



Universidad Autónoma de Querétaro
Ingeniería en Nanotecnología



Incorporación de compósitos nanoestructurados
(metal@cerámico) en lubricantes automotrices.

Opción de Titulación

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de Ingeniero en Nanotecnología.

Presenta:

Ed Fabián Sánchez Ramírez

Dirigido por:

Dra. Karen Esquivel Escalante

Dra. Karen Esquivel Escalante
Presidente

Dra. Yessica Selene Ramírez Fuentes
Secretario

Dr. Carlos Guzmán Martínez

Vocal

Dr. Eduardo Arturo Elizalde Peña
Sinodal

RESUMEN

El objetivo de la presente investigación es mejorar el comportamiento y las cualidades tribológicas de un aceite base empleado en el ámbito automotriz mediante la adición de compósitos nanoestructurados. Por propiedades tribológicas se refiere a las características y fenómenos ligados a la fricción entre superficies en contacto (dinámico), tal como lo es el desgaste, mecanismos de lubricación, capacidad de carga, etc. Las propiedades a mejorar en esta investigación son la capacidad de carga y el desgaste. Para cumplir con el objetivo propuesto, se sintetizaron seis tipos de compósitos consistentes de una matriz cerámica y un refuerzo metálico. Los componentes cerámicos corresponden a Óxido de Silicio, Óxido de Aluminio y Óxido de Titanio; los constituyentes metálicos son Plata y Níquel, variados en diferente composición de porcentaje en peso con respecto al compósito completo. El potencial sinérgico de la combinación de los componentes antes mencionados promete un comportamiento superior al de su empleo individual, como se ha mencionado en la literatura. Los compuestos fueron agregados como aditivos en un aceite base en diferentes concentraciones de porcentaje en peso. El ensayo empleado para comprobar la mejora del comportamiento tribológico del aceite base fue la prueba Timken OK. En dicho ensayo se comprobó la mejora de la capacidad de carga del aceite base en todas las distintas adiciones del aditivo, no obstante, los resultados más sobresalientes se encuentran en el rango de porcentaje en peso <0.1 wt% de aditivo en lubricante. Los compósitos de Ag@SiO_2 demostraron poseer las mejores propiedades tribológicas de capacidad de carga. Se observa también un mejoramiento en la propiedad anti-desgaste del aceite en la mayor parte de las adiciones de aditivo (hecho verificado por la pérdida de masa sufrida por las piezas sujetas a la prueba Timken), siendo el compósito Ag@TiO_2 el aditivo que mejor evita el desgaste de las piezas. Con estos resultados en mente, se concluye que la adición de pequeñas cantidades (bajo porcentaje en peso) de los nanoaditivos antes mencionados a lubricantes líquidos mejora las propiedades tribológicas de éstos. Dependiendo de la necesidad que se pretenda cubrir, se pueden sintetizar estos aditivos de manera que se aprovechen las propiedades tribológicas de dos (o incluso más) materiales. Además, los métodos de síntesis empleados permiten su aplicación a nivel industrial debido a su escalabilidad a reactores de gran tamaño.

Palabras clave: tribología, capacidad de carga, desgaste, Timken OK.

ABSTRACT

The main purpose of the present investigation is to improve the performance and tribological qualities of a base oil employed in the automobile field by means of nanostructured composites additions. Tribological properties refers to characteristics and phenomena related to friction between two surfaces in close contact (dynamic), such as wear, lubrication mechanisms, load capacity, etc. The aimed properties to be improved in this investigation includes load capacity and wear. In order to accomplish such commitment, six different composites were synthesized, which consists of a ceramic matrix and a metallic reinforcement. The ceramic component consists of Silicon Dioxide, Aluminium Oxide, and Titanium Oxide; the metallic constituents include Silver and Nickel, these being added in different weight concentrations with respect to the whole composite. The synergic potential resulting of the combination of the components above mentioned assure a performance capable of exceeding those of the corresponding individual components, as mentioned in the literature. The composites were poured as additives in a base oil in different weight concentrations. The test employed to verify if indeed the tribological performance was improved is the Timken OK test. In such analysis it was observed that the load capacity increased within all the composite additions, however, the most relevant results correspond to those in a range below 0.1 wt % of additive in the lubricant. The composites of Ag@SiO₂ showed to be the best suited to improve the load capacity. It is also observed an improvement of the anti-wear property within the majority of the additions (fact substantiated by the mass lost of the probe after the Timken test), being the Ag@TiO₂ additive as the one to best reduce the pieces' wear. With these results in mind, it is concluded that the addition in small quantities (low weight percentage) of the nanoadditives mentioned above to liquid lubricants improves their tribological performance. According to the necessity expected to fulfil, these kind of additives can be tailored in such a way that the tribological performance make the most out of the properties of two, of even more, components. Moreover, the synthesis methods here employed allow their potential application at industrial level due to their scalability to reactors of great sizes.

Key words: tribology, load capacity, wear, Timken OK.

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE	1
ÍNDICE DE FIGURAS	3
ÍNDICE DE TABLAS	4
ÍNDICE DE GRÁFICOS	5
CAPÍTULO 1	6
I. INTRODUCCIÓN	6
II. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	7
1. Tribología	7
2. Lubricación en régimen límite (boundary lubrication)	12
3. Curva de Stribek	13
4. Aditivos para lubricantes	14
i) Mejoradores de fricción y de desgaste	15
a) Aditivos de adsorción o de frontera	15
b) Aditivo anti-desgaste y para presiones extremas	16
5. Nanopartículas como aditivos	19
i) Composición química de las nanopartículas	21
a) Carbonos y sus derivados	21
b) Metales	22
c) Óxidos metálicos	23
d) Sulfuros	24
e) Compuestos de tierras raras	25
ii) Efectos de tamaño de partícula	26
iii) Efecto de la morfología de las nanopartículas	27
6. Retos del uso de nano-aditivos	28
7. Investigaciones recientes y estado del arte de Aditivos	28
i) Plata	28
ii) Níquel	30
iii) Óxido de Aluminio	31
iv) Óxido de Silicio	34
v) Óxido de Titanio	34
vi) Estructura de tipo Core-Shell	36
vii) SiO ₂ /Ag	38
8. Efectos indeseados en la aplicación de nanoaditivos	39
9. Tratamiento de residuos con nano-aditivos	42

CAPÍTULO 2	45
I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	45
II. JUSTIFICACIÓN	45
III. HIPÓTESIS	45
IV. OBJETIVOS	45
 CAPÍTULO 3	 47
I. METODOLOGÍA	47
1. Síntesis de nano compósitos	47
2. Síntesis de compuesto nanoestructurado Ag@SiO ₂ y Ni@SiO ₂	49
3. Síntesis de compuesto nanoestructurado Ag@Al ₂ O ₃ y Ni@Al ₂ O ₃	50
4. Síntesis de compuesto nanoestructurado Ag@TiO ₂ y Ni@TiO ₂	51
5. Dispersión de las nanopartículas en aceite base	51
 CAPÍTULO 4	 53
I. RESULTADOS	53
1. Caracterización de los compuestos	53
2. Prueba Timken OK	67
3. Descripción de resultados	85
4. Análisis cualitativo de las superficies	86
 CAPÍTULO 5	 90
I. CONCLUSIONES	90
II. PERSPECTIVAS A FUTURO	91
 REFERENCIAS	 92
 ANEXOS	 103

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Curva de Stribek	14
Figura 2. Mecanismo de acción de una película de adsorción	16
Figura 3. Mecanismo de acción de nanopartículas esféricas	20
Figura 4. Ruta crítica general de síntesis para compósitos metal@SiO ₂	47
Figura 5. Ruta crítica general de síntesis para compósitos metal@Al ₂ O ₃	48
Figura 6. Ruta crítica general de síntesis para compósitos metal@TiO ₂	48
Figura 7. Microscopía TEM de Ag@SiO ₂	53
Figura 8. Análisis por difracción de rayos X del compósito Ag@SiO ₂ 0.025%	54
Figura 9. Espectro Raman del compósito Ag@SiO ₂ 0.5%	55
Figura 10. Análisis por difracción de rayos X del compósito Ag@ Al ₂ O ₃ 0.5%	56
Figura 11. Espectro Raman del compósito Ag@Al ₂ O ₃	57
Figura 12. Análisis por difracción de rayos X del compósito Ag@TiO ₂	58
Figura 13. Espectro Raman del compósito Ag@TiO ₂	59
Figura 14. Microscopía SEM de Ni@SiO ₂	60
Figura 15. Análisis por difracción de rayos X del compósito Ni@SiO ₂	61
Figura 16. Microscopía SEM del compósito Ni@Al ₂ O ₃	62
Figura 17. Análisis por difracción de rayos X del compósito Ni@Al ₂ O ₃	62
Figura 18. Espectro Raman del compósito Ni@Al ₂ O ₃	63
Figura 19. Microscopía SEM de Ni@TiO ₂	64
Figura 20. Análisis por difracción de rayos X del compósito Ni@TiO ₂	65
Figura 21. Espectro Raman del compósito Ni@TiO ₂	66
Figura 22. Superficies de las piezas de resultados más relevantes Ag@SiO ₂	86
Figura 23. Superficies de las piezas de resultados más relevantes Ag@TiO ₂	88
Figura 24. Superficies de las piezas de resultados más relevantes Ni@TiO ₂	88

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Tipos de aditivos de acuerdo a su composición química característica	21
Tabla 2. Resultados de prueba Timken compósito Ag@SiO ₂ 0.025 wt%	67
Tabla 3. Resultados de prueba Timken compósito Ag@SiO ₂ 0.5 wt%	69
Tabla 4. Resultados de prueba Timken compósito Ag@SiO ₂ 1.0 wt%	72
Tabla 5. Resultados de prueba Timken compósito Ag@Al ₂ O ₃ 0.5 wt%	73
Tabla 6. Resultados de prueba Timken compósito Ag@Al ₂ O ₃ 1.0 wt%	75
Tabla 7. Resultados de prueba Timken compósitos Ag@TiO ₂	77
Tabla 8. Resultados de prueba Timken compósitos Ni@SiO ₂	79
Tabla 9. Resultados de prueba Timken compósitos Ni@Al ₂ O ₃	81
Tabla 10. Resultados de prueba Timken compósitos Ni@TiO ₂	83

ÍNDICE DE GRÁFICOS

	Página
Gráfico 1. Desgaste presentado en la prueba Timken compósito Ag@SiO ₂ 0.025 wt%	68
Gráfico 2. Fuerza presentada en la prueba Timken compósito Ag@SiO ₂ ... 0.025 wt%	69
Gráfico 3. Desgaste presentado en la prueba Timken compósito Ag@SiO ₂ 0.5 wt%.	70
Gráfico 4. Fuerza presentada en la prueba Timken compósito Ag@SiO ₂ 0.5 wt%.	71
Gráfico 5. Desgaste presentado en la prueba Timken compósito Ag@SiO ₂ 1.0 wt%.	72
Gráfico 6. Fuerza presentada en la prueba Timken compósito Ag@SiO ₂ 1.0 wt%.	73
Gráfico 7. Desgaste presentado en la prueba Timken compósito Ag@Al ₂ O ₃ 0.5 wt%.	74
Gráfico 8. Fuerza presentada en la prueba Timken compósito Ag@Al ₂ O ₃ 0.5 wt%.	75
Gráfico 9. Desgaste presentado en la prueba Timken compósito Ag@Al ₂ O ₃ 1.0 wt%.	76
Gráfico 10. Fuerza presentada en la prueba Timken compósito Ag@Al ₂ O ₃ 1.0 wt%.	77
Gráfico 11. Desgaste presentado en la prueba Timken compósito Ag@TiO ₂ 0.025 wt%	78
Gráfico 12. Fuerza presentada en la prueba Timken compósito Ag@TiO ₂ 0.025 wt%	79
Gráfico 13. Desgaste presentado en la prueba Timken compósito Ni@SiO ₂ 0.025 wt%	80
Gráfico 14. Fuerza presentada en la prueba Timken compósito Ni@SiO ₂ 0.025 wt%	81
Gráfico 15. Desgaste presentado en la prueba Timken compósito Ni@Al ₂ O ₃ 0.025 wt%	82
Gráfico 16. Fuerza presentada en la prueba Timken compósito Ni@Al ₂ O ₃ 0.025 wt%	83
Gráfico 17. Desgaste presentado en la prueba Timken compósito Ni@TiO ₂ 0.025 wt%	84
Gráfico 18. Fuerza presentada en la prueba Timken compósito Ni@TiO ₂ 0.025 wt%	84

CAPÍTULO 1

I. INTRODUCCIÓN

La presente tesis tiene como principal objetivo mejorar las propiedades de capacidad de carga y de anti-desgaste de lubricantes líquidos orgánicos mediante la adición de nanopartículas, las cuales actuarán como aditivos capaces de actuar directamente en la interface de dos piezas metálicas que se encuentran en contacto cercano.

Las mejoras se comprueban con la evaluación Timken Ok, la cual involucra la formación de una capa de lubricante en la superficie de un anillo giratorio que entra en contacto directo con otra pieza (ambas de acero), midiéndose de esta manera la carga necesaria para detener el movimiento de la primera pieza, permitiendo de igual manera la determinación del desgaste superficial ocurrida en la pieza en cuestión.

En el Capítulo 1 se definen los conceptos empleados en la rama de la tribología, así como se presenta teoría acerca de las funciones, comportamientos, mecanismos de acción y propiedades de los aditivos empleados en lubricantes líquidos. El capítulo finaliza con ejemplos del estado del arte de nanoaditivos investigados a nivel laboratorio, centrándose en los materiales empleados en esta investigación.

En el Capítulo 2 se puntualizan las áreas de oportunidad en el ámbito de la tribología que se buscan abarcar y por qué la solución propuesta en esta investigación resulta conveniente para atender tales cuestiones. De la misma manera se define la hipótesis y objetivos planteados, tanto generales como específicos.

En el Capítulo 3 se presentan los métodos de síntesis empleados en la obtención de nanoaditivos, consistiendo principalmente de tres procedimientos: una ruta para compósitos de tipo metal@SiO₂, otra ruta para compósitos metal@Al₂O₃, y una ruta final para compósitos metal@TiO₂. Se finaliza con la descripción de la obtención de la mezcla aditivo-lubricante a la concentración deseada.

El Capítulo 4 incluye las caracterizaciones espectroscópicas de los compuestos obtenidos. Los resultados de la prueba Timken Ok se presentan en forma de tablas y

gráficos para su mejor visualización y descripción, así como algunas especulaciones y propuestas, basándose en la teoría expuesta en el Capítulo 1, de cómo es que los nanoaditivos interactúan con las superficies para mejorar sus propiedades tribológicas.

El Capítulo 5 consta de las conclusiones obtenidas en el empleo de los nanoaditivos presentados, destacando los resultados más notables. Se finaliza con propuestas para continuar a posteriori la investigación, de manera que se consideren otras propiedades tribológicas que puedan ser consideradas en la obtención de nuevos aditivos (tiempo de vida, fricción, estabilidad en dispersión, etc.).

Si bien existen actualmente nanoaditivos cuyas propiedades tribológicas son extraordinarias, haciéndolas aptas para aplicaciones de alta precisión, la relevancia de este trabajo radica en la propuesta de aditivos cuyos métodos de síntesis sean industrialmente escalables para su potencial obtención en grandes cantidades, lo que permita su distribución y empleo en la vida cotidiana de vehículos urbanos, manteniendo la homogeneidad de las propiedades físicas y químicas de estas partículas.

II. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

1. Tribología

La tribología (del griego 'tribos', que significa frotamiento o deslizamiento) es un relativo nuevo campo de la ciencia que fue definido como tal en 1967 por un comité de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE), y la cual se centra en la fricción, el desgaste y la lubricación de superficies interactuantes en relativo movimiento, lo que significa deslizamiento, rodamiento, aproximación normal o separación de superficies. (Stachowiak, 2014). En específico, la tribología consta del estudio de:

- Las características de películas que intervengan entre superficies en contacto.
- Las consecuencias, ya sea de un fallo de película o la ausencia de ésta, manifestadas usualmente por severa fricción y desgaste.

Aunque pareciera que el objetivo práctico de la tribología es minimizar la fricción y el desgaste, este no siempre es el caso, pues en algunos casos se desea minimizar la fricción y maximizar el desgaste (deposición de películas), o minimizar el desgaste y maximizar la fricción (frenos y embragues), entre muchas otras situaciones.

La fricción es la principal causa de desgaste y la forma más común de disipación de la energía. Se estima que alrededor del mundo cerca de 100 millones de terajoules son gastados anualmente para superar la fricción, lo que representa un quinto de toda la energía producida, siendo la industria (29%) y el transporte (27%) los sectores que más consumen. Se idealiza que es posible ahorrar hasta el 17.5% de la energía usada en transporte a corto plazo (5 – 9 años) mediante la aplicación de nuevas soluciones tribológicas efectivas, salvando de esta manera hasta 11.6 de exajoules, representando 330 mil millones de litros de combustible (Holmberg, 2015).

En específico, en vehículos de carga el 33% de la energía obtenida del combustible se emplea para vencer las fuerzas de fricción actuantes en el motor, la transmisión, las llantas y los frenos, además de algunas pérdidas friccionales parásitas; lo anterior, en 2012, representó una cantidad de 180 000 millones de litros de combustible. Por año, un camión de carga consume 1 500 litros de combustible; un camión urbano de pasajeros, 12 700 litros; un ómnibus grande, 7 100 litros. En tales vehículos, a corto plazo (4 a 8 años) las pérdidas económicas pueden reducirse en 14%, mientras que a largo plazo (8 a 12 años) en 37%, con el empleo de tecnologías anti-fricción (Holmberg, K., 2014).

Además, no sólo se desaprovechan recursos energéticos y económicos por la presencia indeseada de fricción, pues también existen pérdidas debidas al desgaste de las piezas involucradas en los procesos de combustión, frenado, etc. Del 23% (119 EJ) del consumo mundial energético originado de contactos tribológicos, 3% (16 EJ) de éste es empleado para la re-fabricación de piezas desgastadas o, en su defecto, inservibles por su deterioro severo. (Holmberg, K., 2017).

Existen alrededor del mundo organizaciones que reúnen a investigadores en el área de la tribología para discutir los principales obstáculos y oportunidades de desarrollo en este campo, por ejemplo, la “Advanced Research Projects Agency-Energy (ARPA-E), o la Society of Tribologists and Lubrication Engineers (STLE). Estas asociaciones llevan a cabo eventos, como el taller “Tribological Opportunities”, con el propósito de identificar ideas tecnológicas que ahorren grandes cantidades de energía al país, de manera que su investigación pueda acelerarse para su pronta aplicación en el mercado, así como enlistar a las posibles compañías que puedan adaptar estas ideas, estableciendo las cuestiones de política y regulación de su empleo (Lee P. M., 2017).

Para poder disminuir los gastos antes mencionados, se busca la reducción del desgaste entre las superficies que se encuentran en interacción dentro de máquinas y motores. Dichas superficies corresponden a partes en movimiento como engranes, rodamientos, acoplamientos, levas, embragues, etc. Este desgaste depende de condiciones tales como la carga normal, la geometría, movimiento superficial relativo, velocidad de deslizamiento, rugosidad de la superficie, lubricación y vibración (Stachowiak, 2014).

Las propuestas hechas para confrontar el fenómeno de la fricción incluyen el desarrollo de materiales y recubrimientos con bajos coeficientes de fricción. Entre estos recubrimientos se destacan: DLC, CrN, WC-C, MoS₂, TiN, TiC, CrC, MoN, PTFE, y capas monoatómicas de Pb, Co, Cr, Au y Mo. El grosor de estos recubrimientos se encuentra en el orden de micrómetros, manufacturados desde 0.05, hasta 500 μm , dependiendo de la pieza a recubrir, como rodamientos de deslizamiento y de bola, engranes, ensambles de pistón (Erdemir A., 2015).

La formación de películas es probablemente el mecanismo fundamental para prevenir las altas velocidades de cizalla en la interface entre dos objetos rígidos deslizándose. Dichas películas son capas delgadas (compuestas por gas, líquido o sólido) que por lo regular tienen rangos de grosor de 1 a 100 micrómetros. El conocimiento relacionado al mejoramiento o diagnóstico de la efectividad de estas películas en la prevención de daños entre sólidos en contacto tiene como nombre “lubricación” (Stachowiak, 2014).

Un lubricante tiene como propósitos (Kassfeldt E., 2014):

- Separar las partes en movimiento.
- Transferir calor.
- Transferir potencia.
- Reducir la fricción.
- Proteger contra el desgaste.
- Prevenir la corrosión.
- Remover contaminantes y restos del sistema.
- Reducir ruido y vibraciones.

Si bien no existen restricciones en el tipo de material que puede ser empleado como película lubricante (gas, líquido y ciertos sólidos), el tipo de material influye en los límites de efectividad de la película. Por ejemplo, una película gaseosa es conveniente para bajos esfuerzos de contacto, mientras que películas sólidas son aplicadas para bajas velocidades de deslizamiento. De esta manera, existen diversos 'estados' de lubricación (Wen S., 2018).

- Lubricación hidrodinámica: Películas con grosor de 1-100 μm . Para aplicaciones de gran velocidad. Un movimiento relativo entre las superficies forma una capa dinámica.
- Lubricación hidrostática: Películas con grosor de 1-100 μm . Existe una separación forzada de las superficies involucrando una fuente de energía externa, un líquido o gas es forzado entre el espacio de las superficies en contacto. Para aplicaciones de velocidad bajas.
- Lubricación elastohidrodinámica: Forma especializada de la lubricación hidrodinámica que analiza minuciosamente la interacción física entre los cuerpos en contacto y el lubricante.

- Lubricación de capa delgada: Películas con grosor de 10-100 nm. La capa se forma de la misma manera que en la lubricación hidrodinámica. Para puntos o líneas de contacto en situaciones de baja velocidad y alta precisión.
- Lubricación en régimen límite o de extrema presión (boundary lubrication): Películas con grosor de 1-50 nm. Involucra las interacciones físicas y químicas entre los cuerpos en contacto con el lubricante, i.e. proceso de adsorción.
- Fricción seca: Películas con grosor de 1-10 nm. Películas de óxido superficiales, de gas adsorbido, etc. Para sistemas 'autolubricantes'.

Las principales limitaciones de un lubricante líquido incluyen la pérdida de capacidad de carga a altas temperaturas y su degradación en operación. El desempeño del lubricante depende de su composición y sus características físicas y químicas.

Si bien un lubricante base posee propiedades para formar una película protectora que reduzca la fricción y el desgaste, existe la posibilidad de agregar compuestos (tanto orgánicos como inorgánicos) que modifiquen propiedades del aceite base como el índice de viscosidad, el punto de fluidez, temperatura de operación, carga aplicada, etc. Tales compuestos son conocidos como aditivos (Kassfeldt E., 2014).

Predecir las características de una película lubricante es una tarea que siempre conlleva intrínsecamente un grado de empirismo. Recientemente se han realizado investigación en el campo de la simulación y la química computacional, involucrando las disciplinas de Dinámica de Fluidos Computacional y Análisis de Elementos Finitos (Mcmillan, 2017). Como ejemplo de esto, se han hecho simulaciones (Elkholy A., 2019) con cálculos cuánticos DFT donde se calcula el band gap y el momento dipolar para cuatro derivados de quinazolina. De acuerdo a tal estudio, la capacidad de adsorción de estos compuestos en una superficie de hierro está ligada a la transferencia electrónica durante las interacciones Hierro-Aditivo, lo que predice la efectividad anti-desgaste y anti-oxidativa de una capa formada por dichas moléculas.

Actualmente, la industria se ha inclinado por el desarrollo de aditivos de escala nanométrica, optimizados en tamaños de 1-100 nm. La característica peculiar de estos nanomateriales es la variedad de mecanismos de acción: pueden funcionar como

partículas suaves y cohesivas separando a dos superficies en contacto; llevan a cabo una reacción química con la superficie metálica en cuestión, formando una capa que disminuye la fuerza de cizalla; una geometría esférica les permite actuar como rodamientos sobre los cuales se deslizan las superficies en contacto. (Ali M. K. A., 2015)

2. Lubricación en régimen límite (boundary lubrication)

El control de la fricción y desgaste en un contacto tribológico está relacionado con parámetros como la naturaleza de las superficies en contacto (rugosidad, composición fisicoquímica, propiedades mecánicas), condiciones de contacto (presión, la tensión de corte), temperatura, etc. Particularmente, las reacciones químicas que ocurren durante el deslizamiento influyen el comportamiento tribológico de la interface mediante la generación de nuevos compuestos. Estos fenómenos son observados en contactos bajo lubricación en régimen límite (Vakis A. I., 2018). Bajo estas condiciones existe una capa de 0.1 μm , o menos, entre las superficies, conocida como capa límite. Las propiedades de esta capa son diferentes a las del cuerpo lubricante. Dependiendo de su estructura, las capas límite pueden dividirse en (Shizhu W., 2018):

- Película de adsorción.
- Película de reacción química.
- Película gruesa de viscosidad.

De acuerdo al mecanismo de lubricación, también pueden dividirse en:

- Película pulida.
- Película reblandecida.

Un ejemplo característico de aditivos actuando bajo este régimen es el diaquilditiocarbamato de molibdeno (MoDTC), el cual reduce la fricción mediante la generación de disulfuro de molibdeno (MoS_2) en forma de hojuelas laminares. Otro ejemplo es el diaquil ditiofosfato de zinc (ZDDP) que genera tribo-películas de fosfato de sacrificio. Para estudiar dichas películas se realiza una caracterización 'post-mortem',

identificando los compuestos generados en las superficies después de pruebas tribológicas (Ali M. K. A., 2015).

Además de los anteriores ejemplos, se ha propuesto el uso de líquidos iónicos para actúen como lubricante. Los líquidos iónicos (LI) son sales orgánicas con bajas temperaturas de fundición que poseen características como amplios rangos de niveles de viscosidad, bajas presiones de vapor, baja volatilidad, estabilidad térmica superior, altas temperaturas de combustión y son altamente miscibles en compuestos orgánicos. Poseen la habilidad de crear películas de lubricante lo suficientemente rápido durante el tiempo de contacto entre las superficies, las cuales también proveen excelente capacidad de carga en las asperezas metálicas (Amiril S., 2017).

3. Curva de Stribek

La Curva de Stribek es una representación gráfica de los tres estados de lubricación, ejemplificada en la Figura 1, que relaciona el coeficiente de fricción y las variables que gobiernan tales estados, los cuales son: η , la viscosidad del lubricante; v , la velocidad; w , la carga aplicada. La región de la derecha corresponde al estado hidrodinámico, donde las dos superficies en cuestión están separadas por una película de lubricante. El grosor de la película es mucho mayor que la rugosidad de la superficie R_a . La región II corresponde al estado mixto, donde la rugosidad R_a está cerca de las dimensiones del grosor de la película.

El peso es llevado tanto por las rugosidades como por la película. En tercera región, la fricción alcanza un valor estable determinado por las interacciones entre las asperezas. El grosor de la capa se reduce a unas pocas capas moleculares, de manera que la fricción está determinada por las características fisicoquímicas de la película (Torbacke M., 2014).

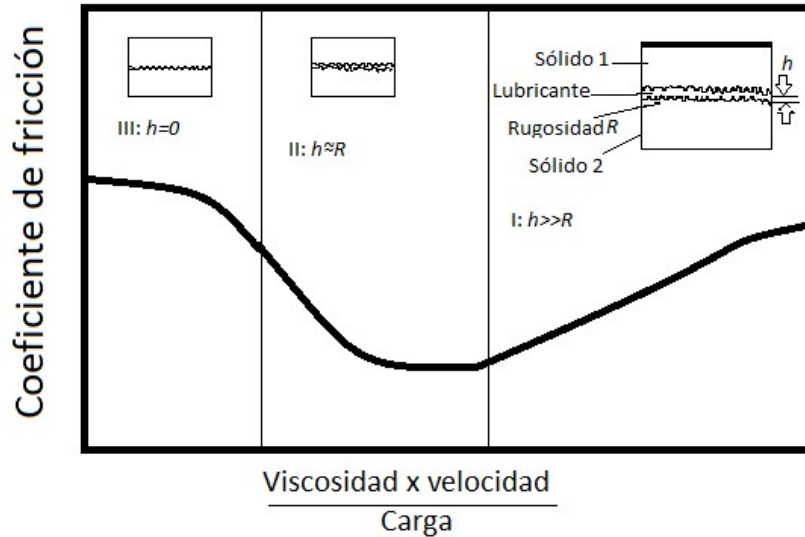


Figura 1. Curva de Stribek.

4. Aditivos para lubricantes

Los lubricantes se definen como químicos, casi siempre orgánicos u organometálicos, que son agregados a los aceites en cantidades de poco porcentaje en peso para mejorar la capacidad de lubricación y la durabilidad del aceite (Stachowiak, 2014). Los principales objetivos de los lubricantes incluyen (Rudnick R., 2017):

- Mejorar las características de desgaste y de fricción al proveer adsorción y lubricación en presión extrema.
- Mejorar la resistencia a la oxidación.
- Control de la contaminación producida por productos de reacción, partículas del desgaste y otros residuos.
- Reducir el decremento excesivo de la viscosidad del lubricante a altas temperaturas.
- Mejorar las características del lubricante al reducir el punto de fluidez (temperatura mínima a la que se aprecia movimiento de una sustancia) e inhibiendo la generación de espuma.

