



**UNIVERSITAT
JAUME·I**

Máster en Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos

Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales

Departamento de Ingeniería Química

Estudio de dispersión de nanopartículas de grafeno en agua

Trabajo final de máster. Proyecto de investigación (SIT043)

Autora: Sandra Rodríguez Bou

Tutor: Juan Carlos Jarque Fonfría

Supervisora: Carmen Segarra Ferrando

Curso 2015 - 2016

Agradecimientos

A mi familia por su paciencia y todas las personas que me han aconsejado y alentado durante mis estudios.

A PRODUCOM S.L. por su apoyo y permitirme tomar el tiempo necesario para llevar a cabo este máster.

A Juan Carlos y Carmen por su guía en la realización de este trabajo y ofrecer su tiempo y conocimientos cuando lo he necesitado. También al personal del ITC que me ha prestado su ayuda durante la experimentación realizada en sus instalaciones.

A los profesores del máster por los conocimientos que he adquirido y su predisposición a resolver dudas y consultas.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	7
1.1. LOS NANOFUIDOS	7
1.2. GRAFENO Y FUNCIONALIZACIÓN NO-COVALENTE	9
1.3. OBJETIVOS DEL ESTUDIO	12
1.4. PRODUCTOS UTILIZADOS.....	14
1.5. NOMENCLATURA	15
2. PROCEDIMIENTO.....	16
2.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	16
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LAS SUSPENSIONES MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA	19
2.3. MEDICIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA POR LA TÉCNICA DEL HILO CALIENTE.....	21
2.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS.....	23
3. RESULTADOS.....	25
3.1. PH DE LAS MUESTRAS.....	25
3.2. ESTABILIDAD DE LAS SUSPENSIONES	26
3.3. CONDUCTIVIDAD.....	34
3.4. VISCOSIDAD	38
3.5. NÚMERO DE PRANDTL	43
4. CONCLUSIÓN.....	45
5. RECOMENDACIONES.....	47
6. BIBLIOGRAFÍA.....	48

1. Introducción

1.1. Los nanofluidos

Con el fin de aumentar la eficiencia energética en los sistemas de transferencia de calor, debido a que los sólidos muestran generalmente mayor conductividad térmica que los líquidos, se estudió la posibilidad de sustituir los líquidos convencionales de refrigeración (agua, etilenglicol u otros aceites) por suspensiones de partículas muy finas. Los estudios realizados con suspensiones de partículas de tamaño micrométrico muestran un aumento de la conductividad térmica, pero presentan numerosas complicaciones como la rápida sedimentación, corrosión de los equipos, atascos en los conductos o mayor demanda de potencia en la bomba¹³. Estos problemas se ven reducidos en gran medida con las suspensiones de partículas de tamaño nanométrico denominadas nanofluidos. Las nanopartículas son de gran interés científico ya que ofrecen multitud de posibilidades en numerosos tipos de aplicaciones. En el seno de un fluido, las nanopartículas se mantienen en suspensión gracias al movimiento Browniano, por lo que los nanofluidos presentan mayor estabilidad, permaneciendo largos periodos de tiempo sin sedimentar.

Los resultados de estudios llevados a cabo sobre la conductividad térmica conseguida con nanofluidos de un gran número de materiales, tales como óxido de cobre, alúmina, óxido de titanio, óxido de hierro, Oro, Cobre, óxido de silicio, grafeno y nanotubos de carbono, han mostrado un aumento significativo del coeficiente de transferencia de calor respecto al fluido base sin partículas en suspensión, incluso con fracciones volumétricas pequeñas^{3,4}. Estos resultados han superado en la mayoría de los casos las predicciones realizadas siguiendo modelos teóricos. Según estos modelos, la conductividad térmica aumenta con el tamaño de la partícula, sin embargo se ha demostrado que los nanofluidos mejoran la conductividad térmica por conducción y convección. Los principales mecanismos que explicarían este aumento de conductividad térmica del nanofluido son el movimiento Browniano (Fig. 1), la formación de capas de moléculas del líquido en la interfase entre la nanopartícula y el fluido, el efecto cluster y el transporte térmico natural que presentan las nanopartículas^{3,4,5}. El movimiento Browniano contribuye de dos formas. Transportando

el calor con el movimiento de las nanopartículas a través del fluido y produciendo choques entre ellas, y la otra mediante un aumento de la convección al aumentar el movimiento del fluido alrededor de las nanopartículas.



Fig. 1 Trayectoria de una partícula de pigmento amarillo suspendida en agua. Los puntos corresponden a la posición de la partícula cada 30 segundos (5).

En la interfase entre las partículas sólidas y el fluido base, las moléculas de líquido podrían estar más ordenadas que en el resto del líquido¹⁴. Esto conduce a que el comportamiento térmico del nanofluido se asemeje más al de un sólido cristalino. Por último la aglomeración o formación de clusters facilita el transporte térmico a través de ellas, sin embargo una aglomeración excesiva conduce a la sedimentación de estas, lo que disminuye la fracción volumétrica en el nanofluido.

