} Los CDs fueron descubiertos en 2004 por el grupo del profesor Scrivens de la Universidad de Carolina del Sur (EE.UU.) durante la separación electroforética preparativa de nanotubos de carbono de pared simple

(SWCNTs).⁸⁰ La electroforesis del hollín obtenido mediante el método de descarga para fabricar SWCNTs dio origen a tres bandas diferentes: nanotubos largos, que apenas se desplazaban, una banda oscura de movimiento lento, resultado de material tubular corto e irregular, y una tercera banda rápida y altamente fluorescente que finalmente resultaron ser nanopuntos de carbono (CNDs, *carbon nanodots*).

Las tres estructuras representativas de los CDs son: los puntos cuánticos de grafeno (GQDs, *graphene quantum dots*), los nanopuntos de carbono (CNDs) y los puntos de polímeros (PDs, *polymer dots*) como pueden observarse en la Figura 12.⁸¹ Los GQDs consisten en unas pocas láminas de grafeno con grupos funcionales en sus bordes, esto les confiere un aspecto particular en el que su altura es menor que su anchura/diámetro. Los CNDs son partículas esféricas que pueden diferenciarse en dos subcategorías: las nanopartículas de carbono que no tienen una red cristalina y los puntos cuánticos de carbono (CQDs, *carbon quantum dots*) que, al ser observados bajo el microscopio de alta resolución, sí muestran una red cristalina.^{81, 82} Por último, los PDs son partículas formadas por agregados poliméricos preparadas a partir de monómeros o polímeros lineales.⁸¹

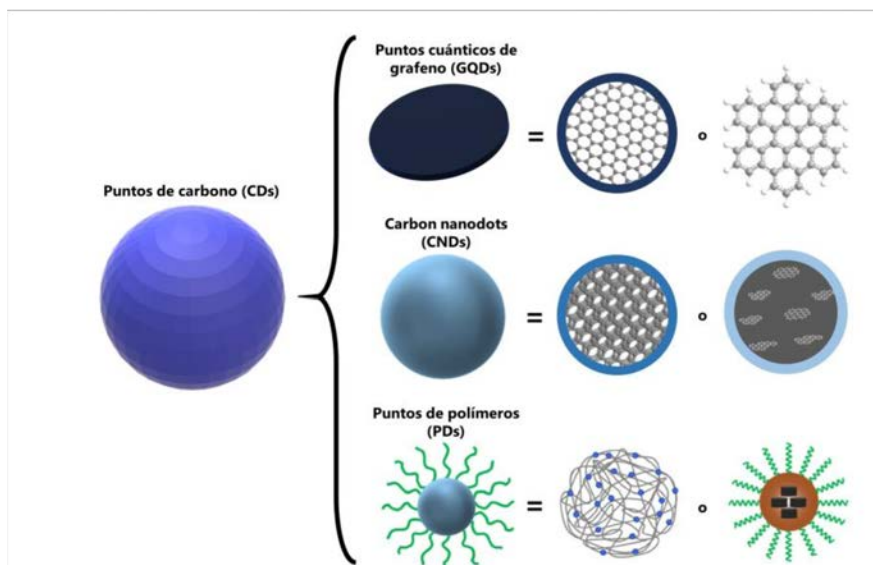


Figura 12. Clasificación de los tipos puntos de carbono según su nanoestructura.

Los CDs pueden obtenerse empleando una metodología “*top-down*” utilizando como fuente inicial de carbono el polvo de grafito, nanotubos, fibras de carbono, fullerenos. Estos nanomateriales mantienen una estructura de carbono sp^2 , por lo que no tienen una banda energética eficiente para poseer fotoluminiscencia, siendo necesario modificar el tamaño y su química superficial durante su proceso de fabricación, para poder obtener partículas capaces de emitir fotones.⁸¹

También pueden obtenerse mediante los métodos “*bottom-up*” empleando los procedimientos anteriormente descritos, como las síntesis hidrotérmicas.^{79, 81-83} Estas aproximaciones permiten obtener CDs fluorescentes a gran escala,⁸⁴ tanto CNDs como PDs, que contengan una funcionalización superficial dada por la presencia de grupos como $-OH$, $-COOH$, $-C=O$ y $-NH_2$.

Una de las propiedades de los puntos de carbono es su capacidad para la excitación multifotónica,⁸⁵ (MPE, *multi-photo excitation*). El luminóforo es excitado simultáneamente por dos fotones y la energía de estos se combina dando como resultado a un estado final similar al que se obtendría de ser excitado por un solo fotón con el doble de energía. Esta característica permite utilizar fuentes de excitación menos intensas,⁸⁶ permitiendo el empleo de técnicas microscópicas de análisis en muestras fotosensibles, y reducción de los procesos de fotoblanqueo, autoabsorción y/o autofluorescencia.

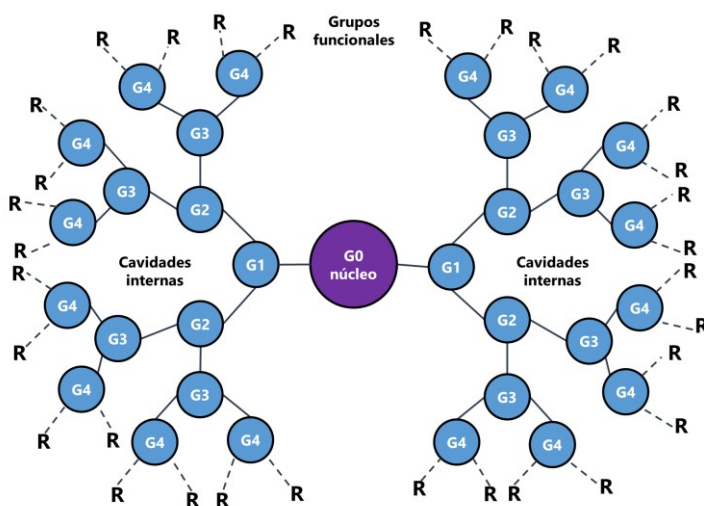


Figura 13. Representación esquemática de la estructura general de un dendrímero

► Dendrímeros: Los dendrímeros forman parte de los materiales tridimensionales de tamaño nanométrico sintetizados a partir de polímeros. Esta nanoestructuración da lugar a partículas formadas por una matriz polimérica de crecimiento arborescente que pueden tener un gran número de grupos funcionales en sus ramificaciones, siendo ésta su característica más importante ya que posibilita el diseño y fabricación de nanopartículas con

estructuras multifuncionales ‘a la carta’ como puede verse en la Figura 13.^{87, 88} La estructura generada permite la adsorción o enlace de distintos compuestos, así como procesos de inclusión en sus cavidades internas.

2.2.3 Origen mixto

Los nanomateriales híbridos están conformados por la mezcla de dos o más tipos de nanoestructuras diferentes siendo una de las fuentes principales de nanocompuestos dentro de la categoría 3D. Al combinar nanomateriales con distintas propiedades se puede diseñar un nuevo nanocompuesto con un fin y aplicación concreta. Los componentes utilizados en el diseño de estos materiales pueden ser todos de origen orgánico como en la síntesis de nanocompuestos poliméricos o la síntesis híbrida que tiene lugar con materiales orgánicos e inorgánicos, como por ejemplo la síntesis de fases sensoras, materiales adsorbentes o membranas de intercambio iónico que están conformadas por matrices orgánicas con partículas inorgánicas embebidas.⁸⁹⁻⁹²

2.3 Aplicaciones

En el s. XXI la nanotecnología ha incursionado con fuerza en una amplia variedad de campos, como pueden ser industria, salud o medioambiente entre otros, gracias al nuevo abanico de aplicaciones y características que ofrece la nanoescala. Nuevas ideas y tecnologías son desarrolladas globalmente en los laboratorios de investigación, desde grupos dedicados a la alimentación hasta los centrados en tecnología espacial. En el mercado actual se encuentran infinidad de productos que se nutren de esta nanotecnología.

2.3.1 *Industria tecnológica*

En la industria aeroespacial el uso de nanomateriales reduce los altos costes del lanzamiento de satélites y transbordadores mediante el uso de nuevos nanocompuestos como por ejemplo los polímeros de alto rendimiento. Estos polímeros están formados por nanohilos que permiten una mayor carga con un menor consumo de combustible gracias a las mejoras estructurales y al aligeramiento de los materiales que componen la nave.⁹³

Otro uso de nanohilos en la industria es la fabricación de pantallas flexibles más delgadas. Con este material se pueden crear monitores de matrices activas en las que cada pixel de la imagen tiene su propio circuito, por ejemplo, en los monitores QLED (*quantum dot light-emitting diodes*) se utilizan puntos cuánticos como diodos emisores de luz.⁹⁴

En el sector energético, podemos encontrar el desarrollo de nuevos sistemas de almacenamiento para una gestión de energía más eficiente y una reducción de consumo. El uso de nanoestructuras metálicas para la mejora del rendimiento de baterías de litio-azufre (Li-S),⁹⁵ permite que superen en densidad energética y longevidad a las actuales baterías de ion de litio. Aunque también se han desarrollado mejoras para las actuales baterías de ion de litio aumentando la eficiencia de las mismas con la ayuda de nanotubos de carbono.⁹⁶ Los paneles solares han mejorado su eficiencia gracias a nanomateriales que permiten una mejor absorción de luz a menor coste y la reducción de tamaño también habilita el uso de placas en dispositivos móviles.⁹⁷ El diseño de películas con nanoprismas de plata, que bloquean la

luz del infrarrojo cercano, permiten un ahorro energético cuando se recubre con ellas el vidrio de las ventanas.⁹⁸

La nanotecnología también aporta sus beneficios mediante la inclusión de diversos nanomateriales en los tejidos textiles, permitiendo reducir su peso, aumentar su resistencia, mejorar su aislamiento térmico, evitar los malos olores e incluso repeler la suciedad. El siguiente paso es la inclusión de nanomateriales con capacidades sensoras que amplíen las funcionalidades de la denominada ropa inteligente.⁹⁹

2.3.2 Salud y alimentación

Mucha de las aplicaciones de la nanotecnología desarrolladas para el mundo de la medicina aún se encuentra en fases de estudio debido a los procedimientos previos necesarios para poder ser empleadas en seres humanos. La mayoría de estas aplicaciones están fundamentalmente dirigidas a la lucha contra el cáncer, mediante el desarrollo de técnicas de diagnóstico temprano o tratamientos de alta especificidad.

En el campo de la salud, la nanotecnología cubre dos frentes diferentes: el diagnóstico y/o el tratamiento de enfermedades, por ejemplo con los sistemas de liberación controlada de medicamentos (*drug-delivery systems*, DDS), entrando también en algunos casos en lo que se ha dado en llamar *teranóstica* donde se abordan ambos aspectos en conjunto.¹⁰⁰

Los sistemas para la liberación controlada de medicamentos se desarrollan buscando la dosificación en la zona a tratar, reduciendo así los efectos secundarios de las células colindantes. Los liposomas y nanomicelas

INTRODUCCIÓN

son dos de las nanoestructuras más importantes estudiadas para este fin.¹⁰¹⁻¹⁰³ Como evolución de estas nanoestructuras se están diseñando nanoportadores inspirados en la estructura exterior de virus, los virosomas, con el fin de simular la estrategia que permitan evitar al sistema inmunológico y llegar a las células diana.¹⁰⁴

La detección temprana de los cánceres es importante en la medicina diagnóstica. Así, la nanotecnología ayuda en este campo con, por ejemplo, el diseño de sensores basados en puntos cuánticos que permitan la diferenciación entre células sanas y tumorales.¹⁰⁵ También se encuentran en desarrollo metodologías para el estudio y evolución de enfermedades que en la actualidad son incurables, crónicas o se tiene poco conocimiento sobre ellas. Un ejemplo de lo anteriormente citado es el uso de nanoclústeres de oro, AuNCs, bioconjugados con anticuerpos como marcadores para la detección de metalotioneínas en tejidos oculares mediante su análisis con ablación láser acoplado a espectrometría (LA-ICP-MS).¹⁰⁶

Un campo emergente en la última década es el diseño y construcción de nanorobots,¹⁰⁷ dispositivos de tamaño atómico, molecular y/o celular que puedan ser introducidos en seres vivos como sensores de moléculas específicas, programados para diagnosticar y tratar enfermedades.^{108, 109}

La industria alimentaria también está siendo cada vez más consciente de las ventajas que ofrecen la nanotecnología. Una de las ramas de estudio es el diseño de nanocápsulas que permitan la protección de compuestos lábiles de gran interés alimentario como vitaminas o antioxidantes.^{110, 111} Otro ejemplo es el desarrollo de los denominados envases inteligentes que alarguen la

conservación de los alimentos, con gran importancia sanitaria, económica y medioambiental.¹¹² Entre las capacidades que ofrecen estos envases se encuentran la reducción de la exposición de alimentos a la luz solar, la presencia de indicadores de frescura y el control de la humedad,¹¹³ así como la mejor conservación de los alimentos mediante envases con nanopartículas de plata, conocidas por su capacidad antibacteriana.¹¹⁴

2.3.3 Contaminación de aire y aguas

La calidad del agua y del aire es uno de los principales problemas en las grandes ciudades. En la actualidad, este problema se está reduciendo mediante la aplicación de políticas medioambientales que regulan las emisiones contaminantes y la adopción de procesamientos más eficientes de los residuos. Pero también es necesario el desarrollo de nuevos métodos con los que remediar y/o controlar la contaminación del medioambiente. Los nanomateriales están permitiendo producir sensores para la detección de metales como el mercurio,^{115, 116} o la degradación de los contaminantes en las aguas residuales de la industria.¹¹⁷ El diseño de membranas con grafeno han posibilitado la nanofiltración de microcontaminantes o membranas selectivas a aniones radiactivos de iodo.^{118, 119}

3 Nanotecnología ‘verde’

La nanotecnología ha evolucionado y explotado su potencial durante los últimos 40 años, siendo el siguiente paso la optimización de las síntesis hacia estrategias verdes, ecológicas y sostenibles, adoptando síntesis que reduzcan el uso de compuestos peligrosos como borohidruro de sodio o hidroxilaminas,¹²⁰ o procedimientos como la irradiación ultravioleta, aerosoles

INTRODUCCIÓN

y litografías que no son respetuosos con el medioambiente. Por lo tanto, uno de los primeros pasos en la investigación es la búsqueda de síntesis de origen biológico que permitan obtener nanopartículas biocompatibles, no tóxicas y respetuosas con el medioambiente.

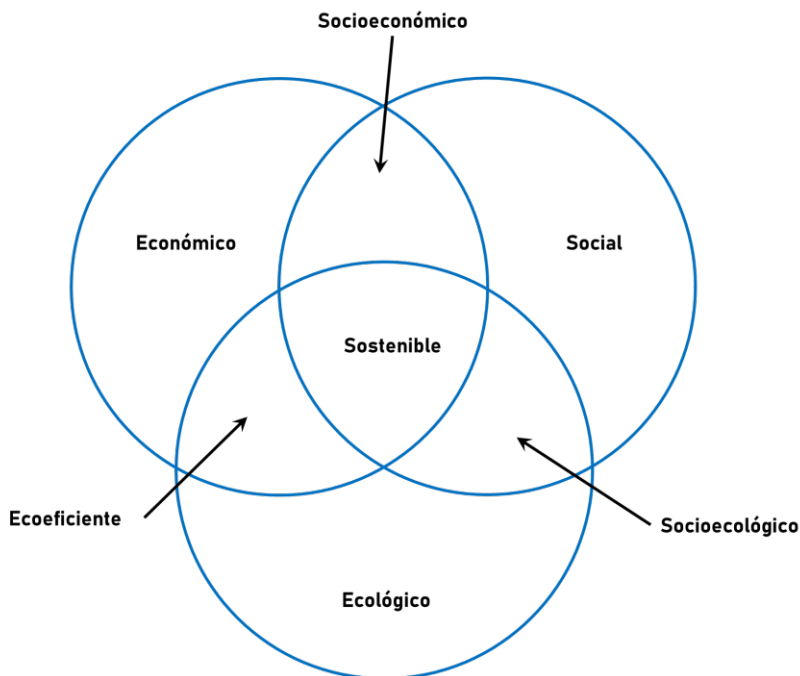


Figura 14. Diagrama de Venn para el desarrollo sostenible.¹²¹

El desarrollo de estas nuevas aproximaciones para la fabricación de nanopartículas y nanomateriales en laboratorio e industria, han sido lastradas por el desconocimiento de los peligros que tienen las nanopartículas y la falta de políticas apropiadas para la gestión de nuevos riesgos. Se debe buscar un balance entre el desarrollo económico, el impacto ambiental y la igualdad social. Toda persona sin importar origen o estatus económico, tiene derecho a vivir y trabajar en entornos seguros y saludables. Este balance puede representarse

con un diagrama de Venn y en la intersección de los tres conjuntos se encuentra el desarrollo sostenible (Figura 14).¹²¹

La nanotecnología verde puede entenderse como una rama de la química verde y se rige bajo los mismos principios, postulados por Paul Anastas y John Warner en 1998.^{122, 123}

- ▶ Prevención, evitar y reducir al mínimo la generación de desechos.

- ▶ Economía o eficiencia atómica, el producto final debe incorporar la mayoría de los reactivos utilizados.

- ▶ Metodologías que generen productos con toxicidad reducida.
- ▶ Generación de productos más seguros.
- ▶ Reducción del uso de sustancias auxiliares.
- ▶ Diseños energéticamente eficientes.
- ▶ Uso de materias primas renovables.
- ▶ Evitar la derivatización innecesaria.
- ▶ Uso de reactivos catalíticos.
- ▶ Obtención de productos finales biodegradables.
- ▶ Análisis en tiempo real de los subproductos contaminantes.
- ▶ Prevención de accidentes.

Estos nuevos métodos para la fabricación de nanopartículas pueden clasificarse en tres grupos, métodos físicos, métodos químicos y métodos biológicos.

3.1 Métodos físicos

Los métodos más comunes para la obtención de nanopartículas son la ablación láser, la molienda mediante molinos de bolas de alta energía, la dispersión con electrospray, la evaporación-condensación y la pirolisis láser. También se puede catalogar en este grupo los métodos de descarga de arco, la atomización, el templado y la pulverización catódica. Los métodos físicos tienen ventaja sobre los otros métodos debido a la ausencia de disolventes contaminantes en los recubrimientos, a la obtención de distribuciones uniformes de tamaño, síntesis con altas concentraciones de nanopartículas y la ausencia de reactivos químicos en disoluciones coloidales permitiendo obtener, por ejemplo, nanopartículas metálicas puras y sin contaminar.¹²⁴

3.2 Métodos químicos

Entre los métodos químicos más utilizados se encuentran los métodos sol-gel, las microemulsiones, las síntesis hidrotérmicas, las síntesis de vapor químico y las síntesis con polioles. Hay reducciones químicas con reactivos orgánicos e inorgánicos, como por el ejemplo el ácido gálico, el citrato de sodio o el hidrógeno. Estas reacciones suelen llevarse a cabo en disolución y el producto tiene características coloidales, por esta razón es común utilizar el término co-precipitación para describir el fenómeno de reducción, nucleación, crecimiento, engrosamiento y/o aglomeración.

Como ejemplo, en la síntesis de nanopartículas de plata propuesta por Cholula-Díaz et al. se reducen iones de plata (Ag^+) hasta formar plata metálica (Ag^0), que se aglomera formando clústeres y continúa hasta formarse un coloide de nanopartículas de plata.¹²⁵ La presencia de surfactantes con grupos funcionales que pueden interaccionar con la superficie de las partículas, estabiliza su crecimiento y evita su aglomeración y sedimentación. Mediante los métodos químicos se pueden obtener grandes cantidades de partículas siendo su mayor desventaja el uso de reactivos tóxicos y la obtención de subproductos contaminantes.

3.3 Métodos biológicos

Los métodos biológicos engloban las síntesis de nanopartículas mediante las rutas biológicas de bacterias, hongos y plantas. Los reactivos reductores utilizados para las síntesis están presentes en las células, y son reactivos estabilizantes y de cobertura, por lo que no es necesario añadir otros reactivos que realicen estas funciones.

En los últimos años, han sido desarrollados métodos de síntesis de nanopartículas metálicas con extractos de plantas. Estas vías permiten la obtención de nanopartículas más estables y homogéneas en tamaño y forma, así como unos rendimientos elevados.¹²⁶ Gracias al uso de extractos de planta o las rutas de síntesis biológicas, las partículas generadas con estos métodos están más libres de tóxicos y son respetuosas con el medioambiente.

4 Técnicas de caracterización de nanomateriales

La nanotecnología es un área de conocimiento en constante crecimiento que requiere caracterizar los nuevos materiales desarrollados ya que sus propiedades no sólo dependen del método de síntesis o de los materiales de partida sino también de su morfología, las características estructurales y la naturaleza de sus superficies. La adaptación de técnicas tradicionales para su caracterización ha resultado ser en algunos casos todo un reto debido a las dimensiones nano que se manejan y en muchas ocasiones es necesario combinar técnicas para obtener información complementaria. Es esencial, por tanto, tener un conocimiento no sólo de los fundamentos que subyacen tras las diferentes técnicas aplicadas, sino también de sus limitaciones y fortalezas para así obtener una información fiable, necesaria para la caracterización satisfactoria de un nuevo nanomaterial.

Las técnicas más ampliamente empleadas para la caracterización morfológica son la microscopia electrónica de barrido (SEM), de transmisión (TEM) o de fuerza atómica (AFM), mientras que para una caracterización estructural, de composición, adsorción, catálisis, propiedades térmicas, propiedades ópticas, etc., hacen uso de técnicas como la resonancia magnética nuclear, difracción de rayos, espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (IR), de masas (MS), análisis termogravimétrico y espectroscopía UV-Vis o fotoluminiscente entre otras. Algunas otras técnicas empleadas, como espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), dispersión dinámica de luz (DLS) están dirigidas fundamentalmente a la caracterización de nanomaterial cuando se buscan propiedades especiales muy relacionadas con un particular.

4.1 Técnicas microscópicas

4.1.1 *Microscopía electrónica de transmisión*

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una de las técnicas más comunes para analizar el tamaño y la forma de las nanopartículas permitiendo obtener imágenes directas de las muestras y realizar una estimación de su homogeneidad. Es técnica microscópica que estudia la interacción entre la muestra y un haz de electrones con una densidad de corriente uniforme que (pueden operar entre 60 y 150 kV, llegando a 300 kV en microscopios de alta resolución). Cuando el haz alcanza la muestra, una parte de los electrones son transmitidos mientras que la otra parte son dispersados, esta interacción depende del tamaño, de la densidad y de la composición de la muestra.

El microscopio electrónico de alta resolución (HRTEM) combina los electrones transmitidos y dispersados para la generación de las imágenes. En comparación con el TEM, los objetivos tienen una mayor apertura para poder recolectar los electrones dispersados. Esta técnica microscópica permite la obtención de imágenes en alta resolución en las que se puede observar incluso el alineamiento de los átomos en sus estructuras cristalinas.

Merece la pena destacar algunas subclases de técnicas como el microscopio crio-electrónico (cryo-TEM) que permite la visualización de muestras vitrificadas a temperaturas criogénicas facilitando el estudio de muestras líquidas o el estudio de mecanismos complejos de crecimiento de nanopartículas. Otra técnica utilizada es la difracción de electrones en un área seleccionada (SAED) por la cual se puede obtener una ‘nanodifracción’ de las

nanopartículas, pero que está limitada a la cantidad de partículas situadas en el área de análisis. La microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) se centra en el barrido de una zona de la muestra, esta técnica suele utilizarse en combinación la espectroscopía de dispersión energética de rayos X (EDX) y la espectroscopía de pérdida de energía electrónica (EELS), usada habitualmente para identificar la estructura atómica y las propiedades químicas de la muestra. Con un análisis STEM es posible obtener mapas elementales de los nanomateriales. Por último, la captura de imágenes de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-STEM) permite obtener imágenes mediante la recolección de electrones dispersados incoherentemente, esta técnica es muy sensible a las variaciones del número atómico de los átomos presentes en los nanomateriales. Los elementos con un valor Z alto dispersan los electrones del haz en ángulos elevados debido a las interacciones electroestáticas entre el núcleo y el haz de electrones.¹²⁷

4.1.2 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica usada comúnmente en la caracterización con imágenes en alta resolución de la superficie de los materiales, pudiendo obtener también imágenes de las superficies de nanomateriales y/o nanopartículas. La espectroscopía SEM puede combinarse con la espectroscopía EDX pudiendo así obtener la composición elemental superficial de los nanomateriales.¹²⁷

4.1.3 Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica que permite recrear imágenes topográficas de alta resolución de la superficie de los

materiales. Esta técnica microscópica se basa en la medición de las fuerzas de interacción entre la punta de una sonda afilada de forma piramidal o cónica y la superficie de la muestra. La sonda está unida al extremo de un listón voladizo, al barrer la superficie de la muestra con la sonda el listón es desviado por las fuerzas de atracción y de repulsión entre la punta y la muestra. Los estudios con AFM pueden dar información sobre la topografía y los defectos superficiales con una resolución próxima a la escala atómica. La principal ventaja de esta técnica es que las muestras no necesitan ninguna modificación o recubrimiento previo al análisis.¹²⁷

4.2 Técnicas espectroscópicas

4.2.1 Espectroscopía ultravioleta y visible

La espectroscopía por absorción molecular ultravioleta y visible (UV-VIS), que abarca el rango de longitud de onda desde 190 nm hasta los 1100 nm y se realiza mediante la medición de la absorbancia, A , o la transmitancia, T , de disoluciones. Es una técnica barata y utilizada habitualmente en la caracterización de nanomateriales. La ley de Lambert-Beer relaciona linealmente la absorbancia con la concentración del analito, c , y la longitud del tramo de disolución que atraviesa la luz, b como se observa en la Ecuación 3.¹²⁸

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (3)$$

Las nanopartículas tienen propiedades ópticas que son sensibles al tamaño, la forma, la concentración, su estado de aglomeración, su índice de refracción haciendo a la espectroscopía UV-Vis una herramienta muy importante en la caracterización e investigación de nuevos nanomateriales.

4.2.2 *Espectroscopía fotoluminiscente*

Las moléculas que, en el proceso de absorber la luz irradiada, sufren una excitación de sus estados energéticos y finalizan dicho proceso con la liberación de esta energía en forma de fotones se denominan fotoluminiscentes.¹²⁹ La espectrofotometría molecular por luminiscencia agrupa fundamentalmente tres métodos relacionados, fluorescencia, fosforescencia y quimioluminiscencia. La diferencia principal entre fluorescencia y fosforescencia es la multiplicidad del orbital excitado desde el que se produce la desactivación, que en general se manifiesta en tiempos de vida más largos para los procesos de fosforescencia que para los de fluorescencia, si bien existen fenómenos de fluorescencia retardada que, teniendo lugar la desactivación desde un singlete excitado, los tiempos son del mismo orden que en el caso de la fosforescencia. Por otra parte, en las emisiones de fosforescencia los tiempos de vida de los estados excitados son mucho más largos pudiendo llegar desde los segundos hasta los minutos. La otra principal diferencia es la referida al espín de los electrones excitados, ya que en fluorescencia estos se mantienen inalterados, pero en fosforescencia el espín sí que es modificado.¹²⁹

El diagrama de Jablonski, mostrado en la Figura 15, es una representación parcial de los niveles energéticos de una molécula luminiscente. La línea inferior representa el estado fundamental de la molécula, S_0 . Durante el fenómeno de absorción, ocurre una transición desde el estado fundamental electrónico sencillo hasta alguno de los niveles vibracionales de estados electrónicos sencillos excitados S_1 y S_2 . No existe esta transición hacia los niveles vibracionales de estados electrónicos triplete, T_1 . Ya que una transición

de un estado electrónico sencillo a un estado electrónico triplete es una transición de baja probabilidad por lo tanto denominada una transición prohibida.

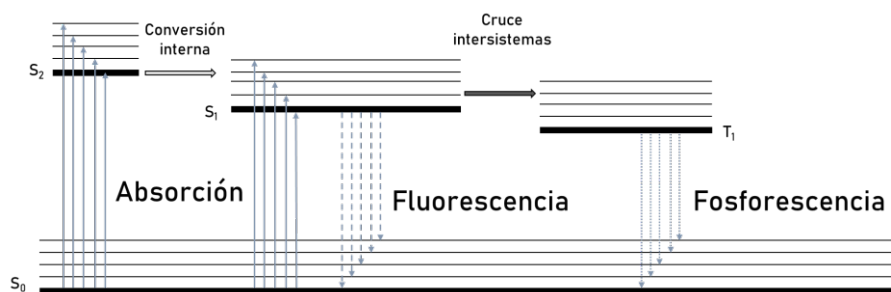


Figura 15. Diagrama de Jablonski

Cuando los estados electrónicos excitados se relajan con rapidez regresando al estado fundamental, nos encontramos con la simple absorción molecular. En cambio, si este proceso de regreso al estado fundamental implica la emisión de fotones, el compuesto excitado será fluorescente o fosforescente. Esta emisión tiene una longitud de onda superior a la necesaria para la excitación, propiedad descubierta por G. G. Stokes (1852) y que es recogida en una ley que lleva su nombre, la ley de Stokes.¹³⁰

La eficacia de esta emisión se puede cuantificar mediante el denominado rendimiento cuántico, ϕ , que consiste en una relación entre la cantidad de especies químicas que presentan fluorescencia o fosforescencia y el número total de moléculas excitadas. Cuando una sustancia no presenta fluorescencia o fosforescencia su rendimiento cuántico es cero.

Cuando las especies para las que se mide la emisión de radiación tiene estructura de bandas, como es el caso de semiconductores y algunas

nanoestructuras, estrictamente no se puede hablar de fluorescencia o fosforescencia, ya que no hay unos estados excitados definidos. En estos casos, se utiliza el término genérico de fotoluminiscencia, que es una técnica análoga a las comentadas en párrafos anteriores, pero se aplica al estudio de semiconductores y nanoestructuras utilizando los mismos equipamientos y procedimientos. Los fotones de radiación emitidos por un sólido cristalino o amorfo o una nanoestructura son consecuencia directa de un proceso de fotoexcitación de pares electrón-hueco. La información obtenida puede relacionarse con el crecimiento de los materiales,¹³¹ así como con su calidad estructural.¹³²

4.2.3 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier

La espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) responde a interacciones entre fotones de la región infrarroja y moléculas o sólidos que inducen en éstas transiciones rotacionales y vibracionales. El espectro de radiación infrarroja abarca la región en longitud de onda desde 0.78 μm hasta los 1000 μm , que expresada en número de onda o frecuencia equivale al intervalo entre 12800 y 10 cm^{-1} y 2 a $2 \cdot 10^{13}$ Hz, respectivamente.¹³³ Los métodos y aplicaciones dividen este espectro de radiación en tres regiones: infrarrojo cercano, infrarrojo medio e infrarrojo lejano. El infrarrojo medio (4000 a 200 cm^{-1}) es la principal técnica aplicada para la determinación de estructuras orgánicas, siendo además posible realizar análisis cuantitativos y cualitativos de mezclas complejas o especies puras sólidas, líquidas y gaseosas. La radiación infrarroja no tiene la energía suficiente para provocar transiciones electrónicas como ocurre con la radiación UV-Vis, sino que la absorción de radiación infrarroja provoca únicamente transiciones entre niveles

vibracionales y rotacionales. Una especie absorbe radiación infrarroja de una determinada frecuencia si la energía de ésta coincide con la diferencia energética con el nivel vibracional excitado y, además, si dicha transición provoca un cambio en el momento dipolar de la molécula. En caso contrario, no absorberá radiación infrarroja. Esto explica que especies homonucleares como el O₂ o el N₂ no absorban radiación infrarroja.¹³³

La espectroscopía FTIR puede utilizarse con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) para realizar la técnica denominada ATR-FTIR. Esta técnica permite la medición *in situ* de muestras muy gruesas o absorbentes, el análisis de materiales sólidos homogéneos, de las capas superficiales de materiales o de recubrimientos, así como el análisis de sólidos duros o polvos de materiales. Además, se pueden analizar líquidos sin necesidad de tratamiento previo, vertiendo una gota sobre el cristal del ATR.

4.2.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica analítica utilizada para el análisis químico superficial de materiales y nanomateriales. Mediante el XPS se puede analizar la composición elemental, la fórmula elemental, el estado químico y el estado electrónico de los elementos que conforman un nanomaterial. También se puede analizar las interacciones de intercambio de ligandos y la funcionalización superficial de nanopartículas. Los espectros de XPS se obtienen irradiando la superficie sólida del material con un haz de rayos X y recolectando la energía cinética y los electrones que son emitidos por el material irradiado, fotoelectrones, de los átomos situados

en la región superficial y registrando su energía cinética. El análisis es superficial con una profundidad que puede oscilar entre los 1 y 10 nm.

4.2.5 Espectroscopía de resonancia nuclear magnética

La espectroscopía de resonancia nuclear magnética (NMR) es otra técnica analítica importante en la determinación cuantitativa y estructural de nanomateriales. Esta técnica es utilizada para el estudio de las interacciones o las coordinaciones entre los ligandos y la superficie de nanomateriales diamagnéticos o antiferromagnéticos. Una técnica paralela es la espectroscopía NMR es la que se realiza en estado sólido (SS NMR) que permite investigar el comportamiento y los procesos químicos que ocurren en la superficie sin necesidad de la presencia de disolventes.^{127, 134}

4.2.6 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas (MS) es una herramienta importante en la caracterización de nanopartículas ya que ofrece la capacidad de determinar la composición elemental y molecular de los nuevos materiales, permite dilucidar la composición, la estructura y el estado químico de nanopartículas. También es de gran interés la espectrometría de masas por la posibilidad de utilizar nanomateriales para marcar biomoléculas mediante bioconjugaciones y así realizar cuantificaciones siguiendo el marcaje realizado. Los equipos de masas pueden acoplarse a distintas técnicas de separación y así enriquecer la información obtenida de las nanopartículas.

La espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) es utilizada para identificación, la cuantificación y la composición elemental de nanomateriales y/o nanopartículas metálicas con una alta

sensibilidad y una alta selectividad. También puede utilizarse para determinar impurezas metálicas en los materiales no metálicos. Acoplado un ICP-MS con una técnica cromatográfica puede obtenerse información complementaria como por ejemplo la distribución de tamaños utilizando una cromatografía de exclusión por tamaño o con la técnica de separación por fraccionamiento de flujo de campo (FFF-ICP-MS).^{127, 135}

La espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) permite la obtención de la información química molecular de nanomateriales. Esta técnica se basa en el fenómeno llamado desbastado para analizar superficies bombardeándolas con iones primarios, que pueden ser atómicos o poliatómicos, y así producir iones secundarios cargados positiva o negativamente. Otros ionizadores para la caracterización molecular son el ionizador electrospray (ESI) para suspensiones o el ionizador MALDI (desorción/ionización mediante láser asistida por matriz) para el análisis de muestras sólidas. Estos ionizadores permiten obtener información molecular de los ligandos o grupos funcionales que recubren o conforman la superficie de las nanopartículas. Estos ionizadores suelen ser acoplados a un espectrómetro de tiempo de vuelo, denominándose las técnicas como ToF-SIMS, ESI-ToF y MALDI-ToF, que permite analizar y separar los fragmentos moleculares ionizados por tamaño.¹²⁷

4.3 Otras técnicas de análisis de materiales

4.3.1 *Difracción de rayos X*

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica muy utilizada en la caracterización de nanopartículas y nanomateriales. Esta técnica provee

información relacionada con la estructura cristalina, la naturaleza de las fases presentes en el material, los parámetros de la red cristalina y el tamaño de grano de los cristales. También permite obtener información de la composición de los materiales al comparar la posición y la intensidad de los picos del difractograma en una base de datos de estándares (ICDD).¹²⁷

4.3.2 Dispersión dinámica de luz

La dispersión dinámica de luz (DLS) es una técnica eficaz para la determinación de tamaños de partículas y la dinámica de soluciones. El procedimiento típico con DLS consiste en irradiar una muestra con un haz láser de una sola longitud de onda midiendo los ensanchamientos Doppler de la luz dispersada Rayleigh provocado por el movimiento browniano de las partículas en suspensión. Esta técnica permite la determinación de tamaños de retículas de polímeros y resinas, el registro del crecimiento de partículas, la determinación del tamaño hidrodinámico de nanopartículas, la detección de aglomerados y el estudio de micelas y emulsiones.^{136, 137}

4.3.3 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) permite obtener información sobre la masa y composición de los materiales que recubren, estabilizan y/o conforman un nanomaterial. Las muestras son calentadas progresivamente y los compuestos con diferentes temperaturas de degradación se descomponen y/o volatizan registrándose la pérdida de esta masa. Teniendo en cuenta estos datos además de la masa inicial de la muestra se puede dilucidar el tipo y la cantidad de ligandos orgánicos que poseen los nanomateriales. Los equipos de TGA pueden acoplarse a equipos de espectrometría de masas (TGA-MS)

permitiendo obtener análisis más preciosos de la masa perdida y permitiendo distinguir distintas especies elementales.^{138, 139}

4.4 Métodos de estudios tribológicos

La caracterización de nanolubricantes se realiza normalmente mediante la realización de ensayos de lubricación tradicionales. Los ensayos de lubricación se realizan en una gran variedad de tribómetros, siendo cada uno de ellos diseñados para analizar un régimen de lubricación en concreto. El esquema básico de trabajo de un tribómetro consiste en un recipiente en el cual se encuentra un material junto al lubricante a analizar sobre el que se aplicará una fuerza normal con otro material. Este recipiente contendrá a su vez el lubricante a analizar. El segundo material se encuentra en un soporte que incluye un sensor que registrará los cambios de fuerza en el eje x y z, fuerza de rozamiento y carga normal, con ellas se obtiene a su vez distintos datos como es el Coeficiente de Fricción. En los análisis de las propiedades tribológicas y mecánicas de los materiales mediante la aplicación de cargas normales, pueden utilizarse los siguientes métodos (Figura 16):^{24, 140, 141}

Ensayo Rotatorio

En este método de análisis también denominado *pin-on-disk* (Figura 16(a)), una bola o un pin es acoplado a un sensor de carga estacionario y se instala un disco estándar dentro de un recipiente de líquidos. Durante el ensayo, el módulo con el recipiente de líquidos realiza movimientos rotatorios mientras se aplica la carga normal con el pin y la huella de desgaste final tiene forma de circunferencia.

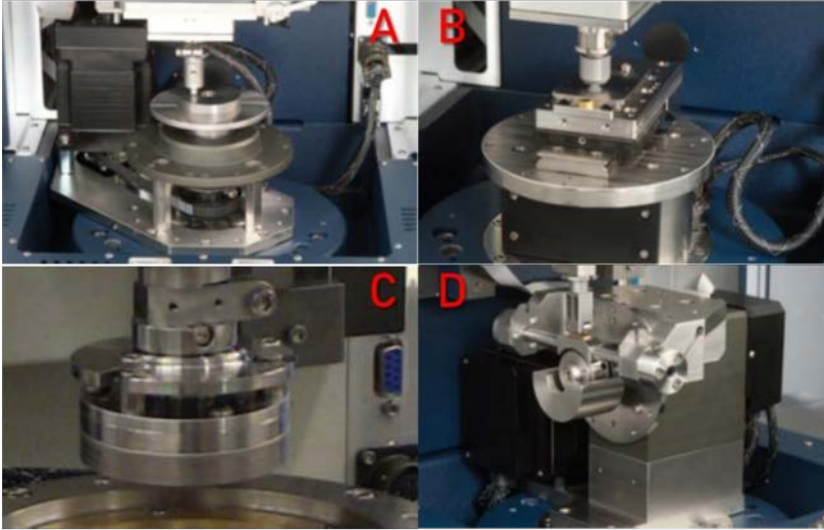


Figura 16. Módulos para (a) ensayo rotario, (b) ensayo bloque sobre anillo (c) ensayo disco sobre disco y (d) ensayo bloque sobre anillo.²⁴

Ensayo Recíproco

Los test recíprocos pueden encontrarse en la bibliografía bajo el nombre de *ball-on-plate* y *pin-on-plate* (Figura 16(b)). La instalación es similar al método descrito anteriormente en el que un disco es insertado en un recipiente de líquidos y una bola o un pin es acoplado a un sensor de carga estacionario. Durante el ensayo, el recipiente de líquidos realiza movimientos recíprocos lineales, provocando en el disco una marca de desgaste lineal.

Ensayo Disco sobre Disco

Denominado en inglés, *disk-on-disk* (Figura 16(c)), este tipo de análisis permite simular las condiciones de operación de un embrague con movimiento circular. Un disco se instala en el interior del recipiente de líquidos

y se aplica la carga con el otro disco instalado en el sensor. En el caso de sustituir el disco en el sensor por un anillo, se puede realizar un test *ring-on-disk* que simula las condiciones de operación de las arandelas de empuje.

Ensayo Bloque sobre Anillo

Este test llamado en inglés, *block-on-ring* (Figura 16(d)), se aplica una carga con un bloque sobre un anillo en rotación. La disposición puede ser horizontal o vertical dependiendo del equipo utilizado. La huella dejada por el bloque en la superficie exterior del anillo puede determinada midiendo el volumen de desgaste con un microscopio 3D.

Ensayo Cuatro Bolas

Este ensayo utiliza cuatro bolas, como se muestran en la Figura 17, tres de estas bolas se colocan dentro de un soporte con reservorio de líquidos donde se vierte el lubricante. La cuarta bola se coloca centrada encima de las tres bolas y se aplica una carga, posteriormente el soporte mantiene un movimiento rotatorio durante el ensayo.

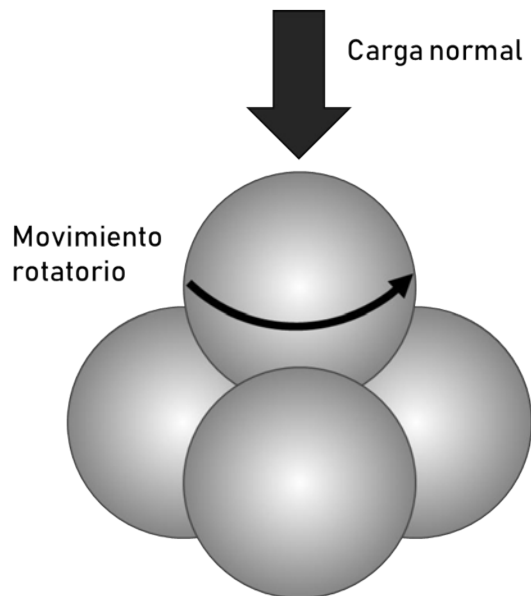


Figura 17. Diagrama de disposición de las bolas para realizar el test de cuatro bolas.

Las huellas de desgaste generadas durante los ensayos tribológicos se caracterizan con el uso de microscopios

5 Referencias Bibliográficas – Introducción

1. Dorinson, A., Introduction, Cap. 1 en *Mechanics and Chemistry in Lubrication*, Elsevier Science Publishers B.V.: Amsterdam, 1985; Vol. 9, pp 1-7.
2. Bhushan, B., Introduction, Cap. 1 en *Introduction to Tribology*, 2 ed.; Wiley: New York, 2013; pp 1-6.
3. A. Harris, T.; Kotzalas, M. N., Rolling Bearing Types and Applications, Cap. 1 en *Essential Concepts of Bearing Technology*, 5 ed.; Taylor & Francis: Florida, 2006; pp 20-60.
4. L. Popov, V., Introduction, Cap. 1 en *Contact Mechanics and Friction*, Springer: Berlin, 2010; pp 1-7.
5. Hori, Y., Friction, Wear, and Lubrication, Cap. 1 en *Hydrodynamic Lubrication*, Springer Japan: Tokyo, 2006; pp 1-8.
6. Jost, H. P. *Lubrication (Tribology) – A report on the present position and industry's needs*; London, 1966; p 79.
7. RAE, En *Diccionario de la lengua española*, 23 ed.; Real Academia Española: 2019.
8. Wen, S.; Huang, P., Tribology of Micro Electromechanical System, Cap. 20 en *Principles of Tribology*, 2 ed.; Wiley: New Jersey, 2018; pp 466-508.
9. Bhushan, B., Green Tribology and Biomimetics, Cap. 13 en *Introduction to Tribology*, 2 ed.; Wiley: New York, 2013; pp 683-696.
10. Wen, S.; Huang, P., Ecological Tribology, Cap. 21 en *Principles of Tribology*, 2 ed.; Wiley: New Jersey, 2018; pp 509-533.
11. Meriam, J. L.; Kraige, L. G., Friction, Cap. 6 en *Engineering Mechanics: Statics*, 7 ed.; Wiley: New York, 2011; Vol. 1, pp 334-340.
12. Blau, P. J., Introductory Mechanics Approaches to Solid Friction, Cap. 2 en *Friction Science and Technology : From Concepts to Applications*, 2 ed.; CRC Press: New York, 2009; pp 17-41.
13. L. Popov, V., Coulomb's Law of Friction, Cap. 10 en *Contact Mechanics and Friction*, Springer: Berlin, 2010; pp 133-154.
14. Blau, P. J., Solid Friction of Materials, Cap. 5 en *Friction Science and Technology : From Concepts to Applications*, 2 ed.; CRC Press: New York, 2009; pp 183-219.

15. Bhushan, B., Friction, Cap. 5 en *Introduction to Tribology*, 2 ed.; Wiley: New York, 2013; pp 199-272.
16. Wen, S.; Huang, P., Characteristics and Mechanisms of Wear, Cap. 12 en *Principles of Tribology*, 2 ed.; Wiley: New Jersey, 2018; pp 282-313.
17. Dorinson, A., Wear: Basic Principles and General Behavior, Cap. 13 en *Mechanics and Chemistry in Lubrication*, Elsevier Science Publishers B.V.: Amsterdam, 1985; Vol. 9, pp 349-399.
18. Bhushan, B., Wear, Cap. 7 en *Introduction to Tribology*, 2 ed.; Wiley: New York, 2013; pp 314-397.
19. L. Popov, V., Wear, Cap. 17 en *Contact Mechanics and Friction*, Springer: Berlin, 2010; pp 271-284.
20. Esteves, P. J.; de Macêdo, M. C. S.; Souza, R. M.; Scandian, C. Effect of ball rotation speed on wear coefficient and particle behavior in micro-abrasive wear tests *Wear* **2019**, 426-427, 137-141.
21. A. Harris, T.; Kotzalas, M. N., Lubricants and Lubrication Techniques, Cap. 12 en *Essential Concepts of Bearing Technology*, 5 ed.; Taylor & Francis: Florida, 2006; pp 273-294.
22. Cambiella Prado, Á. Formulación de emulsiones aceite/agua en función de sus propiedades físico-químicas y tribológicas para su aplicación en la industria metalúrgica. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, Oviedo, 2006.
23. Bhushan, B., Boundary Lubrication and Lubricants, Cap. 9 en *Introduction to Tribology*, 2 ed.; Wiley: New York, 2013; pp 501-521.
24. Earle, J.; Kuiry, S., Characterization of Lubricants for Research and Development, Quality Control and Application Engineering. En *Application Note #1000*, Bruker: 2012.
25. Wen, S.; Huang, P., Lubrication Design of Typical Mechanical Elements, Cap. 4 en *Principles of Tribology*, 2 ed.; Wiley: New Jersey, 2018; pp 78-117.
26. L. Popov, V., Lubricated Systems, Cap. 14 en *Contact Mechanics and Friction*, Springer: Berlin, 2010; pp 207-229.
27. Wen, S.; Huang, P., Properties of Lubricants, Cap. 1 en *Principles of Tribology*, 2 ed.; Wiley: New Jersey, 2018; pp 3-21.
28. Wen, S.; Huang, P., Boundary Lubrication and Additives, Cap. 7 en *Principles of Tribology*, 2 ed.; Wiley: New Jersey, 2018; pp 171-189.

-
-
29. Bhushan, B., Fluid Film Lubrication, Cap. 8 en *Introduction to Tribology*, 2 ed.; Wiley: New York, 2013; pp 399-500.
 30. Wen, S.; Huang, P., Basic Theories of Hydrodynamic Lubrication, Cap. 2 en *Principles of Tribology*, 2 ed.; Wiley: New Jersey, 2018; pp 22-40.
 31. Wen, S.; Huang, P., Lubrication Failure and Mixed Lubrication, Cap. 8 en *Principles of Tribology*, 2 ed.; Wiley: New Jersey, 2018; pp 190-208.
 32. Tang, Z.; Li, S. A review of recent developments of friction modifiers for liquid lubricants (2007–present) *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2014**, 18, (3), 119-139.
 33. Dai, W.; Kheireddin, B.; Gao, H.; Liang, H. Roles of nanoparticles in oil lubrication *Tribology International* **2016**, 102, 88-98.
 34. Office of Science, U. S. D. The Scale of Things - Nanometers and More. <https://nanohub.org/resources/13842>
 35. Feynman, R. P., There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics, Cap. 1 en *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology*, 3 ed.; CRC Press: Boca Raton, 2012; pp 3-12.
 36. Taniguchi, N. On the Basic Concept of Nano-Technology *Proc. Intl. Conf. Prod. London, 1974* **1974**.
 37. IBM IBM: IBM Celebrates 20th Anniversary of Moving Atoms. <https://www-03.ibm.com/press/us/en/pressrelease/28488.wss>
 38. Goldstein, H. The race to the bottom [consumer nanodevice] *IEEE Spectrum* **2005**, 42, (3), 32-39.
 39. Xu, J.; Wang, L., Carbon Nanomaterials, Cap. 1 en *Nano-inspired Biosensors for Protein Assay with Clinical Applications*, Elsevier: Amsterdam, 2019; pp 3-38.
 40. Coulon, P.-M.; Kusch, G.; Le Boulbar, E. D.; Chausse, P.; Bryce, C.; Martin, R. W.; Shields, P. A. Hybrid Top-Down/Bottom-Up Fabrication of Regular Arrays of AlN Nanorods for Deep-UV Core-Shell LEDs *physica status solidi (b)* **2018**, 255, (5), 1700445.
 41. Cegielski, P. J.; Giesecke, A. L.; Neutzner, S.; Porschatis, C.; Gandini, M.; Schall, D.; Perini, C. A. R.; Bolten, J.; Suckow, S.; Kataria, S.; Chmielak, B.; Wahlbrink, T.; Petrozza, A.; Lemme, M. C. Monolithically

Integrated Perovskite Semiconductor Lasers on Silicon Photonic Chips by Scalable Top-Down Fabrication *Nano Letters* **2018**, 18, (11), 6915-6923.

42. Slade, C. A.; Sanchez, A. M.; Sloan, J. Unprecedented New Crystalline Forms of SnSe in Narrow to Medium Diameter Carbon Nanotubes *Nano Letters* **2019**, 19, (5), 2979-2984.

43. Debecker, D. P. Innovative Sol-Gel Routes for the Bottom-Up Preparation of Heterogeneous Catalysts *The Chemical Record* **2018**, 18, (7-8), 662-675.

44. Moreira, L.; Illescas, B. M.; Martín, N. Supramolecular Complexation of Carbon Nanostructures by Crown Ethers *The Journal of Organic Chemistry* **2017**, 82, (7), 3347-3358.

45. Kabir, E.; Kumar, V.; Kim, K.-H.; C. K. Yip, A.; R. Sohn, J. Environmental impacts of nanomaterials *Journal of Environmental Management* **2018**, 225, 261-271.

46. Mansoori, G.; Fauzi Soelaiman, T. Nanotechnology — An Introduction for the Standards Community *Journal of ASTM International* **2005**, 2, (6), 1-22.

47. Loos, M., Nanoscience and Nanotechnology, Cap. 1 en *Carbon Nanotube Reinforced Composites*, William Andrew: Massachusetts, 2015; pp 1-36.

48. Karak, N., Fundamentals of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites, Cap. 1 en *Nanomaterials and Polymer Nanocomposites*, Elsevier: Amsterdam, 2019; pp 1-45.

49. Hong, N. H., Introduction to Nanomaterials: Basic Properties, Synthesis, and Characterization, en *Nano-Sized Multifunctional Materials*, Elsevier: Amsterdam, 2019; pp 1-19.

50. Solouki Bonab, V.; Maxian, O.; Manas-Zloczower, I. Carbon nanofiller networks- a comparative study of networks formed by branched versus linear carbon nanotubes in thermoplastic polyurethane *Polymer* **2019**, 175, 227-234.

51. Díaz-Faes López, T.; Díaz-García, M. E.; Badía-Laiño, R. Molecularly imprinted silica-silver nanowires for tryptophan recognition *Nanotechnology* **2014**, 25, (42), 425705.

52. Horbatenko, Y.; Shin, D.; Han, S. S.; Park, N. Excitation-driven non-thermal conversion of few-layer graphenes into sp³-bonded carbon nanofilms *Chemical Physics Letters* **2018**, 694, 23-28.

-
-
53. Li, X.; Lu, H.; Guo, J.; Tong, Z.; Dong, G. Synergistic water lubrication effect of self-assembled nanofilm and graphene oxide additive *Applied Surface Science* **2018**, 455, 1070-1077.
54. Liu, H.; Zhao, Q.; Wang, K.; Lu, Z.; Feng, F.; Guo, Y. Facile synthesis of polypyrrole nanofiber (PPyNF)/NiO_x composites by a microwave method and application in supercapacitors *RSC Advances* **2019**, 9, (12), 6890-6897.
55. Zhang, L.; Tang, Y.; Peng, Q.; Yang, T.; Liu, Q.; Wang, Y.; Li, Y.; Du, C.; Sun, Y.; Cui, L.; Yang, F.; Shen, T.; Shan, Z.; Huang, J. Ceramic nanowelding *Nature Communications* **2018**, 9, (1).
56. L. Johnston, R., Clusters: Types, Sizes and Experiments, Cap. 1 en *Atomic and Molecular Clusters*, Taylor & Francis: Londres, 2002; pp 1-29.
57. Dong, H.; Dai, Y.; Zhang, X.; Zhang, Z.; Fu, S.; Zhong, Z. The influence of amine structures on the stability and catalytic activity of gold nanoparticles stabilized by amine-modified hyperbranched polymers *Nanotechnology* **2018**, 29, (5), 055705.
58. Jiang, B.; Iocozzia, J.; Zhao, L.; Zhang, H.; Harn, Y.-W.; Chen, Y.; Lin, Z. Barium titanate at the nanoscale: controlled synthesis and dielectric and ferroelectric properties *Chemical Society Reviews* **2019**, 48, (4), 1194-1228.
59. Sun, Y.; Sun, M.; Xie, D., Graphene Electronic Devices, Cap. 5 en *Graphene*, Elsevier Inc.: Tsinghua University, 2018; pp 103-155.
60. Tudos, A. J.; Schasfoort, R. B. M., Introduction to Surface Plasmon Resonance, Cap. 1 en *Handbook of Surface Plasmon Resonance*, 2 ed.; The Royal Society of Chemistry: 2008; pp 1-14.
61. Zuber, A.; Purdey, M.; Schartner, E.; Forbes, C.; van der Hoek, B.; Giles, D.; Abell, A.; Monro, T.; Ebendorff-Heidepriem, H. Detection of gold nanoparticles with different sizes using absorption and fluorescence based method *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, 227, 117-127.
62. Evans, E. R.; Bugga, P.; Asthana, V.; Drezek, R. Metallic nanoparticles for cancer immunotherapy *Materials Today* **2018**, 21, (6), 673-685.
63. Zikalala, N.; Matshetshe, K.; Parani, S.; Oluwafemi, O. S. Biosynthesis protocols for colloidal metal oxide nanoparticles *Nano-Structures & Nano-Objects* **2018**, 16, 288-299.

64. Bera, D.; Qian, L.; Tseng, T.-K.; H. Holloway, P. Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review *Materials (Basel)* **2010**, *3*, (4), 2260-2345.
65. Geiregat, P.; Houtepen, A. J.; Sagar, L. K.; Infante, I.; Zapata, F.; Grigel, V.; Allan, G.; Delerue, C.; Van Thourhout, D.; Hens, Z. Continuous-wave infrared optical gain and amplified spontaneous emission at ultralow threshold by colloidal HgTe quantum dots *Nature Materials* **2017**, *17*, 35.
66. He, H.; Lin, Y.; Tian, Z.-Q.; Zhu, D.-L.; Zhang, Z.-L.; Pang, D.-W. Ultrasmall Pb:Ag₂S Quantum Dots with Uniform Particle Size and Bright Tunable Fluorescence in the NIR-II Window *Small* **2018**, *14*, (11), 1703296.
67. El-Sayed, M. A. Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, (4), 257-264.
68. El-Sayed, M. A. Small Is Different: Shape-, Size-, and Composition-Dependent Properties of Some Colloidal Semiconductor Nanocrystals *Accounts of Chemical Research* **2004**, *37*, (5), 326-333.
69. Petryayeva, E.; Algar, W. R.; Medintz, I. L. Quantum Dots in Bioanalysis: A Review of Applications across Various Platforms for Fluorescence Spectroscopy and Imaging *Applied Spectroscopy* **2013**, *67*, (3), 215-252.
70. IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")*. 2 ed.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1997.
71. Bhushan, B., Introduction to Carbon Nanotubes, Cap. 3 en *Springer Handbook of Nanotechnology*, 3 ed.; Springer-Verlag: Berlin, 2010; pp 47-118.
72. Bonaccorso, F.; Colombo, L.; Yu, G.; Stoller, M.; Tozzini, V.; C. Ferrari, A.; S. Ruoff, R.; Pellegrini, V. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage *Science* **2015**, *347*, (6217), 41-51.
73. Chaves, F. A.; Jiménez, D.; Santos, J. E.; Bøggild, P.; Caridad, J. M. Electrostatics of metal-graphene interfaces: sharp p-n junctions for electron-optical applications *Nanoscale* **2019**.
74. Nevius, M. S.; Conrad, M.; Wang, F.; Celis, A.; Nair, M. N.; Taleb-Ibrahimi, A.; Tejeda, A.; Conrad, E. H. Semiconducting Graphene from

-
- Highly Ordered Substrate Interactions *Physical Review Letters* **2015**, 115, (13).
75. Cao, Y.; Fatemi, V.; Fang, S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Kaxiras, E.; Jarillo-Herrero, P. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices *Nature* **2018**, 556, (7699), 43-50.
76. Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene *Science* **2008**, 321, (5887), 385-388.
77. Zhang, T.; Wu, S.; Yang, R.; Zhang, G. Graphene: Nanostructure engineering and applications *Frontiers of Physics* **2017**, 12, (1).
78. Zhu, S.; Song, Y.; Zhao, X.; Zhang, J.; Yang, B. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): Current state and future perspective *Nano Research* **2014**, 8, (2), 355-381.
79. Esteves da Silva, J. C. G.; Gonçalves, H. M. R. Analytical and bioanalytical applications of carbon dots *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2011**, 30, (8), 1327-1336.
80. Xu, X.; Ray, R.; Gu, Y.; Ploehn, H. J.; Gearheart, L.; Raker, K.; Scrivens, W. A. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (40), 12736-12737.
81. Namdari, P.; Negahdari, B.; Eatemadi, A. Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated review *Biomedicine & Pharmacotherapy* **2017**, 87, 209-222.
82. Zhao, D. L.; Chung, T.-S. Applications of carbon quantum dots (CQDs) in membrane technologies: A review *Water Research* **2018**, 147, 43-49.
83. Das, R.; Bandyopadhyay, R.; Pramanik, P. Carbon quantum dots from natural resource: A review *Materials Today Chemistry* **2018**, 8, 96-109.
84. Baker, S. N.; Baker, G. A. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, (38), 6726-6744.
85. Cao, L.; Wang, X.; Mezziani, M. J.; Lu, F.; Wang, H.; Luo, P. G.; Lin, Y.; Harruff, B. A.; Veca, L. M.; Murray, D.; Xie, S.-Y.; Sun, Y.-P.

Carbon Dots for Multiphoton Bioimaging *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, (37), 11318-11319.

86. Martindale, B. C. M.; Hutton, G. A. M.; Caputo, C. A.; Reisner, E. Solar Hydrogen Production Using Carbon Quantum Dots and a Molecular Nickel Catalyst *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137, (18), 6018-6025.

87. Sowinska, M.; Urbanczyk-Lipkowska, Z. Advances in the chemistry of dendrimers *New Journal of Chemistry* **2014**, 38, (6), 2168-2203.

88. Kesharwani, P.; Jain, K.; Jain, N. K. Dendrimer as nanocarrier for drug delivery *Progress in Polymer Science* **2014**, 39, (2), 268-307.

89. Franke, M. E.; Koplin, T. J.; Simon, U. Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors: Does the Nanoscale Matter? *Small* **2006**, 2, (1), 36-50.

90. Krasteva, N.; Besnard, I.; Guse, B.; Bauer, R. E.; Müllen, K.; Yasuda, A.; Vossmeier, T. Self-Assembled Gold Nanoparticle/Dendrimer Composite Films for Vapor Sensing Applications *Nano Letters* **2002**, 2, (5), 551-555.

91. Gupta, V. K.; Agarwal, S.; Saleh, T. A. Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes *Water Research* **2011**, 45, (6), 2207-2212.

92. Adjemian, K. T.; Dominey, R.; Krishnan, L.; Ota, H.; Majsztrik, P.; Zhang, T.; Mann, J.; Kirby, B.; Gatto, L.; Velo-Simpson, M.; Leahy, J.; Srinivasan, S.; Benziger, J. B.; Bocarsly, A. B. Function and Characterization of Metal Oxide-Nafion Composite Membranes for Elevated-Temperature H₂/O₂PEM Fuel Cells *Chemistry of Materials* **2006**, 18, (9), 2238-2248.

93. Rathod, V. T.; Kumar, J. S.; Jain, A. Polymer and ceramic nanocomposites for aerospace applications *Applied Nanoscience* **2017**, 7, (8), 519-548.

94. Zhang, F.; Wang, S.; Wang, L.; Lin, Q.; Shen, H.; Cao, W.; Yang, C.; Wang, H.; Yu, L.; Du, Z.; Xue, J.; Li, L. S. Super color purity green quantum dot light-emitting diodes fabricated by using CdSe/CdS nanoplatelets *Nanoscale* **2016**, 8, (24), 12182-12188.

-
-
95. Balach, J.; Linnemann, J.; Jaumann, T.; Giebeler, L. Metal-based nanostructured materials for advanced lithium-sulfur batteries *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, (46), 23127-23168.
96. Jung, H. Y.; Hong, S.; Yu, A.; Jung, S. M.; Jeoung, S. K.; Jung, Y. J. Efficient lithium storage from modified vertically aligned carbon nanotubes with open-ends *RSC Advances* **2015**, *5*, (84), 68875-68880.
97. Li, C.; Cao, Q.; Wang, F.; Xiao, Y.; Li, Y.; Delaunay, J.-J.; Zhu, H. Engineering graphene and TMDs based van der Waals heterostructures for photovoltaic and photoelectrochemical solar energy conversion *Chemical Society Reviews* **2018**, *47*, (13), 4981-5037.
98. Carboni, M.; Carraveta, M.; L. Zhang, X.; Stulz, E. Efficient NIR light blockage with matrix embedded silver nanoprism thin films for energy saving window coating *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, (8), 1584-1588.
99. Dhanabalan, S. C.; Dhanabalan, B.; Chen, X.; Ponraj, J. S.; Zhang, H. Hybrid carbon nanostructured fibers: stepping stone for intelligent textile-based electronics *Nanoscale* **2019**, *11*, (7), 3046-3101.
100. Rojas-Aguirre, Y.; Aguado-Castrejón, K.; González-Méndez, I. La nanomedicina y los sistemas de liberación de fármacos: ¿la (r)evolución de la terapia contra el cáncer? *Educación Química* **2016**, *27*, (4), 286-291.
101. Trinh, H. M.; Joseph, M.; Cholkar, K.; Mitra, R.; Mitra, A. K., Nanomicelles in Diagnosis and Drug Delivery, Cap. 3 en *Emerging Nanotechnologies for Diagnostics, Drug Delivery and Medical Devices*, Elsevier: Amsterdam, 2017; pp 45-58.
102. C. Barenholz, Y. Doxil® — The first FDA-approved nano-drug: Lessons learned *Journal of Controlled Release* **2012**, *160*, (2), 117-134.
103. Cabral, H.; Kataoka, K. Progress of drug-loaded polymeric micelles into clinical studies *Journal of Controlled Release* **2014**, *190*, 465-476.
104. Somiya, M.; Kuroda, S. i. Development of a virus-mimicking nanocarrier for drug delivery systems: The bio-nanocapsule *Advanced Drug Delivery Reviews* **2015**, *95*, 77-89.
105. Wang, K.; Dong, Y.; Li, B.; Li, D.; Zhang, S.; Wu, Y. Differentiation of proteins and cancer cells using metal oxide and metal nanoparticles-quantum dots sensor array *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *250*, 69-75.