El fluido base, como agente portador de los aditivos, debe ser capaz de mantener a los aditivos en solución en todas las condiciones de operación. Casi el 10% en peso de un aditivo industrial está compuesto por aditivos.

i) Mejoradores de fricción y de desgaste

Estos aditivos se dividen en (Stachowiak, 2014):

- a) Aditivos de adsorción o de frontera (boundary additive).
- b) Aditivo anti-desgaste y para presiones extremas (EP).

a) Aditivos de adsorción o de frontera.

También conocidos como ‘Modificadores de Fricción’, estos aditivos controlan el tipo de adsorción de lubricación y prevén el fenómeno de slip-stick (avance a saltos, no continuo). Éstos están compuestos en su mayoría por ácidos grasos y sus respectivos ésteres y aminas. El grupo polar (-OH) al final de estas moléculas se adhieren a las superficies de contacto mediante el mecanismo de adsorción, gracias las fuerzas de Van der Waals entre moléculas o átomos. La característica importante de estos aditivos es una cadena de carbonos sin ramificaciones con suficiente longitud para asegurar una película estable, durable, ordenada y direccional (Stachowiak, 2014).

Cada capa molecular está estrechamente acomodada por fuerzas de cohesión entre las moléculas, de manera que la capa posee una capacidad de carga que le permita separar las dos superficies.

Las películas generadas de esta manera sólo operan de manera a relativos bajos niveles de temperatura y carga, perdiendo su efectividad usualmente en un rango entre 80 y 150 grados Celsius, pues hay energía suficiente en la superficie del material para la desorción del aditivo. La temperatura crítica a la que el aditivo se vuelve inefectivo puede manipularse al cambiar la concentración de éste (Stachowiak, 2014).

Por otro lado, dependiendo de la superficie y el aditivo con que se trabaja, existe la posibilidad de formarse una película de jabón metálica, $C_nH_{2n+1}COOM$, mediante el mecanismo de adsorción química. Los iones metálicos no difieren de su estructura cristalina, así como las moléculas mantienen sus propiedades físicas originales. Una película de este tipo no es reversible, tiene un coeficiente de fricción bajo y, comparado con una película de adsorción física, puede operar con cargas pesadas, velocidades altas y altas temperaturas. El número de moléculas adsorbidas por unidad de área es una medida de la capacidad de adsorción. Metales activos como el cobre, hierro y vanadio tienen buena capacidad de adsorción, mientras que la del níquel, cromo y platino es pobre (Stachowiak, 2014).

Las moléculas polares de la película de adsorción son paralelas entre sí y perpendiculares a la superficie, como se representa en la Figura 2. Durante el deslizamiento, las moléculas se inclinan y curvan para formar 'peines' moleculares. Usualmente, una cadena molecular larga forma películas gruesas, de manera que las superficies están fácilmente separadas. El coeficiente de fricción disminuye con la longitud de la cadena (Shizhu W., 2018).

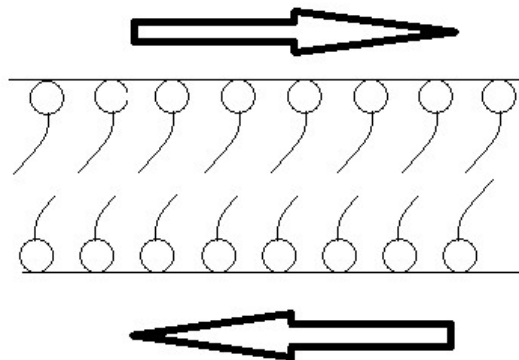


Figura 2. Mecanismo de acción de una película de adsorción.

b) Aditivos anti-desgaste o para presiones extremas.

Estos compuestos están diseñados para que reaccionen con las superficies metálicas sometidas a condiciones extremas de carga y velocidad, por ejemplo, engranes con

pesadas cargas moviéndose lentamente. Bajo estas condiciones de operación las temperaturas son altas, con superficies demasiado calientes. Están compuestos en su mayoría de sulfuro, fósforo, antimonio, yodo o cloro. Reaccionan con la superficie metálica para crear películas de bajo esfuerzo de corte, lo que reduce la fricción y el desgaste (Wen S., 2018).

La reacción que se lleva a cabo es esencialmente una corrosión, por lo que la concentración del aditivo es crítica. La adición de estas partículas no garantiza una vida de funcionamiento extendida del aceite, pues si bien los aditivos que contienen sulfuro o fósforo suprimen la oxidación del aceite, la descomposición de éstos puede incluso a ocurrir a moderadas temperaturas. Durante el deslizamiento, si una capa ha sido desgastada o retirada, una nueva se forma (Stachowiak, 2014).

Entre los más comunes están los dibenzildisulfato, isobutano fosfosulfurizado, cloruro de cetil, disulfuro de molibdeno, entre otros. Además de la clasificación anterior, los aditivos también pueden ser clasificados como (Rudnick R., 2017):

Control de depósitos:

- Anti-oxidantes: Previenen la degradación oxidativa del lubricante y con ello la formación de componentes corrosivos. Actúan mediante la inhibición de peróxidos y captación de radicales libres.
- Ditiófosfatos de Zinc (ZDDP): Usados como anti-oxidante con propiedades anti-desgaste, en altas temperaturas y presiones crea una capa de fosfatos vítrea en superficies de hierro.
- Aditivos de fósforo sin ceniza: Se refiere a una formulación sin átomos metálicos, como fosfatos ácidos y neutros, fosfonatos y fosfitos. A diferencia del ZDDP, las capas creadas son más suaves y delgadas y con menor fricción.
- Detergentes: Contienen compuestos básicos que neutralizan ácidos que atacan las superficies metálicas. También suspenden componentes oxigenados-polares.
- Dispersantes: Junto con los detergentes, están diseñados para suspender las partículas insolubles y contaminantes del aceite, manteniendo las superficies

limpias. Al tener grupos polares, los dispersantes pueden mantener moléculas no polares suspendidas.

Aditivos formadores de películas:

- Lubricantes sólidos: Son aplicados para situaciones en las que un aditivo líquido falla, como en altas temperaturas, en las que ocurre la oxidación y descomposición del lubricante; o para aplicaciones con altas cargas de peso, donde ocurre el lubricante líquido es 'exprimido' y sale de la región de contacto entre las superficies.
- Modificadores de fricción orgánicos: Consisten de una cadena larga de hidrocarburos y un grupo polar en un extremo. El grupo polar es el factor determinante en la efectividad de la molécula. Éstos aditivos pueden ser ácidos carboxílicos o derivados, amidas, aminas, derivados de ácido fosfórico o fosfónico, o polímeros orgánicos.

Anti-desgaste y presiones extremas:

- Portadores de sulfuro sin ceniza: Término aplicado para aditivos que contienen sulfuro en su oxidación. La magnitud de la actividad de presión extrema es una función del contenido de sulfuro del aditivo. El contenido de sulfuro debe de ser balanceado para requerimientos de estabilidad térmica y corrosividad en contactos de cobre.

Controladores de viscosidad:

- Co-polímeros de olefina: Tienen un costo relativamente bajo y alta eficiencia de grosor. Se componen de etileno y propileno, pudiendo contener un tercer monómero y un dieno no conjugado.
- Polimetacrilato (PMA): Los PMAs mejoran el índice de viscosidad al aumentar el grosor de la película de aceite. No son químicamente activos en moderadas

condiciones. Sólo se agregan para alterar propiedades físicas, como la viscosidad o la cristalización.

5. Nanopartículas como aditivos

Un nano-fluido se define como una dispersión de nanopartículas en un fluido base (Kong L., 2017). La preparación de un nano-fluido puede efectuarse mediante dos rutas:

- Método de un paso: Es un proceso que combina la producción de nanopartículas con la síntesis del nano-fluido. El método más común es la deposición de vapor, el cual depende de la solidificación de nanopartículas originalmente en estado gaseoso dentro del fluido base. Las ventajas de este método incluyen la exclusión de procesos de secado, almacenamiento o de dispersión, y la baja agregación debido a lo antes mencionado. Sin embargo, sólo puede ser utilizado con fluidos base que tengan bajas presiones de vapor.
- Método de dos pasos: Un proceso involucra la síntesis de nanopartícula, regularmente en la forma de un polvo seco. El segundo proceso es la dispersión del nanomaterial. Algunas medidas son requeridas para esto último, como lo es la adición de dispersante o sonicación, esto para aumentar la estabilidad del nano-fluido. A diferencia del método anterior, el de dos pasos permite la síntesis de nano-fluidos a una larga escala, así como una mayor variedad de los líquidos bases disponibles.

La estabilidad de las partículas en solución depende de las fuerzas producidas por la alta energía superficial, las cuales corresponden a la fuerza atractiva de van der Waals y la fuerza repulsiva de doble capa eléctrica. Si la fuerza repulsiva es mayor que la atractiva, pudiendo superar la atracción durante los procesos de colisión debido al movimiento Browniano, el nano-fluido está en estado relativamente estable (Kong L., 2017).

Las principales ventajas resaltadas a lo largo de incontables investigaciones que hacen de las nanopartículas aditivos prometedores son: tamaños que les permiten ingresar a todas las zonas de contacto entre superficies, estabilidad térmica en altas temperaturas de operación y potencial de reducción de emisiones. También, ayudan a reducir las

concentraciones del esfuerzo de compresión asociadas con elevadas presiones de contacto al soportar el aumento de la fuerza de compresión (Dai W., 2016).

Se han reportado diversos mecanismos de lubricación, pudiéndose resumirse en cuatro tipos (Ali M., 2015), esquematizados en la Figura 3:

- A. Efecto de rodamiento. Las partículas implementan una fricción de rodamiento parcial en una fricción puramente de deslizamiento. No existe interacción ni química ni mecánicamente.
- B. Formación de tribopelículas debido a reacciones triboquímicas. Cuando la rugosidad de la superficie es mayor que el diámetro de las nanopartículas, éstas pueden depositarse en la superficie y formar una 'tribocapa'.
- C. Efecto de reparación. Las nano-partículas se depositan en la superficie de fricción y compensan por la pérdida de masa.
- D. Pulido. Las asperezas son removidas por las nanopartículas. Ambas son de tamaños similares.

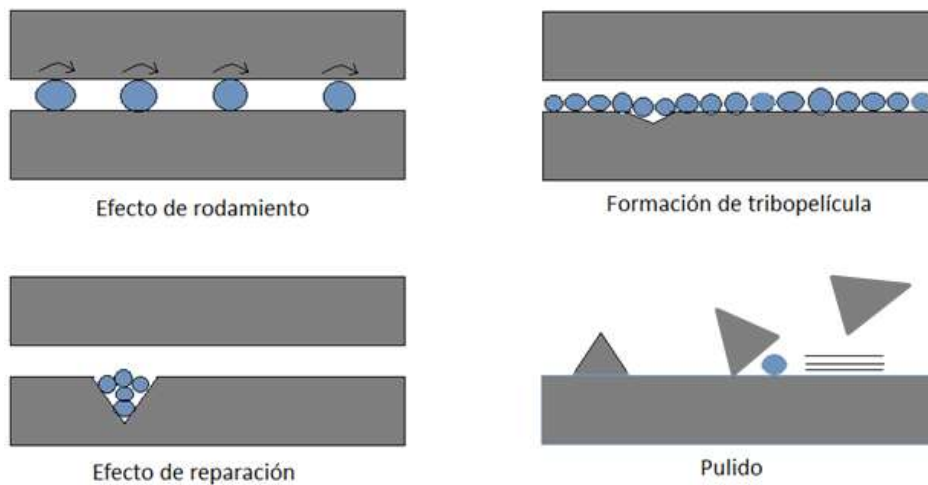


Figura 3. Mecanismo de acción de nanopartículas esféricas.

Determinar, y hasta predecir, por qué mecanismo anteriormente mencionados actuará un aditivo, depende predominantemente de la composición química, la morfología y el tamaño de partícula (Dai W., 2016).

i) Composición química de las nanopartículas.

Con base en los elementos químicos característicos que componen a los aditivos, se tienen siete tipos (W. Dai, 2016) de nanopartículas, mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1. Tipos de aditivos de acuerdo a su composición química característica.

Tipos	Nanopartículas
Carbono y sus derivados	Grafeno, diamante, SWCNT, MWCNT
Metales	Sn, Fe, Bi, Cu, Ag, Ti, Ni, Co, Pd, Au
Óxidos metálicos	ZrO ₂ , TiO ₂ , Fe ₃ O ₄ , Al ₂ O ₃ , ZnO, CuO
Sulfuros	WS ₂ , CuS, MoS ₂ , NiMoO ₂ S ₂
Compuestos de tierras raras	LaF ₃ , CeO ₂ , La(OH) ₃ , Y ₂ O ₃ , CeBO ₃
Nanocompósitos	Cu/SiO ₂ , Cu/óxido de grafeno, Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , serpentín/La(OH) ₃ , Al ₂ O ₃ /TiO ₂
Otros	CaCO ₃ , ZnAl ₂ O ₄ , Zeolita, ZrP, SiO ₂ , PTFE, BN,

a) Carbono y sus derivados

Para estos aditivos, sus estructuras moleculares (hoja, tubo, cebolla) tienen un papel dominante en determinar su comportamiento tribológico. Inicialmente, en especial el grafito, eran aplicados como lubricantes secos en medios severos, como lo es en altas temperaturas. El grafito es conocido por proveer lubricación a extremas temperaturas, en condiciones de vacío, o en presencia de fuerte radioactividad. La baja fricción se debe a la baja resistencia al corte de cizalla entre capas atómicas vecinas (Zhang Z., 2014). Por ejemplo, se ha encontrado que nano-hojas de grafeno (Zheng D., 2016) operan adecuadamente a 100°C, reduciendo el desgaste hasta en un 50%, especialmente en superficies texturizadas. Mediante EDX y Raman se determinó la presencia de capas que fueron rebanadas en las interfaces del contacto deslizante.

El empleo de sólidos laminares puede estar limitado por (Zhang Z., 2014):

- Deformación de la estructura laminar, incluso a bajos niveles de fuerza de cizalla.
- El sólido laminar se adhiere fuertemente a la superficie desgastada.
- No hay composición u otras formas de degradación química para el sólido laminar a temperaturas de operación y en el ambiente.

Se han investigado también métodos para lograr una dispersión más adecuada del óxido de grafeno mediante su reacción con 1-dodecanetiol y tert-dodecil maercaptano (Zhang G., 2018). La estabilidad de ambas dispersiones es superior a la del óxido de grafeno. El mecanismo de acción de éstas involucra también la formación de películas de absorción en las superficies metálicas.

También se ha estudiado el efecto que tiene un diferente número de capas y espacio intersticial entre éstas (Zhao J., 2018). Se concluye que los aditivos con un alto grado de exfoliación poseen mejores propiedades de lubricación que uno con bajo grado, generando este último alta fricción por los defectos estructurales.

b) Metales

La mayoría de los elementos que componen a estos aditivos se localizan en el grupo de metales de transición. Sus mecanismos de lubricación son esencialmente la formación de una tribopelícula o película de adsorción; comportamiento de rodamiento entre las dos superficies; y de sinterización, o sea, debido al calentamiento y a la presión generada en el proceso de fricción la nanopartículas son compactadas en las zonas de desgaste (W. Dai,2016).

A comparación de la dureza de las nanopartículas cerámicas que les permiten actuar como rodamientos en aplicaciones con cargas altas, la suavidad de los metales les permite ser físicamente presionados y untadas en el área de contacto de las piezas de prueba. Esto último permite una deformación más sencilla y un rodaje más rápido con mejor contacto conforme para reducir la presión de contacto de las asperezas, reduce la resistencia al corte para menor fricción, y aporta un cojín para la colisión de asperezas.

También pueden participar en la formación de tribo-películas al aportar cationes metálicos (Kumara C., 2017).

La efectividad de este tipo de partículas depende también del aceite base en el que estén disueltos. En un aceite base de ésteres, con concentraciones de 0.3 y 3.0%wt de nanopartícula de Cu, se demostró que las propiedades tribológicas empeoran en comparación con el aceite sin adiciones (Guzman B., 2018). Esto puede atribuirse a la polaridad del éster, pues su adsorción a la superficie metálica se ve afectada por la presencia de la nanopartícula.

En aceite mineral se han producido coloides de nanopartículas de bismuto mediante ablación láser de sólido inmerso en el líquido (Flores Castañeda M., 2015). Por este método se ha obtenido una buena dispersión de partículas con tamaños de 3 a 65 nm. Se considera que la reducción de desgaste es producida mediante la tribo-sinterización de las nanopartículas en las superficies en contacto.

c) Óxidos metálicos

Tienen mecanismos de lubricación similares a los propios de los metales (W. Dai, 2016), incluyendo la formación de tribopelículas o películas de adsorción, efecto rodante y sinterización o efecto de reparación.

En aceite de ricino, se ha investigado la influencia del óxido de zinc (Bhaumik S., 2018). A mayor concentración de nanopartícula de ZnO hay un incremento en la viscosidad, así como una disminución en el coeficiente de fricción hasta una concentración óptima de nanopartícula de 0.1wt%. El mecanismo propuesto de acción se explica por la formación de una tribo-película debido a la adsorción del aceite de ricino y la difusión de nano óxido de zinc en las ranuras de la superficie, previniendo la interacción metal con metal.

En olefina poli-alfa 8, se obtuvo una disminución del coeficiente de fricción del 18% y del 14% en el diámetro de las marcas de desgaste cuando se le fue aplicado 2%wt de CuO (Peña Parás L., 2015), así como un extraordinario incremento en la capacidad de carga del 273%. Esto es posiblemente por la tribo-sinterización en la superficie. Este aditivo se

presenta como una opción viable para sustituir aditivos convencionales y contaminantes, como aquellos de sulfuro o fósforo.

d) Sulfuros

Además de su estructura laminar, el sulfuro influye en la interacción entre las partículas y las moléculas del lubricante. Bajo el calor generado por la fricción y la alta presión de contacto, tiene lugar una reacción tribológica entre las nanopartículas y su medio (substrato, lubricantes, atmósfera, entre otras). Como resultado, una tribopelícula se forma en la superficie de fricción. Es de esperarse que diferentes sustratos tengan tribopelículas de distintas composiciones química, con propiedades únicas de dureza, adhesión y rugosidad. (W. Dai,2016).

Por medio de un método hidrotérmal y baño de agua, se obtuvieron ‘nanorods’ de CuS, sin y con modificación de ácido oleico para ser aplicados en parafina líquida (Chen L., 2017). Los tamaños de los ‘nanorods’ de CuS son lo suficientemente pequeños para entrar y depositarse en los contactos deslizantes fácilmente. Mientras el deslizamiento continúa, una capa protectora se forma debido a una reacción tribológica. De acuerdo a la teoría del desgaste por delaminación, las dislocaciones debidas a la fractura por fatiga se aglomerarán en la interface de la tribopelícula y el sustrato. Debido al pequeño grosor de la tribo-película, las dislocaciones pueden escapar a través de la superficie de ésta.

Sin duda, los nano-aditivos de sulfuro más empleados y reportados en la literatura corresponden al MoS₂. Se ha demostrado (Xie H., 2016) que estas nanopartículas proporcionan mayor capacidad de carga bajo altas presiones de contacto a comparación de óxidos como el SiO₂. La concentración en peso óptima en un aceite base es de 1.0%wt. En contactos de prueba de aleación de acero y magnesio, estas nanopartículas con forma de plaqueta reaccionan con la superficie para generar una película de MoO₃ y de MgS, comprobada por XPS. De manera similar, se ha investigado un comportamiento sinérgico del MoS₂ con SiO₂ (Xie H., 2017), donde se obtiene una mayor reducción del coeficiente de fricción y del volumen de desgaste, así como una mayor capacidad de carga en comparación con el empleo de estas partículas individualmente.

La mezcla óptima consistió de 1.0wt% MoS₂ y 0.1wt% de SiO₂, dando una reducción de 21.8% del coeficiente de fricción y 8.6% en el volumen de desgaste. Se observa una película de MoO₃ y de MgSO₄.

De manera similar, los efectos sinérgicos de MoS₂ con grafeno han sido investigados (Xu Y., 2015). Tales nano-aditivos fueron dispersados en bio-aceite esterificado. La película obtenida (comprobada mediante XPS y Raman) consiste de grafeno, MoS₂ y orgánicos del mismo aceite base. El grafeno demostró mejorar la retención del MoS₂ en las superficies de fricción y previno la oxidación durante el frotamiento, mientras que el MoS₂ impidió que el grafeno fuese molido en pequeñas y defectuosas plaquetas.

e) Compuestos de tierras raras

Los elementos más empleados de esta categoría son el La y Ce, ya sea como aditivo o como dopaje en otras nanopartículas.

Nanopartículas de LaF₃ han sido modificados superficialmente con flúorsilano para su dispersión en aceite de fluorosilicona (Hou X., 2014). Lo remarcable de las pruebas tribológicas es la poca cantidad de aditivo requerido en comparación con otros aditivos previamente mencionados, siendo una concentración de 0.08wt%. Las nanopartículas de LaF₃ se depositan en la superficie de acero de las piezas de prueba y forman una capa.

De manera similar, se ha modificado la superficie de LaF₃ con fosfato de tributilo (denominado TBP-LaF₃) con el objetivo de evitar su conglomeración y aumentar su estabilidad térmica (Li Z., 2014). En parafina líquida, una concentración óptima de porcentaje en peso de 0.4% aumenta la capacidad de carga, así como las propiedades anti-desgaste. Se explica (gracias a análisis de XPS de las superficies metálicas) que, durante el proceso de fricción, los núcleos de LaF₃ son liberados del TBP-LaF₃ y depositados en la superficie metálica, mientras que el componente TBP participa en una reacción tribo-química para formar una película de frontera.

Por método hidrotermal, se ha preparado un compósito de tierra rara borato de cerio modificado con ácido esteárico SA/CeBO₃ (Boshui C., 2015) para ser dispersado en aceite de canola. Las nanopartículas se presentan como nano-esferas con un diámetro promedio de 8 nm. La reducción de fricción y de desgaste es resultado de la formación de una tribo-película con múltiples especies tribo-químicas, siendo éstas: B₂O₃, CeO₂ y Fe₂O₃, así como las mismas partículas de SA/CeBO₃ adsorbidas en la superficie.

Los aditivos de tierras raras también se han estudiado en grasas para aplicaciones de presiones extremas. Se han investigado los efectos sinérgicos del óxido de cerio e isobuteno sulfurizado en grasa de complejo de titanio (Shen T., 2016). La sinergia proviene de la fisisorción, quimisorción y reacción tribo-química con las superficies desgastadas, así como complementado con un efecto de pulido. Las cantidades óptimas son de 2wt% de isobuteno sulfurizado y 3wt% de óxido de Cerio. La película formada se compone de Ce⁴⁺, TiO₂, Ce³⁺, FeS(FeS₂), entre otros orgánicos.

ii) Efectos de tamaño de partícula

Mecánicamente, un tamaño de partícula pequeño permite un empaquetamiento más eficiente al momento de formar una capa entre la interfaz de las superficies en contacto, lo que en consecuencia produce una densidad del material cercana al compuesto en bulto con una aspereza más suave. Sin embargo, un tamaño pequeño permite que las nanopartícula formen conglomerados que rompan la homogeneidad de una capa, por apilamiento, por ejemplo (Roy N., 2018).

El tamaño menor de 100 nm (diámetro de una esfera o tubo, grueso de una lámina) permite a las nanopartículas entrar en la interface de contacto para ejercer sus mecanismos correspondientes. Una alta proporción superficie-a-volumen les permite reaccionar con su medio (Dai W, 2016). El tamaño de partícula tiene poca correlación con el desempeño de la fricción y el desgaste, y en general un efecto sutil en cuanto a las propiedades tribológicas.

Se ha combinado nanopartículas de MoS₂ y WS₂ con poli-éter-éter-cetona (PEEK) para buscar diferencia en el comportamiento tribológico de los aditivos en relación con su tamaño (Zalaznik M., 2016), empleando aditivos de tamaños en el orden de micras y nano. Los resultados muestran una reducción en la fricción de hasta 30% sin haber diferencia en el tamaño de partícula. Sin embargo, se necesitó una mayor concentración de nanopartícula que de micropartícula para obtener la misma reducción de fricción, aunque el desgaste fue menor con el empleo de nanopartículas. Por medio de XPS, se encontró que la tasa de oxidación para las micro y nanopartículas de MoS₂ es similar, mientras que para las nanopartículas de WS₂ es dicha tasa mayor que su análogo micrométrico.

Se ha encontrado también, en lubricantes líquidos, que un tamaño pequeño (40 nm) para nanopartículas de SiO₂ posee mejores propiedades anti-desgaste y genera menos fricción para aplicaciones de baja velocidad, mientras que para partículas grandes (90 nm) esto pasa con velocidades altas (Liu X., 2017). Se observa también que la tensión de corte tiende a disminuir con el incremento del tamaño de partícula, provocando así un menor coeficiente de fricción.

iii) Efecto de la morfología de las nanopartículas

Existen cinco tipos de morfología que las nanopartículas pueden adoptar: esféricas, granulares, laminar, en forma de cebolla y nanotubos. Después de la nucleación, las estructuras cristalinas de las partículas tienden a evolucionar a un mínimo de energía superficial cuando alcanzan el estado de equilibrio. Si la energía superficial es isotrópica, la esfera es la forma ideal. Las morfologías de cebolla, laminar y esférica muestran tener desempeño tribológico superior (W. Dai, 2016).

La morfología de cebolla se describe como una forma esférica por fuera y laminar por dentro. Sus ventajas recaen en la ausencia enlaces colgantes, lo que le confiere inercia química, y su parte esférica. La presión de contacto determina por lo regular el mecanismo por el cual las nanopartículas actuarán, siendo de mayor a menor presión:

rodamiento, deslizamiento y exfoliación. Cuando la película entre dos superficies posee un grosor cercano al tamaño de las nanopartículas (Dai W., 2016).

Como se ha mencionado ya en los ejemplos anteriores, el mecanismo de algunos aditivos puede consistir de múltiples etapas de acuerdo a su morfología. Caso especial es el de las nanopartículas de tipo fullereno (IF NP) que cuentan con tres etapas: rodamiento, deslizamiento, y exfoliación. Las primeras dos etapas ocurren gracias a la forma esférica de la partícula, aunque en el deslizamiento la adhesión a la superficie debe de ser menor. En la exfoliación las multicapas de las IF NP proveen baja fricción y desgaste debido al movimiento entre las capas adyacentes (Ahmed Ali, 2018).

6. Retos del uso de nano-aditivos

Los fenómenos más frecuentes ocurridos en la adición de nano-aditivos en lubricantes que evitan que éstos tengan una aplicación aceptable son los siguientes (Shahnazar S., 2016):

- Preparar y mantener mezclas homogéneas de partículas nano-estructuradas y aceite. Fuerzas intensas de Van der Waals entre partículas provoca su agregación.
- Incremento de la viscosidad debido a la adición de altas concentraciones de partículas. Esto genera grandes caídas de presión en un sistema, lo que lleva a un mayor consumo de energía.
- Alto costo de producción.

7. Investigaciones recientes y estado del arte de Aditivos

i) Plata

Este tipo de nanoaditivos son de particular interés debido a su estabilidad química, protocolos de síntesis robustos, y sus propiedades anti-desgaste y reductor de fricción

(Kumara C., 2017); así como por sus propiedades mecánicas de elevado estrés de flujo (estrés requerido para mantener una velocidad constante de deformación plástica) y dureza reportada de 3.12 GPa para partículas de 13 nm de tamaño (Ghaednia H., 2016). Esto último hacen de las nanopartículas de plata materiales atractivos desde el punto de vista de reducción para el desgaste.

Partículas de Ag coloides son comúnmente producidas por reducción de iones de Ag en solución acuosa, como lo puede ser Nitrato de plata, mediante agentes reductores, como borohidruro de sodio, ácido ascórbico, etc. (Mehr F. P., 2015). Su síntesis en medio no acuoso también es posible, pero su estabilidad a largo plazo en altas concentraciones es complicada.

La estabilización de la tendencia a aglomerarse de dichas nanopartículas puede lograrse con la encapsulación de éstas por medio de ligandos moleculares, iones electrostáticos débiles, y protección con capas de óxidos (Karimipour M., 2015).

Para atender el problema de su aglomeración en aceites orgánicos, se ha modificado la superficie de nanopartículas de plata de distintos tamaños con tioles para su dispersión en poli-alfa olefina. Los porcentajes de concentración más estables de partícula en aceite base van de 0.19 a 0.50wt%. Se explica en este caso, la capa orgánica tiene mayor influencia que el tamaño de partícula en el comportamiento de fricción (el cual mejoró en 35%), mientras que el tamaño tiene más efecto en la protección contra el desgaste (mejora de 85%) en condición de lubricación límite. En pruebas de lubricación mixta se comprueba que existe un comportamiento insignificante de rodamiento. Por medio de TEM se observa la formación de una capa de plata de 50-100 nm de grosor en las superficies desgastadas (Kumara C., 2017).

En polietilen glicol se han suspendido nanopartículas de plata modificadas superficialmente con poli(vinil pirrolidona) (Ghaednia H., 2016). A bajas concentraciones de 4.5 mM, el nanolubricante se comportó como un fluido Newtoniano. En este caso, las nanopartículas fueron efectivas tanto en régimen de lubricación mixto y régimen límite, reduciendo el coeficiente de fricción y el desgaste hasta en 35%. El análisis de la superficie sugiere que no existe interacción ni alteración significativa de ésta por parte de

las partículas, o sea, no se formó ningún tipo de película, aunque el verdadero mecanismo de acción es difícil de determinar.

Mediante $\text{CO}_2(\text{ScCO}_2)$ supercrítico, compósitos de grafeno ‘decorados’ con nanopartículas de plata fueron dispersados en aceite. Las nanopartículas de plata con diámetros de 2-16 nm están uniformemente distribuidas y ancladas en las hojas de grafeno (Meng Y., 2016). Se explica las nanopartículas de Ag ancladas expanden los espacios interlaminares entre las hojas de grafeno, previniendo su reagrupamiento durante el proceso de frotamiento. Se postula también que una reacción triboquímica probablemente ocurre en la interfaz de fricción. El calor producido por la fricción gradualmente rompe la estructura del grafeno, permitiendo la exposición de las partículas de Ag.

ii) **Níquel**

En aceite mineral, se ha investigado la efectividad de nanopartículas de Ni y su sinergia en combinación con nanofibras de attapulgita (Nan F. 2014), material que consiste de diferentes óxidos metálicos y cerámicos, incluyendo SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , CaO , MnO , entre otros. En la actuación individual del Ni, estas nanopartículas fueron absorbidas dentro de la superficie para generar una tribopelícula física. Se explica que, debido a la alta energía superficial del Ni, estas nanopartículas pueden transferirse dentro de los valles de la superficie para reducir su rugosidad. También poseen un efecto de rodamiento esférico que reduce el coeficiente de fricción y la abrasión. Junto con la attapulgita, la tribopelícula consistió de óxidos de hierro, Ni, NiO y óxido de silicio. Los átomos activos de la attapulgita reaccionan con los átomos de Ni para generar el NiO . En esta investigación, la concentración óptima resulta de 0.5%wt para la attapulgita y 0.1%wt para el Ni.

El Ni (y otros elementos como el Co y B) se ha añadido entre planos laminares de calcogenuros de metales de transición, como lo es el disulfuro de molibdeno (MoS_2). Para crear este sistema de nanohojas de MoS_2 promovidas con Ni se emplea un método de reflujado (Rajendhran N., 2018). De acuerdo a la caracterización por XRD, el Ni no influye en el apilamiento de las capas prismáticas ni en los aspectos cristalinos del MoS_2 . Las nanohojas de este material proveen una tribo-película continua cuya deformación

plástica y deslizamiento de las hojas reduce la fricción y el desgaste. Un 0.5 wt% de este compuesto presenta las mejores propiedades tribológicas comparadas con el aceite base y el MoS₂ en bulto.

Una ruta simple de obtener las nanopartículas de Ni reporta (Chen L., 2017) la preparación de una solución de hidracina, dodecanotiol e hidróxido de sodio en etanol. Dicha solución es calentada y se le es agregada el precursor de Ni, que puede ser nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂·6H₂O). En esta investigación, también se emplea el nitrato de cobre para obtener nanopartículas bimetálicas. La reacción se lleva a cabo por 2 horas. En parafina líquida, se obtuvo un incremento en la capacidad de carga, alcanzando un máximo con la concentración de aditivo de 0.5wt%, aunque el coeficiente de fricción y la marca de desgaste mínimos se logra con 0.10wt%.

Bajo condiciones de alta temperatura y alta presión, asociado con un movimiento de deslizamiento, la capa de dodecanotiol se pierde, liberando a las nanopartículas de Cu-Ni. Éstas posteriormente se aglomeran en las superficies deslizantes, cambiando el movimiento de deslizamiento a uno de rodamiento. Mientras tanto, el S del dodecanotiol es adsorbido y reacciona, por ejemplo, con Fe y O para formar Sulfato de hierro y Óxido de hierro en una película lubricante. Cuando se excede la concentración de 0.10 wt%, la aglomeración excesiva de partículas desestabiliza la película límite y provoca un serio desgaste abrasivo.

iii) Óxido de Aluminio

Al₂O₃ es un material que presenta excelente dureza, resistencia al calor y al desgaste. Durante la deposición de películas de Al₂O₃ en sustratos de silicio, la cristalización del Al₂O₃ comienza a partir de los 800°C para producir alúmina-γ y alúmina-δ (Nayar P., 2014). La fase amorfa es suave con una dureza de 6-8 GPa, incrementando hasta 11-12 GPa cuando el material fue templado, presentando las fases cristalinas alúmina -γ, -δ y -θ. De aquí se concluye que el tratamiento térmico de recocido mejora las propiedades mecánicas de la alúmina. Novedosas rutas para obtener alúmina cristalina, incluyen tres métodos de gel (Omanwar S. K., 2018): sol-gel con ácido esteárico, gel aldo-ceto, y sol-

gel con ácido cítrico, con tamaños de cristal de 33.11, 31.85 y 29.32 nm, respectivamente.

Por vía hidrotermal, estos aditivos se preparan disolviendo isopropóxido de aluminio, alcohol isopropílico, y polietilenglicol (PEG-6000), en agua y en agitación (Luo T., 2014). En esta misma síntesis, se agrega un agente de acoplamiento KH-560 para proporcionar una capa con terminaciones orgánicas. Después de agregar ácido nítrico y amoniaco, se forma un gel de $AlOOH$ con pH 9, el cual es el precursor de Al_2O_3 . Finalmente, a este gel se le da un tratamiento térmico en autoclave, obteniéndose así las nanopartículas. El tamaño de nanopartícula obtenido durante esta síntesis permite que estos aditivos entren con facilidad en las áreas desgastadas, formando después una película laminar con efectos de autoreparación. También, debido a las temperaturas causadas por la fricción, las nanopartículas son adsorbidas químicamente en la superficie. La concentración óptima de nanopartícula fue de 0.1 wt%, con reducción del 41.75% del diámetro de la marca de desgaste.

En aceite comercial SAE20W40, la presencia de nanopartículas de óxido de aluminio reduce el coeficiente de fricción en 50-60 por ciento (Thakre A., 2015), siendo más significativa la concentración de nanopartículas en los efectos tribológicos que el tamaño de éstas. El mecanismo propuesto es el de rodamiento esférico. Algunas nanopartículas entre las asperezas son sesgadas, llenando los valles y suavizando la superficie. Después de sobrepasar los niveles óptimos de concentración, el coeficiente de fricción incrementa debido a la acumulación de las nanopartículas. La presencia de un gran número de nanopartículas reduce el efecto de rodamiento debido a la obstrucción y el bloque del movimiento.

Se concluye también que el tamaño de nanopartícula influye en el coeficiente de fricción, pues éste disminuye con el incremento del tamaño de partícula en el rango de 40 a 60 nm, mientras que el coeficiente de fricción aumenta al crecer el tamaño de partícula de 60 a 80 nm. Las nanopartículas pequeñas de 40 nm simplemente ingresan a los valles sin tener participación alguna en el mecanismo de reducción de fricción. Las nanopartículas de gran tamaño (80 nm) son trituradas y aplastadas entre las superficies,

proveyendo así un efecto de reparación y disminución de la rugosidad de la superficie. Sin embargo, el efecto de rodamiento esférico se reduce.

Se ha realizado un estudio comparativo entre el Al_2O_3 y el TiO_2 , aplicados a aceite comercial Castrol A5 5W-30 en varias concentraciones de porcentaje en peso (0.05, 0.1, 0.25 y 0.5) junto con ácido oleico para la adecuada dispersión de éstas (Ali M. K. A., 2016), todo aplicado a un sistema complejo de émbolos. La concentración óptima es de 0.25 wt%, con una disminución del coeficiente de fricción en 48-50%, 33-44% y 9-13% para los regímenes de lubricación de frontera, mixto e hidrodinámico, respectivamente. La tasa de desgaste también bajó en 21 (TiO_2) y 29% (Al_2O_3). La morfología de la superficie que el Al_2O_3 es más efectivo en mejorar el anti-desgaste y la resistencia al raspado por medio de la formación de una película protectora auto-laminada. Esta película puede tomar la forma de un lubricante sólido o un recubrimiento ultra delgado. Por otro lado, el TiO_2 es más efectivo en reducir el coeficiente de fricción debido al efecto de rodamiento que poseen.

Existen diferencias substanciales en las características de los materiales dependiendo del método de síntesis empleado, siendo los más comunes, en este caso, el método sol-gel e hidrotermal-microondas. En la síntesis de compósitos $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, el método de microondas permite la producción uniforme de nanopulvos con una estrecha distribución de tamaño (Malka I. E., 2016). Con microondas, el tamaño de partícula incrementa con el porcentaje de Al, mientras que con sol-gel el tamaño es aleatorio. Hasta concentraciones de 30% de Al, la morfología obtenida por ambos métodos se mantuvo sin cambios. Con composición de 60% Al, las microondas produjeron esferas de 20 nm, mientras que la morfología del sol-gel fue de tipo copo. Por encima del 80% de Al, las microondas arrojan esferas menores a 200 nm, mientras que las obtenidas por sol-gel se caracterizan por partículas alargadas de tipo alambre. Se concluye finalmente que las microondas producen muestras más consistentes, mientras que el sol-gel rinde un producto más amorfo.

iv) Óxido de Silicio

La síntesis de nanopartículas de SiO_2 se puede llevar a cabo con TEOS disuelto en etanol e hidróxido de amonio (López T. D., 2015). La reacción se lleva a cabo por 24 horas a 60°C . El solvente se remueve en un rotavapor a 45°C hasta que el producto esté seco. Después de la obtención de estas partículas se puede proceder a su funcionalización por medio de agentes silanos de acoplamiento APTEOS o TMSDETA.

Se han hecho pruebas en un aceite basado en agua, el cual es obtenido mediante la adición de trietanolamina y glicerina en agua desionizada (Bao Y., 2017). Las concentraciones trabajadas en este estudio fueron de 0.1wt%, 0.3wt% y 0.5wt%. La adición de las nanopartículas de SiO_2 mejora la topografía superficial de las muestras en concentraciones menores a 0.5wt%. Se relacionan los resultados con los efectos de las nanopartículas de micro-rodamiento, pulido y auto-reparación.

La síntesis de core-shell del compuesto Ag@SiO_2 puede llevarse con la mezcla de etanol y TEOS adicionada con NH_4OH , todo bajo agitación constante. El coloide de sílice resultante se mezcla con una solución de agua y etanol que contiene AgNO_3 . Una solución de formaldehído en etanol es agregada por goteo. La solución final amarilla se deja reposar por un día para su posterior centrifugado y lavado (Dhanalekshmi K. I., 2014).

v) Óxido de Titanio

Una ruta de síntesis de core-shell de Ag@TiO_2 consiste en preparar una solución isopropóxido de Ti (IV) y acetilacetona en isopropanol, sometida a sonicación (Dhanalekshmi K. I., 2014). Otra solución por aparte es preparada con AgNO_3 y Dimetilformaldeído en agua. Ambas mezclas se combinan y, después de haberse agitado, pasan por reflujo entre 60 y 70°C por una hora. El precipitado obtenido se redispersó con sonicación. Con la adición de tolueno se obtuvo otro precipitado, el cual se lavó con tolueno y redisolto en isopropanol. El solvente se evaporó a temperatura ambiente, dejando el sólido de Ag@TiO_2 .

Se ha comprobado que una concentración de estas nanopartículas de 0.3wt% en aceite reduce la fricción en 86% para cargas de 4 kg (Laad M., 2018). Lo anterior se debe a un efecto de rodamiento debido a la forma esférica de las nanopartículas. De manera similar a lo presentado con anterioridad, el coeficiente de fricción aumenta después del valor óptimo debido a la aglomeración de las nanopartículas. La propiedad anti-degaste proviene de la deposición del TiO₂ en las superficies desgastadas, disminuyendo la resistencia al corte debido a su baja resistencia al corte.

En un lubricante basado en agua (polietilenimina y glicerol), se reporta que el coeficiente de fricción se reduce en 49.5%, y el desgaste hasta en 97.8%, con una concentración óptima de 0.8wt% (Wu H., 2017). Pasando esta concentración, ocurre aglomeración y el coeficiente de fricción aumenta. Los mecanismos de rodamiento y de reparación son propuestos para explicar los resultados.

Para un método de síntesis basado en So-gel, se ha investigado el efecto de envejecimiento durante la formación de un recubrimiento (Yazici M., 2016). Las condiciones de envejecimiento fueron temperatura ambiente y ausencia de luz, durante 1, 3 y 10 semanas. Se encuentra que el tamaño de grano promedio incrementa con el tiempo de envejecimiento. El tamaño de grano promedio más pequeño se obtuvo con el sol no envejecido. La dureza de la superficie, el coeficiente de fricción y la resistencia al desgaste dependen del tamaño de grano: la dureza superficial incrementa con la reducción del tamaño de grano; el coeficiente de fricción menor se obtuvo del sol sin envejecer; la resistencia al desgaste mejora con la disminución del tiempo de envejecimiento.

Basados en el modelo de viscosidad Krieger-Dougherty, se puede simular con precisión la influencia que aditivos de TiO₂ tienen sobre la viscosidad de un aceite, propiedad altamente relacionada con la capacidad de carga (Binu K. G., 2014). Las concentraciones de TiO₂ van de 0.005 a 0.025 fracción de volumen. A partir de 0.01 fracción de volumen, se encuentra que la capacidad de carga aumenta en 40% en comparación con el aceite puro. Por medio de un análisis DLS, se encuentra que las nanopartículas de tamaño <~100nm forman agregados de tamaño promedio de 777 nm, resultando en una fracción de empaquetamiento de 7.77. También se encuentra que la capacidad de carga aumenta

con mayores coeficientes de empaquetamiento. Se simula que el aumentar la fracción de empaquetamiento de 7.77 a 10 lleva a un incremento de 35% en la capacidad de carga para una concentración de nanopartícula de 0.015 fracción de volumen.

vi) Estructuras de tipo Core-Shell

De los diversos tipos de materiales core-shell, una capa dieléctrica (sílice) sobre un núcleo metálico es popular debido a su alta estabilidad térmica, baja reactividad coloidal, y solubilidad en agua (Acharya D., 2017).

El interés por el empleo de nano-aditivos esféricos está fundamentado en su mecanismo de acción como rodamiento entre las dos superficies en contacto, lo que convierte la fricción por deslizamiento a fricción por rodamiento, resultando en fricción y desgaste reducido. A su vez, la estructura esférica presenta una mayor dureza (Luo T., 2017).

Los materiales core-shell son definidos como nanoestructuras compuestas por un núcleo (core) interno y una coraza (shell) externa. Tales materiales son hechos con un amplio rango de combinaciones, incluyendo materiales inorgánico/inorgánico, inorgánico/orgánico, orgánico/inorgánico y orgánico/orgánico. Una de las principales cualidades de estos materiales es la proporción ajustable core-shell, propiedad que cambia el comportamiento de la partícula (Acharya D., 2017).

Se ha comprobado por medio de nanoidentación AFM que ciertas propiedades mecánicas de nanopartículas con esta estructura dependen fuertemente de su tamaño (Cao X., 2017). Para el compuesto core-shell PS/SiO₂, donde PS se refiere a poliestireno, el incremento del grosor de la coraza de SiO₂ aumenta el módulo elástico del compuesto.

En materiales poliméricos y compósitos, se ha obtenido un mejoramiento en su resistencia a la fractura con la incorporación de partículas con un núcleo suave y una coraza dura (Sandmann B., 2015). Tales núcleos se componen de dimetacrilato etilen glicol reticulado con poli(acrilato de butilo), con una coraza de poli(metil metacrilato). Estas nanopartículas fueron agregadas a compósitos de trietilen glicol dimetacrilato/uretano de dimetacrilato. La presencia de estas partículas mejoró tres

propiedades mecánicas: la tensión a la flexión (aumento del 18%), el módulo elástico (aumento del 18%) y la resistencia a la fractura (aumento del 65%).

De manera similar, se ha encontrado mejoramiento en las propiedades mecánicas de resinas epoxi con la adición de nanopartículas core-shell de Ni@NiO (Wang H., 2015). Con la adición de 5 wt%, las propiedades de dureza y módulo elástico aumentan en 37.8% y 16.3% respectivamente. Esta misma resina fue sujeta a pruebas tribológicas, encontrándose una resistencia al desgaste 22.2 veces mayor que la resina sin adiciones. El mecanismo de lubricación es propuesto como de abrasión.

La aplicación de estos materiales nano-estructurados como aditivos también ha sido aprovechada. Por ejemplo, se han sintetizado compósitos core-shell SiC@G (Luo T., 2017), donde el núcleo consiste de sub-microesferas de SiC superduras, mientras que el caparazón se compone de hojas de grafeno. Para estas partículas, las partículas duras esféricas promueven el cambio de fricción deslizante a una por rodamiento, lo que baja el coeficiente de fricción. La concentración óptima de estas partículas es de 0.06 wt%. Algunas hojas de grafeno 'flotantes' pueden fácilmente adsorberse en la superficie metálica, generando de igual manera una tribo-película.

Si bien el anterior ejemplo consistió en una serie de hojas de grafeno envolviendo un núcleo, las esferas de carbono como una nanopartícula propia posee cualidades de alta anti-corrosión, buena dispersión y efecto auto-lubricante (Song H., 2018). A pesar de promover la fricción por rodamiento, estas partículas fallan en condiciones de extrema carga, resultando en deformaciones o aplastadas. Se ha logrado sintetizar estructuras core-shell Ag@C, con diámetros de 350 a 400 nm (Song H., 2018). Con sólo 1wt% de Ag@C en agua se disminuyó la marca de desgaste y el coeficiente de fricción.

Para mejorar la dispersión de un nano-aditivo de Fe₃O₄, capas de carbono fueron unidas a la superficie de este núcleo, obteniendo microesferas core-shell con núcleo de 0.5-0.8 µm de diámetro, mientras que la coraza tiene espesor de 17 nm (Huang J., 2018). Dispersadas en aceite de girasol, reducen el coeficiente de fricción (15.4 %) del aceite base y la marca de desgaste (31.7 %). De acuerdo a un análisis Raman de las superficies de prueba, una película de carbón es depositada en las zonas de desgaste, lo que indica

que las corazas de carbón con fácilmente aplastadas o deformadas bajo condiciones de fricción extrema. Una vez que la coraza de carbón ha sido destruida, el núcleo Fe_3O_4 sale y sigue actuando como un rodamiento. Similarmente, una concentración de 1wt% de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoS}_2$ en aceite base PAO4 disminuyó el coeficiente de fricción de éste en 30% (Xu Y., 2018). Estas partículas son fácilmente adsorbidas en la superficie de fricción para formar una tribo-película compuesta de MoS_2 , MoO_3 , Fe_2O_3 , FeS , FeSO_4 , etc.

vii) SiO_2/Ag

Los materiales plata@sílice son convenientes también debido a su simplicidad de síntesis y bajo costo asociado al precursor alcóxido comparado con otros óxidos metálicos (Isaacs M. A., 2017).

Los métodos de síntesis varían. En primera instancia, se puede hacer en un primer paso la síntesis de las nanopartículas de plata al reducir AgNO_3 con $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (citrato trisódico disuelto en agua) presentando un cambio de color semi transparente a uno amarillo claro (Acharya D., 2017). Posteriormente, a una solución de estas nanopartículas de Ag sintetizadas se le agrega por goteo otra solución de dimetilamina (DMA) y tetraetilortosilicato (TEOS). La solución cambia a de un color amarillo a uno vino. Esta reacción se lleva a cabo por dos horas. El DMA actúa como catalizador.

De manera similar, se puede preparar una solución A de AgNO_3 , y una solución B de TEOS y etanol, ambas agitadas constantemente por 30 min. Después de este tiempo, ambas soluciones se mezclan, junto con la adición de agua y ácido nítrico. La mezcla completa se deja reaccionar por 4 horas a temperatura ambiente. Después del proceso de gelación de una semana, los polvos se calcinaron en diferentes rangos de temperatura. (Pham D. P., 2014)

Métodos más sofisticados que permiten el ajuste de las dimensiones de la coraza involucran la síntesis de nanopartículas de plata por medio de un método de microemulsión inversa (Isaacs M. A., 2017). En tal método, una solución es preparada con ciclohexano, Igepal co-520 (surfactante no iónico) y agua desionizada en agitación constante con un flujo de N_2 . Posteriormente, en determinados intervalos de tiempo cada uno, se agrega: nitrato de plata, hidracina, hidróxido de amonio, TEOS. Después de 24

horas, la microemulsión pasa por diferentes pasos de redispersión en agua y etanol, y de centrifugación y decantación.

La síntesis asistida por microondas también es factible (Karimipour M., 2015). Primero son obtenidas las nanopartículas de Ag con una frecuencia de 2.45 GHz y un sistema de reflujo. El AgNO_3 es reducido con dimetil formamida, previamente disuelto con oleilamina. La reacción se lleva a cabo expuesta a la radiación hasta alcanzar un color amarillo. Las nanopartículas resultantes consisten en Ag cubierta de oleilamina. Tales partículas fueron disueltas en una solución de TEOS y etanol. Esta última reacción también se lleva a cabo después de la adición de citrato trisódico, con la microondas y el sistema de reflujo, hasta alcanzar un color naranja. El producto resultante es centrifugado y el sólido lavado.

Es importante también resaltar al el core-shell puede ser invertido, o sea, se puede obtener un compuesto $\text{SiO}_2@Ag$ (Wu Z. G., 2016). En un primer paso, una solución de NaBH_4 de baja concentración es adicionada a otra solución que contiene PVP y $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, iones obtenidos a partir de amoníaco y AgNO_3 . Después de la adición de las esferas de sílice, la Ag estabilizada por PVP y los iones $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ son adsorbidos en la superficie de las esferas de silicio. Posteriormente se agrega NaBH_4 , iniciando así el proceso de reducción. Tanto la Ag reducida como los nucleos estabilizados por PVP en la superficie de la sílice actúan como semillas que proveen de un sitio de nucleación para el crecimiento de la capa de plata.

8. Efectos indeseados en la aplicación de nanoaditivos:

La Fatiga por Contacto de Rodadura (Rolling Contact Fatigue) se refiere al proceso de daño que provoca la iniciación y propagación de grietas en la superficie o subsuperficie provocada por una repetida presión de contacto Hertziana (teoría que describe el contacto entre dos sólidos elásticos y que pueden ser descritos localmente con radios ortogonales de curvatura) (L'Hostis B., 2017).

Se pueden identificar cuatro mecanismos de RCF:

- 1) Trituración de cubierta: Fatiga en componentes de superficie endurecida.
- 2) Astillamiento: RCF originado en la subsuperficie.
- 3) Picadura: RCF iniciado en la superficie.
- 4) Micropicadura: Picadura poco profunda.

La literatura remarca el impacto de parámetros tribológicos (carga, condiciones de contacto y viscosidad del lubricante) junto con los parámetros del material (composición de acero, tratamiento termoquímico, rugosidad de la superficie) y parámetros del medio (temperatura, humedad, química del lubricante).

Se ha sugerido que los aditivos de lubricantes provocan la iniciación de grietas al (L'Hostis B., 2017):

- La aparición de grietas es acelerada mediante acciones mecánico-químicas si los aditivos inician pozos de corrosión. La formación de una tribopelícula de ZDDP también puede promover la aparición de grietas al prevenir la reducción de la rugosidad superficial durante el rodaje.
- Mediante una reacción triboquímica se forma una tribopelícula que modifica la rugosidad de la superficie durante el rodaje, disminuyendo la velocidad de aparición de las grietas.

Hipótesis concernientes a los mecanismos mecánicos de la propagación de grietas debida a lubricantes incluyen (Phillips, 2016):

- Presurización del fluido: Debido a la alta presión que ocurre en el contacto, el lubricante fluye dentro de la grieta y provoca que ésta se abra.
- Atrapamiento de líquido: El cierre de una desembocadura sella líquido dentro de la grieta y el movimiento de contacto genera presión del líquido en la punta de la grieta.

También se debe tener en cuenta la generación de hidrógeno en un contacto tribológico, resultado de la descomposición de las moléculas del aceite base catalizada por una superficie incipiente. El hidrogeno provoca la fragilización de metales en contacto

con él, resultado de la absorción, premiación y atrapamiento en los defectos de la red (intermetálicos, interfaces, límite de grano, etc.)

La naturaleza de la tribopelícula formada en superficies incipientes depende de la naturaleza de los aditivos. Una superficie incipiente es más reactiva que una oxidada. Electrones de Kramer liberados pueden iniciar reacciones. Dicha superficie, formada por deslizamiento, puede contener numerosos defectos que proveen de sitios de enlace para activar reacciones (Phillips, 2016). De manera más precisa, la formación de una película de sulfuro metálico tiende a desactivar la superficie insipiente, de manera de que se disminuye la descomposición del lubricante.

Se ha comprobado la penetración de aditivos dentro de las grietas (L'Hostis B., 2017). Se concluye que los aditivos reaccionan dentro de las grietas de dos maneras:

1. En la punta de la grieta, donde sólo una capa delgada es observada compuesta dependiendo del tipo de aditivo, por ejemplo, se pueden detectar únicamente oxígeno o únicamente sulfuro, ésta última debida a la reacción entre los aditivos y la superficie recientemente formada.
2. A lo largo de las caras de la grieta donde los lubricantes forman tribopelículas de grosor heterogéneo, compuestas de calcio, fósforo y oxígeno.

El efecto principal que genera una tribopelícula en la propagación de grietas es la modificación del coeficiente de fricción entre las caras de la grieta. Al reducir el coeficiente de fricción, se necesita menos energía para el deslizamiento entre las caras de la grieta, por lo que es de esperarse una propagación más rápida de ésta.

Otro mecanismo propuesto de propagación es la prevención de penetración de lubricante dentro de la grieta mediante la una formación de una tribopelícula, evitando así presurización o atrapamiento del líquido (Aldana et al., 2017).

Aditivos como inhibidores de corrosión y de anti-desgaste/presión extrema pueden desactivar la acción catalítica de las superficies incipientes mediante la rápida formación de películas de pasivación.

9. Tratamiento de residuos con nano-aditivos

La degradación de aceites consiste en la transformación de la estructura molecular causada por isomeración, craqueo y reacciones de polimerización, todo esto provocado por las altas temperaturas dentro de los procesos ocurridos en las partes automotrices. El reciclaje de aceites lubricantes lidia con una serie de procesos que eliminan los contenidos presentes en estos, como agua, productos de oxidación y aditivos (Oladimeji T. E., 2018).

Los procesos de extracción con solventes consisten en la separación de componentes parafínicos y nafténicos por diferencia de su solubilidad de compuestos indeseables, como resinas y asfaltanos. El aceite lubricante es mezclado con el solvente en relaciones que aseguren la mayor solubilidad posible del aceite base (Oladimeji T. E., 2018).

Para el proceso de adsorción, el carbón activado fue empleado debido a su afinidad por hidrocarburos aromáticos policíclicos. El carbón activado se mezcla con el aceite a 500 rpm, dejándose en contacto por 4 horas para después sedimentarse.

Para compara la efectividad de solventes, se ha llevado a cabo la extracción por solvente con la disolución del aceite base en MEK y 2-propanol, al igual que un compósito de estos dos. El aceite y los solventes son mezclados y agitados en diferentes relaciones por una hora a 500 rpm. La mezcla se deja reposar por 48 horas en un embudo de separación. El extracto se presenta como un líquido café-negro consistente del solvente y componentes del aceite base. El extracto es un semisólido negro que contiene tanto contaminantes sólidos como líquidos. El extracto pasa posteriormente a recuperación por destilación a 85°C (Oladimeji T. E., 2018).

Se concluye que el Metil etil cetona (MEK) posee el mejor rendimiento porque proporciona la más alta remoción de lodo y el lubricante resultante tiene propiedades bastante cercanas a la inicial. El incremento en la temperatura mejora la calidad del aceite obtenido hasta 50°C. La temperatura afecta la solubilidad del aceite base. Sin embargo, el factor que influye más es la relación solvente/aceite, pues mientras mayor sea ésta, mayor es la recuperación del aceite. También, en cuanto mayor sea la velocidad de agitación, mayor es el rendimiento de recuperación. MEK tiene la habilidad

de remover metales como el zinc y el calcio, así como sulfuros, todos estos provenientes de aditivos (Oladimeji T. E., 2018).

En otro estudio (Osman D., 2018) se comprueba también el efecto que la razón solvente:aceite tiene en la remoción de contaminantes en aceite gastado. Mezclas de diversos solventes (A: tolueno, butanol, metanol; B: tolueno, butanol y etanol; C: tolueno, butanol, isopropanol) fueron empleadas. La mezcla presenta el mayor rendimiento. También se concluye que el incremento de la razón solvente:aceite mejora este proceso. De la misma manera, se explica que la solubilidad del aceite aumenta con mayor presencia de solvente.

De manera similar a la separación mediante solventes, se ha desarrollado un método de lavado empleando diferentes ácidos (Salah Eldeen F., 2017). Tal procedimiento consiste en la adición de ácido acético o ácido fórmico. La mezcla se deja sedimentar por 24 horas. El líquido fue decantado y el lodo descartado. Se prosigue con un tratamiento con bentonita y posteriormente una neutralización con NaOH. Nuevamente se dejó sedimentar la mezcla por 24 horas, el líquido se decantó y el lodo se descartó.