106. Cruz-Alonso, M.; Álvarez, L.; González-Iglesias, H.; Traub, H.; Jakubowski, N.; Pereiro, R. Bioimaging of metallothioneins in ocular tissue sections by laser ablation-ICP-MS using bioconjugated gold nanoclusters as specific tags *Microchimica Acta* **2018**, 185, (1), 64-72.
107. Manjunath, A.; Kishore, V. The Promising Future in Medicine: Nanorobots *Biomedical Science and Engineering* **2014**, 2, (2), 42-47.
108. Torelli, E.; Manzano, M.; K. Srivastava, S.; S. Marks, R. DNA origami nanorobot fiber optic genosensor to TMV *Biosensors and Bioelectronics* **2018**, 99, 209-215.
109. Li, S.; Jiang, Q.; Liu, S.; Zhang, Y.; Tian, Y.; Song, C.; Wang, J.; Zou, Y.; Anderson, G. J.; Han, J.-Y.; Chang, Y.; Liu, Y.; Zhang, C.; Chen, L.; Zhou, G.; Nie, G.; Yan, H.; Ding, B.; Zhao, Y. A DNA nanorobot functions as a cancer therapeutic in response to a molecular trigger in vivo *Nature Biotechnology* **2018**, 36, 258-264.
110. Esmaeili, A.; Gholami, M. Optimization and preparation of nanocapsules for food applications using two methodologies *Food Chemistry* **2015**, 179, 26-34.
111. Jampilek, J.; Kos, J.; Kralova, K. Potential of Nanomaterial Applications in Dietary Supplements and Foods for Special Medical Purposes *Nanomaterials* **2019**, 9, (2), 296.
112. Silvestre, C.; Duraccio, D.; Cimmino, S. Food packaging based on polymer nanomaterials *Progress in Polymer Science* **2011**, 36, (12), 1766-1782.
113. Ghanbarzadeh, B.; Amir Oleyaei, S.; Almasi, H. Nanostructured Materials Utilized in Biopolymer-based Plastics for Food Packaging Applications *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **2015**, 55, (12), 1699-1723.
114. Carbone, M.; Donia, D. T.; Sabbatella, G.; Antiochia, R. Silver nanoparticles in polymeric matrices for fresh food packaging *Journal of King Saud University - Science* **2016**, 28, (4), 273-279.
115. Poornima, V.; Alexandar, V.; Iswariya, S.; T. Perumal, P.; Sivagnanam Uma, T. Gold nanoparticle-based nanosystems for the colorimetric detection of Hg²⁺ ion contamination in the environment *RSC Advances* **2016**, 6, (52), 46711-46722.
116. Dong, Y.; Wang, R.; Li, G.; Chen, C.; Chi, Y.; Chen, G. Polyamine-Functionalized Carbon Quantum Dots as Fluorescent Probes for Selective

- and Sensitive Detection of Copper Ions *Analytical Chemistry* **2012**, 84, (14), 6220-6224.
117. Khin, M. M.; Nair, A. S.; Babu, V. J.; Murugan, R.; Ramakrishna, S. A review on nanomaterials for environmental remediation *Energy & Environmental Science* **2012**, 5, (8), 8075.
118. Mushtaq, S.; Yun, S.-J.; Yang, J. E.; Jeong, S.-W.; Shim, H. E.; Choi, M. H.; Park, S. H.; Choi, Y. J.; Jeon, J. Efficient and selective removal of radioactive iodine anions using engineered nanocomposite membranes *Environmental Science: Nano* **2017**, 4, (11), 2157-2163.
119. Wang, J.; Zhao, C.; Wang, T.; Wu, Z.; Li, X.; Li, J. Graphene oxide polypiperazine-amide nanofiltration membrane for improving flux and anti-fouling in water purification *RSC Advances* **2016**, 6, (85), 82174-82185.
120. Nath, D.; Banerjee, P. Green nanotechnology – A new hope for medical biology *Environmental Toxicology and Pharmacology* **2013**, 36, 997-1014.
121. Sheldon, R. A. The E factor 25 years on: the rise of green chemistry and sustainability *Green Chemistry* **2017**, 19, (1), 18-43.
122. Anastas, P. T.; Warner, J. C., *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press: New York, 1998.
123. Marco, B. A. d.; Rechelo, B. S.; Tótolí, E. G.; Kogawa, A. C.; Salgado, H. R. N. Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review *Saudi Pharmaceutical Journal* **2019**, 27, (1), 1-8.
124. Pal, G.; Rai, P.; Pandey, A., Green synthesis of nanoparticles: A greener approach for a cleaner future, Cap. 1 en *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, Elsevier: Amsterdam, 2019; pp 1-26.
125. Cholula-Díaz, J. L.; Lomelí-Marroquín, D.; Pramanick, B.; Nieto-Argüello, A.; Cantú-Castillo, L. A.; Hwang, H. Synthesis of colloidal silver nanoparticle clusters and their application in ascorbic acid detection by SERS *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2018**, 163, 329-335.
126. Yadi, M.; Mostafavi, E.; Saleh, B.; Davaran, S.; Aliyeva, I.; Khalilov, R.; Nikzamir, M.; Nikzamir, N.; Akbarzadeh, A.; Panahi, Y.; Milani, M. Current developments in green synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts: a review *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology* **2018**, 46, (sup3), S336-S343.

127. Mourdikoudis, S.; Pallares, R. M.; Thanh, N. T. K. Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties *Nanoscale* **2018**, 10, (27), 12871-12934.
128. A. Skoog, D.; Holler, F. J.; R. Crouch, S., Introducción a la espectrometría por absorción molecular ultravioleta y visible, Cap. 13 en *Principios de Análisis Instrumental*, 6 ed.; Cengage Learning: Santa Fe, México, 2008; pp 336-366.
129. A. Skoog, D.; Holler, F. J.; R. Crouch, S., Espectrometría molecular por luminiscencia, Cap. 15 en *Principios de Análisis Instrumental*, 6 ed.; Cengage Learning: Santa Fe, México, 2008; pp 399-429.
130. Stokes, G. G. On the change of refrangibility of light *Philosophical transactions of the Royal Society of London* **1852**, 142, 463-562.
131. Muk Ng, S.; Koneswaran, M.; Narayanaswamy, R. A review on fluorescent inorganic nanoparticles for optical sensing applications *RSC Advances* **2016**, 6, (26), 21624-21661.
132. Lamberti, C.; Agostini, G., Photoluminescence Characterization of Structural and Electronic Properties of Semiconductor Quantum Wells, Cap. 12 en *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*, 2 ed.; Elsevier B.V.: Oxford, 2013; pp 509-556.
133. A. Skoog, D.; Holler, F. J.; R. Crouch, S., Introducción a la espectrometría infrarroja, Cap. 16 en *Principios de Análisis Instrumental*, 6 ed.; Cengage Learning: Santa Fe, México, 2008; pp 430-454.
134. Gutmann, T.; Grünberg, A.; Rothermel, N.; Werner, M.; Srour, M.; Abdulhussain, S.; Tan, S.; Xu, Y.; Breitzke, H.; Buntkowsky, G. Solid-state NMR concepts for the investigation of supported transition metal catalysts and nanoparticles *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2013**, 55-56, 1-11.
135. Costa-Fernández, J. M.; Menéndez-Miranda, M.; Bouzas-Ramos, D.; Encinar, J. R.; Sanz-Medel, A. Mass spectrometry for the characterization and quantification of engineered inorganic nanoparticles *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2016**, 84, 139-148.
136. Bhattacharjee, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? *Journal of Controlled Release* **2016**, 235, 337-351.
137. A. Skoog, D.; Holler, F. J.; R. Crouch, S., Determinación del tamaño de partícula, Cap. 34 en *Principios de Análisis Instrumental*, 6 ed.; Cengage Learning: Santa Fe, México, 2008; pp 950-963.

138. A. Skoog, D.; Holler, F. J.; R. Crouch, S., Métodos térmicos, Cap. 31 en *Principios de Análisis Instrumental*, 6 ed.; Cengage Learning: Santa Fe, México, 2008.
139. Pielichowska, K.; Nowicka, K. Analysis of nanomaterials and nanocomposites by thermoanalytical methods *Thermochimica Acta* **2019**, *675*, 140-163.
140. Wen, S.; Huang, P., Tribological Experiments, Cap. 15 en *Principles of Tribology*, 2 ed.; Wiley: New Jersey, 2018; pp 363-383.
141. Blau, P. J., Measuring Friction in the Laboratory, Cap. 3 en *Friction Science and Technology : From Concepts to Applications*, 2 ed.; CRC Press: New York, 2009; pp 43-118.

Objetivos



Objetivos

- Síntesis y funcionalización de nanopartículas de óxido de cobre.
- Síntesis, modificación y funcionalización de nanopartículas “verdes”, Carbon Dots.
- Evaluación del proceso de funcionalización de las nanopartículas: caracterización físico-química y tribológica de los nanomateriales sintetizados en diferentes tipos de aceites base.
- Estudio tribológico de los aceites lubricantes en presencia de las nanopartículas funcionalizadas.
- Desarrollo de metodologías que permitan el seguimiento de la degradación de aceites lubricantes basadas en el empleo ATR-FTIR.
- Empleo de herramientas quimiométricas para establecer grados de degradación en aceites lubricantes.

CAPÍTULO 1



Capítulo 1. Síntesis de nanopartículas de óxido de cobre (II)

1 Introducción

Las nanopartículas de cobre y de óxido de cobre han atraído la atención en la investigación y desarrollo de la tecnología moderna debido a sus propiedades ópticas, sus propiedades catalíticas, sus propiedades mecánicas y a sus propiedades eléctricas. El cobre ha sido usado tradicionalmente en el desarrollo de superconductores y semiconductores, de catalizadores y de esterilizadores antimicrobianos.¹ Las nanopartículas de óxido de cobre son un polvo soluble en ácidos diluidos, cloruro de amonio, carbonato de amonio, se puede disolver lentamente en alcoholes o disoluciones de amoníaco, pero es insoluble en agua.²

Existen diversos métodos descritos en la literatura científica para la síntesis de nanopartículas con el objetivo de obtener materiales con el tamaño de partícula, las características morfológicas y/o las propiedades cristalinas deseadas. Las metodologías más estudiadas incluyen la síntesis mediante sol-gel, la obtención de nanopartículas mediante una aproximación sonoquímica, la irradiación de microondas, la precipitación, mediante procesos electroquímicas y síntesis asistidas con surfactantes (ver Tabla 4).^{1, 3}

Tabla 4. Rangos de tamaños de partícula obtenidos mediante diferentes síntesis de CuO

<i>Métodos de preparación</i>	Tamaño (nm)
<i>Técnicas sol-gel</i>	1-10
<i>Irradiación microondas</i>	3-5
<i>Síntesis de precipitación</i>	4
<i>Método electroquímico</i>	4
<i>Sistemas microemulsión</i>	5-25
<i>Síntesis sonoquímicas</i>	10 - >1000

Bibi et al. describió en su método sol-gel para la obtención de nanopartículas de óxido de cobre a partir de acetato de cobre, cómo la variación de temperatura permitía obtener distintas morfologías y distintos tamaños de partícula. Además, consiguieron mejorar las propiedades ópticas, dieléctricas y eléctricas de las nanopartículas de CuO haciéndolas aptas para su uso en capacitadores y otros dispositivos semiconductores.⁴ Por otro lado, Ohienko y Oh han descrito un nuevo método para la producción en masa de nanopartículas esféricas de Cu mediante una síntesis con polioles en etilenglicol. Esta síntesis les ha permitido obtener tamaños entre 10 y 55 nm variando concentración de reactivos y temperatura, pudiendo utilizar las NPs producidas en diferentes áreas como materiales conductores y/o catalizadores.⁵

Los investigadores también han tomado conciencia de los principios de la química verde descritos en el apartado 3 de la Introducción, y con ello ha crecido el número de publicaciones con métodos propuestos para la síntesis de nanopartículas de cobre utilizando como reactivos los compuestos y principios activos de plantas. Las nanopartículas de Cu y CuO producidas mediante

síntesis verdes han sido descritas con un rango de tamaños entre 2 y 500 nm y probadas en una amplia variedad de aplicaciones.⁶

Tabla 5. Ejemplos de síntesis de nanopartículas de cobre mediante rutas verdes

Planta utilizada	Fuente de cobre	Tamaño (nm)	Aplicación propuesta	Referencia
Brotes de <i>Syzygium aromaticum</i>	Acetato de cobre (II)	Esferas ~12 nm	Antimicrobiana	7
<i>Stachys lavandulifolia</i>	Cloruro de cobre (II)	Cuasiesferas 80 nm	Antibacteriana	8
Habas negras	Sulfato de cobre (II)	Esféricas, hexagonales y sin forma homogénea ~27 nm	Anticancerígena	9
Hojas de <i>Eclipta prostrata</i>	Acetato de cobre (II)	Esféricas, hexagonales, cúbicas 31 nm	Antioxidante	10
<i>Calotropis procera</i>	Sulfato de cobre (II)	Cuasiesferas 15-20 nm	Adsorción de Cr(VI)	11
Piel de banana Cavendish	Nitrato de cobre (II)	Esféricas 50-85 nm	Fotocatálisis	12
Hojas de <i>Calotropis gigantean</i>	Nitrato de cobre (II)	Esféricas 20 nm	Células solares	13

2 Objetivos

Los objetivos planteados en este capítulo se centran en: (a) el diseño de nanopartículas de CuO con diferentes morfologías y posterior se modificará

su superficie con cadenas alquílicas, C₈ y C₁₈, proveyendo a las NPs-CuO de un carácter hidrofóbico. (b) Abordar la síntesis y funcionalización con cadenas alquílicas de las nanopartículas en una sola etapa.

3 Síntesis de nanopartículas de óxido de cobre (II)

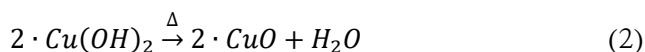
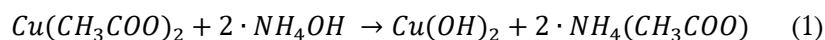
3.1 Síntesis empleando medios micelares

Basados en la bibliografía consultada se procedió a abordar el primer objetivo, la síntesis de nanopartículas de CuO, utilizando como base el método de micelas inversas propuesto por DongyunHan *et al.*¹⁴ con ligeras modificaciones, que además permitiría el control del tamaño de las nanopartículas. Para ello se procedió a la preparación de una disolución de micelas inversas, microemulsión A, en ciclohexano empleando como tensoactivo el Tritón X-100. Para ello en un matraz se añadió 5 g de ciclohexano, 2.5 g de Triton X-100, 2.5 g de una mezcla 1:1 de 1-hexanol y n-pentanol. A esta disolución se añadió posteriormente 1 g de una disolución 0.2 M de acetato de cobre (II) y se mantuvo en agitación hasta obtener una emulsión homogénea. Se pretendió aprovechar el carácter anfifílico de los alcoholes alifáticos, 1-hexanol y n-pentanol, para integrarlos en las micelas inversas de manera que los grupos funcionales polares quedasen orientados hacia la fase acuosa, donde pueden reaccionar durante la formación de la nanopartícula metálicas “anclándose” a su superficie.

Paralelamente, se prepara un segundo medio micelar, microemulsión B, con la misma composición base que en el caso anterior (es decir, 5 g de ciclohexano, 2.5 g de Triton X-100, 2.5 g de una mezcla 1:1 de 1-hexanol y n-

pentanol) pero a la que se adiciona 1 g de una disolución 0.1 M hidróxido de amonio y se mantuvo en agitación hasta obtener una emulsión homogénea durante un mínimo de 30 minutos.

Para iniciar la reacción de síntesis de las nanopartículas se añadió la microemulsión B sobre la microemulsión A (Figura 18). De esta manera las micelas tienden a interaccionar generando cavidades donde se produce las mezclas las fases acuosas de las microemulsiones A y B y por lo tanto tiene lugar la síntesis de las nanopartículas del óxido de cobre mientras que en la fase orgánica se encontrarían los compuestos para su funcionalización. Una vez añadida la microemulsión B se mantuvo en agitación vigorosa durante 1 hora y se dejó reposar la emulsión resultante durante 24 horas hasta obtener un precipitado azul. La emulsión final se centrifugo a 5000 rpm durante 10 minutos y se desechó el sobrenadante. Se purificó el precipitado añadiendo etanol y centrifugando 3 veces más a 5000 rpm y durante 10 minutos. En este punto las nanopartículas son de color azul verdoso, correspondiente al hidróxido de cobre (II) (Ecuación 1) por lo que para obtener las nanopartículas negras de CuO se procedió a secarlas en una estufa a 80 °C (Ecuación 2). El rendimiento de la síntesis fue del 56%.



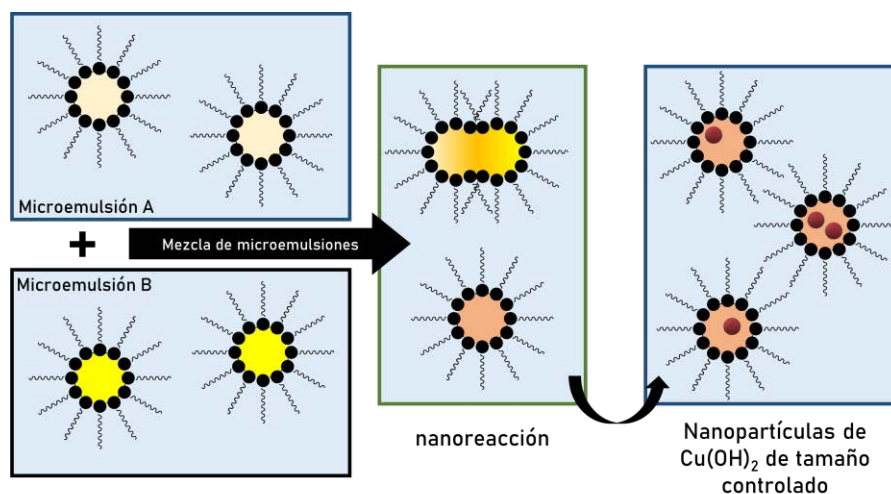


Figura 18. Representación esquemática de la síntesis de NPs mediante micelas inversas.

Dado que la funcionalización superficial y el tamaño de las nanopartículas sintetizadas pueden depender de la relación de concentración entre las moléculas anfifílicas presentes, ya que determinan el tamaño del nanoreactor, se procedió a modificar las proporciones de los tensoactivos que conforman la estructura de la micela. Teniendo en cuenta que se había empleado una relación 1:1 en peso entre el Tritón X-100 puro y la mezcla 1:1 de 1-hexanol y n-pentanol, las nuevas proporciones ensayadas se encuentran recogidas en la Tabla 6. Las síntesis viables correspondieron a las proporciones presentes en las síntesis A, B y D, mientras que en los casos de C y E no se observa la aparición de ningún precipitado tras la centrifugación. Por lo tanto, se decidió continuar con la proporción 1:1 inicial.

Tabla 6. Proporciones de tensoactivos empleados en la síntesis de nanopartículas de cobre (II) empleando micelas inversas

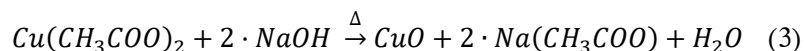
<i>Síntesis</i>	Proporción tensoactivos p/p	Triton X-100 (ml)	1-hexanol + n-propanol (ml)
<i>A</i>	1:1	8	8
<i>B</i>	3:2	9.6	6.4
<i>C</i>	4:1	12.8	3.2
<i>D</i>	1:4	3.2	12.8
<i>E</i>	2:3	6.4	9.6

3.2 Síntesis por precipitación

También se procedió a adoptar una vía de síntesis más tradicional por precipitación en medio acuosos, modificando ligeramente el método descrito por Çetinkaya et al.¹⁵ En este caso se emplearon como precursores dos sales de cobre: Acetato de cobre (II) y cloruro de cobre (II).

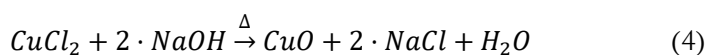
Para la obtención de nanopartículas a partir de una sal de acetato, se prepararon 300 ml de una disolución 0.02 M de acetato de cobre (II) a la que se le añadió 1 ml de ácido acético glacial, con el fin de prevenir la hidrólisis del ion metálico antes de llegar a la temperatura deseada. Posteriormente la mezcla de reacción se calentó a 100 °C en un matraz a reflujo y agitación vigorosa. Una vez alcanzada la temperatura, se añaden 0.8 g de NaOH disueltos en la mínima cantidad de agua posible, para prevenir una dilución excesiva del reactivo, pero evitando una reacción violenta del NaOH si se utilizara como sólido al entrar en contacto con la disolución caliente. Se mantiene con agitación durante 30 minutos. Con la alcalinización del medio se produce de

manera inmediata la reacción (Ecuación 3), observable a simple vista por la aparición de un precipitado negro de nanopartículas CuO. El pH final de la disolución se fijó en 7.0, correspondiente a la total neutralización del ácido, empleando un electrodo de vidrio.



Se procedió también a la síntesis de las nanopartículas a partir del cloruro de cobre (II) adaptando la síntesis al procedimiento descrito por Krishnan et al.¹⁶, donde es de esperar que al utilizar esta sal se obtenga nanopartículas de CuO con una morfología particular, exhibiendo aspecto de nanobastones.

De forma análoga al procedimiento descrito para la síntesis por precipitación a partir del acetato, se prepararon 300 ml de una disolución de 0.04 M de cloruro de cobre (II) que es calentada a 100 °C con reflujo. Posteriormente se añade 1 g de NaOH disuelto en la mínima cantidad de agua y se mantiene con agitación vigorosa durante 30 minutos. Nuevamente la disolución final con la presencia de un precipitado negro de nanopartículas de CuO tiene un pH final de 7.0, donde la reacción que tuvo lugar puede describirse según la (Ecuación 4).



El siguiente paso fue proceder a la separación y purificación de los productos sólidos provenientes de las síntesis anteriormente descritas, empleando en ambos casos la misma metodología. Una vez concluida la

síntesis la mezcla de reacción se deja reposar el tiempo suficiente para que en ausencia de agitación las nanopartículas que estaban en suspensión sedimenten y a continuación se desecha aproximadamente 200 ml del sobrenadante que ha clarificado. El remanente de la mezcla de reacción se centrifugó durante 5 minutos a 5000 rpm eliminando posteriormente la mayor parte posible del sobrenadante. Los precipitados se purificaron re-suspendiéndolos en un volumen de agua de aproximadamente 10 ml y volviéndolos a centrifugar durante 5 minutos a 5000 rpm. Tras la eliminación del sobrenadante acuoso, se procedió a re-suspender y centrifugar dos veces más, pero esta vez utilizando como disolvente etanol y centrifugando durante 10 minutos. Finalmente, el producto de la precipitación se dejó secar en una estufa a 80 °C presentando el sólido al final del proceso un aspecto totalmente aglomerado. El sólido se somete a un proceso de molienda en un mortero manual almacenándose el producto en frascos con tapa y en desecador hasta su posterior uso. Los productos se etiquetaron como CuO-ns (CuO-nanospheres en inglés) y CuO-np (CuO-nanoprolates en inglés). El rendimiento calculado sobre la masa de producto final fue aproximadamente del 87% cuando el precursor fue acetato de cobre (II) y del 92% cuando se empleó cloruro de cobre (II).

3.3 Modificación superficial de nanopartículas de CuO

Las nanopartículas de CuO sintetizadas por ambos procedimientos presentan una superficie funcionalizada debido fundamentalmente a las imperfecciones de la red cristalina generada durante la síntesis en los límites de la nanopartícula con la presencia de grupos $-O^-$, o $-OR$ en el caso de la síntesis en micelas inversas, y de grupos OH adsorbidos provenientes del

medio de reacción (ver Figura 19). La presencia de grupos $-O^-$ permite la modificación superficial mediante la interacción con otros grupos funcionales, confiriéndole así nuevas características al nanomaterial. Para la presente tesis se buscó añadir cadenas alquílicas que permitiesen obtener nanopartículas más hidrofóbicas con una mejor capacidad para dispersarse en medios apolares como son los lubricantes. Para ello se optó por emplear como reactivo alquilalcoxilanos, ya que este tipo de moléculas son capaces de sufrir reacciones de condensación con los grupos superficiales de las nanopartículas previa hidrólisis de los grupos alcóxidos. (ver Figura 19). Con el fin de estudiar el efecto de la longitud de la cadena alquílica se seleccionaron dos compuestos: el trimetoxi(octil)silano con una cadena alquílica lineal C_8 , y trimetoxi(octadecil)silano con una cadena alquílica lineal C_{18} cuya estructura se muestra en la Figura 19.

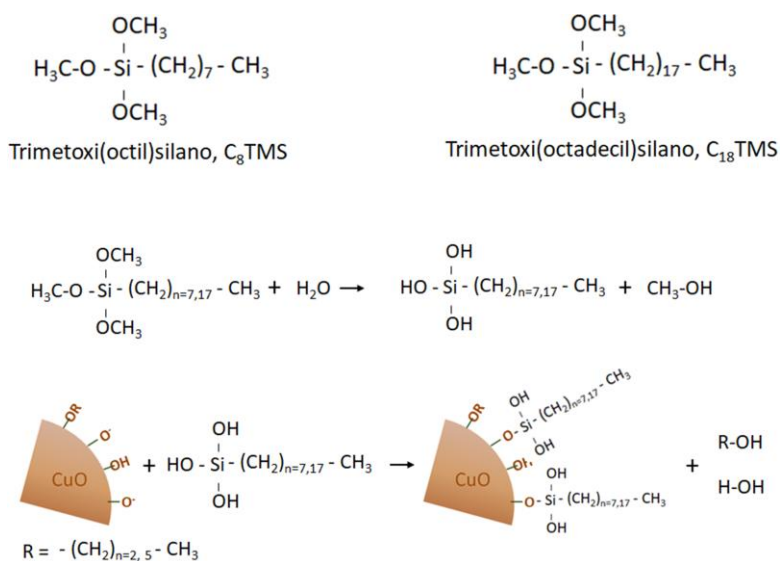


Figura 19. Principales compuestos utilizados y reacciones en la modificación superficial de las nanopartículas

3.3.1 Funcionalización de las nanopartículas de CuO en micelas inversas

La primera aproximación para la funcionalización superficial de las nanopartículas, asumiendo el reto de realizar la síntesis y su funcionalización en un sólo paso, fue la de modificar las micromicelas inversas incorporando a la estructura del nanoreactor el reactivo alquilante (Figura 20). De esta manera los grupos silanoles pueden reaccionar con la superficie de las nanopartículas en el instante de su formación permitiendo así crear una síntesis ‘one-pot’ para obtener nanopartículas modificadas sin pasos extra.

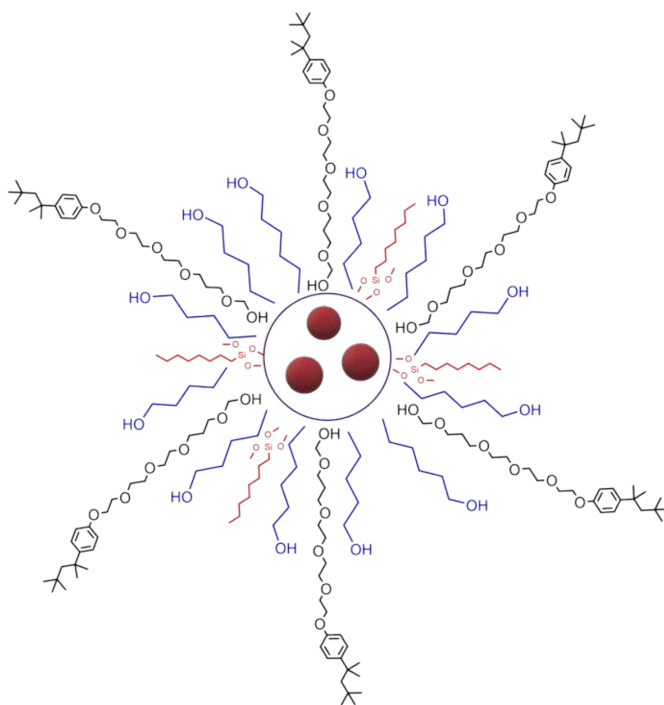


Figura 20. Representación de una micela inversa con los silanos formando parte de la estructura.

La síntesis mediante micelas inversas, descrita previamente en el apartado 3.1.1, se modificó preparando las microemulsiones de partida empleando una mezcla 23 % v/v de silanol en Triton X-100 en vez de Tritón X-100 puro. La proporción entre tensoactivos se mantuvo en la relación 1:1 p/p utilizada inicialmente, es decir los mismos gramos de la mezcla 1-hexanol y n-propanol que de la mezcla de silanol y Triton X-100.

Se prepararon las dos microemulsiones y se mezclaron con agitación vigorosa. Para favorecer la reacción entre las nanopartículas y el silanol se mantuvo a reflujo a 80 °C durante 24 horas, al finalizar el tiempo de reacción se observa un precipitado negro en el matraz.

A pesar de obtener unos resultados iniciales prometedores para la síntesis de nanopartículas modificadas superficialmente en un solo paso, los rendimientos del orden de los miligramos hacen que esta metodología sea inviable para poder afrontar los estudios planteados en la presente tesis empleando este tipo de nanomaterial. Aún en el caso de que fuera factible el escalar la síntesis para obtener las cantidades necesarias (del orden de los gramos) el coste económico no podría ser asumible y no cumpliría con los principios de la síntesis verde. Por lo tanto, se descartó profundizar más en esta vía de modificación superficial y continuar explorando la vía por precipitación.

3.3.2 Funcionalización de las nanopartículas de CuO obtenidas por precipitación

Para la funcionalización superficial de las nanopartículas obtenidas a partir de la precipitación de sales de Cu(II), etiquetadas como CuO-ns y CuO-

np, se utilizaron como reactivos alcóxidosilanos C_8TMS y $C_{18}TMS$ siguiendo una metodología análoga al proceso de recubrimiento descrito por Guo et al. (Figura 21) pero con ligeras modificaciones.¹⁷

Se dispersaron 1.5 g de nanopartículas en 30 ml de THF asistido con un baño de ultrasonidos durante 30 minutos. Posteriormente se añadieron 3 ml de trimetoxi(octil)silano a la suspensión y se dejó reaccionar durante 80 minutos a 30 °C. Las nanopartículas modificadas con cadenas C_8 se centrifugaron a 5000 rpm durante 5 minutos. El precipitado se dispersó y centrifugó dos veces más con THF y una última vez con etanol para así eliminar los restos de reactivos sobrantes, el precipitado obtenido se secó totalmente en un horno a vacío a temperatura ambiente durante 24 horas. Las nanopartículas obtenidas a partir de esta síntesis se etiquetaron como CuO-ns- C_8 y CuO-np- C_8 .

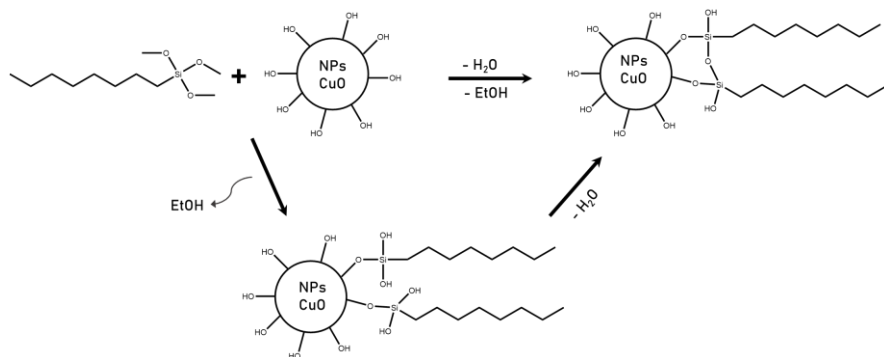


Figura 21. Modificación superficial de NPs de CuO con trimetoxi(octil)silano.

Con el objetivo de obtener nanopartículas más hidrofóbicas se procedió a repetir el procedimiento descrito anteriormente modificando solamente la cantidad del nuevo silano añadido, siendo en este caso 5 ml de

trimetoxi(octadecil)silano. Las nanopartículas obtenidas a partir de esta síntesis se etiquetaron como CuO-ns-C₁₈ y CuO-np-C₁₈.

4 Caracterización de las nanopartículas de CuO

4.1 Análisis morfológico y estructural

La morfología de las nanopartículas de CuO es regida por varios parámetros experimentales, entre los cuales se encuentra la naturaleza química de la sal de cobre utilizada como precursora.¹⁸

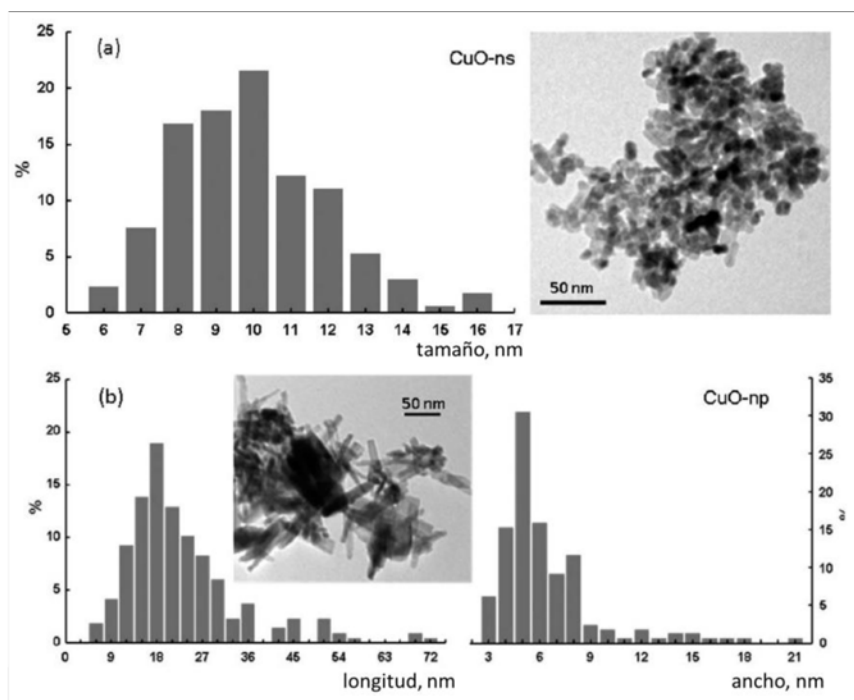


Figura 22. Imágenes de TEM y distribuciones de tamaño para las nanopartículas de CuO sin funcionalizar preparadas a partir de a) acetato de cobre y b) cloruro de cobre

La morfología y estructura de las nanopartículas de CuO que se obtuvieron mediante síntesis por precipitación química, utilizando como precursores el acetato cúprico y el cloruro cúprico, se estudió analizando imágenes obtenidas empleando microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X.

Las imágenes de TEM de los materiales sintetizados a partir de la sal de acetato muestran una población monodispersa de nanopartículas esféricas, CuO-ns (Figura 22(a)), con un diámetro medio de 10 ± 2 nm. En el caso de las imágenes de los sólidos obtenidos a partir del cloruro de cobre (II), las nanopartículas (CuO-np) exhiben una forma de prolatos o bastoncillos. Los histogramas correspondientes al recuento de la longitud del eje con mayor dispersión (L) y con menor dispersión (D) de las CuO-np se muestran en la Figura 22(b). Los valores medios de L y D son aproximadamente de 22 ± 11 y 6 ± 3 nm respectivamente, dando lugar a una relación de aspecto medio de 3.6, el cual es un indicador del efecto que tiene la sal de cobre empleada como precursor en los mecanismos de crecimiento de los cristales y, por lo tanto, en la morfología de las nanopartículas. Además, el uso de cloruro de cobre (II) como precursor en la preparación de las CuO-np muestra que si bien las nanopartículas se presentan como una población monodispersa en el eje D se produce un aumento moderado de la distribución de tamaños en el eje L y un incremento en el grado de poli dispersión en comparación con las CuO-ns.

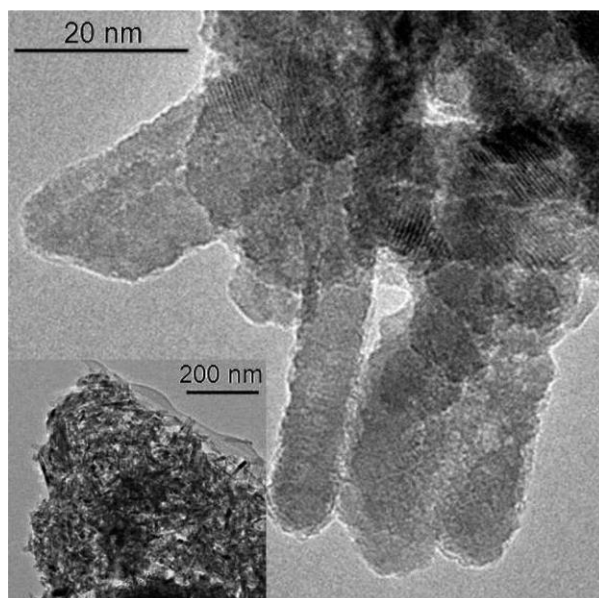


Figura 23. Imagen HRTEM para CuO- η p-C₁₈

El análisis de las micrografías obtenidas en TEM y HRTEM de las CuO-ns y CuO- η p funcionalizadas no revelan diferencias significativas entre las nanopartículas modificadas y las originales. La magnificación de una imagen de HRTEM para CuO- η p-C₁₈ (Figura 23) reveló la presencia de franjas reticulares del CuO con un espaciado interplanar de 2.7 Å, consistente con los planos [110] y un crecimiento a lo largo de una dirección paralela a [001] de la red cristalina del óxido de cobre.¹⁹

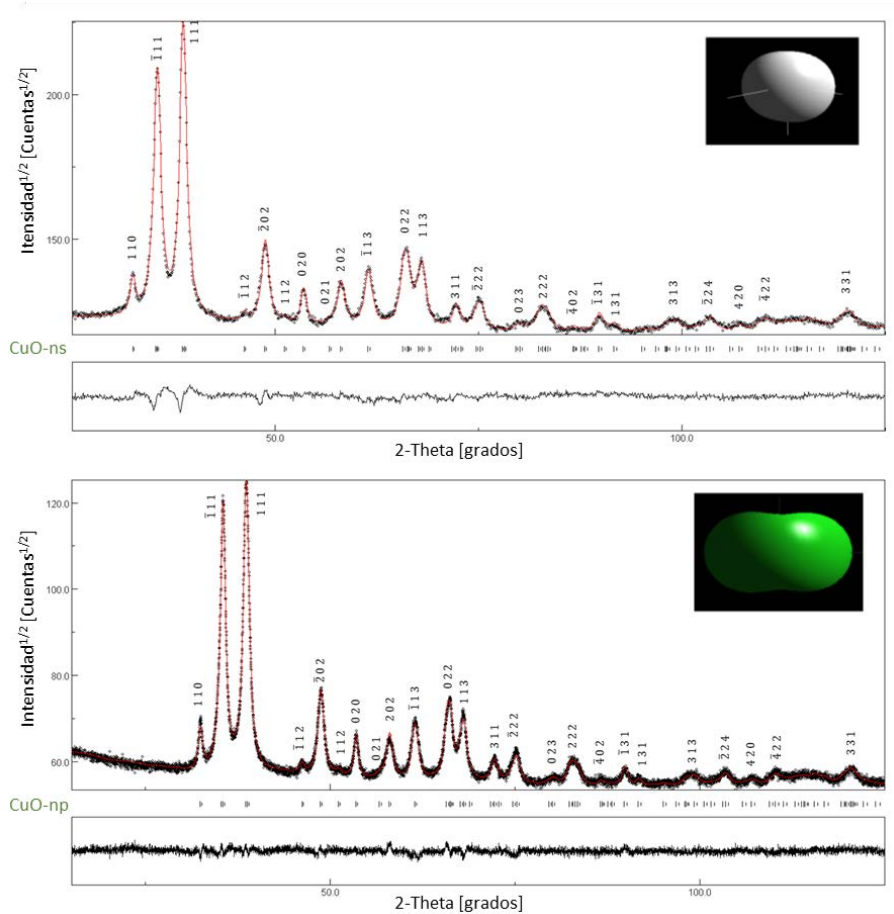


Figura 24. Difractogramas de muestras de CuO-ns y CuO-np. (●) Datos de XRD, (—) Ajuste por refinamiento Rietveld y las posiciones de los picos de Bragg. Las imágenes insertadas muestran la forma media de las estructuras.

La muestra Figura 24 muestra los patrones de difracción de rayos x (XRD) para las nanopartículas de CuO sintetizadas con cloruro de cobre (II) y acetato de cobre (II). En ambos difractogramas los principales picos se encuentran a 32.4°, 35.6°, 38.6°, 48.7°, 53.5°, 58°, 61.5°, 66.4°, 68°, 72.4° y

75.4°, los cuales concuerdan con la estructura cristalográfica del CuO (base de datos COD: CuO #7212242) y está en concordancia con los resultados obtenidos mediante el análisis de la amplitud de difracción y de las líneas espectrales utilizando los métodos de Williamson-Hall, Langford (Figura 25) y mediante el refinamiento de Rietveld (anisotrópico, isotrópico y distribución) con un ajuste de patrón completo, *WPF*. Por otra parte, los difractogramas de CuO-np y CuO-ns mostraron que estaban constituidos por una fase pura monocristalina de CuO sin impurezas de Cu(OH)₂ o Cu₂O.

Los tamaños de partícula observados en el TEM se corresponden con los datos calculados mediante el análisis microestructural de XRD (insertadas en Figura 24). Para ellos, el tamaño medio de las nanopartículas se estimó mediante la Ecuación 5 empleando con los datos del difractograma. Estos cálculos están basados en el empleo del refinamiento estructural de Rietveld mediante funciones analíticas simples (Gaussiana, Lorentziana, Pseudo-Voigt, Pearson VII) y a la fórmula de Scherrer usada junto a funciones de ajuste de forma empírica:²⁰

$$\bar{D} = (4/3)\langle D \rangle_V \quad (5)$$

En esta ecuación $\langle D \rangle_V$ es el tamaño aparente ponderado en volumen del cristal.

El tamaño medio también fue estimado utilizando directamente la ecuación de Scherrer con los ensanchamientos de las reflexiones del espectro de XRD (Ecuación 6):²¹

$$\bar{D} = \frac{57.3k \times \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6)$$

Donde D es igual al diámetro medio, k es el factor de forma, λ es la longitud de onda, β es el ancho del pico a la mitad de la altura y θ es el ángulo de Bragg. El factor usado de 57.3 permite convertir β de grados a radianes. Los resultados obtenidos en ambos métodos son similares (Tabla 7). Además, los datos basados en la fórmula de Scherrer concuerdan con los obtenidos en el TEM ya que los tamaños de partícula son menores de 60 nm.²²

Tabla 7. Parametros estructurales derivados del análisis Rietveld de los patrones XRD para las muestras de CuO-ns y CuO-np

Análisis microestructural

<i>Muestra</i>	Refinamiento Rietveld		Debye-Scherrer	TEM
	R_{hkl} [nm] s [nm]	R [nm] σ [nm]	R_{hkl} [nm] σ [nm]	D [nm] σ [nm]
<i>CuO-ns</i>	8.4 ±0.7	8.3 ±0.31	12.71 ±0.05	10.00 ±2.00
<i>CuO-np</i>	10.21 ±1.66	10.71 ±0.04	15.30 ±0.03	Bastones L = 22 D = 6

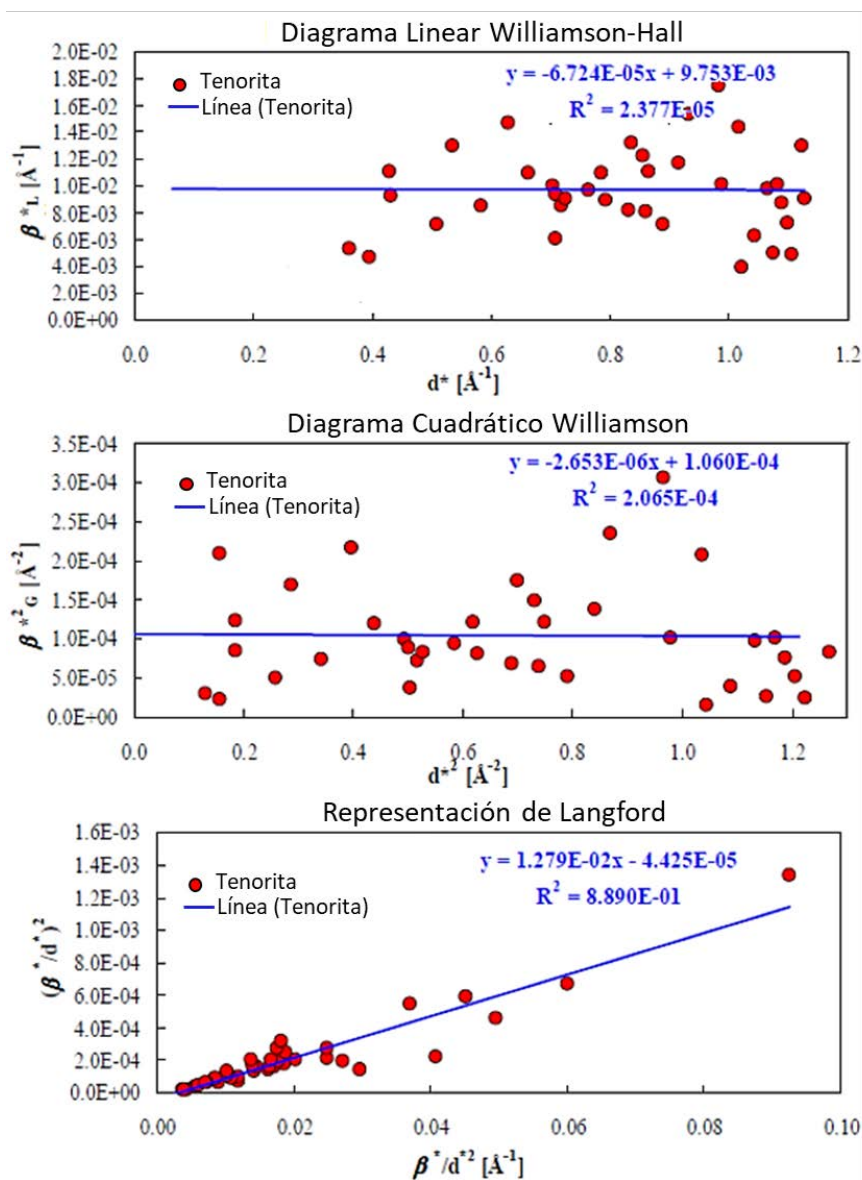


Figura 25. Diagramas de Williamson-Hall Linear y Cuadrático y representación de Langford correspondientes a la muestra de CuO-*np*

4.2 Análisis funcional

El análisis funcional de las nanopartículas se llevó a cabo empleando técnicas espectroscópicas infrarrojas. Dadas las características del material sólido y con el fin de emplear la mínima cantidad posible sin una dilución excesiva en la caracterización, se optó por emplear la técnica ATR-FTIR ya que no requiere de acondicionamiento previo de la muestra y bastan unos pocos miligramos.

En la Figura 26 se muestra los espectros de infrarrojo, ATR-FTIR, de las CuO-ns y de las CuO-np y los correspondientes a las CuO-ns-C₈, CuO-ns-C₁₈, CuO-np-C₈ and CuO-np-C₁₈. Los espectros de CuO-ns y CuO-np funcionalizadas muestran un patrón espectral similar al de las nanopartículas sin modificar, sin embargo, existen diferencias evidentes entre los espectros de ambas la forma esférica y la de prolotos. En el caso de las CuO-np, si se comparan las bandas observadas en el nanomaterial sin modificar con aquel funcionalizado, se pueden observar bandas adicionales débiles situadas a 2923 cm⁻¹ y 2854 cm⁻¹ asignadas a los estiramientos asimétricos y simétricos de grupos alifáticos C-H,^{23, 24} y otras a 1460 cm⁻¹ y 1407 cm⁻¹ asignada a la deformación asimétricas y simétricas, respectivamente del C-H, que muestran una buena correlación con aquellas presentes en los reactivos alcoxisilanos utilizados en la síntesis (Figura 27). Además, en el caso del CuO-np, hay que destacar que la banda de estiramiento del Cu-O a 730 cm⁻¹ presente en las nanopartículas sin modificar, se desplaza hasta los ~960 cm⁻¹ en las CuO-np funcionalizadas como resultado a la formación en su superficie de enlaces Cu-O-Si durante el proceso de derivatización.²⁵

A pesar de que la intensidad y la posición de estas bandas en las CuO-ns y CuO-np son ligeramente diferentes como resultado de las distintas longitudes de las cadenas alquílicas, su presencia en ambos tipos de nanopartículas confirman una modificación superficial satisfactoria.

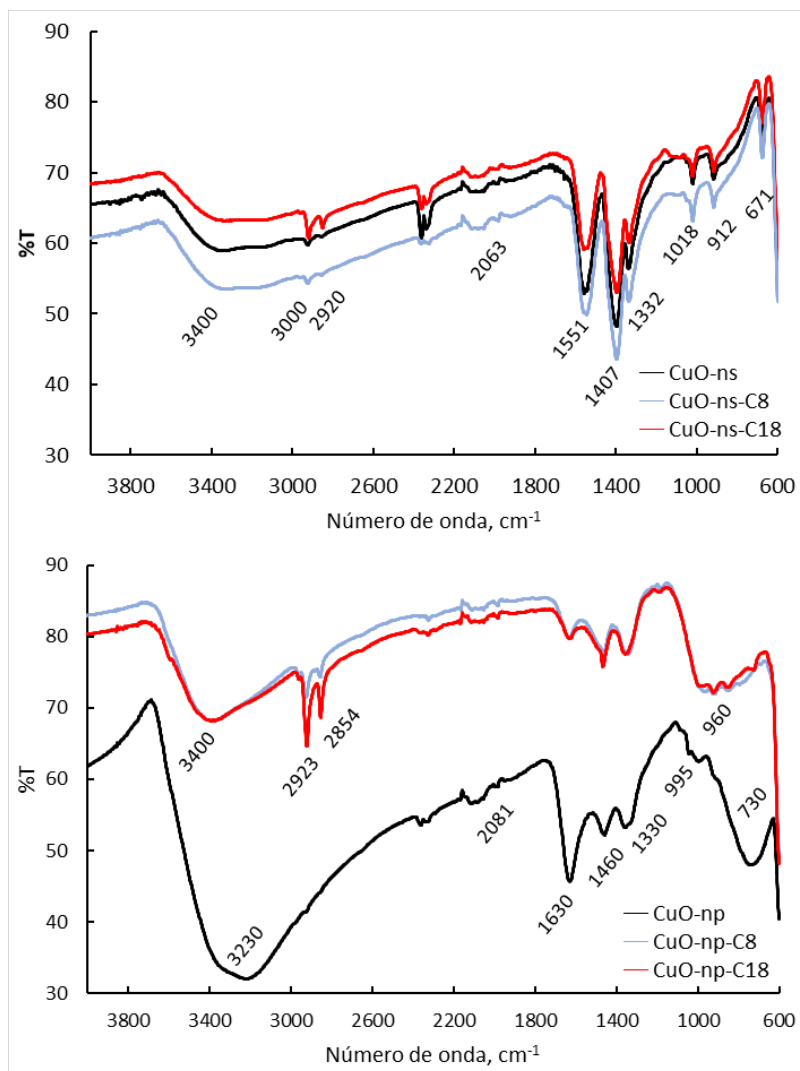


Figura 26. Espectros ATR-FTIR para las CuO-ns y CuO-np sin modificar y funcionalizadas

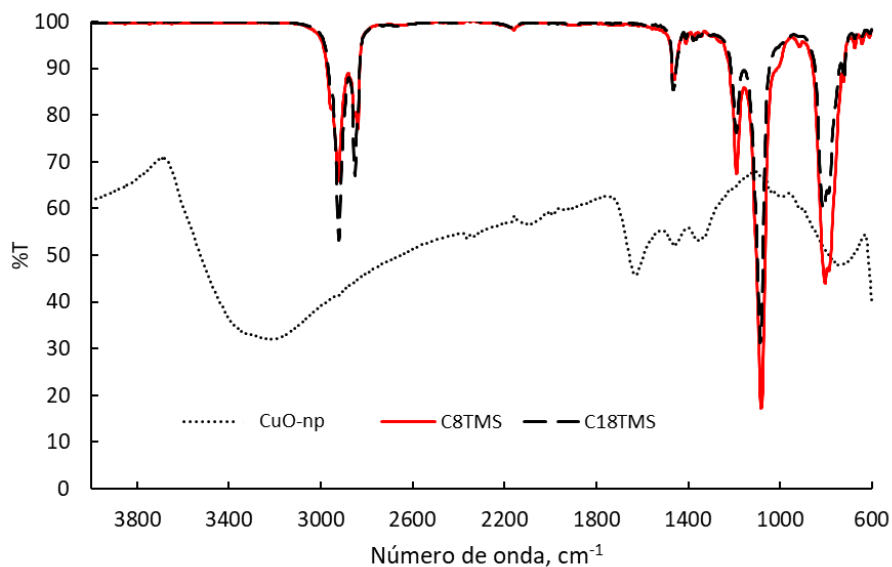


Figura 27. Espectro ATR-FTIR para las nanopartículas de CuO-np y los compuestos silanos para la modificación superficial de las NPs

Es de destacar que las bandas débiles que se observan en el espectro de las CuO-np sin modificar a $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ y 3000 cm^{-1} , concuerdan con la posición de las bandas de vibraciones de estiramiento de los C-H de un espectro de acetato convencional,²⁶ esta presencia en nanopartículas sin funcionalizar puede atribuirse a la presencia de grupos acetatos adsorbidos en la superficie de las nanopartículas provenientes del ácido acético y el acetato de cobre (II) utilizados durante la síntesis. Además, también se observan bandas correspondientes a los grupos carboxilatos a 1407 cm^{-1} y 1551 cm^{-1} y de la banda media de la flexión simétrica del COO a 671 cm^{-1} ,²⁷ las cuales ratifican la presencia de grupos acetato en las CuO-np sin modificar. Tras la modificación superficial, los espectros de CuO-np-C8 y de CuO-np-C18 las bandas situadas a $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ se intensifican como consecuencia

de la presencia de nuevos enlaces alifáticos C-H provenientes de las cadenas alquílicas.

Las bandas situadas a 3400 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} se asignan, respectivamente, con las originadas en los estiramientos y las flexiones vibracionales de los grupos O-H asociados con el agua adsorbida. Sin embargo, mientras que en las CuO-np a 1640 cm^{-1} presentan una fuerte banda de absorción debido a las flexiones vibracionales de los grupos hidroxilos,^{28,29} en las CuO-ns que fueron preparadas en presencia de acetatos se observa solapada con las bandas correspondiente al anión absorbido.

4.3 Análisis elemental

El análisis elemental de las nanopartículas de cobre (II) se realizó mediante el microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDXMA, Energy Dispersive X-Ray Microanalysis) y XPS.

Los resultados del análisis por EDXMA son semicuantitativo y estiman una composición cercana a la teórica con un porcentaje atómico de Cu entre 40-51% y de 45-48% en O, correspondiente a la relación 1:1 esperada en todas las nanopartículas. Para las nanopartículas funcionalizadas de CuO-np se indica también la presencia de aproximadamente 0.7-0.8% de Si, mientras que el porcentaje atómico de C detectado en las partículas CuO-np-C₁₈ fue del $4 \pm 2\%$. Para las partículas funcionalizadas de CuO-ns el análisis de EDXMA del C y del Si no fue concluyente debido probablemente a sus bajas concentraciones, que no permitió una cuantificación adecuada. Este hecho podría indicar una baja funcionalización de las CuO-ns que corrobora los resultados obtenidos por FTIR.

Por otra parte, el análisis de los resultados obtenidos por XPS con una profundidad de detección inferior a 10 nm, indican una composición superficial de 53% en O, 32% en C y 16% en Cu para las CuO-np-C₁₈. Los análisis de los espectros de alta resolución para el caso del cobre mostraron un pico fotoelectrónico intenso (62% del área total) de Cu2p_{3/2} a 933.4 eV y dos picos más débiles a 942.8 eV (9% del área) y 940.7 eV (28% del área), una reorganización característica de líneas satélite consistentes con las descritas para CuO cristalino.³⁰ El espectro de alta resolución de XPS también reveló la presencia del pico principal O1s (78% del O total) a 529.7 eV que concuerda con el O²⁻ en CuO y el del O1s (22%) a 531.8 eV, señal correspondiente a oxígeno adsorbido en la superficie del CuO.³¹ Respecto a las bandas asignadas al C1s, la mayoría del carbono (85%) aparece a 284.6 eV y se corresponde con los enlaces C-C/C-H de las cadenas alquílicas.³² Los picos del C1s con una baja contribución (15%) y altas energías de enlace a 287.8 eV, pueden asignarse a enlaces de tipo C=O,³³ debido probablemente a la presencia de carbono adventicio en la cámara de vacío o a la acumulación en la superficie de la muestra durante la adquisición de espectros.

4.4 Análisis TGA y SDTA

Las medidas de termogravimetría se llevaron a cabo en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA 851 en una atmósfera de N₂ fluyendo a 10 mL·min⁻¹. Los termogramas se obtuvieron empleando entre 65 y 85 mg de muestra a una velocidad de calentamiento 10 °C min⁻¹ en el intervalo de 25 °C to 800 °C.

Las curvas de TGA y SDTA muestran que la pérdida de masa de las nanopartículas tiene lugar en dos etapas (Figura 28). La primera etapa, que se produce a temperaturas inferiores a los 100 °C, se presenta como una ligera pérdida de peso en torno al 1.1% y 1.5% para CuO-ns y CuO-np sin modificar, respectivamente. Esta pérdida se corresponde con la eliminación del agua adsorbida superficialmente cuya presencia también se había evidenciado en los espectros de FTIR. El mayor porcentaje de pérdida de agua para las CuO-np, al compararse con las CuO-ns, puede explicarse si se considera la mayor área superficial por unidad de masa de las primeras. Para el caso de las nanopartículas funcionalizadas la pérdida de masa observada a temperaturas por debajo de los 100 °C fue significativamente menor que en las nanopartículas no modificadas, del $0.9 \pm 0.1\%$, dato esperable si se tiene en cuenta la mayor hidrofobicidad superficial debido a la presencia de las cadenas alquílicas C8- y C18-.

La segunda etapa de pérdida de peso se presenta en el intervalo de temperaturas situado entre 193–293 °C para las nanopartículas de CuO-ns sin y con modificación superficial, mientras que las pérdidas de masa correspondiente a los dos tipos de CuO-np se encuentran en el rango de 185–273 °C. La deconvolución de las bandas de SDTA (Figura 29) muestran que las CuO-np sin modificar presentan un único pico situado a aproximadamente 229 °C y asignado a la condensación superficial de los grupos hidroxilos. En el caso de las CuO-np funcionalizadas presentan un pico a aproximadamente 219 °C, con una contribución del 25% de la pérdida de peso, y un pico adicional (ver Tabla 8) asignado a la descomposición térmica de las cadenas alquílicas enlazadas (con una contribución del 75%).

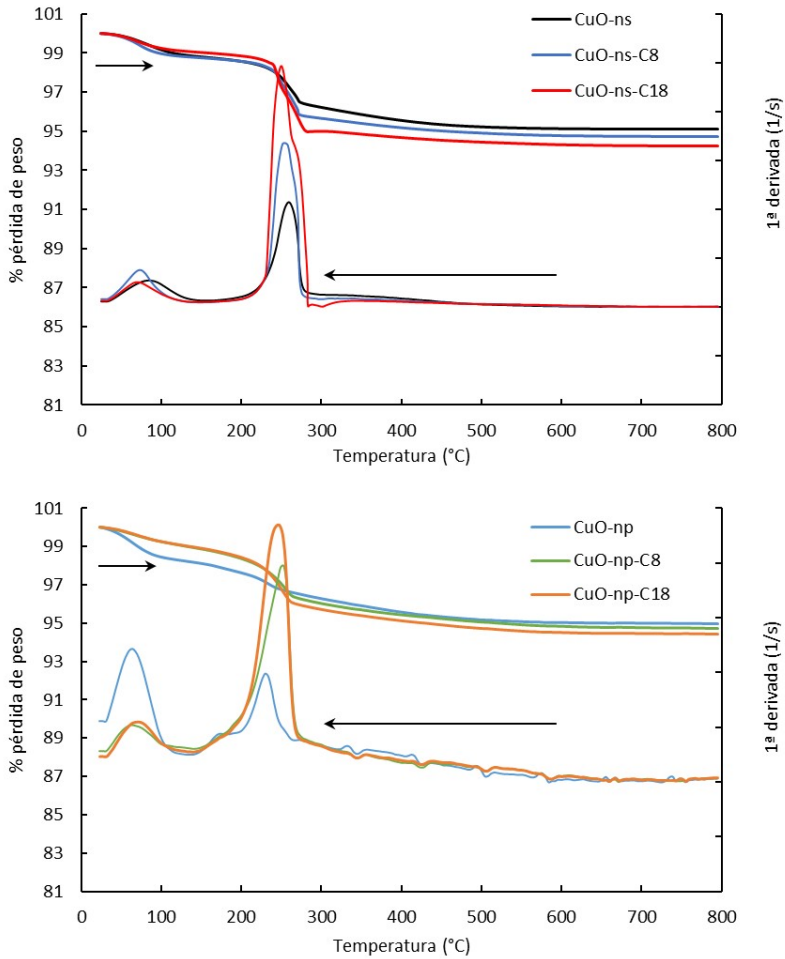


Figura 28. Análisis TGA y SDTA para las nanopartículas de CuO

Por otro lado, las deconvoluciones de las bandas SDTA para las CuO-ns muestran que en las nanopartículas sin modificar hay dos contribuciones, una a 249 °C debido a la condensación de los grupos hidroxilo y otra a 260 °C asignada a la pérdida de los acetatos precursores adsorbidos, presencia que había sido demostrada por los análisis por FTIR. En las CuO-ns modificadas,

CAPÍTULO 1

además de estas dos contribuciones que suman un total del 50% en pérdida de masa, se observa un tercer pico a 253 °C (Tabla 8) asignado a la descomposición térmica de las cadenas alquílicas enlazadas.

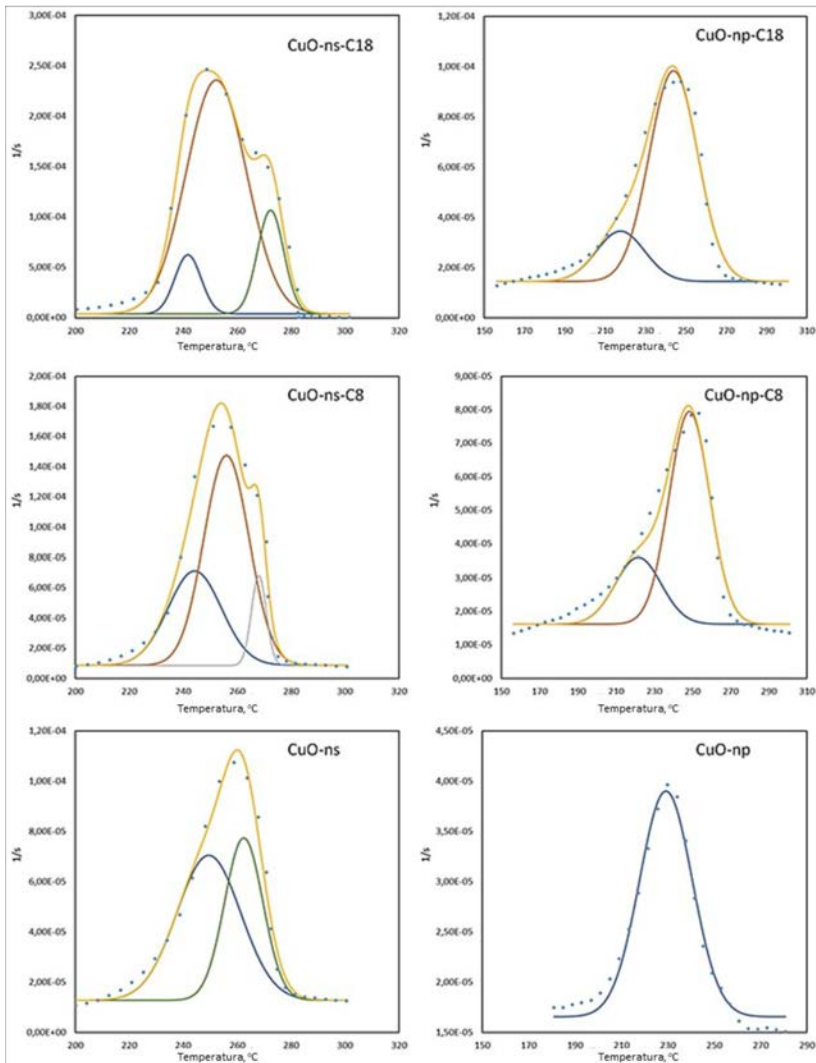


Figura 29. Deconvolución de las bandas de SDTA (****) de las nanopartículas sintetizadas asignadas a: ajuste (—), condensación de los grupos hidroxilo en la superficie (—), descomposición química de las cadenas alquílicas enlazadas (—) y pérdida de acetatos (—)

Tabla 8. Ajuste de la segunda banda de SDTA de la Figura 28

<i>NPs CuO</i>	Pico 1 (°C) – Condensación de OH	Pico 2 (°C) – Descomposición de cadenas alq.	Pico 3 (°C) – Pérdida de acetatos	Grado de recubrimiento mmol alq. / μmol NPsCuO
<i>CuO-np</i>	229	—	—	—
<i>CuO-np-C₈</i>	219	249	—	0.46
<i>CuO-np-C₁₈</i>	218	246	—	0.27
<i>CuO-ns</i>	249	—	260	—
<i>CuO-ns-C₈</i>	236	253	266	0.23
<i>CuO-ns-C₁₈</i>	242	253	272	0.21

El grado de recubrimiento adquirido luego de la alquilación superficial se calculó (Tabla 8) como la cantidad de grupos alquílicos por nanopartícula (mmol alquílicos/μmol nanopartículas de CuO), y se estimó dividiendo la cantidad de masa perdida por la descomposición térmica de las cadenas alquílicas enlazadas químicamente entre el peso de las nanopartículas después de la calcinación a 800 °C. El peso a esta última temperatura puede adjudicarse a las nanopartículas antes de ser modificadas ya que han perdido todo tipo de funcionalización. Los resultados que se encuentran resumidos en la Tabla 8 y muestran que el grado de recubrimiento de las CuO-ns es similar sin importar la longitud de la cadena alquílica. Por otro lado, como se puede observar en la Tabla 8, el grado de recubrimiento de las CuO-ns es inferior al observado para las CuO-np. Este hecho puede explicarse por el impacto del impedimento estérico debido a la presencia de los grupos acetato en las CuO-ns.

Para las CuO-np se produjo un incremento en el grado de recubrimiento de 0.27 a 0.46 al disminuir la longitud de las cadenas de C₁₈ a C₈ respectivamente. Estos resultados están en contradicción con otros resultados reportados en la literatura que indican que se observa un empaquetamiento más denso para las cadenas alquílicas más largas (C₁₈ comparado con C₈) como resultado de interacciones hidrófobas entre las cadenas alquílicas.³⁴ Aunque no se conoce exactamente la estructura de la superficie de las CuO-np modificadas, este hecho se puede explicar considerando que el recubrimiento de las CuO-np no fue isotrópico debido no solo a la longitud de las cadenas alquílicas, sino también a la forma de la nanopartículas. Por tanto, se deben considerar varios factores, como consecuencia de la forma de las nanopartículas de CuO-np, como son: i) la diferencia de área superficial entre el eje largo y las dos caras en los extremos de las nanopartículas,³⁵ ii) el plano más activo del CuO, el [001] con alta energía superficial, que proporciona así más puntos reactivos para la funcionalización,^{19, 36} y iii) los extremos curvados de la superficie de las CuO-np que pueden afectar a las cinéticas de funcionalización.³⁷ Todos estos factores pueden ser responsables de las diferentes cinéticas e interacciones químicas de las cadenas alquílicas cortas C₈ y de las cadenas largas C₁₈ para unirse a los distintos sitios en la superficie de las CuO-np.

4.5 Espectroscopía de absorción óptica

La espectrofotometría UV-Vis es un método espectroscópico muy útil para determinar la banda prohibida y las propiedades ópticas de las nanopartículas. El espectro UV-Vis de las diferentes nanopartículas CuO en disoluciones se muestra en la Figura 30. Las CuO-ns y las CuO-np muestran un pico máximo de absorción a aproximadamente 290 nm y otro con menos intensidad a 380 nm. Ambas bandas se deben a la oscilación colectiva de los electrones libres en las bandas de conducción del óxido metálico excitados por la radiación electromagnética incidente (Absorción plasmónica superficial, SPA). La presencia de una banda SPA a 380 nm indica la formación de nanopartículas de CuO y es asignada a la recombinación de los electrones en la banda de conducción hacia los huecos en la banda de valencia.³⁸ Cuando las nanopartículas de cobre son más pequeñas que el radio excitónico de Bohr, las propiedades ópticas y electrónicas son dependientes del tamaño de las nanopartículas. De hecho, la reducción de tamaño de las partículas mejora el efecto del confinamiento cuántico produciéndose un desplazamiento espectral hacia el azul.³⁹ En consecuencia, la banda a 290 nm puede asignarse a la población de CuO-ns con tamaños entre 8-10 nm y para CuO-np con tamaños entre 6-18 nm (Figura 23), tamaños menores que el radio de Bohr del CuO que se encuentra entre 6.6 y 28.7 nm.⁴⁰

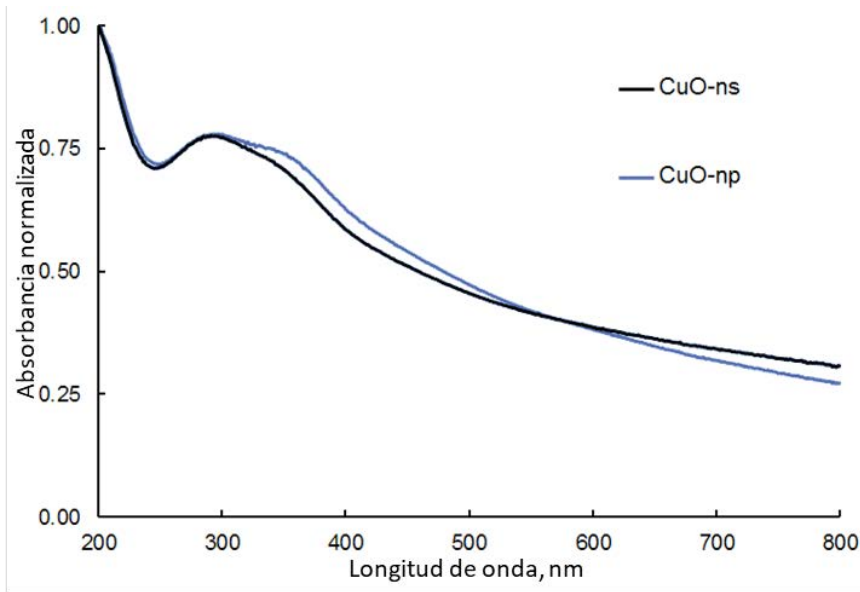


Figura 30. Espectro UV-Vis para las nanopartículas de CuO en suspensiones acuosas

Analizando los espectros UV-Vis, se pudo estimar la energía de la banda prohibida (E_g) para las CuO-ns y las CuO-np se calculó utilizando la ecuación de Tauc para transiciones directas:⁴¹

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2 = k(h \cdot \nu - E_g) \quad (7)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía de la luz incidente y k es una constante. Por lo tanto, E_g puede ser estimada a partir de la representación gráfica de $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2$ frente a $h \cdot \nu$ y extrapolando linealmente para un valor de $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2$ igual a 0. En la figura se muestra un ejemplo de la representación obtenida para el cálculo de la E_g y los valores están recogidos en la Tabla 9. Como cabía esperar debido a los efectos de confinamiento los datos de E_g obtenidos para CuO-ns (2.62 ± 0.01 eV) y para CuO-np (2.47 ± 0.01 eV) muestran unos valores significativamente mayores a los reportados

para el CuO masivo (1.5 eV),⁴² pero concuerda con los valores obtenidos por otros investigadores en nanopartículas de CuO (~2.40, 2.03 eV).^{43, 44}

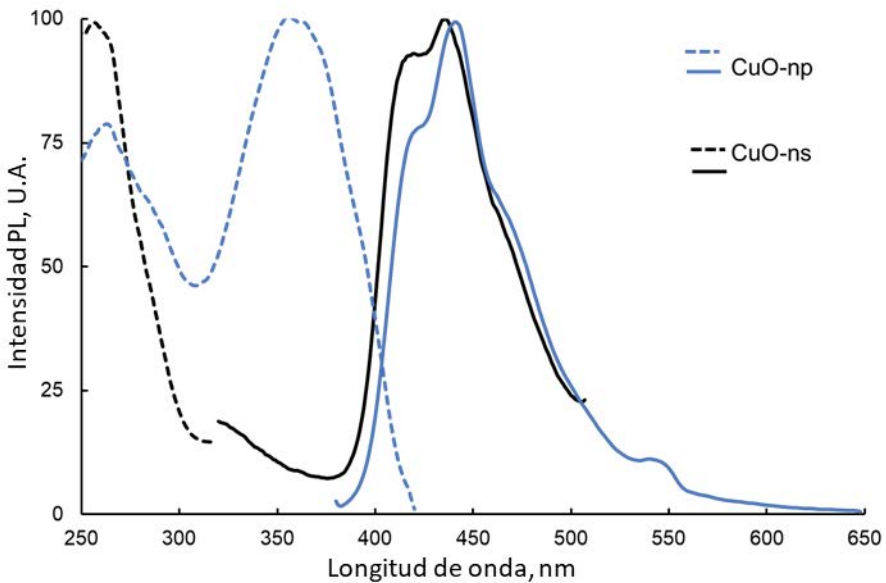


Figura 31. Espectros de fotoluminiscencia para las muestras secas de CuO-ns y CuO np. Espectro de (---) emisión y de (—) excitación

Los valores de las bandas prohibidas también pueden ser evaluados empleando fotoluminiscencia (PL). En este caso, se estudiaron los espectros de los sólidos secos de las CuO-ns y CuO-np ya que las suspensiones correspondientes no exhibían una emisión analíticamente útil debido al elevado efecto de desactivación, *quenching*, del disolvente. Los espectros de PL de las nanopartículas se muestran en la Figura 31. Las CuO-ns muestran una solo máximo de excitación a 264 nm y dos máximos de emisión luminiscente a 417 y 437 nm, observándose también un hombro a 467 nm. En las CuO-np se observan dos bandas de excitación situadas a a 264 y 360 nm. Independientemente de la longitud de onda seleccionada para la excitación, las

CuO-np muestran siempre dos bandas de emisión a 424 nm y 442 nm y un hombro débil a 469 nm. Sin embargo, la excitación a 264 nm mostró un nuevo pico de baja fotoemisión a 315 nm, mientras que excitando a 360 nm aparece un pico de baja intensidad a 548 nm. Las bandas PL a 424 nm y 442 nm de las CuO-np están desplazadas hacia el rojo (aproximadamente 7 nm) comparadas con las bandas de las CuO-ns, mientras que la banda del hombro de las CuO-np está desplazada hacia el rojo 32 nm respecto a la banda de las CuO-ns.

Para el cálculo de los valores de las bandas prohibidas hay que tener en cuenta que la excitación de nanopartículas semiconductoras sucede cuando $h\nu_{exc} \geq E_{conducción} - E_{valencia}$. Por lo que, existe un mínimo de energía, E_g^{PL} , necesaria para promocionar un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. E_g puede ser estimada con la ley de Tauc para las transiciones directas al considerar la intensidad PL proporcional al coeficiente de absorción α . Por lo tanto, la Ecuación 7 se puede transformar en la Ecuación 8:

$$(PL \cdot h \cdot \nu)^2 = k'(h \cdot \nu - E_g^{PL}) \quad (8)$$

Nuevamente la energía E_g^{PL} se puede estimar mediante la representación gráfica de $(PL \cdot h \cdot \nu)^2$ frente a $h \cdot \nu$ cuando $(PL \cdot h \cdot \nu)^2$ es igual a 0. Los valores obtenidos para E_g^{PL} están resumidos en la Tabla 9.

Tabla 9. Valores de las bandas prohibidas para las NPs CuO

<i>NPs</i>	$E_{g.suspensión}^{Abs}$, eV	Excitación $\lambda_{g.sólido}^{PL}$, nm	$E_{g.sólido}^{PL}$, eV
<i>CuO-ns</i>	2.62 ± 0.01	266	2.62 ± 0.06
	4.91 ± 0.05		3.4 ± 0.1
<i>CuO-np</i>	2.62 ± 0.01	264	2.46 ± 0.05
		2.6 ± 0.1
	4.82 ± 0.06		3.4 ± 0.1

Como puede observarse hay una alta concordancia entre los valores obtenidos cuando se compara el valor mínimo de energía existente entre la banda de valencia y la banda, como era de esperar ya que estos niveles están menos expuestos a cambios en el entorno. Ni el ambiente químico asociado con la ausencia o presencia de disolventes, ni la metodología de cálculo utilizada parece influir significativamente. Sin embargo, la mayoría de transiciones energéticas cuyos niveles son más sensibles al ambiente, sí se ven afectadas apreciándose desplazamientos hacia el azul como consecuencia de la desestabilización de los niveles energéticos en las nanopartículas que están en suspensión.

5 Conclusiones

Se han sintetizado con éxito nanopartículas de óxido de cobre (II) con dimensiones menores a 25 nm y funcionalizado satisfactoriamente con grupos alquílicos C₈ y C₁₈. Se han obtenido distintas morfologías del nanomaterial dependiendo de la sal del metal empleado, presentando forma esférica cuando se parte del acetato y prolotos cuando se usa el cloruro. Todos los materiales fueron caracterizados con diferentes herramientas espectroscópicas y termogravimétricas. Del análisis en conjunto de los datos obtenidos en la caracterización se ha concluido que la mejor funcionalización se consiguió para los prolotos con un grado de recubrimiento de 0.46 mmol C₁₈/μmol de nanopartículas.

6 Referencias Bibliográficas – Capítulo 1

1. Khatoon, U. T.; Mohan Mantravadi, K.; Nageswara Rao, G. V. S. Strategies to synthesise copper oxide nanoparticles and their bio applications – a review *Materials Science and Technology* **2018**, 34, (18), 2214-2222.
2. Singh, J.; Kaur, G.; Rawat, M. A Brief Review on Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles and its Applications *Journal of Bioelectronics and Nanotechnology* **2016**, 1, (1).
3. Dagher, S.; Haik, Y.; Ayesh, A. I.; Tit, N. Synthesis and optical properties of colloidal CuO nanoparticles *Journal of Luminescence* **2014**, 151, 149-154.
4. Bibi, M.; Javed, Q.-u.-A.; Abbas, H.; Baqi, S. Outcome of temperature variation on sol-gel prepared CuO nanostructure properties (optical and dielectric) *Materials Chemistry and Physics* **2017**, 192, 67-71.
5. Ohienko, O.; Oh, Y.-J. New approach for more uniform size of Cu and Cu-CuO (core-shell) nanoparticles by double-salt reduction *Materials Chemistry and Physics* **2018**, 218, 296-303.

6. Ananda Murthy, H. C.; Abebe, B.; C H, P.; Shantaveerayya, K. A Review on Green Synthesis and Applications of Cu and CuO Nanoparticles *Material Science Research India* **2018**, 15, (3), 279-295.
7. Rajesh, K. M.; Ajitha, B.; Reddy, Y. A. K.; Suneetha, Y.; Reddy, P. S. Assisted green synthesis of copper nanoparticles using *Syzygium aromaticum* bud extract: Physical, optical and antimicrobial properties *Optik* **2018**, 154, 593-600.
8. Khatami, M.; Heli, H.; Mohammadzadeh Jahani, P.; Azizi, H.; Lima Nobre, M. A. Copper/copper oxide nanoparticles synthesis using *Stachys lavandulifolia* and its antibacterial activity *IET Nanobiotechnology* **2017**, 11, (6), 709-713.
9. Nagajyothi, P. C.; Muthuraman, P.; Sreekanth, T. V. M.; Kim, D. H.; Shim, J. Green synthesis: In-vitro anticancer activity of copper oxide nanoparticles against human cervical carcinoma cells *Arabian Journal of Chemistry* **2017**, 10, (2), 215-225.
10. Chung, I. M.; Abdul Rahuman, A.; Marimuthu, S.; Vishnu Kirthi, A.; Anbarasan, K.; Padmini, P.; Rajakumar, G. Green synthesis of copper nanoparticles using *Eclipta prostrata* leaves extract and their antioxidant and cytotoxic activities *Experimental and Therapeutic Medicine* **2017**.
11. Dubey, S.; Sharma, Y. C. Calotropis procera mediated one pot green synthesis of Cupric oxide nanoparticles (CuO-NPs) for adsorptive removal of Cr(VI) from aqueous solutions *Applied Organometallic Chemistry* **2017**, 31, (12), e3849.
12. Aminuzzaman, M.; Kei, L. M.; Liang, W. H. Green synthesis of copper oxide (CuO) nanoparticles using banana peel extract and their photocatalytic activities **2017**, 1828, 020016.
13. Sharma, J. K.; Akhtar, M. S.; Ameen, S.; Srivastava, P.; Singh, G. Green synthesis of CuO nanoparticles with leaf extract of *Calotropis gigantea* and its dye-sensitized solar cells applications *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, 632, 321-325.
14. Han, D.; Yang, H.; Zhu, C.; Wang, F. Controlled synthesis of CuO nanoparticles using TritonX-100-based water-in-oil reverse micelles *Powder Technology* **2008**, 185, (3), 286-290.
15. Çetinkaya, S.; Çetinkara, H. A.; Bayansal, F.; Kahraman, S. Growth and Characterization of CuO Nanostructures on Si for the Fabrication of CuO/p-Si Schottky Diodes *The Scientific World Journal* **2013**, 2013, 1-6.

16. Krishnan, S.; Haseeb, A. S. M. A.; Johan, M. R. Low dimensional CuO nanocomposites synthesis by pulsed wire explosion and their crystal growth mechanism *Ceramics International* **2014**, 40, (7), 9907-9916.
17. Guo, Z.; Pereira, T.; Choi, O.; Wang, Y.; Hahn, H. T. Surface functionalized alumina nanoparticle filled polymeric nanocomposites with enhanced mechanical properties *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16, (27), 2800.
18. Zhang, Q.; Zhang, K.; Xu, D.; Yang, G.; Huang, H.; Nie, F.; Liu, C.; Yang, S. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications *Progress in Materials Science* **2014**, 60, 208-337.
19. Su, D.; Xie, X.; Dou, S.; Wang, G. CuO single crystal with exposed {001} facets - A highly efficient material for gas sensing and Li-ion battery applications *Scientific Reports* **2014**, 4, (1).
20. Ribárik, G.; Ungár, T.; Gubicza, J. MWP-fit: a program for multiple whole-profile fitting of diffraction peak profiles byabinitiotheoretical functions *Journal of Applied Crystallography* **2001**, 34, (5), 669-676.
21. Vorokh, A. S. Scherrer formula: estimation of error in determining small nanoparticle size *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* **2018**, 364-369.
22. Uvarov, V.; Popov, I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials *Materials Characterization* **2013**, 85, 111-123.
23. Gardi, I.; Mishael, Y. G. Designing a regenerable stimuli-responsive grafted polymer-clay sorbent for filtration of water pollutants *Science and Technology of Advanced Materials* **2018**, 19, (1), 588-598.
24. Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. 3 ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 2001.
25. Gandhi, S.; Subramani, R. H. H.; Ramakrishnan, T.; Sivabalan, A.; Dhanalakshmi, V.; Nair, M. R. G.; Anbarasan, R. Ultrasound assisted one pot synthesis of nano-sized CuO and its nanocomposite with poly(vinyl alcohol) *Journal of Materials Science* **2010**, 45, (6), 1688-1694.

-
-
26. Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley & Sons: Nueva York, 1963.
 27. Pereira, D. C.; Faria, D. L. A. d.; Constantino, V. R. L. CuII hydroxy salts: characterization of layered compounds by vibrational spectroscopy *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, 17, (8), 1651-1657.
 28. El-Nahhal, I. M.; Elmanama, A. A.; Amara, N.; Qodih, F. S.; Selmane, M.; Chehimi, M. M. The efficacy of surfactants in stabilizing coating of nano-structured CuO particles onto the surface of cotton fibers and their antimicrobial activity *Materials Chemistry and Physics* **2018**, 215, 221-228.
 29. Baraton, M.-I. FT-IR surface study of nanosized ceramic materials used as gas sensors *Sensors and Actuators B: Chemical* **1996**, 31, (1-2), 33-38.
 30. Liu, X.; Cheng, Y.; Li, X.; Dong, J. High-efficiency and conveniently recyclable photo-catalysts for dye degradation based on urchin-like CuO microparticle/polymer hybrid composites *Applied Surface Science* **2018**, 439, 784-791.
 31. Chandrappa, K. G.; Venkatesha, T. V. Electrochemical bulk synthesis and characterisation of hexagonal-shaped CuO nanoparticles *Journal of Experimental Nanoscience* **2013**, 8, (4), 516-532.
 32. Prakash, S. P.; Gopidas, K. R. Palladium-Nanoparticle-Linked Organic Frameworks: Heterogeneous Recyclable Catalysts in Aqueous Medium *ChemCatChem* **2014**, 6, (6), 1641-1651.
 33. Naumkin, A. V.; Kraut-Vass, A.; Gaarenstroom, S. W.; Powell, C. J., NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. En *NIST Standard Reference Database 20*, 4.1 ed.; 2012.
 34. Techane, S. D.; Gamble, L. J.; Castner, D. G. Multitechnique Characterization of Self-Assembled Carboxylic Acid-Terminated Alkanethiol Monolayers on Nanoparticle and Flat Gold Surfaces *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, (19), 9432-9441.
 35. Goris, B.; Bals, S.; Van den Broek, W.; Carbó-Argibay, E.; Gómez-Graña, S.; Liz-Marzán, L. M.; Van Tendeloo, G. Atomic-scale determination of surface facets in gold nanorods *Nature Materials* **2012**, 11, (11), 930-935.

36. Zhou, K.; Wang, R.; Xu, B.; Li, Y. Synthesis, characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes *Nanotechnology* **2006**, 17, (15), 3939-3943.
37. Villarreal, E.; Li, G. G.; Zhang, Q.; Fu, X.; Wang, H. Nanoscale Surface Curvature Effects on Ligand-Nanoparticle Interactions: A Plasmon-Enhanced Spectroscopic Study of Thiolated Ligand Adsorption, Desorption, and Exchange on Gold Nanoparticles *Nano Letters* **2017**, 17, (7), 4443-4452.
38. Das, D.; Nath, B. C.; Phukon, P.; Dolui, S. K. Synthesis and evaluation of antioxidant and antibacterial behavior of CuO nanoparticles *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2013**, 101, 430-433.
39. El-Trass, A.; ElShamy, H.; El-Mehasseb, I.; El-Kemary, M. CuO nanoparticles: Synthesis, characterization, optical properties and interaction with amino acids *Applied Surface Science* **2012**, 258, (7), 2997-3001.
40. Borgohain, K.; Mahamuni, S. Formation of Single-phase CuO Quantum Particles *Journal of Materials Research* **2011**, 17, (5), 1220-1223.
41. Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium *physica status solidi (b)* **1966**, 15, (2), 627-637.
42. Yin, M.; Wu, C.-K.; Lou, Y.; Burda, C.; Koberstein, J. T.; Zhu, Y.; O'Brien, S. Copper Oxide Nanocrystals *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (26), 9506-9511.
43. Velusamy, T.; Liguori, A.; Macias-Montero, M.; Padmanaban, D. B.; Carolan, D.; Gherardi, M.; Colombo, V.; Maguire, P.; Svrcek, V.; Mariotti, D. Ultra-small CuO nanoparticles with tailored energy-band diagram synthesized by a hybrid plasma-liquid process *Plasma Processes and Polymers* **2017**, 14, (7), 1600224.
44. Wu, N.; Zong, Z.; Fei, Y.; Ma, J.; Guo, F. Thermal Degradation of Aviation Synthetic Lubricating Base Oil *Petroleum Chemistry* **2018**, 58, (3), 250-257.

CAPÍTULO 2



Capítulo 2. Aplicaciones Industriales de las nanopartículas de CuO

1 Objetivos

En este capítulo se abordará parte del amplio espectro de aplicabilidad que pueden tener las nanopartículas de óxido de cobre (II) sintetizadas y caracterizadas en el capítulo 1 en campos tan disimiles como el de la energía y medioambiente. En primer lugar, se abordará su uso como aditivos en lubricantes. Una mejora de tan solo un 5 % en los efectos de fricción y desgaste pueden implicar el ahorro de millones de euros gracias al aprovechamiento de energía que se disiparía en calor o del aumento en el tiempo de vida útil de piezas mecanizadas. Por último, se evaluará el potencial del uso de las nanopartículas de CuO en la eliminación del colorante Rojo Congo, presente en aguas naturales contaminadas por la presencia de efluentes de la industria textil y papelera, mediante mecanismos de adsorción y fotocatalisis.

2 Aplicaciones tribológicas

2.1 Introducción

En la actualidad, se están desarrollando nuevos lubricantes basados en el empleo de nanomateriales con el fin de mejorar el rendimiento de las máquinas haciendo que disminuya la energía perdida por problemas tribológicos y/o evitando la rotura de componentes mecánicos. Esto repercute favorablemente en muchas industrias mejorando ciertos procesos industriales en los que participan piezas móviles.^{1, 2} Por ejemplo, en el campo de la producción de energía eólica, la fricción de los engranajes dentro del dispositivo encargado de convertir la energía cinética en energía mecánica o

energía eléctrica es uno de los principales puntos que resta eficiencia a ésta conversión. Hoy en día en este y otros campos ya se ha incursionado en el empleo de diferentes lubricantes basado en la presencia de nanopartículas y denominados nanolubricantes. Uno de los principales problemas a los que se enfrentan estos de nanolubricantes es la estabilidad a largo tiempo de sus suspensiones que es un prerrequisito esencial para una efectiva lubricación.^{3, 4} La información sobre distintos métodos de dispersión y sobre la estabilidad de las nanopartículas, especialmente aquellas metálicas o de óxidos metálicos, es escasa o hasta inexistente en la literatura relacionada.⁵

- En la literatura científica se puede encontrar referencias específicas al empleo de nanopartículas de óxidos metálicos como modificadores de la fricción mediante cuatro tipos de comportamiento:

- la formación de tribo películas,
- actuando como elementos de rodadura (“nanorodamientos esféricos”) entre dos superficies,
- reparando superficies dañadas debido a su tamaño nano y, por último,
- actuando como pulimento.⁶

Entre los óxidos metálicos, las nanopartículas de CuO ya han sido usadas previamente como aditivos en lubricantes mostrando resultados prometedores mejorando la resistencia al desgaste y reduciendo la fricción.^{7, 8}

En este apartado se estudiará el efecto sobre el rendimiento de aceites base cuando se emplean como aditivos las nanopartículas de CuO sintetizadas en el Capítulo 1.

2.2 Ensayos tribológicos

Para la evaluación del potencial que ofrecen las nanopartículas de CuO sintetizadas como aditivos en lubricantes es necesario el diseño y la elaboración de un protocolo de medida que permita el análisis comparativo de los datos obtenidos. Por ello en todos los estudios se realizaron de acuerdo con el siguiente procedimiento: una cantidad seleccionada adecuada de las nanopartículas de CuO en estudio, sin modificar y funcionalizadas, se mezclaron con 20 g de aceite base y fueron dispersadas con sonicación a una amplitud del 40% en un baño de agua durante 20 min. Las propiedades tribológicas fueron evaluadas con el test *ball-on-plate* utilizando unas bolas de acero cromado AISI 52100 de 9.5 mm con una dureza de 63 HRC, escala de dureza de Rockwell, y con un acabado de la superficie menor de 0.05 micras Ra (aspereza media) frente a un disco de acero AISI 52100 con una dureza entre 190 y 210 HV (dureza de Vickers) y un acabado de la superficie por debajo de 0.02 micras Ra. Las condiciones seleccionadas para los ensayos fueron:

- Un volumen de 4.5 ml del lubricante, constituido por las suspensiones de nanopartículas en el aceite base;
- Un tiempo de durante del ensayo de 20 minutos;
- temperatura ambiente;

- con una amplitud de movimiento lineal de 4 mm, con una amplitud recíproca de 15 Hz
- una carga normal de 60 N.

En cada ensayo se registró en continuo la fuerza de fricción y la carga normal aplicada, realizándose todas las medidas por triplicado. La pérdida de volumen sufrida por los discos de acero durante el ensayo debida al desgaste se evaluó empleando un microscopio confocal. El disco limpio de lubricante se posicionó bajo el microscopio y se utilizó un software para la adquisición de imágenes consecutivas a distintas alturas hasta poder conformar un mapa topográfico del volumen de la huella dejada en el disco de acero durante el ensayo tribológico.

2.3 Nanopartículas de CuO como aditivos en lubricantes

Se prepararon distintas suspensiones de las nanopartículas, CuO-ns y CuO-np, en aceite base y se determinaron sus propiedades tribológicas, coeficiente de fricción y desgaste. Los resultados se analizaron con el fin de estudiar el efecto que puede tener la morfología de las mismas, esferas o prolatos, así como la funcionalización superficial en la eficiencia de lubricación.

2.3.1 Efecto de la morfología de las nanopartículas sobre las propiedades tribológicas

Para evaluar el efecto de la forma de las nanopartículas se comparó el coeficiente de fricción (CoF) y el volumen de desgaste (W_D) de las

suspensiones con las CuO-ns y las CuO-np sin modificar en aceites base frente a los valores obtenidos con aceites base frescos. El diagrama de barras de la Figura 32(a) muestra que la suspensión en aceite base 68 de CuO-np al 0.1% p/v (peso/volumen) mejora el rendimiento global de la lubricación, reduciendo tanto el CoF y el W_D en aproximadamente un 10% si se lo compara con los resultados obtenidos para el aceite base fresco. Este comportamiento puede ser atribuido a dos contribuciones favorecidos por la forma de prolatos. Una mejora en su comportamiento como nanorodamientos, que orientados adecuadamente actúan de manera más efectiva que las esferas debido a una mayor superficie de contacto, disminuyendo el CoF. Un efecto reparador de las nanopartículas sobre la superficie a través de la formación de una capa protectora entre los cuerpos en contacto disminuyendo el desgaste, efecto más marcado en los prolatos. Merece la pena mencionar que las propiedades lubricantes en presencia de nanopartículas empeoran a concentraciones altas, en suspensión al 0.25% p/v en aceite base. Este hecho puede ser atribuido a efectos de agregación de las nanopartículas de CuO entre las superficies en contacto las cuales, bajo la presión, pueden incrementar la fricción.

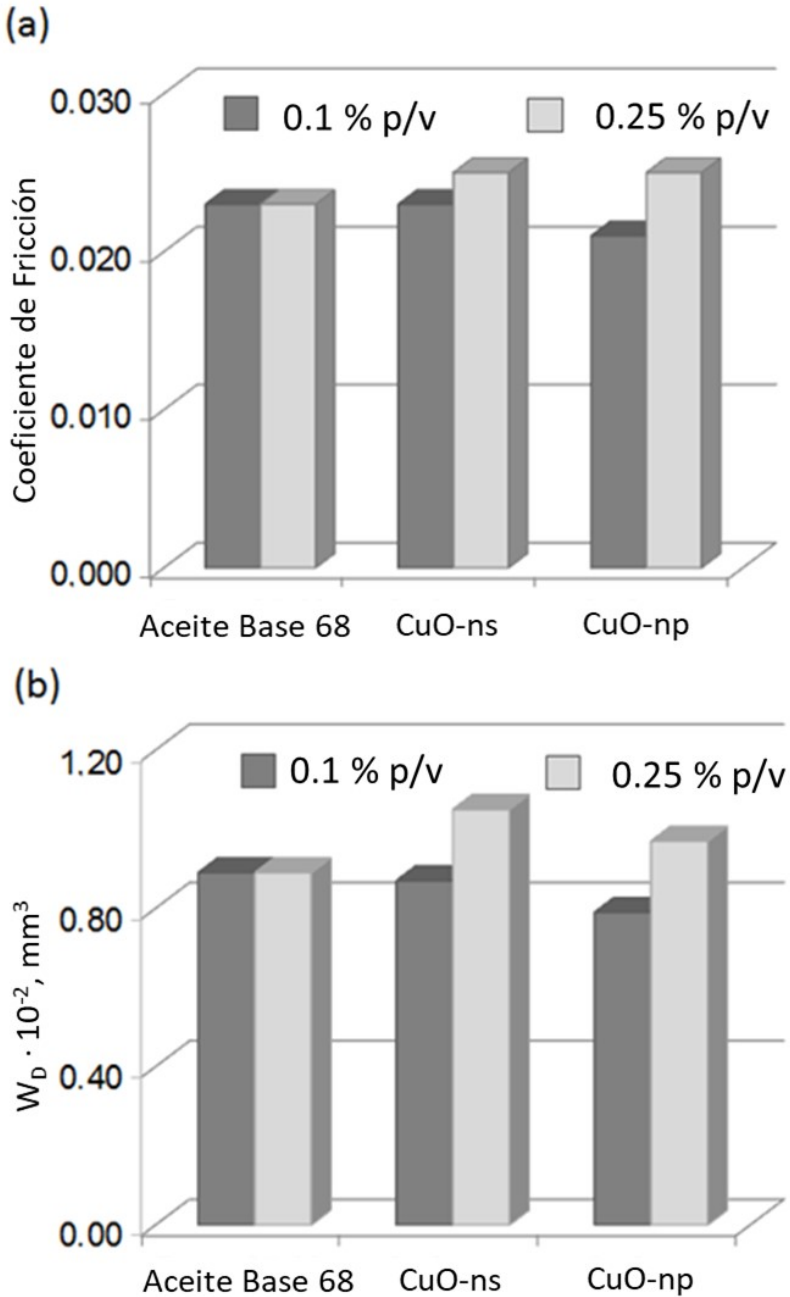


Figura 32. Influencia de la forma de las nanopartículas en las propiedades tribológicas del BO68 a 0.1% y 0.25% p/v. (a) Coeficiente de fricción y (b) Volumen de desgaste

2.3.2 Efecto de la funcionalización de los nanoprolatos sobre las propiedades tribológicas

Dado que las nanopartículas con forma de prolato presentaron las mejores prestaciones como aditivos y una alquilación más efectiva (ver Capítulo 1, Apartado 4.2), los estudios de la influencia de la funcionalización superficial de las nanopartículas se evaluaron comparando el CoF y el W_D de las suspensiones de las CuO-np-C₈ y de las CuO-np-C₁₈ frente a los valores de los aceites base frescos.

La funcionalización C₁₈ de las CuO-np, como se puede observar en la Figura 33(a), mejora significativamente los valores de fricción al reducir el CoF en aproximadamente un 26% tanto para la suspensión al 0.10 % como al 0.25 % p/v, si se comparan con los valores obtenidos para el aceite base. Las cadenas alquílicas no solo estabilizan la dispersión de las nanopartículas, sino que también actúan como una suave capa protectora que minimiza el contacto del interior rígido de óxido metálico con las superficies en movimiento. Además, como puede verse en la Figura 33(a), la diferencia del CoF observado entre las CuO-np-C₁₈ al 0.1% y al 0.25 p/v es siempre negativo y menor que en el caso de las nanopartículas de CuO-np-C₈. La razón de esto puede ser debida a que el CoF alcanza un mínimo, situado a un nivel de concentración en torno a 0.1 % p/v y aumenta ligeramente al aumentar la concentración, lo cual probablemente puede ser resultado de un proceso de agregación de las CuO-np-C₁₈ a niveles de concentraciones excesivas altas concentraciones, más del doble en este caso.

Por otro lado, los estudios de las marcas de desgaste en los discos de acero cromado de los diferentes ensayos, muestran que el volumen de la huella fue mayor para las suspensiones conteniendo CuO-np-C₁₈, sin importar el tipo de concentración utilizada (Figura 33(b)). Este comportamiento podría ser atribuido a que residuos sólidos, provenientes de las superficies y generados durante el deslizamiento de las piezas mecanizadas, sean atrapados en la capa superficial hidrofóbica de funcionalización magnificando el desgaste. Este efecto es más marcado para aquellas nanopartículas funcionalizadas con cadenas C₈ donde estos residuos están más expuestos. Al mismo tiempo, la aplicación de una carga durante los ensayos disminuye el volumen efectivo en el que se encuentran confinadas las nanopartículas pudiendo dar lugar a la formación de aglomerados a través de la interacción de los grupos alquílicos. El crecimiento de los aglomerados sumado a la presencia de residuos sólidos genera estructuras que pueden deformarse plásticamente y ser “emparedadas” entre las superficies en movimiento. El arrastre de estos grandes aglomerados puede generar huellas más grandes que las observadas con las CuO-np sin modificar, pero sin perder su ‘efecto de rodamiento’ (debido a su suave superficie hidrofóbica) que reduce el CoF. Una ilustración del mecanismo propuesto se muestra en la Figura 34.

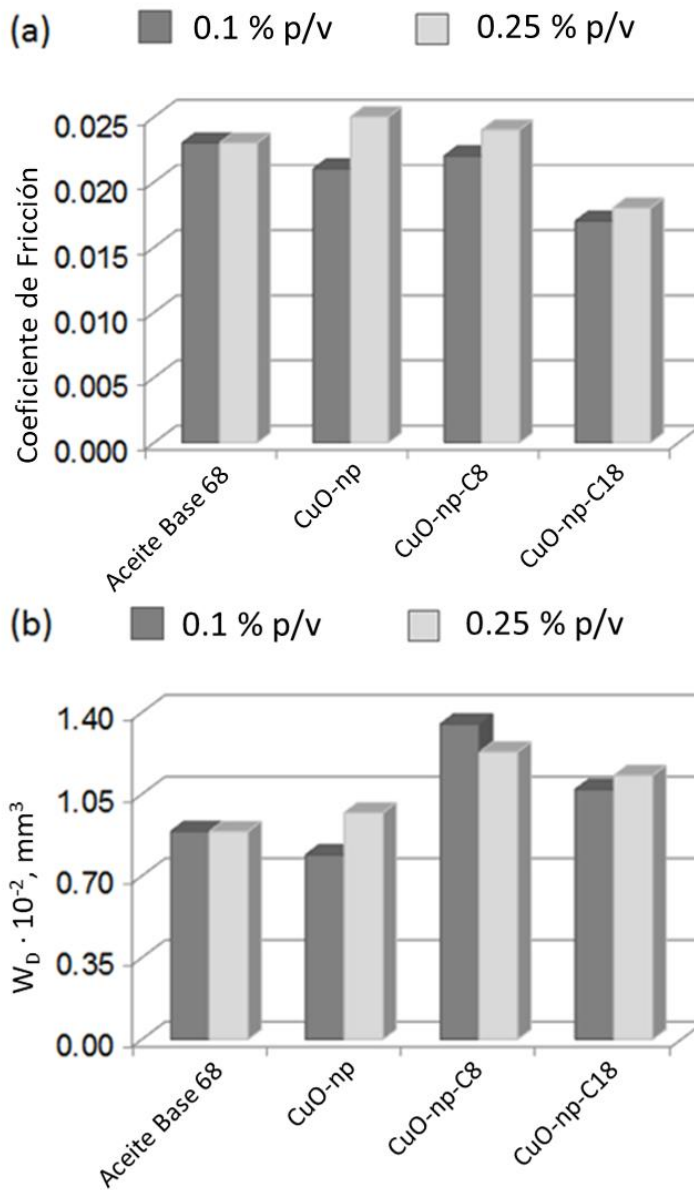


Figura 33. Influencia de la funcionalización de las nanopartículas en las propiedades tribológicas del BO68 a 0.1% y 0.25% p/v. (a) Coeficiente de fricción y (b) Volumen de desgaste

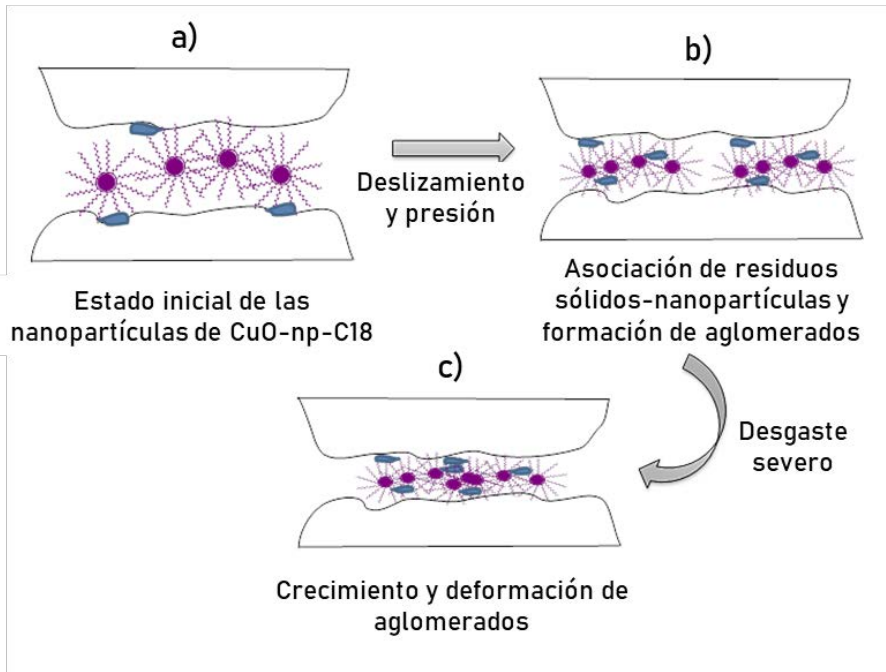


Figura 34. Mecanismo propuesto para el efecto lubricante de las nanopartículas

3 Aplicaciones medioambientales

3.1 Introducción

De acuerdo a la Agencia Europea del Medio Ambiente (EEA, 2008) existe una preocupación continua en la sociedad en lo referente a temas relacionados con la pérdida de biodiversidad, la acidificación de las fuentes de agua potable, sobre la producción y gestión de los desechos, el calentamiento global, los eventos meteorológicos extremos, la contaminación del aire de las ciudades y el aumento ruido ambiental entre otros. Ese hecho ha generado en la comunidad científica una serie de retos que demandan constantes respuestas y/o soluciones. En los últimos 25 años, el conocimiento sobre las propiedades únicas de los nanomateriales ha evolucionado rápidamente y se está trabajando

intensamente en esta área del conocimiento para dar respuesta a algunos de estos retos sociales que abarcan campos tan diversos que van desde la eficiencia energética hasta la investigación medio ambiental.

En este contexto se puede destacar la contaminación medioambiental por efecto de la presencia de tintes y colorantes. Los colorantes son compuestos ampliamente empleados por industrias de ámbitos tan variados como las papeleras, peleteras, cosméticas, alimentarias o textiles entre otras. Son compuesto que pueden entrar en el medio ambiente a través de diferentes fuentes pudiendo tener un fuerte impacto como contaminantes, hecho que se puede potenciar si van acompañados por otros tipos compuestos presentes en el efluente. Por ejemplo, la industria textil no solo utiliza colorantes sino también gran variedad de químicos como detergentes, aceites, látex y pegamentos, suavizantes, humectantes y otro tipo de químicos especiales que en conjunto constituyen la fuente principal de contaminación de este sector industrial. En particular, la eliminación de colorantes en los efluentes de la industria textil puede alcanzar las 140000 toneladas cada año como consecuencia de los proceso de teñido y lavado.⁹ A parte de la coloración indeseable que aporta al agua las pequeñas cantidades de colorante, aún en concentraciones menos de 1 ppm para ciertos colorantes, los colorantes disueltos pueden bloquear la luz solar actuando como filtros y afectando los ecosistemas, y en algunos casos por su toxicidad, pueden afectar seriamente la vida acuática. Existen varios procedimientos propuestos para la eliminación de colorantes del agua, los más comunes son los basados en procesos de adsorción,¹⁰ floculación, flotación y degradación.¹¹ Respecto a este último procedimiento, las nanopartículas han demostrado ser de gran interés en el

campo de investigación dedicado a la eliminación de colorantes. En la literatura se ha reportado el empleo eficiente de nanomateriales basados óxidos como catalizadores para la degradación de colorantes peligrosos.¹²

Uno de los objetivos de este capítulo es explorar la capacidad de las nanopartículas de óxido de cobre (II), cuya síntesis y caracterización se ha descrito en el Capítulo 1, y el efecto que las diferentes morfologías del nanomaterial pueden tener en el proceso de eliminación de colorantes en aguas. Para el estudio de los fenómenos de adsorción y/o degradación fotoquímica de colorantes en presencia de los nanomateriales se ha optado por emplear como analito modelo el Rojo Congo (RC).

3.2 Nanopartículas de CuO en la eliminación de colorantes persistentes

El Rojo Congo es un colorante tipo azo-bencidina (Figura 35) muy soluble y persistente en medios acuosos que ha sido descrito como tóxico y sospechoso de ser carcinógeno y mutágeno para muchos organismos, incluidos los seres humanos.¹³ El Rojo Congo ha sido usado principalmente en la industria textil y papelería debido a sus buenas prestaciones en la coloración de distintos productos. Debido a su extendido uso, hoy en día puede estar presente en las masas acuáticas como consecuencia del vertido de residuos sin los tratamientos adecuados por parte de las industrias.

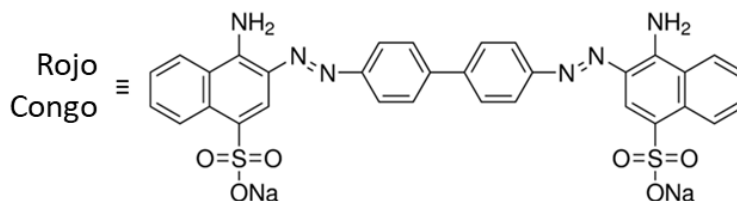


Figura 35. Estructura del colorante Rojo Congo (RC)

Las características espectrofotométricas del colorante pueden apreciarse en la Figura 36. Una disolución acuosa del Rojo Congo muestra tres bandas dos de ellas centradas en 240 y 350 nm correspondientes a las transiciones π - π^* de las estructuras aromáticas, bencenos y naftalenos respectivamente, y la tercera en 498 nm debida a la transición n - π^* del par de electrones no compartidos del grupo azo responsable de la coloración que podemos observar a simple vista y en aguas contaminadas.

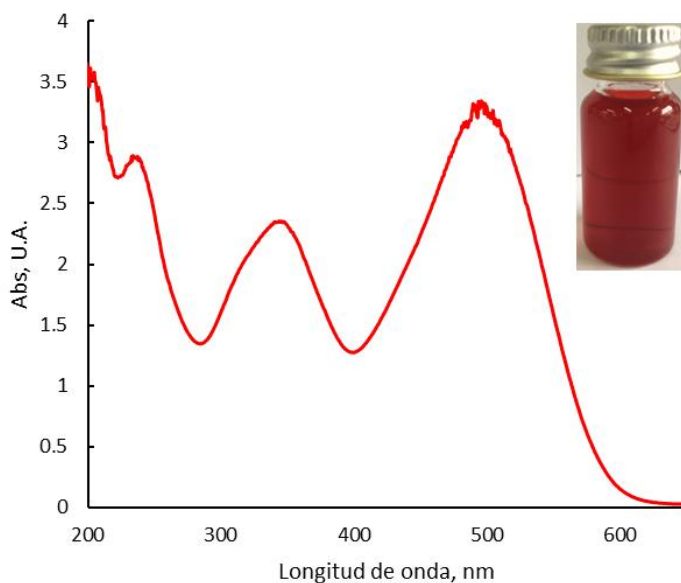


Figura 36. Espectro UV-Vis de disolución de Rojo Congo

El Rojo Congo está clasificado como un contaminante persistente, resistente a la degradación biológica, debido a su compleja y estable estructura aromática. Sin embargo, puede ser fotodescompuesto catalíticamente.¹⁴

En la presente Tesis doctoral, se abordaron los estudios de eliminación del Rojo Congo de medios acuosos empleando las nanopartículas de cobre mediante el seguimiento de dos fenómenos asociados con la interacción entre el colorante y el nanomaterial: la adsorción y la fotocatalisis.

3.3 Estudio del proceso de adsorción del Rojo Congo sobre las nanopartículas de CuO

3.3.1 Caracterización del proceso

Dadas las características espectrofotométricas del colorante, con la presencia de una intensa banda de absorción centrada a 498 nm debida a la transición $n-\pi^*$ del par de electrones no compartidos del grupo azo, los estudios de eliminación fueron controlados mediante espectrofotometría UV-Vis. En todos los casos se empleó una disolución de Rojo Congo de $2.5 \cdot 10^{-4}$ M y una cantidad determinada de nanopartículas de CuO con o sin modificación superficial según las características del ensayo. La eficacia de los distintos procesos se evaluó a temperatura ambiente siguiendo los cambios en el espectro de absorción del Rojo Congo de una disolución acuosa (Figura 37) a la longitud máxima de absorción, 498 nm.

En particular, los estudios de absorción se desarrollaron en oscuridad registrando la absorbancia de las disoluciones en continuo y manteniendo una agitación magnética dentro de la celda de medida.

Los espectros de absorción UV-Vis de los sobrenadantes de disoluciones de Rojo Congo en presencia de nanopartículas sintetizadas en el Capítulo 1 y en condiciones de oscuridad, sin efectos fotocatalíticos, mostraron tras 36 horas que no existen cambios sustanciales en el aspecto global de espectro.

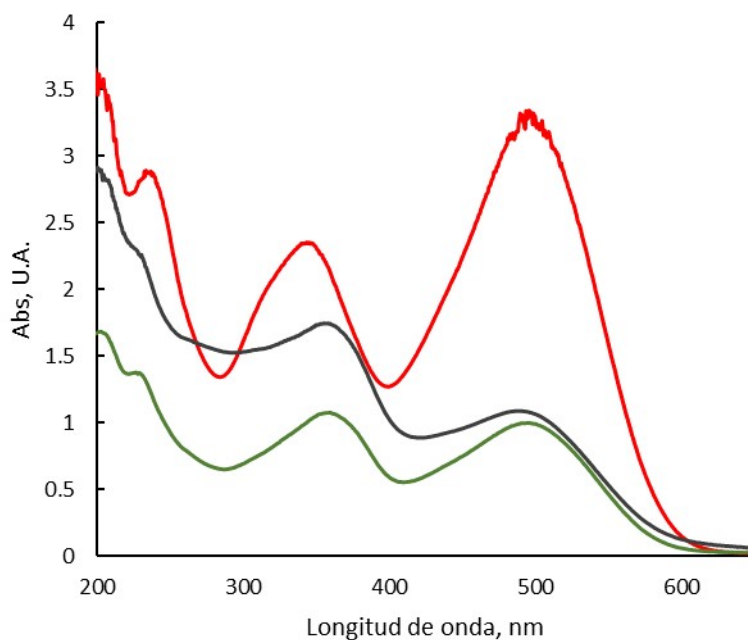


Figura 37. Espectro UV-Vis de disolución de Rojo Congo (—) y espectros en contacto con CuO-np (—) y con CuO-np-C₁₈ (—) en ausencia de luz. [RC] = 10⁻³ M

En la Figura 37 se muestra como ejemplo los espectros obtenidos cuando la concentración del colorante es $1 \cdot 10^{-3}$ M y $2.7 \cdot 10^{-8}$ M para las CuO-np y CuO-np-C₁₈ donde se observa claramente que se mantienen las bandas principales del colorante. Este hecho sugiere que la estructura química del colorante no fue modificada. Sin embargo, se observa un claro descenso de la

absorbancia, un indicativo de la reducción de la concentración de Rojo Congo en el sobrenadante, que fue de aproximadamente el 65-70%, debido fundamentalmente a fenómenos de adsorción del colorante en la superficie de las nanopartículas.

La influencia de la forma de las nanopartículas de CuO en el fenómeno de adsorción fue evaluada mediante la comparación de la reducción de la absorbancia de los sobrenadantes de dos disoluciones $2.5 \cdot 10^{-4}$ M de Rojo Congo, la primera conteniendo $7.5 \cdot 10^{-8}$ M de CuO-ns y la segunda conteniendo $2.7 \cdot 10^{-8}$ M de CuO-np. Dado que el proceso de adsorción depende del área superficial, los valores de concentración de nanopartículas se seleccionaron de modo de garantizar que el área superficial total en ambos ensayos sea comparable y que en los resultados puedan primar los efectos relacionados con la forma, como puede ser la curvatura o los planos expuestos de la red de CuO. Las áreas superficiales de las nanopartículas fueron calculadas como la correspondientes a una esfera de 10 nm de diámetro para las CuO-ns, mientras que para las CuO-np se utilizaron las dimensiones de 22 nm de longitud y 6 nm ancho determinadas experimentalmente a partir de las imágenes de TEM, ver Capítulo 1 Apartado 4.1. La concentración molar se calculó teniendo el volumen (esferas o prolatos) la densidad ($6310 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) y el peso de las nanopartículas.¹⁵ En estos ensayos las suspensiones se mantuvieron en oscuridad durante 10 h para evitando una posible degradación fotocatalítica del colorante. La Figura 38, correspondiente a las primeras cinco horas del ensayo donde se presentan los cambios más significativos, muestra la evolución de la concentración de colorante remanente en la disolución frente al tiempo. Como se puede observar la influencia de la morfología de las

nanopartículas de CuO no es determinante en el proceso de adsorción, no afectándolo la curvatura y el tipo de caras cristalinas expuestas y dependiendo pura y exclusivamente del área expuesta.

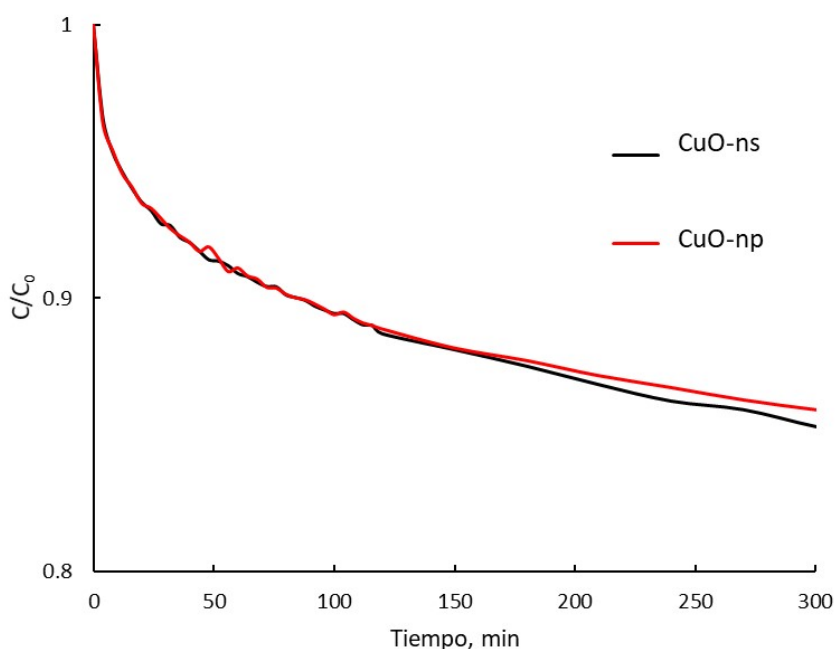


Figura 38. Evolución de la concentración de Rojo Congo en disolución frente al tiempo en contacto con nanopartículas de CuO en condiciones de oscuridad: $0.075 \mu\text{M}$ CuO-ns (—) y $0.027 \mu\text{M}$ (—). Concentración inicial de Rojo Congo: $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

3.3.2 Estudio cinético del proceso de adsorción

La cinética del proceso de adsorción del colorante sobre las nanopartículas de CuO fue analizado utilizando los modelos de pseudo-primer orden, de pseudo-segundo orden y de difusión intra-partícula.¹⁶ La evaluación del coeficiente de correlación, R, entre los datos experimentales y los valores

predichos por los diferentes modelos, permite determinar que el mejor ajuste de la curva de adsorción se corresponde con un modelo de cinética de pseudo-segundo orden y responde a la Ecuación 9:

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{K \cdot C_e^2} + \frac{t}{C_e} \quad (9)$$

Donde C_t y C_e representan la concentración de colorante adsorbida en el tiempo t y la concentración en el equilibrio respectivamente. K es la constante cinética (dato incluido en la Tabla 10 para cada sistema de nanopartícula-Rojo Congo). Los valores obtenidos para K en las disoluciones de CuO-ns y de CuO-np no difieren estadísticamente resultado esperable ya que sus áreas superficiales son similares, sin embargo, las CuO-np parecen ser más efectivas como material adsorbente si se tiene en consideración que se necesita una menor concentración de CuO-np para retener el mismo porcentaje de colorante que una concentración mayor de CuO-ns.

Como las nanopartículas de CuO-np fueron el material que exhibió el mejor potencial para su uso como adsorbente del Rojo Congo, aproximadamente el mismo porcentaje de colorante adsorbido (25-26%) empleando una concentración tres veces menor que para las CuO-sp, se realizaron experimentos similares utilizando las CuO-np funcionalizadas. Los resultados de los estudios cinéticos, que se ajustaron también a un modelo de pseudo segundo orden, se resumen en la Tabla 10. En comparación con las CuO-np sin modificar, la funcionalización afectó significativamente los parámetros de la cinética de adsorción. Así, la constante K aumentó entre 4 y 9 veces para CuO-np-C₈ y para CuO-np-C₁₈, respectivamente, aunque la

eficiencia de la adsorción de Rojo Congo fue entre 6 y 8 veces inferior que para las nanopartículas sin funcionalizar. Este hecho podría indicar que la funcionalización disminuye la energía de activación del proceso, aunque disminuye sustancialmente el área disponible.

Tabla 10. Parámetros cinéticos para los procesos de adsorción en ausencia de radiación UV-Vis, ajustados con un modelo de pseudo-segundo orden

		C_e $\mu\text{mol L}^{-1}$	K $\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$	R	% Colorante adsorbido
<i>NPs</i>	CuO-ns	63	247±1	0.993	25.2
	CuO-np	65	273±1	0.991	26.0
<i>NPs funcionalizadas</i>	CuO-np-C ₈	11	1024±1	0.994	4.4
	CuO-np-C ₁₈	8	2584±1	0.993	3.2

Las características del proceso podrían indicar que la adsorción del Rojo Congo en la superficie de las CuO-np se podría deber principalmente a la formación de enlaces de puentes de hidrogeno, es decir, los grupos amino del colorante pueden formar enlaces de hidrogeno fuertes con los grupos hidroxilos presentes en la superficie de las CuO-np. Sin embargo, en las partículas funcionalizadas sólo una pequeña proporción de Rojo Congo podría ser adsorbida debido a los impedimentos estéricos entre las largas cadenas hidrocarbonadas en la superficie modificada de las CuO-np-C₈ y las CuO-np-C₁₈.

De los resultados expuestos es, por tanto, esperable que las nanopartículas de CuO-np puedan ser empleadas de manera eficiente como sistemas de pre-concentración y como eliminadores de colorantes. Del mismo modo, es esperable que las nanopartículas funcionalizadas con cadenas alquílicas largas puedan ser empleadas de forma complementaria, en una segunda etapa, para la eliminación de las trazas remanentes del colorante en un primer tratamiento con las nanopartículas sin funcionalizar y/o sean más efectivas para la extracción de productos químicos con una naturaleza muy hidrofóbica.

3.4 Foto-degradación de Rojo Congo en presencia de nanopartículas de CuO

En ausencia de cualquier nanopartícula, la degradación de una disolución de CR expuesta a la luz solar directa se produce a un ritmo muy bajo, sin embargo, en presencia de CuO-np o de CuO-ns la degradación en iguales condiciones de exposición es casi completa tras un período de tiempo de al menos tres días. Como puede verse en la Figura 39, en estas condiciones en el espectro de absorción UV-Vis del colorante se produce la desaparición de la banda centrada a 498 nm y un desplazamiento de 20 nm hacia el azul de las bandas a 240 y 350 nm, indicando el cambio estructural del compuesto con la formación de productos de degradación del Rojo Congo como consecuencia de la presencia de un proceso de fotocátalisis.

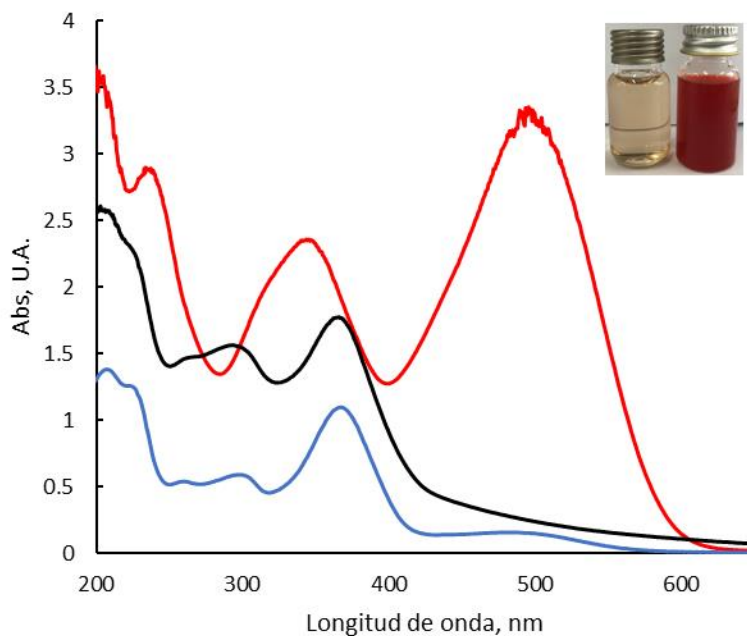


Figura 39. Espectro UV-Vis de disolución de Rojo Congo (—) y espectros en contacto con CuO-*np* (—) y con CuO-*np*-C18 (—) bajo la luz solar. [RC] = 10^{-3} M. Tiempo de irradiación: 36 horas. Inserto: comparación entre disolución centrifugada tras degradación y disolución de Rojo Congo

Para la evaluación la fotodegradación del Rojo Congo en presencia de las nanopartículas sintetizadas en el Capítulo 1, los ensayos que se llevaron a cabo exponiendo las respectivas suspensiones, dispuestas en tubos de ensayo herméticos, a la luz solar ambiente. Con fines comparativos, en todos los casos se preparó un ensayo paralelo con suspensiones equivalentes, pero en este caso manteniéndolas en la oscuridad como sistemas de referencia o control. Dado que los cambios más significativos se producen en la banda situada en el visible, la evolución del proceso fue controlada en todo momento midiendo la absorbancia a 498 nm de una suspensión de nanopartículas. Las medidas de absorbancia a tiempo cero se realizaron en una disolución $1.0 \cdot 10^{-3}$ M de Rojo

Congo antes de la adición de nanopartículas y para las mediciones a tiempo final se utilizaron las disoluciones sin nanopartículas obtenidas tras centrifugar tres veces a 5000 rpm durante 5 minutos y obtener una disolución traslúcida exenta del nanomaterial.

La concentración final de Rojo Congo en las suspensiones expuestas al sol, tanto con las CuO-np como con aquellas funcionalizadas, estuvo por debajo del límite de detección del método espectrofotométrico utilizado, que corresponde a la degradación de al menos el 90-95% del colorante. En los ensayos en presencia de las CuO-ns sin modificar o para las CuO-ns funcionalizadas expuestas a la luz solar los resultados obtenidos fueron similares.

En la Tabla 11 se presentan los resultado obtenidos en este estudio comparados con el uso de otros nanomateriales descritos en la literatura para la eliminación fotoquímica del Rojo Congo.¹⁷⁻²¹ Se puede apreciar que los resultados son competitivos en particular cuando se emplea como fuente de radiación la luz solar.

3.4.1 Caracterización del proceso fotocatalítico

Los espectros UV-Vis muestran que la acción catalítica de las CuO-np (o las CuO-ns) y sus versiones funcionalizadas debe ser diferente ya que, si bien se mantiene la forma general de los espectros del producto de degradación por debajo de los 400 nm, la banda centrada 498 nm persiste más en las CuO-np. La diferencia observada podría atribuirse a las restricciones espaciales provocadas por las largas cadenas alquílicas al Rojo Congo,

confinando al colorante en el recubrimiento hidrofóbico y afectando la distancia entre el colorante y la superficie de las nanopartículas de CuO.

Tabla 11. Comparación de distintos nanomateriales empleados para eliminación fotoquímica de Rojo Congo, incluidas las CuO-*np* y CuO-*np*-C₁₈

<i>Tipo de nanopartícula</i>	<i>Fuente de irradiación</i>	<i>Eliminación fotoquímica, %</i>	<i>Referencia</i>
ZnO	Luz solar	85	17
CuO nanohojas	Lámpara UV	12	18
BiGdWO ₆	Luz solar	90	19
TiO ₂	Lámpara de Hg	100	20
Recubrimientos de nanocomposición	Lámpara de Hg de alta presión	85	21
CuO- <i>np</i>	Luz solar	90	Este trabajo
CuO- <i>np</i> -C ₁₈	Luz solar	95	Este trabajo

El CuO masivo es un semiconductor tipo-p con una estrecha brecha energética descrita en bibliografía como situada entre 1.2 y 2.0 eV.²² Al contrario, en las nanopartículas de CuO como resultado del confinamiento cuántico sus brechas energéticas han sido descritas con valores mayores,²³ tal como reflejan los resultados obtenidos en este trabajo y que se sitúan entre 2.46 y 3.4 eV (Ver Tabla 9, Capítulo 1). Se ha sugerido que el desplazamiento hacia el rojo de las bandas de absorción de las nanopartículas, al disminuir el tamaño de la partícula, es debido a estados intra-brecha como resultado de la presencia de defectos en la superficie.²⁴ Cuando los fotones de la luz solar impactan en las nanopartículas de CuO, algunos electrones, e⁻, son promovidos desde la banda de valencia (VB) hasta la banda de conducción (CB), creando

con ello huecos (h^+) en la VB, como se esquematiza en la Figura 40. Estos pares electrón-hueco pueden recombinarse y liberar energía como fotoluminiscencia, pero en presencia de ciertos materiales en la superficie de la partícula (ej. O_2 , H_2O , colorantes, etc.) pueden promover procesos fotocatalíticos. Para que tenga lugar este último supuesto, deben tenerse en cuenta algunos parámetros ópticos clave asociados a las nanopartículas de CuO.