Otro proceso novedoso consiste en la modificación de aserrín con hidróxido de sodio y trietanolamina, para mejorar sus propiedades superficiales y su capacidad de adsorción (Chen X., 2018). Se reportan porcentajes de remoción mejorados para los elementos Si, Al, Fe y Cu de 2.54%, 20.34%, 16.55%, 0.26% a 15.37%, 21.99%, 45.37%, 4.88%, respectivamente, además de otras impurezas como aromáticos y óxidos. Las propiedades de adsorción pueden ser atribuidas a la introducción de nuevos grupos funcionales hidroxilo y acilo, la disminución de grupos carbonilo, y al cambio en la estructura porosa del aserrín.

Otro tratamiento implica el uso de butanol, KOH y caolinita para remover principalmente los metales Ca, Mg, Pb, Fe y Cr (Riyanto Ramandhan B., 2018). El objetivo del butanol consiste en la separación entre cualquier contenido de agua y los metales de interés y el KOH actúa como coagulante, ambos para facilitar la adsorción por la caolinita. El butanol es efectivo en reducir los contenidos de metal dentro del aceite para que estos mismos precipiten posteriormente. Sin embargo, para remover Fe se necesitará considerar la

modificación de algunos parámetros, pues le mismo contenido de Fe en la caolinita provoca el aumento de la concentración de este metal en el aceite a tratar.

CAPÍTULO 2

I. JUSTIFICACIÓN

El número de rutas y métodos de síntesis de nanopartículas, si bien puede resumirse en las dos categorías de uno y dos pasos (Kong L., 2017), es bastante extenso y en constante desarrollo. En el campo de la tribología, la síntesis de nanoaditivos incluye procedimientos de gran variedad sistematizados para abarcar múltiples características físicas y químicas deseadas; por lo que dependiendo de las necesidades tribológicas que se deseen satisfacer, la obtención de tales aditivos poseerá diferentes grados de viabilidad económica dependiendo del grado de escalabilidad que se requiera. La presente investigación propone técnicas para la elaboración de nanoaditivos potencialmente escalables a grandes cantidades, cuyos productos mejoran notablemente las propiedades del lubricante base al cual se adicionan y modifican, haciéndolas atractivas para su aplicación en la cotidianidad de la vida vehicular urbana.

II. HIPÓTESIS

El empleo de los nano compósitos metal@cerámico propuestos como aditivos para aceite automotriz presentará una mejoría en la de capacidad de carga cuando se encuentra operando en condiciones de lubricación en régimen límite (boundary lubrication), así como también cambios en su propiedad de anti-desgaste.

III. OBJETIVOS

III.1 General

Emplear nanocompósitos metal@cerámico como aditivos modificadores de las propiedades tribológicas en aceite lubricante automotriz.

III.2 Específicos

- Sintetizar nano compósitos metal@cerámico con Ag y Ni como material refuerzo, y los óxidos SiO₂, Al₂O₃. y TiO₂ como matriz.
- Caracterizar los nano compósitos obtenidos mediante Difracción de Rayos-X (XRD, X-Ray Diffraction), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy) y espectroscopía Raman.
- Obtener el aceite lubricante modificado con los aditivos sintetizados mediante su dispersión en un aceite orgánico base.
- Realizar pruebas tribológicas para comprobar el mejoramiento de la propiedad de capacidad de carga y la modificación en su propiedad anti-desgaste, mediante la técnica de Timken OK.

CAPÍTULO 3

I. METODOLOGÍA

De acuerdo a las citas presentadas previamente (Dhanalekshmi, 2014; Luo T, 2014), las opciones más económicas y funcionales de aditivos de óxidos metálicos, presentando propiedades tribológicas atractivas de anti-desgaste y alta capacidad de carga.

Síntesis de nano compósitos

En general, los métodos propuestos consisten en la síntesis de nano partículas de cerámico, tanto de SiO_2 como de Al_2O_3 , mediante el método sol gel, basados en rutas reportadas previamente que aseguran la obtención de una estructura de tipo core-shell (Dhanalekshmi, 2014; Isaacs M. A., 2017; Omanwar, S. K., 2018). La obtención del núcleo metálico se lleva a cabo previo al paso de hidrólisis, cuando en la solución se inicia la reducción de la sal metálica precursora (Nitrato de plata, AgNO_3 ; acetato de níquel, NiCH_3COO) con la adición del agente reductor borohidruro de sodio (NaBH_4). La ruta crítica general para los nano compósitos de metal@SiO_2 se muestra en la Fig. 4.



Figura 4. Ruta crítica general de síntesis para compósitos metal@SiO_2 .

De manera similar, la ruta para obtener compósitos de metal@Al₂O₃ es (Fig. 5):

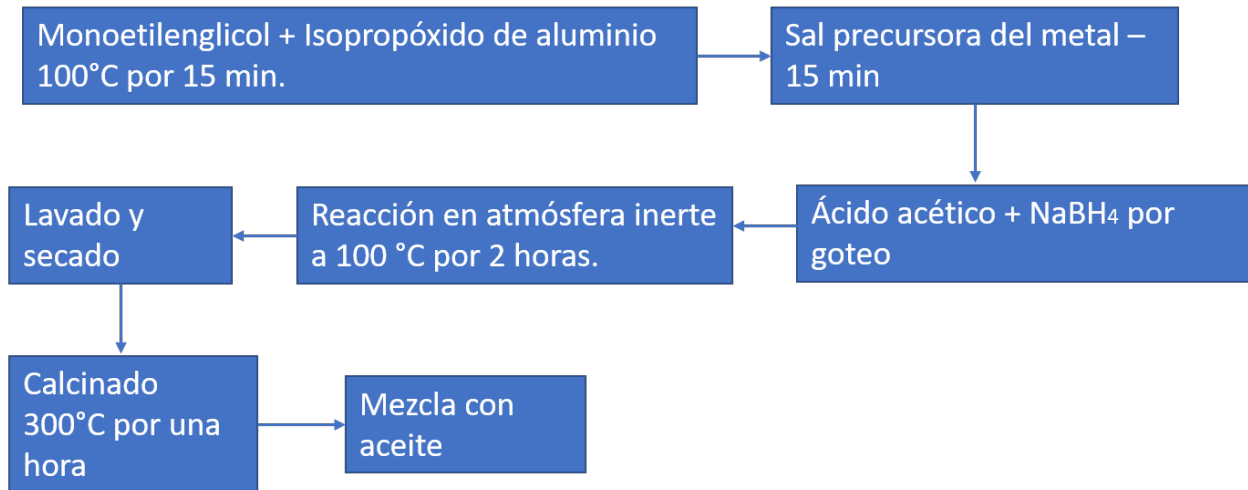


Figura 5. Ruta crítica general de síntesis para compósitos metal@Al₂O₃.

La ruta para la obtención de dióxido de Titanio es diferente como se muestra en la Figura 6:

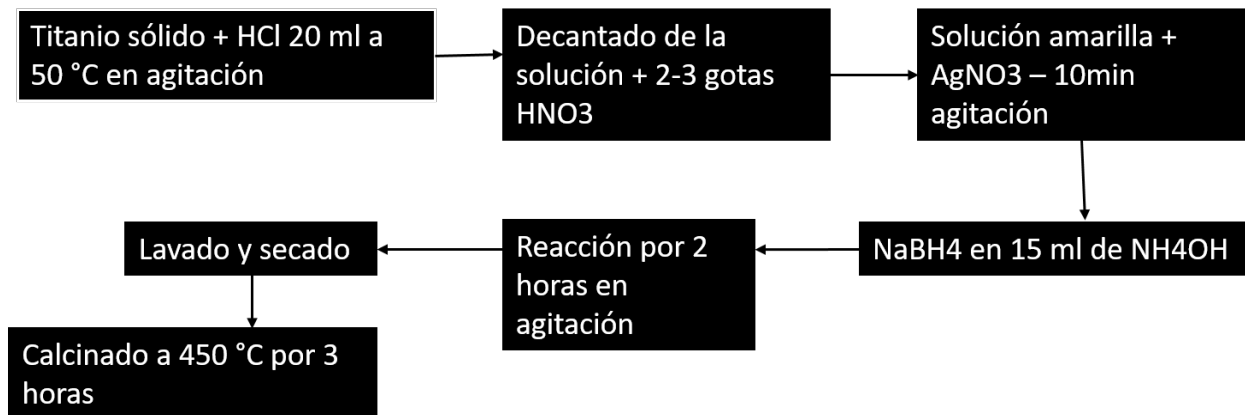


Figura 6. Ruta crítica general de síntesis para compósitos metal@TiO₂.

La cantidad de la sal precursora en cada caso dependerá de la cantidad de masa teórica obtenida de cada matriz (de acuerdo a la molaridad de éstas), así como también del porcentaje en peso refuerzo-matriz, las cuales consisten principalmente de 1 y 0,5 %wt,

probándose otros porcentajes, no en todos los casos, más bajos de 0.25% y 0.025%. Las cantidades específicas empleadas se detallan en Anexos.

Síntesis de compuesto nanoestructurado Ag@SiO₂ y Ni@SiO₂

En un vaso de precipitados se mezclaron las cantidades correspondientes del Etanol y Tetraetil Ortosilicato (TEOS), sometiéndolos a agitación constante durante 5 minutos con agitador magnético en parrilla de agitación (Thermo Scientific).

Pasados los 5 minutos, se agregan 4 gotas de HCl concentrado a la mezcla de TEOS y Etanol. La agitación se continua por otros 20 minutos. Después de este tiempo, se agregan las correspondientes sales precursoras:

- Plata: Se agrega la correspondiente cantidad de AgNO₃ que cumpla con el porcentaje en peso requerido del compuesto, dejándose agitar otros 5 minutos para que éste se disuelva.
- Níquel: Previamente en otro vaso de precipitados, la cantidad estimada de acetato de níquel (NiCH₃COO) para cumplir con el porcentaje requerido en peso del metal se disuelve en 20 ml de monoetilenglicol, junto con 20 mg de polivinilpirrolidona (PVP); pasados los 20 minutos, se agrega a la mezcla de TEOS y etanol la solución de NiCH₃COO, monoetilenglicol y PVP, dejándose agitar otros 5 minutos para que se homogenice.

Una solución por aparte se preparó con la respectiva cantidad de NaBH₄ necesaria para llevar a cabo la reducción del níquel diez veces en exceso con respecto a los moles de NiCH₃COO disueltos en H₂O. Esta última solución de NaBH₄ se agrega a la mezcla mediante una bureta de 50 ml, a goteo constante.

Una vez que la solución de NaBH₄ se ha vaciado completamente, el sistema se dejó reaccionar en una atmósfera inerte, bajo agitación constante a 80°C.

El producto final se lavó con agua y se seca con un horno de convección Froilabo a 60°C por 24 hr. Si el producto aun presenta una consistencia lodosa, se procede a lavar con acetona y nuevamente se seca en el horno de convección (Dhanalekshmi, K. I., 2014).

Síntesis de compuesto nanoestructurado Ag@Al₂O₃ y Ni@Al₂O₃

En un vaso de precipitados se colocó la cantidad correspondiente del solvente monoetilenglicol, dejándose calentar a 100 °C, con agitación vigorosa por 5 minutos. Después se agrega el Isopropóxido de aluminio Al(O-i-Pr)₃. Este sistema se deja agitar en las mismas condiciones de 100°C por 15 minutos.

Pasados los 15 minutos se agrega la cantidad correspondiente de sal metálica precursora AgNO₃ o NiCH₃COO (a diferencia del proceso anterior, no se necesita un solvente especial para el NiCH₃COO). Se dejan otros 5 minutos de agitación para que el sistema esté lo más homogéneo posible.

Una solución previamente preparada de ácido acético con la correspondiente cantidad de NaBH₄ requerido para la reacción de reducción de la sal precursora diez veces en exceso con respecto a los moles de dicha sal. Lo anterior se agrega a goteo constante por medio de una bureta de 50 ml. Una vez agregada esta solución el sistema se deja reaccionar en una atmósfera inerte, bajo agitación constante y a 100°C por dos horas.

El producto es una solución semi-transparente que, después de un día de reposo, se decantó, dejando es su lugar un producto lodoso que se calentó a 200 °C con el objetivo de evaporar el ácido acético restante, quedando un polvo blanco amarillento. Este polvo se somete a un horno de convección a 100 °C por un día para su secado. Posteriormente, después de lavarse con agua destilada, y se seca nuevamente a 100 °C en el horno de convección. Finalmente, el polvo se calcina a 300°C por una hora. (Luo, T., 2014).

Síntesis de compósito nanoestructurado Ag@TiO₂ y Ni@TiO₂

De una malla de titanio, se cortó 1 gramo en pequeños trozos, dejándolos un día en agitación con 20 ml de HCl concentrado a 50 °C. El color de la solución cambió a un violeta oscuro. Posteriormente se decantó la solución. Los restos de titanio se lavaron y pesaron para estimar la cantidad de titanio disuelto en HCl, dato que es utilizado para los cálculos de la composición del compósito.

A la solución violeta se le agrega ácido nítrico concentrado y se deja en agitación hasta que se presente un color amarillo. Posteriormente, se agrega la cantidad correspondiente de la sal metálica precursora:

- Plata: Se disuelve la cantidad de AgNO₃ correspondiente para la composición en peso del compósito y se agita por 10 minutos para asegurar su mayor dispersión posible.
- Níquel: La cantidad calculada de NiCH₃COO es disuelta previamente en 20ml de monoetilenglicol junto con 20 mg de polivinilpirrolidona (PVP). Tal solución se agita por 10 minutos para asegurar la mayor dispersión posible del NiCH₃COO. Esta solución se agrega a la solución amarilla antes obtenida.

Posteriormente, se agregan 15 ml de una solución de NaBH₄ en hidróxido de amonio. La solución alcanza idealmente un pH 5 final. La reacción se deja en agitación 2 horas en oscuridad. El producto se lava con agua tibia y se seca en horno de convección a 60°C por 24 horas. Después del secado el polvo se calcinó a 450 °C por 3 horas. Finalmente, el polvo se molió con mortero (Dhanalekshmi, K. I., 2014).ç

Dispersión de las nanopartículas en aceite base

Por cada compósito se realizaron diversas dispersiones de nanopartícula en aceite base definidas en porcentaje en peso. Tales porcentajes varían desde 0.01 hasta 1%. Se estimó la densidad del aceite base en 0.86 g/ml. Cada muestra que es empleada en las pruebas Timken OK requiere ser de 50 ml, correspondientes a 43 gramos de aceite. Cada muestra se prepara con 50 ml del aceite base en frascos de plástico previamente

lavados y secados. Se agregan las respectivas cantidades de compósito. Posteriormente se somete cada frasco a un baño ultrasónico en un dispositivo Branson 1510. El tiempo ideal en que deben de estar en tal baño ultrasónico es de 10 minutos. Se logra comprobar la dispersión homogénea del compósito con la translucidez del lubricante.

Prueba Timken OK

Consiste en el rodamiento de un anillo contra un bloque de acero reforzado inmóvil. Durante la prueba, las partes son constantemente lubricadas, ya que el anillo está en contacto constante con el lubricante y su mismo movimiento giratorio crea una película lubricante. Mediante una palanca, se puede variar la fuerza aplicada al bloque de acero, esto con el fin de obtener la mínima fuerza requerida para causar una degradación superficial en el bloque de acero (ASTM D782-17, 2016).

CAPÍTULO 4

I. RESULTADOS

I.1 Caracterización de los compuestos

I.1.1. Compósito nanoestructurado Ag@SiO₂

Como se muestran en las micrografías de la Figura 7, los aglomerados de las nanopartículas obtenidas observados varían en diferentes tamaños, como se aprecia en a) y en b). Estos conjuntos están compuestos de partículas semi-esféricas de alrededor 45~55 nm de diámetro, de acuerdo a c) y d). La composición de este compuesto se comprobará con las espectroscopias subsecuentes.

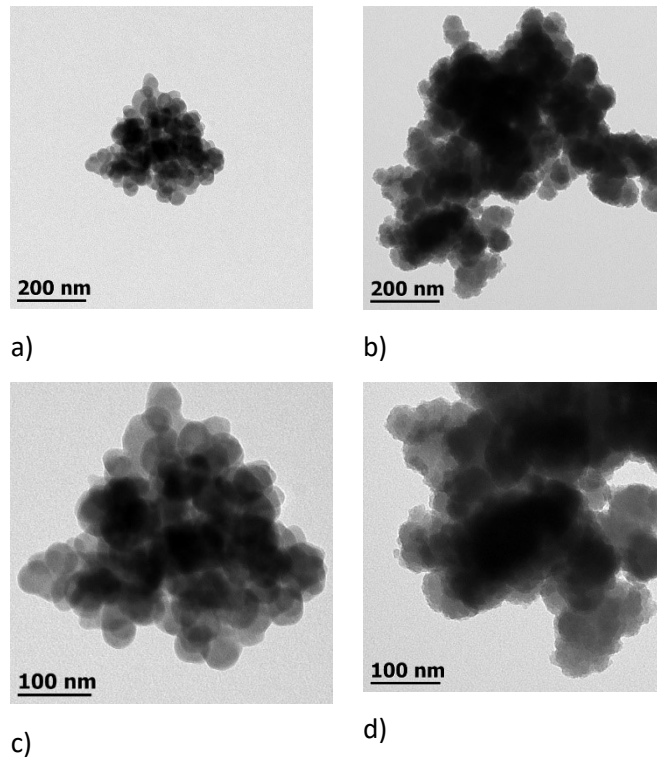


Figura 7. Microscopía TEM de Ag@SiO₂.

En la Figura 8 se observa la difracción de rayos X del compuesto de plata y óxido de silicio, en donde se identifica que el material obtenido se encuentra en fase amorfa, esto debido a la carencia de difracciones propias de un material cristalino.

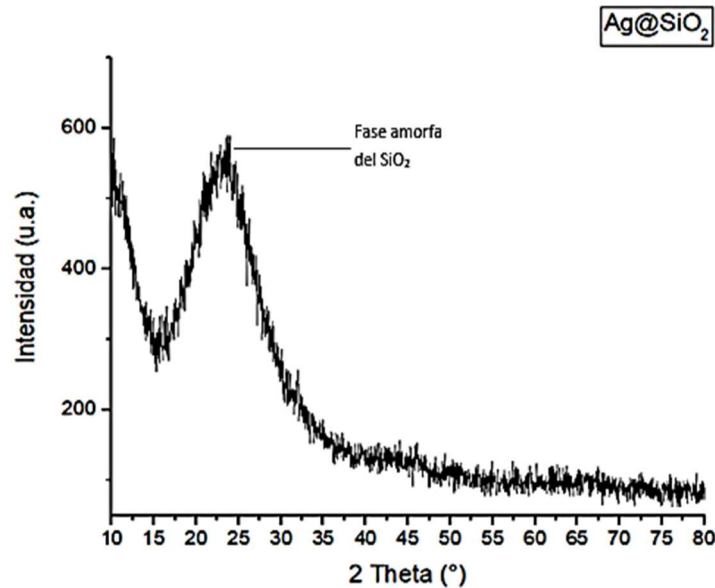


Figura 8. Análisis por difracción de rayos X del compuesto Ag@SiO₂ 0.025%

La carencia de difracciones correspondientes a la plata se debe a un fenómeno de “apantallamiento” que consiste en la envoltura por parte de la estructura de silicio cubriendo al metal, impidiendo su interacción con el instrumento de difracción. Por lo anterior, se obtiene únicamente el espectro correspondiente a las partículas de sílice en fase amorfa. La presencia de los metales puede demostrarse por XRD de dos maneras: 1) aumentando en exceso la cantidad de sal precursora para aumentar la concentración de metal en el producto, y 2) someter la muestra a un tratamiento térmico que sobrepase los 600 grados (Dhanalekshmi K. I., 2014). Sin embargo, un análisis de Raman resulta más conveniente para comprobar la presencia del metal sin alterar la estructura ni composición del compuesto.

Mediante la espectroscopia Raman se puede confirmar la presencia de plata en el compuesto mediante las bandas características de interacciones de plata con otros elementos, especialmente con oxígeno. En el espectro obtenido (Figura 9) se observan tres bandas correspondientes a interacciones de plata y dos propias del silicio.

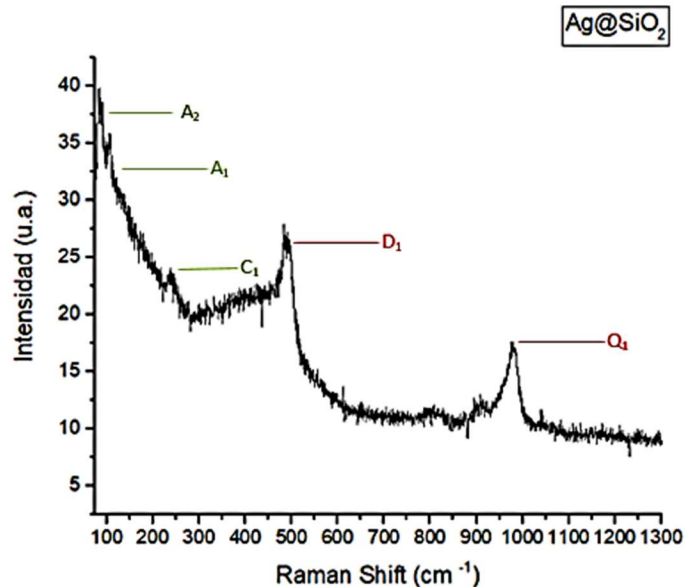


Figura 9. Espectro Raman del compuesto Ag@SiO₂ 0.5%

La banda identificada con D₁, ubicada alrededor de 495 cm⁻¹, corresponde a la vibración de átomos de oxígeno encontrados en anillos de cuatro y cinco miembros formados en la estructura covalente de la sílice vítrea (González Hernández J., 2000). La banda correspondiente a Q₁, ubicada en 980 cm⁻¹, es característica de las vibraciones de estiramiento de enlaces Si-O en grupos silano (Si-OH) (Kalampounias A. G., 2011).

Un espectro Raman de sílice sin modificar presentaría una pendiente descendente pronunciada característica desde la banda D₁ hasta aproximadamente 200 cm⁻¹, con una banda centrada en ~440 cm⁻¹ asociada vibraciones simétricas de flexión de Si-O-Si (Kalampounias A. G., 2011). No obstante, el espectro anterior muestra una pendiente ascendente similar a la presentada por enlaces formados con átomos de plata. En específico, bandas ubicadas alrededor de 95 y 146 cm⁻¹ (A₂ y A₁) se atribuyen modos de

vibración en la red de Ag (Martina I. et al., 2012). Una segunda banda (C_1) en ~ 230 - 248 cm^{-1} corresponde a ligantes del tipo Ag-O.

1.1.2. Compósito nanoestructurado $\text{Ag}@ \text{Al}_2\text{O}_3$

A diferencia del espectro de difracción obtenido del compósito de Sílice, en la Figura 10 se observan cuatro difracciones características de la plata, además de la fase amorfa propia de la alúmina.

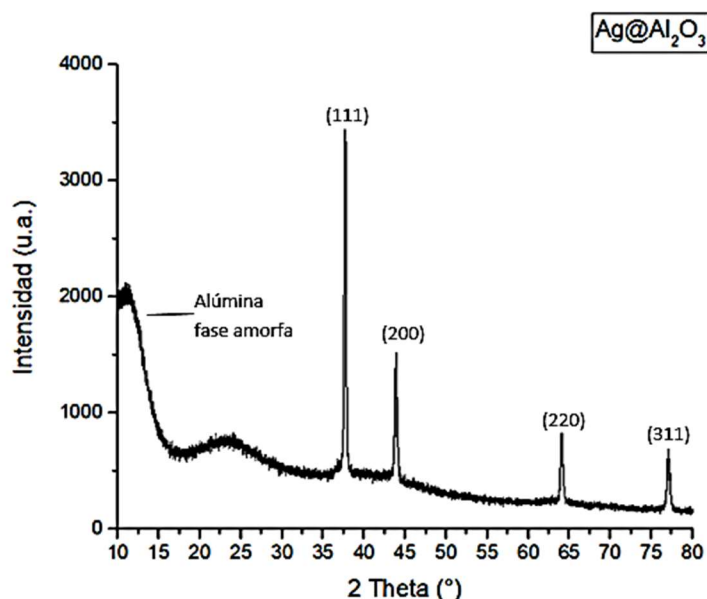


Figura 10. Análisis por difracción de rayos X del compósito $\text{Ag}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ 0.5%

Las difracciones observadas corresponden a nanopartículas de plata ubicadas en 38.18° (111), 44.25° (200), 64.72° (220) y 77.40° (311), de acuerdo a lo reportado previamente (Weng L., 2015). También puede observarse la presencia de la fase amorfa de alúmina sin difracciones correspondientes al $\text{AlO}(\text{OH})$, lo que indica una adecuada ruta de síntesis. Ya que esta ruta de síntesis empleó un proceso de calcinado, y retomando lo mencionado en el caso de las nanopartículas de $\text{Ag}@ \text{SiO}_2$, la plata tiene la posibilidad de interaccionar con el instrumento de rayos X.

En el siguiente espectro (Figura 11) se observa una mayor cantidad de bandas producto de la variedad de interacciones que el aluminio posee con el oxígeno.

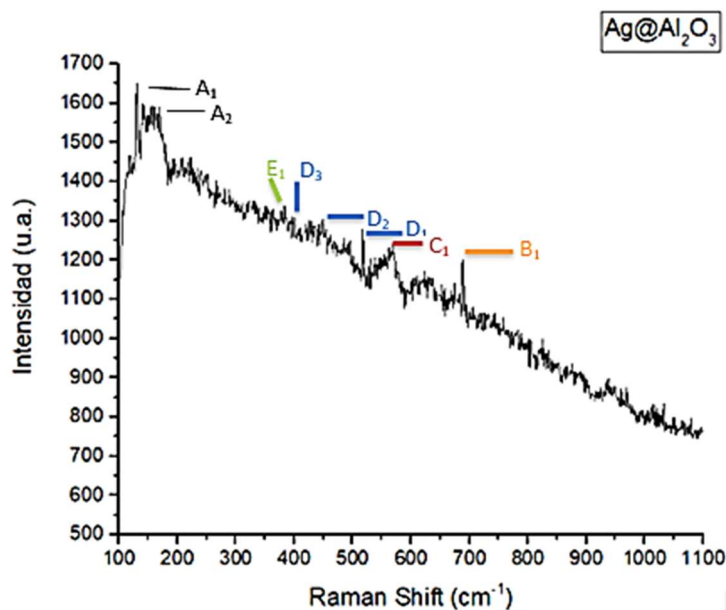


Figura 11. Espectro Raman del compuesto Ag@Al₂O₃.

La fuerte banda localizada en 688 cm⁻¹ (B₁) es asignada a tetraedros de AlO₄ aislados. La banda en 569 cm⁻¹ (C₁) indica la presencia de grupos condensados de AlO₆. La región de 517(D₁)-400 cm⁻¹ presenta ciertas bandas relevantes que revelan la presencia de AlO₆ aislados, entre las cuales destacan 448 (D₂) cm⁻¹ y 400 (D₃) cm⁻¹ (Baronskiy M., 2016). También se identifica a un grupo de bandas comúnmente localizadas en 371, 335 y 315 cm⁻¹ (Thomas P.V., 1989) que corresponden a vibraciones de flexión de grupos de AlO₄ y AlO₆; en este espectro se observan bandas similares ubicadas en 383 (E₁), 330 y 321 cm⁻¹. La relativa mayor intensidad de estados aislados de grupos AlO₄ indican la naturaleza amorfa del óxido (Thomas P.V., 1989). De igual manera, como lo sucedido con en la matriz de SiO₂, las bandas ubicadas alrededor de 95 y 146 cm⁻¹ (A₂ y A₁) se atribuyen modos de vibración en la red de Ag (Martina I. et al., 2012), así como algunas otras (C₁) en ~230-248 cm⁻¹ correspondientes a Ag-O.

1.1.3. Compósito nanoestructurado Ag@TiO₂

El Dióxido de Titanio adopta una estructura cristalina cuando se le es sometida a un tratamiento térmico a diferentes temperaturas (Roose B., 2015). Tales estructuras cristalinas presentan difracciones que las caracterizan. A diferencia de lo observado con las estructuras amorfas de los compuestos de Sílice y Alúmina, la difracción de rayos X en la Figura 13 nos muestra que el material obtenido es, en efecto, un material cristalino.

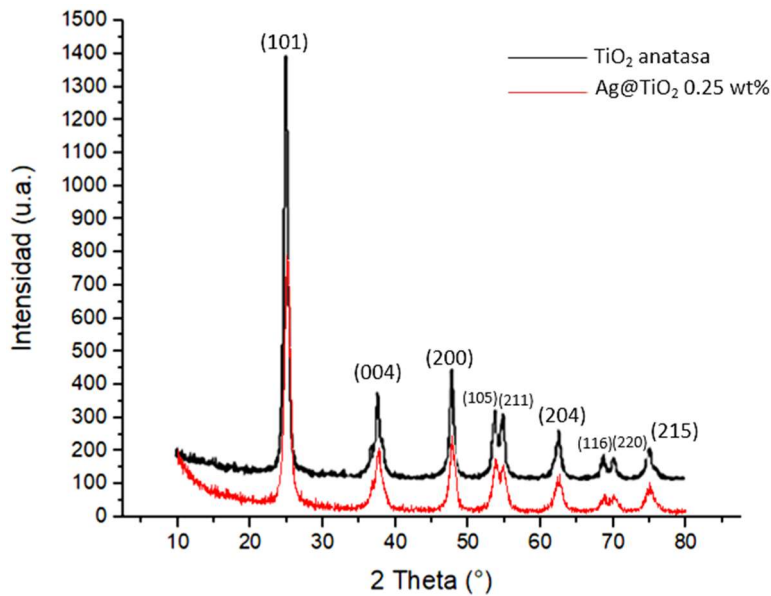


Figura 12. Análisis por difracción de rayos X del compósito Ag@TiO₂.

Las difracciones obtenidas corresponden a las observadas en la fase anatasa del óxido de titanio. En anatasa pura estas difracciones se ubican en 25.288° (101), 37.815° (004), 47.968° (200), 53.881° (211), 62.63° (204), 68.858° (116), 70.375° (220) y 75.082° (215) (Roose B., 2015).

Las difracciones observadas en el compósito se ubican en 25.094° (101), 37.737° (004), 47,774° (200), 53.803° (105), 54,893° (211), 62.673° (204), 68.975° (116), 70.06° (220) y 75.044° (215). Aunque es poco apreciable, existe un desplazamiento de las difracciones del compósito con respecto a la anatasa sin modificar. De igual manera, se observa un ligero ensanchamiento en las señales de difracción, lo que conlleva un

cambio en el tamaño de cristalito. Dicho tamaño de cristalito se calculó mediante la ecuación de Scherrer; para anatasa pura el tamaño fue de ~14 nm, mientras que para el compuesto fue de ~14.4 nm. La alteración a los picos de difracción más notable resulta ser la intensidad del plano (101), la cual disminuye apreciablemente en el compuesto, indicando la pérdida de cristalinidad debido a la introducción del átomo de plata en la red de la anatasa.

A mayores concentraciones de plata se esperaría observar los anteriores cambios más marcados. Esto se demuestra en los análisis de Raman.

Semejante a lo observado en la difracción de Rayos X, las bandas características del dióxido de titanio son modificadas de acuerdo a la cantidad de plata agregada, como se observa en la Figura 13.

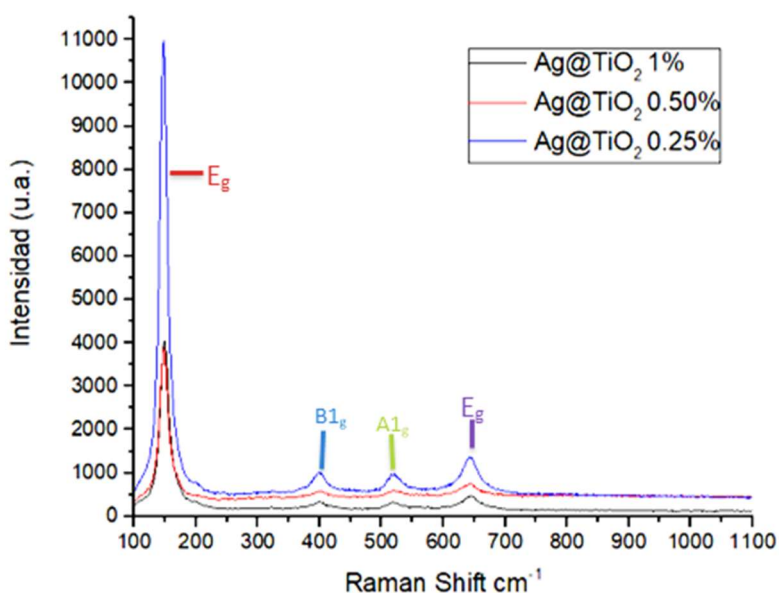


Figura 13. Espectro Raman del compuesto Ag@TiO₂.

Todas las bandas observadas en este espectro corresponden a la fase anatasa del TiO₂, ubicadas en 144, 397, 516 y 638 cm⁻¹ para anatasa sin modificaciones ni dopajes (Alsharaeh E. H., 2017), contrastando con las posiciones de 147 (E_g), 401 (B_{1g}), 520 (A_{1g}) y 642 (E_g) cm⁻¹, respectivamente presentadas en este espectro, empero, son las cuatro bandas características de la anatasa. Se observa que la banda en 144 cm⁻¹ es el modo de vibración más definido característico de la estructura de la anatasa. A lo largo

de las diferentes concentraciones de metal se observa una alteración en estas bandas, ensanchándose debido a la gradual alteración en la cristalinidad de la estructura debido a la introducción de la plata en ésta, así como desfases de hasta 2 cm^{-1} .

1.1.4. Compósito nanoestructurado Ni@SiO_2

A primera vista, en la Figura 14 se advierte una mayor regularidad y homogeneidad tanto en el tamaño como en la morfología de las partículas obtenidas, a diferencia de la matriz de TiO_2 .

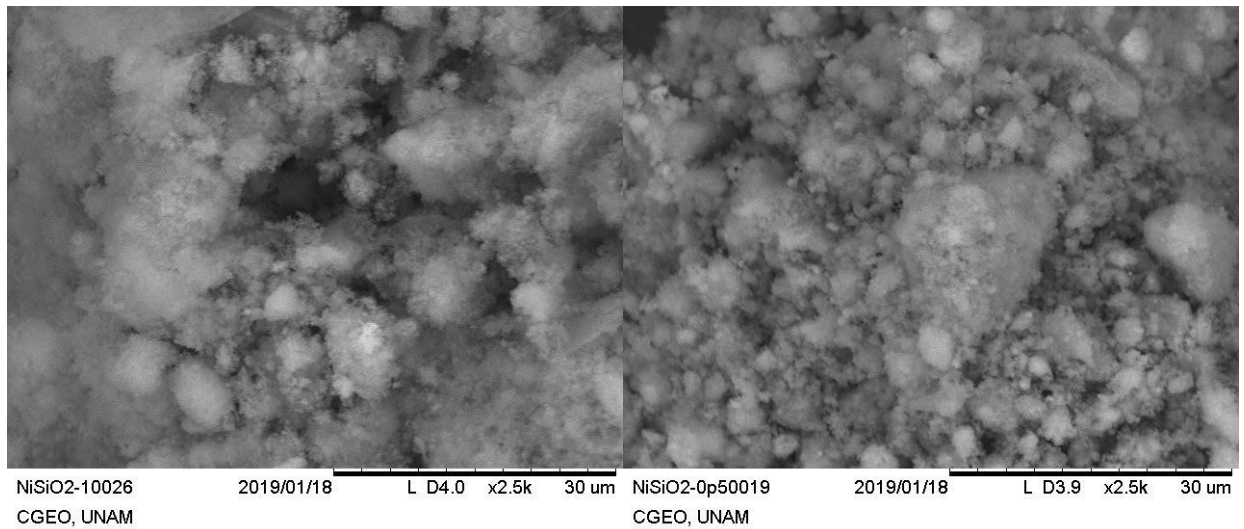


Figura 14. Microscopía SEM de Ni@SiO_2 .

Los conglomerados observados son, en su mayoría, esféricas y elipsoidales, cuyos tamaños no sobrepasan los $20 \mu\text{m}$ de longitud. A diferencia del dióxido de titanio, estas partículas no son conglomerados de unidades cristalinas, sino de material amorfo cuyos tamaños reales son del orden 55 nm , como lo observado en el compósito de plata y sílice en la microscopía TEM.

En la Figura 15 se observa el difractograma del óxido de silicio. Como lo sucedido en el compósito de plata, no se observan difracciones correspondientes al níquel.

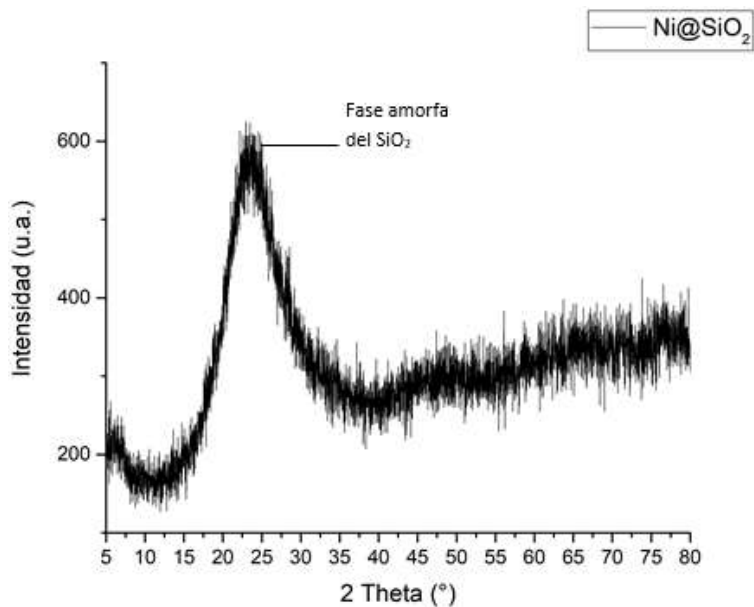


Figura 15. Análisis por difracción de rayos X del compuesto Ni@SiO₂.

El fenómeno de apantallamiento, mencionado anteriormente se presume presente y razón de la carencia de difracciones del níquel. El espectro observado sigue perteneciendo a la sílice en fase amorfa.

1.1.5. Compósito nanoestructurado Ni@Al₂O₃

Las formas y tamaños observados en las micrografías de la Figura 16 son más regulares que las propias de la matriz de óxido de titanio, sin embargo, menos homogéneo que las correspondientes a la Sílice.

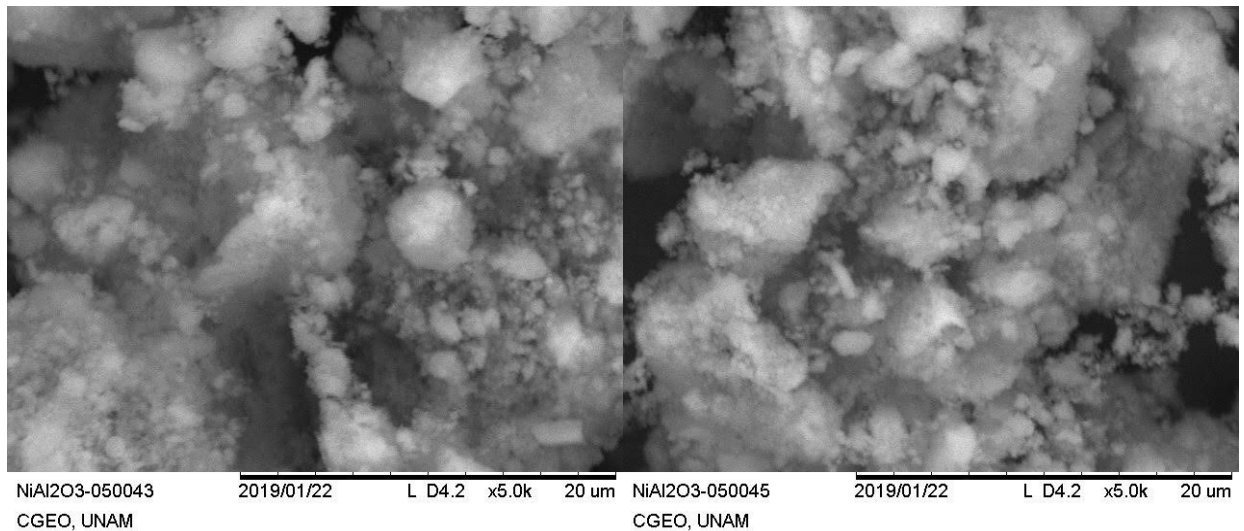


Figura 16. Microscopía SEM del compuesto Ni@Al₂O₃.

Los cúmulos más extensos se valúan en aproximadamente 30 μm , mientras que las más diminutas en tamaños menores a 1 μm . La morfología sigue siendo variada, pudiendo encontrarse esferas y elipsoides de contornos y superficies irregulares.

En el difractograma de la Figura 17 se observa la fase amorfa de la alúmina. A diferencia de los compósitos de plata, no se observan difracciones correspondientes al níquel.

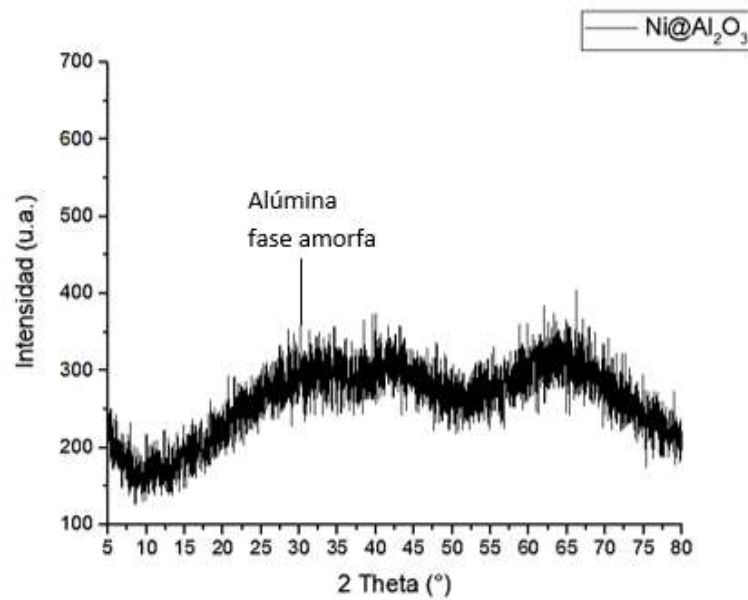


Figura 17. Análisis por difracción de rayos X del compuesto Ni@Al₂O₃.

Una posible explicación de la falta de difracciones de níquel es nuevamente el efecto de apantallamiento, aunque no es completamente justificable ya que, aunque existe una diferencia en los tamaños atómicos entre la plata y el níquel, siendo éste último el más pequeño, no es suficiente para poder afirmar que el níquel es ocultado en mayor grado que la plata.

Las bandas registradas en la Figura 18 corresponden en su mayoría a interacciones de átomos de aluminio, sin embargo, se obtuvieron otras características del níquel.

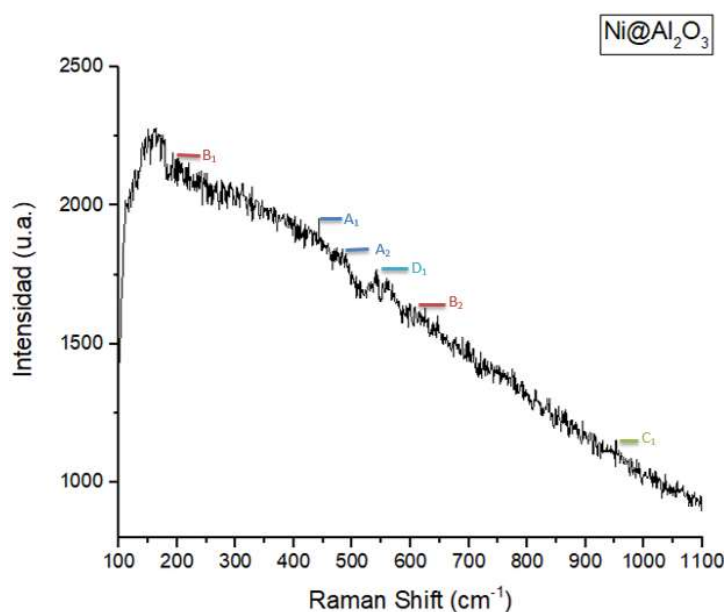


Figura 18. Espectro Raman del compuesto Ni@Al₂O₃

Por lo general, se observan bandas en 460 y 500 cm⁻¹ correspondientes al óxido de níquel (Chans S., 1987), los cuales se observan desplazados en este espectro a 442 y 483 cm⁻¹ (A₁ y A₂, respectivamente). Se observan también bandas correspondientes al compuesto NiAl₂O₄, los cuales se ubican regularmente en 200 y 600 cm⁻¹, registrados en este espectro en 192 y 599 cm⁻¹ (B₁ y B₂). En la región de 900-1000 cm⁻¹ se registran bandas que corresponden a enlaces de tipo M=O, en este caso 952 cm⁻¹ (C₁) sugiere la presencia de este tipo de interacción. La banda más característica (D₁, en 542 cm⁻¹) de

este espectro, se ha explicado (Chans S., 1987) como correspondiente a óxido de Níquel, de acuerdo a la referencia, existiendo como en una posible dispersión de iones Ni^{2+} en la alúmina (un análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS, es capaz de confirmar tal estado del compuesto).

1.1.6 Compósito nanoestructurado $Ni@TiO_2$

En las micrografías de la Figura 19 se observan partículas de tamaños variados y morfologías irregulares, con aglomerados de gran tamaño y otros más pequeños y finos.

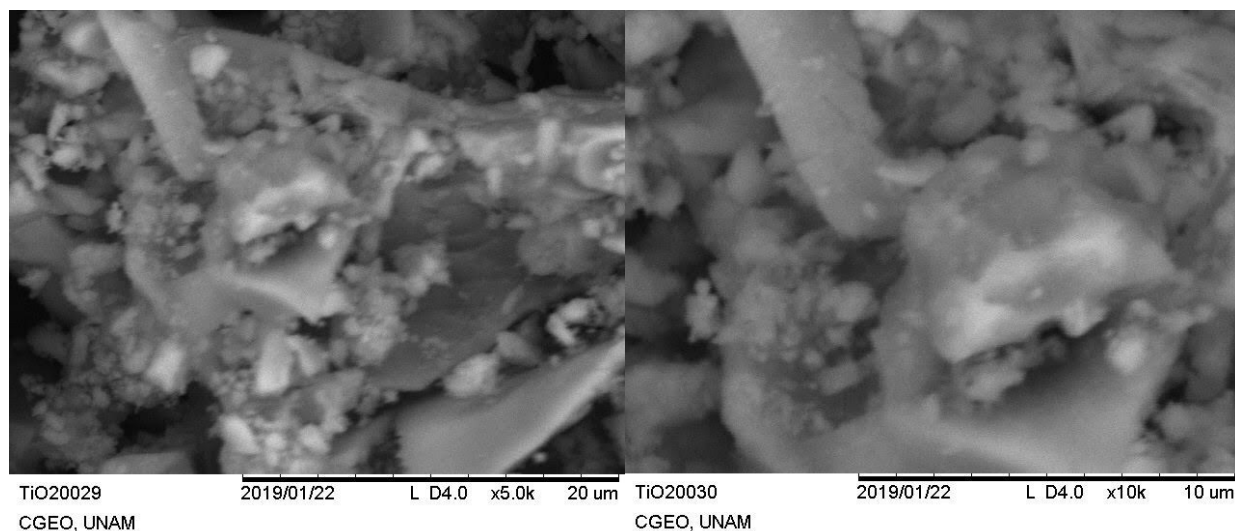


Figura 19. Microscopía SEM de $Ni@TiO_2$.

Estas partículas consisten en conglomerados de cristales cuyo tamaño real resulta ser de unos cuantos nanómetros, como se comprueba posteriormente con el análisis de difracción de rayos X. El rango de tamaño de las partículas observadas en la microscopía SEM anterior se estima desde 0.500 μm hasta 200 μm aproximadamente. Las diferentes formas de las partículas consisten de esferas y elipsoides irregulares y achatadas, así como de otros grandes cúmulos de tipo piramidal y poliédricos desproporcionados.

De acuerdo al análisis de los difractogramas de rayos X, se esperaba encontrar resultados similares a los obtenidos en el compósito de plata, esto es, pequeñas

variaciones en 2 theta, ensanchamiento y deformación de las difracciones y alteraciones en las intensidades.

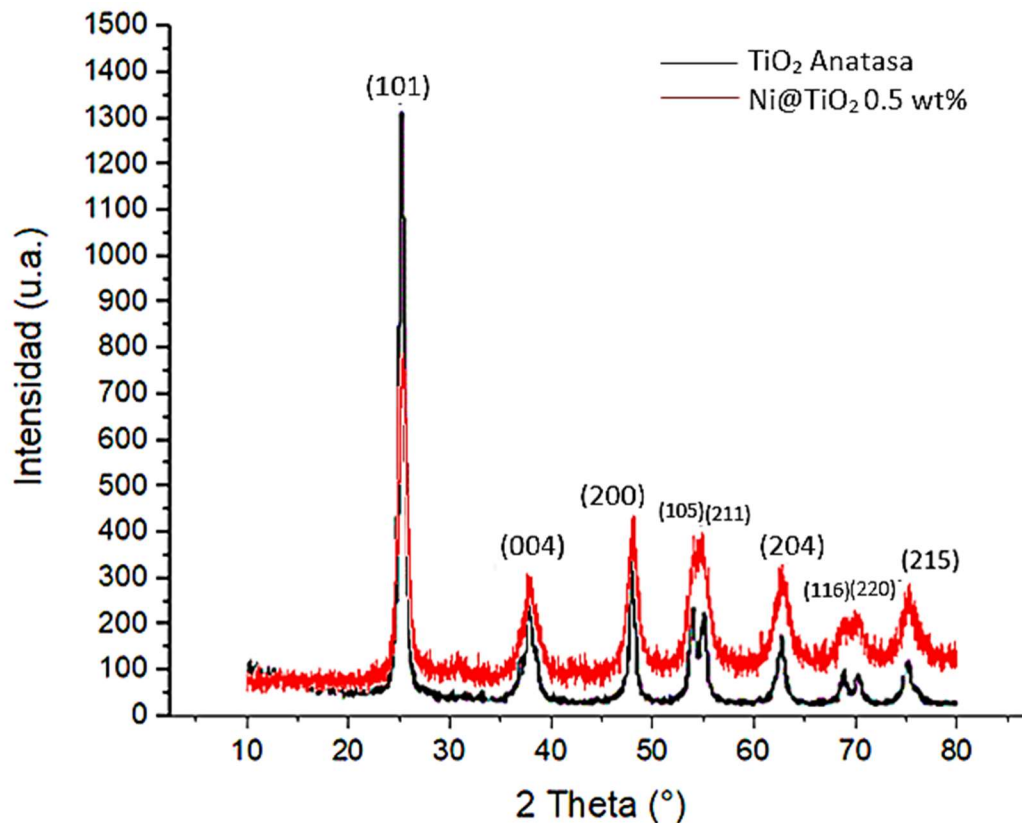


Figura 20. Análisis por difracción de rayos X del compuesto Ni@TiO₂

Conviene mencionar nuevamente las difracciones de anatasa pura: 25.288° (101), 37.815° (004), 47.968° (200), 53.881° (211), 62.63° (204), 68.858° (116), 70.375° (220) y 75.082° (215) (Roose B., 2015).

Las difracciones observadas en la Figura 20 se ubican en 25.32° (101), 37.76° (004), 48.16° (200), 53.90° (105), 55.28° (211), 62.66° (204), 68.88° (116), 70.58° (220) y 75.20° (215). Los desplazamientos en el ángulo 2 theta no se le pueden atribuir a variaciones provocadas por el equipo, debido a que su magnitud no es constante a lo largo de las difracciones, por lo que los cambios pueden atribuirse a la presencia del níquel. Se observa también el ensanchamiento de las difracciones. El tamaño de cristalito se calculó nuevamente con la ecuación de Scherrer; en el presente caso en tamaño fue de ~14.229 nm, valor cercano a lo obtenido en los difractogramas anteriores. De igual manera, la

alteración a los picos de difracción más notable corresponde al plano (101), disminuyendo e indicando la pérdida de cristalinidad debido a la introducción del átomo de níquel en la red de la anatasa. Finalmente, se puede resaltar el cambio de intensidad en el plano (204), siendo mayor que en la anatasa pura.

En la Figura 21, las bandas características del dióxido de titanio cambian su número de onda con respecto a la anatasa pura, como se puede observar mediante el análisis de espectroscopía Raman.

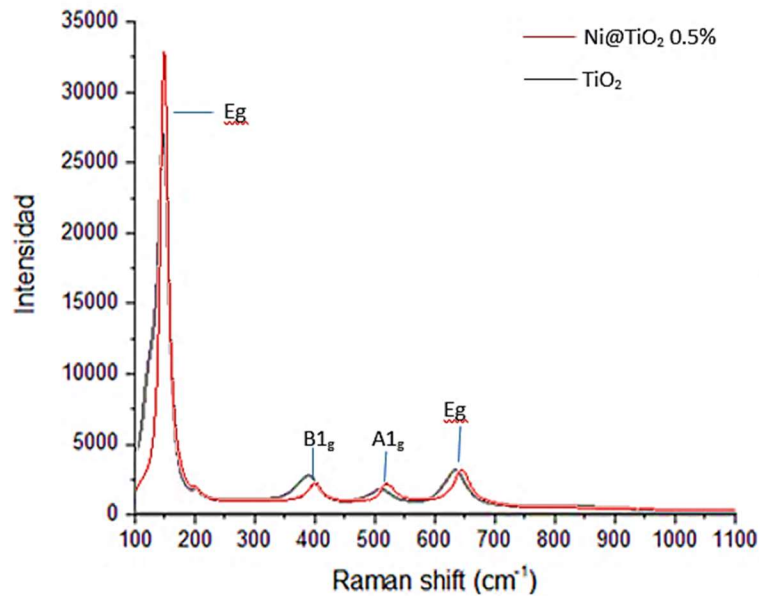


Figura 21. Espectro Raman del compuesto Ni@TiO₂.

De manera similar al compuesto de Ag@TiO₂, las bandas observadas en este espectro corresponden a la fase anatasa del TiO₂, ubicadas en 148, 401, 518 y 643 cm⁻¹; para anatasa pura (Alsharaeh E. H., 2017) se observan dichas bandas en 144 (E_g), 397 (B_{1g}), 516 (A_{1g}) y 638 (E_g) cm⁻¹. Este desplazamiento nos indica una potencial introducción del níquel dentro de la red cristalina de la anatasa, pues tampoco se observa ninguna banda correspondiente a otros productos de níquel.

II. Prueba Timken OK

El objetivo de la adición de los nanoaditivos se comprueba con esta prueba, donde se espera obtener una mayor cantidad de fuerza aplicada con cada aumento de concentración en peso compósito/aceite. De acuerdo a la bibliografía, los efectos de la concentración de metal mostrarán efecto en el desgaste de la pieza.

II.1 Compósito nanoestructurado Ag@SiO₂

Tabla 2. Resultados de prueba Timken compósito Ag@SiO₂ 0.025 wt%.

Muestra	Peso de la pieza antes de la prueba (g)	Peso de la pieza después de la prueba (g)	Fuerza aplicada N	Tiempo de duración de la prueba (minutos : segundos : milisegundos)	Desgaste pérdida de masa (g)	Porcentaje en peso de Ag@SiO ₂ en el aceite
Blanco/ 0	5,4682	5,3985	42,00	0:40.84	0,0697	0
1	5,4703	5,3215	50,00	1:25.59	0,1488	0,006
2	5,4656	5,2448	47,00	1:06.86	0,2208	0,018
3	5,4682	5,3539	46,00	1:22.06	0,1143	0,030
4	5,4679	5,2636	58,00	1:52.33	0,2043	0,042
5	5,4694	5,2611	38,00	0:23.38	0,2083	0,060
6	5,4685	5,3482	42,00	0:25.13	0,1203	0,120
7	5,4651	5,3532	46,00	0:27.19	0,1119	0,300
8	5,4744	5,3344	49,00	0:27.36	0,1400	0,421
9	5,4740	5,3272	49,00	0:31.19	0,1468	0,602
10	6,0824	5,8977	52,00	0:26.71	0,1847	0,01
11	6,0768	5,9473	56,00	0:47.28	0,1295	0,03
12	6,0921	6,0018	56,00	0:33.19	0,0903	0,05

13	6,1292	6,0281	43,00	0:33.00	0,1011	0,07
14	6,0850	5,9810	42,00	0:26.06	0,1040	0,10
15	6,1066	5,9957	45,00	0:37.56	0,1109	0,20
16	6,1183	6,0230	65,00	0:31.37	0,0953	0,50
17	6,0946	6,0194	50,00	0:25.30	0,0752	0,70
18	6,0931	5,9976	42,00	0:21.65	0,0955	1,00

De acuerdo a los datos de la Tabla 2, se aprecia fácilmente en el Gráfico 1 que en ninguna de las concentraciones anteriores existe mejora alguna en el desgaste de las piezas. Es posible que las nanopartículas se encuentren aglomeradas en grandes cúmulos que desgastan la superficie mediante fricción al momento de realizar la prueba. De igual manera, al ser muy poca cantidad de plata, las propiedades de ésta no entran en acción como para favorecer tribológicamente al aceite base.