La banda de energía prohibida (E_g) corresponde a la diferencia entre los niveles energéticos de la parte superior de la VB (E_{VB}) y el nivel inferior de la CB (E_{CB}). E_{CB} y E_{VB} se pueden calcular utilizando la siguiente expresión:²⁵

$$E_{CB} = \chi - E^c - (E_g/2) \quad (10)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (11)$$

En donde E_{CB} y E_{VB} son los potenciales de las bandas de conducción y de valencia, respectivamente, E^c es la energía libre correspondiente a la escala de hidrógeno (~ 4.5 eV vs NHE),²⁵ y χ es la electronegatividad de las nanopartículas de CuO. La χ se define como la media geométrica de la electronegatividad absoluta de los átomos de Cu y O. En nuestros cálculos, los valores de electronegatividad considerados para el Cu y el O en los cálculos fueron de 4.48 eV y 7.54 eV, respectivamente.²⁶

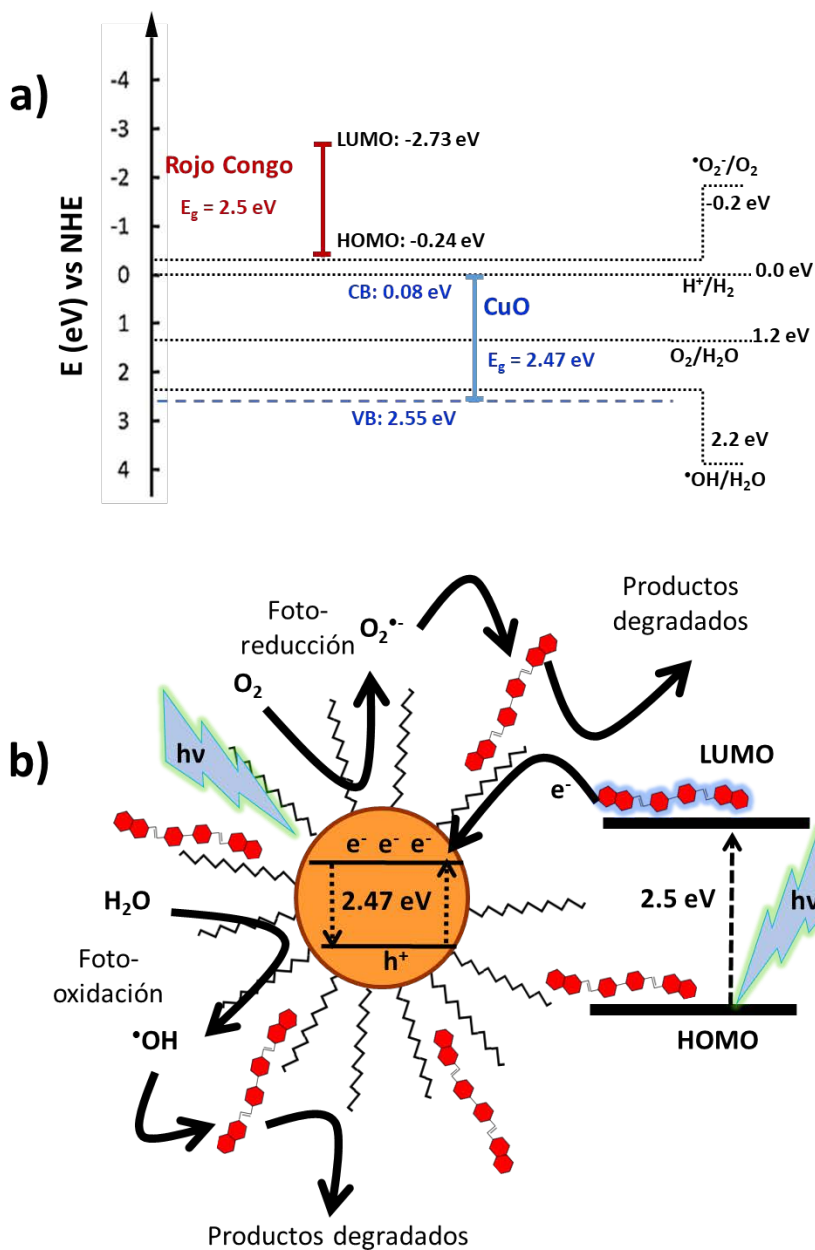


Figura 40. (a) Diagrama esquemático de los niveles energéticos involucrados en la fotocatalisis del Rojo Congo con las CuO-np-C_{18} ; (b) Representación gráfica de las especies radicales y las transferencias de carga en el proceso catalítico

Los valores obtenidos de E_{CB} y E_{VB} para las CuO-np-C₁₈ se muestran en la Figura 40(a), en la que se destacan las posiciones relativas de la energía asociada a las CB y VB y los potenciales redox para los pares H₂O/•OH (2.2 eV vs NHE) y O₂/O₂^{•-} (-0.18 eV vs NHE). De acuerdo a estos datos, la CB de las CuO-np-C₁₈ posee una energía mayor que el potencial redox del sistema O₂/O₂^{•-} y, en consecuencia, los electrones en la CB no pueden reducir el O₂ a radicales O₂^{•-}. Sin embargo, una contribución extra de electrones en la CB podría facilitar que se superara la diferencia de energía entre la CB de las CuO-np-C₁₈ y el potencial redox del sistema O₂/O₂^{•-} por lo que esta transferencia de carga de efecto túnel podría ser un camino dominante para poblar la CB. Los electrones extra en la CB de las CuO-np-C₁₈ pueden provenir del Rojo Congo excitado cuando es iluminado bajo luz UV-Vis, al mismo tiempo que evita la recombinación de los pares electrón-hueco del colorante.

La brecha energética (ΔE) del Rojo Congo (2.49 eV, calculada a 498 nm, longitud de onda correspondiente al máximo de absorción) puede proveer información importante sobre la interacción con las partículas de CuO-np-C₁₈. El E_{HOMO} para el RC ha sido reportado como de -4.26 eV (-0.24 eV vs NHE). De estos datos se deduce que la energía del estado LUMO del RC ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) es de -2.73 eV vs NHE, la cual es más negativa que la CB del CuO-np-C₁₈ y por ello, los electrones del Rojo Congo excitado probablemente se transfieren a la CB de la nanopartícula. En este contexto, es esperable que esta transferencia de electrones pueda proporcionar la suficiente fuerza motriz a la reacción en la superficie del CuO con el O₂ disuelto para producir radicales O₂^{•-}.

Por otro lado, la VB de las CuO-np-C₁₈ se encuentra por debajo del potencial redox del par H₂O/·OH por lo que sugiere que los huecos generados durante la absorción de luz solar por las CuO-np-C₁₈ pueden oxidar en la superficie el H₂O presente en la superficie a radicales ·OH. Los radicales generados durante estos procesos, O₂^{·-} y ·OH, serían los iniciadores primarios de la degradación fotocatalítica del Rojo Congo. El mecanismo discutido anteriormente para el proceso de degradación fotocatalítica se esquematiza en la Figura 40(b) donde también se incluye un diagrama de los niveles energéticos de las especies involucradas.

Los problemas de accesibilidad al Rojo Congo que genera la modificación superficial de las nanopartículas con cadenas alquílicas hace que la inyección de electrones por parte del colorante a la CV de las CuO-np-C₁₈ sea menor disminuyendo la eficiencia de la actividad fotocatalítica de las nanopartículas. Sin embargo, las cadenas alquílicas también protegen el núcleo de las CuO-np de la corrosión, haciendo con ello a las CuO-np-C₁₈ unas buenas candidatas para la eliminación de colorantes persistentes en aguas.

4 Conclusiones

Se ha demostrado la aplicabilidad de estos nuevos materiales para la eliminación de colorantes. Ambos tipos nanopartículas, CuO puro y CuO funcionalizado con grupos alquilo, pueden ser buenos candidatos para su uso en el tratamiento de efluentes o aguas naturales para eliminar los colorantes persistentes como el Rojo Congo.

5 Referencias Bibliográficas – Capítulo 2

1. Zhmud, B.; Pasalskiy, B. Nanomaterials in Lubricants: An Industrial Perspective on Current Research *Lubricants* **2013**, 1, (4), 95-101.
2. Shahnazar, S.; Bagheri, S.; Abd Hamid, S. B. Enhancing lubricant properties by nanoparticle additives *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, 41, (4), 3153-3170.
3. Greco, A.; Mistry, K.; Sista, V.; Eryilmaz, O.; Erdemir, A. Friction and wear behaviour of boron based surface treatment and nano-particle lubricant additives for wind turbine gearbox applications *Wear* **2011**, 271, (9-10), 1754-1760.
4. Ghaffari, M. A.; Xiao, S., A New Multiscale Modeling and Simulation of Rolling Contact Fatigue for Wind Turbine Bearings, Cap. 4 en *Advanced Wind Turbine Technology*, Hu, W., Ed. Springer: 2018; pp 119-142.
5. Zareh-Desari, B.; Abaszadeh-Yakhforvazani, M.; Khalilpourazary, S. The effect of nanoparticle additives on lubrication performance in deep drawing process: Evaluation of forming load, friction coefficient and surface quality *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* **2015**, 16, (5), 929-936.
6. Dai, W.; Kheireddin, B.; Gao, H.; Liang, H. Roles of nanoparticles in oil lubrication *Tribology International* **2016**, 102, 88-98.
7. Peña-Parás, L.; Taha-Tijerina, J.; Garza, L.; Maldonado-Cortés, D.; Michalczewski, R.; Lapray, C. Effect of CuO and Al₂O₃ nanoparticle additives on the tribological behavior of fully formulated oils *Wear* **2015**, 332-333, 1256-1261.
8. Alves, S. M.; Mello, V. S.; Faria, E. A.; Camargo, A. P. P. Nanolubricants developed from tiny CuO nanoparticles *Tribology International* **2016**, 100, 263-271.
9. Zaharia, C.; Suteu, D., Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview, Cap. 3 en *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention*, Puzyn, T.; Mostrag-Szlichtyng, A., Eds. IntechOpen: Rijeka, 2012.

10. Gardi, I.; Mishael, Y. G. Designing a regenerable stimuli-responsive grafted polymer-clay sorbent for filtration of water pollutants *Science and Technology of Advanced Materials* **2018**, 19, (1), 588-598.
11. Katheresan, V.; Kandedo, J.; Lau, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2018**, 6, (4), 4676-4697.
12. Zhang, Y.; Gao, F.; Wanjala, B.; Li, Z.; Cernigliaro, G.; Gu, Z. High efficiency reductive degradation of a wide range of azo dyes by SiO₂-Co core-shell nanoparticles *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, 199, 504-513.
13. ChemicalBook Congo Red. https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB1261000_EN.htm
14. Mahajan, P.; Kaushal, J. Degradation of Congo Red Dye in Aqueous Solution by Using Phytoremediation Potential of Chara Vulgaris *Chitkara Chemistry Review* **2013**, 1, (1), 67-75.
15. Ren, G.; Hu, D.; Cheng, E. W. C.; Vargas-Reus, M. A.; Reip, P.; Allaker, R. P. Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications *International Journal of Antimicrobial Agents* **2009**, 33, (6), 587-590.
16. Corton, E.; García-Calzón, J. A.; Díaz-García, M. E. Kinetics and binding properties of cloramphenicol imprinted polymers *Journal of Non-Crystalline Solids* **2007**, 353, (8-10), 974-980.
17. Ong, C. B.; Mohammad, A. W.; Rohani, R.; Ba-Abbad, M. M.; Hairom, N. H. H. Solar photocatalytic degradation of hazardous Congo red using low-temperature synthesis of zinc oxide nanoparticles *Process Safety and Environmental Protection* **2016**, 104, 549-557.
18. Sadollahkhani, A.; Hussain Ibupoto, Z.; Elhag, S.; Nur, O.; Willander, M. Photocatalytic properties of different morphologies of CuO for the degradation of Congo red organic dye *Ceramics International* **2014**, 40, (7), 11311-11317.
19. Shanbogh, P. P.; Swain, D.; Narayana, C.; Rao, A.; Sundaram, N. G. Distinct Phase Formation of BiREWO₆ (RE = La-Yb) Nanoparticles by a One Step Hydrothermal Synthesis and Their Photocatalytic Applications *Crystal Growth & Design* **2018**, 18, (4), 1935-1939.

20. Ćurković, L.; Ljubas, D.; Juretić, H. Photocatalytic decolorization kinetics of diazo dye Congo Red aqueous solution by UV/TiO₂ nanoparticles *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **2009**.
21. Alshabanat, M. N.; Al-Anazy, M. M. An Experimental Study of Photocatalytic Degradation of Congo Red Using Polymer Nanocomposite Films *Journal of Chemistry* **2018**, 2018, 1-8.
22. Rakhshani, A. E. Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide—a review *Solid-State Electronics* **1986**, 29, (1), 7-17.
23. Zhang, Q.; Zhang, K.; Xu, D.; Yang, G.; Huang, H.; Nie, F.; Liu, C.; Yang, S. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications *Progress in Materials Science* **2014**, 60, 208-337.
24. Rehman, S.; Mumtaz, A.; Hasanain, S. K. Size effects on the magnetic and optical properties of CuO nanoparticles *Journal of Nanoparticle Research* **2010**, 13, (6), 2497-2507.
25. Li, Q.; Meng, H.; Zhou, P.; Zheng, Y.; Wang, J.; Yu, J.; Gong, J. Zn_{1-x}Cd_xS Solid Solutions with Controlled Bandgap and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂-Production Activity *ACS Catalysis* **2013**, 3, (5), 882-889.
26. Pearson, R. G. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry *Inorganic Chemistry* **1988**, 27, (4), 734-740.

CAPÍTULO 3



Capítulo 3. Puntos de Carbono como aditivos “verdes” de lubricantes

1 Introducción

Los puntos de carbono (CDs) han atraído la atención en los últimos años por sus propiedades químicas y físicas únicas comparadas con los puntos cuánticos, siendo algunas de estas propiedades baja toxicidad, biocompatibilidad, fotoestabilidad, además de ser solubles en agua, respetuosos con el medio ambiente y fáciles de producir. Sus propiedades fotoluminiscentes han sido descritas ampliamente en la bibliografía científica.¹⁻⁴

La aplicación de los CDs en los distintos campos de investigación es tan amplio como vías descritas para su obtención, desde síntesis mediante oxidación ácida, pirolisis, y/o tratamientos hidrotérmicos, hasta síntesis mediante ablación láser o mediante sondas de ultrasonidos.^{2, 3} Muchas de estas técnicas requieren el uso de reactivos tóxicos por lo que la obtención de CDs mediante síntesis verdes ha adquirido más importancia que nunca.⁵

La industria petroquímica en la búsqueda por nuevos materiales lubricantes se ha interesado en los últimos años en el desarrollo de aditivos más ecológicos, biodegradables, más económicos y con buenas propiedades tribológicas.⁶ Actualmente, los materiales más estudiados y utilizados en suspensiones en lubricantes son las nanopartículas metálicas (Ag, Cu, Ni, etc.),^{7, 8} los óxidos metálicos (CuO, SiO₂, ZrO₂, etc.)^{9, 10} y derivados del carbono (*diamond-like carbon*, nanotubos de carbono, grafeno, etc.).^{11, 12} Entre los mecanismos que explican las propiedades tribológicas de los nanomateriales

se han descrito los efectos de rodamiento de bolas, de reparación, recubrimientos protectores y de efecto pulimiento.¹³

Uno de los principales inconvenientes en el uso de estos nanomateriales como aditivos en lubricantes es su tendencia a la formación de agregados, clústeres de nanopartículas individuales, que pueden derivar en la pérdida de las propiedades más atractivas asociadas al tamaño nano de estos materiales o incluso producirse fenómenos de precipitación o sedimentación.¹⁰ Una buena alternativa para prevenir este fenómeno de agregación es el uso de surfactantes o la modificación superficial que estabilicen los nanomateriales en los aceites base evitando su aglomeración, fenómeno que depende de la naturaleza química de su superficie en relación a las características polares/apolares de los aceites base.^{14, 15} En este contexto, los puntos de carbono ofrecen una excelente alternativa para su aplicación como aditivos en lubricantes ya que son nanoestructuras derivadas del carbono que pueden obtenerse fácilmente, de casi cualquier fuente de carbono, en un espectro que va desde los reactivos químicos,¹⁶ las biomoléculas hasta incluso productos alimentarios.^{17, 18} La amplia variedad de fuentes de carbono empleadas como materia prima en la síntesis permiten obtener materiales con superficies que presentan grupos funcionales específicos, presentándolos como materiales muy versátiles cuando se requiere de una posterior derivatización. De hecho, ya han sido descrito su uso como modificadores de aceites lubricantes que reducen significativamente la fricción interfacial gracias a su tamaño, forma y estructura.¹⁹

Una posible fuente de carbono para la síntesis de CDs son los llamados líquidos iónicos (LIs). Los líquidos iónicos son sales orgánicas con unas temperaturas de fusión bajas que poseen unas propiedades únicas como amplios rangos de viscosidad, bajas presiones de vapor, baja volatilidad, estabilidad térmica y alta miscibilidad con compuestos orgánicos.²⁰ La bibliografía científica los define como buenos lubricantes para la industria mecánica, pero también son descritos como prometedores aditivos que mejoran y aumentan las propiedades tribológicas de los aceites base.^{21, 22} Sin embargo, los principales inconvenientes relacionados con el uso de los LIs son por una parte su alto coste económico que limita su empleo masivo como lubricante y por otra la necesidad de pre-procesados, ya que debido a su naturaleza iónica son inmiscibles en aceites comunes de naturaleza apolar que hace necesaria la neutralización de estas cargas para que sea factible su dispersión.²³

El primer líquido iónico descrito en la literatura data del año 1914 en referencia a la preparación del nitrato de etilamonio (Figura 41) con un punto de fusión de 12 °C.^{24, 25} En 1982, Wilkes et al. reportó el primer líquido iónico basado en cationes imidazolio, el 1-alkil-3-metilimidazolio.²⁶ Hoy en día el abanico de familias de compuestos que pueden ser consideradas líquidos iónicos es sumamente amplio.

Paralelamente al desarrollo de nuevos líquidos iónicos, poco a poco algunos de ellos han sido reportados como nuevas propuestas de para actuar como sustitutos de lubricantes convencionales provenientes del petróleo o de hidrocarburos como son las poli- α -olefinas, ésteres sintéticos y los aceites minerales.²⁰

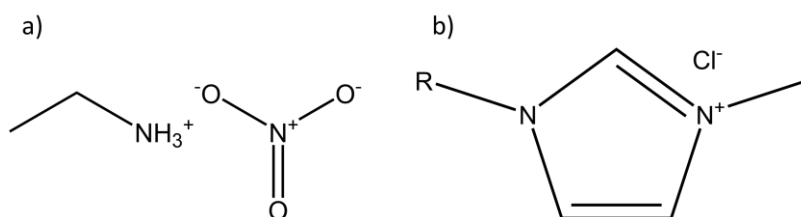


Figura 41. (a) Estructura del nitrato de etilamonio y (b) estructura del cloruro de alquil-3-metilimidazolio, $R \equiv$ metil, etil, propil o butil

2 Objetivos

El presente capítulo se centrará en el desarrollo de distintas vías de obtención de puntos de carbono derivados de líquidos iónicos. La caracterización de los CDs obtenidos a partir de líquidos iónicos derivados del amonio y del imidazol y el estudio tribológico de los distintos CDs producidos como aditivos en aceites base con el fin de mejorar sus propiedades tribológicas, obteniendo menores coeficiente de fricción y/o una disminución del desgaste de las piezas.

3 Síntesis de Puntos de Carbono, CDs

La mayoría de las suspensiones de puntos de carbono descritas en la literatura son estables en disoluciones acuosas debido a la funcionalización superficial con grupos ácido-bases de Lewis. Sin embargo, el empleo de CDs en suspensiones en aceites base para lubricación y/o suspensiones en medios orgánicos, hace necesario la mejorar su dispersabilidad y estabilidad en estos medios. Con este fin se desarrollaron dos vías de aproximación: esquematizadas en las Figura 42. Por la vía A, se llevó a cabo una síntesis de CDs tradicional en una sola etapa, empleando los líquidos iónicos como reactivo de funcionalización y fuente de carbono, con el objetivo de que las largas cadenas alquílicas estuvieran presentes en la superficie de la partícula dotándolas de un alto grado de hidrofobicidad.

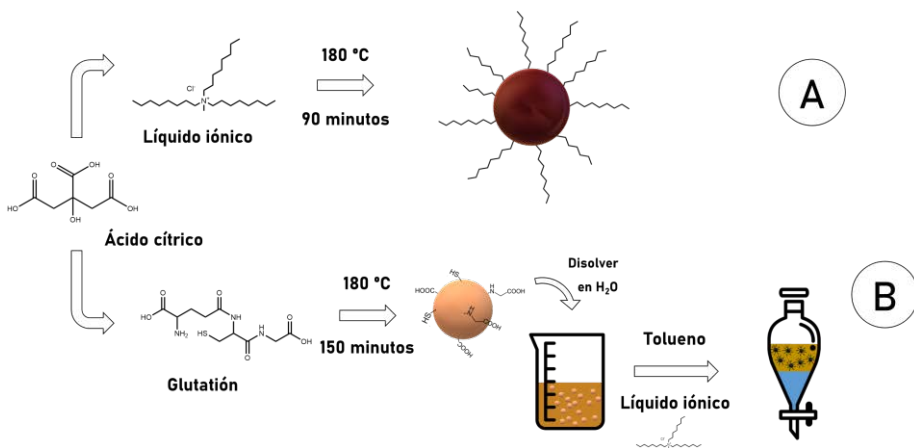


Figura 42. Representación esquemática de las síntesis de CDs derivados de líquidos iónicos

En la segunda vía, B, se abordó un procedimiento en dos etapas, donde en el primer paso se sintetizan CDs altamente funcionalizados con grupos capaces de formar pares iónicos con el catión de un líquido iónico seguida de una extracción activa por formación de pares iónicos entre los CDs del medio acuoso con una disolución del líquido iónico. En ambos casos, los puntos de carbono fueron sintetizados mediante oxidación termal utilizando un disolvente apropiado que pudiera solubilizar todos los reactivos.

3.1 Síntesis de CDs a partir de líquidos iónicos (proceso A)

La síntesis de las nanopartículas, esquematizada en la Figura 42 como vía A, se llevó a cabo empleando un método de carbonización hidrotérmica de una disolución compuesta por 1 g de ácido cítrico y 0.5 g del líquido iónico objetivo pesados un vaso de precipitados de Teflón. Las masas de ambos reactivos se dispersaron, asistidos con un baño de ultrasonidos, en 10 ml de una mezcla azeotrópica de etanol-agua (96% v/v) y se introdujeron en una estufa a 180 °C durante 90 min, añadiendo 1 ml de la mezcla etanol-agua en dos ocasiones según se necesite para mantener controlada la carbonización con un volumen mínimo de disolvente. Una vez finalizado el tiempo de reacción, se retiró el vaso de precipitados de la estufa y se dejó enfriar a temperatura ambiente en un desecador. Los CDs contenidos en la mezcla final de reacción, un líquido viscoso de color marrón, se redispersaron en 15 ml de etanol absoluto y se purificaron mediante un proceso de diálisis en membranas encapsuladas de celulosa con un peso molecular de corte de 1 kDa enfrentados a etanol durante 12 horas. El disolvente de la dispersión purificada se eliminó hasta casi sequedad por evaporación empleando un rotavapor. El residuo remanente se transfirió a un vial de 5 ml y se mantuvo durante 24 h en horno

de vacío a 50 °C, y otras 24 horas a temperatura ambiente hasta la eliminación total del disolvente. El residuo, constituido por los CDs sintetizados a partir de líquidos iónicos, presentó un aspecto similar a la melaza, pero con una mayor viscosidad. Los CDs así sintetizados y purificados se mantuvieron a temperatura ambiente en un desecador hasta su posterior uso. Para la síntesis se utilizaron como reactivos de funcionalización los siguientes líquidos iónicos: cloruro de tributilmetilamonio (TBMA), cloruro de metiltrioctilamonio (MTOA), cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio (HMIZ), cloruro de 1-metil-3-octilimidazolio (OMIZ), cuyas estructuras se presentan en la Figura 43. Con el fin de una identificación y correlación más rápida de los CDs sintetizados con los líquidos iónicos empleados como reactivos de funcionalización se han etiquetado empleando como sufijo los acrónimos del catión correspondiente: CDTBMA, CDMTOA, CDHMIZ y CDOMIZ, respectivamente.

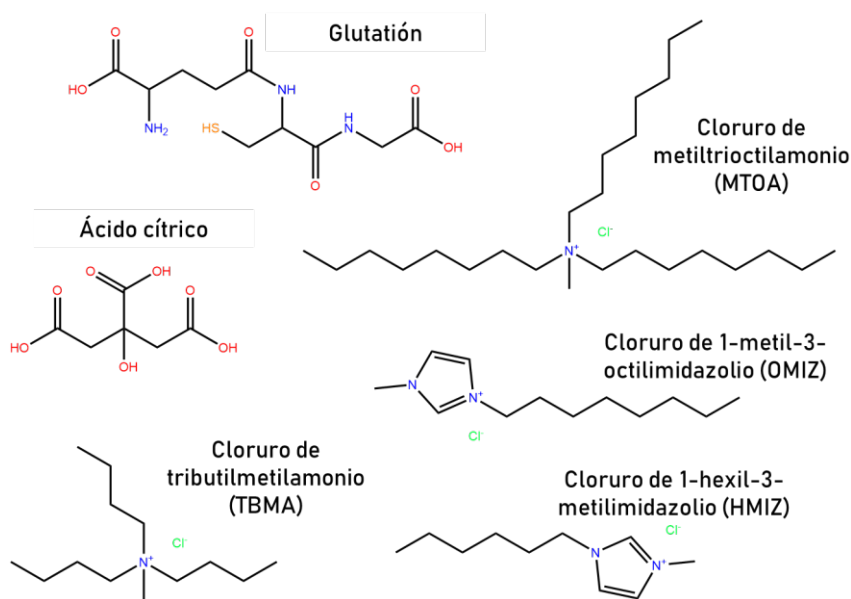


Figura 43. Estructuras de los reactivos utilizados en las síntesis de CDs

3.2 Síntesis de CDs derivados del glutatión y modificados superficialmente con líquidos iónicos (proceso B)

Basados en experiencia previa dentro del grupo donde se desarrolló la presente tesis se decidió abordar una vía alternativa de síntesis en dos etapas. En una primera etapa se sintetizaron CDs empleando como reactivo de funcionalización el glutatión (GHS), un tripéptido no proteico constituido por tres aminoácidos, glutamato, cisteína y glicina. Se ha demostrado que estos CDs poseen en su superficie grupos ácidos carboxílicos, aminos y tioles capaces de interactuar electrostáticamente con contraiones adecuados.¹⁷ En una segunda etapa se procedió a la extracción activa de los CDs sintetizados a una fase orgánica apolar por la formación de pares iónicos con un líquido iónico. Obtención de puntos de carbono a partir de glutatión.

3.2.1 *Síntesis de puntos de carbono empleando como reactivo glutatión*

La síntesis de puntos de carbono se realizó siguiendo el método propuesto por Díaz-Faes López et al. con ligeras modificaciones.¹⁷ En un crisol de porcelana se pesó 2 g de ácido cítrico y 1 g de glutatión y se disolvieron en 10 ml de agua destilada homogeneizando la mezcla utilizando un baño de ultrasonidos. El crisol fue introducido en una estufa a 180 °C durante 2 horas y media y durante este tiempo, se añadió 1 ml de agua desionizada cada 30 minutos, 4 veces, para mantener un volumen mínimo de disolvente y evitar una carbonización excesiva de los reactivos. Una vez finalizada la pirolisis se sacó el crisol de la estufa y se dejó enfriar a temperatura ambiente en un desecador. El producto obtenido fue un sólido viscoso de color marrón que se dispersó en 15 ml de agua asistido por un baño de ultrasonidos. La suspensión

resultante fue purificada por diálisis empleando membranas encapsuladas de celulosa de 1 kDa de corte durante 12 horas en agua. La suspensión purificada se transvasó a un matraz para poder eliminar la mayor parte del disolvente por evaporación en un equipo rotavapor. Una vez que se redujo al mínimo el volumen de líquido se procedió a someterlo a un proceso de liofilización. El producto final constituido por los CDs presentó un aspecto pulverulento de color amarillo-anaranjado cuyo peso final fue de aproximadamente 0.9 g. Los puntos de carbono así obtenidos se etiquetaron como CD_g (*CabonDot glutathione*) y se mantuvieron en un vial cerrado en una nevera hasta su posterior uso.

3.2.2 Modificación superficial de CD_g con líquidos iónicos

La vía B para la obtención de CDs más apolares se realizó modificando la superficie de los puntos de carbono mediante una extracción activa líquido-líquido (tolueno-agua), para ello se procedió a adaptar una metodología dirigida a la obtención de nuevos líquidos iónicos al sustituir el contraión que se enlazaría a los líquidos iónicos disueltos en tolueno por el CD_g (ver Figura 44).²⁷ Los CD_g son puntos cuánticos que tienen en su superficie grupos funcionales -SH, -NH₂ y -COOH residuales provenientes del ácido cítrico y del glutatión empleado en la síntesis. Para favorecer la extracción de los CDs presentes en disolución acuosa el primer paso fue favorecer que estos grupos pudieran reaccionar con el grupo catiónico de los líquidos iónicos. Para ello y teniendo en cuenta que el pK_a de los grupos funcionales del glutatión son respectivamente pK₁ = 2.12 (COOH), pK₂ = 3.59 (COOH), pK₃ = 8.75 (NH₂), pK₄ = 9.65 (SH), se procedió a acondicionarse el pH a un valor mayor para asegurar la ionización de los grupos.

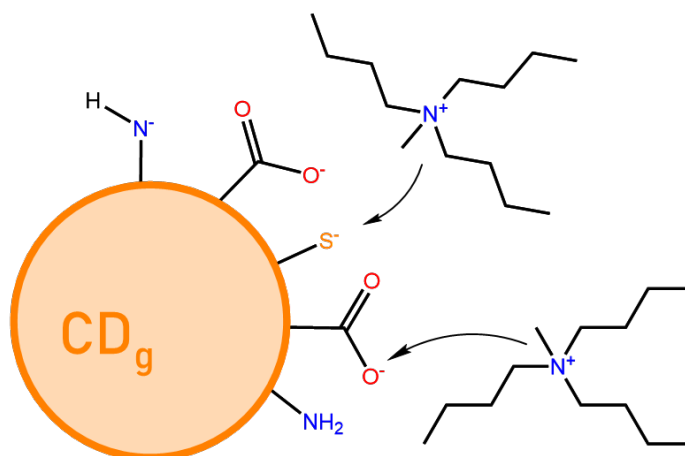


Figura 44. Representación de los CDs como partícula-ión

Se dispersaron 0.5 g de CD_g en 30 ml de agua y se añadió NaOH hasta obtener una disolución con un pH mayor de 9, el cambio de pH también puede observarse por el cambio de color de la dispersión de CDs que vira de amarillo a naranja. Para la preparación de la fase orgánica, una disolución de líquido iónico en tolueno, la concentración de la misma se estimó a partir del número total de grupos sulfhídricos presentes en los CD_g a extraer. Es decir, a partir de los gramos de CD_g se calculó la cantidad de moles de $-S^-$ que habría en las nanopartículas utilizando como dato de partida los porcentajes atómicos reportados en el estudio realizado por Díaz-Faes López et al (Tabla 12).¹⁷

Tabla 12. Porcentajes atómicos de los elementos que conforman un CD_g

<i>g pesados de CD_g</i>	C %	N %	O %	S %	mmoles de S
0.5	84.22	5.13	6.03	4.62	0.72

Se prepararon 30 ml de disolución dispersando la cantidad necesaria del líquido iónico en tolueno de manera que resultara equimolecular con el contenido de grupos -S- presentes en la superficie del CD_g. La fase acuosa de color anaranjado y la orgánica incolora se pusieron en contacto en un matraz de 250 mL manteniéndose en agitación vigorosa y tapado durante 72 h para facilitar un buen contacto de las fases y la formación de pares iónicos entre los CD_g y los líquidos iónicos. Pasado el tiempo indicado se detuvo la agitación y se trasvasó la emulsión a un embudo de decantación, dejándolo reposar para permitir la separación de las dos fases. Solo en el caso en que el líquido iónico fue el MTOA se observó un cambio de coloración en la fase orgánica, pasando de incolora a naranja. El cambio de color fue indicativo de que los CD_g migraron hacia el tolueno quedando en la fase acuosa los CD_g sin reaccionar. Las dos fases se separaron y se procedió a evaporar el disolvente de la fase orgánica en un rotavapor. Se procedió a realizar una segunda extracción sobre la misma fase acuosa, pero empleando una fase orgánica fresca, repitiendo el procedimiento ya descrito, pero no se observó una migración de más CD_g y por tanto se consideró que la extracción es efectiva en un solo paso. Luego de la eliminación total del disolvente se obtuvo un sólido anaranjado viscoso que se guardó dentro de un vial en desecador hasta su posterior uso.

Para la extracción de los CD_g con disoluciones orgánicas empleando TBMA, HMIZ y OMIZ, donde no se observó un cambio de color, se procedió a separar las dos fases. Dado que no hubo transferencia de los CDs a la fase orgánica esta fase se desechó. Pero ante la posibilidad de una transferencia del líquido iónico a la fase acuosa y una reacción del catión con los CDs se procedió a la eliminación del agua de esta fase en un rotavapor y posteriormente en una

línea de vacío. Los nuevos CD_g se presentaron en pequeños aglomerados y no en un polvo fino dando a entender que cierto grado de modificación había tenido lugar como posteriormente se confirmará en los espectros de infrarrojo. Con el fin de una identificación y correlación más rápida de los CDs sintetizados a partir de CD_g funcionalización superficialmente con el catión de un líquido iónico, se han etiquetado con los acrónimos del catión correspondiente: CD_g-TBMA, CD_g-MTOA, CD_g-HMIZ y CD_g-OMIZ, respectivamente.

4 Caracterización de los puntos de carbono sintetizados

4.1 Dispersabilidad de los puntos de carbono

El primer paso en la caracterización de los puntos de carbono sintetizados fue el estudio de la dispersabilidad y estabilidad de las nanopartículas en distintos medios dado que esta propiedad es un condicionante para poder llevar a cabo otros estudios, así como su uso como aditivos en lubricantes. Para evaluar el efecto que tiene la funcionalización superficial sobre la dispersabilidad en disolventes de naturaleza polares y apolares, se seleccionaron como modelos de disolvente polar el agua y/o el etanol y como disolvente apolar el tolueno. Para ello se dispersaron en 30 mL del disolvente las cantidades necesarias de nanomateriales para obtener concentraciones en el intervalo de 0.01-0.35 % p/v aplicando ultrasonidos durante 10 minutos en un baño de agua a temperatura ambiente. Una vez concluido el proceso y controlando visualmente que no se observara turbidez y/o la aparición de precipitado, las suspensiones se dejaron en el laboratorio a

temperatura ambiente. Cada 12 horas y por un período de 15 días, se registraron los cambios observables a simple vista en las suspensiones.

Tabla 13. Suspensiones de CDs 0.35 % p/v más estables en los distintos disolventes empleados (sin agregación o sedimentación apreciable a simple vista después de 15 días, tras 10 minutos de sonicación para su dispersión)

<i>Punto de Carbono</i>	Etanol	Agua	Tolueno
<i>CDTBMA</i>	20 % etanol en agua		no
<i>CD_g-TBMA</i>	no	si	no
<i>CDMTOA</i>	si	no	si
<i>CD_g-MTOA</i>	si	no	si
<i>CDHMIZ</i>	si	no	no
<i>CD_g-HMIZ</i>	no	si	no
<i>CDOMIZ</i>	si	no	si
<i>CD_g-OMIZ</i>	no	si	no

Las experiencias demostraron que algunos de los puntos de carbono cuyas superficies estaban derivatizada con cadenas C₈ (CDMTOA, CDOMIZ y CD_g-MTOA) eran solubles en tolueno, sin embargo, el resto de materiales eran solo solubles en disolventes polares, ver Tabla 13. En los casos referidos, no se observó ningún tipo de agregación o sedimentación en las disoluciones dejadas a temperatura ambiente durante 15 días en concentraciones menores o iguales a 0.35% w/v. Por ello, a lo largo del capítulo se ha considerado como “disolución estable de nanopartículas” o una “suspensión estable de

nanopartículas” a cualquier disolución/suspensión que permanezca sin agregación o sedimentación apreciable a simple vista después de 15 días, tras 10 minutos de sonicación para su dispersión.

4.2 Morfología y composición de los productos sintetizados

Todos los CDs obtenidos mediante el procedimiento de síntesis A (CDMTOA, CDTBMA, CDHMIZ, CDOMIZ) fueron caracterizados morfológicamente mediante HRTEM y STEM. Del estudio de las microimágenes obtenidas por HRTEM de los diferentes CDs, ver Figura 45, se concluyó que en todos los casos los materiales sintetizados están compuestos por partículas esféricas monodispersas con tamaños que varían entre 2.2 y 3.5 nm. En el caso de los CDs obtenidos por el procedimiento B las CD_g-MTOA siguen esta tendencia y sus imágenes se incluyen en la Figura 45, donde se puede observar que sus dimensiones no difieren significativamente como consecuencia de haberse aplicado una metodología alternativa y/o la presencia de los contraiones en la superficie de los CD_g. Para el resto de los CDs, aislados de la fase acuosa del procedimiento B, probablemente debido a la agregación y a la presencia de disolvente remanente no se pudieron obtener imágenes de HRTEM con la calidad suficiente su análisis.

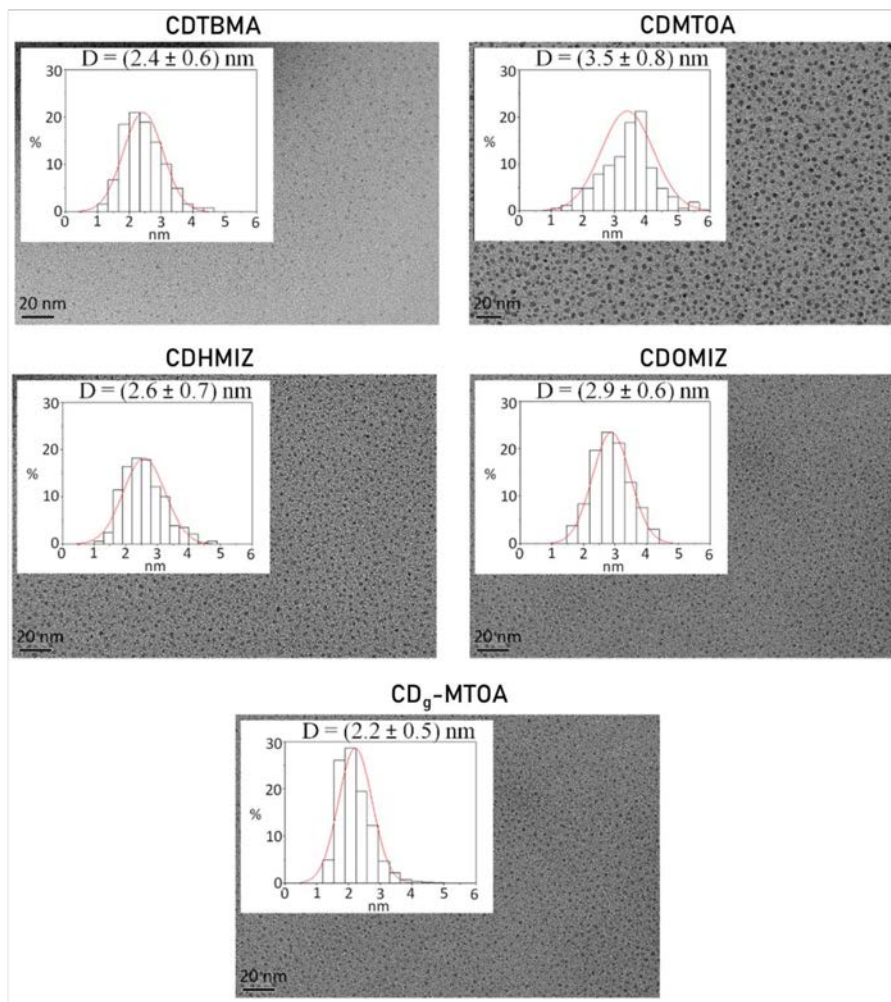


Figura 45. Imágenes HRTEM de dispersiones en etanol de CDs. Insertado en las imágenes: distribución de tamaños

Una cuestión esencial en estos nanomateriales es el comprobar que efectivamente se hallan modificadas superficialmente con las cadenas alquílicas ya que sus propiedades, tales como luminiscencia, reactividad, solubilidad, etc. dependen de ello. Para verificar el grado de funcionalización de los materiales se utilizó la espectroscopía FTIR utilizando el módulo ATR

y la espectroscopía XPS. La Figura 46 muestra los espectros ATR-FTIR de los materiales obtenidos mediante el método A, empleando como precursores líquidos iónicos derivados del imidazol, así como de los propios reactivos.

La transmitancia de los espectros FTIR de los líquidos iónicos puros revelan la presencia de ciertas bandas que también están presentes en los respectivos CDs. Las dos bandas situadas entre 3200 y 3000 cm^{-1} , resaltadas en color azul claro en la Figura 46, pueden ser asignadas a los anillos imidazol correspondientes a las vibraciones asimétricas $\text{C}^4\text{-H}$ y $\text{C}^5\text{-H}$ a 3153 cm^{-1} y la vibración de tensión del $\text{C}^2\text{-H}$ a 3059 cm^{-1} . En la región de los 3000-2800 cm^{-1} , indicada en naranja, se presenta la banda más común atribuible a los grupos etileno de las cadenas alquílicas, esto es, las bandas correspondientes a las tensiones simétricas (2854 cm^{-1}) y las tensiones asimétricas (2923 cm^{-1}), así como la vibración de tensión simétrica del $\text{N}^3\text{-CH}_3$ (2954 cm^{-1}) perteneciente al anillo imidazol. Las vibraciones de las tensiones en plano simétrica y asimétrica de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ y $\text{N}=\text{C}-\text{N}$ del anillo imidazol están presentes a 1700 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} (en verde) y 1250-1000 cm^{-1} (en azul oscuro) respectivamente.

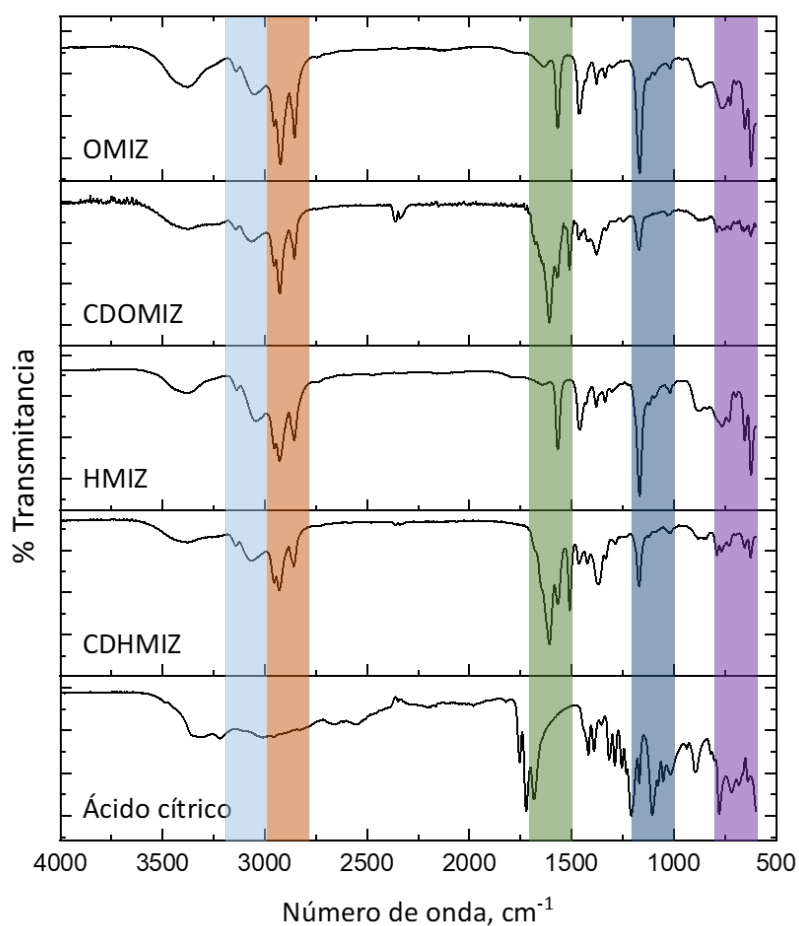


Figura 46. Espectros de ATR-FTIR de los nanomateriales sintetizados a partir de líquidos iónicos derivados del imidazol y sus precursores de síntesis.

Las bandas entre 1500 cm⁻¹ y 1200 cm⁻¹ corresponden al enlace C-H de las cadenas alquílicas laterales del anillo imidazol. Las bandas desde 800 cm⁻¹ a 600 cm⁻¹, indicadas en morado, están dentro de la 'región huella' y pertenece a las vibraciones y rotaciones fuera de plano del enlace C-H. Todas estas

bandas pueden ser observadas también en el espectro de los CDHMIZ y los CDOMIZ cuya química superficial es evidente que está dominada por los líquidos iónicos y, además, estos materiales no muestran las bandas típicas del ácido cítrico. Merece la pena mencionar que la banda a 1511 cm^{-1} que aparece en CDs de líquidos iónicos derivados del imidazol (CDHMIZ y CDOMIZ) no está relacionada con ninguna banda perteneciente a los precursores de la síntesis, HMIZ u OMIZ y ácido cítrico. Esta banda puede ser asignada a las tensiones del enlace C=C, un tipo de enlace que puede aparecer como consecuencia de las síntesis hidrotérmica de los puntos de carbono a causa de la carbonización parcial de los reactivos.

Por otro lado, los espectros de los CDs obtenidos utilizando los líquidos iónicos derivados del amonio (Figura 47), ya sea mediante la síntesis de una etapa (CDMTOA y CDTBMA) o mediante la vía en dos etapas (CD_g-MTOA y CD_g-TBMA), muestran bandas en la región entre 2990 cm^{-1} y 2845 cm^{-1} . Estas bandas son típicas en estructuras que contienen grupos alquilo indicando la presencia de metilo, butilo y/o octilo en los nanomateriales. En el caso de la síntesis en dos etapas, B, es interesante la desaparición de la banda intensa a 1160 cm^{-1} en los CD_g proveniente del enlace C-O de los ácidos carboxílicos. Este fenómeno es consecuencia de la interacción entre los CD_g y los cationes de líquido iónico.

En todos los casos, los espectros ATR-FTIR de los materiales sintetizados indican que se ha conseguido una buena funcionalización superficial, así como la presencia de grupos alquilo que proveen a los puntos de carbono de una alta hidrofobicidad.

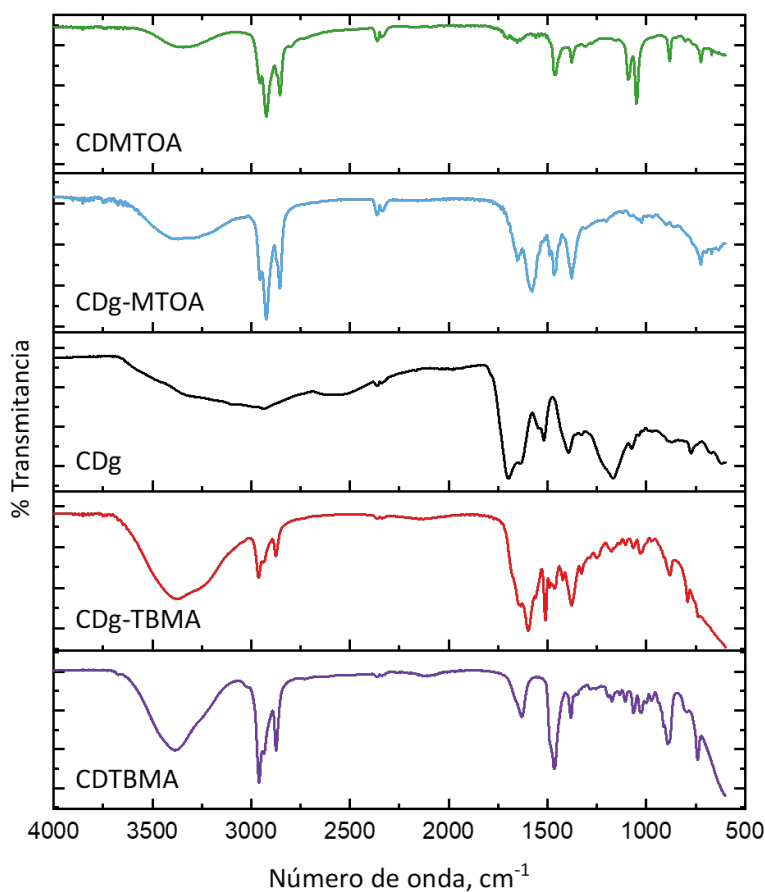


Figura 47. Espectros ATR-FTIR de CDTBMA, CDMTOA y CDg y los puntos de carbono funcionalizados con líquidos iónicos

4.3 Propiedades ópticas de los puntos de carbono

Los espectros UV-Vis de las suspensiones de los puntos de carbono, como se muestra en la Figura 48, muestran las bandas de absorción típicas a 240 nm atribuibles a las transiciones $\pi\pi^*$ que surgen de los enlaces C-C con

hibridación sp^2 , así como una banda entre 330 y 350 nm proveniente de las transiciones $n\pi^*$ del enlace carbono – heteroátomo (normalmente O, N y S).

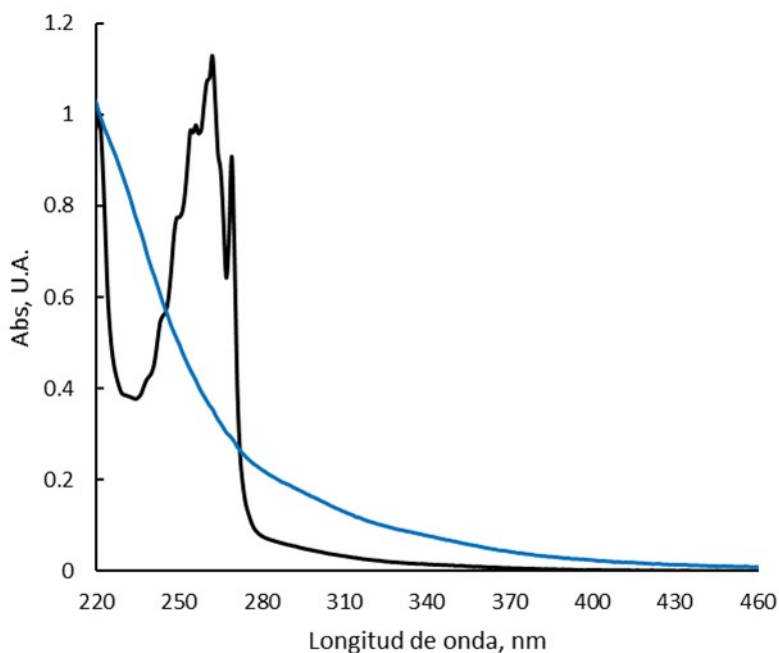


Figura 48. Espectro UV-Vis de disoluciones etanolicas de CD_g -MTOA (—) y CD_{MTOA} (—)

Como se puede observar en la Tabla 14, las suspensiones más estables de los CDs también presentan fotoluminiscencia en todos los casos. En particular, las suspensiones acuosas de los puntos cuánticos derivados del glutatión, CD_g -TBMA, CD_g -HMIZ y CD_g -OMIZ, mostraron fotoluminiscencia con longitudes de onda máxima de excitación y de emisión situadas 338-347 nm y 419-421 nm, ver Tabla 14, respectivamente y altos rendimientos cuánticos que oscila entre 0.46 y 0.56 (ver Tabla 15).

Tabla 14. Longitudes de onda máxima de excitación y emisión de los CDs en dispersiones más estables

<i>Punto de Carbono</i>	Etanol	Agua	Tolueno
	$\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ nm	$\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ nm	$\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ nm
<i>CDTBMA</i>	348/451	--	--
<i>CDg-TBMA</i>	347/419 (1:4)		--
<i>CDMTOA</i>	348/434	--	340/443
<i>CDg-MTOA</i>	338/420	--	338/422
<i>CDHMIZ</i>	338/442	--	--
<i>CDg-HMIZ</i>	--	346/420	--
<i>CDOMIZ</i>	338/442	--	340/443
<i>CDg-OMIZ</i>	--	346/420	--

Estas características fotoluminiscentes son comparables a las observadas por Díaz-Faes et al. para los CDg que han reportado valores de 0.57 para el rendimiento cuántico y 347 nm y 420 nm para las longitudes de onda de excitación y emisión. Teniendo esto en cuenta la baja fotoluminiscencia, menor al 7 %, observada por los materiales que presentan mayor estabilidad en disoluciones etanólicas, se puede concluir que la formación de este par iónico no modifica sustancialmente la heterogeneidad en la funcionalización/defectos superficiales de los propios puntos de carbono CD_g. Estos altos rendimientos cuánticos decrecen drásticamente más de un orden de magnitud cuando los puntos de carbono son obtenidos directamente usando los líquidos iónicos como fuente de carbono, probablemente es debido a la

disminución de defectos superficiales y a una homogeneidad en la funcionalización con un solo catión (Tabla 14). Además, se observa un ligero desplazamiento al rojo en la emisión máxima ($\Delta\lambda = 14\text{-}31\text{ nm}$) revelando menos transiciones energéticas, debidas solo a las transiciones $n\pi^*$ del enlace C=O.

Tabla 15. Rendimiento cuántico de la fotoluminiscencia de los CDs sintetizados

<i>Punto de Carbono</i>	Etanol	Agua	Tolueno
	Φ_{abs} %	Φ_{abs} %	Φ_{abs} %
<i>CDTBMA</i>	2.36	--	--
<i>CDg-TBMA</i>	--	46.66	--
<i>CDMTOA</i>	3.10	--	4.11
<i>CDg-MTOA</i>	6.63	--	3.95
<i>CDHMIZ</i>	2.55	--	--
<i>CDg-HMIZ</i>	--	56.37	--
<i>CDOMIZ</i>	3.16	--	3.28
<i>CDg-OMIZ</i>	--	54.05	--

4.4 Ensayo MTT para estudiar la citotoxicidad de los CDs sintetizados

En la literatura especializada, los líquidos iónicos se presentan como compuestos citotóxicos, cuya toxicidad está relacionada con la longitud de las cadenas alquílicas y con los grupos funcionales presentes, que pueden impedir

la absorción celular por difusión del compuesto en la membrana celular y/o por la reducción de las interacciones lipófilas con la misma.^{28, 29}

Con el fin de evaluar el efecto que pueden tener las nanopartículas sintetizadas empleando líquidos iónicos sobre el ser humano, como una medida de su potencial impacto medioambiental, se realizaron ensayos de citotoxicidad. Los análisis se llevaron a cabo utilizando una línea celular inmortalizada de fibroblastos dérmicos humanos y la línea celular A549, células pulmonares cancerígenas, mediante el estudio de viabilidad celular con ensayos MTT. El MTT es un ensayo colorimétrico que evalúa la actividad metabólica celular basado en la reducción del bromuro de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difenil-2H-tetrazolio (MTT) de color amarillo por las deshidrogenasas mitocondriales a 1-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-3,5-difenilformazano, de color azul.³⁰

En la Figura 49(a) está representada la viabilidad de las células cancerígenas A549 tras estar en contacto durante 48 h con distintas concentraciones de CDs derivados del MTOA, así como el propio líquido iónico empleado como reactivo. El porcentaje de supervivencia de las células fue calculado mediante la Ecuación 1:

$$\% \text{ Supervivencia} = \frac{\text{densidad óptica media de las muestras}}{\text{densidad óptica media del grupo control}} \times 100 \quad (1)$$

Se puede apreciar que a pesar que los puntos de carbono obtenidos mantienen un carácter citotóxico, CDg-MTOA y CDMTOA, permiten una mayor supervivencia de las células cancerígenas A549 si se comparan los

resultados con los obtenidos con el líquido iónico precursor (MTOA). Para la proliferación celular frente al tiempo, representada en la Figura 49(b), a una concentración de 0.25 % p/v se puede observar como el líquido iónico es el compuesto que más afecta al crecimiento de las células a lo largo de 96 horas de seguimiento.

Al observar los resultados obtenidos en los fibroblastos dérmicos (ver Figura 50), cabe destacar cómo los CD_g-MTOA vuelven a ser el nanomaterial que afecta en menor medida al crecimiento de las células, manteniendo la viabilidad en valores superiores al 85 % en concentraciones menores al 0.5 % p/v. Los CDMTOA y el líquido iónico precursor tienen un comportamiento más agresivo y una tendencia respecto a la toxicidad similar entre sí, con valores de viabilidad que en el peor de los casos apenas roza el 60 %. La diferencia que se observa en la viabilidad a una misma concentración de nanopartículas y/o líquido iónico entre los fibroblastos y las células cancerígenas se debe, probablemente, a que estas últimas sufren un metabolismo mucho más rápido que permite la incorporación de las sustancias de estudio a mayor velocidad, produciendo un efecto más notable.

Estos resultados sumados al hecho inherente de que las nanopartículas tienen como mínimo un 1/3 menos de masa proveniente del líquido iónico demuestra que la síntesis de los CDs puede adaptarse como un método para reducir la toxicidad respecto de los líquidos iónicos.

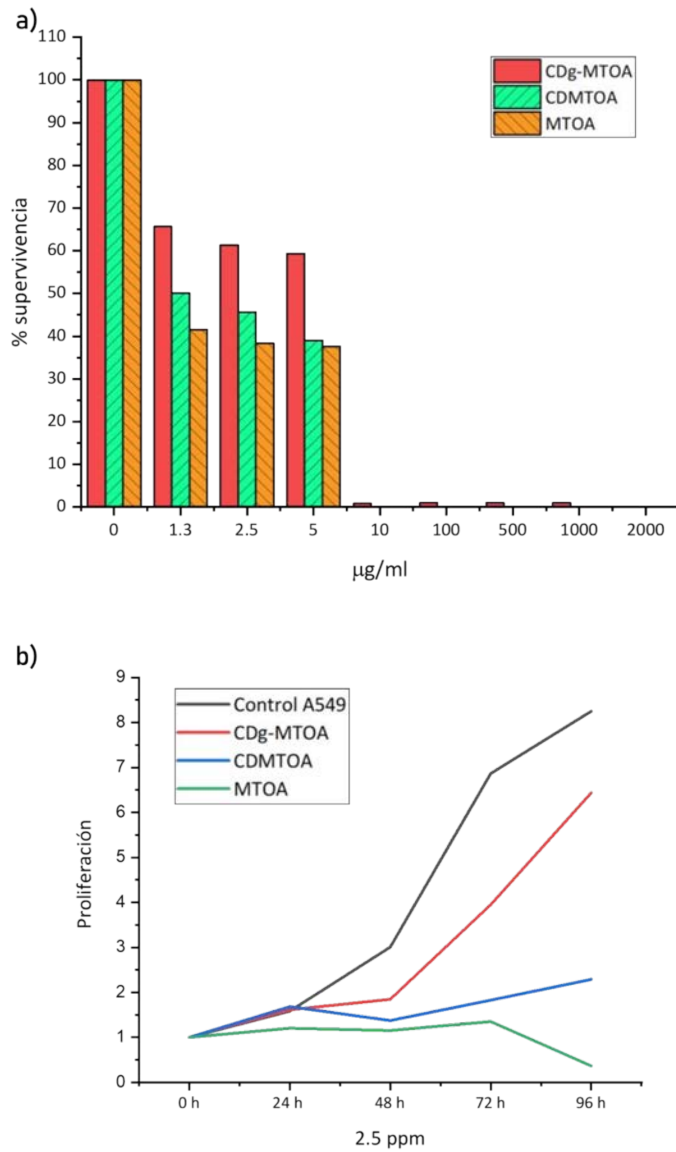


Figura 49. Viabilidad de las células A549 en contacto con los CDs y su precursor: a) porcentaje de supervivencia tras 24 h a distintas concentraciones y b) proliferación celular durante 96 h con una concentración de 2.5 ppm

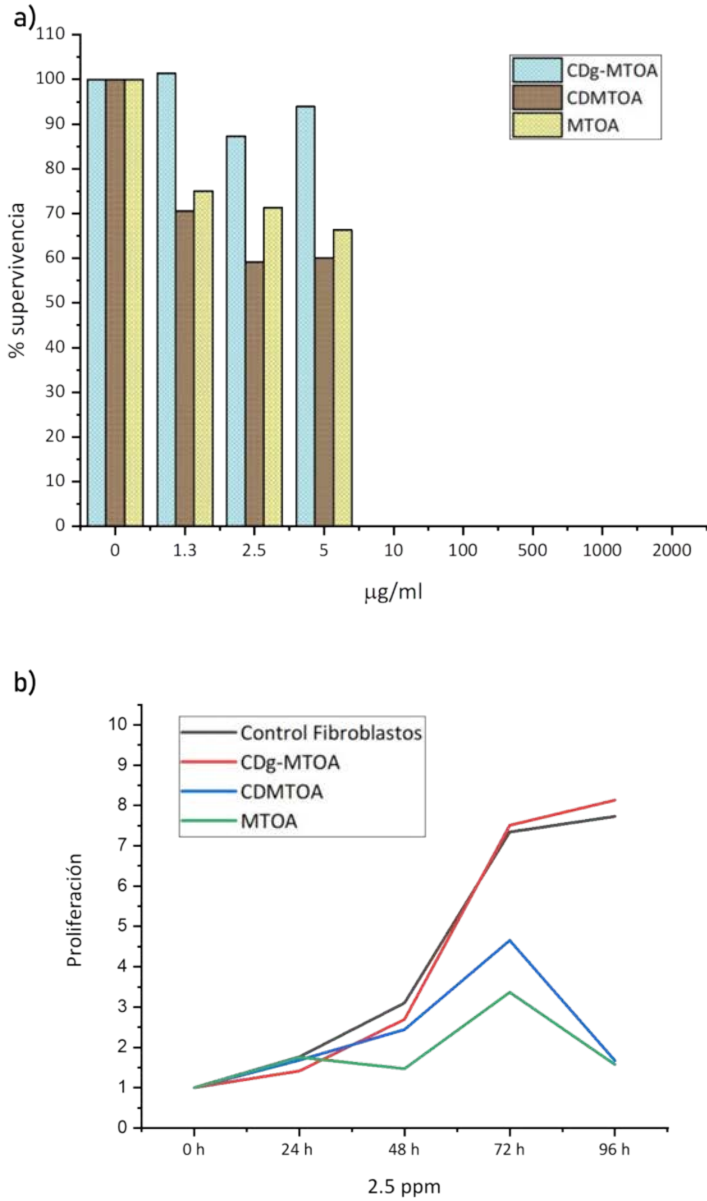


Figura 50. Viabilidad de fibroblastos dermales en contacto con los CDs y su precursor: a) porcentaje de supervivencia tras 24 h a distintas concentraciones y b) proliferación celular durante 96 h con una concentración de 2.5 ppm

5 Evaluación de los CDs como nanolubricantes: Estudios tribológicos

Dadas las buenas características de dispersabilidad, toxicidad controlada y asegurada la modificación superficial de los puntos de carbono sintetizados, tanto por la vía A como B, el siguiente paso fue evaluar su potencial como nanolubricantes en aceites bases. Los ensayos estuvieron dirigidos a estudiar cómo se modifican las propiedades tribológicas de los aceites base, coeficiente de fricción y desgaste, cuando los nuevos nanomateriales se emplean como aditivos. El protocolo seguido para los ensayos tribológicos se detalla a continuación:

Una cantidad seleccionada de nanopartículas, se mezclaron con 30 mL de aceite base y fueron dispersadas con sonicación a una amplitud del 40% en un baño de agua durante 10 min. Las propiedades tribológicas fueron evaluadas con el test *ball-on-plate* utilizando unas bolas de acero cromado AISI 52100 de 9.5 mm con una dureza de 63 HRC (escala de dureza de Rockwell) y con un acabado de la superficie de <0.05 micras Ra (aspereza media) frente a un disco de acero AISI 52100 con una dureza entre 190 y 210 HV (dureza de Vickers) y un acabado de la superficie por debajo de 0.02 micras Ra. Los ensayos se realizaron empleando 4.5 mL de las suspensiones de CDs en el aceite base como lubricante, a temperatura ambiente, con una amplitud lineal desplazamiento de 4 mm, con una amplitud reciproca de 15 Hz y una carga normal de 60 N aplicada durante 20 minutos. Cada ensayo se repitió tres veces controlando a tiempo real en continuo la fuerza de fricción y la carga normal. El desgaste se evaluó a partir de la pérdida de volumen sufrida por la superficie

CAPÍTULO 3

de los discos de acero, durante el ensayo tribológico, empleando un microscopio confocal.

Para aquellos ensayos en los cuales, por las necesidades particulares del estudio llevado a cabo, se ha modificado este protocolo los cambios realizados se detallan a lo largo del texto.

Los aceites base seleccionados para este estudio fueron de grado ISO 46 (BO46) e ISO 68 (BO68), gentilmente proporcionados por la empresa REPSOL S.A. (España). Estos aceites son adecuados para cualquier tipo de maquinaria que requiera lubricantes "R&O" (inhibidores de la corrosión y oxidación). Las propiedades físicas de los aceites se resumen en la Tabla 16.

Tabla 16. Propiedades de los aceites base 'R&O'

<i>Propiedad</i>	<i>Método</i>	<i>ISO 46</i>	<i>ISO 68</i>
<i>Viscosidad a 100 °C</i>	ASTM D 445	6.8 cSt	8.6 cSt
<i>Viscosidad a 40 °C</i>	ASTM D 445	46 cSt	68 cSt
<i>Densidad a 15 °C</i>	--	0.88 g·cm ⁻³	0.88 g·cm ⁻³
<i>Índice de acidez total (TAN)</i>	ASTM D 664	0.38 KOH·g ⁻¹	0.38 KOH·g ⁻¹
<i>Punto de inflamabilidad</i>	ASTM D 92	225 °C	235 °C
<i>Punto de fluencia</i>	ASTM D 97	-24 °C	-24 °C

5.1 Dispersabilidad de los puntos de carbono en los aceites base

El primer paso fue estudiar la dispersabilidad y estabilidad de las suspensiones de todos los puntos cuánticos sintetizados en los aceites base BO46 y BO68 siguiendo las mismas especificaciones detalladas en el Apartado 4.1. Conforme a las pautas que se establecieron en el mismo punto para llamar “estable” a una suspensión del nanolubricante todas las suspensiones preparadas resultaron ser altamente estables. En la Figura 51 se muestra un ejemplo de la calidad de las suspensiones obtenidas (Figura 51(b)) donde cabe destacar que no se observa ningún cambio visual en la coloración del producto inicial. Este hecho es remarcable dado que es un aspecto importante desde el punto de vista de los consumidores a la hora de la adquisición y uso de estos productos lubricante. Algunos nanolubricantes derivados del grafeno presentados en la bibliografía resultan ser negruzcos lo que implica en algunos casos tener que someterlos a un proceso de clarificación.