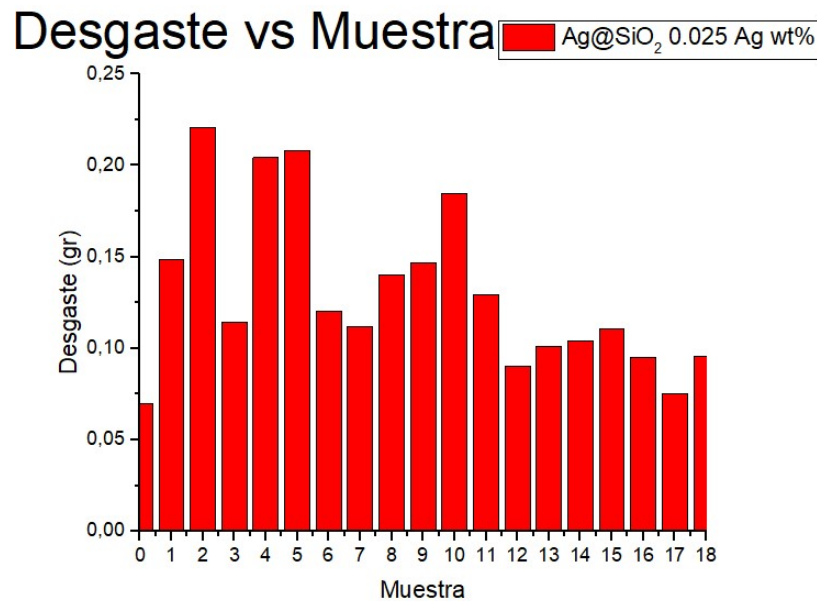


Gráfico 1. Desgaste presentado en la prueba Timken compuesto Ag@SiO₂ 0.025 wt%

En la mayoría de los casos se registró una mejora en la capacidad de carga con respecto al aceite base, visto fácilmente en el Gráfico 2, aunque presentando variaciones en el rango de concentraciones de 0.01 a 0.602. La parte cerámica del compuesto está actuando y favoreciendo la capacidad de carga del lubricante líquido.

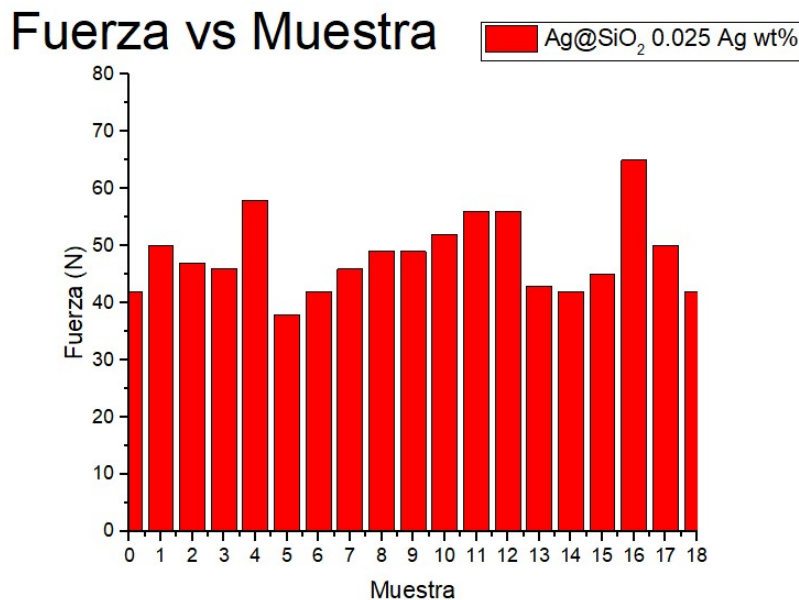


Gráfico 2. Fuerza presentada en la prueba Timken compuesto Ag@SiO₂ 0.025 wt%

Desde estas pruebas se puede apreciar la modificación que sufre el aceite base con la adición de las nanopartículas. En las siguientes pruebas se esperaría una mejora en la propiedad antidesgaste debido al incremento de la parte metálica del compuesto. Los resultados de tales pruebas están registrados en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de prueba Timken compuesto Ag@SiO₂ 0.5 wt%.

Muestra	Peso de la pieza antes de la prueba (g)	Peso de la pieza después de la prueba (g)	Fuerza aplicada N	Tiempo de duración de la prueba (segundos : milisegundos)	Desgaste pérdida de masa (g)	Porcentaje en peso de Ag@SiO ₂ en el aceite
0	5,4713	5,4296	56	3,09	0,0417	Puro

1	5,4708	5,449	77,5	2,1	0,0218	0,01
2	5,4842	5,4189	107,5	2,35	0,0653	0,03
3	5,4731	5,4334	87,5	4,15	0,0397	0,05
4	5,4812	5,4446	80	3,37	0,0366	0,07
5	5,4769	5,4459	57,5	3,13	0,031	0,1
6	5,474	5,4307	57,5	2,94	0,0433	0,2
7	5,4749	5,4451	60	2,72	0,0298	0,4
8	5,475	5,4421	79	3,06	0,0329	0,5
9	5,4757	5,4546	49	2,41	0,0211	0,7
10	5,4761	5,4488	85	3,19	0,035	Puro
Repetición						
10	5,4488	5,4229	77,5	4,25	0,0259	Puro
10	5,4229	5,3652	45	6,35	0,0577	Puro
2	5,4189	5,3326	67,5	7,66	0,0863	0,03
3	5,4334	5,3683	62,5	6,63	0,0651	0,05
4	5,4446	5,4279	65	4,16	0,0167	0,07

A excepción de dos pruebas, se registró una disminución en el desgaste sufrido por las piezas (Gráfico 3). Esto puede ser efecto de la mayor concentración de plata presente en el compósito a comparación de los aditivos anteriores.

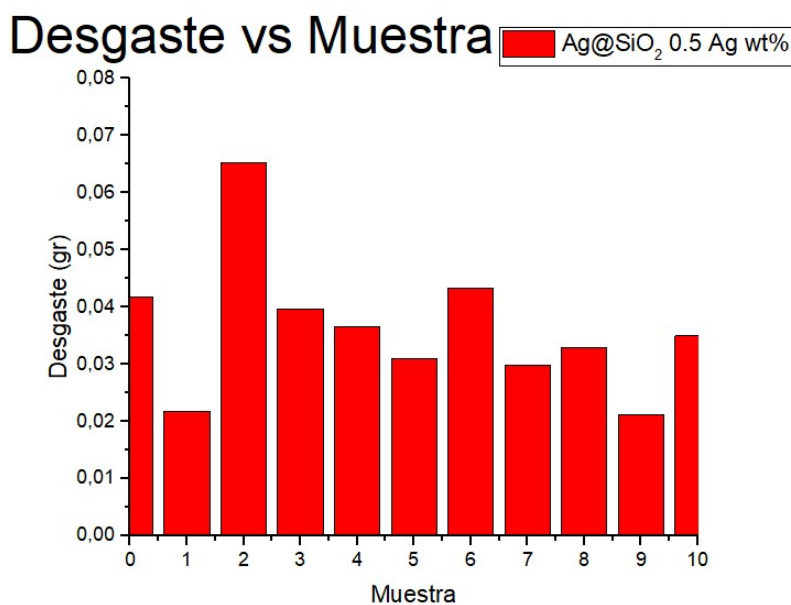


Gráfico 3. Desgaste presentado en la prueba Timken compósito Ag@SiO₂ 0.5 wt%.

No sólo se logró disminuir el desgaste, sino que también se obtuvieron resultados sobresalientes con respecto a la capacidad de carga, en específico, en las concentraciones menores a 0.1 wt%, como se aprecia fácilmente en el Gráfico 4. La concentración de 0.03 wt% en plata mostró la capacidad de carga y desgaste más elevado.

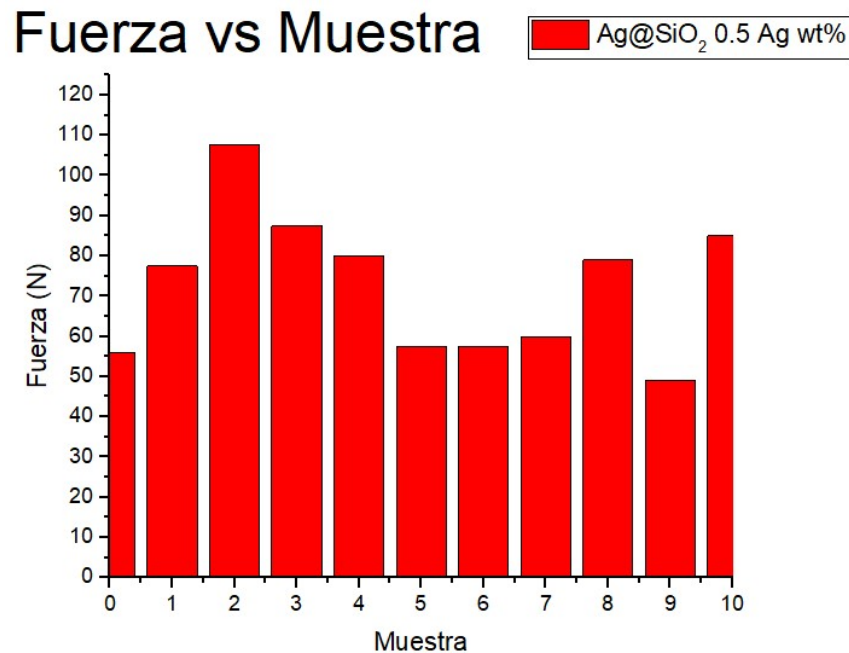


Gráfico 4. Fuerza presentada en la prueba Timken compósito Ag@SiO₂ 0.5 wt%.

La concentración de 0.01 es la más óptima considerando ambas propiedades tribológicas. Si bien las concentraciones mayores a 0.1 wt% alteran en magnitudes similares las propiedades tribológicas del aceite base, resulta económicamente más conveniente el empleo de bajas cantidades de compósito para cumplir con dicho objetivo. Por lo anteriormente mencionado, se recortó el número de pruebas hasta los porcentajes que presentan resultados relevantes, es decir, hasta concentraciones menores de 0.1%wt, pues, como se verá posteriormente, los compósitos de Titanio son óptimos de igual manera a bajas concentraciones. En la Tabla 4 ya se toma en cuenta esta consideración.

Tabla 4. Resultados de prueba Timken compósito Ag@SiO₂ 1.0 wt%.

Muestra	Peso de la pieza antes de la prueba (g)	Peso de la pieza después de la prueba (g)	Fuerza aplicada N	Tiempo de duración de la prueba (segundos : milisegundos)	Desgaste pérdida de masa (g)	Porcentaje en peso de Ag compósito	Porcentaje en peso de Ag@SiO ₂ en el aceite
Blanco/0	5,4646	5,4394	52,5	3,03	0,0252	-	Puro
1	5,4642	5,4538	72,5	4,13	0,0104	1	0,01
2	5,4710	5,4486	82,5	2,25	0,0224	1	0,03
3	5,4710	5,4526	67,5	2,12	0,0184	1	0,05
4	5,4675	5,3912	57,5	1,97	0,0763	1	0,07

No se encuentra ventaja alguna en el incremento de la cantidad de plata en el compósito. La disminución del desgaste es máxima también en la concentración más baja de compósito en aceite (Gráfico 5).

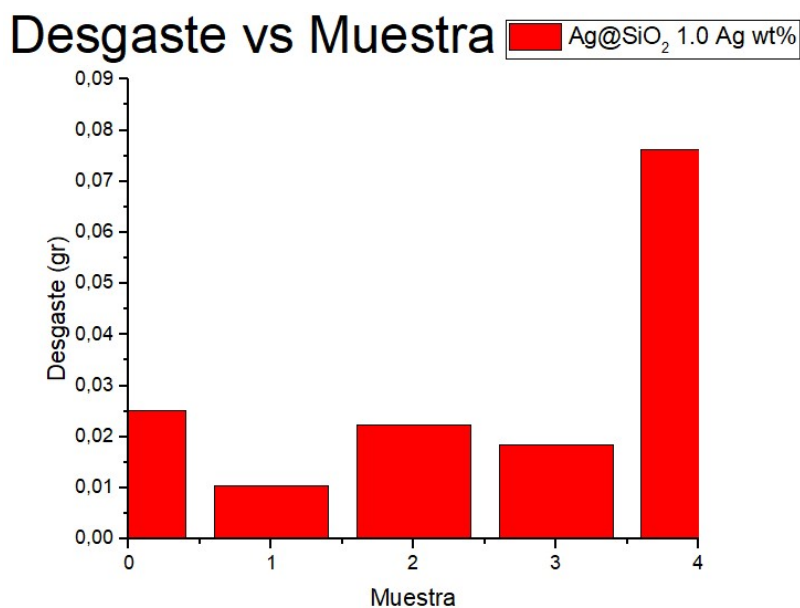


Gráfico 5. Desgaste presentado en la prueba Timken compósito Ag@SiO₂ 1.0 wt%.

La capacidad de carga (Gráfico 6) es comparable con el compuesto anterior, siendo la concentración de 0.03 wt% la más sobresaliente.

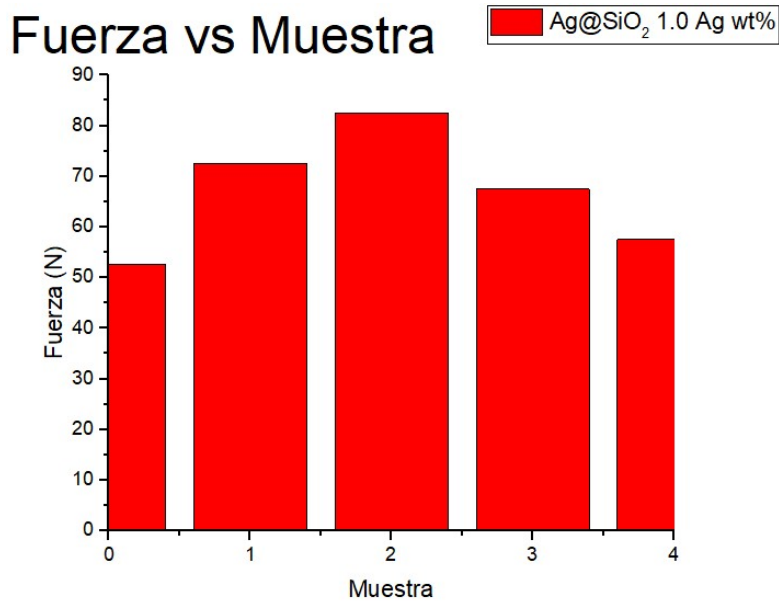


Gráfico 6. Fuerza presentada en la prueba Timken compuesto Ag@SiO₂ 1.0 wt%.

Por los anteriores resultados, se concluye que para el compuesto Ag@SiO₂, la modificación de las propiedades tribológicas del aceite base se logra en el rango óptimo de porcentaje en peso de compuesto/aceite menor a 0.1%, con fracción de 0.5 wt% de plata.

II.2. Compósito nanoestructurado Ag@Al₂O₃

Se esperaría variación en la capacidad de carga en general, debido al cambio de matriz. El desgaste sufrido por las piezas se espera de magnitudes similares a las obtenidas anteriormente. En la Tabla 5 se muestran los resultados de las pruebas obtenidos con este nuevo compuesto.

Tabla 5. Resultados de prueba Timken compuesto Ag@Al₂O₃ 0.5 wt%.

Muestra	Peso de la pieza antes de la prueba (g)	Peso de la pieza después de la prueba (g)	Fuerza aplicada N	Desgaste pérdida de masa	Tiempo de duración de la prueba (minutos : segundos : milisegundos)	Porcentaje en peso de Ag@Al ₂ O ₃ en el aceite

0	5,4677	5,3355	40,00	0,1322	26,71	Puro
1	5,4847	5,3693	50,00	0,1154	47,28	0,01
2	5,4721	5,3483	44,00	0,1238	33,19	0,03
3	5,4752	5,3609	49,00	0,1143	33,00	0,05
4	5,4796	5,3725	70,00	0,1071	26,06	0,07
5	5,4737	5,3481	50,00	0,1256	37,56	0,10
6	5,4715	5,3238	40,00	0,1477	31,37	0,40
7	5,4750	5,3408	45,00	0,1342	25,30	0,20
8	5,4704	5,3220	44,00	0,1484	21,65	0,50
9	5,4723	5,3183	36,00	0,1540	21,65	0,70
10	5,4783	5,3714	43,00	0,1069	21,65	1,00

A primera vista, en el Gráfico 7 se observa que la presencia de grandes cantidades de compuesto aumenta el desgaste sufrido por la pieza. Aunque no es considerable, a concentraciones menores que 0.1 wt% la masa perdida en la prueba es menor que en el aceite base. Es posible que sinérgicamente no sean compatibles los componentes de alúmina y plata. Las probables razones incluyen reacciones entre el cerámico y el metal provocadas por las altas temperaturas ocurridas en la prueba, de manera que la plata se oxide y no interactúe con la superficie de la pieza de prueba.

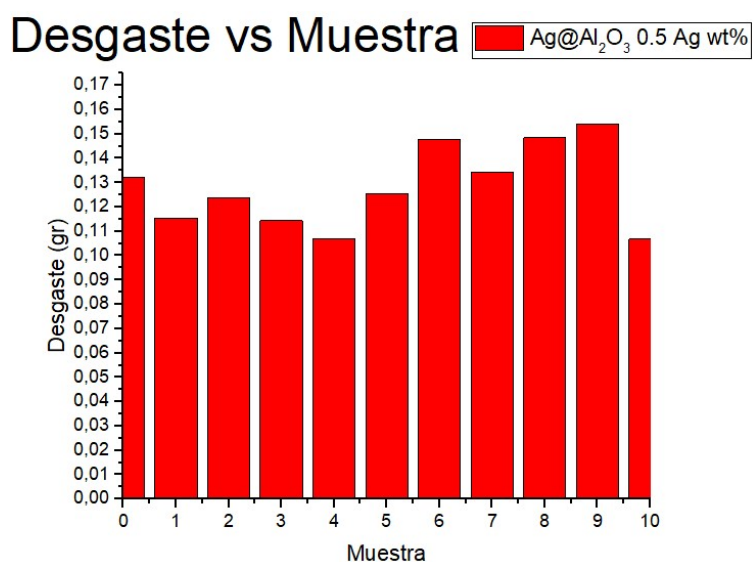


Gráfico 7. Desgaste presentado en la prueba Timken compósito Ag@Al₂O₃ 0.5 wt%.

En comparación con su análogo de Sílice, este compósito posee capacidad de carga similar. Nuevamente se observa (Gráfico 8) que no existe ventaja en el empleo de relativas altas cantidades de compósito, ya que a porcentajes menores de 0.1 wt% la mejora es notable.

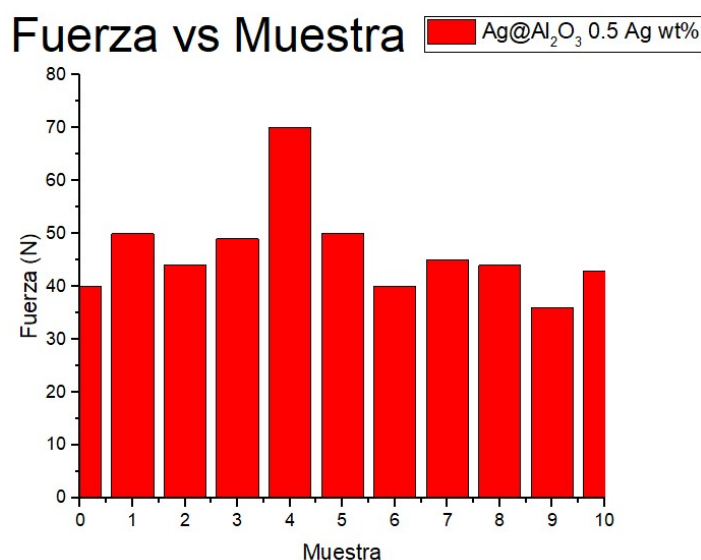


Gráfico 8. Fuerza presentada en la prueba Timken compósito Ag@Al₂O₃ 0.5 wt%.

Debido al pobre desempeño del porcentaje de 0.025 wt%, se descartó su empleo en las siguientes pruebas, procediéndose directamente con un porcentaje de 1.0 wt% de metal (Tabla 6).

Tabla 6. Resultados de prueba Timken compósito Ag@Al₂O₃ 1.0 wt%.

Muestra	Peso de la pieza antes de la prueba (g)	Peso de la pieza después de la prueba (g)	Fuerza aplicada N	Tiempo de duración de la prueba (segundos : milisegundos)	Desgaste pérdida de masa (g)	Porcentaje en peso de Ag compósito	Porcentaje en peso de Ag@matriz en el aceite
Blanco/0	5,4646	5,4394	52,5	3,03	0,0252	-	Puro
1	5,4671	5,4493	62,5	1,81	0,0178	1	0,01

2	5,4773	5,4491	66,75	2,72	0,0282	1	0,03
3	5,4653	5,4383	58,75	2,50	0,0270	1	0,05
4	5,4709	5,4470	57,5	2,28	0,0239	1	0,07

La mejora en el desgaste de la pieza sigue siendo irrelevante, a excepción de la concentración de 0.01 wt% de compuesto en aceite (Gráfico 9). Los fenómenos previamente mencionados pueden ser la causa de esto.

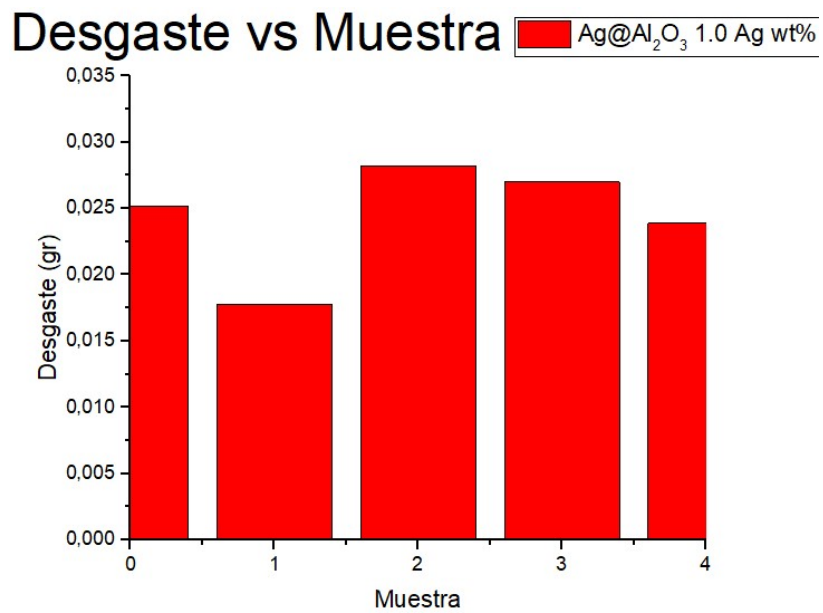


Gráfico 9. Desgaste presentado en la prueba Timken compuesto Ag@Al₂O₃ 1.0 wt%.

La capacidad de carga (Gráfico 10) es menor que su homólogo de Sílice, sin embargo, mejora las propiedades tribológicas del aceite base.

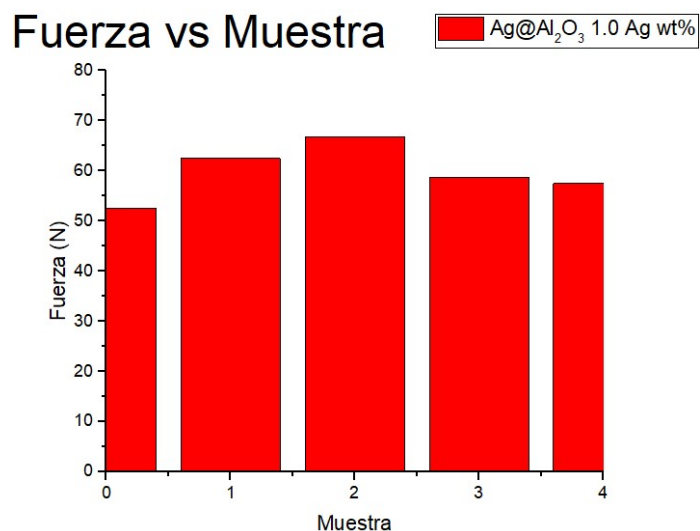


Gráfico 10. Fuerza presentada en la prueba Timken compuesto $\text{Ag@Al}_2\text{O}_3$ 1.0 wt%.

En general, la matriz de alúmina no sobrepasa el comportamiento respectivo de los compósitos de óxido de silicio. La propiedad antidesgaste es menor de igual manera debido a posibles reacciones entre la matriz y el metal debido a las altas temperaturas ocurridas durante la prueba.

II.3. Compósito nanoestructurado Ag@TiO_2

La capacidad de carga se pretende nuevamente variable con el empleo de esta nueva matriz. Todas las concentraciones de metal se engloban en la Tabla 7.

Tabla 7. Resultados de prueba Timken compósitos Ag@TiO_2 .

Muestra	Peso de la pieza antes de la prueba (g)	Peso de la pieza después de la prueba (g)	Fuerza aplicada N	Tiempo de duración de la prueba (segundos : milisegundos)	Desgaste pérdida de masa (g)	Porcentaje en peso del compósito	Porcentaje en peso de Ag@SiO_2 en el aceite
Blanco	5,4774	5,4552	50	1,72	0,0222	-	Puro
1	5,4669	5,4540	60	2,81	0,0129	0.5	0,01
2	5,4748	5,4522	60	2.06	0,0226	0.5	0,03
3	5,4759	5,4566	63,75	1.62	0,0193	0.5	0,05

4	5,4718	5,4615	55	2.07	0,0103	0.5	0,07
5	5,4765	5,4615	60	1.81	0,0150	0.5	0,1
6	5,4743	5,4556	55	2.25	0,0187	0.25	0,01
7	5,4773	5,4529	53.75	2.37	0,0244	0.25	0,03
8	5,4827	5,4550	57.5	2.19	0,0277	0.25	0,05
9	5,4782	5,4548	52.5	2.62	0,0234	0.25	0,07
10	5,4733	5,4493	60	2.10	0,0240	0.25	0,1
11	5,4830	5,4484	55	3.22	0,0346	1	0,01
12	5,4726	5,4519	60	2.03	0,0207	1	0,03
13	5,4781	5,4573	50	2.34	0,0208	1	0,05
14	5,4653	5,4383	60	2.50	0,0270	1	0,07
15	5,4709	5,4470	57.5	2.28	0,0239	1	0,1

El porcentaje de plata óptimo es de 0.5 wt% para disminuir notablemente el desgaste sufrido por la pieza, como se observa con facilidad en el Gráfico 11, donde a partir de la prueba 5 (última correspondiente a 0.5 wt%) el desgaste es mayor que el del aceite base. El nuevo porcentaje en peso de 0.25 wt% no es suficiente para disminuir el desgaste de las piezas, por lo que en las siguientes pruebas también se descarta dicha concentración. Es posible que la matriz de óxido de titanio también influya en reducir el desgaste.

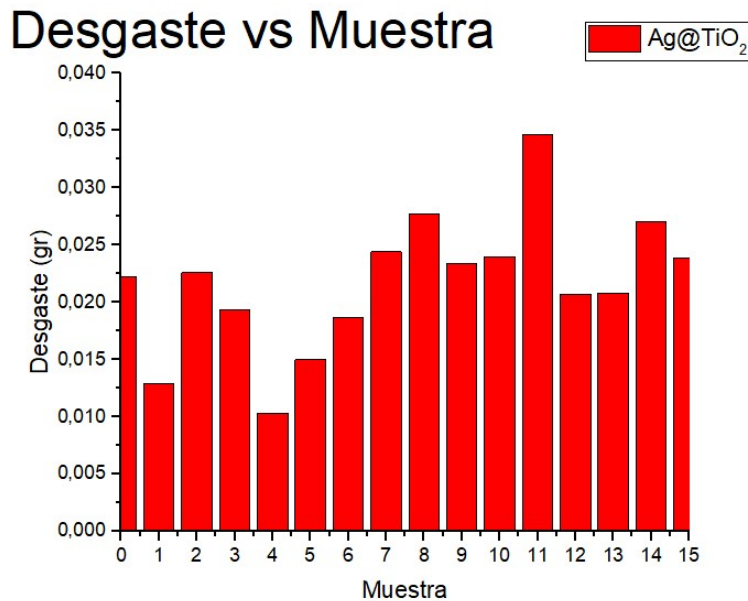


Gráfico 11. Desgaste presentado en la prueba Timken compuesto Ag@TiO₂.

Todas las concentraciones aumentaron la capacidad de carga del aceite (Gráfico 12), sin embargo, no son comparables con los resultados correspondientes a las matrices anteriores. Debido a la similitud de estos resultados, la propiedad que determina la concentración de compósito óptima es el antidesgaste.

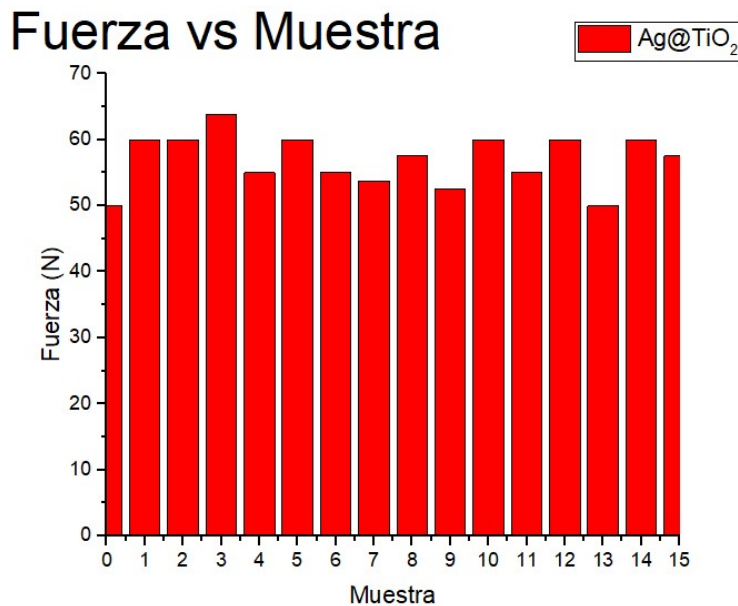


Gráfico 12. Fuerza presentada en la prueba Timken compósito Ag@TiO₂.

II.4. Compósito nanoestructurado Ni@SiO₂

Se esperan cambios en el desgaste de las piezas debido a la sustitución de la plata por el níquel. La capacidad de carga se supone dentro de los rangos previamente obtenidos con las correspondientes matrices. En la Tabla 8 se engloban los resultados para ambos porcentajes de metal (0.5 y 1.0 wt%).

Tabla 8. Resultados de prueba Timken compósitos Ni@SiO₂.

Muestra	Peso de la pieza antes de la prueba (g)	Peso de la pieza después de la prueba (g)	Fuerza aplicada N	Tiempo de duración de la prueba (segundos : milisegundos)	Desgaste pérdida de masa (g)	Porcentaje en peso del compósito	Porcentaje en peso de Ag@SiO ₂ en el aceite
Blanco	5,4802	5,4519	50	2,28	0,0283	-	Puro

1	5,4809	5,4540	60	2,07	0,0269	0.5	0,01
2	5,4711	5,4488	57,5	1,91	0,0223	0.5	0,03
3	5,4692	5,4411	65	2,38	0,0281	0.5	0,05
4	5,4789	5,4415	67,5	2,50	0,0374	0.5	0,07
5	5,4669	5,4385	50	3,35	0,0284	1	0,01
6	5,4746	5,4468	63,75	2,53	0,0278	1	0,03
7	5,4817	5,4488	65	2,72	0,0329	1	0,05
8	5,4758	5,4430	60	3,10	0,0328	1	0,07

En ninguna de las concentraciones empleadas se observa mejora alguna en el desgaste de las piezas (Gráfico 13). Comparando los resultados con sus homólogos de Plata, la sinergia no es favorable entre estos dos componentes (Níquel y Sílice).

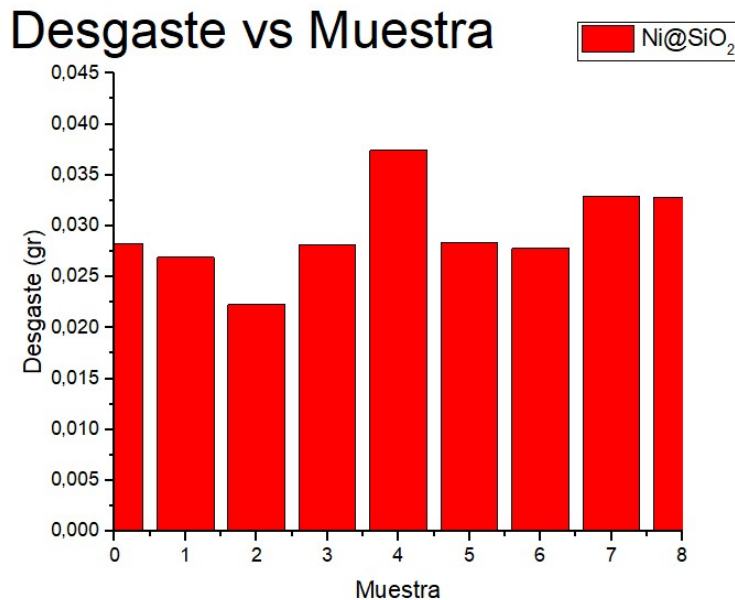


Gráfico 13. Desgaste presentado en la prueba Timken compuesto Ni@SiO₂.

La capacidad de carga es constante proporcionalmente con respecto a la concentración de partícula empleada, es decir, a mayor cantidad de nanopartícula, mayor capacidad de carga (Gráfico 14). A pesar de las mejoras observadas, los compósitos equivalentes con plata son superiores.

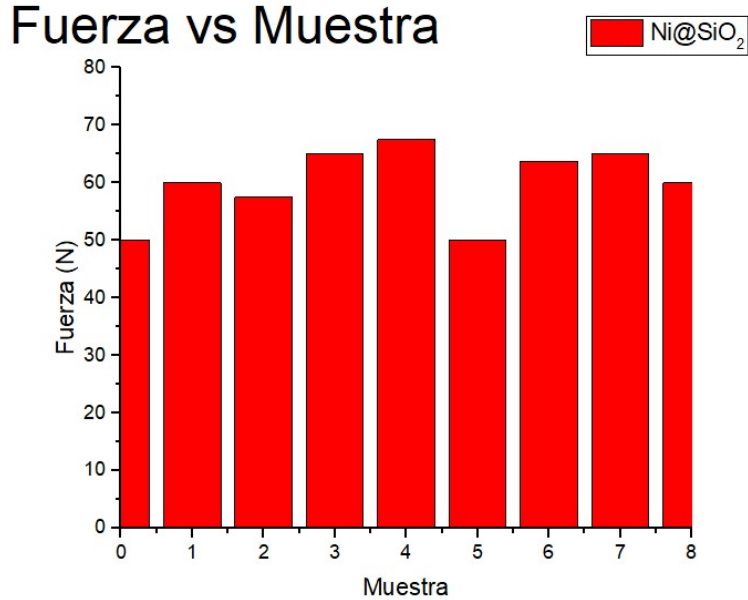


Gráfico 14. Fuerza presentada en la prueba Timken OK compósito Ni@SiO₂.

II.5. Compósito nanoestructurado Ni@Al₂O₃

La capacidad de carga es variable. Si el desgaste cambia, la posibilidad de que la unión de Sílice y Níquel sea inconveniente es mayor, pues si existe mejora o empeoramiento, tal efecto puede atribuirse como influencia del metal. De igual manera, en la Tabla 9 se engloban todas las concentraciones empleadas para las pruebas.

Tabla 9. Resultados de prueba Timken compósitos Ni@Al₂O₃.

Muestra	Peso de la pieza antes de la prueba (g)	Peso de la pieza después de la prueba (g)	Fuerza aplicada N	Tiempo de duración de la prueba (segundos : milisegundos)	Desgaste pérdida de masa (g)	Porcentaje en peso del compósito	Porcentaje en peso de Ni@SiO ₂ en el aceite
Blanco	5,4591	5,4282	55	1.44	0,0309	-	Puro
1	5,4731	5,4572	60	2.19	0,0159	0.5	0,01
2	5,4768	5,4581	60	1.94	0,0187	0.5	0,03
3	5,4747	5,4448	78.75	2.25	0,0299	0.5	0,05
4	5,4771	5,4604	87.5	1.84	0,0167	0.5	0,07
5	5,4801	5,4471	57.5	4.18	0,0330	1	0,01
6	5,4763	5,4435	65	3.66	0,0328	1	0,03
7	5,4806	5,4502	58.75	4.25	0,0304	1	0,05

8	5,4728	5,4651	65	2.85	0,0077	1	0,07
---	--------	--------	----	------	--------	---	------

El desgaste se ve considerablemente disminuido en comparación con los resultados equivalentes de los compósitos de plata y los previos de Sílice y Níquel (Gráfico 15). Esto puede atribuirse al Níquel, el cual en conjunto con la matriz de alúmina es superior a la plata.

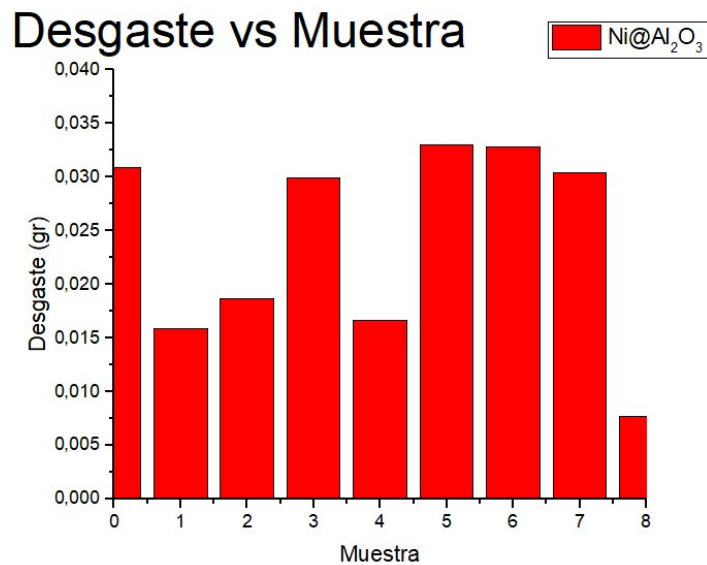


Gráfico 15. Desgaste presentado en la prueba Timken compuesto Ni@Al₂O₃.

La capacidad de carga recae totalmente en la matriz de alúmina, pues las fuerzas registradas son similares a las obtenidas en Ag@Al₂O₃. Incluso se puede encontrar una similitud de tendencia entre el Gráfico 16 y los Gráficos 10 y 8.

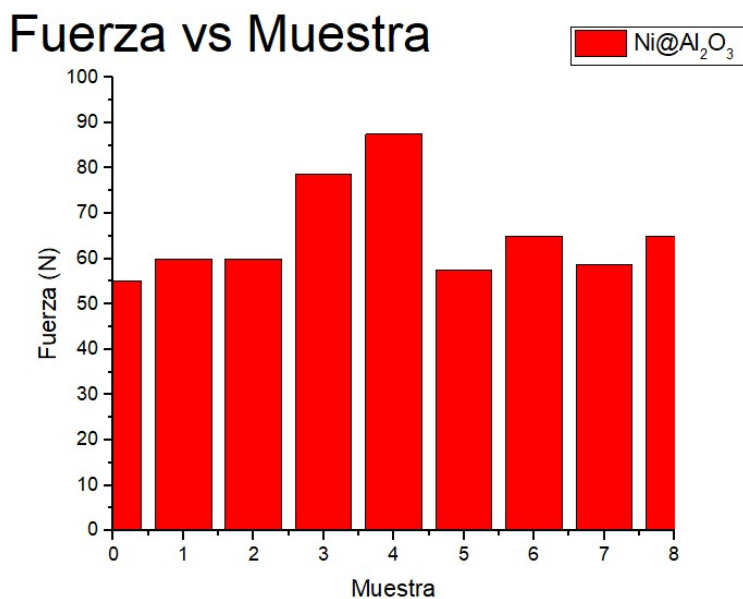


Gráfico 16. Fuerza presentada en la prueba Timken OK compósito Ni@Al₂O₃.

II.6. Compósito nanoestructurado Ni@TiO₂

En la Tabla 10 se engloban ambos porcentajes de metal en cerámico.

Tabla 10. Resultados de prueba Timken compósitos Ni@TiO₂.

Muestra	Peso de la pieza antes de la prueba (g)	Peso de la pieza después de la prueba (g)	Fuerza aplicada N	Tiempo de duración de la prueba (segundos : milisegundos)	Desgaste pérdida de masa (g)	Porcentaje en peso del compósito	Porcentaje en peso de Ni@TiO ₂ en el aceite
Blanco	5,4591	5,4282	52,5	1.44	0,0309	-	Puro
1	5,4757	5,4570	67,5	2.59	0,0187	0.5	0,01
2	5,4824	5,4540	57,5	2.47	0,0284	0.5	0,03
3	5,4744	5,4562	62,5	2.16	0,0182	0.5	0,05
4	5,4709	5,4560	60	1.59	0,0149	0.5	0,07
5	5,4726	5,4437	82,5	2.88	0,0289	1	0,01
6	5,4683	5,4506	77,5	1.91	0,0177	1	0,03
7	5,4757	5,4537	76,75	2.47	0,0220	1	0,05
8	5,4675	5,4469	57,5	2.31	0,0206	1	0,07

El desgaste presentado también es menor con la adición de los nanoaditivos, similar a lo observado con los aditivos de Ag@TiO_2 , en ambos porcentajes de 0.5 y 1.0 wt% (Gráfico 17). Es posible que tanto el metal como la matriz de óxido de titanio actúen sinérgicamente para reducir el contacto directo entre las dos piezas metálicas de prueba.

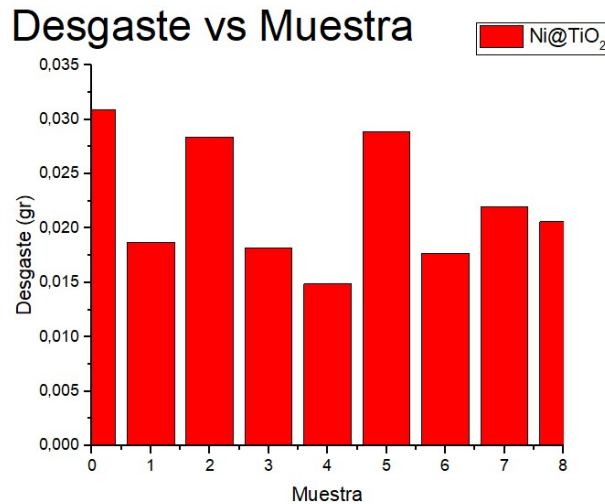


Gráfico 17. Desgaste presentado en la prueba Timken OK compósito Ni@TiO_2 .

Con la capacidad de carga (Gráfico 18) se puede concluir que la unión de estos dos componentes, níquel y dióxido de titanio, es tribológicamente superior a la unión de níquel y dióxido de silicio en ambas concentraciones de prueba.

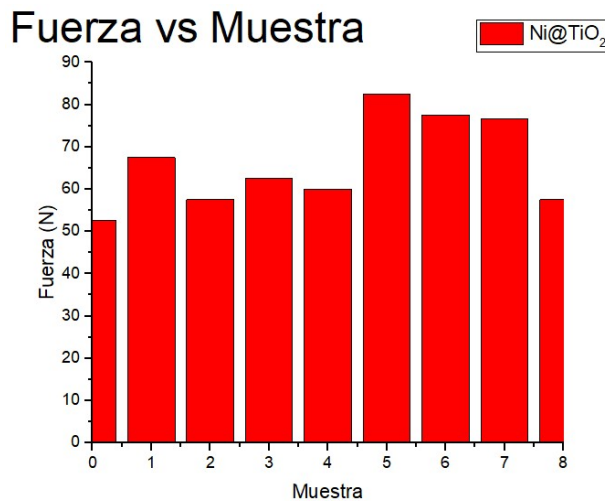


Gráfico 18. Fuerza presentada en la prueba Timken compósito Ni@TiO_2 .

III. Descripción de resultados:

Se sabe que la parte cerámica dura del compósito (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) proporciona grandes mejoras en cuando a la capacidad de carga al aceite base. Esto es observado en todos los casos, salvo algunas excepciones, en mayor o menor grado. Del conjunto de aditivos Ag@Cerámico, tomando en cuenta todas las concentraciones en peso de Ag/Cerámico, los compósitos de SiO_2 con 0.5wt% de plata presentaron en conjunto las mejores capacidades de carga con respecto a las otras dos matrices (Al_2O_3 y TiO_2). Con respecto a los compósitos Ni@Cerámico, la matriz de TiO_2 posee los mejores resultados de esta propiedad con respecto a los otros dos cerámicos, acentuándose su superioridad en las concentraciones de 1.0 wt%.

La comparación entre los compósitos de Ag@Cerámico y Ni@Cerámico, permite discernir los siguientes puntos:

- En promedio, los compósitos Ag@ SiO_2 son superiores a los de Ni@ SiO_2 en concentraciones de 0.5wt% Ag/Cerámico. Mientras que en concentraciones de 1wt% ambos compósitos tienen comportamientos similares.
- En promedio, los compósitos Ni@ TiO_2 poseen mejor capacidad de carga que los compósitos de Ag@ TiO_2 . Esto puede deberse a un comportamiento sinérgico favorable donde el Níquel aporta a la capacidad de carga.
- No existe diferencia considerable entre los compósitos de Ag@ Al_2O_3 y Ni@ Al_2O_3 .

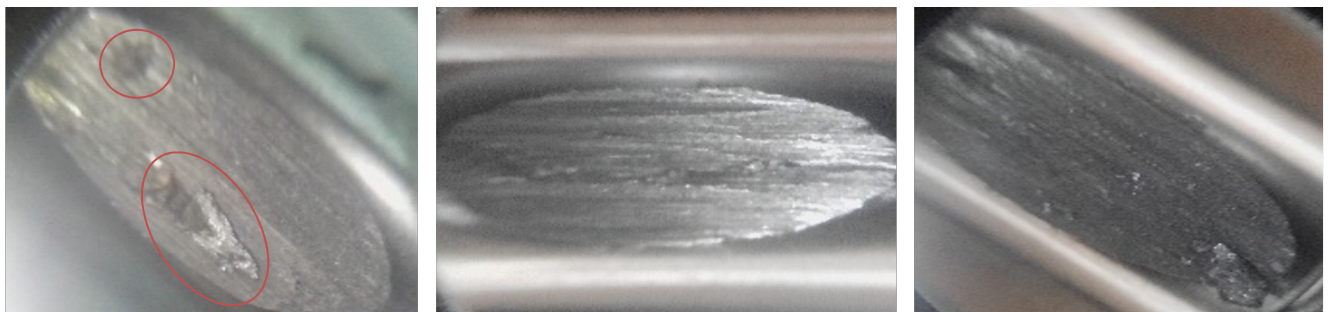
Con frecuencia se registró un comportamiento relevante en el rango de concentraciones de 0.01 wt% hasta 0.1 wt%, con algunas excepciones presentes fuera de dicho rango. Durante las pruebas Timken, en los primeros segundos de aplicación de la carga, se puede suponer un régimen mixto donde las partículas introducen la mecánica de rodamiento al movimiento de deslizamiento entre las piezas metálicas. La concentración del compósito en aceite es la variable más determinante en cuanto a la capacidad de carga. La concentración de metal en el compósito no exhibe influencia considerable en la capacidad de carga entre 0.5 y 1wt%, pero sí es observada una diferencia en las de menor concentración (0.025 y 0.25wt%). El compósito Ag@ SiO_2 con concentración de

0.5wt% plata en sílice en concentración 0.03wt% en aceite, mostró la mejor capacidad de carga con respecto a todos los demás aditivos.

Con relación al desgaste (estimado en la pérdida de masa), en concentraciones bajas de metal (0.025 y 0.25) se obtiene un desgaste poco favorable y hasta perjudicador con respecto al aceite base, obteniéndose pérdidas de masa mayores a los obtenidos sin la adición de aditivos. Esto es asignable a la mera acción de la coraza cerámica dura que desgasta la superficie sin la protección adecuada del metal sinterizado. La concentración de 0.5wt% resulta nuevamente la más favorable en todas las matrices para los compósitos de Ag@Cerámico. La matriz de TiO_2 se presenta en este aspecto como la más consistente y con las menores pérdidas de masa. Es posible que la misma matriz de TiO_2 , al carecer de capacidad de carga, se sinterice en la superficie de manera similar a un metal. Para Ni@Cerámico, la matriz de TiO_2 prevé en mayor grado el desgaste de la pieza con respecto a las otras dos matrices. El compuesto Ni@ TiO_2 con concentración de 1wt% plata en óxido de níquel disuelto en concentración 0.03wt% mostró la mayor mejora en el desgaste de las piezas.

IV. Análisis cualitativo de las superficies

Las superficies de las probetas correspondientes a los resultados más significativos fueron observadas mediante un microscopio óptico con el objetivo de especular el mecanismo de acción de los nanoaditivos y su comportamiento dentro de la zona de acción cuando las dos superficies metálicas de prueba entran en régimen de lubricación límite.



a)

b)

c)

Figura 22. Superficies de las piezas de resultados más relevantes Ag@SiO₂

Las fotografías de la Figura 22 anteriores corresponden a tres probetas de las pruebas realizadas con el compósito Ag@SiO₂, plata en concentración 0.5wt%. Esta concentración presentó las mejores propiedades tribológicas con respecto a las demás para el compósito Ag@SiO₂. La fotografía a) corresponde a la probeta testeada con aceite base sin adición de aditivo. Se aprecian dos zonas fuertemente desgastadas (enmarcadas en rojo) en comparación con el resto de la zona de desgaste, la cual se observa uniforme.

Esto sucede debido al fallo prematuro de la película de lubricante formada entre las superficies en contacto (ASTM D782-17, 2016), provocando una interacción más directa entre éstas de tipo deslizamiento, movimiento que conlleva una mayor fricción y desgaste (Ali M. K. A., 2015). En b) se observa una superficie sin zonas de desgaste severo y una superficie relativamente homogénea. La concentración de esta probeta corresponde a 0.07wt% de aditivo en aceite. Aunque su capacidad de carga no fue la mejor, su relevancia radica en el poco desgaste sufrido a esta concentración, relativamente baja aún.

El mecanismo propuesto de acción de los nanoaditivos puede conjeturarse como uno de tipo rodamiento, sustituyendo al deslizamiento observado con el aceite base. Además de que existe la posibilidad de la formación de una tribopelícula por parte de la plata una vez que la carcasa de sílice haya fallado mecánicamente, evitando (gracias a la tribopelícula de plata) la posible propagación de grietas y agravamiento del estado de la superficie. En c), correspondiente a la concentración de 0.03 wt%, la cual presentó la mayor capacidad de carga, se observa una zona de desgaste severo. Esto último puede ser atribuible a una carencia de nanoaditivos necesario para cubrir por completo el área del rodamiento.

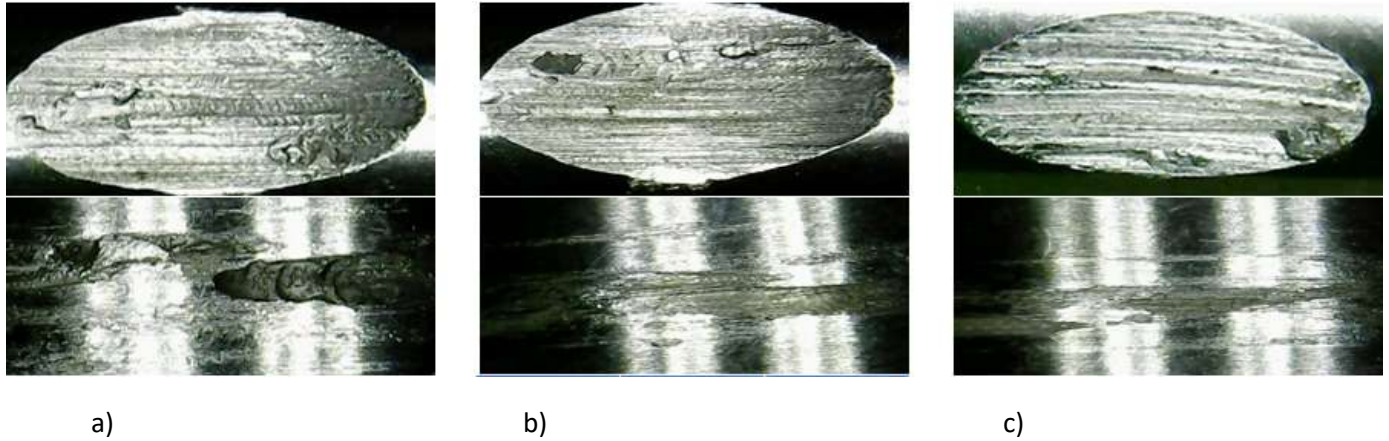


Figura 23. Superficies de las piezas de resultados más relevantes Ag@TiO₂

En la Figura 23, el índice a) nuevamente corresponde al aceite sin aditivo. El índice b) corresponde a una concentración de 0.01wt% de compuesto en aceite, y el índice c) a 0.07wt%, el cual presentó globalmente (abarcando todos los compósitos) el mejor resultado de propiedad antidesgaste.

De las fotografías anteriores se aprecia que la mejoría es más notable en la superficie del anillo en ambas concentraciones. Sin embargo, cualitativamente se destaca que la superficie de desgaste es menor en la concentración de 0.07wt%. Esto se puede interpretar como una formación estable de tribo película alrededor del anillo que protege a la superficie de daños extensivos y propagación de grietas en el anillo.

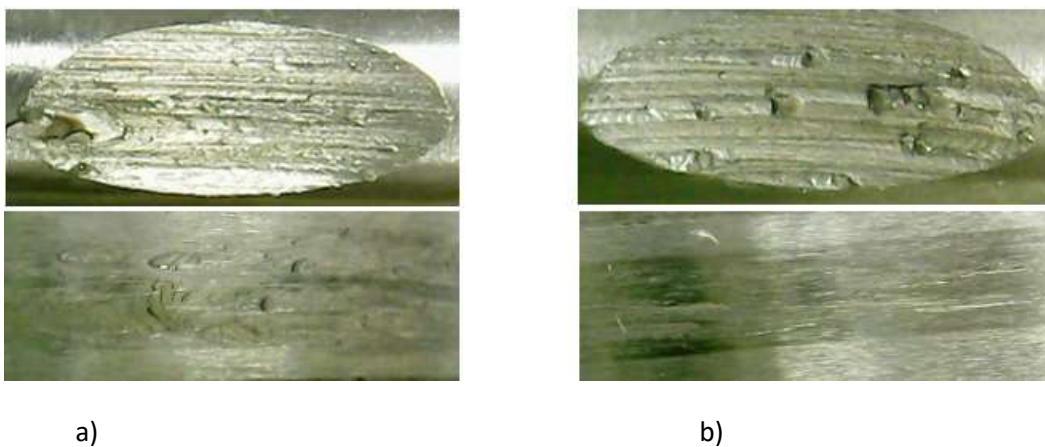


Figura 24. Superficies de las piezas de resultados más relevantes Ni@TiO₂

De manera similar, los compósitos de níquel proporcionan mejoras notables en el desgaste de la superficie del anillo de prueba. De la Figura 24, las fotografías corresponden a): aceite puro, y b):0.03 wt%.

Un análisis más profundo mediante la técnica de Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS) permitiría determinar con más certitud el accionar de cada componente de los compósitos para poder afirmar completamente la actividad sinérgica de estos aditivos. La presencia de los elementos metálicos en la superficie confirmaría que éstos se sinterizan y adhieren a las superficies.

Con lo establecido por otros investigadores y lo observado en los anteriores resultados, se sugiere que la concentración de metal (tanto de Ag como Ni) determina la propiedad anti-desgaste. Si se recurre a lo recopilado en el marco teórico, se sabe que los metales individualmente actúan de manera que se sinteriza y unta a la superficie debido a las altas temperaturas resultantes de la fricción, creando una capa protectora bajo el régimen límite, o sea, en los últimos momentos de la prueba cuando la carga aplicada es casi máxima.

Si los metales actúan de tal manera en este caso, una vez que en la prueba Timken se ha llegado al régimen límite, se puede teorizar que la coraza del compósito se rompe, liberando al metal, que en su turno recubre la superficie para evitar el desgaste de la pieza.

Cuando la concentración de nanopartículas es baja (<0.01 wt%) no hay suficientes nanopartículas para la formación y distribución de una capa uniforme que transforme el movimiento de deslizamiento en uno de rodamiento; cuando la concentración de nanoaditivos es alta, existe la posibilidad de formación de aglomerados y agregados que rompan el movimiento uniforme de rodamiento, formándose valles y cúmulos en una capa irregular de nanoaditivos.

CAPÍTULO 5

I. CONCLUSIONES

- De acuerdo a los resultados de una sola matriz (metal@SiO₂, metal@TiO₂, metal@Al₂O₃) con diferentes cantidades de metal, se advierte que la concentración de metal en la relación de porcentaje en peso metal/cerámico no contribuye en gran medida a la capacidad de carga del nano aditivo.
- De acuerdo a los resultados de una sola matriz (metal@SiO₂, metal@TiO₂, metal@Al₂O₃) con diferentes cantidades de metal, la concentración de metal en la relación de porcentaje en peso metal/cerámico presenta relevancia en el desgaste de la pieza. Esto se observa en la mayoría de las pruebas, de manera que los porcentajes bajos (0.025 wt% y 0.25 wt%) no disminuyen el desgaste, mientras que los porcentajes de 0.5 y 1.0 wt% sí influyen en esta propiedad.
- El compuesto Ag@SiO₂ con concentración %wt de 0.5 plata en sílica disuelto en aceite automotriz en concentración %wt 0.03, mostró la mejor capacidad de carga con respecto a todos los demás aditivos.
- A concentraciones de aditivo en aceite relativamente altas (>0.1 %wt) no se observan mejorías considerables en la capacidad de carga, presentándose incluso empeoramientos y valores menores a los del aceite base debido a la aglomeración y formación de grandes cúmulos de partículas que presentan fricción y desgaste a las superficies.
- En la mayoría de las concentraciones de aditivos se presenta una mejoría en el desgaste de las piezas (masa perdida), con algunas pocas excepciones.
- El compuesto Ag@TiO₂ con concentración %wt de 0.5 plata en óxido de titanio disuelto en aceite automotriz en concentración %wt 0.07 mostró la mayor mejora en el desgaste de las piezas con respecto a todos los demás aditivos.
- En las matrices Al₂O₃ y TiO₂, el níquel presenta mejores propiedades anti-desgaste con respecto a la plata.