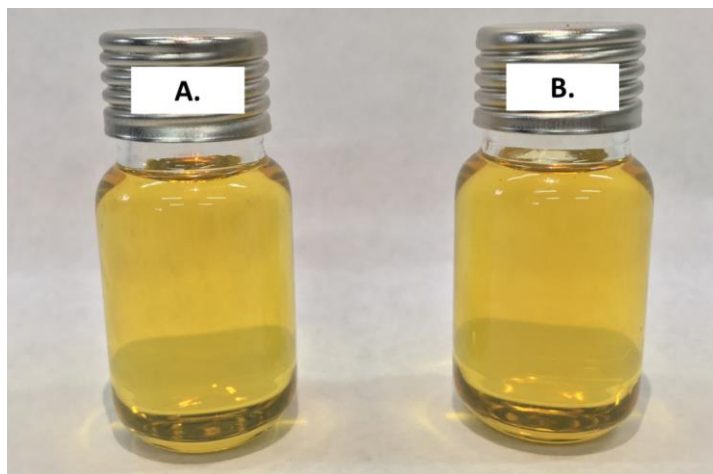


Figura 51. (a) Aceite base 68, (b) suspensión 0.10% p/v de CDMTOA en BO68

Merece la pena señalar que los puntos de carbono, en comparación con las nanopartículas de CuO, tienen una mejor capacidad para dispersarse en los aceites base ensayados. Mientras que para las NPs CuO fue necesario dispersar el nanomaterial asistido por el uso de un baño de ultrasonido durante 20 minutos para los CDs de glutatión (CDg), los que ‘peor’ dispersabilidad presentaron, solamente fueron necesarios 10 minutos para obtener una dispersión homogénea sin ningún precipitado ni aglomerado. Este hecho concuerda con la existencia de una mayor proporción de grupos funcionales con carga en la superficie de las nanopartículas de óxido metálico. Estos grupos dan a estos nanomateriales un carácter más hidrofílico en comparación con los puntos cuánticos sintetizados y los CDs funcionalizados con líquidos iónicos.

5.2 Efecto de la vía de síntesis de los CDs

Se procedió a la preparación de las suspensiones de todos los puntos de carbono obtenidos a partir de líquidos iónicos y de los puntos de carbono modificados superficialmente con líquidos iónicos y se evaluaron con el fin de estudiar la influencia de los diferentes precursores en las propiedades tribológicas de los aceites. En todos los casos los cambios en el rendimiento de los nanolubricantes se evaluaron comparando el coeficiente de fricción (CoF) y el volumen de desgaste (W_D) de las suspensiones con CDs frente a los valores obtenidos con los aceites base frescos (aceites base 68 y 46).

La Figura 52 muestra una comparación general del rendimiento global de todos los CDs, ensayados al 0.1 % p/v en aceite base 68, donde se incluye también al cloruro de metiltrioctilamonio, MTOA, líquido iónico con mejor rendimiento tribológico como aditivo clásico en los lubricantes.^{21, 31} Se puede

observar que todos los CDs mejoran el rendimiento global de la lubricación del BO68 reduciendo el CoF y el W_D en un valor medio en torno al 29% y 14% comparado con el aceite fresco, respectivamente. El CDMTOA es el nanolubricante que mejor rendimiento muestra para ambos parámetros, pero también cabe destacar el comportamiento de los CDTBMA y al CDOMIZ en términos de reductores de la fricción y al del CDHIMZ para el caso del desgaste. Estos resultados parecen estar relacionados directamente con el método de síntesis y los precursores empleados para la obtención de cada CDs. La síntesis por la vía A produce los CDs con mejores propiedades tribológicas debido probablemente a la calidad de la funcionalización con un carácter más covalente y que en particular en el caso del desgaste dependen directamente de la naturaleza de los grupos alquílicos, disminuyendo la huella conforme aumenta la longitud de la cadena. Este efecto es consecuencia de la formación de una capa protectora en las superficies en movimiento que mejora la lubricación y reduce las marcas de desgaste en los aceros testados. Este comportamiento es más efectivo incluso si se compara con el empleo del líquido iónico como tal, indicando que el núcleo del punto cuántico también tiene una influencia importante en las propiedades estudiadas.

Los puntos de carbono de glutación con la superficie modificada con líquidos iónicos, empleando la vía de síntesis B, mejoran en menor grado las propiedades tribológicas del BO68 efecto que puede ser atribuido a una funcionalización menos efectiva. La modificación superficial a través de la formación de pares iónicos, debido a problemas estéricos generados por volumen de los contraiones, deja grupos cargados libres que favorecerían la

formación de aglomeraciones debido al carácter menos hidrofóbico de su superficie, por efecto de interacciones partícula-partícula.

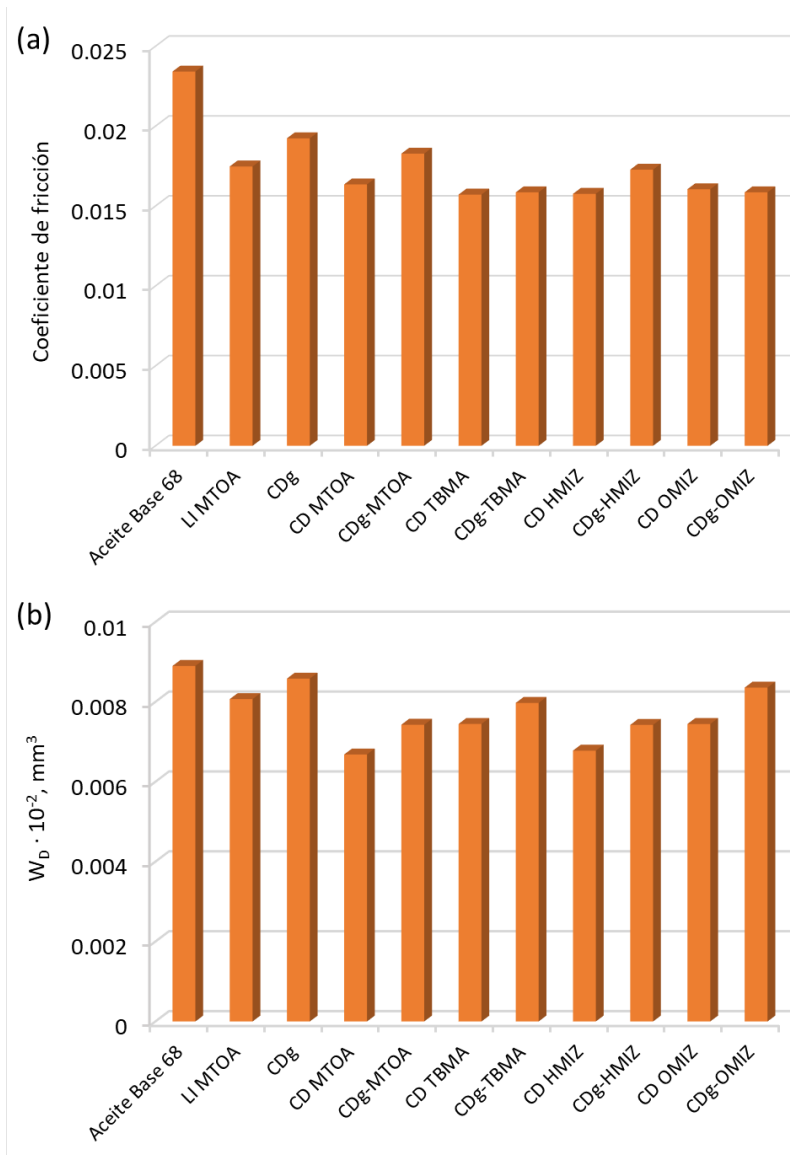


Figura 52. Influencia del tipo de síntesis y precursor de los CDs en las propiedades tribológicas del BO68 a 0.1% p/v y 60 N de carga normal. (a) Coeficiente de fricción y (b) Volumen de desgaste

Este efecto sumado a que las interacciones electrostáticas que forman el recubrimiento del CD_g serían más susceptible a los efectos mecánicos y térmicos que se generan entre las superficies lubricadas podrían ser los responsables de la menor calidad de estos materiales como nanolubricantes, en particular con la generación de huellas mayores en las superficies en movimiento debido a un mayor poder abrasivo.

Dado los resultados discutidos previamente, en este punto se decidió continuar la evaluación tribológica los nuevos nanomateriales restringiendo los estudios a aquellos sintetizados a partir del líquido iónico MTOA. Los CDMTOA y los CD_g-MTOA se han presentado como los mejores candidatos a emplear como aditivos en lubricantes tanto por sus características tribológicas y su alto grado de hidrofobicidad, de los CD_g-MTOA. Dentro de los CD_g modificados superficialmente, solamente el CD_g-MTOA pudieron recuperarse en el paso final de la síntesis de la fase orgánica, el tolueno, mientras que el resto de CD_g-modificados tuvieron que recuperarse de la fase acuosa.

La Figura 53 muestra una comparación de las propiedades tribológicas de suspensiones de puntos de carbono a diferentes concentraciones, 0.00 %, 0.10% y 0.25% p/v, de CDs en aceite BO68. Se puede observar una clara mejoría del rendimiento tribológico respecto al aceite base tanto para el coeficiente de fricción (Figura 53(a y c)) como en el tamaño de la huella generada (Figura 53(b y d)), siendo el CDMTOA el nanolubricante que mejores valores de CoF presenta. Un aumento de 2.5 veces en la concentración de CDMTOA y CD_g-MTOA no genera un cambio significativo en el valor del

CAPÍTULO 3

CoF en ambos tipos de partículas ni en la huella generada por las CD_g-MTOA (Figura 53(c y d)). Sin embargo, como puede observarse en la Figura 53(d), en el caso de las CDMTOA la huella generada disminuye en aproximadamente un 15 %, indicando que aún se pueden incorporar de manera eficiente más partículas a la capa protectora formada entre las superficies con un efecto positivo contra el desgaste. Para el caso de las CD_g-MTOA se compensa este efecto con el de la formación de nuevos agregados y por tanto no hay un cambio significativo del desgaste.

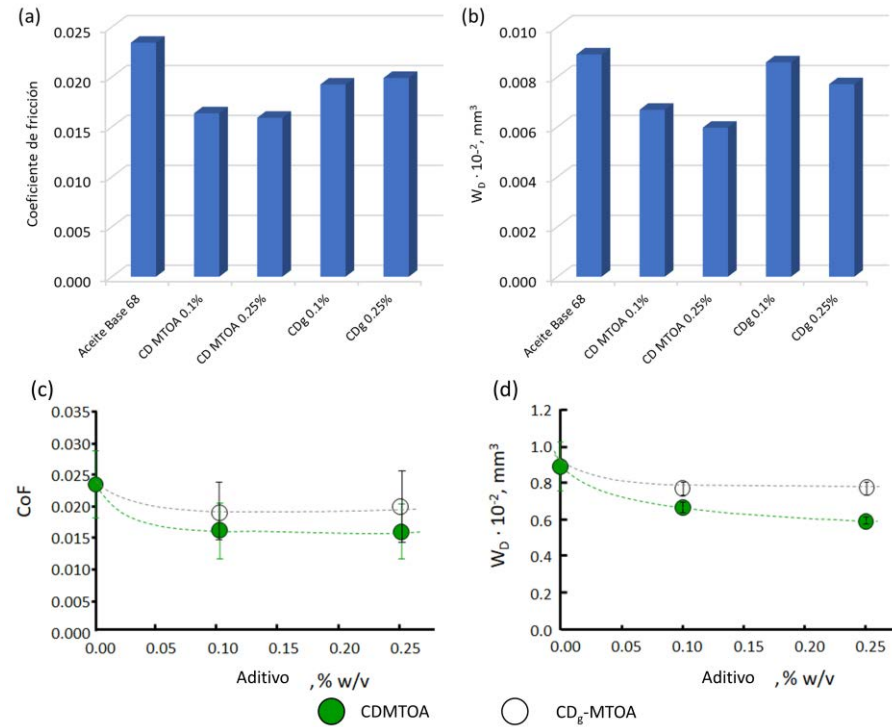


Figura 53. Influencia de la concentración de CDs en las propiedades tribológicas del BO68 a 0.1% y 0.25% p/v y 60 N de carga normal. (a y c) Coeficiente de fricción y (b y d) Volumen de desgaste

Los CD_g muestran un rendimiento inferior de CoF al de los CD MTOA, pudiendo ser debido este hecho a la formación de aglomerados que no permiten una lubricación tan eficiente. No obstante, al aumentar la proporción de CD_g , este desgaste de la pieza se ve minimizado debido a que la incorporación eficiente de las nuevas nanopartículas a la capa protectora de las piezas prima ligeramente sobre el fenómeno de agregación (Figura 53(b)).

Para determinar la influencia del recubrimiento de las CD_g con el metiltrioctilamonio se compararon los CoF (Figura 54) y los W_D (Figura 55) de suspensiones de aceite base 68 con los distintos puntos de carbono y el precursor MTOA. Además de la comparación también se realizaron ensayos a 120 N para estudiar si el aumento de la presión entre las superficies en movimientos afectaba directamente al comportamiento de los diferentes CDs.

Como se puede observar en la Figura 54, al aumentar la carga aplicada durante el ensayo desde los 60 N a los 120 N el CoF desciende ligeramente, este hecho puede deberse a dos razones: i) debido a un incremento de la temperatura en la superficie en contacto haciendo que la superficie sea más dúctil disminuyendo la fricción.³² ii) El aumento de la carga produce un mayor desbaste de la superficie de las piezas en movimiento, suavizando la superficie y mejorando el deslizamiento de las piezas,³³ esto también puede producir un aumento en el número de partículas procedente del desgaste y que actúen como también como rodamientos mejorando con ello el CoF.

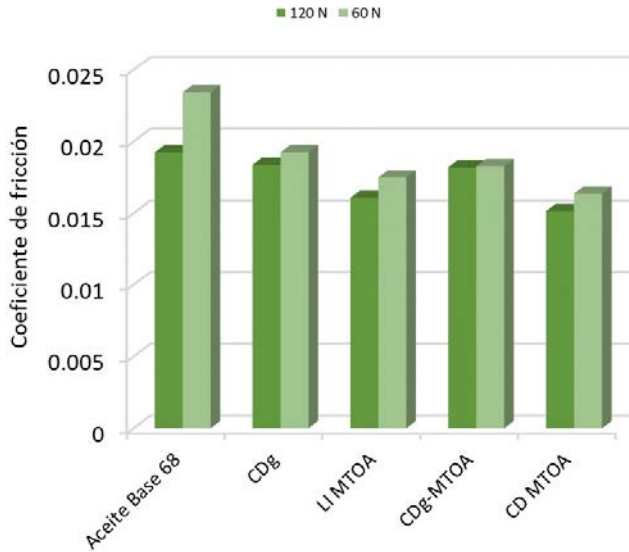


Figura 54. Influencia del MTOA en el rendimiento del CoF a diferentes cargas normales en suspensiones de BO68 y CDs al 0.1% p/v

Centrando la atención en el desgaste producido en las piezas, se puede observar en la Figura 55(a) como los ensayos a 120 N muestran unos valores de W_D más diferenciados al comparar cada tipo de suspensión con la del aceite base. Los puntos de carbono de CD_g , sin modificar y con el recubrimiento de MTOA mejoran ligeramente las propiedades tribológicas del aceite base, pero con un comportamiento mucho menos efectivo que los CD_{MTOA} en concordancia con la propuesta de que su ‘núcleo’ tiene más tendencia a la agregación, haciéndolas mucho más abrasivas.

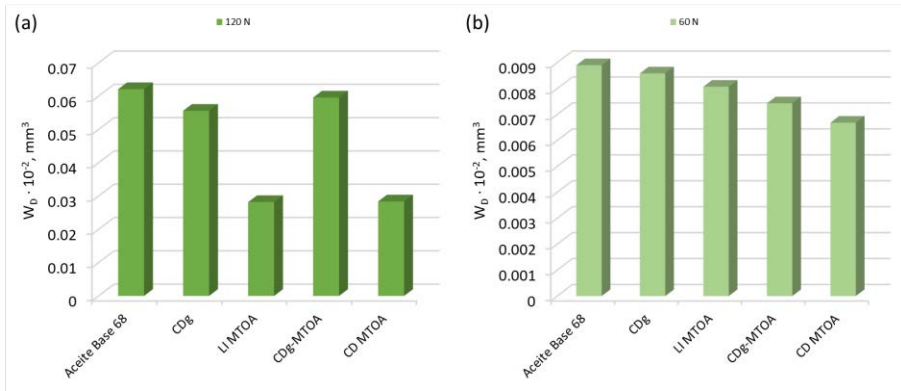


Figura 55. Influencia del MTOA en el W_D de las piezas de acero con suspensiones de BO68 y CDs al 0.1% p/v. (a) 120 N y (b) 60 N

En contraposición los CDMTOA muestran una clara mejora como protectores de la abrasión de las piezas, reduciendo el desgaste en aproximadamente un 63 % (Figura 55(a)) al aumentar la carga normal. Su comportamiento es similar al mostrado por el cloruro de metiltrioctilamonio, el líquido iónico puro, aunque hay que destacar que, con el procedimiento de síntesis seguido, para la misma concentración de aditivo en % p/v la cantidad de LI presente en el aceite es un ~65% menor con los CDMTOA en comparación con la adición directa del MTOA. Además, hay que añadir que el rendimiento tribológico de las suspensiones con CDMTOA es ligeramente mejor a 60 N que el resto de aditivos ensayados (Figura 55(b)).

Dado que las condiciones más agresivas, una carga normal de 120 N, favorecen notablemente las propiedades tribológicas de los CDs, en particular para los CDMTOA que mostraba un excelente rendimiento, se procedió a ampliar la duración de los ensayos hasta los 40 minutos a esa presión. La Figura

56 muestra la comparación de los ensayos de CoF y W_D a 20 y 40 minutos. Al ser ensayos sin control de la temperatura, el aumento de la duración del tiempo de análisis también produce un aumento en la temperatura alcanzada por las superficies en contacto, por ello es plausible que el mayor desgaste observado en las piezas sea debido a este incremento de la temperatura haciendo más maleable el acero y con ello facilitando su deformación y el desgaste, hecho que concuerda con lo observado en la Figura 56(b) y se magnifica para el aceite base sin aditivo y las CD_g sin recubrimiento.

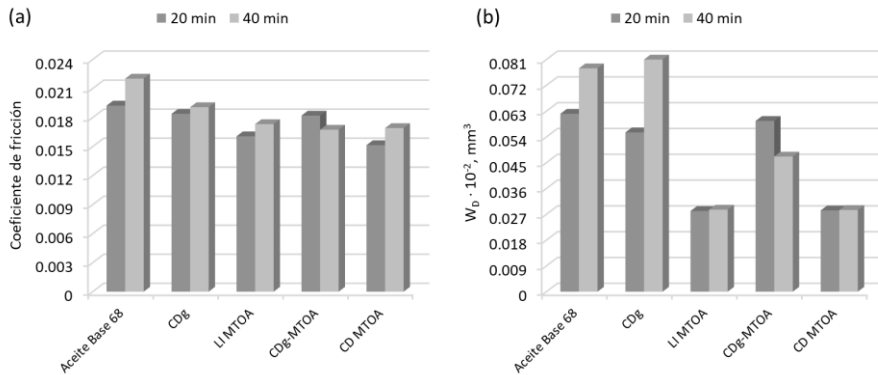


Figura 56. Influencia del tiempo en las propiedades tribológicas del BO68 en suspensiones al 0.1% p/v y 120 N de carga normal. (a) Coeficiente de fricción y (b) Volumen de desgaste

Nuevamente, los CDMTOA son los puntos de carbono que mejor rendimiento muestran, manteniendo el desgaste de las piezas al mismo nivel a pesar del incremento en el tiempo del ensayo, así como el líquido iónico añadido directamente al aceite base. Los CD_g -MTOA son las únicas nanopartículas que presentan un comportamiento discordante con lo esperado, ya que el volumen desgastado no es superior o igual conforme aumenta el tiempo. en un test a mayor tiempo siendo la única explicación factible que la

suspensión para los test a 40 min recubrieran de forma más eficaz las superficies en movimiento.

5.3 Efecto de la viscosidad del aceite base

Por último, se estudió el efecto de la viscosidad del aceite en las propiedades tribológicas de los nanolubricantes, un mayor índice de viscosidad implica una menor pérdida de viscosidad a temperaturas elevadas.³⁴ Hasta este momento todos los ensayos se realizaron en aceite base BO68, donde el número que identifica al aceite indica su grado ISO de viscosidad, equivalente a su viscosidad en cSt a 40 °C (ver Tabla 16). Con fines comparativos se seleccionó un aceite base con una viscosidad mucho menor el BO46.

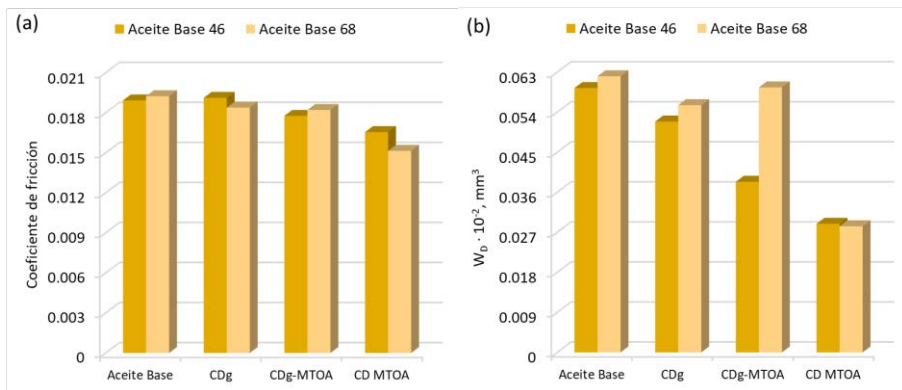


Figura 57. Influencia de la viscosidad de los aceites base 46 y 68 en suspensiones al 0.1% p/v y 120 N de carga normal. (a) Coeficiente de fricción y (b) Volumen de desgaste

Las diferencias observadas en los valores de CoF obtenidas no son estadísticamente significativas indicando que la viscosidad del aceite base no afecta de manera notable el comportamiento de los nanolubricantes como reductores de la fricción. Sin embargo, nuevamente las mayores diferencias

volvieron a observarse al comparar las huellas dejadas en la superficie tras el empleo de las suspensiones en los distintos aceites base (Figura 57). Las propiedades tribológicas del BO46 son en general mejores que las del BO68, pero de nuevo se puede observar como el CDMTOA es el mejor candidato protegiendo las piezas de acero del desgaste, pero también hay que destacar el alto rendimiento que se consigue empleando los CD_g-MTOA que mejora claramente este efecto protector en más de un 39 % en comparación con la suspensión análoga en BO68. Probablemente una menor viscosidad favorezca la dispersabilidad de las nanopartículas disminuyendo así la formación de agregados, efecto que se vería reflejado en la disminución del desgaste empleando CD_g y CD_g-MTOA dispersas en BO46.

6 Conclusiones

Se ha demostrado que la modificación superficial de los CD_g con el cloruro de metiltriocilamonio les provee de un recubrimiento hidrofóbico que les permite dispersarse más fácilmente en comparación a los CD_g desnudos, así como mejorar sus propiedades tribológicas.

Los puntos de carbono obtenidos mediante la síntesis directa con MTOA destacan a la hora de evaluar estas partículas como nanolubricantes, ya que proporciona el mejor candidato para su uso como aditivo en distintos tipos de aceite base y en distintos regímenes de lubricación, y una gran eficacia en la protección de la superficie del acero evitando el desgaste de las piezas reduciendo en las condiciones más extremas un 65 % el tamaño de la huella. También cabe destacar la reducción de la cantidad de reactivo necesaria para obtener rendimientos tribológicos iguales al uso directo del líquido iónico,

reduciendo con ello costos económicos, una síntesis más “verde” y el uso más responsable de elementos que pueden aumentar la toxicidad de los lubricantes disminuyendo por tanto el impacto medioambiental.

7 Referencias Bibliográficas – Capítulo 3

1. Zhang, Y.-Q.; Ma, D.-K.; Zhuang, Y.; Zhang, X.; Chen, W.; Hong, L.-L.; Yan, Q.-X.; Yu, K.; Huang, S.-M. One-pot synthesis of N-doped carbon dots with tunable luminescence properties *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, (33), 16714.
2. Wang, Y.; Hu, A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, (34), 6921.
3. Zheng, X. T.; Ananthanarayanan, A.; Luo, K. Q.; Chen, P. Glowing Graphene Quantum Dots and Carbon Dots: Properties, Syntheses, and Biological Applications *Small* **2015**, *11*, (14), 1620-1636.
4. Yang, W.; Zhang, H.; Lai, J.; Peng, X.; Hu, Y.; Gu, W.; Ye, L. Carbon dots with red-shifted photoluminescence by fluorine doping for optical bio-imaging *Carbon* **2018**, *128*, 78-85.
5. Ensafi, A. A.; Hghighat Sefat, S.; Kazemifard, N.; Rezaei, B.; Moradi, F. A novel one-step and green synthesis of highly fluorescent carbon dots from saffron for cell imaging and sensing of prilocaine *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *253*, 451-460.
6. Nagendramma, P.; Khatri, P. K.; Thakre, G. D.; Jain, S. L. Lubrication capabilities of amino acid based ionic liquids as green bio-lubricant additives *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *244*, 219-225.
7. Ma, J.; Mo, Y.; Bai, M. Effect of Ag nanoparticles additive on the tribological behavior of multialkylated cyclopentanes (MACs) *Wear* **2009**, *266*, (7-8), 627-631.
8. Chen, L.; Xu, H.; Cui, H.; Zhou, H.; Wan, H.; Chen, J. Preparation of Cu-Ni bimetallic nanoparticles surface-capped with dodecanethiol and their tribological properties as lubricant additive *Particuology* **2017**, *34*, 89-96.
9. Díaz-Faes López, T.; Fernández-González, A.; Del Reguero, Á.; Matos, M.; Díaz-García, M. E.; Badía-Laiño, R. Engineered silica

nanoparticles as additives in lubricant oils *Science and Technology of Advanced Materials* **2016**, 16, (5), 055005.

10. Casado, J. E.; González, A. F.; Hueriga, Á. J. d. R.; Rodríguez-Solla, H.; Díaz-García, M. E.; Badía-Laiño, R. Unctuous ZrO₂ nanoparticles with improved functional attributes as lubricant additives *Nanotechnology* **2017**, 28, (49), 495704.

11. Abdullah Tasdemir, H.; Wakayama, M.; Tokoroyama, T.; Kousaka, H.; Umehara, N.; Mabuchi, Y.; Higuchi, T. Wear behaviour of tetrahedral amorphous diamond-like carbon (ta-C DLC) in additive containing lubricants *Wear* **2013**, 307, (1-2), 1-9.

12. Salah, N.; Alshahrie, A.; Abdel-wahab, M. S.; Alharbi, N. D.; Khan, Z. H. Carbon nanotubes of oil fly ash integrated with ultrathin CuO nanosheets as effective lubricant additives *Diamond and Related Materials* **2017**, 78, 97-104.

13. Lee, K.; Hwang, Y.; Cheong, S.; Choi, Y.; Kwon, L.; Lee, J.; Kim, S. H. Understanding the Role of Nanoparticles in Nano-oil Lubrication *Tribology Letters* **2009**, 35, (2), 127-131.

14. Elimelech, M., *Particle deposition and aggregation : measurement, modelling, and simulation*. Butterworth-Heinemann: Oxford, Inglaterra, 1995; p xv, 441 p.

15. Rastogi, R.; Kaushal, R.; Tripathi, S. K.; Sharma, A. L.; Kaur, I.; Bharadwaj, L. M. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, 328, (2), 421-428.

16. Aghamali, A.; Khosravi, M.; Hamishehkar, H.; Modirshahla, N.; Behnajady, M. A. Synthesis and characterization of high efficient photoluminescent sunlight driven photocatalyst of N-Carbon Quantum Dots *Journal of Luminescence* **2018**, 201, 265-274.

17. Díaz-Faes López, T.; Fernández González, A.; Díaz-García, M. E.; Badía-Laiño, R. Highly efficient Förster resonance energy transfer between carbon nanoparticles and europium-tetracycline complex *Carbon* **2015**, 94, 142-151.

18. Zhou, J.; Sheng, Z.; Han, H.; Zou, M.; Li, C. Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source *Materials Letters* **2012**, 66, (1), 222-224.

19. Ali, I.; Basheer, A. A.; Kucherova, A.; Memetov, N.; Pasko, T.; Ovchinnikov, K.; Pershin, V.; Kuznetsov, D.; Galunin, E.; Grachev, V.; Tkachev, A. Advances in carbon nanomaterials as lubricants modifiers *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *279*, 251-266.
20. Amiril, S. A. S.; Rahim, E. A.; Syahrullail, S. A review on ionic liquids as sustainable lubricants in manufacturing and engineering: Recent research, performance, and applications *Journal of Cleaner Production* **2017**, *168*, 1571-1589.
21. Palacio, M.; Bhushan, B. A Review of Ionic Liquids for Green Molecular Lubrication in Nanotechnology *Tribology Letters* **2010**, *40*, (2), 247-268.
22. Qu, J.; Bansal, D. G.; Yu, B.; Howe, J. Y.; Luo, H.; Dai, S.; Li, H.; Blau, P. J.; Bunting, B. G.; Mordukhovich, G.; Smolenski, D. J. Antiwear Performance and Mechanism of an Oil-Miscible Ionic Liquid as a Lubricant Additive *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4*, (2), 997-1002.
23. Viesca, J. L.; Mallada, M. T.; Blanco, D.; Fernández-González, A.; Espina-Casado, J.; González, R.; Hernández Battez, A. Lubrication performance of an ammonium cation-based ionic liquid used as an additive in a polar oil *Tribology International* **2017**, *116*, 422-430.
24. Walden, P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts *Bulletin of the Imperial Academy of Sciences* **1914**, *1800*, 405-422.
25. Gordon, C. M.; Muldoon, M. J.; Wagner, M.; Hilgers, C.; Davis Jr., J. H.; Wasserscheid, P., Synthesis and Purification, Cap. 2 en *Ionic Liquids in Synthesis*, 2 ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2008; pp 7-55.
26. Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, (3), 1263-1264.
27. Battez, A. H.; Rivera, N.; Blanco, D.; Oulego, P.; Viesca, J. L.; González, R. Physicochemical, traction and tribofilm formation properties of three octanoate-, laurate- and palmitate-anion based ionic liquids *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *284*, 639-646.
28. Oulego, P.; Blanco, D.; Ramos, D.; Viesca, J. L.; Díaz, M.; Hernández Battez, A. Environmental properties of phosphonium,

imidazolium and ammonium cation-based ionic liquids as potential lubricant additives *Journal of Molecular Liquids* **2018**, 272, 937-947.

29. Thuy Pham, T. P.; Cho, C.-W.; Yun, Y.-S. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review *Water Research* **2010**, 44, (2), 352-372.

30. Grela, E.; Kozłowska, J.; Grabowiecka, A. Current methodology of MTT assay in bacteria - A review *Acta Histochemica* **2018**, 120, (4), 303-311.

31. Somers, A.; Howlett, P.; MacFarlane, D.; Forsyth, M. A Review of Ionic Liquid Lubricants *Lubricants* **2013**, 1, (1), 3-21.

32. Odabas, D. The Influence of The Temperature on Dry Friction of AISI 3315 Steel Sliding Against AISI 3150 Steel *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2018**, 295, 012021.

33. Voyer, J.; Klien, S.; Velkavrh, I.; Ausserer, F.; Diem, A. Static and Dynamic Friction of Pure and Friction-Modified PA6 Polymers in Contact with Steel Surfaces: Influence of Surface Roughness and Environmental Conditions *Lubricants* **2019**, 7, (2), 17.

34. Hemmat Esfe, M.; Abbasian Arani, A. A.; Esfandeh, S. Improving engine oil lubrication in light-duty vehicles by using of dispersing MWCNT and ZnO nanoparticles in 5W50 as viscosity index improvers (VII) *Applied Thermal Engineering* **2018**, 143, 493-506.

CAPÍTULO 4



Capítulo 4. Desarrollo de metodologías para el control e identificación del envejecimiento de los aceites base

1 Introducción

Los aceites minerales son uno de los principales lubricantes líquidos usados en la maquinaria industrial y la industria del automóvil con un gasto anual de aproximadamente 9000 millones de litros (Lubricants Industry Sourcebook, Lubes 'n' Greases, 2004-2005). Existen protocolos para el control de la calidad de estos lubricantes que determinan el punto final de su vida útil, determinado generalmente según el contenido en partículas que afectan a su rendimiento, la humedad en los lubricantes que afectan al desgaste de las piezas y la degradación del aceite que reduce su rendimiento.

Existen distintas normativas para realizar este mantenimiento y control de los lubricantes como la Norma ISO 11171 para la calibración de contadores automáticos de partículas en líquidos, o la Norma ISO 4406 que determina una escala para los niveles de limpieza.^{1, 2} Los códigos generados según esta norma mostrarán un valor elevado si el contenido en partículas es elevado o un valor bajo si el aceite está limpio. La degradación de los aceites suele manifestarse mediante su espesamiento, como consecuencia del aumento de su viscosidad, y mediante un aumento de la acidez,³ que suele implicar un incremento en la corrosión de las piezas. Este fenómeno es especialmente importante en el caso de los aceites lubricantes de tipo éster, en los que su índice de acidez (TAN) aumenta debido a su baja estabilidad térmica ya que a altas temperaturas aumenta la degradación de estos lubricantes.⁴ Es por esto que los controles habituales en aceites se centran en el control de la viscosidad,

densidad, acidez, contenidos en agua y en aditivos. La Tabla 17 representa los valores iniciales de un aceite lubricante y los valores de referencia que debe alcanzar en su uso normal.

Los aceites lubricantes más utilizados en la industria son las poli- α -olefinas (PAO), los ésteres sintéticos (SE) y los polialquilenglicol (PAG).⁵ Los estudios habituales de degradación mediante pirolisis permiten definir los productos subsecuentes de la utilización normal de los lubricantes. De acuerdo a los análisis de gases-masas, los n-alcanos, las isoparafinas y las olefinas son fracciones importantes en la pirolisis de los PAO, así como la aparición de fracciones alifáticas. En el caso de los ésteres sintéticos, los productos de degradación térmica en el adipato de dioctilo (DOA, diéster octílico del ácido hexaodioico) son ricos en ésteres simples, micro-diésteres, cetonas, ésteres, ácidos orgánicos y alcoholes. Esto hace que los valores de acidez aumenten por encima de los registrados en las muestras degradadas de PAO.

Por el contrario, en el caso de la viscosidad, los estudios publicados demuestran un mayor descenso de la misma en el caso de los PAO que en los SE (concretamente, DOA), revelando una menor estabilidad térmica. La formación de pequeñas moléculas en la degradación térmica afectaría significativamente a las propiedades tribológicas de los aceites lubricantes.⁶

Tabla 17. Comparación de las propiedades de lubricante de referencia en uso frente al lubricante nuevo.⁷

Parámetros del lubricante	Lubricante nuevo	Lubricante de referencia en uso
Viscosidad a 40 °C (mm ² /S)	76.5	116
Viscosidad a 100 °C (mm ² /S)	13.2	16.7
Índice de viscosidad (-)	175	156
Densidad a 15 °C (g/cm ³)	0.85	0.88
Índice de basicidad total (mg KOH/g)	6.7	2.5
Número de neutralización (mg KOH/g)	1.5	8.7
Contenido total de antioxidante (%)	100	1
Contenido en ZDDP (%)	100	15
Contenido en Ca (ppm)	2100	2400
Contenido en P (ppm)	800	810
Contenido en S (ppm)	2400	2200
Contenido en Zn (ppm)	930	1100
Contenido en agua (ppm)	440	1200
Color (-)	76.5	>8.0

En el estudio del envejecimiento de aceites es habitual emplear condiciones experimentales que simulan aquéllas de uso del lubricante en el que se produce la degradación. Estas simulaciones, realizadas a pequeña y gran escala, han demostrado ser una herramienta confiable para el estudio de los diferentes parámetros se ha encontrado una buena correlación entre los valores obtenidos en las simulaciones y los recogidos de lubricantes de referencia en uso.⁷ Los principales parámetros que se suelen determinar en estos procesos son el grado de reducción de los aditivos en términos de antioxidantes fenólicos y antioxidantes amínicos, así como la degradación del ZDDP; los cambios en la composición elemental de los lubricantes, la pérdida de azufres y los cambios en el número de neutralización y disminución del índice de basicidad total (TBN), un valor que representa la capacidad de los aceites para neutralizar los ácidos que se generan durante la degradación por lo que obtener valores bajos de TBN son un indicativo para la renovación de los aceites lubricantes. Además, se observaron tendencias similares en los siguientes parámetros de los aceites lubricantes:⁷

- ▶ Oxidación
- ▶ Viscosidad
- ▶ Contenido en agua

Por otro lado, el agua es otro de los grandes inconvenientes en los aceites lubricantes. La presencia de agua puede producir corrosión en las piezas inmóviles en contacto con el lubricante, pudiendo migrar estas partículas de óxido y provocar desgaste en las superficies en contacto o en los cojinetes o rodamientos.⁸⁻¹⁰ La contaminación de los lubricantes con agua puede provenir de la condensación en los depósitos de aceites o también de la absorción directa del aire.¹¹

Los valores máximos permitidos de agua en los aceites varían dependiendo del tipo de lubricante y el ambiente de servicio, pero en todos los casos, su superación puede afectar tanto a la lubricación como a la salud estructural de las piezas metálicas. Por ejemplo, la Norma ASTM D4378 “*Standard Practice for In-Service Monitoring of Mineral Turbine Oils for Steam, Gas, and Combined Cycle Turbines*” determina que una concentración de agua de 0.1% (1000 ppm) es un volumen excesivo para un sistema de turbinas.^{12, 13} Cuanto mayor sea la temperatura de operación del sistema, menor será el punto de saturación del aceite, por lo que la concentración de agua será más significativa en estos regímenes de trabajo.

El agua se puede presentar en tres formas distintas en los aceites: disuelta, libre y emulsionada. El agua disuelta en el aceite no se puede apreciar a simple vista, pero una vez alcanzado el punto de saturación, el agua disuelta pasa a estar libre o emulsionada. El análisis estándar de agua en aceites está determinado por la norma DIN 51777-1/-2, que hace uso del método de Karl Fischer, que permite la determinación de agua total sin diferenciar entre los

tres estados. Alternativamente, la metodología recogida en la norma ISO 3733 puede emplearse para la determinación del agua libre.¹⁴⁻¹⁷

2 Objetivos

En este capítulo se pretenden desarrollar herramientas quimiométricas para determinar el grado de envejecimiento de los aceites lubricantes de forma directa a partir de los espectros de absorción ATR-FTIR. Se busca así reducir la cantidad de métodos estándar necesarios de los aceites para la realización de controles de calidad y seguimiento, simplificando el trabajo de laboratorio y la necesidad de personal.

3 Envejecimiento de los aceites

Para la determinación de la degradación de los aceites se realizó una simulación a pequeña escala de la degradación térmica de aceites base de tres viscosidades diferentes denominados *Base 68*, *Base 46* y *Base 32*. En cada caso se prepararon dos modalidades de aceite: seco y saturado con agua. Las seis combinaciones se mantuvieron en agitación constante a 100 °C durante 3 semanas.

El procedimiento experimental consistió en depositar 30 ml de aceite o 30 ml de aceite más 1 ml de agua ultrapura en matraces esféricos de 100 mL. Los aceites utilizados para estos estudios de envejecimiento fueron Aceite Base 68, 46 y 32, suministrados por REPSOL SA. En cada caso, se recogió una alícuota diaria y se procedió a adquirir, por triplicado, un espectro de infrarrojo en un equipo ATR-FTIR, el cual permite analizar los aceites sin necesidad de

preparación de muestra (Figura 58). Cada espectro se tomó desde 600 cm^{-1} hasta 4000 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} (siendo un promedio de 32 barridos), habiendo recogido un total de 487 espectros.

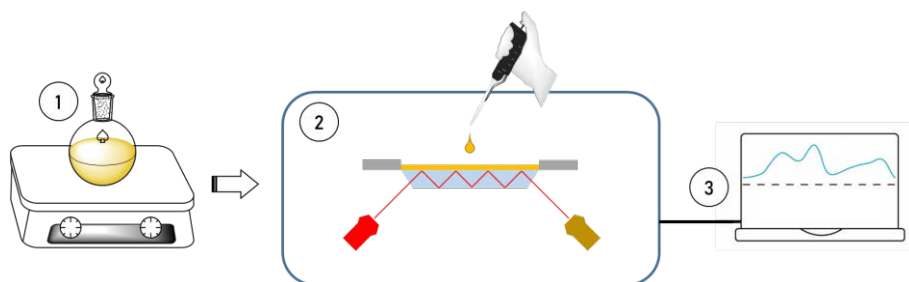


Figura 58. Esquema del protocolo seguido para la adquisición de los espectros FTIR. (1) Toma de alicuota del aceite base. (2) Muestra en contacto directo con el cristal ATR. (3) Control y procesamiento de la señal para obtener el espectro FTIR

Los espectros obtenidos no presentan diferencia apreciable a simple vista, ni entre las diferentes clases de aceite ni por el tiempo de envejecimiento. Por esta razón, se plantea la utilización de herramientas quimiométricas gestionadas a través del software MatLab©. En primer lugar, se realizó un análisis por componentes principales (PCA), con discretos resultados. Posteriormente se planteó el uso de una metodología de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR, por sus siglas en inglés), sin grandes avances, y por último se recurrió al reconocimiento de patrones mediante redes neuronales artificiales (RNA).

4 Metodologías quimiométricas empleadas

4.1 Grado de correlación de los espectros

La absorbancia de los espectros FTIR de los aceites base muestran información de los grupos químicos presentes en la formulación de los diferentes lubricantes.

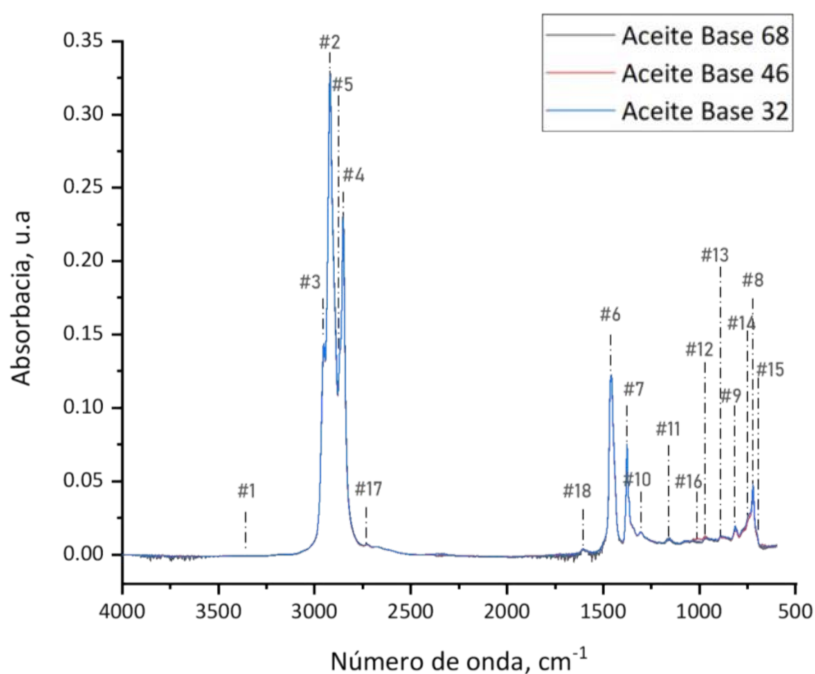


Figura 59. Espectro de absorción FTIR medio de los aceites base 68, 46 y 32

Las bandas principales (ver Figura 59 y Tabla 18) obtenidas en los espectros demuestran la naturaleza alifática de las cadenas hidrocarbonadas largas en los aceites base (2952 , 2920 , 2871 , 2852 , 1458 , 1378 , 723 cm^{-1}), así como la presencia en menor medida, dada su menor intensidad, de agua (3410 cm^{-1}), grupos aldehído (2729 cm^{-1}), dobles enlaces C=C (1610 cm^{-1}), grupos

aromáticos (889, 812, 752, 701 cm^{-1}) e incluso grupos tionilo (1305, 1157 cm^{-1}) o enlaces fósforo hidrógeno (1302, 967 cm^{-1}). Véase la Tabla 19 para más información.

Tabla 18. Números de onda correspondientes a los picos seleccionados como variables

<i>Variable</i>	<i>Número de onda, cm^{-1}</i>	<i>Variable</i>	<i>Número de onda, cm^{-1}</i>
1	3410	10	1305
2	2920	11	1157
3	2952	12	967
4	2852	13	889
5	2871	14	752
6	1458	15	701
7	1375	16	1032
8	723	17	2729
9	812	18	1610

CAPÍTULO 4

Tabla 19. Identificación de los picos de FTIR y su intensidad vibracional

Número de onda, cm^{-1}	grupo funcional ^{6, 18}	intensidad vibracional
2952	tensiones C-H de cadenas alquílicas (CH_2)	fuerte
2852	tensiones C-H de cadenas alquílicas (CH_2)	fuerte
1458	flexiones C-H	fuerte
1378	flexiones C-H	fuerte
723	flexión asimetría C-H de cadenas alquílicas (CH_2 y CH_3)	media
3410	tensiones O-H del agua	variadas
2920	tensiones C-H de grupos CH_3	fuerte
2871	tensiones C-H de grupos CH_3	media
2729	tensiones C-H de grupos aldehído	media
1610	tensiones C=C de grupos aromáticos	débil / media
1305	tensiones C=C de grupos aromáticos	débil / media
1157	tensiones C=C de grupos aromáticos	débil / media
1302	tensiones C=C de grupos aromáticos	débil / media
967	tensiones C=C de grupos aromáticos	débil / media
889	tensiones C=C de grupos aromáticos	débil / media
812	flexiones C-H de cadenas fuera de plano (CH_2) _n -	media
752	flexiones C-H de cadenas fuera de plano (CH_2) _n -	media
701	flexiones C-H fuera de plano grupos aromáticos	media

La evaluación del grado de correlación de los distintos espectros se estableció, en primer lugar, mediante el coeficiente de correlación entre espectros establecido con la Ecuación 1,¹⁹ donde z_a y z_b son el espectro de absorbancia medio centrado calculado mediante la Ecuación 2:

$$COR_{a-b} = \frac{z_a z_b}{\|z_a\| \|z_b\|} \quad (1)$$

$$\vec{z}_a = \vec{x}_a - \vec{1} \cdot \bar{x}_a \quad (2)$$

siendo x_a el vector que contiene las absorbancias del compuesto a, $\vec{1}$ es el vector (1, 1, 1, ...) y \bar{x}_a es el valor medio de las absorbancias a las distintas longitudes de onda del compuesto a. Los grados de libertad son el número de números de onda escaneados, 3423.

Mediante la aproximación descrita por Li et al.,²⁰ se puede descartar la hipótesis nula (H_0 = 'los espectros no tienen correlación') si el valor de p obtenido es menor de 0.05, y este valor de p se puede calcular a partir de la t de Student relacionada con el coeficiente de correlación determinado. Estos valores se recogen en la Tabla 20. Las probabilidades asociadas para los valores de t mostrados en la Tabla 20 resultaron ser menores de 0.015, y en consecuencia se puede descartar la hipótesis nula. Estos resultados se pueden entender teniendo en cuenta que la composición química de los aceites base está correlacionada entre los diferentes tipos de aceites lubricantes.

Tabla 20. Similitudes de los espectros FTIR de los diferentes aceites base de acuerdo a su COR y la *t* de Student

COR <i>t</i>	Aceite base 46	Aceite base 32	Aceite base 68 Húmedo	Aceite base 46 Húmedo	Aceite base 32 Húmedo
Aceite base 68	0.99975 <i>21.56</i>	0.9998 <i>37.66</i>	0.99975 <i>23.35</i>	0.99994 <i>77.64</i>	0.99992 <i>42.96</i>
Aceite base 46		0.99988 <i>14.72</i>	0.99993 <i>101.62</i>	0.99983 <i>12.36</i>	0.99983 <i>68.73</i>
Aceite base 32			0.99983 <i>75.34</i>	0.9999 <i>3.18</i>	0.9999 <i>105.24</i>
Aceite base 68 Húmedo				0.99977 <i>56.28</i>	0.99988 <i>7.00</i>
Aceite base 46 Húmedo					0.99991 <i>87.39</i>

Una vez confirmado que los diferentes aceites base están correlacionados, el siguiente paso es determinar si los espectros pueden considerarse estadísticamente indistinguibles o no. Por ello se realizó un estudio estadístico de las diferencias espectrales entre cada par posible de aceites base. Si dos espectros son similares, el valor de la diferencia de las absorbancias medias debe ser 0, como se muestra en la Ecuación 3:

$$Dif_{a-b} = (\vec{a} - \vec{b}) \quad (3)$$

Sin embargo, las diferencias espectrales no siguen una distribución normal según la prueba de Kolmogorov-Smirnov y por ello no se puede aplicar la prueba de *t* de Student. Alternativamente se utilizó la prueba de los rangos

con signo de Wilcoxon para verificar que la mediana era 0 entre cada par posible de aceites base. Para cada comparación se obtuvo un valor de $p < 10^{-21}$, esto significa que las diferencias espectrales entre cada tipo de aceite base tiene una mediana significativamente diferente de cero.

4.2 Análisis por componentes principales (PCA)

El análisis de componentes principales es una técnica multivariante en la que un número de variables correlacionadas se transforman en un conjunto, idealmente menor, de variables no correlacionadas. Desde el punto de vista geométrico, suponiendo que tengamos un conjunto de n *observaciones* que están definidas cada una de ellas por una serie de v *variables*, el procedimiento de componentes principales no es más que una rotación del sistema de ejes haciendo que las n observaciones (denominadas tras el giro *z-scores*) estén expresadas en función de unas nuevas variables (*componentes principales*) que no son sino combinaciones lineales de las variables originales.²¹ Estas *componentes principales* se calculan de forma que explican la varianza observada de forma decreciente (las primeras componentes principales explican más, las últimas explican menos). Esto permite la eventual reducción de variables del sistema, ya que con un número de componentes principales (p) mucho menor que el número original de variables (v) se puede modelar casi la totalidad de la varianza.

Las técnicas para análisis por componentes principales se desarrollaron por Pearson en 1901 y por Hotelling en 1933 pero estas técnicas no se popularizaron hasta la aparición de los ordenadores. Pearson centró su investigación en encontrar las líneas y los planos que mejor se ajustaban a un

conjunto de puntos en un espacio de p -dimensiones y en la optimización geométrica de problemas con las componentes principales. Por otro lado, Hotelling buscaba demostrar que tenía que existir un conjunto más pequeño de variables independientes fundamentales que pudieran determinar los valores del conjunto de variables original p .²²

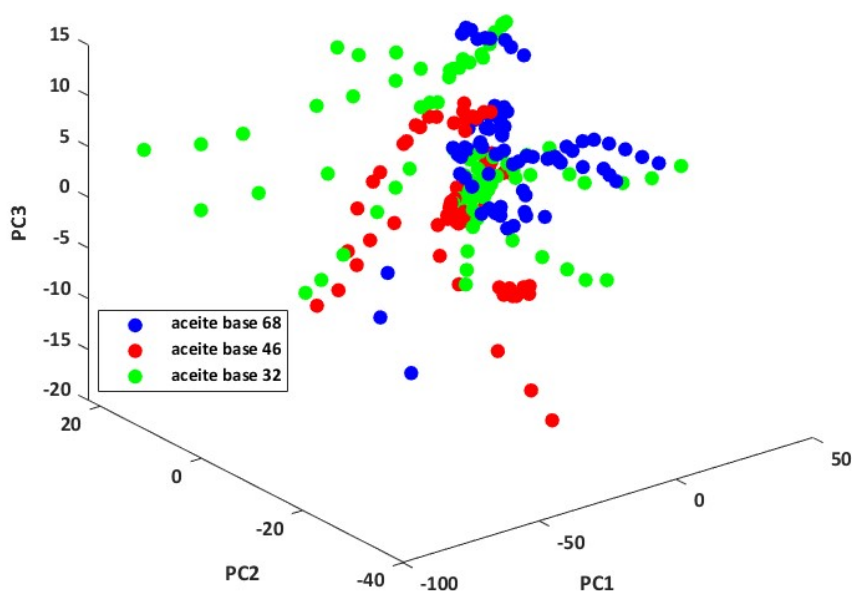


Figura 60. Representación en 3D del grado de viscosidad de los aceites base utilizando los ajustes de las primeras tres componentes principales

En nuestro caso, se hizo un estudio de componentes principales partiendo de un conjunto de 244 observaciones ($n = 244$) correspondientes a la totalidad de espectros FTIR medidos con un número inicial de 3423 variables ($v = 3423$). Tras el estudio se comprobó que con 3 componentes principales se modelaba el 99% de la varianza original. En la Figura 60 se representan las

distintas observaciones de cada aceite (cada viscosidad, representada en un color diferente) en función de las tres primeras componentes principales.

Para evaluar si los aceites se agrupaban en el espacio de las componentes principales en función de su viscosidad se procedió a calcular el centroide de cada categoría y a reclasificar cada observación en función del centroide al que se encuentra más próximo. De esta forma, si la observación se encuentra en el espacio de las componentes principales más próxima al centroide de su categoría se la etiqueta como *acierto*, pero si se aproxima más a otro centroide se la etiqueta como *error*.

Tabla 21. Resultados de la clasificación de aceites base por tipo basándose en su grado de viscosidad

<i>Tipo aceite base</i>	Nº de muestras	Nº de muestras clasificadas correctamente	% de acierto
68	81	57	70.37
46	81	47	58.03
32	82	33	40.24

Los porcentajes de acierto fueron del 71%, 58% y 40% para el aceite base 68, 46 y 32 respectivamente (ver Tabla 21). Observando la Figura 60 se entiende fácilmente el por qué los bajos porcentajes de éxito en la clasificación, especialmente en las muestras de aceite base 32: las categorías aparecen muy interpenetradas y los valores están muy dispersos (especialmente en el aceite

base 32) haciendo que muchos de las muestras sean clasificadas erróneamente en las otras categorías.

Posteriormente se realizó el mismo procedimiento con los espectros de cada tipo de aceite base, pero con el objetivo de determinar el grado de degradación de cada tipo de aceite base. Las categorías, por tanto, se establecieron en función de la semana de envejecimiento en que está cada muestra. La Tabla 22 recoge los porcentajes de acierto de la clasificación de los aceites base utilizando el ajuste por componentes principales. En la Figura 61 se representa la distribución en tres dimensiones de los valores de cada muestra de aceite base 32 utilizando de nuevo las tres primeras componentes principales. Los aceites base de mayor viscosidad (46 y 68) muestran una clasificación muy mala en la primera semana, aunque mejora sensiblemente para las semanas 2ª y 3ª. Por el contrario, el aceite base 32 es más fácilmente clasificado para las muestras de la primera semana (~87%) si bien esta tasa de éxito se reduce según progresa el envejecimiento.

Tabla 22. Resultados de la clasificación del grado de degradación de cada aceite base

<i>Tipo aceite base</i>	<i>Semana</i>	<i>Nº de muestras</i>	<i>Nº de muestras clasificadas correctamente</i>	<i>% de acierto</i>
68	1	33	14	42.42
	2	21	17	80.95
	3	27	24	88.89
46	1	33	12	36.36
	2	21	13	61.91
	3	27	25	92.59
32	1	30	26	86.67
	2	24	8	33.33
	3	28	13	46.43

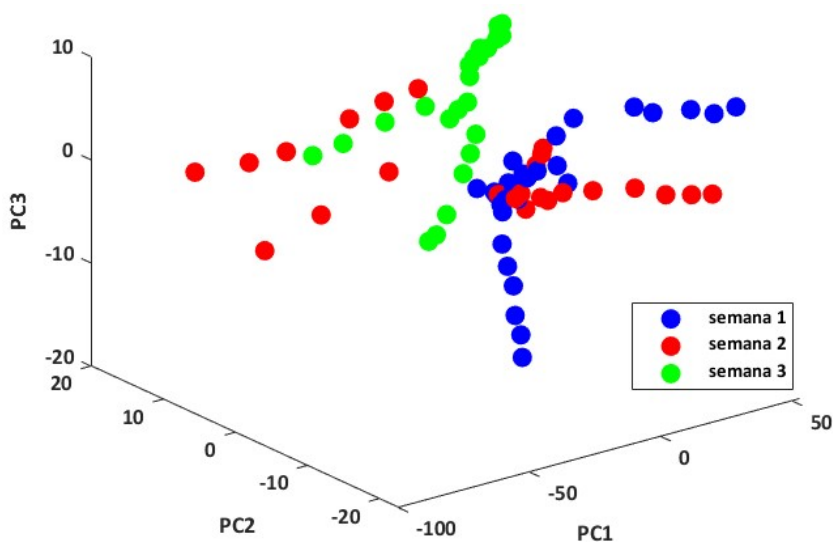


Figura 61. Representación en 3D del grado de degradación del aceite base 32 utilizando los ajustes de las primeras tres componentes principales

4.3 Regresión por componentes principales (PCR)

La regresión por componentes principales es un método de calibración inversa que correlaciona la variable independiente (habitualmente concentración, en nuestro caso viscosidad o semana de envejecimiento) con una matriz más pequeña que la correspondiente a las variables originales, denominada matriz de puntuaciones (*scores* o *variables latentes*) y que se obtiene a partir de las componentes principales.

Posteriormente se realizó un ajuste utilizando un modelo de regresión de componentes principales (PCR), seleccionando un máximo de 10 componentes principales con el objetivo de no introducir demasiadas variables en el modelo de ajuste. Para ello, primero se realizó un PCA a la matriz X utilizando la función para calcular los valores de pca en MATLAB. Posteriormente se transformaron los coeficientes de correlación para las

variables originales no centradas y se representaron en un gráfico (Figura 62) que compara el ajuste de la predicción de los modelos frente a los valores reales.

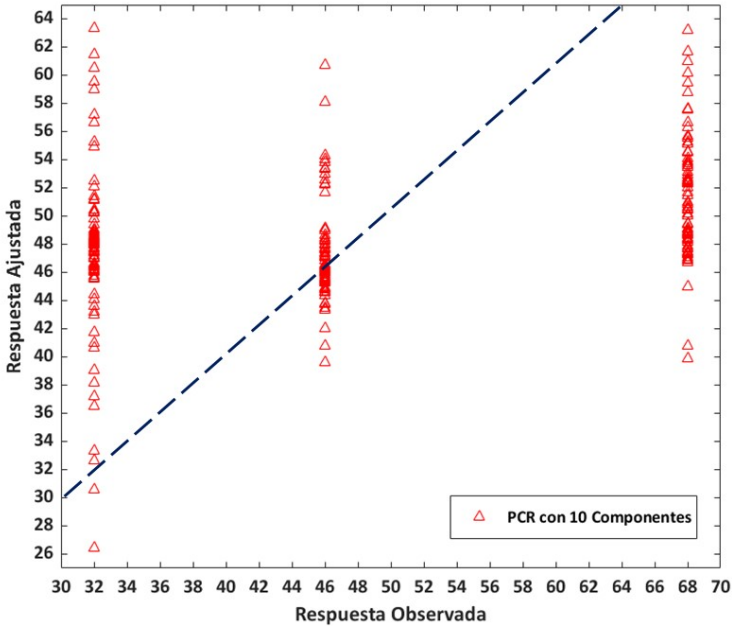


Figura 62. Ajuste del modelo PCR con 10 componentes principales

Como puede observarse en la Figura 62, la PCR no establece un buen ajuste entre la viscosidad y el espectro de infrarrojos, calculando un valor de $r^2_{\text{PCR}} = 0.1222$. Dados los pobres resultados obtenidos, se procedió a realizar una regresión por mínimos cuadrados parciales (*partial least square regression*, PLSR).

4.4 Regresión por mínimo cuadrados parciales (PLSR)

La regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR) es una técnica de regresión multivariable relacionada con las componentes principales y desarrollada para analizar las relaciones entre variables dependientes e

independientes en conjuntos de datos de gran tamaño.²³ La diferencia fundamental entre la PCR y la PLS es que en esta última se emplean factores dependientes de la variable dependiente, mientras que en PCR los factores eran independientes de ella.

En nuestro caso, se utilizaron los espectros completos de FTIR sin normalizar de las muestras secas, procediendo a realizar un estudio de las componentes principales y para ello se seleccionaron los espectros de los aceites y se identificaron según su índice de viscosidad (32, 46 y 68). Se generaron dos matrices, la matriz X recoge los espectros de cada aceite, y la matriz Y recoge la viscosidad (categoría) a la que pertenece cada espectro.

Se realizó una regresión PLS en MATLAB seleccionando un máximo de 10 componentes principales para generar un modelo de ajuste y los valores residuales de dicho ajuste, en este gráfico se representa la diferencia del valor del dato observado menos el valor del dato objetivo. Los resultados obtenidos, representados en la Figura 63, muestran cómo con 6 componentes se podría explicar más del 95% de la varianza observada en Y , lo que nos permite seleccionar éste como el número de componentes principales necesario para el modelo de regresión.

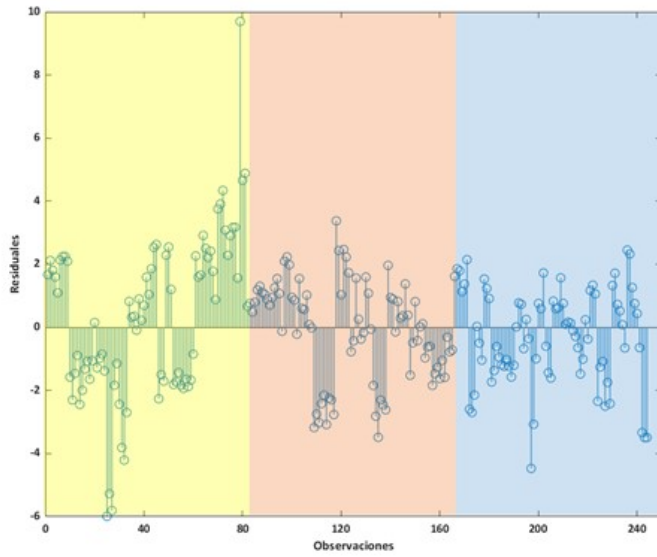
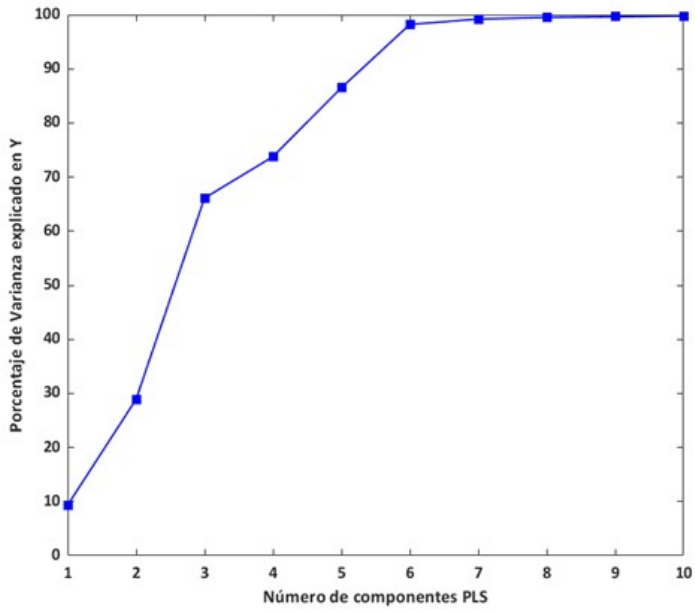


Figura 63. Número de componentes PLS frente % de varianza explicado en Y. Residuales del ajuste para BO68 (área amarilla), BO46 (área naranja), BO32 (área azul)

Hemos determinado que 6 es el número de componentes suficientes para crear un modelo de regresión por mínimos cuadrados parciales, pero para realizar una comparación entre el modelo PLSR y el modelo PCR, se realizó un mismo ajuste utilizando un máximo de 10 componentes principales (ver Figura 64) obteniendo una correlación lineal de $r^2_{\text{PLSR}} = 0.9980$. Esta comparación se realizó para determinar qué modelo funciona mejor con el mismo número de componentes, se puede observar cómo el modelo PLSR funciona mucho mejor para la predicción de Y.

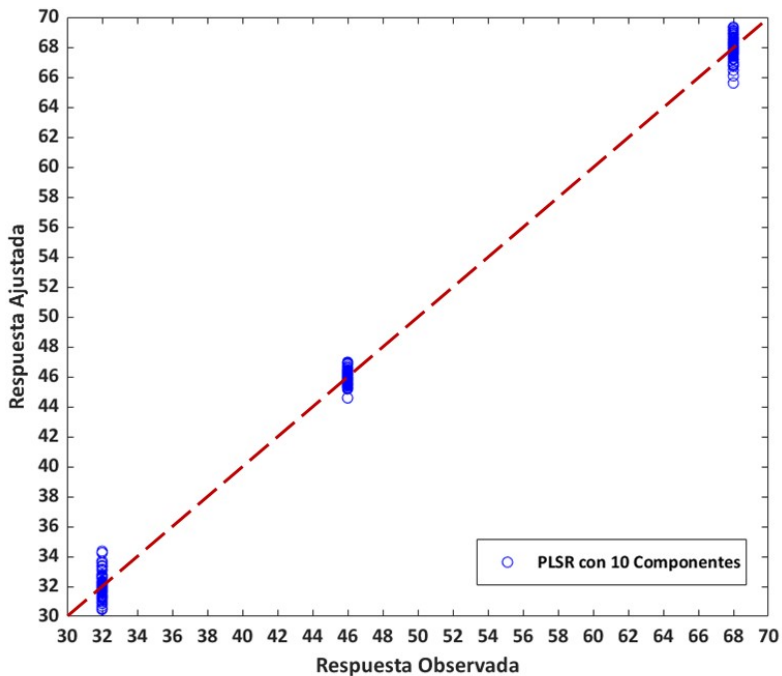


Figura 64. Ajuste del modelo PLSR con 10 componentes principales

Una forma más eficaz de comparar los modelos es representando la respuesta de una variable frente a dos predictores (Figura 65), se puede observar cómo ambas gráficas muestran unas correlaciones de datos similares

a pesar de haber indicado anteriormente que PLSR realiza un mejor ajuste de los valores de respuesta de Y.

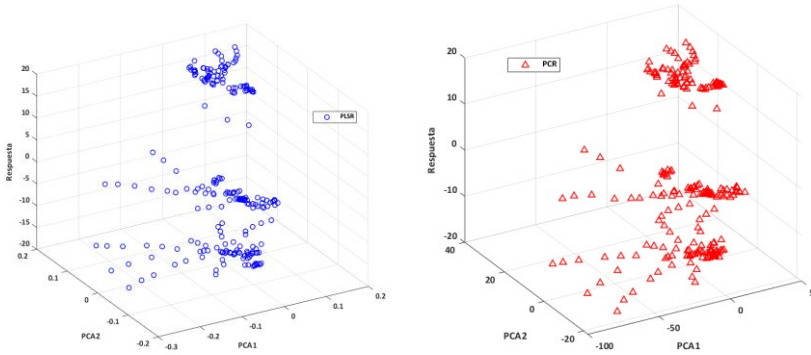


Figura 65. Representación de las dos primeras componentes frente a la variable respuesta de Y. Comparación de los modelos PLSR (● azul) y PCR (▲ rojo)

Por otro lado, realizamos una representación de las componentes principales obtenidas y las representamos, en esta ocasión, frente al porcentaje de varianza explicada en X. En la Figura 66(a) ver cómo un modelo PCR explica las variables X, los espectros de los aceites, con simplemente 3 componentes principales y la curva es uniformemente superior al modelo PLSR, por lo tanto se confirma que la regresión por componentes principales no es el mejor modelo para explicar las variables Y, los tipos de aceite. Si procesamos los datos obtenidos con el método de la validación cruzada, utilizando 10 iteraciones, podremos seleccionar más sólidamente el número de componentes principales. La validación cruzada evita el sobreajuste de los datos al no reutilizar los mismos datos para ajustar los modelos y para estimar los errores de predicción.

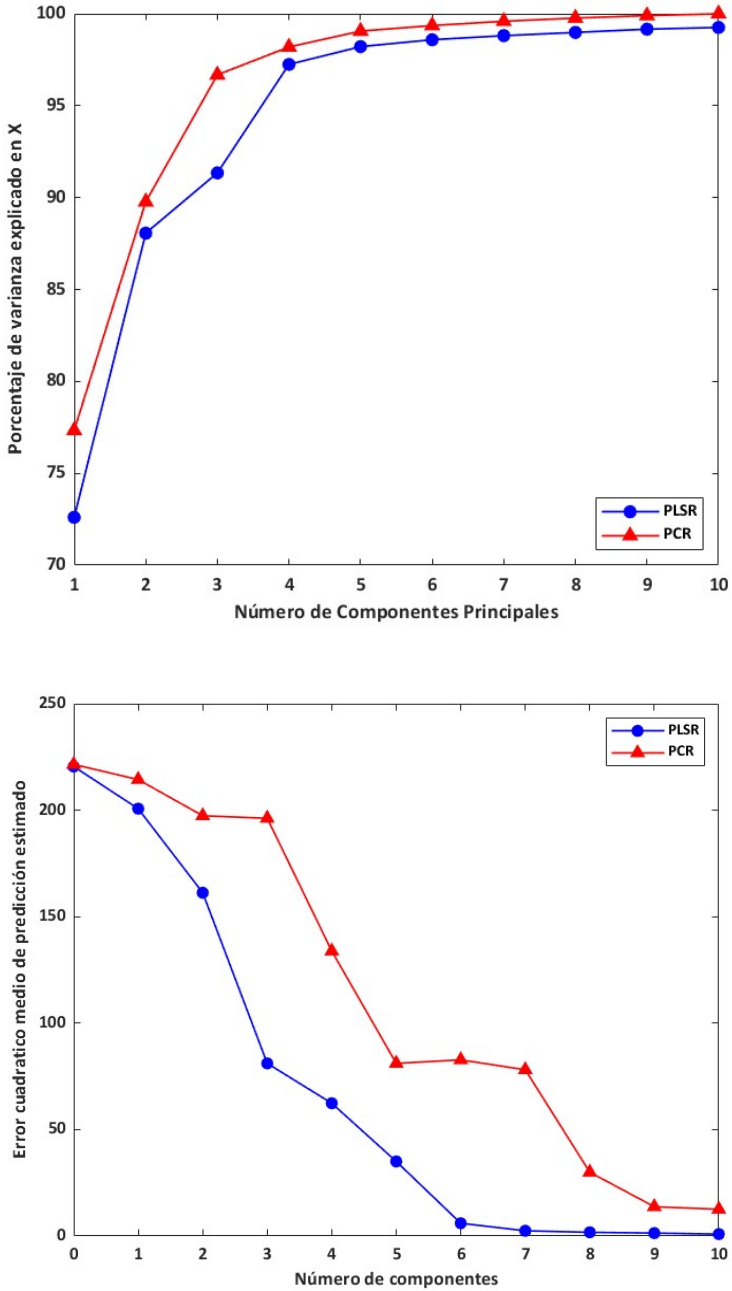


Figura 66. Comparación del número de componentes principales necesarias en a) un modelo de ajuste de valores de X y b) su error cuadrático medio de las predicciones

En la Figura 66(b) se confirma cómo la regresión mediante mínimos cuadrados parciales alcanza su error mínimo a partir de las 6 componentes, en cambio para PCR, se puede observar como la cuarta componente casi hace empeorar el error del modelo, esto puede interpretarse como que esta componente no está fuertemente correlacionada con los valores de Y, volviendo a confirmar que el modelo PCR explica mejor las variaciones en X. También se puede observar como la elección inicial de 10 componentes no fue la correcta ya que el modelo necesita más de estas diez componentes principales.

Los pesos en el PLS son la combinación lineal de las variables originales que definen la componente del PLS. Describen cómo de fuerte es la dependencia de cada componente del PLSR con la variable original y en qué dirección (Figura 67(a)). Cada componente puede tener una interpretación física significativa al inspeccionar cuales son las variables con mayor peso. En estos gráficos se puede interpretar la intensidad de los picos como los compuestos presentes en los aceites base, y luego relacionar ese peso con un compuesto en particular. Cuantas menos componentes principales se representen, más fácil será la interpretación, en nuestras representaciones se puede observar cómo resulta más fácil de discutir el modelo PLSR que interpretar los pesos del modelo PCR.

Aun teniendo en cuenta la dificultad de la interpretación, el objetivo final fue reducir el conjunto original de variables a un subconjunto más pequeño que pueda predecir las variables con precisión. Por ello, se pueden seleccionar solo los pesos del PLS o las cargas del PCA de las variables que más contribuyen en cada componente principal. Al comparar ambos modelos

(Figura 67) se puede observar cómo tienen en común la importancia de ciertas variables, con un gran peso, mientras que otras variables parecen destacar solo en la PCR.

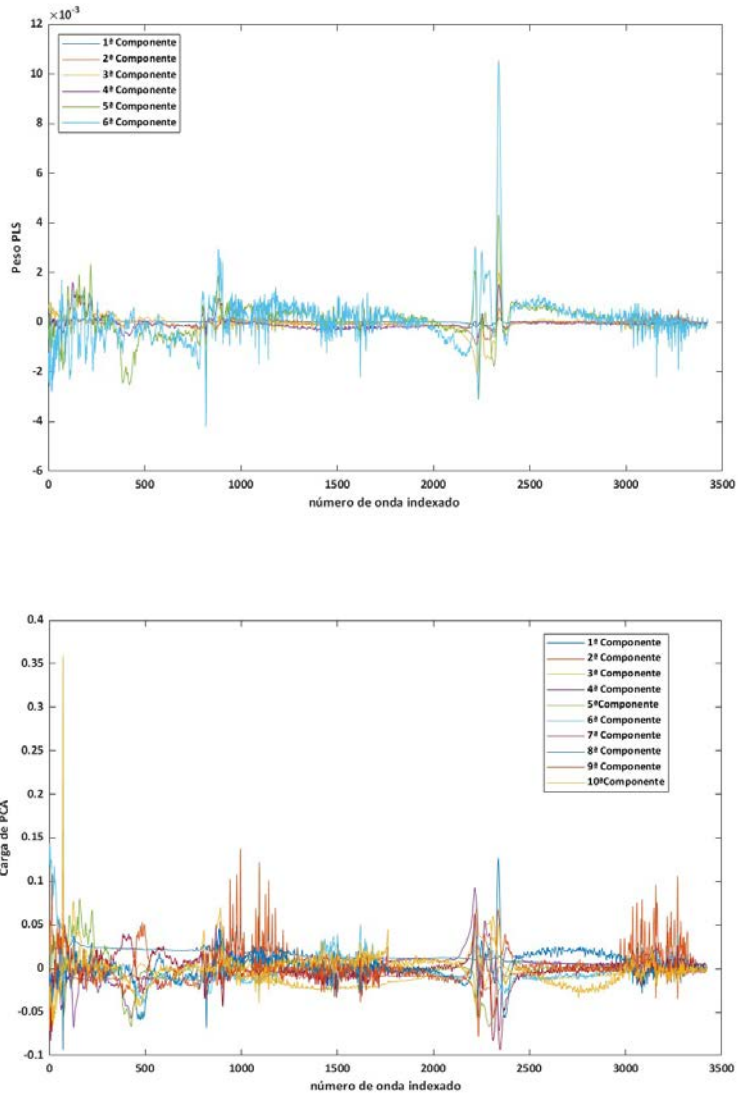


Figura 67. Importancia de los valores de los espectros FTIR en las componentes principales para el modelo PLSR y el modelo PCR

4.5 Redes Neuronales Artificiales (RNA)

El reconocimiento de patrones mediante redes neuronales artificiales (RNA) permite encontrar y reconocer patrones en conjuntos de datos, lo que permite su clasificación y ordenación.²⁴ Las RNA consisten en un conjunto de unidades de procesamiento, llamadas neuronas, interconectadas entre sí con la finalidad de recibir los datos de entrada, procesarlos, y emitir nuevos datos de salida. Cada conexión entre neuronas tiene un peso asociado a la información utilizada para la resolución del problema planteado. Esta información de entrada puede provenir del conjunto original de datos, o de la salida de otra neurona de la red.

Las RNA tienen características muy similares a las de las neuronas biológicas. Las principales que podemos citar son la capacidad de aprender a través de ejemplos, son adaptables, son tolerantes a fallos, su inferencia estadística y su rápida implantación. Entre las aplicaciones que podemos destacar para las RNA se encuentran la clasificación de patrones, la capacidad de agrupación por categorías y la aproximación de funciones.

Cada unidad de procesamiento, es decir, cada neurona funciona siguiendo el esquema presentado en la Figura 68: los datos de entrada ($x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$) de la neurona j provienen de las neuronas $(1, 2, \dots, i, \dots, n)$, estas entradas pueden ser datos procesados anteriormente en otras neuronas o el conjunto de datos inicial. Los pesos ($w_{1j}, w_{2j}, \dots, w_{ij}, \dots, w_{nj}$) son factores que representan la importancia de la conexión sináptica entre las neuronas, este factor puede aumentar o inhibir la correspondiente conexión según sea positivo o negativo, respectivamente.

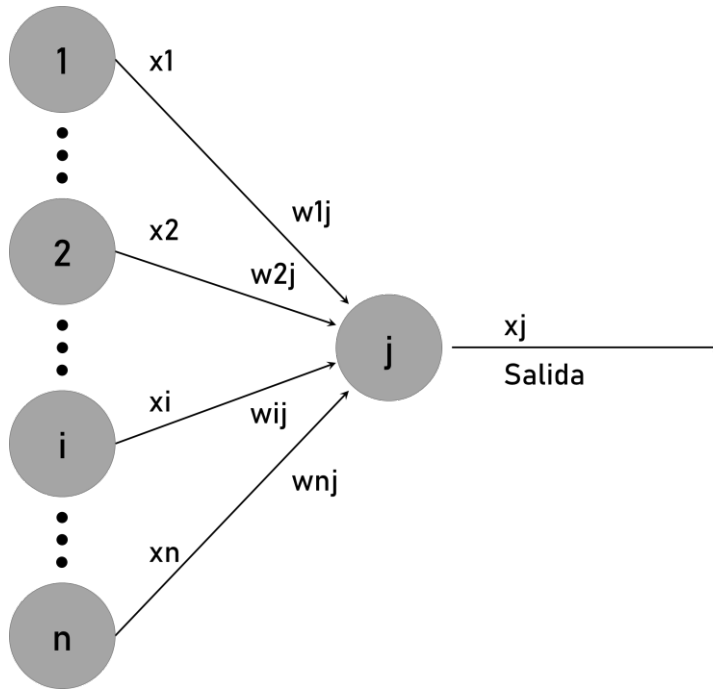


Figura 68. Esquema de entradas y salidas de una neurona artificial

Las neuronas de una red artificial están organizadas por capas, niveles o estratos y dependiendo del tipo de conexiones que une cada capa, las neuronas pueden ser clasificadas como recurrentes y no recurrentes (en inglés se denominan *Feedback* y *Feedforward*). Las neuronas en estas capas pueden ser de varios modelos, siendo el modelo perceptrón y el modelo retropropagación los usados en la presente tesis.²⁵

Los primeros modelos de reconocimiento de patrones fueron planteados por McCulloch y Pitts, pero era un modelo que carecía de aprendizaje. No fue hasta años después que los algoritmos de las RNA comenzaron a aprender, este primer modelo de neurona fue descrito por Frank Rosenblatt (1957), el perceptrón.²⁶ Un perceptrón está formado por varias

neuronas para recibir las entradas de datos en la red y éstas conectadas a una neurona de salida. La neurona de salida es capaz de indicar cuando una de las entradas pertenece a una de las dos clases que es capaz de reconocer, como se describe en la Ecuación 4, siendo w el peso, x el valor de entrada y u el umbral que representa la inhibición de la neurona. Este modelo permite discriminar patrones sencillos, para patrones más complejos se puede aplicar una red de perceptrones.²⁵

$$f(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } w \cdot x - u > 0 \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (4)$$

El modelo de retropropagación lo describió David Rumelhart (1986) como un método para que las RNA aprendieran las relaciones existentes entre los patrones de entrada y las clases de salida correspondientes.²⁷ Este modelo solo puede ser aplicado a modelos multicapa, el algoritmo permite una reorganización de las capas intermedias para conseguir corresponder las clases de entrada y salida (Figura 69). Por lo tanto, este modelo permite adaptar los pesos de las conexiones de las neuronas de las capas intermedias, aprendiendo la relación entre los datos de patrones aportados como ejemplos y las salidas correspondientes (Figura 70). Después estas relaciones aprendidas permiten la clasificación e identificación de patrones en valores de entrada incompletos.

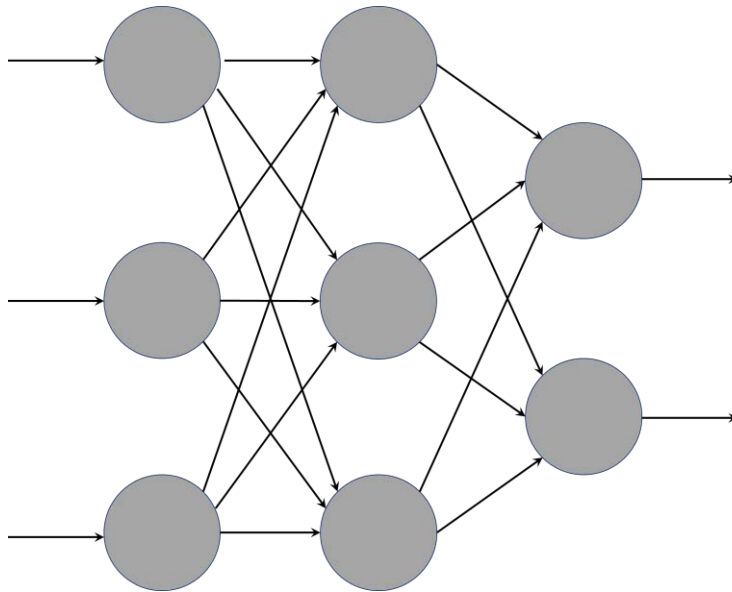


Figura 69. Red neuronal multicapa con solo una capa oculta

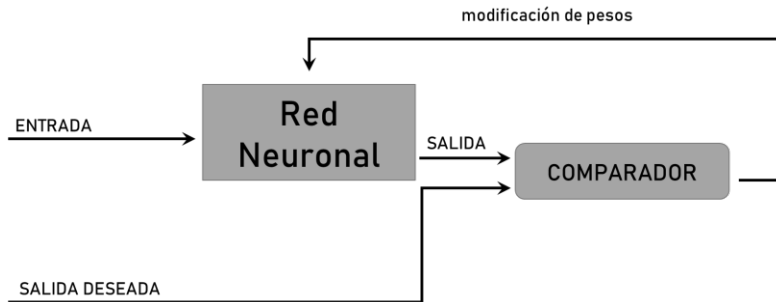


Figura 70. Esquema de modificación de los pesos por aprendizaje por corrección de errores

Uno de los principales problemas del tratamiento de datos es el sobreaprendizaje. Éste puede aparecer cuando no se disponen de los suficientes datos para poder descartar las posibles hipótesis válidas hasta poder quedarse con una sola hipótesis. Las estrategias para evitar esta situación son la obtención de más datos, un conjunto de entrenamiento mayor permite hacer

más robusta a la RNA. También se puede ajustar la capacidad del modelo, esto nos permitiría asegurar la capacidad de la red para identificar los valores relevantes de los datos durante el entrenamiento. Y, por último, asumir que el sobreaprendizaje es inevitable e intentar remediarlo combinando múltiples modelos que compensen los errores de unos métodos con los aciertos de los otros.²⁵

Los espectros obtenidos se agruparon aleatoriamente entre datos de entrenamiento (85 %) y datos de ensayo (15 %). El rendimiento de las RNA se verificó mediante validación cruzada con un grupo aleatorio de datos de entrenamiento (15 %). La RNA utilizada es una red de dos capas con neuronas no recurrentes (*feedforward*) con un solo perceptrón de activación sigmoideal (Figura 71) y la red fue entrenada mediante un gradiente conjugado escalado de retropropagación. Se ensayaron varias redes neuronales buscando diferentes identificaciones de las muestras, siendo las principales: la clasificación de los aceites base por su grado de viscosidad y la identificación del grado de degradación de los aceites base clasificándolos por semanas. Cada una de las redes consistió en una capa de entrada de 18 neuronas, una capa oculta con 17 neuronas y una capa de salida con 6 neuronas para el grado de viscosidad identificando cada neurona una categoría (viscosidad 32 y seco, viscosidad 32 y húmedo, viscosidad 46 y seco, viscosidad 46 y húmedo, viscosidad 68 y seco, viscosidad 68 y húmedo) y con 3 neuronas para la clasificación por semana de degradación (cada neurona identifica una semana). Las 18 neuronas de la capa de entrada se correspondieron con las áreas de los 18 picos seleccionados de los espectros de FTIR. Cada dato de entrada fue normalizado con la función '*mapminmax*' en el programa de cálculo MatLab dando como resultado un

grupo de datos de entrada con un rango de $[-1, 1]$. Cada espectro es un promedio de 32 barridos por lo que la relación señal-ruido es buena y no se realizó ningún tratamiento extra. Además, el uso de las áreas de los picos en lugar de las alturas contribuye a minimizar los efectos de posibles ruidos en las señales.

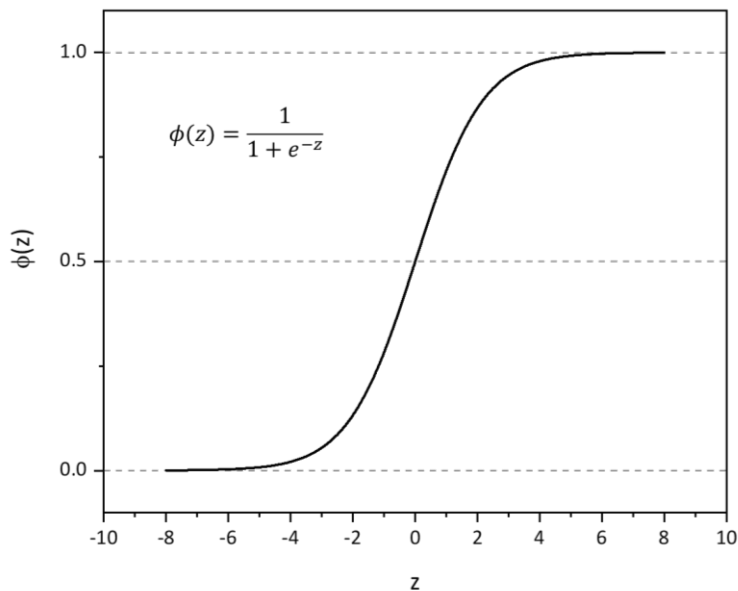


Figura 71. Función de activación sigmoideal del perceptrón

El primer objetivo del uso de las redes neuronales artificiales se centró en entrenar una RNA (RNA-AB) para la clasificación de los grupos de datos categorizados por la viscosidad del aceite base utilizado separados en dos grupos, aceites base frescos (68, 46 y 32) y aceites base húmedos (68, 46 y 32). Esta primera red entrenada mostró un rendimiento muy bueno, como se muestra en la matriz de confusión representada en la Tabla 23 donde se pueden observar los aciertos (porcentaje de clases de aceites base clasificados

correctamente) y la fiabilidad (porcentaje de aceites base clasificados en su categoría correcta, o $100 - \text{porcentaje de falsos positivos}$) de la RNA-AB, obteniendo un porcentaje de precisión total de 97.7%. Como puede deducirse de la Tabla 23 hay dos fuentes fundamentales de error: por un lado, a la red le cuesta reconocer la presencia de humedad en las muestras de aceite base de menor viscosidad, clasificando erróneamente la humedad en ocho de ellas; por otro lado hay un cierto grado de confusión entre el aceite base 46 seco y el 68 húmedo, así como entre el 68 húmedo y el 46 seco, si bien el número total de muestras erróneamente clasificadas no es significativo. Estas clasificaciones erróneas son coherentes con los resultados obtenidos para los coeficientes de correlación incluidos en la Tabla 20 en el Apartado 4.1, ya que los coeficientes de correlación más grandes se encuentran precisamente entre el aceite base 46 seco con el 68 húmedo y entre el aceite base 68 seco con el 46 húmedo. Respecto al mayor número de clasificaciones erróneas entre el aceite base seco 32 y el mismo aceite húmedo y pese a que el coeficiente de correlación es ligeramente menor que en el caso anterior, se observa un valor de *t* de Student mucho más elevado para esta pareja. Este resultado implica que la probabilidad de equivocarse al descartar la hipótesis nula sea mucho menor, lo que se podría interpretar, en cierta medida, como una mayor similitud.

Tabla 23. Matriz de confusión considerando los datos de entrenamiento, validación y ensayo para RNA-AB

Aceites Base		Clase Objetivo						Fiabilidad
Clase Observada	487 muestras	B68	B46	B32	B68 Húmedo	B46 Húmedo	B32 Húmedo	
	B68	81	0	0	0	0	0	100%
	B46	0	79	0	1	0	0	98.8%
	B32	0	0	79	0	0	5	94.0%
	B68 Húmedo	0	2	0	80	0	0	97.6%
	B46 Húmedo	0	0	0	0	81	0	100%
	B32 Húmedo	0	0	3	0	0	76	96.2%
	Aciertos	100%	97.5%	96.3%	98.8%	100%	93.8%	97.7%

Tras este primer estudio inicial se procedió a entrenar una segunda RNA (RNA-SD) con todos los espectros en la clasificación por grado de degradación de los aceites base (denominado al grado de degradación como la semana en la que fue recolectada la muestra). En el cuadrante superior izquierdo de la Tabla 24 se muestra la matriz de confusión correspondiente a RNA-SD la cual demostró tener una capacidad de clasificación de los grupos de datos en las 3 semanas objetivo con un porcentaje de precisión total de 97.3%, un porcentaje similar al obtenido a la RNA-AB ya que ambas procesaron un total de 487 muestras.

Tras observar estos buenos resultados se procedió a aumentar la complejidad de la catalogación intentando entrenar una RNA (RNA-ABSD) con una entrada de datos que comprendiera a todas las muestras y unas salidas definidas por tipo de aceite y semana de degradación (B68S1, B68S2, B68S3, [...], B32HS2, B32HS3). Al aumentar el número de salidas (18) nos encontramos en una situación que puede exceder la capacidad de funcionamiento de la RNA. El descenso del número de datos para el entrenamiento de cada categoría y ser estos seleccionados aleatoriamente, hay que asegurarse de que cada categoría ha podido ser validada y probada. El porcentaje de precisión total de la RNA-ABSD resulto ser del 92.4% con unos valores del área bajo la curva ROC (AUC) por encima de 0.97 en todos los casos (ver Tabla 25), indicando un buen rendimiento de la clasificación. Al analizar la representación de las curvas ROC en la Figura 72 se puede observar como la categorización de los aceites base 32 de la primera semana es la más afectada por falsos positivos, que también se puede ver reflejado en la Tabla 25 en un porcentaje de acierto de solo el 63.6%. Este resultado es consistente con el encontrado anteriormente en el caso de las RNA-AB donde la identificación de muestras húmedas en el caso del aceite base 32 proporcionaba los peores resultados.

Tabla 24. Matriz de confusión considerando los datos de entrenamiento, validación y ensayo para RNA-SD

Aceites Base		Semana Objetivo			Fiabilidad
		487 muestras	Semana 1	Semana 2	
Semana Observada	Semana 1	194	3	0	98.5%
	Semana 2	4	119	2	95.2%
	Semana 3	0	4	161	97.6%
Aciertos		98%	94.4%	98.8%	97.3%

Tabla 25. Valores de AUC considerando los datos de entrenamiento, validación y ensayo para RNA-ABSD y sus porcentajes de acierto y fiabilidad correspondientes

RNA-ABSD	B68S1	B68S2	B68S3	B46S1	B46S2	B46S3	B32S1	B32S2	B32S3
AUC	0.997 ±0.006	0.998 ±0.003	1 ±0	0.999 ±0.002	0.998 ±0.003	0.999 ±0.002	0.97 ±0.02	0.995 ±0.006	0.998 ±0.005
Aciertos	97.0%	90.5%	100.0%	93.9%	90.5%	96.3%	63.6%	90.5%	96.4%
Fiabilidad	91.4%	100.0%	100.0%	93.9%	95.0%	92.9%	95.5%	79.2%	90.0%

	B68HS1	B68HS2	B68HS3	B46HS1	B46HS2	B46HS3	B32HS1	B32HS2	B32HS3
AUC	0.999 ±0.002	0.998 ±0.002	1 ±0	0.9995 ±0.0006	0.999 ±0.001	1 ±0	0.99 ±0.01	0.99 ±0.01	0.997 ±0.009
Aciertos	90.9%	95.2%	100.0%	97.0%	95.2%	100.0%	90.9%	81.0%	96.3%
Fiabilidad	90.9%	95.2%	100.0%	94.1%	100.0%	100.0%	83.3%	77.3%	89.7%

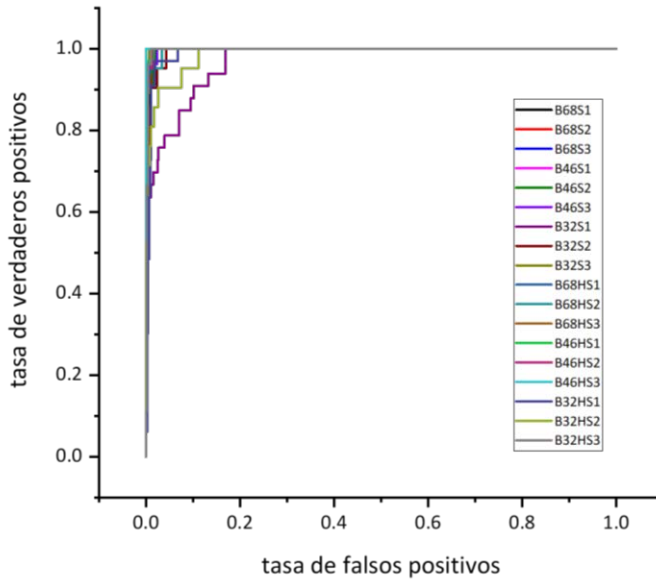


Figura 72. Representación de las curvas ROC para cada categoría de la RNA-ABSD

Aunque la capacidad global de clasificación de RNA-ABSD se pueda interpretar como satisfactoria, los porcentajes de aciertos y de fiabilidad en la clasificación de algunas catalogarías son inferiores al 90%, por ello se procedió a entrenar una nueva RNA más sencilla que pudiera identificar el grado de degradación en cada tipo de aceite base (RNA-SD68, RNA-SD46 y RNA-SD32 y sus equivalentes húmedos). La Tabla 26 muestra la matriz de confusión para las RNA entrenadas demostrando que al separar los grupos de datos por tipo de aceite y sólo intentar clasificar por su grado de degradación, podemos mejorar el porcentaje de acierto y de fiabilidad hasta el 100%.

Tabla 26. Matriz de confusión considerando los datos de entrenamiento, validación y ensayo para RNA-SD68, RNA-SD46 y RNA-SD32

B68					B46								
Semana Observada	Semana Objetivo				Fiabilidad	Semana Observada	Semana Objetivo				Fiabilidad		
	81 muestras	Semana 1	Semana 2	Semana 3			81 muestras	Semana 1	Semana 2	Semana 3			
	Semana 1	33	0	0			100%	Semana 1	33	0		0	100%
	Semana 2	0	21	0			100%	Semana 2	0	21		0	100%
	Semana 3	0	0	27			100%	Semana 3	0	0		27	100%
Aciertos		100%	100%	100%	100%	Aciertos		100%	100%	100%	100%		

B32						
Semana Observada	Semana Objetivo				Fiabilidad	
	82 muestras	Semana 1	Semana 2	Semana 3		
	Semana 1	33	0	0		100%
	Semana 2	0	21	0		100%
	Semana 3	0	0	28		100%
Aciertos		100%	100%	100%	100%	

En un intento de forzar el entrenamiento de las redes neuronales se intentó generar un modelo para la determinación del grado de degradación agrupando las muestras cada cuatro días, creando para ello una red neuronal para el aceite base 68 con 18 entradas, 17 neuronas en la capa oculta y 6 categorías de salida, RNA-DG68. Se puede observar que el entrenamiento de esta red podría dar resultados de interés, pero la falta de una mayor cantidad de datos para la validación y la prueba del modelo generado provocaba que se obtuviesen áreas bajo la curva ROC de valores iguales a cero. Aunque el método muestra unos valores de acierto y fiabilidad altos, el modelo no ha sido

CAPÍTULO 4

correctamente verificado, como se puede observar en la Figura 73, por lo tanto nos encontramos en una situación que excedería las capacidades matemáticas de la red neuronal generada.

Entrenamiento									Validación										
DG Objetivo									DG Objetivo										
Fiabilidad									Fiabilidad										
DG Observada	57 muestras	D01	D02	D03	D04	D05	D06			DG Observada	12 muestras	D01	D02	D03	D04	D05	D06		
	D01	10	0	0	0	0	0	100%			D01	3	0	0	0	0	0	100%	
	D02	0	12	0	0	0	0	100%			D02	0	2	0	0	0	0	100%	
	D03	0	0	9	0	0	0	100%			D03	0	0	2	0	0	0	100%	
	D04	0	0	0	9	0	0	100%			D04	0	0	0	1	0	0	100%	
	D05	0	0	0	0	8	0	100%			D05	0	0	0	0	2	0	100%	
	D06	0	0	0	0	0	9	100%			D06	0	0	0	0	0	2	100%	
Aciertos		100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%		Aciertos		100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	
Prueba									Total										
DG Objetivo									DG Objetivo										
Fiabilidad									Fiabilidad										
DG Observada	12 muestras	D01	D02	D03	D04	D05	D06			DG Observada	81 muestras	D01	D02	D03	D04	D05	D06		
	D01	1	0	0	0	0	0	100%			D01	14	0	0	0	0	0	100%	
	D02	0	4	0	0	0	0	100%			D02	0	18	0	0	0	0	100%	
	D03	0	0	1	1	0	0	50%			D03	0	0	12	1	0	0	92.3%	
	D04	1	0	0	1	0	0	50%			D04	1	0	0	11	0	0	91.7%	
	D05	0	0	0	0	1	0	100%			D05	0	0	0	0	11	0	100%	
	D06	0	0	0	0	1	1	50%			D06	0	0	0	0	1	12	92.3%	
Aciertos		50%	100%	100%	50%	50%	100%	75%		Aciertos		93%	100%	100%	91.7%	91.7%	100%	96.3%	

Figura 73. Matriz de confusión para entrenamiento, validación, prueba y total para RNA-DG68

4.5.1 Peso de las variables en el rendimiento de las redes neuronales artificiales

Tras los resultados obtenidos se procedió a evaluar la influencia de los picos seleccionados de los espectros infrarrojo de los aceites base en la eficiencia de las redes neuronales artificiales. Se han descrito varios algoritmos para realizar esta tarea, siendo el algoritmo de la conexión de pesos propuesto por Olden et al. uno de los más precisos.²⁸ La aplicación de este algoritmo en la red neuronal RNA-AB, mostró que los aceites base secos se identifican mejor a partir de las absorciones a 1157, 2852 y 2952 cm^{-1} , identificados anteriormente en el Apartado 4.1 como grupos alifáticos y tensiones C-H muy intensas en los aceites base frescos. En el caso de los aceites base con humedad, las absorciones más representativas para la identificación son las de 967, 812 y 752 cm^{-1} , correspondientes a C=C y $(\text{CH}_2)_n$. La influencia de estas longitudes de onda en la determinación del agua puede explicarse considerando la modificación de la polaridad del aceite base, dado que estos cambios modifican las absorciones.

Las variables más importantes y su representación se recogen en la Tabla 27, se puede observar como todos los aceites comparten picos comprendidos entre los 1370 y 750 cm^{-1} .

En el caso de las redes neuronales para la clasificación de los aceites por su grado de degradación, RNA-SDs, los picos más influyentes para la identificación de la degradación en aceites secos fueron 2920, 1375, 1157 y 889 cm^{-1} , como anteriormente, se repite la importancia de las diferentes vibraciones presentes en las cadenas alifáticas. En cambio, en el caso de los aceites

húmedos las longitudes de onda más influyentes fueron 2952, 2852, 889 y 723 cm^{-1} , la importancia de las diferentes tensiones C-H vuelve a hacerse patentes. Es posible que, en este caso, las longitudes de onda que más pesan son las que se ven menos influidas por los cambios de polaridad inducidos por la presencia de humedad. Las vibraciones más importantes se encuentran recogidas en la Tabla 28 en orden descendente de influencia, se puede observar que las variables con mayor peso en la categorización del grado de degradación de cada tipo de aceite cambian en cada semana haciendo y siendo éstas también diferentes entre los aceites frescos y los aceites húmedos, lo que es lógico teniendo en cuenta las modificaciones químicas que sufren los aceites durante el proceso de envejecimiento.

Tabla 27. Variables en común entre los distintos aceites base en la RNA-AB

<i>Tipo aceite base</i>	Similitudes entre aceites	Vibraciones detalladas, (cm^{-1})
<i>B68</i>	5 tipos con 5 vibraciones	B46 (1157, 2871, 2852, 2952), B32 (1157), B68H (1157), B46H (2852) y B32H (2920)
<i>B46</i>	4 tipos con 5 vibraciones	B68 (1157, 2871, 2852, 2952), B32 (701, 1157), B68H (1157), B46H (2852)
<i>B32</i>	5 tipos con 5 vibraciones	B68 (1157), B46 (701, 1157), B68H (967, 1157, #9), B46H (967, 812, 1375) y B32H (967)
<i>B68 Húmedo</i>	5 tipos con 5 vibraciones	B68 (1157), B46 (1157), B32 (967, 1157, 812), B46H (967, 812) y B32H (1032, 752, 967)
<i>B46 Húmedo</i>	5 tipos con 4 vibraciones	B68 (2852), B46 (2852), B32 (967, 812, 1375), B68H (967, 812) y B32H (967)
<i>B32 Húmedo</i>	4 tipos con 3 vibraciones	B68 (2920), B32 (967), B68H (752, 967) y B46H (967)

Tabla 28. Evolución de las variables más importantes en cada semana en cada RNA-SD

<i>RNA-SD</i>	Semana 1	Semana 2	Semana 3
<i>RNA-SD68</i>	1157	1305	1305
	752	752	1157
	812	889	1032
	2920	1375	2920
<i>RNA-SD46</i>	2920	2920	1305
	2729	701	1157
	2952	723	1032
	1375	1610	2920
<i>RNA-SD32</i>	1157	889	701
	889	1157	2729
	752	1610	967
	1032	1375	2952
<i>RNA-SD68 Húmedo</i>	701	2952	2729
	967	2852	2852
	2852	701	889
	1032	889	723
<i>RNA-SD46 Húmedo</i>	812	2952	2952
	2920	1305	2871
	2952	2920	701
	2871	3410	2852
<i>RNA-SD32 Húmedo</i>	889	1157	889
	812	889	1375
	723	1375	723
	1610	2952	2920

5 Conclusiones

Pese a la similitud estadística de los espectros de infrarrojos de los aceites base de diferentes viscosidades secos y húmedos, las redes neuronales han demostrado una gran capacidad de identificación de su grado de envejecimiento, mostrando confusión únicamente entre las categorías que presentan un mayor índice de correlación. No obstante, los resultados de clasificación mejoran significativamente cuando se emplean secuencialmente dos redes neuronales, una primaria, que identifique el tipo de aceite, y una secundaria, diferente según el tipo de aceite, que establezca el grado de envejecimiento del mismo. En cualquier caso, la adquisición de espectros de una gran cantidad de muestras ‘patrones’ obtenidos mediante simulaciones de degradación o recogidas de muestras de aceites en uso real, permitirá la creación de un modelo robusto de redes neuronales artificiales y, posteriormente, la agilización de todos los protocolos de control de calidad y recambio de los lubricantes degradados.

Los métodos de calibración multivariante empleados, PCR y PLS, no ofrecieron los resultados deseados, necesitando más trabajo experimental y tiempo que las redes neuronales.

6 Referencias Bibliográficas – Capítulo 4

1. Fletcher, R.; Ritchie, N.; Bright, D.; Filliben, J.; Guthrie, W. Certification of New Standard Reference Material 2806b Medium Test Dust in Hydraulic Oil *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **2016**, 121, 476.

2. Kučera, M.; Aleš, Z.; Pavlů, J.; Hnilicová, M. Applying of Automatic Laser Particle Counter as Technique to Morphology Assessment and Distribution of Wear Particles during Lifetime of Transmission Oils *Key Engineering Materials* **2015**, 669, 417-425.
3. Kassler, A.; Pittenauer, E.; Doerr, N.; Allmaier, G. Development of an accelerated artificial ageing method for the characterization of degradation products of antioxidants in lubricants by mass spectrometry *European Journal of Mass Spectrometry* **2018**, 25, (3), 300-323.
4. Cen, H.; Morina, A.; Neville, A. Effect of lubricant ageing on lubricants' physical and chemical properties and tribological performance; Part I: effect of lubricant chemistry *Industrial Lubrication and Tribology* **2018**, 70, (2), 385-392.
5. Wu, M. M.; Ho, S. C.; Luo, S., Synthetic Lubricant Base Stock, Cap. 35 en *Springer Handbook of Petroleum Technology*, Springer: Cham, 2017; pp 1043-1061.
6. Wu, N.; Zong, Z.; Fei, Y.; Ma, J.; Guo, F. Thermal Degradation of Aviation Synthetic Lubricating Base Oil *Petroleum Chemistry* **2018**, 58, (3), 250-257.
7. Besser, C.; Agocs, A.; Ronai, B.; Ristic, A.; Repka, M.; Jankes, E.; McAleese, C.; Dörr, N. Generation of engine oils with defined degree of degradation by means of a large scale artificial alteration method *Tribology International* **2019**, 132, 39-49.
8. Fernández-González, A.; Mallada, M. T.; Viesca, J. L.; González, R.; Badía, R.; Hernández-Battez, A. Corrosion activity and solubility in polar oils of three bis(trifluoromethylsulfonyl) imide/bis(trifluoromethylsulfonyl) amide ([NTF 2]) anion-based ionic liquids *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2017**, 56, 292-298.
9. Parsaeian, P.; Ghanbarzadeh, A.; Wilson, M.; Van Eijk, M. C. P.; Nedelcu, I.; Dowson, D.; Neville, A.; Morina, A. An experimental and analytical study of the effect of water and its tribochemistry on the tribocorrosive wear of boundary lubricated systems with ZDDP-containing oil *Wear* **2016**, 358-359, 23-31.
10. Singh, A. K.; Mohapatra, S.; Pani, B. Corrosion inhibition effect of Aloe Vera gel: Gravimetric and electrochemical study *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, 33, 288-297.

11. Harika, E.; Bouyer, J.; Fillon, M.; Hélène, M. Effects of Water Contamination of Lubricants on Hydrodynamic Lubrication: Rheological and Thermal Modeling *Journal of Tribology* **2013**, 135, (4), 041707.
12. ASTM, D4378-13, Standard Practice for In-Service Monitoring of Mineral Turbine Oils for Steam, Gas, and Combined Cycle Turbines. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2013.
13. Junaedi, A. Learning From Success Mixing Different Brands of Turbomachinery Lube Oil ISO VG32 at Badak LNG Plant Bontang **2018**, V009T27A017.
14. Neumann, J.; Jäger, N.; Apfelbacher, A.; Daschner, R.; Binder, S.; Hornung, A. Upgraded biofuel from residue biomass by Thermo-Catalytic Reforming and hydrodeoxygenation *Biomass and Bioenergy* **2016**, 89, 91-97.
15. Besser, C.; Pisarova, L.; Frauscher, M.; Hunger, H.; Litzow, U.; Orfanoti, A.; Dörr, N. Oxidation products of biodiesel in diesel fuel generated by artificial alteration and identified by mass spectrometry *Fuel* **2017**, 206, 524-533.
16. Dmitrienko, M. A.; Strizhak, P. A. Coal-water slurries containing petrochemicals to solve problems of air pollution by coal thermal power stations and boiler plants: An introductory review *Science of The Total Environment* **2018**, 613-614, 1117-1129.
17. Glushkov, D. O.; Strizhak, P. A. Ignition of composite liquid fuel droplets based on coal and oil processing waste by heated air flow *Journal of Cleaner Production* **2017**, 165, 1445-1461.
18. Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. 3 ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 2001.
19. Varmuza, K.; Karlovits, M.; Demuth, W. Spectral similarity versus structural similarity: infrared spectroscopy *Analytica Chimica Acta* **2003**, 490, (1-2), 313-324.
20. Li, J.; Hibbert, D. B.; Fuller, S.; Vaughn, G. A comparative study of point-to-point algorithms for matching spectra *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2006**, 82, (1-2), 50-58.
21. Jackson, J. E., *A User's Guide to Principal Components*. Wiley-Interscience: Estados Unidos, 2003; p 592.

22. Jolliffe, I. T., Introduction, en *Principal Component Analysis*, 2 ed.; Springer: New York, 2002; pp 1-9.
23. Kreeger, P. K. Using Partial Least Squares Regression to Analyze Cellular Response Data *Science Signaling* **2013**, 6, (271), tr7.
24. Minns, A. W.; Hall, M. J. Artificial neural networks as rainfall-runoff models *Hydrological Sciences Journal* **2009**, 41, (3), 399-417.
25. Berzal, F., *Redes Neuronales & Deep Learning*. Independiente: Granada, 2018; p 753.
26. Rosenblatt, F. *The perceptron: A perceiving and recognizing automaton*, Cornell Aeronautical Laboratory: Buffalo, New York, 1957.
27. Rumelhart, D. E.; Hinton, G. E.; Williams, R. J. Learning representations by back-propagating errors *Nature* **1986**, 323, (6088), 533-536.
28. Olden, J. D.; Joy, M. K.; Death, R. G. An accurate comparison of methods for quantifying variable importance in artificial neural networks using simulated data *Ecological Modelling* **2004**, 178, (3-4), 389-397.

Conclusiones



Conclusiones

Se han sintetizado con éxito nanopartículas de óxido de cobre (II) con dimensiones menores a 25 nm y funcionalizado satisfactoriamente con grupos alquílicos C_8 y C_{18} . Se han obtenido distintas morfologías del nanomaterial dependiendo de la sal del metal empleado, presentando forma esférica cuando se parte del acetato y prolatos cuando se usa el cloruro. Todos los materiales fueron caracterizados con diferentes herramientas espectroscópicas y termogravimétricas. Del análisis en conjunto de los datos obtenidos en la caracterización se ha concluido que la mejor funcionalización se consiguió para los prolatos con un grado de recubrimiento de $0.46 \text{ mmol } C_{18}/\mu\text{mol}$ de nanopartículas. Y se ha demostrado la aplicabilidad de estos nuevos materiales para la eliminación de colorantes. Ambos tipos nanopartículas, CuO puro y CuO funcionalizado con grupos alquilo, pueden ser buenos candidatos para su uso en el tratamiento de efluentes o aguas naturales para eliminar los colorantes persistentes como el Rojo Congo.

Se ha demostrado que la modificación superficial de los CD_g con el cloruro de metiltrioctilamonio les provee de un recubrimiento hidrofóbico que les permite dispersarse más fácilmente en comparación a los CD_g desnudos, así como mejorar sus propiedades tribológicas.

Los puntos de carbono obtenidos mediante la síntesis directa con MTOA destacan a la hora de evaluar estas partículas como nanolubricantes, ya que proporciona el mejor candidato para su uso como aditivo en distintos tipos de aceite base y en distintos regímenes de lubricación, y una gran eficacia en la protección de la superficie del acero evitando el desgaste de las piezas

reduciendo en las condiciones más extremas un 65 % el tamaño de la huella. También cabe destacar la reducción de la cantidad de reactivo necesaria para obtener rendimientos tribológicos iguales al uso directo del líquido iónico, reduciendo con ello costos económicos, una síntesis más “verde” y el uso más responsable de elementos que pueden aumentar la toxicidad de los lubricantes disminuyendo por tanto el impacto medioambiental.

Pese a la similitud estadística de los espectros de infrarrojos de los aceites base de diferentes viscosidades secos y húmedos, las redes neuronales han demostrado una gran capacidad de identificación de su grado de envejecimiento, mostrando confusión únicamente entre las categorías que presentan un mayor índice de correlación. No obstante, los resultados de clasificación mejoran significativamente cuando se emplean secuencialmente dos redes neuronales, una primaria, que identifique el tipo de aceite, y una secundaria, diferente según el tipo de aceite, que establezca el grado de envejecimiento del mismo. En cualquier caso, la adquisición de espectros de una gran cantidad de muestras ‘patrones’ obtenidos mediante simulaciones de degradación o recogidas de muestras de aceites en uso real, permitirá la creación de un modelo robusto de redes neuronales artificiales y, posteriormente, la agilización de todos los protocolos de control de calidad y recambio de los lubricantes degradados.

Los métodos de calibración multivariante empleados, PCR y PLS, no ofrecieron los resultados deseados, necesitando más trabajo experimental y tiempo que las redes neuronales.

Sugerencias
para trabajos
futuros



Sugerencias para trabajos futuros

Basándonos en los resultados obtenidos en el presente trabajo, se proponen varias sugerencias de posibles trabajos futuros:

- *Profundizar en el estudio de los puntos de carbono como aditivos en aceites lubricantes.* Los puntos de carbono derivados de precursores antioxidantes como el glutation podrían actuar como agentes antioxidantes que alargasen la vida útil de los aceites lubricantes.

- *Desarrollo de un método de control rutinario del envejecimiento de aceites lubricante basado en el uso de redes neuronales artificiales.* Las redes neuronales han demostrado ser una herramienta eficaz en la determinación del envejecimiento de los aceites, pero sería posible mejorar su rendimiento e incluso determinar otros factores que afecten a la calidad de la lubricación.

Apéndice



Apéndice A: Instrumental

1 Equipos de espectrofotometría

1.1 UV-Vis

Las mediciones de absorbancia de radiación visible ultravioleta se realizaron en un espectrofotómetro Agilent (*California, Estados Unidos*) modelo Cary 60 (Figura 74). El equipo está dotado de un sistema de control de temperatura con Peltier (rango de temperatura 0–100 °C) y agitación magnética para la cubeta. La fuente de radiación consiste en una única lámpara flash de Xenón de espectro completo (80 Hz). Utiliza monocromadores tipo Czerny-Turner cubriendo un rango de longitudes de onda desde 190 nm hasta 1100 nm. El espectrofotómetro tiene un diseño óptico de doble haz con dos detectores de diodo de silicio para una medición simultánea del haz de la muestra y el haz de referencia. El ancho de banda espectral está fijado a 1.5 nm pudiendo seleccionar velocidades de escaneo como máximo de 24000 nm/min y con un intervalo de recogida de datos de 0.15–5.0 nm. La precisión del espectrofotómetro es de ± 0.5 nm a 541.94 nm y con una reproducibilidad de ± 0.1 nm.



Figura 74. Espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 60

1.2 Luminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia fueron adquiridos en tres modelos según las necesidades del análisis. El primer equipo pertenece a la casa comercial Varian (*California, Estados Unidos*) modelo Cary Eclipse, los otros dos modelos son fabricados por Edinburgh Instruments (*Livingston, Reino Unido*), los modelos FS5 (Figura 75) y FLSP920.

1.2.1 *Varian Cary Eclipse*

La fuente de radiación del equipo es una lámpara pulsada de Xe (80 Hz) con un ancho de pulso a la mitad de la altura de pico de 2 μ s y una energía de pico equivalente a 75 kW. Los monocromadores son de tipo Czerny-Turner con un rango operacional de 200-900 nm para la excitación como para la emisión. Las rendijas que permiten la entrada y salida de la luz del compartimento de la muestra se pueden modificar para ajustar el ancho de banda entre 1.5 nm y 20 nm. El equipo está dotado de dos detectores, un fotomultiplicador R928 de alto rendimiento, y un R928 separado para la señal de referencia. El ancho de banda espectral está fijado a 1.5 nm pudiendo seleccionar velocidades de barrido como máximo de 24000 nm/min con un intervalo de recogida de datos de 0.15-30 nm. La precisión del espectrofotómetro es de ± 1.5 nm y con una reproducibilidad de ± 0.2 nm.

1.2.2 *Edinburgh FS5*

Este equipo es espectrofotómetro de luminiscencia, absorbancia, transmisión y reflectancia para líquidos, áridos y sólidos con esfera integradora. La fuente de radiación del equipo es una lámpara de descarga de Xenón de 150W libre de ozono. La fuente de radiación para la adquisición de espectros de

fosforescencia, para rangos de tiempos de vida de emisión de $<10 \mu\text{s}$ a $>10 \text{s}$, es una lámpara flash de Xe micropulsada de 5 W que emplea un sistema MCS (*Multi-Channel Scanning*). La fuente de radiación para la adquisición de los espectros de tiempo de vida, con tiempos de vida de 25 ps a $>10 \mu\text{s}$, está constituida por módulos intercambiables de láseres de diodos según la longitud de onda de excitación necesaria.

Los monocromadores son de tipo Czerny-Turner con un intervalo operacional de 230 a 1000 nm para la excitación y de 200 a 870 nm para la emisión. Las rendijas que permiten la entrada y salida de la luz del compartimento de la muestra se pueden modificar para ajustar el ancho de banda de 0 nm a 30 nm. El equipo está dotado de un detector fotomultiplicador R928P con un rango de respuesta de 200 a 900 nm. También posee un detector de referencia y un detector de transmisión, ambos constituidos por fotodiodo de silicio mejorado para UV. Las velocidades de barrido para emisión y excitación pueden modificarse hasta un máximo de 100 nm/s. La precisión del espectrómetro es de $\pm 0.5 \text{ nm}$; el intervalo de absorbancia es de 0-2 A y con una precisión de $\pm 0.01 \text{ A}$.



Figura 75. Espectrómetro de luminiscencia Edinburgh FS5

1.2.3 *Edinburgh FLSP920*

Este equipo es un espectrofluorímetro de estado estacionario y resolución temporal modular que se configura según las necesidades. La fuente de radiación del equipo es una lámpara de descarga de Xenón de 450W libre de ozono con un rango espectral de 230-2600 nm. La fuente de radiación para la adquisición de tiempo de vida de fluorescencia son módulos (según la longitud de onda de excitación necesaria) de fuentes láser de diodos, los rangos de tiempos de vida de 25 ps a $>10 \mu\text{s}$. Las altas prestaciones del equipo están dadas por el empleo del método de conteo de un único fotón (*single photon counting*) TCSPC con sensibilidad estándar garantizada de picos de cuentas de 750000 cps y una relación señal ruido mayor que 6000:1 para el espectro Raman del agua medido con una excitación a 350 nm y emisión a 397 nm, con 1 segundo de tiempo de integración y 5 nm de ancho de banda espectral.

Los monocromadores son de tipo Czerny-Turner (doble monocromador de emisión) con un rango de trabajo para excitación y emisión de 200-900 nm.

Las rendijas que permiten la entrada y salida de la luz del compartimento de la muestra se pueden modificar para ajustar el ancho de banda de $<100\ \mu\text{m}$ a 15 mm. El equipo está dotado de un detector fotomultiplicador 'Blue Sensitive' y un detector fotomultiplicador 'Red Sensitive' con un rango espectral de 185-680 nm y de 185-870 nm. Las velocidades de escaneo para emisión y excitación pueden modificarse hasta un máximo de 100 nm/s con un intervalo de recogida de datos entre 0.05 nm y 18 nm. La precisión del espectrofotómetro es de ± 0.2 nm y con una reproducibilidad de ± 0.1 nm.

1.3 FTIR

Los espectros de infrarrojo transformada de Fourier (FTIR) fueron adquiridos en un espectrómetro de la casa comercial Varian, modelo 670-IR con un dispositivo para la adquisición de espectros de reflectancia total atenuada (ATR) con cristal de diamante SPECAC modelo Golden Gate (Figura 76). El equipo cuenta con una fuente de radiación cerámica refrigerada por aire con una potencia de radiación infrarroja mayor de 200 mW y un interferómetro de 57 mm alineado dinámicamente. El rango espectral es de $9000\text{-}350\ \text{cm}^{-1}$ con una resolución espectral mejor que $0.075\ \text{cm}^{-1}$. Los divisores internos de haz son del rango extendido del KBr ($11000\text{-}350\ \text{cm}^{-1}$) con un detector DLaTGS de rango espectral $18000\text{-}150\ \text{cm}^{-1}$. La precisión del espectrómetro es de $\pm 0.005\ \text{cm}^{-1}$ a $2200\ \text{cm}^{-1}$ con una precisión de $\pm 0.002\ \text{cm}^{-1}$.



Figura 76. Espectrómetro FTIR Varian Cary 670-IR acoplado a microscopio Varian Cary 630-IR

1.4 XPS

Los experimentos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se realizaron en un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X (XPS) de la casa comercial SPECS (*Berlín, Alemania*). Este equipo tiene dos fuentes de radiación de rayos X, una monocromática con dos filamentos de plata y aluminio y una fuente policromática también dos filamentos, en este caso de magnesio y aluminio (Tabla 29). El detector consiste en un analizador de energía hemiesférico modelo PHOIBOS 100 con un detector integrado multi *channeltron*.

Tabla 29. Características técnicas de los ánodos presentes en el espectrómetro XPS

<i>Fuente</i>	Ánodo 1		Ánodo 2	
	Material	Potencia máxima	Material	Potencia máxima
<i>XR 50</i>	Al 1486.6 eV	400 W	Mg 1253.6 eV	300 W
<i>características</i>	Voltaje máximo del ánodo +15 kV, intensidad entre 0 y 40 mA			
<i>Focus 500</i> (<i>monocromática</i>)	Ag 2984.3 eV	600 W (260 W focus)	Al 1486.74 eV	400 W (150 W focus)
<i>características</i>	Voltaje máximo del ánodo +15 kV, intensidad entre 0 y 50 mA Spot 3.5x1 mm ² en la muestra o 3.5x0.2 mm ² en la muestra en modo focus			

2 Difractómetro de rayos X

Los difractogramas fueron adquiridos en un difractómetro de polvo multipropósito PANalytical X'Pert Pro (Malvern, Reino Unido) que permite configurar de manera simple distintos experimentos como la identificación y cuantificación de fases cristalinas, análisis microestructural y de alta resolución. Utiliza una fuente de radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) con un radio de trabajo de 240 mm. El equipo cuenta con un detector de estado sólido PIXcel Medipix2 de adquisición ultra rápida, alta resolución espacial y un amplio rango dinámico, que puede funcionar en modo lineal (rango angular en 2theta de 3.35°) o puntual. El equipo tiene un juego de filtros que pueden seleccionarse en función de la longitud de onda, plataforma para muestras sólidas planas y cámara para altas temperaturas Anton Paar.

3 Microscopio de transmisión de electrones

Las microfotografías fueron adquiridas en tres microscopios electrónicos de transmisión, los dos primeros pertenecen a la misma casa comercial JEOL (*Tokio, Japón*), el modelo 2000 EXII operado a 160 kV y el modelo JEM 2100 F operado a 200 kV para la adquisición de imágenes en alta resolución. El tercer microscopio es modelo Tecnai F30 de la casa comercial FEI (*Hillsboro, Oregón, Estados Unidos*) con unos voltajes de trabajo de 200 y 300 kV.

3.1 JEOL 2000 EXII

El modelo 2000 EXII tiene un poder de resolución de 3.4 Å, tiene un sistema de adquisición de imágenes digitales con formato de imagen 1300x1300 pixels con un tamaño de pixel de 6.7x6.7 µm y un sensor tipo CCD de 5 MHz. El programa de captación de imágenes es Gatan Digital Micrograph.

3.2 JEOL JEM 2100F

El modelo JEM 2100F (Figura 77) está equipado con un cañón de emisión de campo y un lente objetivo de alta resolución que permite alcanzar los 1.9 Å entre puntos y de 1.0 Å entre líneas. También está equipado con un microanalizador por energía de rayos X dispersados (EDX) para la detección y cuantificación de elementos, unidad de barrido por transmisión (STEM) con detectores de campo claro (BF) y campo oscuro (DF), y un espectrómetro de pérdida de energía de electrones (EELS). La adquisición de imágenes se realiza con una cámara de alta resolución con formato 2048x2048 pixels y sensor tipo CCD.



Figura 77. Microscopio de transmisión de electrones JEOL JEM 2100F

3.3 FEI Tecnai F30

El modelo Tecnai F30 está equipado con un cañón de emisión de campo (FEG), un lente objetivo SuperTwin con poder de resolución de 1.9 Å y una cámara Gatan Ultrascan CCD 2k x 2K para la obtención de imágenes. También está equipado con un módulo de barrido que le permite alternar entre los modos de trabajo TEM y STEM, así como un detector anular de alto ángulo (HAADF) para la captura de imágenes de contraste Z y detectores BF, DF y de haz débil (WBDF). Posee un espectrómetro para microanálisis de rayos X (EDAX) y un filtro de energía Gatan Tridiem para realizar espectroscopia EELS y obtención

de imágenes filtradas en energía (EFTEM). Estos espectrómetros combinados con el modo STEM permite la obtención de mapas y perfiles de composición química.

Además, este equipo posee de una lente Lorentz, para el estudio de dominios magnéticos y un módulo para la obtención de tomografías con un porta muestras Fischione (+/- 70°) para realizar reconstrucciones 3D de microimágenes TEM y STEM.

4 Analizador termogravimétrico

Las medidas termogravimétricas se llevaron a cabo en un equipo Mettler Toledo (*Ohio, Estados Unidos*) modelo TGA/SDTA 851 que permite análisis termogravimétricos y análisis térmico diferencial sincrónico. El equipo está conformado por la termobalanza provista de gases de arrastre y de reacción y un baño refrigerador termostático. Su rango de temperaturas de trabajo es de 25 a 1600 °C con una precisión de ± 0.5 °C y una reproducibilidad de ± 0.3 °C. Incluye una balanza que permite analizar muestras de hasta 1 g o 5 g con una resolución de 1.0 μg o 0.5 μg .

5 Ensayos tribométricos

5.1 Bruker UMT TriboLab

Los estudios de tribológicos se realizaron en un tribómetro de la marca Bruker (*Massachusetts, Estados Unidos*) modelo UMT TriboLab con capacidad para adaptarse a distintos tipos de test tribológicos y mecánicos (Figura 78). El rango de trabajo de cargas es de 1 mN a 2000 N con una capacidad de torque

de 5 N·m a 100 rpm y 2.5 N·m a 5000 rpm. Tiene sensores de temperatura que pueden controlar los test desde -25 °C a 1000 °C. El bloque de test linear permite seleccionar velocidades de 0.002-10 mm/s, con una resolución de 1 µm y una distancia de movimiento de 120 mm. Los rangos de velocidad para los test rotatorios son de 0.1-5000 rpm con un torque de hasta 5 Nm, para test recíprocos son de 0.1 a 60 Hz con distancias de 0.1 a 25 mm y las velocidades para test de bloque-en-anillo son de 0.1 a 5000 rpm con un torque máximo de 5 Nm.



Figura 78. Tribómetro universal Bruker UMT TriboLab

5.2 Microscopio Confocal

Los daños producidos en las piezas durante los ensayos tribológicos se analizaron con un microscopio confocal de la marca Leica (*Wetzlar, Alemania*)

modelo DCM3D (Figura 79). Este microscopio permite adquirir imágenes topográficas tridimensionales, perfiles, rugosidad, volumen con alta velocidad y una resolución de hasta 0.1 nm. Está equipado con un revolver manual de 6 objetivos de 2.5x a 150x en modo confocal y de 5x a 50x en modo interferometría.



Figura 79. Microscopio confocal Leica DCM3D

6 Valoración Karl Fischer

Las determinaciones del contenido de agua se realizaron con un valorador Karl Fischer de la marca Metrohm (*Herisau, Suiza*) modelo 899 Coulometer que permite la determinación coulométrica en muestras con un contenido de agua entre 10 μg y 200 mg (Figura 80). El equipo está dotado de un electrodo indicador de doble hilo de platino y de un electrodo generador con diafragma apto para muestras con muy bajo contenido absoluto de agua, también está provisto de un agitador interno.