II. PERSPECTIVAS A FUTURO

- Someter los aditivos más relevantes a pruebas tribológicas que estimen su influencia en la modificación de la fricción del aceite base. (Four-ball friction test, Thrus-ring, Pin-on-disk tribometer, Bench tribometer).
- Hacer un estudio de caso de los aditivos más relevantes, considerando las propiedades de capacidad de carga, fricción y reducción de desgaste.
- Emplear otros métodos de síntesis para la obtención de los compósitos y comprobar la influencia de éstos sobre las características tribológicas.
- Añadir agentes acoplantes (coupling agents) al proceso de síntesis para mejorar la dispersión de las nanopartículas en el aceite automotriz.
- Analizar mediante micrografías y espectroscopias (EDS) las superficies de las piezas sometidas a la prueba tribológica para poder proponer un mecanismo de acción de los nanoaditivos.

REFERENCIAS

1. Stachowiak G. W., Batchelor A. W. (2014). Engineering Tribology. Oxford, UK: Elsevier Inc..
2. Holmberg K., Erdemir A.; Global Impact of Friction on Energy Consumption, Economy and Environment. FME Transactions, Vol. 43, No 3, pp. 181.185, 2015
3. Holmberg, K., Andersson, P., Nylund, N.-O., Mäkelä, K., & Erdemir, A. (2014). Global energy consumption due to friction in trucks and buses. Tribology International, 78, 94–114. doi:10.1016/j.triboint.2014.05.004
4. Holmberg, K., & Erdemir, A. (2017). Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. Friction, 5(3), 263–284. doi:10.1007/s40544-017-0183-5
5. Lee P M, Carpick R (eds) (2017). Tribological opportunities for enhancing America's energy efficiency. A report to the Advanced Research Projects Agency-Energy (ARPA-E) at the U.S. Department of Energy, 14.2.
6. Holmberg K, Kivikytö-Reponen P, Härkisaari P, Valtonen K, Erdemir A. Global energy consumption due to friction and wear in the mining industry. Tribology International 115:116–139 (2017)
7. Erdemir A., Holmberg K. (2015) Energy Consumption Due to Friction in Motored Vehicles and Low-Friction Coatings to Reduce It. In: Cha S., Erdemir A. (eds) Coating Technology for Vehicle Applications. Springer, Cham
8. Wen S., Huang P. (2018) Principles of Tribology. New Jersey, USA: John Wiley & Sons Inc.
9. Mcmillan, A. J. (2017). Computational Tribology: Modelling the Lubrication of Rough Surface Elastic Bodies. 2017 SIMULIA UK Regional User Meeting, Warrington, UK: Wrexham Glyndwr University.
10. Elkholy, A. E., Rizk, S. A., & Rashad, A. M. (2019). Enhancing lubricating oil properties using novel quinazolinone derivatives: DFT study and molecular dynamics simulation. Journal of Molecular Structure, 1175, 788–796.
11. Kassfeldt E., Torbacke M., Rudolphi Kassman A. (2014) Lubricants: Introduction to Properties and Performance. West Sussex, UK: John Wiley & Sons Ltd.

12. Rudnick L. R., (2017) *Lubricant Additives: Chemistry and Applications*. Florida, USA: Taylor & Francis Group.
13. Vakis AI, et al. (2018) Modeling and simulation in tribology across scales: An overview, *Tribology International*, 125, 169-199 doi: 10.1016/j.triboint.2018.02.005
14. Ali, M. K. A., & Xianjun, H. (2015). Improving the tribological behaviour of internal combustion engines via the addition of nanoparticles to engine oils. *Nanotechnology Reviews*, 4(4). doi:10.1515/ntrev-2015-0031.
15. Kong, L., Sun, J., & Bao, Y. (2017). Preparation, characterization and tribological mechanism of nanofluids. *RSC Advances*, 7(21), 12599–12609. doi:10.1039/c6ra28243a
16. Amiril, S. A. S., Rahim, E. A., & Syahrullail, S. (2017). A review on ionic liquids as sustainable lubricants in manufacturing and engineering: Recent research, performance, and applications. *Journal of Cleaner Production*, 168, 1571–1589. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.03.197
17. Shahnazar, S., Bagheri, S., & Abd Hamid, S. B. (2016). Enhancing lubricant properties by nanoparticle additives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(4), 3153–3170. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.12.040
18. W. Dai, B. Kheireddin, H. Gao, H. Liang; Roles of nanoparticles in oil lubrication. *Tribol International*, Vol. 102 (2016), pp. 88–98
19. Zhang, Z., Simionesie, D., & Schaschke, C. (2014). Graphite and Hybrid Nanomaterials as Lubricant Additives. *Lubricants*, 2(2), 44–65. doi:10.3390/lubricants2020044
20. Zheng, D., Cai, Z., Shen, M., Li, Z., & Zhu, M. (2016). Investigation of the tribology behaviour of the graphene nanosheets as oil additives on textured alloy cast iron surface. *Applied Surface Science*, 387, 66–75. doi:10.1016/j.apsusc.2016.06.080
21. Zhang, G. et al (2018). Tribological performances of highly dispersed graphene oxide derivatives in vegetable oil. *Tribology International*, 126, 39–48. doi:10.1016/j.triboint.2018.05.004
22. Zhao, J., Mao, J., Li, Y., He, Y., & Luo, J. (2018). Friction-induced nano-structural evolution of graphene as a lubrication additive. *Applied Surface Science*, 434, 21–27. doi:10.1016/j.apsusc.2017.10.119

23. Guzman Borda, F. L., Ribeiro de Oliveira, S. J., Seabra Monteiro Lazaro, L. M., & Kalab Leiróz, A. J. (2018). Experimental investigation of the tribological behavior of lubricants with additive containing copper nanoparticles. *Tribology International*, 117, 52–58. doi:10.1016/j.triboint.2017.08.012
24. Flores-Castañeda, M., Camps, E., Camacho-López, M., Muhl, S., García, E., & Figueroa, M. (2015). Bismuth nanoparticles synthesized by laser ablation in lubricant oils for tribological tests. *Journal of Alloys and Compounds*, 643, S67–S70. doi:10.1016/j.jallcom.2014.12.054
25. Bhaumik, S., Maggirwar, R., Datta, S., & Pathak, S. D. (2018). Analyses of anti-wear and extreme pressure properties of castor oil with zinc oxide nano friction modifiers. *Applied Surface Science*, 449, 277–286. doi:10.1016/j.apsusc.2017.12.131
26. Peña-Parás, L., Taha-Tijerina, J., Garza, L., Maldonado-Cortés, D., Michalczewski, R., & Lapray, C. (2015). Effect of CuO and Al₂O₃ nanoparticle additives on the tribological behavior of fully formulated oils. *Wear*, 332-333, 1256–1261. doi:10.1016/j.wear.2015.02.038
27. Chen, L., & Zhu, D. (2017). Preparation and tribological properties of unmodified and oleic acid-modified CuS nanorods as lubricating oil additives. *Ceramics International*, 43(5), 4246–4251. doi:10.1016/j.ceramint.2016.12.066
28. Xie, H., Jiang, B., He, J., Xia, X., & Pan, F. (2016). Lubrication performance of MoS₂ and SiO₂ nanoparticles as lubricant additives in magnesium alloy-steel contacts. *Tribology International*, 93, 63–70. doi:10.1016/j.triboint.2015.08.009
29. Xie, H., Jiang, B., Hu, X., Peng, C., Guo, H., & Pan, F. (2017). Synergistic Effect of MoS₂ and SiO₂ Nanoparticles as Lubricant Additives for Magnesium Alloy–Steel Contacts. *Nanomaterials*, 7(7), 154. doi:10.3390/nano7070154
30. Xu, Y., Peng, Y., Dearn, K. D., Zheng, X., Yao, L., & Hu, X. (2015). Synergistic lubricating behaviors of graphene and MoS₂ dispersed in esterified bio-oil for steel/steel contact. *Wear*, 342-343, 297–309. doi:10.1016/j.wear.2015.09.011
31. Hou, X., He, J., Yu, L., Li, Z., Zhang, Z., & Zhang, P. (2014). Preparation and tribological properties of fluorosilane surface-modified lanthanum trifluoride

- nanoparticles as additive of fluoro silicone oil. *Applied Surface Science*, 316, 515–523. doi:10.1016/j.apsusc.2014.07.171
32. Li, Z., Hou, X., Yu, L., Zhang, Z., & Zhang, P. (2014). Preparation of lanthanum trifluoride nanoparticles surface-capped by tributyl phosphate and evaluation of their tribological properties as lubricant additive in liquid paraffin. *Applied Surface Science*, 292, 971–977. doi:10.1016/j.apsusc.2013.12.089
33. Boshui, C., Kecheng, G., Jianhua, F., Jiang, W., Jiu, W., & Nan, Z. (2015). Tribological characteristics of monodispersed cerium borate nanospheres in biodegradable rapeseed oil lubricant. *Applied Surface Science*, 353, 326–332. doi:10.1016/j.apsusc.2015.06.107
34. Shen, T., Wang, D., Yun, J., Liu, Q., Liu, X., & Peng, Z. (2016). Tribological properties and tribochemical analysis of nano-cerium oxide and sulfurized isobutene in titanium complex grease. *Tribology International*, 93, 332–346. doi:10.1016/j.triboint.2015.09.028
35. Roy, N. K., Foong, C. S., & Cullinan, M. A. (2018). Effect of size, morphology, and synthesis method on the thermal and sintering properties of copper nanoparticles for use in microscale additive manufacturing processes. *Additive Manufacturing*, 21, 17–29. doi:10.1016/j.addma.2018.02.008
36. Zalaznik, M., Kalin, M., Novak, S., & Jakša, G. (2016). Effect of the type, size and concentration of solid lubricants on the tribological properties of the polymer PEEK. *Wear*, 364-365, 31–39. doi:10.1016/j.wear.2016.06.013
37. Liu, X., Xu, N., Li, W., Zhang, M., Chen, L., Lou, W., & Wang, X. (2017). Exploring the effect of nanoparticle size on the tribological properties of SiO₂ / polyalkylene glycol nanofluid under different lubrication conditions. *Tribology International*, 109, 467–472. doi:10.1016/j.triboint.2017.01.007
38. Ahmed Ali, M. K., Xianjun, H., Essa, F. A., Abdelkareem, M. A. A., Elagouz, A., & Sharshir, S. W. (2018). Friction and Wear Reduction Mechanisms of the Reciprocating Contact Interfaces Using Nanolubricant Under Different Loads and Speeds. *Journal of Tribology*, 140(5), 051606. doi:10.1115/1.4039720

39. Li, J., Fan, B., Ren, T., & Zhao, Y. (2015). Tribological study and mechanism of B–N and B–S–N triazine borate esters as lubricant additives in mineral oil. *Tribology International*, 88, 1–7. doi:10.1016/j.triboint.2015.03.002
40. Viesca, J. L., Mallada, M. T., Blanco, D., Fernández-González, A., Espina-Casado, J., González, R., & Hernández Battez, A. (2017). Lubrication performance of an ammonium cation-based ionic liquid used as an additive in a polar oil. *Tribology International*, 116, 422–430.
41. Lanigan, J., Zhao, H., Morina, A., & Neville, A. (2015). Tribochemistry of silicon and oxygen doped, hydrogenated Diamond-like Carbon in fully-formulated oil against low additive oil. *Tribology International*, 82, 431–442. doi:10.1016/j.triboint.2014.03.019
42. Luo, T., Wei, X., Zhao, H., Cai, G., & Zheng, X. (2014). Tribology properties of Al₂O₃/TiO₂ nanocomposites as lubricant additives. *Ceramics International*, 40(7), 10103–10109. doi:10.1016/j.ceramint.2014.03.181
43. Gao, K., Chang, Q., Wang, B., Zhou, N., & Qing, T. (2018). The tribological performances of modified magnesium silicate hydroxide as lubricant additive. *Tribology International*, 121, 64–70. doi:10.1016/j.triboint.2018.01.022
44. Xia, W., Zhao, J., Wu, H., Jiao, S., & Jiang, Z. (2017). Effects of oil-in-water based nanolubricant containing TiO₂ nanoparticles on the tribological behaviour of oxidised high-speed steel. *Tribology International*, 110, 77–85. doi:10.1016/j.triboint.2017.02.013
45. Klein L., Aparicio M., Jitianu A. (Eds.) 2018 Handbook of Sol-Gel Science and Technology. E.U., New York: Springer International Publishing
46. Guglielmi M., Kickelbick G., Martucci A. (Eds.) 2014. Sol-Gel Nanocomposites. E.U., New York: Springer International Publishing
47. Tlili, B., Barkaoui, A., & Walock, M. (2016). Tribology and wear resistance of the stainless steel. The sol–gel coating impact on the friction and damage. *Tribology International*, 102, 348–354. doi:10.1016/j.triboint.2016.06.004
48. Chan, C.-H., Tang, S. W., Mohd, N. K., Lim, W. H., Yeong, S. K., & Idris, Z. (2018). Tribological behavior of biolubricant base stocks and additives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 93, 145–157.

49. L'Hostis, B. et al. (2017). Influence of lubricant formulation on rolling contact fatigue of gears – interaction of lubricant additives with fatigue cracks. *Wear*, 382-383, 113–122. doi:10.1016/j.wear.2017.04.025
50. P.U. Aldana, F. Dassenoy, B. Vacher, T. Le Mogne, B. Thiebaut, A. Bouffet, Antispalling Effect of WS₂ Nanoparticles on the Lubrication of Automotive Gearboxes, *Tribol. Trans.* 59 (2016) 178–188. doi:10.1080/10402004.2015.1061080.
51. Luo, T., Chen, X., Wang, P., Li, C., Cao, B., & Zeng, H. (2017). Laser Irradiation-Induced SiC@Graphene Sub-Microspheres: A Bioinspired Core-Shell Structure for Enhanced Tribology Properties. *Advanced Materials Interfaces*, 5(5), 1700839. doi:10.1002/admi.201700839
52. Song, H., Huang, J., Jia, X., & Sheng, W. (2018). Facile synthesis of core-shell Ag@C nanospheres with improved tribological properties for water-based additives. *New Journal of Chemistry*, 42(11), 8773–8782. doi:10.1039/c8nj01382a
53. Sandmann, B. et al. (2015). Incorporation of core-shell particles into methacrylate based composites for improvement of the mechanical properties. *Polymer Chemistry*, 6(29), 5273–5280. doi:10.1039/c4py01544d
54. Cao, X., Pan, G., Huang, P., Guo, D., & Xie, G. (2017). Silica-Coated Core-Shell Structured Polystyrene Nanospheres and Their Size-Dependent Mechanical Properties. *Langmuir*, 33(33), 8225–8232. doi:10.1021/acs.langmuir.7b01777
55. Wang, H., Yan, L., Liu, D., Wang, C., Zhu, Y., & Zhu, J. (2015). Investigation of the tribological properties: Core-shell structured magnetic Ni@NiO nanoparticles reinforced epoxy nanocomposites. *Tribology International*, 83, 139–145. doi:10.1016/j.triboint.2014.11.014
56. Huang, J., Li, Y., Jia, X., & Song, H. (2018). Preparation and tribological properties of core-shell Fe₃O₄@C microspheres. *Tribology International*. doi:10.1016/j.triboint.2018.08.036
57. Xu, Y., Geng, J., Peng, Y., Liu, Z., Yu, J., & Hu, X. (2018). Lubricating mechanism of Fe₃O₄@MoS₂ core-shell nanocomposites as oil additives for steel/steel contact. *Tribology International*, 121, 241–251. doi:10.1016/j.triboint.2018.01.051

58. Kumara, C., Luo, H., Leonard, D. N., Meyer, H. M., & Qu, J. (2017). Organic-Modified Silver Nanoparticles as Lubricant Additives. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(42), 37227–37237. doi:10.1021/acsami.7b13683
59. Mehr F. P, Khanjani M, Vatani P. (2015) Synthesis of Nano-Ag particles using sodium borohydride. *Orient J Chem*, 31(3), 1831-1833.
60. Hamed Ghaednia, M. Sharif Hossain & Robert L. Jackson (2016) Tribological Performance of Silver Nanoparticle-Enhanced Polyethylene Glycol Lubricants, *Tribology Transactions*, 59:4, 585-592, DOI: 10.1080/10402004.2015.1092623
61. Meng, Y., Su, F., & Chen, Y. (2016). Supercritical Fluid Synthesis and Tribological Applications of Silver Nanoparticle-decorated Graphene in Engine Oil Nanofluid. *Scientific Reports*, 6(1). doi:10.1038/srep31246
62. Wu, Z. G., Jia, Y. R., Wang, J., Guo, Y., & Gao, J. F. (2016). Core-shell SiO₂/Ag composite spheres: synthesis, characterization and photocatalytic properties. *Materials Science-Poland*, 34(4), 806–810. doi:10.1515/msp-2016-0121
63. Acharya, D., & Mohanta, B. (2017). Optical properties of synthesized Ag and Ag@SiO₂ core-shell nanoparticles. doi:10.1063/1.4980388
64. Pham D. P et al. (2014). Preparation and Structural Characterization of Sol-Gel-Derived Silver Silica Nanocomposite Powders, *International Journal of Materials Science and Applications*. Vol. 3, No. 5, pp. 147-151. doi: 10.11648/j.ijmsa.20140305.13
65. Isaacs, M. A., Durndell, L. J., Hilton, A. C., Olivi, L., Parlett, C. M. A., Wilson, K., & Lee, A. F. (2017). Tunable Ag@SiO₂ core-shell nanocomposites for broad spectrum antibacterial applications. *RSC Advances*, 7(38), 23342–23347. doi:10.1039/c7ra03131a
66. Karimipour, M., Shabani, E., Mollaei, M., & Molaei, M. (2015). Microwave synthesis of Ag@SiO₂ core-shell using oleylamine. *Journal of Nanoparticle Research*, 17(1). doi:10.1007/s11051-014-2832-1
67. Chen, L., Xu, H., Cui, H., Zhou, H., Wan, H., & Chen, J. (2017). Preparation of Cu–Ni bimetallic nanoparticles surface-capped with dodecanethiol and their tribological properties as lubricant additive. *Particuology*, 34, 89–96. doi:10.1016/j.partic.2016.12.006

68. Nan, F., Xu, Y., Xu, B., Gao, F., Wu, Y., & Li, Z. (2014). Tribological Performance of Attapulgite Nano-fiber/Spherical Nano-Ni as Lubricant Additive. *Tribology Letters*, 56(3), 531–541. doi:10.1007/s11249-014-0430-0
69. Rajendhran, N., Palanisamy, S., Periyasamy, P., & Venkatachalam, R. (2018). Enhancing of the tribological characteristics of the lubricant oils using Ni-promoted MoS₂ nanosheets as nano-additives. *Tribology International*, 118, 314–328. doi:10.1016/j.triboint.2017.10.001
70. Luo, T., Wei, X., Huang, X., Huang, L., & Yang, F. (2014). Tribological properties of Al₂O₃ nanoparticles as lubricating oil additives. *Ceramics International*, 40(5), 7143–7149. doi:10.1016/j.ceramint.2013.12.050
71. Thakre, A. A., & Thakur, A. (2015). Study of behaviour of aluminium oxide nanoparticles suspended in SAE20W40 oil under extreme pressure lubrication. *Industrial Lubrication and Tribology*, 67(4), 328–335. doi:10.1108/ilt-06-2014-0057
72. Ali, M. K. A., Xianjun, H., Mai, L., Qingping, C., Turkson, R. F., & Bicheng, C. (2016). Improving the tribological characteristics of piston ring assembly in automotive engines using Al₂O₃ and TiO₂ nanomaterials as nano-lubricant additives. *Tribology International*, 103, 540–554. doi:10.1016/j.triboint.2016.08.011
73. Martina, Irene & Wiesinger, Rita & Jembrih-Simburger, D & Schreiner, Manfred. (2012). Micro-Raman characterization of silver corrosion products: Instrumental set-up and reference database. *e-PS*. 9. 1-6.
74. Malka, I. E., Danelska, A., & Kimmel, G. (2016). The Influence of Al₂O₃ Content on ZrO₂-Al₂O₃ Nanocomposite Formation – The Comparison between Sol-Gel and Microwave Hydrothermal Methods. *Materials Today: Proceedings*, 3(8), 2713–2724. doi:10.1016/j.matpr.2016.06.018
75. Omanwar, S. K., Jaiswal, S. R., Bhatkar, V. B., & Koparkar, K. A. (2018). Comparative study of nano-sized Al₂O₃ powder synthesized by sol-gel (citric and stearic acid) and aldo-keto gel method. *Optik*, 158, 1248–1254. doi:10.1016/j.ijleo.2017.12.068
76. Weng, L., Yan, L., Li, H., Xia, Q., & Liu, L. (2015). Synthesis of Ag@Al₂O₃ core-shell structure nanoparticles and their enhancement effect on dielectric properties

- for Ag@Al₂O₃/polyimide nanocomposites. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 30(1), 47–50. doi:10.1007/s11595-015-1098-5
77. Nayar, P., Khanna, A., Kabiraj, D., Abhilash, S. R., Beake, B. D., Losset, Y., & Chen, B. (2014). Structural, optical and mechanical properties of amorphous and crystalline alumina thin films. *Thin Solid Films*, 568, 19–24. doi:10.1016/j.tsf.2014.07.053
78. López, T. D.-F., González, A. F., Del Reguero, Á., Matos, M., Díaz-García, M. E., & Badía-Laiño, R. (2015). Engineered silica nanoparticles as additives in lubricant oils. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16(5), 055005. doi:10.1088/1468-6996/16/5/055005
79. Bao, Y., Sun, J., & Kong, L. (2017). Effects of nano-SiO₂ as water-based lubricant additive on surface qualities of strips after hot rolling. *Tribology International*, 114, 257–263. doi:10.1016/j.triboint.2017.04.026
80. Redhwan, A. A. M., Azmi, W. ., Sharif, M. Z., Mamat, R., & Zawawi, N. N. M. (2017). Comparative study of thermo-physical properties of SiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles dispersed in PAG lubricant. *Applied Thermal Engineering*, 116, 823–832. doi:10.1016/j.applthermaleng.2017.01.108
81. Dhanalekshmi, K. I., & Meena, K. S. (2014). Comparison of antibacterial activities of Ag@TiO₂ and Ag@SiO₂ core–shell nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 128, 887–890. doi:10.1016/j.saa.2014.02.063
82. González Hernández, J., & Pérez Robles, J., & Ruiz, F., & Martínez, J. (2000). Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión. *Superficies y vacío*, (11), 1-16.
83. Laad, M., & Jatti, V. K. S. (2018). Titanium oxide nanoparticles as additives in engine oil. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 30(2), 116–122. doi:10.1016/j.jksues.2016.01.008
84. Wu H, Zhao J, Xia W, Cheng X, He A, Yun J, et al. A study of the tribological behaviour of TiO₂ nano-additive water-based lubricants. *Tribol Int* 2017; 109:398-408. doi:10.1016/j.triboint.2017.01.013
85. Yazıcı, M., Çomaklı, O., Yetim, T., Yetim, A. F., & Çelik, A. (2016). Effect of sol aging time on the wear properties of TiO₂–SiO₂ composite films prepared by a

- sol-gel method. *Tribology International*, 104, 175–182.
doi:10.1016/j.triboint.2016.08.041
86. Kalampounias A. G., (2011) IR and Raman spectroscopic studies of sol-gel derived alkaline-earth silicate glasses. *Bulletin of Materials Science*, 34(2), 299–303
87. Binu, K. G., Shenoy, B. S., Rao, D. S., & Pai, R. (2014). A Variable Viscosity Approach for the Evaluation of Load Carrying Capacity of Oil Lubricated Journal Bearing with TiO₂ Nanoparticles as Lubricant Additives. *Procedia Materials Science*, 6, 1051–1067. doi:10.1016/j.mspro.2014.07.176
88. Roose, B., Pathak, S., & Steiner, U. (2015). Doping of TiO₂ for sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*, 44(22), 8326–8349. doi:10.1039/c5cs00352k
89. Oladimeji, T. E., Sonibare, J. A., Omoleye, J. A., Adegbola, A. A., & Okagbue, H. I. (2018). Data on the treatment of used lubricating oil from two different sources using solvent extraction and adsorption. *Data in Brief*, 19, 2240–2252. doi:10.1016/j.dib.2018.07.003
90. Osman, D. I., Attia, S. K., & Taman, A. R. (2018). Recycling of used engine oil by different solvent. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(2), 221–225. doi:10.1016/j.ejpe.2017.05.010
91. Salah Eldeen F. Hegazi, Yasir A. Mohamd, Mohammed Ibrahim Hassan. Recycling of Waste Engine Oils Using Different Acids as Washing Agents. *International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering*. Vol. 5, No. 5, 2017, pp. 69-74. doi: 10.11648/j.ogce.20170505.11
92. Thomas, P. V., Ramakrishnan, V., & Vaidyan, V. K. (1989). Oxidation studies of aluminum thin films by Raman spectroscopy. *Thin Solid Films*, 170(1), 35–40. doi:10.1016/0040-6090(89)90619-6
93. CHAN, S. (1987). In situ laser Raman spectroscopy of nickel oxide supported on γ -Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, 103(1), 224–227. doi:10.1016/0021-9517(87)90112-6
94. Baronskiy, M., Rastorguev, A., Zhuzhgov, A., Kostyukov, A., Krivoruchko, O., & Snytnikov, V. (2016). Photoluminescence and Raman spectroscopy studies of low-

- temperature γ -Al₂O₃ phases synthesized from different precursors. *Optical Materials*, 53, 87–93. doi:10.1016/j.optmat.2016.01.029
95. Chen, X., Xu, R., Xu, Y., Hu, H., Pan, S., & Pan, H. (2018). Natural adsorbent based on sawdust for removing impurities in waste lubricants. *Journal of Hazardous Materials*, 350, 38–45. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.01.057
96. Riyanto, Ramadhan, B., & Wiyanti, D. (2018). Treatment of Waste Lubricating Oil by Chemical and Adsorption Process Using Butanol and Kaolin. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 349, 012054. doi:10.1088/1757-899x/349/1/012054
97. Phillips D. H., (2016) *Welding Engineering: An Introduction*. West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd
98. ASTM D4172-94(2016), Standard Test Method for Wear Preventive Characteristics of Lubricating Fluid (Four-Ball Method), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org
99. ASTM G77-17, Standard Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org
100. ASTM G99-17, Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org
101. ASTM D2782-17, Standard Test Method for Measurement of Extreme-Pressure Properties of Lubricating Fluids (Timken Method), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org
102. Gulzar M. 2018. *Tribological Study of Nanoparticles Enriched Bio-based Lubricants for Piston Ring–Cylinder Interaction*. E.U., New York: Springer Singapore.

ANEXOS

ANEXO 1 CANTIDADES EMPLEADAS EN LAS SÍNTESIS

A continuación, se presentan las cantidades de reactivo empleadas en cada síntesis expuesta en el Capítulo 3.

Compósitos M@SiO ₂		Reactivo				
Compósito	Ag@SiO ₂	Etanol	TEOS	Agua destilada	AgNO ₃	NaBH ₄
	1% wt	15.7 ml	14.9 ml	19.4 ml	0.0638 gr	0.142 gr
	0.5% wt	78.6 ml	74.6 ml	96.9 ml	0.16 gr	0.0356 gr
	0.025 %wt	78.6 ml	74.6 ml	96.9 ml	0.008 gr	0.002 gr
	Ni@SiO ₂				Ni(OCOCH ₃) ₂ · 4H ₂ O	
	1% wt	15.7 ml	14.9 ml	19.4 ml	0.122 gr	0.261 gr
	0.5% wt	15.7 ml	14.9 ml	19.4 ml	0.06 gr	0.129 gr

Compósitos M@Al ₂ O ₃		Reactivo				
Compósito	Ag@Al ₂ O ₃	Monoetilenglicol	Isopropóxido de aluminio	Ácido acético	AgNO ₃	NaBH ₄
	1% wt	32.6 ml	3.8775 gr	32.6 ml	0.0614 gr	0.137 gr
	0.5% wt	65.2 ml	7.755 gr	65.15 ml	0.0614 gr	0.0137 gr
	Ni@Al ₂ O ₃				Ni(OCOCH ₃) ₂ · 4H ₂ O	
	1% wt	32.6 ml	3.8775 ml	32.6 ml	0.0293 gr	0.3135 gr
	0.5% wt	32.6 ml	3.8775 ml	32.6 ml	0.0146 gr	0.627 gr

Compósitos M@TiO ₂		Reactivo			
Composito	Ag@TiO₂	Titanio en solución	Óxido de Titanio teórico obtenible	AgNO ₃	NaBH ₄
	1% wt	0.431 gr	0.719 gr	0.0114 gr	0.0255 gr
	0.5% wt	0.4417 gr	0.737 gr	0.0058 gr	0.0112 gr
	0.25 %wt	0.4256 gr	0.710 gr	0.0028 gr	0.0063 gr
	Ni@TiO₂			Ni(OCOCH ₃) ₂ · 4H ₂ O	
	1% wt	0.4192 gr	0.6996 gr	0.0301 gr	0.046 gr
	0.5% wt	0.491 gr	0.8194 gr	0.0041 gr	0.027 gr