Figura 80. Valorador Karl Fischer Metrohm 899 Coulometer

Apéndice B: Materiales y Reactivos

1 Capítulos 1 y 2

1.1 Materiales

- Micropipetas con volúmenes comprendidos entre 10 μ l y 1000 μ l (HTL)
- Matraz esférico de dos bocas de 500 ml
- Matraces esféricos de dos bocas
- Tubos de centrifuga cónicos de 15 ml
- Tubos de ensayo herméticos de 25 ml
- Cubetas de UV-Vis de cuarzo con paso óptico de 10 mm y un volumen de 3 ml
- Cubetas de fluorescencia de cuarzo con paso óptico de 10 mm y un volumen de 3 ml
- Cubetas de fluorescencia de cuarzo para sólidos
- Vasos de precipitados de 100 ml y 600 ml
- Pinzas para estufa
- Bolas de acero cromado AISI 52100
- Discos de acero AISI 52100

1.2 Instrumentos

- Espectrofotómetro de UV-Vis modelo Agilent Cary 60

-
-
- Espectrofotómetro de fluorescencia modelo Varian Cary Eclipse
 - Espectrofotómetro de fluorescencia modelo Edinburgh Instruments FLSP920
 - Espectrofotómetro de infrarrojo modelo Varian 620-IR con dispositivo de reflectancia total atenuada (ATR) modelo Golden Gate
 - Analizador termogravimétrico modelo Mettler Toledo TGA/SDTA 851
 - Microscopio de Transmisión Electrónica (TEM) modelo JEOL-2000 EXII
 - Microscopio de Transmisión Electrónica de alta resolución (HR-TEM) modelo JEOL-JEM 2100F
 - Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (XPS) modelo de SPECS
 - Tribómetro modelo Bruker UMT3 con módulo para test “*ball-on-a-plate*”
 - Microscopio confocal e interferométrico modelo Leica 6 DCM3D
 - Equipo para ultrasonicación modelo Bandelin Sonoplus HD2200 acoplado a una sonda de titanio de 13 mm
 - Baño de ultrasonidos modelo Selecta Ultrasons HD
 - Placa agitadora con calentamiento Heidolph MR Hei-Tec y sensor de temperatura

- Agitador de tubos rotatorio Selecta Movil-Rod
- Estufa Heraeus Function Line
- Centrifugadora Heraeus Labofuge 200
- Balanza de precisión Mettler Toledo AE 163

1.3 Reactivos

- Acetato de cobre (II) monohidratado, 98%, Merck
- Trimetoxi(octadecil)silano, 90%, Sigma-Aldrich
- Trimetoxi(octil)silano, 96%, Sigma-Aldrich
- Rojo Congo (3,3'-[[[1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(azo)]bis(4-aminonaftalen-1-sulfonato) disódico), grado indicador, Alfa Aesar
- Cloruro de cobre (II) dihidratado, 99%, WVR
- Ácido acético glacial, WVR
- Etanol Absoluto, grado HPLC, Millipore
- THF, 99.6%, ACROS
- Ciclohexano, 99%, grado ACS, ACROS
- 1-Hexanol, 98%, ACROS
- Triton X-100, ACROS
- n-Pentanol, grado ACS, Sigma-Aldrich
- n-Heptano, grado técnico, VWR

-
-
- Aceite Base 68, suministrado por Repsol S.A

2 Capítulo 3

2.1 Materiales

- Micropipetas con volúmenes comprendidos entre 10 μl y 1000 μl (HTL)
- Matraces esféricos de 100 ml
- Crisoles de porcelana de 15 ml
- Vasos de precipitados de teflón de 50 ml
- Kits de diálisis Pur-A-Lyzer, 1kDa
- Embudo de decantación
- Cubetas de UV-VIS de cuarzo con paso óptico de 10 mm y un volumen de 3 ml
- Cubetas de fluorescencia de cuarzo con paso óptico de 10 mm y un volumen de 3 ml
- Cubetas de fluorescencia de cuarzo para sólidos
- Vasos de precipitados de 100 ml y 600 ml
- Pinzas para estufa
- Bolas de acero cromado AISI 52100
- Discos de acero AISI 52100

2.2 Instrumentos

- Espectrofotómetro de UV-Vis modelo Agilent Cary 60

- Espectrofotómetro de fluorescencia modelo Varian Cary Eclipse
- Espectrofotómetro de fluorescencia modelo Edinburgh Instruments FLSP920
- Espectrofotómetro de fluorescencia modelo Edinburgh Instruments FS5
- Espectrofotómetro de infrarrojo modelo Varian 620-IR con dispositivo de reflectancia total atenuada (ATR) modelo Golden Gate
- Analizador termogravimétrico modelo Mettler Toledo TGA/SDTA 851
- Microscopio de Transmisión Electrónica (TEM) modelo JEOL-2000 EXII
- Microscopio de Transmisión Electrónica de alta resolución (HR-TEM) modelo JEOL-JEM 2100F
- Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (XPS) modelo de SPECS
- Tribómetro modelo Bruker UMT3 con módulo para test “*ball-on-a-plate*”
- Microscopio confocal e interferométrico modelo Leica 6 DCM3D
- Equipo para ultrasonificación modelo Bandelin Sonoplus HD2200 acoplado a una sonda de titanio de 13 mm
- Baño de ultrasonidos modelo Selecta Ultrasons HD

-
-
- Placa agitadora con calentamiento Heidolph MR Hei-Tec y sensor de temperatura
 - Estufa Heraeus Function Line
 - Balanza de precisión Mettler Toledo AE 163
 - Liofilizador
 - Rotavapor Heidolph Laborota 4000
 - pH-metro Crison microPH 2002

2.3 Reactivos

- L-Glutatión reducido, >98%, Sigma-Aldrich
- Ácido cítrico, grado ACS, Sigma-Aldrich
- Cloruro de metiltrioctilamonio, >97%, Sigma-Aldrich
- Cloruro de tributilmetilamonio, >98%, Sigma-Aldrich
- Cloruro de 1-metil-3-octilimidazolio, >97%, Sigma-Aldrich
- Cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio, >97%, Sigma-Aldrich
- Tolueno, >99.5%, grado ACS, VWR
- NaOH, 98%, Sigma-Aldrich
- Etanol Absoluto, grado HPLC, Millipore
- n-Heptano, grado técnico, VWR
- Aceite Base 68, suministrado por Repsol S.A
- Aceite Base 46, suministrado por Repsol S.A

3 Capítulo 4

3.1 Materiales

- Micropipetas con volúmenes comprendidos entre 10 μ l y 1000 μ l (HTL)
- Matraces esféricos de 50 ml
- Tubos con tapón a presión de 2 ml, Eppendorf

3.2 Instrumentos

- Espectrofotómetro de infrarrojo modelo Varian 620-IR con dispositivo de reflectancia total atenuada (ATR) modelo Golden Gate
- Placa agitadora con calentamiento Heidolph MR Hei-Tec y sensor de temperatura
- Balanza de precisión Mettler Toledo AE 163
- Software MATLAB

3.3 Reactivos

- Aceite Base 32, suministrado por Repsol S.A
- Aceite Base 68, suministrado por Repsol S.A
- Aceite Base 46, suministrado por Repsol S.A

Apéndice C: Descripción del entrenamiento y generación del código de las RNA

El código utilizado para MATLAB para la generación de las redes neuronales artificiales explicadas anteriormente está recogido en el siguiente script:

```
% Esta secuencia de comandos asume que estas
% Areas - datos de entrada.
% Areas_Matriz - datos objetivo.

x = Areas';
t = Areas_Matriz';

% Selecciona una función de entrenamiento
% Para una lista de todas las funciones de
% entrenamiento teclea: help nntrain
% 'trainlm' suele ser la más rápida.
% 'trainbr' tarda más tiempo, pero suele ser mejor
% para problemas complejos.
% 'trainscg' usa menos memoria. Adecuado para
% situaciones con poca memoria.
trainFcn = 'trainscg'; % Algoritmo de
% retropropagación de gradiente conjugado escalado.

% Crea una Red de Reconocimiento de Patrones
hiddenLayerSize = 17;
net = patternnet(hiddenLayerSize, trainFcn);

% Selecciona las Funciones de Entrada y
% Salida del Pre/Post-procesado
% Para una lista de todas las funciones de
% procesado teclea: help nnprocess
net.input.processFcns =
[*'removeconstantrows', 'mapminmax'];

% Configura la División de los Datos para
% Entrenamiento, Validación y Prueba
% Para una lista de todas las funciones de división
```

```

% de datos teclea: help nndivision
net.divideFcn = 'dividerand'; % Divide los datos
% aleatoriamente
net.divideMode = 'sample'; % Separa cada muestra
net.divideParam.trainRatio = 70/100;
net.divideParam.valRatio = 15/100;
net.divideParam.testRatio = 15/100;

% Selecciona una Función de Desempeño
% Para una lista de todas las funciones de desempeño
teclea: help nnperformance
net.performFcn = 'crossentropy'; % Entropía
% cruzada

% Selecciona una Función de Gráficos
% Para una lista de todas las Funciones de Gráficos
% teclea: help nnplot
net.plotFcns =
[*'plotperform','plottrainstate','ploterrhist', ...
 'plotconfusion', 'plotroc'];

% Entrena la Red
[net,tr] = train(net,x,t);

% Prueba la Red
y = net(x);
e = gsubtract(t,y);
performance = perform(net,t,y)
tind = vec2ind(t);
yind = vec2ind(y);
percentErrors = sum(tind ~= yind)/numel(tind);

% Recalcula el Desempeño de Entrenamiento,
% Validación y Prueba
trainTargets = t .* tr.trainMask[*1];
valTargets = t .* tr.valMask[*1];
testTargets = t .* tr.testMask[*1];
trainPerformance = perform(net,trainTargets,y)
valPerformance = perform(net,valTargets,y)
testPerformance = perform(net,testTargets,y)

% Visualiza la Red
view(net)

```

```
% Gráficos
% Elimina los comentarios de estas líneas para
% habilitar los distintos gráficos.
%figura, plotperform(tr)
%figura, plottrainstate(tr)
%figura, ploterrhist(e)
%figura, plotconfusion(t,y)
%figura, plotroc(t,y)

% Despliegue
% Cambia los valores de (false) a (true) para
% habilitar los siguientes bloques de código.
% Visualiza la ayuda para cada función para
% obtener más información.
if (false)
    % Genera una función de MATLAB para la red
    % neuronal para su representación en
    % scripts de MATLAB o con las herramientas
    % MATLAB Compiler y Builder
    % o simplemente para examinar
    % los cálculos realizados
    % por la red neuronal entrenada.
    genFunction(net, 'FuncionRedNeuronal');
    y = FuncionRedNeuronal(x);
end
if (false)
    % Genera una función de MATLAB de matriz
    % única para la generación de
    % la red neuronal con las herramientas de
    % codificación de MATLAB.

genFunction(net, 'FuncionRedNeuronal', 'MatrixOnly', 'yes');
    y = FuncionRedNeuronal(x);
end
if (false)
    % Genera un diagrama Simulink para su
    % simulación o su aplicación con
    % las herramientas de codificación de Simulink.
    gensim(net);
end
```


Modificando las variables de entrada finalmente se pueden obtener cada una de las redes neuronales aquí descritas, como ejemplo a continuación se puede consultar el código generado para la red neuronal para la determinación del grado de degradación (3 salidas) del aceite base 68 mediante las áreas de los espectros FTIR (18).

```
function [Y,Xf,Af] = RNASD68(X,~,~)
%
% [Y] = RNASD68(X,~,~) toma los siguientes valores:
%
% X = celda 1xTS, 1 entrada sobre
% cada intervalo TS
% Cada X[*1,ts = matriz Qx18, ingresa un #1
% para los intervalos ts.
%
% y devuelve:
% Y = celda 1xTS de 1 salida
% sobre cada intervalo TS.
% Cada Y[*1,ts = matriz Qx3,
% salida de #1 para los intervalos ts.
%
% donde Q es el número de muestras (o grupos)
% y TS es el número de intervalos.
%#ok<*RPMT0>
% ===== CONSTANTES DE LA RED NEURONAL =====
% Entrada 1
x1_step1.xoffset = [-
365.077;2295.29;695.778;1087.98;355.645;692.867;231.
624;138.251;23.6462;12.7418;15.1779;8.0512;1.86198;7
5.6814;18.2058;1.83828;4.49202;-95.204];
x1_step1.gain =
[0.00369143310661782;0.0161511749979811;0.0485071911
910941;0.0212494687632809;0.0804602325300719;0.00933
449703396357;0.0550857961274685;0.0449155587495509;0
.265748946969798;0.769112444239348;0.452929320379555
;0.602337067823154;0.69667962490769;0.09256687957048
```

```
96;0.213938064930203;1.66811236404884;2.235461119742
48;0.00414136122402072];
xl_step1.ymin = -1;

% Capa 1
b1 = [-
2.2642285676684195117;1.6473574646865429827;0.349121
68858794784265;0.81613308119411154262;3.112055387833
2377629;1.3181888947180657734;-
0.21413801141263927308;0.62305944861253581557;-
0.84994818110962888635;-
0.80289342787352979691;0.23982036827643044008;1.1694
22644020083224;0.067248640656324715215;1.36437545239
33548928;1.7028258480876627967;1.7244784900645131476
;1.2513665701354381721];
IW1_1 = [0.98581332855024272899 -
0.090395207636266766693 1.3991442776835174566 -
0.049429292060551702215 -0.17316264434356079538 -
0.31672598183959649321 -0.23858080563259612128
0.362305317055462206 -1.2015253285691041008 -
0.65945874859344888463 -0.63596180640108179727
0.83675935464883921533 -0.033185931096092566306 -
0.059358487987139642306 0.28629354350772479032 -
0.19582337454752518635 -0.022760282558397321173
1.2597052769485299617;-0.4501108152129683071 -
1.2632581108682130466 -1.9475916276964930773 -
0.44861317466887928873 -1.9954313264615575196 -
0.59688235500060449201 -0.83590685619045812516 -
0.93755360010570309992 -2.7619406738368454945 -
0.8740986103470921309 1.5877341125456496673 -
0.34262038039190145788 0.44916445621362627305 -
1.6799172353250604317 -0.73006087918271755921
1.1117045140475672049 -0.40904183478967981458 -
0.67486605608888805552;-0.24106298749840879281
0.64686442227832863239 0.84308916834665981188
0.89747109583540696232 -0.50973700824325096637
0.91226832207050678747 -0.84699795147379408622
0.012362549269613207215 -0.8633118345216059808 -
0.02718151070889727669 1.2996049818473220938
0.53726689353607637312 -1.6546219522447260797 -
0.97271303343024506649 0.4167010650291168572
0.56947230419514915933 -0.032419502845951901626 -
0.20201403796831235438;-0.42284956245652377538
```

Apéndice

```
0.091151994060337901415 0.66356512682524626534
0.30219829655916197186 0.49009327619504566842
0.308625638981334105 0.00027128226097655771566 -
0.077192916866940061715 -0.28321042343502744743 -
0.40813633370004998024 -0.63774326815187243334 -
0.051525490779152464949 -0.46234726791348451647
0.3995235964944404139 -0.16916951917196151878 -
0.64836768240117625961 -0.33604998123744717065
0.50975706753271821103;-0.22358051358183581026 -
1.7666353678376520708 -3.3964170374483937387
0.3249504274536734183 -0.36048970466494428821 -
0.26973457499264008597 1.1697591048744109266
0.97087240401808128087 3.0877352242457463127
1.2442027985637809095 0.3745773281507706054
0.47803092443970418568 -2.5872107401960029449
2.4499072189093986651 -0.97737950219950908703 -
0.29326957483175869479 0.19535659003608188411 -
0.54622320265226687042;-0.41324757581003634943
0.12464599009368605709 -1.4102461974889057839 -
0.17918735867603258205 0.37777900509179135335
0.1968179946419167381 0.38827793189631609749
0.13043674914740138737 0.80974986693403017135
0.17354523516083875112 -0.19920494230608032371
0.16429116581633010363 -0.2528671535945625215
0.49855407588351241532 0.083820378126350972292
0.66616747824705901948 -0.39000992931100653127
0.34436105928998606007;0.67281785348565270599
1.1988483092200274971 0.87631011721673857107
0.99021460418510987012 -0.09612098928361613448
0.23885197759191018063 -0.3604239742071381758
1.1516185206623317239 0.69479842207386144359
1.9804762245307643287 2.154725565293478251
0.34605380809517422014 2.4430403780012031056 -
0.27921618403428150046 1.7636505846628933725 -
2.5422681810182310436 -1.2407470252748922235
0.31651162661449322444;-1.1215491566312467686 -
1.0978719585604568287 -0.55683602925761632729 -
0.38319675357276616889 0.28584447754529895835
0.40529492886233514648 0.32674689414108104568 -
0.053038013522981916625 -0.11482468667785115934 -
1.0746754732964662882 -0.7600246037372226926 -
0.064898896324705607208 -0.46770106201914851685
1.319288632467458422 -1.6073798219038131219
```

1.000827006361676208 1.5312800950652782905
 0.48432199874613462987;0.98152471727351919828
 0.33940736456701814383 -0.072026800056236087166 -
 0.1441022383818501007 -0.61344164600021144906 -
 0.26840852704925471928 -0.73719102532855085297 -
 0.52007094124703234783 2.0736564268553001611 -
 1.9556775673535118365 -0.46215160649040604168
 0.076272702357928726102 -0.63050975208142356898 -
 0.87955265677443827954 0.25246404011854856053
 1.1353502691645931399 -1.6072473379768326129 -
 0.058417670698581877775;-0.94243778010316436866
 0.20247813431919953198 -0.025444417349185361604
 0.35499303291745915034 -0.42340746109099225425 -
 0.27068006622169221709 0.20855576497548744541
 0.16631406854255709193 -1.3210764782380812754
 2.9903420306447183741 2.65834918461673686 -
 0.43234999758826136995 -0.50320487702906147032
 0.64970584570279699133 0.95511268947440486343 -
 0.42818100408751347263 -0.02997486637509754262 -
 1.3341407373915987744;-0.81119532658386561685 -
 0.86355798822127860515 -1.5920719480506624333 -
 0.18417786424755661079 -0.90384857690097830663 -
 1.3640560327478099545 -0.12064519100410363295 -
 1.4252871540800029493 0.74857502429169264779 -
 2.6793356112014268255 -0.6579084362001288433 -
 1.1555295950045911813 2.2635503501699156814 -
 1.7207550688936401606 -0.35875665435938647319
 0.1151248221347874745 -0.068058390442122307373 -
 1.1188632032074612432;0.09783153710067325759
 0.42437419334298170925 -0.052941437898239386561
 0.78198898705872510462 -0.35428882343162881874 -
 0.0038577880849173951799 0.27969654160232859663 -
 0.025371918626175386097 -0.13543277214930010688 -
 0.42636773453321724636 -0.010248862143625254995 -
 0.53908242891995850066 -0.29478182924348494964 -
 0.24242492994910588844 -0.60856225669774888232 -
 0.064930707286245156751 -0.95186706057824477245
 0.28442158307622272817;1.2317611114584463561
 1.1641789283973336122 0.43296782311777959329
 0.64312424163700498969 0.064570952320085944764 -
 0.016768529738436791648 -0.34751412475318133044
 0.18098557000764328717 -0.37300957919313332267 -
 0.14392611554469167401 0.93449703654316240709

0.20121765775794159259 -2.5410286833295079312 -
 1.2012468536255689333 0.24277200173646432124
 0.44360870717104683436 0.40316477888645374517
 0.88378999326171825413;0.61564040160957711478
 0.3823615550392323037 -0.14049241992285915748
 0.15195052330732591872 -0.01240179803141732047
 0.26444983584135695054 0.37632859991637795938 -
 0.40650129054394656958 -0.8404326316509944661 -
 0.60389995701834098263 0.090712736255291775977 -
 0.4304482629474308264 -0.091676129260189281878 -
 0.6961449007774754838 -0.1603569337051875543 -
 0.41109172866876414476 -0.10533326547216849411
 0.24140649901519881104;-0.090091686024072428762 -
 0.15680956281467431368 0.085858402635726971397 -
 0.1919969173341403712 -0.33864808504412069468
 0.48772163010383817738 0.538843560863652149 -
 0.097243734645009821671 -0.26715549661498771972 -
 0.14750979165230526657 0.038190076379661909434 -
 0.15381509968743764527 0.26487176885199653631
 0.398148790053928614 0.21583344422988767763 -
 0.31296383271631228462 -0.56797692912608332971
 0.12882058657345574204;1.013105545274026964 -
 0.27362758959246336055 2.1119499838520452428 -
 0.27491205666730694768 -0.019132196684224864885
 1.0155095077308180507 -0.62732289025820953121
 0.35754421525596324916 -0.16903317965453859562 -
 3.1211215829360630103 -2.9846353553876907583
 0.46784106369931727221 -0.042286017808501559501 -
 0.2506878111465390413 0.73363678498726425659 -
 0.32891779974425078281 -0.55482116074159515406
 0.58656639121605824716;0.92662381004011984409
 1.7465885557300986353 1.6802228589432708361
 0.7434358072084731317 0.26889778879785469767
 1.4997687920061688605 0.38671822606235012332 -
 0.04066230673823464925 0.74971665677867282973
 0.71095366084230893211 0.13004558554326961506 -
 0.1119879075761991416 0.066243849554001005275
 0.36689342242163636154 0.85084816214426106651 -
 0.95984012932255491357 0.54002714408840468696
 0.90020437482182691369];

⌘ Capa 2

```

b2 = [0.28013138937900772252;-
2.3658297415657862928;0.86943044767646826543];
LW2 1 = [-0.15757633397501427663 -
4.7562550157997822708 -1.7304198158373707006
0.60525311821814231639 4.5067928033485902262
0.96559744834483007825 -4.0957840079175555914
2.4646364193383547558 -0.22915675538454916005 -
1.9116810378783879454 -0.62755216971869742792
0.94728269665288700185 -2.8336980957853121765
1.2768392816357523323 0.28986733573819539744
1.7021650009365303369 -2.0587358465432457066;-
1.0745205108375350811 3.5099068139327807003
0.80300404849318307576 0.36550612249077746307 -
3.9460036903869672997 -0.28069474526330445707
0.41164775275160414569 -1.2568982584977186345
3.6757707491442643821 -1.9939929976155641445
4.460915282566326745 -1.3223835073609371271
1.2992460603858726476 -0.69982410673915917965 -
1.3609209002636968311 2.2830797342880382317
2.0861294626316038148;2.6379183259952712071
0.091045774773632612287 0.61311584469685587173
0.46544349646455329683 -0.44265025135550323254 -
1.7412386142920375232 4.2184804273233691418 -
1.5802866446945869061 -1.6440521764426845319
3.2702574865212752364 -3.6456505451442078325
0.770063935633042429 0.58830785393540629968 -
0.15491896117373823993 0.31781076649533424039 -
5.2084168979428255852 0.84532070689331340052];

% ===== SIMULACIÓN =====

% Formato argumentos de entrada
isCellX = iscell(X);
if ~isCellX
    X = [*X];
end

% Dimensiones
TS = size(X,2); % intervalos
if ~isempty(X)
    Q = size(X[*1 ,1]); % muestras/grupos
else
    Q = 0;

```

```

end

% Asignación de salidas
Y = cell(1,TS);

% Bucle de intervalo
for ts=1:TS

    % Entrada 1
    X[*1,ts] = X[*1,ts]';
    Xp1 = mapminmax_apply(X[*1,ts],x1_step1);

    % Capa 1
    a1 = tansig_apply(repmat(b1,1,Q) + IW1_1*Xp1);

    % Entrada 2
    a2 = softmax_apply(repmat(b2,1,Q) + LW2_1*a1);

    % Salida 1
    Y[*1,ts] = a2;
    Y[*1,ts] = Y[*1,ts]';
end

% Estados finales de delay
Xf = cell(1,0);
Af = cell(2,0);

% Formato argumentos de salida
if ~isCellX
    Y = cell2mat(Y);
end
end

% ===== FUNCIONES DEL MÓDULO =====

% Función de procesamiento del mapa de
% entradas mínimas y máximas
function y = mapminmax_apply(x,settings)
y = bsxfun(@minus,x,settings.xoffset);
y = bsxfun(@times,y,settings.gain);
y = bsxfun(@plus,y,settings.ymin);
end

```

```
% Función de transferencia competitiva
function a = softmax_apply(n,~)
if isa(n,'gpuArray')
    a = iSoftmaxApplyGPU(n);
else
    a = iSoftmaxApplyCPU(n);
end
end
function a = iSoftmaxApplyCPU(n)
nmax = max(n,[],1);
n = bsxfun(@minus,n,nmax);
numerator = exp(n);
denominator = sum(numerator,1);
denominator(denominator == 0) = 1;
a = bsxfun(@rdivide,numerator,denominator);
end
function a = iSoftmaxApplyGPU(n)
nmax = max(n,[],1);
numerator =
arrayfun(@iSoftmaxApplyGPUHelper1,n,nmax);
denominator = sum(numerator,1);
a =
arrayfun(@iSoftmaxApplyGPUHelper2,numerator,denominator);
end
function numerator = iSoftmaxApplyGPUHelper1(n,nmax)
numerator = exp(n - nmax);
end
function a =
iSoftmaxApplyGPUHelper2(numerator,denominator)
if (denominator == 0)
    a = numerator;
else
    a = numerator ./ denominator;
end
end

% Función de transferencia sigmoidea simétrica
function a = tansig_apply(n,~)
a = 2 ./ (1 + exp(-2*n)) - 1;
end
```


Publicaciones
derivadas
de la tesis
doctoral



Publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral

Las investigaciones desarrolladas en la presente Tesis Doctoral han dado lugar a las siguientes publicaciones científicas en revistas internacionales indexadas según los informes sobre citas en revistas científicas publicados por el JCR (*Journal Citation Reports*).

1. Chimeno-Trinchet, C.; Fernández-González, A.; García Calzón, J. Á.; Díaz-García, M. E.; Badía Laíño, R. Alkyl-capped copper oxide nanospheres and nanoplates for sustainability: water treatment and improved lubricating performance *Science and Technology of Advanced Materials* **2019**, 20, (1), 657-672.

2. Murru, C.; Chimeno-Trinchet, C.; Díaz-García, M. E.; Badía-Laíño, R.; Fernández-González, A. Artificial Neural Network and Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy to identify the chemical variables related to ripeness and variety classification of grapes for Protected. Designation of Origin wine production *Computers and Electronics in Agriculture* **2019**, 164, 104922.

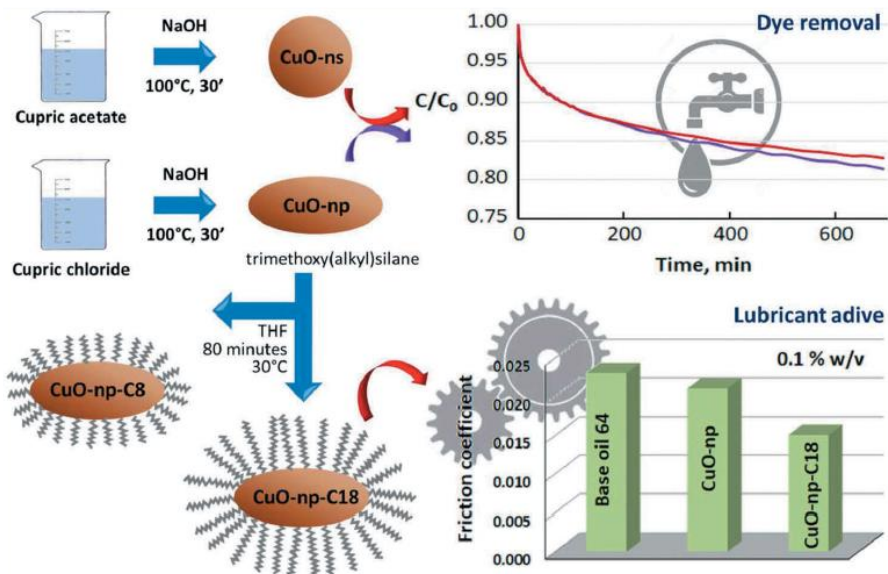
En la siguiente tabla se recogen los valores del factor de impacto de cada revista y su posición dentro de su área de conocimiento o categoría según la clasificación *Scimago Journal Rank*.

<i>Publicación</i>	Revista	Categoría	Año	Factor de impacto	Posición (SJR)
1	Science and Technology of Advanced Materials	Ciencias de los materiales	2019	3.585	Q1 (1.138)
2	Computers and Electronics in Agriculture	Aplicaciones en ciencias computacionales	2019	3.538	Q1 (0.950)

Alkyl-capped copper oxide nanospheres and nanoplates for sustainability: water treatment and improved lubricating performance

Christian Chimeno-Trinchet, Alfonso Fernández-González, Josefa Ángela García Calzón, Marta Elena Díaz García, Rosana Badía Laíño

Science and Technology of Advanced Materials 2019, 20, (1), 657-672



Alkyl-capped copper oxide nanospheres and nanoplates for sustainability: water treatment and improved lubricating performance

Christian Chimeno-Trinchet , Alfonso Fernández-González , Josefa Ángela García Calzón , Marta Elena Díaz-García  and Rosana Badía Laíño 

Faculty of Chemistry, Department of Physical and Analytical Chemistry, University of Oviedo, Oviedo, Spain

ABSTRACT

Metal oxide nanoparticles of different nature have been used in different fields such as therapeutics, biomarkers, tribology or environmental remediation, among others. Besides, the surface modification of such nanoparticles is of particular interest to bring designed functions. In this paper we describe the synthesis of CuO nanoparticles with two different geometries (spherical and prolate) and decorated with long alkyl chains in order to use as dye removers by adsorption and/or photo-degradation of a persistent model dye (Congo Red) and as lubricant additives to improve the tribological performance of base lubricant oils. Alkyl-functionalized CuO nanoparticles demonstrated a high stability in oily suspensions and an improvement in the friction reducing the CoF ca. 26%; the alkyl-decorated nanoparticles showed also higher adsorption kinetics for Congo Red than the neat ones following a pseudo-second-order trend, although with lower adsorption efficiency. The synthesis, surface modification and physico-chemical characterization of spherical and prolate CuO nanoparticles are described as well as their applications as lubricant additives and Congo Red photocatalytic removal.

ARTICLE HISTORY

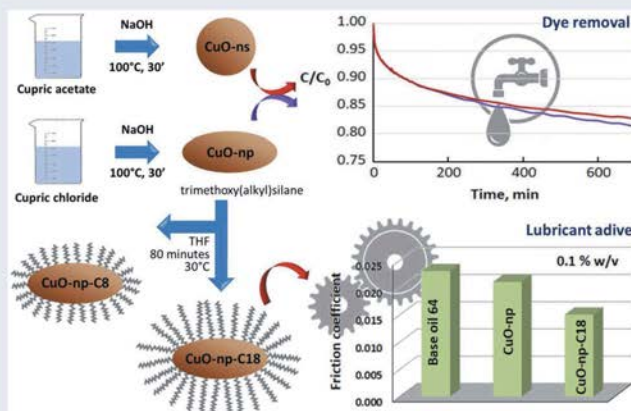
Received 17 February 2019
Revised 16 May 2019
Accepted 17 May 2019

KEYWORDS

CuO nanoparticles; superficial functionalization; oil medium; tribological properties; lubricant additive; dye-remover additive

CLASSIFICATION



60 New topics / Others: Nanoparticles; 301 Chemical syntheses / processing; 500 Characterization; 503 TEM, STEM, SEM; 200 Applications




1. Introduction

According to the European Environment Agency (EEA, 2008), there is continuing concern about loss of biodiversity, acidification of freshwater, waste production and management, global warming, extreme weather events, urban air pollution, and environmental noise, among others. Over the last 25 years, the knowledge about the unique properties of

nanomaterials has rapidly evolved and engineered novel nanomaterials are currently designed to address social challenges that affect from environmental research to energy efficiency. In this context, environmental demands include dye removal from water. Dyes from different industries (paper and pulp, leather, cosmetics, food industries and textile) are environmental pollutants that enter the environment through different sources. Besides, the textile industry

CONTACT Rosana Badía Laíño  rbadia@uniovi.es  Faculty of Chemistry, Department of Physical and Analytical Chemistry, University of Oviedo, Av. Julián Clavería, 8, Oviedo 33006, Spain

 The supplemental data for this article can be accessed here

© 2019 The Author(s). Published by National Institute for Materials Science in partnership with Taylor & Francis Group. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

uses not only dyes but also a large variety of chemicals (detergents, oils, latex and glues, softeners, wetting agents and other special chemicals) that can be present in processing effluents, and it is considered as the most polluting of all the industrial sectors. In particular, the loss of dyes in effluents from textile industry may reach up to 140,000 tons every year during dyeing and finishing processes [1]. Aside from the undesirable color that very small amounts of dyes (<1 ppm for some dyes) impart to water, dissolved dyes may also inhibit sunlight penetration in water and/or may be toxic, thus affecting aquatic life. Several procedures for removing dyes from water have been proposed, being the most common adsorption [2], flocculation/flotation processes or degradation [3]. Regarding the last process, nanomaterials have proved to be an interesting research field for dye removal.

One of the objectives of this paper is to explore the feasibility of using CuO nanoparticles (CuO-NPs) with different geometry (nanospheres and nanoplates) to remove undesirable dyes in water by adsorption and/or by enhanced photochemical degradation. Congo Red, used as an example of persistent dye in water, is toxic and possibly carcinogenic and mutagenic to many organisms, even for human.

On the other hand, development of new lubricants based on the use of nanomaterials for improved machine performance, which results in reduced energy losses caused by some tribological issues and/or preventing component failure, is another key contribution to improve efficiency in many industrial processes [4,5]. For example, in a wind energy system (wind turbine), friction within the gearbox during the conversion of wind kinetic energy into mechanical or electrical energy, is one of the important sources of energy losses in these systems. To increase the wind turbine efficiency, different nanoparticle-based lubricants have been used [6,7] Although long-term stability of such nanolubricant suspensions is a crucial prerequisite for an effective lubrication performance, information about the dispersion method used, and the stability of the nanolubricants is scarce or even lacking in the related literature [8].

With the aim to develop stable and long-lasting nanoparticle base lubricants and to demonstrate their potential as dye removers, in this paper we deal with the synthesis of raw spherical and prolate shaped CuO-NPs and their surface coating with long alkyl chains. Several metal oxides nanoparticles have been used as friction modifiers showing four main behaviors: tribofilm formation, roll between surfaces acting as 'nano ball bearings', mending worn surfaces due to nano-size and polishing [9]. Among those metal oxides, CuO-NPs have been previously used as a lubricant additive, showing promising results such as improving wear resistance and reducing friction [10,11]. In this work we addressed the engineering of CuO-NPs of

different morphology by modification of their surface using long alkyl chains, C_8 and C_{18} , providing them with a hydrophobic character. The guide of the design has been the final applications of such modified CuO-NPs. Firstly, use the modified CuO-NPs for persistent Congo Red removal from water by adsorption and/or by a photocatalytic way. Also, a second objective is the use as nanoparticle additive in base oil (with no other additive) to improve the tribological performance of the lubricant. The CuO-NPs developed to tackle both objectives were fully characterized by electron microscopy in order to study the shape and size distribution of the nanoparticles. Experimental results showed that alkyl-functional CuO-NPs were highly stable in oily suspensions compared to the naked ones. The performance of CuO NPs as dye-removers and lipophilic CuO NPs as lubricant additives to improve tribological properties of base oils is also outlined.

2. Experimental details

2.1. Materials

Copper(II) acetate monohydrate 98%, trimethoxy(octadecyl)silane 90% and tetrahydrofuran (THF) 99.5% were purchased from Acros; NaOH 98% and Congo Red (disodium;4-amino-3-[[4-[4-[(1-amino-4-sulfonatophthalen-2-yl)diazenyl]phenyl]phenyl]diazenyl]naphthalene-1-sulfonate) indicator grade were bought from Alfa Aesar. Copper(II) chloride dihydrate, 99% and glacial acetic acid were acquired from WVR, whereas trimethoxy(octyl)silane 96% and ethanol HPLC grade originated from Aldrich and Millipore, respectively. Base oil 68, for tribological assays, was kindly provided by Repsol S.A.

A Congo Red standard solution 1.10^{-3} M was prepared every two days and kept at 4°C in the dark to avoid photo-degradation.

2.2. Instrumentation and methodology

UV-Vis experiments were performed using an Agilent Cary 60 spectrophotometer (Agilent, USA) equipped with a Peltier system for temperature control and a stirring cuvette holder. Kinetics experiments and UV-Vis spectra were taken at 15°C with constant stirring. Fourier-transform infrared (FTIR) spectra were recorded with a Varian 670-IR spectrometer (Varian, USA) and a Golden Gate attenuated total reflection (ATR) device using a diamond crystal. Spectra were recorded between 4000 cm^{-1} and 600 cm^{-1} , with 16 scans at 4 cm^{-1} resolution. Samples were measured in the ATR device without further processing. Solid samples were pressed with an anvil while liquid samples (suspensions and solutions) were poured on the diamond's surface and then evaporated under N_2 current.

X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded with a PANalytical X'Pert Pro setup (PANalytical, UK) using Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) and a Ni filter.

Thermogravimetric measurements were carried out using a Mettler Toledo thermogravimetric analysis/synchronous differential thermal analysis (TGA/SDTA) (Mettler Toledo, USA) 851 instrument in pure N $_2$ atmosphere. Thermograms were obtained at a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ from 25°C to 800°C under nitrogen atmosphere flowing at $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. For thermogravimetric assays sample weight ranged from 65 to 85 mg, depending on the sample analyzed.

Transmission electron microscopy (TEM) images were recorded with a JEOL-2000 EX-II microscope (JEOL, Japan) operated at 160 kV or with a JEOL-JEM 2100 F (JEOL, Japan) at 200 kV. TEM experiments were prepared by suspending a few milligrams of dry powder of nanoparticles into 1.5 mL ethanol. Aliquots of such suspension were dropped onto a carbon-coated copper grid and dried for inspection in the microscope. The mean particle size was analyzed from the digitized images with ImageJ Tool software where at least 150 observations were performed for every dimension.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) experiments were performed in a SPECS (Germany) spectrometer using a monochromatic Al K α radiation (1486.74 eV) working in Fixed Transmission mode with Large Area for electromagnetic lenses. High-resolution spectra were taken using 0.1 eV step energy and 30 eV as pass energy, with a different number of scans according to the relative concentration of the elements. Survey spectrum was taken with 1 eV in energy step and 90 eV in pass energy.

Photoluminescence spectra were acquired using a Varian Cary Eclipse fluorimeter (Varian, USA) using 5 nm slits in both excitation and emission monochromators, with a wavelength scan speed of $1200 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Wear assays were carried out in a Bruker UMT3 tribometer (Bruker, USA), applying a normal load via a closed-loop servomechanism. Load and friction force were determined through strain-gages. Every test-section component was cleaned in heptane and ultrasounds for 3 min and then rinsed with ethanol. Finally, the components were dried under hot air before and after the test. The worn surfaces were studied with a Leica 6 DCM3D confocal and interferometric microscope (Leica, Germany), enabling the quantification of wear loss.

A Bandelin Sonopuls HD2200 (Bandelin, Germany) coupled with a Titanium probe 13 mm Zetasizer was used for ultrasonication.

Selecta Ultrasons HD (Selecta, Switzerland), ultrasound bath, was used at 120 W and 40 kHz at room temperature.

2.3. Synthesis of CuO nanoparticles

CuO nanospheres were synthesized using the procedure described by Cetinkaya et al. [12] with slight modifications. Nanoparticles were obtained from cupric acetate, prepared by mixing 300 mL of 0.02 M cupric acetate with 1 mL of glacial acetic acid to prevent hydrolysis, diluting the mixture to 300 mL with distilled water. Then, the solution was heated at 100°C under reflux. After 30 min, 0.8 g NaOH was dissolved in the minimum possible amount of water and added to the hot solution. After the reaction, a black precipitated of CuO nanospheres was obtained, being the final pH of the solution 7.0.

CuO nanospheroids (nano-prolates) were obtained adapting the procedure described by Krishnan [13], using cupric chloride as initial salt. Briefly, 300 mL of a 0.04 initial solution of cupric chloride was mixed with a concentrated NaOH solution obtained by dissolving 1 g NaOH in the minimum amount of water. The final cupric-NaOH mixture was left to react for 30 min at 100°C under reflux.

In both instances, the final nanoparticles were separated by centrifugation during 5 min at 5000 rpm. The precipitates were purified by re-suspension in water (x1), centrifuged and then re-suspended in ethanol (x2) and centrifuged for 10 min. Finally, the purified nanoparticle pellets were dried in oven at 80°C , and final products were labeled as CuO-ns (CuO-nanospheres) and CuO-np (CuO-nanoproletes).

2.3.1. Surface modification of nanoparticles

Both, CuO-ns and CuO-np, were surface modified using silane coupling agents (structures in Figure S1, Supplementary Information). The coating process was carried out according to the method described by Sadollahkhani et al. [14] and Malwal and Gopinath [15], with minor modifications. 1.5 g of the selected nanoparticles was dispersed in 30 mL of THF using an ultrasound bath for 30 min. Then, 3 mL of trimethoxy-(octyl)silane were added to the suspension, and the final mixture was left to react for 80 min at 30°C . The final product was separated by centrifugation (5 min, 5000 rpm) and then washed twice with THF and once with ethanol so as to remove the excess of reactants. The octyl-modified nanoparticles (labeled as CuO-ns-C $_8$ and CuO-np-C $_8$) were dried in a vacuum line at room temperature for 24 h. In order to yield more hydrophobic nanoparticles, CuO-ns, and CuO-np surface modification was also performed using 5 mL of trimethoxy(octadecyl)silane (other reagents and procedures as described above). Final nanoparticles were labeled as CuO-ns-C $_{18}$ and CuO-np-C $_{18}$, respectively.

2.3.2. Wear tests

A selected amount of raw or surface modified nanoparticles were mixed with 20 g of base oil 68 and sonicated at 40% amplitude in a water bath for 20 min. Tribological properties were evaluated by a ball-on-plate test using 9.5 mm diameter AISI 52,100 chrome steel balls of hardness 63 HRC (hard Rockwell scale) and surface finish <0.05 microns Ra (roughness average) against a softer AISI 52,100 steel disk of hardness ranging from 190 to 210 HV (Vickers hardness) and surface finish below 0.02 microns Ra). Assays were carried out using 4.5 mL of nanoparticles suspensions as a lubricant for 20 min, at room temperature, at 4 mm amplitude, 15 Hz of reciprocating amplitude and a normal load of 60 N. Each test was conducted three times, with the friction force and normal load monitored online. Volume loss, due to wear, was evaluated after the tribological analysis with a confocal microscope.

2.3.3. Degradation and adsorption tests

The degradation studies were carried out on $2.5 \cdot 10^{-4}$ M of Congo Red solutions containing a selected amount of pristine or surface treated nanoparticles. The activity of all tested nanoparticles was followed spectrophotometrically at 498 nm, the wavelength of maximum absorption for Congo Red. Solutions were centrifuged to obtain a clear nanoparticle-free solution before measurement.

Adsorption kinetic studies were performed in the darkness. The absorbance of such solution was continuously monitored at 498 nm in a spectrophotometric cell with stirring.

Dye degradation studies in the presence of raw and surface decorated nanoparticles were performed. Suspensions of nanoparticles in $2.5 \cdot 10^{-4}$ M Congo Red solution were put in an air-tight flask and then exposed to either sun radiation with day & night cycles or to UV lamp with continuous illumination for five days. Zero-time spectrophotometric measurements were performed on the dye solution prior to the addition of nanoparticles. The end-time spectrophotometric measurements were taken in clear nanoparticle-free solutions obtained by centrifugation of dye-nanoparticle suspensions using a three centrifuge cycles at 5000 rpm for 5 min.

3. Results and discussion

3.1. Structural analysis

Taking into account that morphology of CuO-NPs is ruled by several experimental parameters, among which the chemical nature of the starting copper salts is an important one [16], CuO-NPs were obtained by chemical precipitation synthesis of two precursor salts: a) cupric acetate and a glacial acetic acid-water mixture using NaOH as reducing agent at

100°C and b) cupric chloride and concentrated NaOH as reducing agent at 100°C.

Figure 1 shows the ATR-FTIR spectra of raw CuO-ns and CuO-np and the corresponding decorated ones (CuO-ns-C₈, CuO-ns-C₁₈, CuO-np-C₈ and CuO-np-C₁₈). FTIR data showed that functional CuO-ns and functional CuO-np exhibited a similar base spectral pattern to that of the uncoated material. However, the differences between the spectra of both geometries are evident. In addition to the peaks corresponding to the uncoated nanomaterial, CuO-np show additional weak peaks at 2923 cm⁻¹ and 2854 cm⁻¹ assigned to aliphatic C-H asymmetric and symmetric stretching [2,17], a peak at 1460 cm⁻¹ arising from the C-H asymmetric deformation and a peak at 1407 cm⁻¹ from symmetric deformations can be observed. In the case of CuO-np, note that the Cu-O stretching band at ~730 cm⁻¹ present in the raw CuO-np shifted to ~960 cm⁻¹ for the functional ones as a result of the formation of surface Cu-O-Si bonds during the derivatization process [18]. These peaks are in good agreement with those present in the alkoxy silane reagents used for functionalization (Figure S3), while peaks at 3400 cm⁻¹ and 1630 cm⁻¹ were assigned to the stretching and bending vibrations of the O-H group associated with adsorbed water, respectively. Although the intensity and position of these bands for CuO-ns and CuO-np were slightly different as a result of the different length of the alkyl chain, their presence in both type of nanoparticles, confirmed their successful surface capping.

The weak peaks at ~2920 cm⁻¹ and ~3000 cm⁻¹, which agreed with the position of CH stretching vibrations in the acetate spectrum [19] observed for raw CuO-ns could be attributed to the presence of surface acetate groups (copper acetate and glacial acetic acid used during the synthesis). Also, carboxylate bands at 1407 cm⁻¹ and 1551 cm⁻¹, and the medium band from COO symmetric bend at 670 cm⁻¹ [20] observed for raw CuO-ns might indicate the presence of acetate groups in raw CuO-ns. However, the strong absorption band due to δ (O-H) bending vibrations of the hydroxyl groups of physically adsorbed water molecules appearing at 1640 cm⁻¹ [21,22], which is clearly present in the CuO-np prepared in absence of acetate, is also present in CuO-ns overlapping with acetate bands. Upon surface modification with CuO-ns-C₈ and CuO-ns-C₁₈, peaks at ~2920 cm⁻¹ and ~3000 cm⁻¹ became more intense due to C-H aliphatic bonds of alkyl chains.

3.2. Morphology of the nanoparticles

TEM images showed a monodisperse population of spherical CuO-ns nanoparticles (Figure 2(a)) with a mean 10 ± 2 nm diameter, while CuO-np nanoparticles exhibited needle-shape. The histograms of the CuO-np length (L) and diameter (D) are shown in Figure 2(b). Mean values

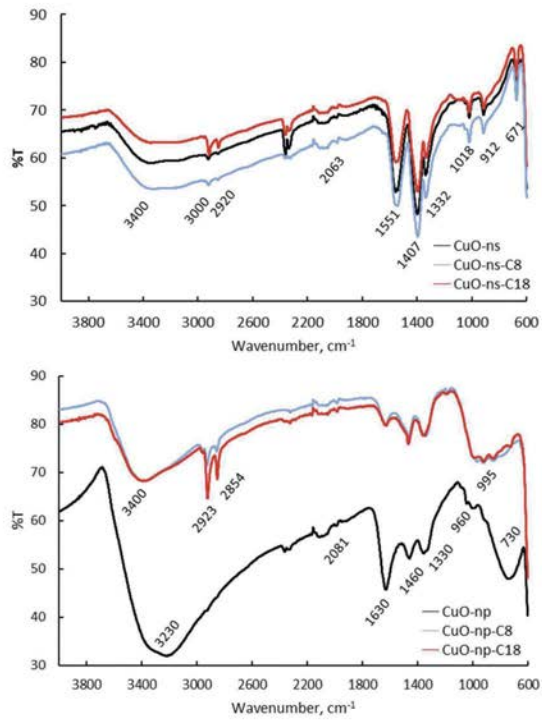


Figure 1. ATR-FTIR spectra of raw and functional CuO-ns and CuO-np.

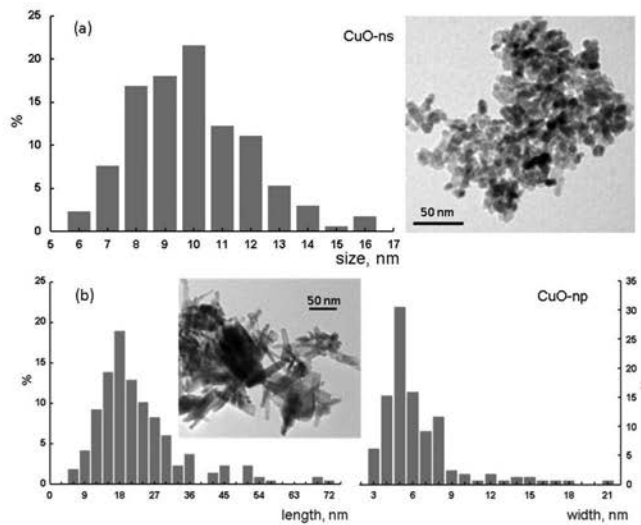


Figure 2. TEM images and size distributions for uncoated CuO nanoparticles prepared from a) copper acetate and b) copper chloride.

of L and D , of ca. 22 and 6 nm, respectively, gave a mean aspect ratio of 3.6 which was an indicator of the impact of the copper starting material on crystal growth mechanisms and hence, on the nanoparticles morphology. Furthermore, the use of copper(II) chloride to prepare CuO-np gave rise to a moderate particle size distribution, an increase in the poly-dispersity degree, compared to the CuO-ns. No significant differences could be observed between TEM and high-resolution TEM (HRTEM) images for functional and pristine nanoparticles, whichever the precursor was used. Magnification of the HRTEM image of CuO-np-C₁₈ (Figure 3) revealed that CuO showed lattice fringes, with inter-planar spacing of 2.7 Å, consistent with {110} planes and a growth along a direction parallel to {001} (dominant exposed crystal planes).

Figure 4 shows the XRD patterns for the CuO-NPs synthesized from copper chloride and copper acetate. Principal peaks were located at 32.4°, 35.6°, 38.6°, 48.7°, 53.5°, 58°, 61.5°, 66.4°, 68°, 72.4° and 75.4° matching with those of CuO (crystallographic structure database COD: CuO #7,212,242) and were supported by analyzing the breadths of diffraction and spectral lines using the methods of Williamson-Hall and Langford (Figure S2) and the Rietveld refinement (anisotropic, isotropic and distribution) in whole-pattern fitting, WPF. The XRD spectra of the CuO-np and CuO-ns showed a pure monocrystalline phase of CuO with no impurities of Cu(OH)₂ or Cu₂O.

The size results obtained by TEM were in good agreement with data from the microstructural image analysis by XRD (insert in Figure 4). The average real size from XRD data was estimated using Equation 1, which is based on the Rietveld structure refinement in which simple analytical functions (Gaussian, Lorentzian, Pseudo-

Voigt, Pearson VII) and empirical profile shape functions are used together with Scherrer's formula [23]:

$$\bar{D} = (4/3)\langle D \rangle_V \quad (1)$$

In this equation $\langle D \rangle_V$ is the weighted crystal apparent size in volume. Also, the average size was estimated using the simple Scherrer equation [24] from the broadening of XRD reflections (Equation 2):

$$\bar{D} = \frac{57.3\kappa \times \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

where D = mean diameter, k = shape factor, λ = wavelength, β = the full-width at half maximum, and θ = Bragg angle for studied ring. The factor 57.3 is used for conversion of β from degree to radians. Results from both methods were in good agreement (Table S1). Besides, there is a good agreement of data based on the Scherrer formula with those by TEM as particle sizes were less than 60 nm [25].

3.3. EDXMA and XPS analysis

The elemental analysis of the copper nanoparticles was determined by Energy Dispersive X-Ray Microanalysis (EDXMA). Semi-quantitative analysis estimated about 40–51 atomic % Cu and 45–48 atomic % O contents in both, pristine CuO-ns and CuO-np, composition close to the theoretical one. Functional CuO-np contained ca. 0.7–0.8 atomic % of Si, while C detected in CuO-np-C₁₈ was about (4 ± 2) atomic %. For functional CuO-ns the EDXMA analysis of C and Si was not conclusive probably due to their low concentration, insufficient for signal averaging. This fact corroborated our hypothesis of a low functionalization yield as already described in the FTIR section.

XPS analysis for CuO-np-C₁₈ revealed a surface composition of 53% O, 32% C and 16% Cu. High-resolution spectra showed an intense (62% of the total area) photoelectron peak Cu2p_{3/2} at 933.4 eV and two weaker peaks at 942.8 eV (9% area) and 940.7 eV (28% area), characteristic shake-up satellite lines consistent with those described for crystalline CuO [26]. The XPS spectra also revealed the main O1s peak (78% total O) at 529.7 eV in agreement with O²⁻ in CuO the O1s (22%) at 531.8 eV may be a signature of adsorbed oxygen on the CuO surface [27]. Regarding the C1s band, most of carbon (85%) appears at 284.6 eV consistent with C-C/C-H bonds in alkyl chains [28]. The low contribution (15%) from C1s XPS peaks at higher binding energy at 287.8 eV could be assigned to C = O type bonds [29], probably due to adventitious carbon in the vacuum chamber or build up at the sample surface during spectra acquisition (detection depth of XPS is usually less than 10 nm).

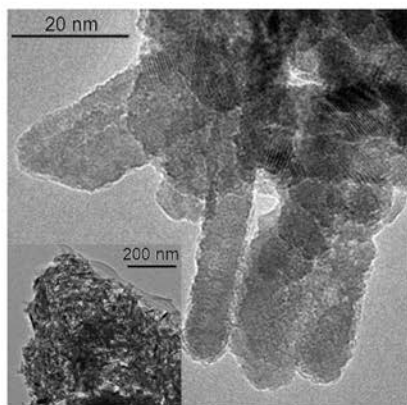


Figure 3. HRTEM images for CuO-np-C₁₈.

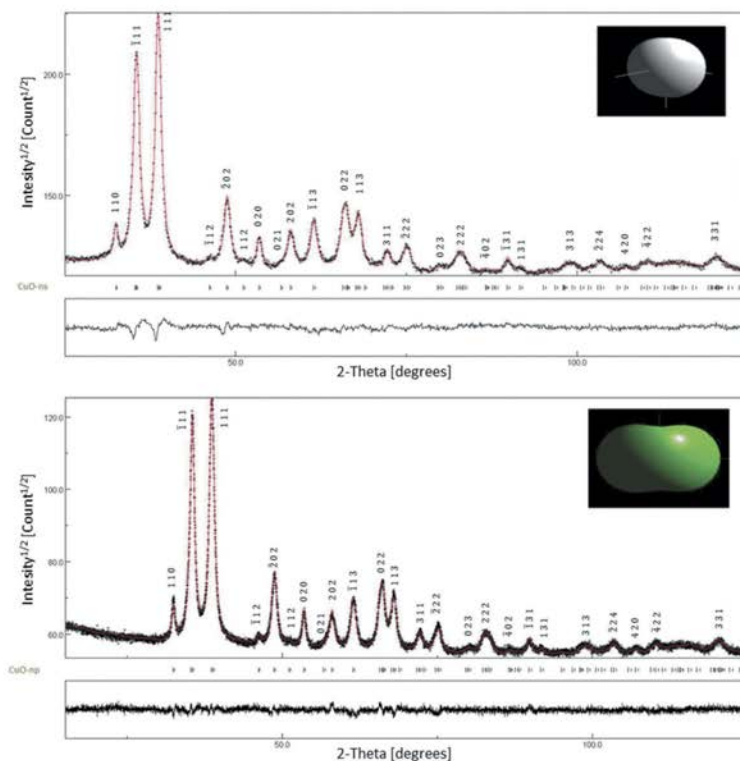


Figure 4. Diffractograms of CuO-ns and CuO-np samples. (*) XRD data, (–) Rietveld refinement fit and Bragg position peaks. Insets show the mean shape of the structures.

3.4. TGA and SDTA analysis

TGA and SDTA curves showed that the loss weight of nanoparticles took place in two steps (Figure 5). In the first one, below 100°C, a very slight weight loss about 1.1% and 1.5% for pristine CuO-ns and CuO-np, respectively, which corresponded to the removal of physically adsorbed water. The slightly higher water loss of CuO-np respect to CuO-ns could be explained by considering the higher surface area per mass unit of the first. Also, below 100°C, a low weight loss of about $0.9 \pm 0.1\%$ was observed for the alkylated C_8 - and C_{18} -CuO-ns and CuO-np, due to their higher hydrophobic character.

In the second step, pristine and functional CuO-ns showed loss of weight in the temperature range of 193–293°C while raw and functional CuO-np in the range 185–273°C. Deconvolution of SDTA bands (Figure S4) showed that raw CuO-np presented a unique peak at ca. 229°C assigned to condensation of surface hydroxyl groups, while functional CuO-np

presented a peak at ca. 219°C (with a contribution of 25% weight loss) and an additional peak (see Table 1) ascribed to thermal decomposition of chemically bonded alkyl chains (with a contribution of 75%).

On the other hand, deconvolution of SDTA bands for CuO-ns, showed that raw CuO-ns had two contributions, one at 249°C due to condensation of hydroxyl groups and other at 260°C assigned to loss of acetate precursors. Besides these two contributions with a contribution of 50% weight loss, functional CuO-ns presented an additional third peak at 253°C (Table 1) assigned to thermal decomposition of bonded alkyl chains.

The hydrophobic grafting introduced by alkylation was calculated (Table S2) as the ratio of the amount of alkyl groups per nanoparticle (mmol alkyl/ μ mol CuO nanoparticle), and it was estimated dividing the weight loss due to the thermal decomposition of chemically bonded alkyl chains by the weight of bare nanoparticles after calcination at 800°C. Results, summarized in Table 1,

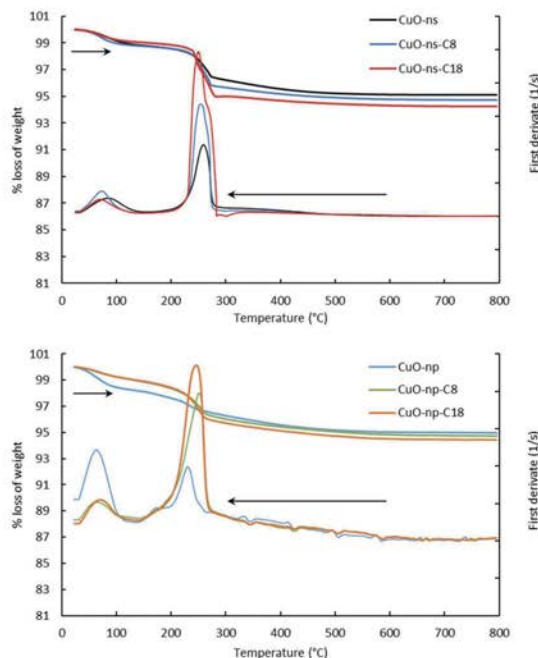


Figure 5. TGA and SDTA for CuO nanoparticles.

Table 1. Fitting of SDTA second band from Figure 5.

CuO nanoparticles	Peak 1 (°C) - OH condensation	Peak 2 (°C) Alkyl chain decomposition	Peak 3 (°C) Acetate loss	Coverage degree mmol alkyl/ μ mol CuO NP
CuO-np	229	–	–	–
CuO-np-C ₈	219	249	–	0.46
CuO-np-C ₁₈	218	246	–	0.27
CuO-ns	249	–	260	–
CuO-ns-C ₈	236	253	266	0.23
CuO-ns-C ₁₈	242	253	272	0.21

showed that the coverage degree of the CuO-ns was similar whatever the length of the bonded alkyl chain. On the other hand, as seen in Table 1 the coverage degree of CuO-ns was lower than that observed for CuO-np. This fact may be explained by the impact of steric hindrance due to the presence of acetate groups on the CuO-ns.

For functional CuO-np an increase in the coverage from 0.27 to 0.46 was accompanied by a decrease in the chain length from C₁₈ to C₈, respectively. These results stand in contradiction to reports stating that a more dense packing is observed for longer alkyl chains (C₁₈ compared to C₈) as a result of hydrophobic interactions between alkyl chains [30].

Although we do not exactly know the structure of the functional CuO-np surface, we suppose that this fact may be explained considering that the coverage of CuO-np was not isotropic due to not only the alkyl chain length but also to the nanoparticle shape. In fact, several nanoparticle shape intertwining factors should be considered for CuO-np: i) the different surface area of long axis and that of facets at the two ends of the nanoparticles [31], ii) the most active planes of CuO nanoparticles are {001} due to their high surface energy, thus providing more reactive points for functionalization [32,33] and iii) the curved CuO-np surface ends which may affect the kinetics of functionalization [34]. All these factors may be responsible for different kinetics and chemical interactions of short C₈ and longer C₁₈ alkyl chains to bind at distinct surface sites on the same type of CuO-np.

3.5. Optical absorption spectroscopy characterization

The UV-Vis spectrophotometry is a very useful spectroscopic method to determine the energy gap and

the optical properties of nanoparticles. The UV-Vis spectra of CuO nanoparticles in aqueous suspension are shown in Figure 6. CuO-ns and CuO-np, exhibit a maximum absorption peak at about 290 nm and a less intense at 380 nm, both bands due to the collective oscillation of the free conduction band electrons which are excited by the incident electromagnetic radiation (surface plasmon absorption, SPA). The SPA band at 380 nm indicates the formation of CuO nanoparticles [35] and assigned to the recombination of electrons in the conduction band to the holes in the valence band. When the copper nanoparticles are smaller than the Bohr excitonic radius the electronic and optical properties of nanoparticles are size dependent. In fact, the decrease in size of the nanoparticles enhances the quantum confinement effect that produces a spectral blue-shift [36]. Thus, the band at 290 nm can then be ascribed to the population of CuO-ns with sizes ranging 8–10 nm and to CuO-np of size 6–18 nm (Figure 3), smaller than the Bohr radius of CuO between 6.6 and 28.7 nm [37].

From the analysis of these spectra, the energy of the forbidden band (E_g) for CuO-ns and CuO-np was estimated using the Tauc's law for direct transitions [38]:

$$(ahv)^2 = k(hv - E_g) \quad (3)$$

where α is the absorption coefficient, $h\nu$ the energy of the incoming light and k is a constant. Then, E_g can be estimated from the graphical representation of $(ahv)^2$ vs $h\nu$ by extrapolating the straight line to $(ahv)^2 = 0$. The obtained values of E_g are recorded in Table 2. E_g values obtained for both, CuO-ns (2.62 ± 0.01 eV) and CuO-np (2.47 ± 0.01 eV), were much higher than those reported for bulk CuO (1.5 eV) [39] but consistent with the values obtained for CuO nanoparticles by other researchers (2.36 eV, 2.03 eV) [40,41]

The band gap values of dry CuO-ns and CuO-np were also estimated by photoluminescence (PL) as for

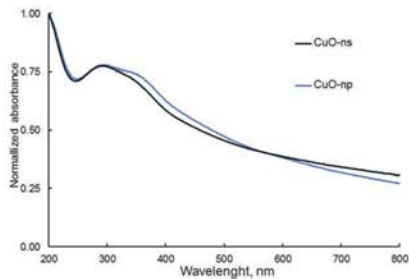


Figure 6. UV-Vis spectra for CuO nanoparticles in aqueous suspension.

CuO nanoparticles in suspension PL was not observed due to the high quenching effect of the solvent. The PL spectra of the nanoparticles are shown in Figure 7. CuO-ns exhibited a single excitation maximum at 264 nm and two luminescence emission maxima located at 417 and 437 nm and a shoulder at 437 nm. For CuO-np, two excitation bands at 264 and 360 nm were observed. Whichever the excitation wavelength, CuO-np showed two PL bands at 424 nm and 442 nm and a weak shoulder at 469 nm. Furthermore, exciting at 264 nm showed a new low PL peak at 315 nm whereas a low-intensity peak at 548 nm appears when exciting at 360 nm. The PL bands at 424 nm and 442 nm of CuO-np are red-shifted (ca. 7 nm) compared to those of CuO-ns while the shoulder band of CuO-np is 32 nm red-shifted with respect to CuO-ns.

The excitation of semiconductor nanoparticles takes place when $h\nu_{exc} \geq E_{conduction} - E_{valence}$. So, there is a minimum energy, E_g^{PL} , required to promote an electron from the valence band to the conduction band. E_g can be estimated from Tauc's law for direct transitions considering the intensity of PL proportional to the absorption coefficient α [42]. Therefore, Equation 1 can be transformed into Equation 4:

$$(Fhv)^2 = k'(hv - E_g^{PL}) \quad (4)$$

The E_g^{PL} can be then estimated from the graphical representation of $(Fhv)^2$ vs $h\nu$. The obtained values for E_g^{PL} are summarized in Table 2.

There is a high concordance among the obtained values regarding the minimum energy difference

Table 2. Bandgap values of CuO nanoparticles.

Nanoparticles	E_g^{ns} , eV	Excitation λ_{exc} , nm	E_g^{PL} , eV
CuO-ns	2.62 ± 0.01	266	2.62 ± 0.06
	4.91 ± 0.05		3.4 ± 0.1
CuO-np	2.47 ± 0.01	264	2.46 ± 0.05
		2.6 ± 0.1
	4.82 ± 0.06		3.4 ± 0.1

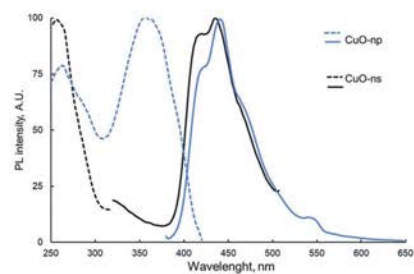


Figure 7. Photoluminescence spectra for dry CuO-ns and CuO-np samples (—) Excitation and (---) emission spectra.

between the valence band and the conduction band, as expected. Neither the chemical environment (solid, solution) nor the calculation methodology seems to influence significantly. Nevertheless, the most energetic transitions whose levels are more sensitive to the environment are indeed affected, appearing a blue-shift as a consequence of the destabilization of the energetic levels when the nanoparticles are in suspension.

3.6. Industrial applications

3.6.1. Lubricant additives

Different suspensions of CuO-ns and CuO-np in base oil were prepared and tested in order to study the effect of the nanoparticle shape as well as the influence of the functionalization on the tribological properties of the oil. The effect of the shape of the nanoparticles was estimated by comparing the coefficient of friction (CoF) and the wear volume (W_D) for suspensions of either raw CuO-ns or raw CuO-np in base oil with those of the neat base oil. The influence of the nanoparticles functionalization was carried out by comparing the CoF and W_D of CuO-np-C₈ and CuO-np-C₁₈ suspensions with those of the neat base oil.

Figure 8(a) clearly shows that a 0.1% w/v (weight/volume) CuO-np oil suspension improved the global lubrication performance, reducing both CoF and W_D (about 10%) compared to the neat base oil. This behavior can be attributed to a mending effect (protective layer formation) between the contacting bodies of CuO-np. It is worth mentioning that CuO-np lubricity properties worsened at high concentration (0.25%CuO-np oil suspension). This fact could be attributed to the aggregation of CuO-np between contacting surfaces which, under pressure, may increase the friction. Unlike CuO-np, performance of CuO-ns suspensions did not improve lubricity at any of the concentrations assayed.

The C₁₈ functionalization of CuO-np (CuO-np-C₁₈ in Figure 9(a)) improved the friction by reducing the CoF (ca. 26%) when compared to the base oil at both concentrations, 0.1% and 0.25% w/v. The alkyl chains not only stabilized the dispersion, but also acted as an additional

soft protecting layer which minimized the hard nanoparticle interior contact with the rolling surfaces. Besides, as can be seen in Figure 9(a), the CoF difference observed for CuO-np-C₁₈ at 0.1% and 0.25% w/v, is lower than in the case of CuO-ns-C₈ nanoparticles. The reason behind may be that CoF reached a minimum when CuO-np-C₁₈ concentration was 0.1% but CoF slightly increased when the concentration was higher, which probably resulted from aggregation of CuO-np-C₁₈ in excessively high concentrations (in this case, more than twice). On the other hand, studies on the wear scar using five different chrome-steel disks revealed that the wear volume was larger for CuO-np-C₁₈ oil suspensions, whatever the concentration used (Figures 8(b) and 9(b)). A plausible explanation could be that hard debris generated during sliding may be entrapped through mechanical mixing into the hydrophobic C₁₈ surface of CuO-np-C₁₈. At the same time, under high load conditions, these mixed debris-CuO-np-C₁₈ may give to the formation of agglomerates during the assay. Upon agglomerates growing, they may become plastic deformed and sandwiched between the sliding surfaces. The dragging of these bigger agglomerated could create a bigger scar compared to the neat CuO-np, but without losing the 'bearing effect' (due to their hydrophobic soft surface) which reduced CoF. An illustration of the proposed mechanism is shown in Figure 10.

It was observed that a low concentration of CuO-np-C₁₈ of 0.05% w/v reduced the wear, since the agglomeration probability also decreased. Simultaneously, the 'bearing-effect' also decrease, being the CoF 12% worse than that of the sample assayed with 0.1% w/v concentration. We can conclude that among the nanoparticles described this work, in comparison with the base oil, CuO-np-C₁₈ offered potential as additives for nanolubrication due to the minimum friction coefficient, while CuO-np could be used as anti-wear additives due to the maximum wear reduction.

3.6.2. Nanoparticles as dye-adsorption removers

Congo Red (CR) a water persistent benzidine-based azo dye (Figure S1), was used in this application as a model compound. CR, highly soluble in aqueous

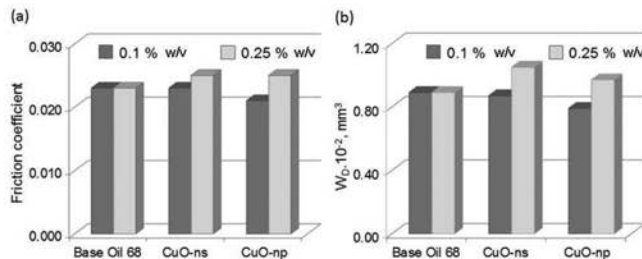


Figure 8. Effect of nanoparticle shapes on tribological properties at 0.1% and 0.25% w/v in B068. (a) Friction coefficient and (b) wear.

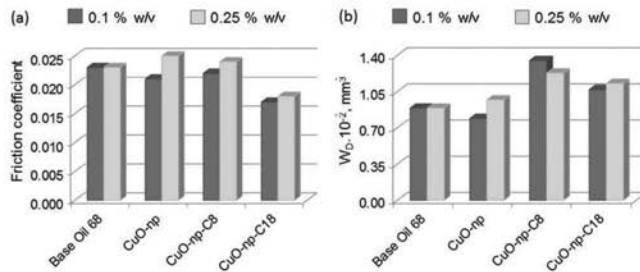


Figure 9. Effect of nanoparticle functionalization on tribological properties at 0.1% and 0.25% w/v in B068. (a) Friction coefficient and (b) wear.

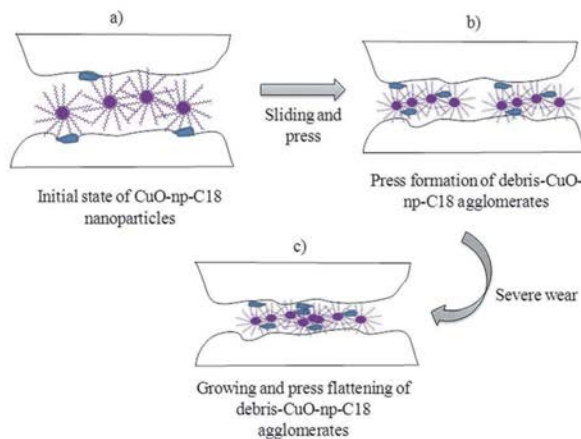


Figure 10. Proposed mechanism for the lubricant effect of nanoparticles.

media, has been reported to be toxic and suspected carcinogen and mutagenic to many organisms, even for humans [40]. This dye is mainly used in the paper and textile industries due to its coloring properties and its presence in water bodies is due to industrial wastewater discharges without proper treatment.

Congo Red has been classified as a persistent pollutant, resistant to the biological degradation, due to its complex stable aromatic structure. However, it can be catalytically photo-decomposed [43]. Based on the fact that some metal oxide nanoparticles have been used as an efficient catalyst for degradation of hazardous dyes [44], a kinetic study of adsorption and degradation of Congo Red from environmental samples was performed in order to gain knowledge about how shape and surface modification of CuO nanoparticles may affect these processes.

The adsorption and degradation studies were monitored by UV-Vis spectrophotometry at room

temperature following the changes in the absorption spectrum of Congo Red in aqueous solutions (Figure 11). As can be seen, the dye exhibits three bands centered at 240 and 350 ($\pi-\pi^*$ transitions in benzene and naphthalene rings, respectively) and 498 nm ($n-\pi^*$ transition of lone pair in the azo group). In contact with CuO-ntp and CuO-ntp-C₁₈, under dark conditions (no photocatalytic effects) the UV-Vis spectra of the supernatant of these suspensions after 1.5 days, revealed no changes in the absorbance ratio of the dye main bands. This fact suggested that the chemical structure of the dye was not modified. However, there was an evident decrease in the absorbance, indicating a reduction in the concentration of Congo Red in the supernatant (ca. 65–70%) probably due to the adsorption of the dye onto the nanoparticles surface.

The influence of nanoparticles shape on the adsorption phenomenon was evaluated by comparing

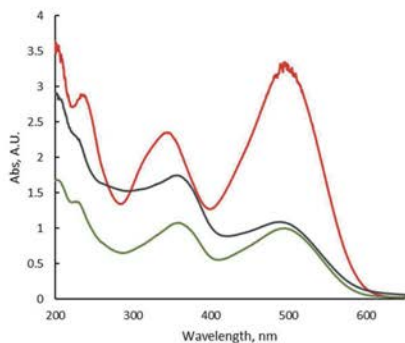


Figure 11. UV-Vis spectra of aqueous Congo Red solution (red line) and in contact with CuO-np (green line) and CuO-np-C₁₈ (black line) in the absence of light. [CR] = 10⁻³ M.

the reduction in the absorbance of the supernatant of two solutions (2.5 · 10⁻⁴ M CR), one containing 7.5 · 10⁻⁸ M CuO-np and the other containing 2.7 · 10⁻⁸ M CuO-np. With this aim, we estimated that suspensions of 7.5 · 10⁻⁸ M CuO-np and 2.7 · 10⁻⁸ M CuO-np have a comparable nanoparticle surface. The surface of the nanoparticles was calculated as the surface of a 10 nm diameter sphere for CuO-np while for CuO-np 22 nm-length and 6 nm-wide dimensions were used. The suspensions were kept in darkness for 10 h to avoid photocatalytic degradation of the dye. Figure 12 (time limited to 5 h) shows the evolution of the dye concentration remaining in solution versus time and as can be observed, the influence of CuO nanoparticles morphology on the adsorption process was marginal.

Adsorption kinetics was analyzed using pseudo-first order, pseudo-second order and intra-particle

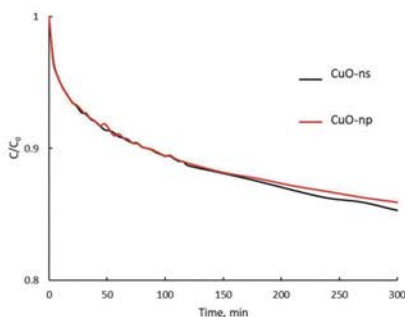


Figure 12. Evolution of Congo Red concentration in solution versus contact time with raw CuO in non-radiated conditions: 0.075 μM CuO-np (black line) and 0.027 μM CuO-np (red line). Initial Congo Red concentration: 2.5 × 10⁻⁴ M.

diffusion models [45]. According to the co-relation coefficient, R, between the experimental data and the values predicted by the different models, the best fit for the adsorption curves corresponded to a pseudo-second-order kinetics, according to equation 5:

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{K \cdot C_e^2} + \frac{t}{C_e} \quad (5)$$

where C_t and C_e represent the adsorbed dye concentration at a time t and the concentration in the equilibrium, respectively, K is the kinetic constant (data included in Table 3 for each Congo Red-nanoparticle system). K are not statistically significantly different for CuO-np and CuO-np solutions due to their similar surface area; however, the CuO-np seemed to be more effective for adsorbing material if we take into consideration that a lower CuO-np concentration was needed to retain the same dye percentage as a higher CuO-np concentration.

As CuO-np offered potential for Congo Red adsorption, similar experiments were then performed using the functional CuO-np nanoparticles and results for pseudo-second-order kinetics are included in Table 3. In comparison with raw CuO-np, the functional ones greatly affected the adsorption kinetics: the constant K increased about 4 and 9 times for CuO-np-C₈ and CuO-np-C₁₈, respectively. From data in Table 3, although the adsorption kinetics increases with the length of the alkyl chain, the adsorption efficiency of Congo Red was about 6 and 8 times higher for CuO-np than for CuO-np-C₈ and CuO-np-C₁₈, respectively.

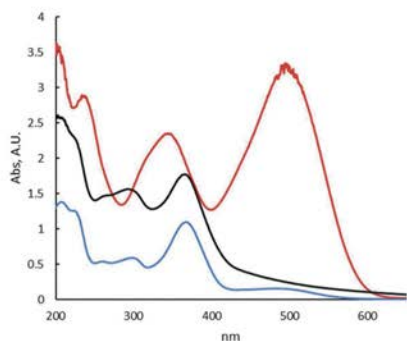
We hypothesized that adsorption of Congo Red by CuO-np is due mainly to hydrogen bonding: the amine groups of Congo Red can form strong hydrogen bonds with the hydroxyl groups on CuO-np. However, a small amount of Congo Red could be adsorbed due to the exposition of charged sulfonic groups but in a limited extent due to steric hindrance among the long surface hydrocarbon chains of functional CuO-np-C₈ and CuO-np-C₁₈.

It is, therefore, expectable that raw CuO-np are effective as pre-concentration systems and as dye-removers. Likewise, long-chain alkyl functionalized nanoparticles should be more effective for the extraction of chemicals with high hydrophobic nature.

3.6.2.1. Photodegradation study of congo red. In the absence of any nanoparticle, the degradation of CR under solar light proceeded at a very low pace (persistent dye), but as can be seen in Figure 13 an almost complete degradation was observed with CuO-np or with CuO-np-C₁₈ under solar light after long time exposition. Figure 13 shows the vanishing of the band at 498 nm and the 20 nm blue-shift of the bands at 240 and 350, indicative of Congo Red degradation products formation. The evolution of the process was followed checking

Table 3. Kinetic parameters for the adsorption process in darkness, fitted with a pseudo-second-order model.

		C_0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	K $\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$	R	Adsorbed dye %
Raw nanoparticles	CuO-ns	63	247	0.993	25.2
	CuO-np	65	273	0.991	26.0
Functional nanoparticles	CuO-np- C_6	11	1024	0.994	4.4
	CuO-np- C_{18}	8	2584	0.993	3.2

**Figure 13.** UV-Vis spectra of aqueous Congo Red solution (red line) and in contact with CuO-np (blue line) and CuO-np- C_{18} (black line) under sunlight. [CR] = 10^{-3} M. Irradiation time: 1.5 days.

the absorbance at 498 nm of the nanoparticle suspension in a $1.0 \cdot 10^{-3}$ M Congo Red solution. Equivalent suspensions kept in darkness during the same time interval of the study were used for comparison.

The final concentration of Congo Red in the sun-exposed suspensions either with functional CuO-np- C_{18} or raw CuO-np was below the detection limit of the used spectrophotometric method, which was interpreted as a 90–95% dye degradation. Similar results were obtained for raw CuO-ns and functional CuO-ns under illuminated conditions (data not shown). As tabulated in Table 4 our results compared favorably with other nanomaterials reported in the literature for the photochemical removal of Congo Red [20,46–49].

The mechanism for the catalytic action of CuO-np (or CuO-ns) and CuO-np- C_{18} , should be different and we proposed that such difference can be found in the spatial restrictions forced by the long alkyl chains upon Congo Red, confining the dye in the

hydrophobic shell and affecting the distance between the dye and the CuO surface itself.

CuO is a p-type semiconductor with a narrow bulk bandgap reported between 1.2 and 2.0 eV [50]. On the contrary, for CuO nanoparticles, as a result of the quantum confinement, larger band gaps have been also reported [16], which are in good agreement with our results. The red shift with decreasing particle size has been suggested to be due to intra-gap states as a result of surface defects [51]. When sunlight photons impinge on CuO NPs, some electrons (e^-) are promoted from the valence band (VB) to the conduction band (CB), thus creating holes (h^+) in the VB. These electron-hole pairs can recombine and release energy as photoluminescence but in the presence of surface materials (eg. O_2 , H_2O , dyes, etc.) some photocatalytic processes could take place. For this last situation, optical key parameters of the CuO NPs must be considered: the band gap (E_g) that corresponds to the difference between the energy levels of the top of the VB (E_{VB}) and the bottom levels of the CB (E_{CB}). E_{CB} and E_{VB} can be calculated using the expressions [52]:

$$E_{CB} = \chi - E^C - (E_g/2) \quad (6)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (7)$$

in which E_{CB} and E_{VB} are the potentials of the conduction and valence bands, respectively, E^C is the free energy corresponding to the hydrogen scale (~ -4.5 eV) [52], E_g and χ are the band gap and the electronegativity of CuO NPs, respectively. The χ is defined as the geometric mean of the absolute electronegativities of the Cu and O atoms. In our calculations, the electronegativity values for Cu and O were taken as 4.48 for Cu and 7.54 for O [53]. The E_{CB} and E_{VB} values for CuO-np- C_{18} are shown in Figure 14(a), in which the relative positions of CB and VB and redox potentials for the couples $H_2O/O^{\cdot-}$ (2.2 eV vs NHE) and $O_2/O_2^{\cdot-}$ (-0.18 eV vs NHE). According to these data, the CB of CuO-np- C_{18} is higher than the redox potential of the system $O_2/O_2^{\cdot-}$ and, consequently, the electrons in the CB could not reduce O_2 to $O_2^{\cdot-}$ radicals. However, contribution from extra electrons to the CB could overcome the energy difference between CB of CuO-np- C_{18} and the redox potential of $O_2/O_2^{\cdot-}$ so that a tunneling charge transfer could be a dominant path to populate the CB. The extra electrons to the CB of CuO-np- C_{18} can be provided by the excited CR, when illuminated under Vis-UV

Table 4. CuO-np and CuO-np- C_{18} compared to the other materials for Congo Red photochemical removal.

Type of nanoparticles	Source of irradiation	Photochemical removal, %	Reference
ZnO	Sun light	85	[46]
CuO nano sheets	UV lamp	12	[14]
BiGdWO ₆	Sun light	90	[47]
TiO ₂	Hg lamp	100	[48]
Nanocomposite films	High pressure Hg lamp	85	[49]
CuO-np	Sun light	90	This work
CuO-np- C_{18}	Sun light	95	This work

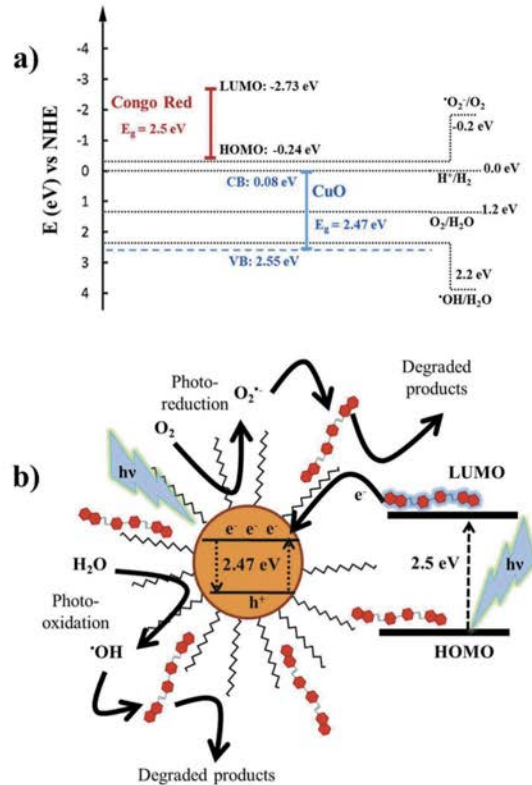


Figure 14. (a) Schematic diagram showing energy levels involved in the Congo Red photocatalytic degradation with CuO-np-C₁₈; b) Graphical representation of radical species and charge transfer in the photocatalytic process.

light which, at the same time, avoids recombination of electron-holes.

The energy gap (ΔE) of CR (2.5 eV, absorption maximum at 498 nm) may provide important information about the interaction with the CuO-np-C₁₈ particles. The E_{HOMO} for CR has been reported at -4.26 eV (-0.24 eV vs NHE) [54]. It follows from our calculations that the energy of the LUMO for CR ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) is -2.73 eV vs NHE, which is more negative than the CB of CuO-np-C₁₈ and then, the excited CR electrons will most likely transfer to the CB of the nanoparticle. In this conjecture, we expect that this electron transfer could provide sufficient driving force the CuO surface reaction with dissolved O₂ to produce O₂^{•-} radicals.

On the other hand, the VB of CuO-np-C₁₈ lies below the redox potential of the couple H₂O/[•]OH what suggests that the holes generated during sunlight absorption by CuO-np-C₁₈ could oxidize surface

H₂O to [•]OH radicals. Both, O₂^{•-} and [•]OH are the primary initiators for the photocatalytic degradation of Congo Red. The proposed mechanism for Congo Red photocatalytic degradation on the CuO-np-C₁₈ is shown in Figure 14(b).

The confinement of Congo Red within the surface alkyl chains not only allowed it to inject electrons into the CV of the CuO-np-C₁₈ to enhance the photocatalytic activity of the nanoparticles, but also the alkyl chains protected the CuO-np core from corrosion which, in turn, makes CuO-np-C₁₈ a good candidate for removal persistent dyes from water.

Conclusions

We have successfully coated copper oxide nanoparticles with alkyl groups. The new materials have been

fully characterized by different spectroscopic tools. These functional CuO nanoparticles were highly stable in oily suspensions compared to the naked CuO ones and their hydrophobic surface may protect them from corrosion. We have demonstrated the applicability of the new materials both in tribology and as dye removers. From a tribological point of view, it has been verified that functional alkyl-CuO nanoparticles as lubricant base oil additives reduced the coefficient of friction, while from an environmental viewpoint the use of both raw CuO and functional alkyl-CuO nanoparticles could be good candidates as dye removers (adsorption and/or photocatalysis) for treating wastewater having persistent dyes as Congo Red.

Acknowledgments

Authors gratefully acknowledge financial support from the Ministerio de Economía y Competitividad and Fondo Europeo de Desarrollo Regional (MINECO/FEDER), Proj# MAT2015-66747-R. Authors wish also to acknowledge the Scientific-Technological Services (SCTs) from the University of Oviedo for TEM, HRTEM, TGA, SDTA and XPS measurements. REPSOL S. A. is kindly acknowledged for providing us with the base oils.


Disclosure statement


No potential conflict of interest was reported by the authors.


Funding

This work was supported by the European Regional Development Fund [MAT2015-66747-R (MINECO/FEDER)]; Ministerio de Economía y Competitividad [MAT2015-66747-R (MINECO/FEDER)].

ORCID

Christian Chimeno-Trinchet  <http://orcid.org/0000-0002-4315-825X>

Alfonso Fernández-González  <http://orcid.org/0000-0001-6240-2222>

Josefa Ángela García Calzón  <http://orcid.org/0000-0002-3031-5471>

Marta Elena Díaz-García  <http://orcid.org/0000-0003-1876-1388>

References

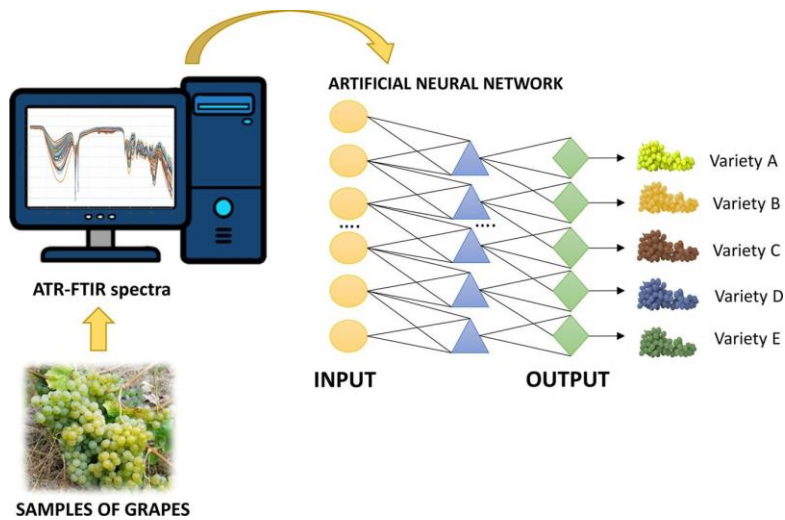
- Zaharia C, Suteu D. Textile organic dyes – characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents – a critical overview. *Org Pollutants Ten Years After Stockholm Convention – Environ Anal Update*. 2012;33. DOI:10.5772/32373
- Gardi I, Mishael YG. Designing a regenerable stimuli-responsive grafted polymer-clay sorbent for filtration of water pollutants. *Sci Technol Adv Mater*. 2018;19(1):588–598.
- Katheresan V, Kansedo J, Lau SY. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review. *J Environ Chem Eng*. 2018;6(4):4676–4697.
- Zhmod B, Pasalskiy B. Nanomaterials in lubricants: an industrial perspective on current research. *Lubricants*. 2013;1:95–101.
- Shahnazar S, Bagheri S, Hamis SBA. Enhancing lubricant properties by nanoparticles additives. *Int J Hydrogen Energy*. 2016;41:3153–3170.
- Greco A, Mistry K, Sista V, et al. Friction and wear behaviour of boron based surface treatment and nano-particle lubricant additives for wind turbine gearbox applications. *Wear*. 2011;271(9–10):1754–1760.
- Hu W, Editor. *Advanced wind turbine technology*. Springer; 2018. Chapter 4. ISBN 978-3-319-78165-5. DOI:10.1007/978-3-319-78166-2
- Zareh-Desari B, Abaszadeh-Yakhforvazani M, Khalilpourazary S. The effect of nanoparticle additives on lubrication performance in deep drawing process: evaluation of forming load, friction coefficient and surface quality. *Int J Precis Eng Manuf*. 2015;16(5):929–936.
- Dai W, Kheireddin B, Gao H, et al. Roles of nanoparticles in oil lubrication. *Tribol Int*. 2016;102(C):88–98.
- Peña-Parás L, Taha-Tijerina J, Garza L, et al. Effect of CuO and Al₂O₃ nanoparticle additives on the tribological behavior of fully formulated oils. *Wear*. 2015;332–333:1256–1261.
- Alves S, Mello VS, Faria EA, et al. Nanolubricants developed from tiny CuO nanoparticles. *Tribol Int*. 2016;100(C):263–271.
- Cetinkaya S, Cetinkara HA, Bayansal F, et al. Growth and characterization of CuO nanostructures on Si for the fabrication of CuO/p-Si Schottky diodes. *Scientific World J*. 2013;2013:6. ID126982.
- Krishnan S, Haseeb ASMA, Johan MR. Low dimensional CuO nanocomposites synthesis by pulsed wire explosion and their crystal growth mechanism. *Ceram Int*. 2014;40(7):9907–9916.
- Sadollahkhani A, Hussain Ibutopo Z, Elhag S, et al. Photocatalytic properties of different morphologies of CuO for the degradation of Congo red organic dye. *Ceram Int*. 2014;40(7):11311–11317.
- Malwal D, Gopinath P. Enhanced photocatalytic activity of hierarchical three dimensional metal oxide@CuO nanostructures towards the degradation of Congo red dye under solar radiation. *Catal Sci Technol*. 2016;6(12):4458–4472.
- Zhang Q, Zhang K, Xu D, et al. CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Pro Mater Sci*. 2014;60:208–337.
- Socrates G. *Infrared and raman characteristic group frequencies: tables and charts*. 3rd ed ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd; 2001.
- Gandhi S, Subramani RHH, Ramakrishnan T, et al. Ultrasound assisted one pot synthesis of nano-sized CuO and its nanocomposite with poly(vinyl alcohol). *J Mater Sci*. 2010;45:1688–1694.
- Nakamoto K. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. New York: John Wiley & Sons; 1963.
- Pereira DC, de Faria DLA, Constantino VRL. CuII hydroxy salts: characterization of layered compounds by vibrational spectroscopy. *J Braz Chem*. 2006;17(8):1651–1657.

- [21] El-Nahhal IM, Elmanama AA, Amara N, et al. The efficacy of surfactants in stabilizing coating of nanostructured CuO particles onto the surface of cotton fibers and their antimicrobial activity. *Mat Chem Phys*. 2018;215:221–228.
- [22] Baraton MI. FT-IR surface study of nanosized ceramic materials used as gas sensors. *Sens Actuators B*. 1996;31:33–38.
- [23] Ribárik G, Ungár T, Gubicza J. MWP-fit: a program for multiple whole-profile fitting of diffraction peak profile by ab initio theoretical functions. *J Appl Cryst*. 2001;34:669–676.
- [24] Vorokh AS. Scherrer formula: estimation of error in determining small nanoparticle size. *Nanosystems*. 2018;9(3):364–369.
- [25] Uvarov V, Popov I. Metrological characterization of X ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nanoscale materials. *Mater Charact*. 2013;85:111–123.
- [26] Liu X, Cheng Y, Li X, et al. High-efficiency and conveniently recyclable photo-catalysts for dye degradation based on urchin-like CuO microparticle/polymer hybrid composites. *Appl Surf Sci*. 2018;439:784–791.
- [27] Chandrappa KG, Venkatesha TV. Electrochemical bulk synthesis and characterisation of hexagonal-shaped CuO nanoparticles. *J Exp Nanosci*. 2013;8(4):516–532.
- [28] Prakash SP, Gopidas KR. Palladium-nanoparticle-linked organic frameworks: heterogeneous recyclable catalysts in aqueous medium. *Chem Cat Chem*. 2014;6:1641–1651.
- [29] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST standard reference database 20. (Version 4.1). Available from 2018 Nov 11. DOI:10.18434/T4T88K
- [30] Techane SD, Gamble LJ, Castner DG. Multitechnique characterization of self-assembled carboxylic acid-terminated alkanethiol monolayers on nanoparticle and flat gold surfaces. *J Phys Chem C*. 2011;115:9432–9441.
- [31] Goris B, Bals S, Van Den Broek W, et al. Atomic-scale determination of surface facets in gold nanorods. *Nat Mater*. 2012;11:930–935.
- [32] Zhou K, Wang R, Xu B, et al. Synthesis, characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes. *Nanotechnology*. 2006;17:3939–3943.
- [33] Su D, Xie X, Dou S, et al. CuO single crystal with exposed {001} facets-A highly efficient material for gas sensing and Li-ion battery applications. *Sci Rep*. 2014;4:5753.
- [34] Villarreal E, Li GG, Zhang Q, et al. Nanoscale surface curvature effects on ligand-nanoparticle interactions: a plasmon-enhanced spectroscopic study of thiolated ligand adsorption, desorption, and exchange on gold nanoparticles. *Nano Lett*. 2017;17:4443–4452.
- [35] Dhaneswar D, Nath BC, Phukonc P, et al. Synthesis and evaluation of antioxidant and antibacterial behavior of CuO nanoparticles. *J Colloids Surf B*. 2013;101:430–433.
- [36] El-Trass A, ElShamy H, El-Mehasseb I, et al. CuO nanoparticles: synthesis, characterization, optical properties and interaction with amino acids. *Appl Surf Sci*. 2012;258(7):2997–3001.
- [37] Borgohain K, Mahamuni S. Formation of single-phase CuO quantum particles. *J Mater Res*. 2002;17(5):1220–1223.
- [38] Tauc J, Grigovici R, Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys Status Solidi*. 1966;15:627–637.
- [39] Yin M, Wu C-K, Lou Y, et al. Copper oxide nanocrystals. *J Am Chem Soc*. 2005;127(26):9506–9511.
- [40] Chemical Book. cited 2018 Oct 3 Available from https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB1261000.htm
- [41] Kaur M, Muthe KP, Deshpande SK, et al. Growth and branching of CuO nanowires by thermal oxidation of copper. *J Crystal Growth*. 2006;289(2):670–675.
- [42] Valeur B, Berberan-Santos MN. Molecular fluorescence: principles and applications. 2nd ed ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag &Co. KGaA; 2013.
- [43] Mahajan P, Kaushal J. Degradation of congo red dye in aqueous solution by using phytoremediation potential of *Chara vulgaris*. *Chitkara Chem Rev*. 2013;1(1):67–75.
- [44] Zhang Y, Gao F, Wanjala B, et al. High efficiency reductive degradation of a wide range of azo dyes by SiO₂-Co core-shell nanoparticles. *Appl Catal B Environ*. 2016;199:504–513.
- [45] Corton E, García-Calzón JA, Díaz-García ME. Kinetics and binding properties of chloramphenicol imprinted polymers. *J Non-Crystalline Solids*. 2007;353(8–10):974–980.
- [46] Ong CB, Mohammad AW, Rohani R, et al. Solar photocatalytic degradation of hazardous congo red using low-temperature synthesis of zinc oxide nanoparticles. *Process Saf Environ Prot*. 2016;104(B):549–557.
- [47] Shanbogh PP, Swain D, Narayana C, et al. Distinct phase formation of BiREWO 6 (RE = La–Yb) nanoparticles by a one step hydrothermal synthesis and their photocatalytic applications. *Cryst Growth Des*. 2018;18(4):1935–1939. DOI:10.1021/acs.cgd.7b01774
- [48] Curkovic L, Ljubas D, Juretic H. Photocatalytic decolorization kinetics of diazo dye Congo Red aqueous solution by UV/TiO₂ nanoparticles. *React Kinet Mech Catal*. 2010;99:201–208. DOI:10.1007/s11444-009-0098-x
- [49] Alshabanat MA, AL-Azany MM. An experimental study of photocatalytic degradation of congo red using polymer nanocomposite films. *J Chem*. 2018;2018:8.
- [50] Rakhshani AE. Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide – a review. *Solid-State Electron*. 1986;29(1):7–17.
- [51] Rehman S, Mumtaz A, Hasanain SK. Size effects on the magnetic and optical properties CuO nanoparticles. *J Nanopart Res*. 2011;13(6):2497–2507.
- [52] Li Q, Meng H, Zhou P, et al. Zn_{1-x}Cd_xS solid solutions with controlled bandgap and enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity. *ACS Catal*. 2013;3(5):882–889.
- [53] Pearson RG. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. *Inorg Chem*. 1988;27(4):734–740.
- [54] Chen JH, Li YQ, Long QR. Molecular structures and activity of organic depressants for marmatite, jamesonite and pyrite flotation. *Trans Nonferrous Met Soc China*. 2010;20(10):1993–1999.

Artificial Neural Network and Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy to identify the chemical variables related to ripeness and variety classification of grapes for Protected. Designation of Origin wine production

Clarissa Murru, Christian Chimeno-Trinchet, Marta Elena Díaz-García,
Rosana Badía Laíño, Alfonso Fernández-González

Computers and Electronics in Agriculture 2019, 164, 104922





Contents lists available at ScienceDirect

Computers and Electronics in Agriculture

journal homepage: www.elsevier.com/locate/compag

Original papers

Artificial Neural Network and Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy to identify the chemical variables related to ripeness and variety classification of grapes for Protected. Designation of Origin wine production



Clarissa Murru, Christian Chimeno-Trinchet, Marta Elena Díaz-García (Professor), Rosana Badía-Laiño (PhD), Alfonso Fernández-González (PhD)*

Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo, C/ Julián Clavería s/n, 33006 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:
Artificial neural networks
Grapes
Connection weight algorithm
ATR-FTIR

ABSTRACT

The vineyard grown in the territories included in the Protected Designations of Origin (PDO) classification of the European Union, present unique organoleptic properties of colour, aroma and flavour. Development of techniques for identifying grape varieties or ripeness among other characteristics, are key interesting for the PDO control and quality.

Attenuated total reflectance (ATR) allows fast recording spectra without sample pre-treatment, thus avoiding undesired physical and/or chemical changes of the sample. This method works in a rapid, non-destructive and easy-to-use way. The fast-fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis of five grape varieties (*Albarín blanco*, *Mencia*, *Verdejo negro*, *Albarín negro* and *Carrasquín*) used for wine production of PDO *Vino de Cangas* provided information enough for the identification of grape class using artificial neural networks (ANN).

Despite the statistical similitude of the FTIR spectra among different grapes and maturity state, ANN resulted to be a helpful tool for classifying grape samples according to the variety or to their ripeness degree. Furthermore, compounds present in grapes that can most influence such classification can be outlined from the ANN. In this context, pectin and polysaccharides are especially significant in variety and ripeness identification, whereas polyphenols and fructose provide useful information for ripeness degree classification of grapes.

1. Introduction

Commonly, viticulture is restricted to territories where the exposition to the sun lasts for long periods of the year. This makes the countries around the Mediterranean Sea outstanding places for grape culture and wine industry, thus becoming the most famous producers and exporters of wine. Spain is known for being a sunny country which dedicates huge extensions of terrain to viticulture, having seventy-five different Protected Denominations of Origin (PDO) for wine.

Polyphenolic compounds constitute an important aspect in the quality of grapes and wines and can be found in high concentrations in the skin of fruits, having important and different roles as secondary metabolites (Crozier et al., 2006). Polyphenolic compounds can be divided into two groups: non-flavonoid (hydroxybenzoic and hydroxycinnamic acids and stilbenes) and flavonoid compounds (anthocyanins, flavan-3-ols and flavonols). Among the flavonoid compounds,

anthocyanins are the family of polyphenols responsible for colour in grapes and young wines, while flavan-3-ols (monomeric catechins and proanthocyanidins) are mainly responsible for the astringency, bitterness and structure of wines (Singleton and Essau, 1969). For its part, flavonols (quercetin, myricetin, kaempferol, isorhamnetin and their glycosides), contribute to bitterness. In grape berries, flavonols are the most abundant phenolic compounds in grape skins, while grape seeds are rich in flavan-3-ol (Rodríguez-Montealegre et al., 2006). The concentration of phenolic compounds in grapes depends on the variety of grapevine and it is influenced by viticultural and environmental factors (Broussaud et al., 1999).

Another important group of chemicals that provide useful information for characterization of different varieties of fruit are those located in the skin cell wall. The primary cell wall of plants mainly consists of various polysaccharides (pectins, hemicelluloses and cellulose) and comparably, smaller amounts of structural glycoproteins,

* Corresponding author.

E-mail address: fernandezgalfonso@uniovi.es (A. Fernández-González).

<https://doi.org/10.1016/j.compag.2019.104922>

Received 5 April 2019; Received in revised form 24 May 2019; Accepted 22 July 2019
0168-1699/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

phenolic esters, minerals and enzymes (Szymanska-Chargot and Zdunek, 2013). Plant cell walls and their constitutive polysaccharide networks are vital with regard to the mechanical properties of the plant organ, such as stiffness or strength.

Chemometric techniques coupled to Near Infrared (NIR), FTIR or ATR-FTIR have been successfully applied for identifying plant leaves (Da Luz, 2006), for studying adulteration of cumin seed oil (Arslan et al., 2019) or grape nectars (Miaw et al., 2018), for determining the geographic origin of chardonnay grapes (Gambetta et al., 2019), for classifying different brands of fruit wines (Kumar et al., 2019) or for identifying apples used in the production of cider (Fernández-González et al., 2014).

The aim of the present work is to use the absorption bands in the mid-IR region, which reveals information about the type of molecules present in the grape skins in a fast, powerful and non-destructive way. The basis of the measurements relies on the wavelength-dependent interaction of light with the skin grape components. The FTIR technique, coupled with the use of chemometric procedures to extract the information from the IR spectrum (Kumar et al., 2019; Fernández-González et al., 2014), provides an accurate, reliable method suitable for discriminating grape varieties despite the quite similar composition of their skins. Also, FTIR-chemometrics, may provide important information for assessing ripeness degree classification of grapes.

Results obtained demonstrate that FTIR coupled to chemometrics allows the consistent identification of several grape varieties used for the production of *PDO Vino de calidad de Cangas (Wine Cangas Quality)*, which must be exclusively made with the admitted and/or authorized grape varieties, as the listed in the legislation (Table 1) (Boletín Oficial del Principado de Asturias, 2008). The sample grapes used in this work come from a small vineyard in northern Spain (Cangas de Narcea, Asturias), endowed with an especial microclimate and soil suitable for viticulture. The wines derived from this vineyard own PDO according to the classification of the European Union (Boletín Oficial del Principado de Asturias, 2008; Commission delegated regulation (EU), 2014) and present unique organoleptic characteristics in terms of colour, aroma and flavour, looking clean, bright and a right alcohol/acidity balance.

2. Materials and methods

2.1. Grape samples and leaves collection

Grapes of five varieties *Albarín blanco (AB)*, *Mencia (MN)*, *Verdejo negro (VN)*, *Albarín negro (AN)* and *Carrasquin (CQ)* were kindly provided by “Bodegas Vidas” cellar.

Every week (along 3 weeks) three different clusters of three different plants (nine clusters) were collected for every variety. Three different grapes were collected from every cluster, yielding 27 grapes

per variety and week (a total of 135 grapes per week). During the third week, grapes from varieties AB and VN could not be collected due to the industrial needs of the vineyard.

Leaves for every variety were collected every week along three weeks. A single leaf was taken every time from three different plant to avoid its further damage.

2.2. Instrumentation

A Varian 670-IR spectrometer equipped with a DLATGS detector and a diamond-based Golden Gate ATR device was used for all the measurements. Mathematical data processing and calculations were performed with MatLab R2018a from Mathworks.

2.3. Measurement protocol

Grapes were thoroughly washed with distilled water prior to analysis. A thin skin layer was cut using a scalpel and the external part brought into close contact with the ATR diamond. Every grape skin was sampled three times and its spectrum was recorded from 600 cm^{-1} to 4000 cm^{-1} with resolution 4 cm^{-1} (average of 16 scans). A final number of 1053 spectra were recorded. Leaves were analysed without any previous treatment taking the FTIR spectra in different points of their surface. A total number of 135 spectra were recorded. Unused grapes and leaves were frozen for future needs.

2.4. Artificial Neural Network (ANN) training

Data were randomly selected between training (85%) and test (15%) datasets. Performance of ANN was checked with cross-validation (15%) of training dataset. The selected ANN for this work is a two-layer feed-forward network with a simple perceptron with sigmoidal activation, and the network was trained with a scaled conjugate gradient backpropagation. Four different ANN were trained: for classifying grapes (Gr-ANN), for identifying ripeness (Ri-ANN) and for identifying the grape variety and ripeness from the leaf spectra (LeGr-ANN and LeRi-ANN), each of which consisted on an input layer with forty variables, a hidden layer with 10 neurons and an output layer with 5 components (Gr-ANN and LeGr-ANN) or 3 components (Ri-ANN and LeRi-ANN). In the context of this work, ripeness means the number of weeks passed since the first sampling (week 1). Forty different mid-IR peaks were selected, whose areas were used as input variables. These peaks were selected taking into account the absorption maxima at which the main chemical components of the grape skin absorbed IR radiation. Every peak was normalized with the MatLab *mapminmax* function, so the input data were in the range $[-1, 1]$. Every spectrum was taken as the average of 16 scans, providing a good signal-to-noise ratio. Furthermore, the use of peak areas instead of heights contributed to minimize the effect of the noise in the signal. Consequently, no further noise-reduction protocol was followed so as not to overload the system with calculations.

3. Results and discussion

The mid-IR spectra provide precise information about the chemical groups present in the skin of the grapes. In this case the peaks of the spectra obtained (Fig. 1) correspond to the following functional groups: 2916 and 2849, stretching (CH_2); 1733, stretching (C=O) ester; 1687 stretching (C=O) acid; 1629 stretching (COO^-); 1470, 1386 and 761 bending (CH_2); 1210 and 825 ring vibration; 1060 glycosidic bond (C-O-C); 960 bending (C-O). The spectra of the different varieties of grapes were very similar to the naked eye. In order to check whether this similitude was statistically significant, a study of the correlation coefficient of every variety pair was carried out with the aim to evaluate if the spectral difference for every variety pair was significantly different from zero.

Table 1
Varieties of grapes allowed in PDO “Vino de Calidad de Cangas”.
The varieties used in this study appear in bold.

Accepted varieties	Albarín blanco Albillo Gamacha tintorera Mencia Picapoll blanco Extra Verdejo negro
Authorized varieties	Albarín negro Carrasquin Godello Gewurztraminer Merlot Pinot noir Syrah

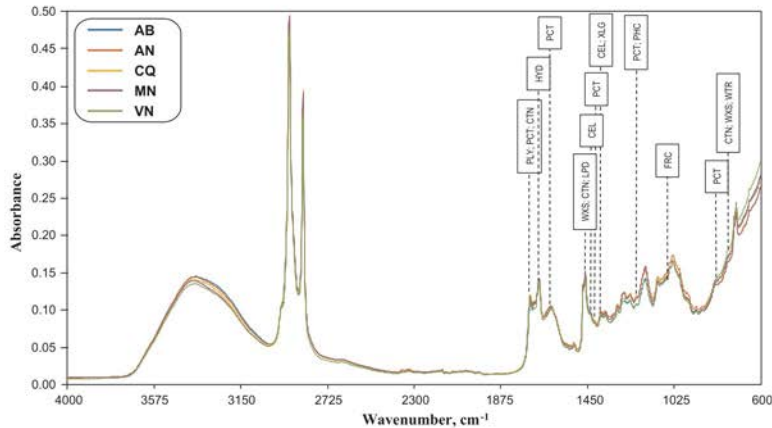


Fig. 1. Mean spectra of the grape skin of the five tested varieties in this work: albarín blanco (AB), albarín negro (AN), carrasquín (CQ), mencia (MN) and verdejo negro (VN). Cellulose (CEL), cutin (CTN), fructose (FRC), hydroxycinnamic acids (HYD), lipids (LPD), pectins (PCT), phenolic compounds (PHC), polyesters (PLY), water (WTR), waxes (WXS) and xyloglucan (XLG).

In a first step, the correlation coefficient as suggested by Varmuza et al. (Varmuza et al., 2003) was determined (Eq. (1)) and the probability p associated to the Student's t value was then calculated from that correlation coefficient.

$$\text{COR}_{a-b} = \frac{z_a z_b}{\|z_a\| \|z_b\|} \quad (1)$$

where z_a and z_b are the mean-centred absorbance spectra calculated according to Eq. (2):

$$\vec{z}_a = \vec{x}_a - \vec{1} \cdot \bar{x}_a \quad (2)$$

In which x_a the vector containing the absorbances of compound a , $\vec{1}$ the vector (1, 1, 1, ...) and \bar{x}_a the mean value of the absorbances of compound a . The degrees of freedom are the number of wavenumbers scanned, 1765.

Using Li's approach (Li et al., 2006), the null-hypothesis (H_0 = 'the spectra are not correlated') is discarded if p value falls below 0.05. Results are collected in Table 2.

The probability associated for the t -values shown in Table 2 are below 10^{-5} in every case and, consequently it is possible to discard the null-hypothesis of not being correlated. These results could be understood taking into account that the chemical composition of the grapes skin is correlated in the different grape varieties, even in AB which is

Table 2
Similitude of IR absorbance spectra of the different varieties of grapes according to COR and Student's t .

COR t	AN	CQ	MN	VN
AB	0.9973	0.9984	0.9983	0.9959
AN	<i>13.5841</i>	<i>17.4448</i>	<i>17.2682</i>	<i>11.0407</i>
CQ		<i>0.9985</i>	<i>0.9985</i>	<i>0.9964</i>
MN		<i>18.2114</i>	<i>18.3300</i>	<i>11.7384</i>
VN			<i>0.9996</i>	<i>0.9933</i>
			<i>35.3545</i>	<i>8.6135</i>
				<i>0.9941</i>
				<i>9.1972</i>

Italics show the associated t -values.

the only one white grape in the study.

Once confirmed that the different varieties are all correlated, the next step was to guess whether the spectra could be considered statistically undistinguishable or not. For doing that, a statistical study of the spectral differences between each possible variety pair was carried out. If two spectra are similar, the mean value of the absorbance differences, as defined in Eq. (3), should be 0.

$$\text{Dif}_{a-b} = (\vec{a} - \vec{b}) \quad (3)$$

However, spectral differences didn't follow a normal distribution according to the Kolmogorov-Smirnov test and, therefore, Student's t was not applicable. Alternatively, we applied a Wilcoxon Signed Rank test to check whether the median was 0 for all possible variety pairs (avoiding self-comparisons). For each possible combination it resulted to be $p < 10^{-5}$ except for pair MN-VN, with $p = 0.476$. This means that the spectral differences of every variety pair had a median significantly different from zero, with the exception of MN-VN.

With these results in mind, a good chance for recognizing the grape variety using an ANN (Gr-ANN) was expected. To tackle it, four different ANN, one at every ripeness status (1 week, 2 weeks or 3 weeks) and a fourth (pooling together all the data) were assayed. The results collected in Tables S1 (Supplementary Information) represent the matches (percentage of grapes correctly classified) and reliability (percentage of the grapes classified into a variety, which really belongs to it, or 100 - percentage of false positives) for the test dataset classification at three different stages of ripening, as well as the area under ROC curve AUC (Table 3). Unfortunately, no AB or VN grapes could be collected the last week due to the industrial needs of the vineyard.

In all the cases, the area under ROC curve (AUC) value is over 0.96, indicating a good performance of the classification. It is worth noting that a diminution of the global performance of the network was observed when the ripeness of the grape was not taken into consideration (83.3% average matches) when compared to the performance for every week separately (90.6%, 87.7% and 95.2% average matches). In order to identify the origin of this effect, we trained a second ANN (Ri-ANN) to evaluate the ripeness degree regardless of the grape variety, whose results are summarised in Tables 4 and S2.

Our overall success rates in the grape classification of 91.2%

Table 3
Results of the classification of the training dataset for every variety at different ripeness states.

Gr-ANN		AB	AN	CQ	MN	VN	Average
1st week	Matches	76.9%	100%	100%	91.7%	84.6%	90.6%
	Reliability	83.3%	90.9%	86.7%	91.7%	100%	90.5%
AUC (1st week)		0.9979	0.9980	0.9917	0.9993	0.9994	
	Matches	100%	77.8%	75.0%	85.7%	100%	87.7%
2nd week	Reliability	94.4%	63.6%	90.0%	92.3%	100%	88.1%
	AUC (2nd week)	0.9997	0.9625	0.9739	0.9690	0.9997	
3rd week	Matches	–	92.9%	100%	92.9%	–	95.2%
	Reliability	–	100%	80.0%	100%	–	93.3%
AUC (3rd week)		–	0.9816	0.9798	0.9840	–	
	Matches	95.5%	70.3%	81.0%	77.4%	92.3%	83.3%
All pooled together	Reliability	87.5%	81.3%	81.0%	66.7%	100%	83.3%
	AUC (all)	0.9981	0.9585	0.9456	0.9591	0.9971	

Table 4
Results of the identification of the ripening week regardless of grape variety.

Ri-ANN		1st week	2nd week	3rd week
Mixed varieties	Matches	88.7%	83.1%	80.0%
	Reliability	85.5%	83.1%	84.2%
Area under ROC curve		0.9844	0.9562	0.9758

(average of weekly classification) or 83.3% (pooling all weeks together) as well as the success rate for identifying the ripeness degree of 83.9% is better than the success rates obtained by Gambetta et al. for identifying the geographical origin of Chardonnay grapes (81–83%) (Gambetta et al., 2019). Although better results can be found in the literature too (success rate 97.2%) (Arana et al., 2005), they are not directly comparable to ours as the classification was carried out just for only two varieties (Viura and Chardonnay) instead of five as in the present work. Cozzolino et al. (2012) in a two-case classification (Chardonnay and Riesling) also present poorer results (86%) when using the grape juice instead of the grapes themselves.

The success rate of the Ri-ANN was lower than that of Gr-ANN, thus suggesting a stronger dependence of the IR spectra on the grape variety rather than on the ripeness degree. This fact was expectable considering the chemical changes that the grape skin may suffer over the short period of three weeks. On the other hand, since the whole pool of 40 variables were used in Gr-ANN and Ri-ANN, it was possible that those variables influencing more the ripeness degree were contributing to mask the variety identification and vice-versa. For this reason, new approaches were carried out to evaluate which experimental variables were influencing the most every trained ANN.

Several algorithms have been described with this purpose, being the Connection Weight Algorithm as proposed by Olden et al. (Olden et al., 2004) one of the most accurate. The Connection Weight Algorithm was carried out independently for each output neuron (that is, each target variety). Details are collected in Tables S3 and S4. When analysing the three Gr-ANN trained with a controlled ripeness degree, the critic variables resulted to be 35, 33, 27, 24, 16, 5 and 3; when checking the Gr-ANN trained with all the grape samples regardless of the ripeness degree, the variables selected were 35, 3, 36, 33, 5 and 2. Variables 35, 33, 5 and 3 were common to both lists, suggesting that they had the most weight in the variety identification. Finally, we classified the variables according to the number of times they appear considering all the classifications together (1st week, 2nd week, 3rd week and all Gr-ANN) finding as main variables 35, 33, 3, 5, 36, 27 and 16 (sorted in decreasing importance). Similarly, the application of the Olden's Connection Weight Algorithm to the Ri-ANN showed that the ripeness-related variables were 6, 30, 19 and 9. Table 5 summarises these variables and their assignment to chemical compounds in grape skin (Kumar et al., 2019; Nogales-Bueno et al., 2017; Szymanska-Chargot and Zdunek, 2013; Socrates, 2001; sdb.sdb.aist.go.jp, 2019; Heredia-Guerrero et al., 2014; Medina-Plaza et al., 2016). The peak at

Table 5
Chemical assignation of the main influencing variables (Kumar et al., 2019; Nogales-Bueno et al., 2017; Medina-Plaza et al., 2016).

Variable #	Associated to	Wavenumber	Compound
3	Variety	1733 cm ⁻¹	Polyesters, pectins, cutin
5	Variety	1687 cm ⁻¹	Hydroxycinnamic acids
6	Ripeness	1629 cm ⁻¹	Pectin
9	Ripeness	1386 cm ⁻¹	Cellulose, Xyloglucan
16	Variety	1210 cm ⁻¹	Possibly pectin or phenolic compounds
19	Ripeness	1063 cm ⁻¹	Fructose
27	Variety	761 cm ⁻¹	Probably cutin and waxes; possible water
30	Ripeness	1470 cm ⁻¹	Waxes, cutin, lipids
33	Variety	1417 cm ⁻¹	Carboxylate (pectin ester group)
35	Variety	825 cm ⁻¹	Pectin
36	Variety	1433 cm ⁻¹	Cellulose

1210 cm⁻¹ (variable #16) was not easy to assign, but considering the FTIR spectra accessible from the *Spectral Database for Organic Compounds SDBS* (SDBS, 2019), apple pectin exhibits intense absorption at 1250 cm⁻¹ and citrus pectin at 1210 cm⁻¹, it was plausible that the grape absorption at 1210 cm⁻¹ arose from pectin too, although other authors assign this band to phenolic compounds (Cozzolino et al., 2012). The IR band corresponding to variable #27 is that at 761 cm⁻¹. Although this band is difficult to assign too, it is quite close to the δ (CH₂) rocking from cutin and waxes as reported by Heredia-Guerrero et al (Heredia-Guerrero et al., 2014) and can also be assigned to water, according to Cozzolino et al. (Cozzolino et al., 2012). Fructose, with an absorption peak at 1070 cm⁻¹ has also been described as the most contributing variable to the identification of the geographical origin of Chardonnay grapes by Gambetta et al. (Gambetta et al., 2019). Fructose, at 1070 cm⁻¹, together with water, at 780 cm⁻¹, and phenolic compounds, at 1256 cm⁻¹, seem to play also an important role in the identification between Chardonnay and Riesling varieties in grape juices according to Cozzolino's work (Cozzolino et al., 2012). These wavenumbers are consistent with the variables shown in Table 5. It is clear that pectin has a strong influence both in the variety identification and in the ripeness degree. Polyphenols and sugar (fructose) are closely related to the ripeness degree as already described (Medina-Plaza et al., 2016), and appear as important variables in our results too.

Once identified the main variables, the network was trained again using only the most influencing variables (35, 33, 3, 5, 36, 27 and 16 for Gr-ANN and 6, 30, 19 and 9 for Ri-ANN), but less satisfactory results were obtained (best match rate for Gr-ANN 74.4%, best reliability for Gr-ANN 79.2%; best match rate for Ri-ANN 82.5%, best reliability for Ri-ANN 64.4%). Despite using the most representative variables, a drastic reduction in the number of them impaired the success rate.

Once found which variables were mainly involved in the classification, we tried to understand the confusion matrices of Gr-ANN

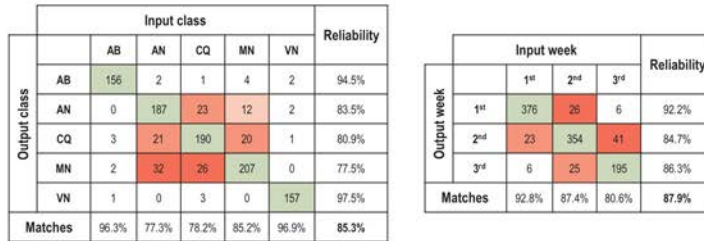


Fig. 2. Confusion matrices considering training, validation and test datasets for Gr-ANN (left) and Ri-ANN (right). Red colour remarks worst results. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 6

Variables in common in the different varieties.

Variety	Shares	Details
AB	3 vars with 3 varieties	AN (#33 and #36), CQ (#3), MN (#3)
AN	4 vars with 3 varieties	AB (#33 and #36), MN (#35), VN (#2 and #35)
CQ	2 vars with 3 varieties	AB (#3), MN (#3) and VN (#5)
MN	2 vars with 4 varieties	AB (#3), AN (#35), CQ (#3) and VN (#35)
VN	3 vars with 3 varieties	AN (#2 and #35), CQ (#5) and MN (#35)

(regardless of ripeness state) and Ri-ANN. These matrices were prepared with the whole dataset (training, validation and test data) and are shown in Fig. 2. The main confusions occur with varieties AN, CQ and MN which are more frequently misclassified than VN and AB. It is important to state that AN is the worst identified variety (poorest number of matches) and MN the most wrongly chosen (poorest reliability). These facts could be explained considering that AN is the variety which shares more variables with other varieties (5 variables with three

Table 7

Results of the classification of the training dataset for the leaves.

LeGr-ANN		AB	AN	CQ	MN	VN
Leaves	Matches	50.0%	75.0%	41.7%	50.0%	40.0%
	Reliability	25.0%	54.5%	445.5%	66.7%	66.7%
Area under ROC curve		0.8677	0.8588	0.8198	0.9021	0.7875

Table 8

Results of the identification of the ripening week regardless of grape variety obtained from the leaves.

LeRi-ANN		1st week	2nd week	3rd week
Mixed varieties	Matches	80.0%	54.4%	22.2%
	Reliability	63.2%	42.9%	100.0%
Area under ROC curve		0.8891	0.7955	0.8510

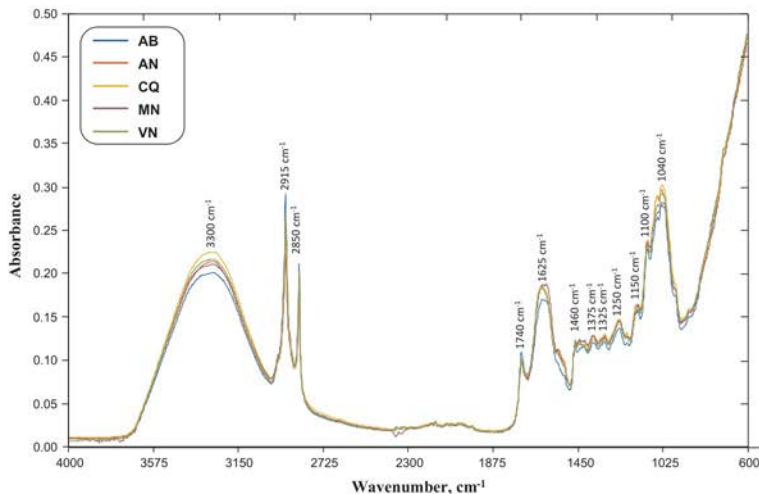


Fig. 3. Mean spectra of the leaves of the five tested varieties in this work: Albarín Blanco (AB), Albarín Negro (AN), Carrasquín (CQ), Mencia (MN) and Verdejo Negro (VN).

different varieties, see Table 6) and, therefore, it is more likely to be misclassified. On the other hand, MN is the only variety which has at least one variable in common with the others (Table 6). Sharing a variable with every variety makes easier for them to be included in a given category (poor reliability).

Concerning the confusion matrix for the Ri-ANN, it was clear that every week was mistaken with each other in a similar extent with the exception of weeks 1st and 3rd. This was easily explained if we notice that every variety share with each other just two variables: 1st and 2nd share #6 and #19, 2nd and 3rd share #6 and #9 and 1st and 3rd share #6 and #30. However, as shown in Table S4, variables #6 and #30 are the two with the most weight in their respective weeks.

So as to get more information, the possibility of identification of the grape variety through the FTIR spectrum of the leaves was evaluated. Since the chemical composition of the leaves was not expected to change with the fruit ripeness, results regarding this identification were expected to be poor. Mean spectra of the leaves of the five different vines are shown in Fig. 3. Similarly, to the statistical analysis of the grapes, leaves showed a high correlation degree (details in Table S5) with probabilities below 10^{-5} which allow discarding the null-hypothesis of not being correlated. As in the case of grapes, the spectral difference between two varieties yielded non-normal distributions according to the Kolmogorov-Smirnov test, so we performed again a Wilcoxon signed rank test. Every possible combination showed a p value below 10^{-3} with the exception of AN-VN ($p = 0.0569$), CQ-VN ($p = 0.7033$) and MN-VN ($p = 0.1400$). This implies that these pairs are very similar, without a statistically significant difference. With this information, poorer results than those obtained with the grapes were expected.

The results in Tables 7 and S6 collect the matches (percentage of leaves correctly classified) and reliability (percentage of the leaves classified into a variety, really belongs to that variety, 100-percentage of false positives) for the test dataset classification without considering the degree of maturity, as well as the area under ROC curve.

Finally, we wanted to check whether the leaves change enough during the maturation of the grape to obtain the ripeness degree of the fruit from the IR-spectrum of the leaf. We trained then a new ANN with the IR data obtained from the leaves (LeRi-ANN) whose results are shown in Tables 8 and S7.

No further studies on the LeGr-ANN and LeRi-ANN were performed due to the poor results obtained in the above experiments.

4. Conclusions

Despite being statistically similar, the FTIR spectra of the grape skin retain information enough to enable the identification of the grape variety using Artificial Neural Networks. ANN resulted to be a good choice for identifying the grape varieties involved in the *PDO Vino de Calidad de Cangas* production as well as the ripeness degree. The use of Olden's Connection Weight Algorithm allowed identifying the most influencing wavenumbers and chemical compounds, indicating that pectin was important for both identification of variety and the ripeness degree. As expected, fructose played an important role in the ripeness degree while polyphenols do not seem to affect the identification of the samples. Similar studies on the grape leaves did not yield relevant results because the chemical composition evolution of the studied plants was not as different as the one of the grapes in the collection time range.

Acknowledgements

Authors would like to acknowledge Beatriz Pérez-García and *Bodegas Vidas* wine cellar for providing the leaves and grapes for this study. We would like to acknowledge the Ministerio de Economía y Competitividad and European Regional Development Fund (MINECO/FEDER) by the financial support under the project MAT2015-66747-R.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.compag.2019.104922>.

References

- Crozier, A., Clifford, M.N., Ashihara, H., 2006. Plant Secondary Metabolites: Occurrence, Structure and Role in the Human Diet. Blackwell Publishing, Oxford, England.
- Singleton, V.L., Essau, P., 1969. Phenolic Substances in Grapes and Wine and Their Significance. Academic Press, New York.
- Rodríguez-Montalegre, R., Romero-Peaces, R., Chacón-Vozmediano, J.L., Martínez-Gascuña, J., García-Romero, E., 2006. Phenolic compounds in skins and seeds of ten grape *Vitis vinifera* varieties grown in a warm climate. *J. Food Compos. Anal.* 19, 687–693. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2005.05.003>.
- Broussaud, F., Cheynier, V., Asselin, C., Moutounet, M., 1999. Flavonoid compositional differences of grapes among site test plantings of Cabernet franc. *Am. J. Enology Vitic.* 50, 277–284.
- Szymanska-Chargot, M., Zdunek, A., 2013. Use of FT-IR spectra and PCA to the bulk characterization of cell wall residues of fruits and vegetables along a fraction process. *Food Biophys.* 8, 29–42. <https://doi.org/10.1007/s11483-012-9279-7>.
- Da Luz, B.R., 2006. Attenuated total reflectance spectroscopy of plant leaves: a tool for ecological and botanical studies. *New Phytol.* 172, 305–318. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2006.01823.x>.
- Arslan, F.N., Akin, G., Elmas, S.N.K., Yilmaz, I., Jannsen, H.G., Kenar, A., 2019. Rapid detection of authenticity and adulteration of cold pressed black cumin seed oil: a comparative study of ATR-FTIR spectroscopy and synchronous fluorescence with multivariate data analysis. *Food Control* 98, 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.11.055>.
- Miaw, C.S.W., Sena, M.M., De Souza, S.V.C., Callao, M.P., Ruisánchez, I., 2018. Detection of adulterants in grape nectars by attenuated total reflectance Fourier-transform mid-infrared spectroscopy and multivariate classification strategies. *Food Chem.* 266, 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.06.006>.
- Gambetta, J.M., Cozzolino, D., Bastian, S.E.P., Jeffery, D.W., 2019. Classification of chardonnay grapes according to geographical indication and quality grade using attenuated total reflectance mid-infrared spectroscopy. *Food Anal. Methods* 12 (1), 239–245. <https://doi.org/10.1007/s12161-018-1355-2>.
- Kumar, K., Giehl, A., Patz, C.D., 2019. Chemometric assisted Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopic analysis of fruit wine samples: optimizing the initialization and convergence criteria in the non-negative factor analysis algorithm for developing a robust classification model. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 209, 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.10.024>.
- Fernández-González, A., Montejo-Bernardo, J.M., Rodríguez-Prieto, H., Castaño-Monllor, Z., Badía-Laiño, R., Díaz-García, M.E., 2014. Easy-to-use analytical approach based on ATR-FTIR and chemometrics to identify apple varieties under Protected Designation of Origin (PDO). *Comput. Electron. Agric.* 108, 166–172.
- Boletín Oficial del Principado de Asturias 287, 27173–27181, 2008.
- Commission delegated regulation (EU) No 664/2014, 2014. Official Journal of the European Union, L 179/17.
- Varmuza, K., Karlovits, M., Demuth, W., 2003. Spectral similarity versus structural similarity: infrared spectroscopy. *Anal. Chim. Acta* 490, 313–324.
- Li, J., Hilbert, D.B., Fuller, S., Vaughn, G., 2006. A comparative study of point-to-point algorithms for matching spectra. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 82 (1–2), 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2005.05.015>.
- Arana, I., Jareń, C., Arazuri, S., 2005. Maturity, variety and origin determination in white grapes (*Vitis vinifera* L.) using near infrared reflectance technology. *J. Near Infrared Spectrosc.* 13, 349–357. <https://doi.org/10.1255/jnirs.566>.
- Cozzolino, D., Cynkar, W., Shah, N., Smith, P., 2012. Varietal differentiation of grape juice based on the analysis of near- and mid-infrared spectral data. *Food Anal. Methods* 5, 381–387. <https://doi.org/10.1007/s12161-011-9249-6>.
- Olden, J.D., Joy, M.K., Death, R.G., 2004. An accurate comparison of methods for quantifying variable importance in artificial neural networks using simulated data. *Ecol. Model.* 178, 389–397. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2004.03.013>.
- Nogales-Bueno, J., Baca-Bocanegra, B., Rooney, A., Hernández-Hierro, J.M., Heredia, F.J., Byrne, H.J., 2017. Linking ATR-FTIR and Raman features to phenolic extractability and other attributes in grape skin. *Talanta* 167, 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.02.008>.
- Szymanska-Chargot, M., Zdunek, A., 2013. Use of FT-IR spectra and PCA to the bulk characterization of cell wall residues of fruits and vegetables along a fraction process. *Food Biophys.* 8, 29–42. <https://doi.org/10.1007/s11483-012-9279-7>.
- Socrates, G., 2001. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, third ed. Wiley.
- Spectral database for organic compounds SDBS. https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/crc_index.cgi, compounds ID 2656 and 2695. Last accessed 22/03/2019.
- Heredia-Guerrero, J.A., Benítez, J.J., Domínguez, E., Bayer, I.S., Cingolani, R., Athanassiou, A., Heredia, A., 2014. Infrared and raman spectroscopic features of plant cuticles: review. *Front. Plant Sci.* 5 (305), 1–14. <https://doi.org/10.3389/fpls.2014.00305>.
- Medina-Plaza, C., de Saja, J.A., Fernández-Escudero, J.A., Barajas, E., Medrano, G., Rodríguez-Méndez, M.L., 2016. Array of biosensors for discrimination of grapes according to grape variety, vintage and ripeness. *Anal. Chim. Acta* 947, 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.10.032>.
- Spectral Database for Organic Compounds SDBS. https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/crc_index.cgi (last accessed 5 april 2019).