A menudo se encuentran discrepancias entre los resultados de investigaciones similares³. Esto se debe a que influye en gran medida la forma de preparación de estas suspensiones. Tanto el pH, la forma, el tamaño y la fracción volumétrica de las nanopartículas, como el fluido en el que se encuentran inmersas van a tener gran influencia en las propiedades térmicas y reológicas del nanofluido. La tendencia que generalmente se observa es al aumento de la conductividad térmica con el aumento de la fracción volumétrica y la disminución del tamaño de partícula. Se ha observado que esta dependencia es aún más notable con el aumento de la temperatura. En cuanto a la viscosidad, propiedad que juega un papel importante en el desempeño de su función como refrigerante, también se ha observado una tendencia al aumento de esta con el aumento de la carga sólida en el nanofluido¹². Aún así, el efecto de las aglomeraciones, debido a las fuertes interacciones Van der Waals que existen entre las partículas de

tamaño nanométrico, y el grado de afinidad entre las partículas y el líquido base hacen que el comportamiento del nanofluido sea algo impredecible. Existen todavía numerosas complicaciones, como la preparación del nanofluido con una correcta dispersión y estabilidad prolongada y un elevado coste de manufacturación de las nanopartículas, que hacen que su aplicación industrial sea todavía un desafío.

1.2. Grafeno y funcionalización no-covalente

El grafeno es una red monodimensional de estructuras hexagonales de carbono con hibridación sp^2 (Fig 2). Sus propiedades eléctricas, mecánicas, y térmicas únicas lo han convertido en el centro de atención de multitud investigadores. Uno de los retos de mayor interés, es el de hallar metodologías que permitan una óptima dispersión del grafeno en un fluido, siendo de utilidad para la preparación de nanocomposites, impresión de circuitos electrónicos y también para la preparación de nanofluidos. La conductividad térmica de una lámina de grafeno se encuentra sobre $5.000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ (dependiendo del espesor de la lámina)⁶, muy superior a otras nanopartículas.

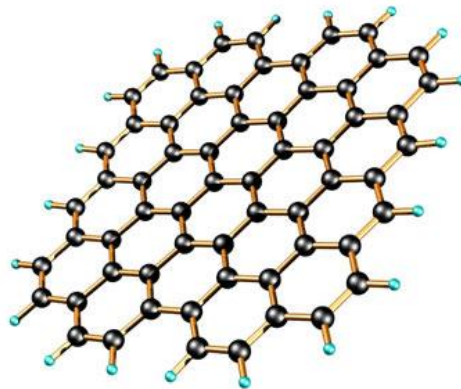


Fig. 2 Estructura del grafeno (21)

La preparación de nanofluidos con grafeno en base acuosa presenta algunos inconvenientes. Es de naturaleza hidrofóbica, lo que dificulta su dispersión en soluciones acuosas y además tiende a aglomerarse irreversiblemente debido a las fuertes interacciones π entre las láminas. Una solución consiste en la funcionalización del grafeno, que puede llevarse a cabo de forma covalente o no covalente (Fig. 3). La funcionalización covalente consiste en la adición de grupos funcionales enlazados

covalentemente a la superficie. Con este tipo de funcionalización es posible conseguir una buena dispersión del grafeno en concentraciones elevadas. Su inconveniente es la perturbación del sistema π del grafeno, que afecta a sus propiedades electrónicas. Un ejemplo es la funcionalización ácida, por la cual se añaden grupos carboxilo a la superficie del grafeno mediante un tratamiento sencillo con ácidos². El otro tipo de funcionalización es la no-covalente, en la que moléculas de surfactante interactúan con el grafeno mediante enlaces de Van der Waals o interacciones tipo π , por lo que no se modifican sus propiedades.

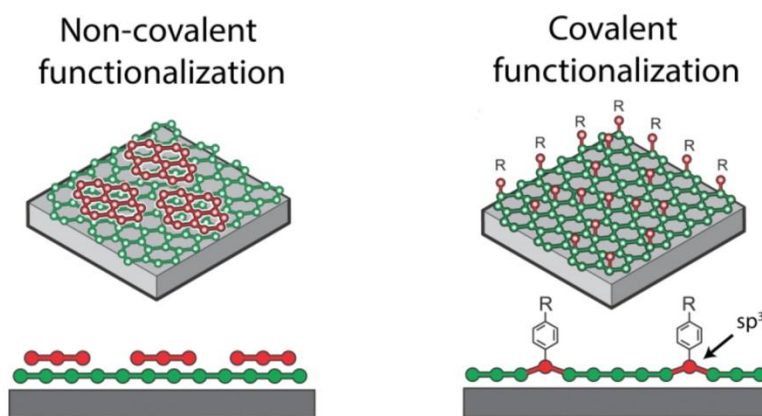


Fig. 3 Modos de funcionalización: no-covalente mediante enlaces débiles y covalente. (<http://surfchem.dk/>)

Como ejemplo, se ha comprobado que sin ningún método de funcionalización un nanofluido puede llevar en suspensión unos $5 \cdot 10^{-2}$ mg/mL de grafeno disperso. Mientras que funcionalizando el grafeno es posible llegar a concentraciones de 1 mg/mL con buena estabilidad^{18,1}.

Los surfactantes actúan produciendo repulsiones estéricas y/o electroestáticas entre las láminas de grafeno cuando se adsorben a su superficie, evitando que se acerquen entre ellas y puedan aglomerarse. De esa forma es posible mantener la dispersión en el medio acuoso. En el caso de surfactantes anfifílicos como el sodio dodecil sulfato (SDS), muy comúnmente utilizado en este tipo de dispersiones y que proporciona buenos resultados, la cola hidrofóbica se adsorbe sobre la superficie hidrofóbica del grafeno mientras que la cabeza hidrofílica interactúa con las moléculas del solvente. En la figura 4 se muestra el área de adsorción de moléculas de SDS sobre una lámina de grafeno según el

número de moléculas de SDS (simulación obtenida mediante dinámica molecular (MD))¹⁹.

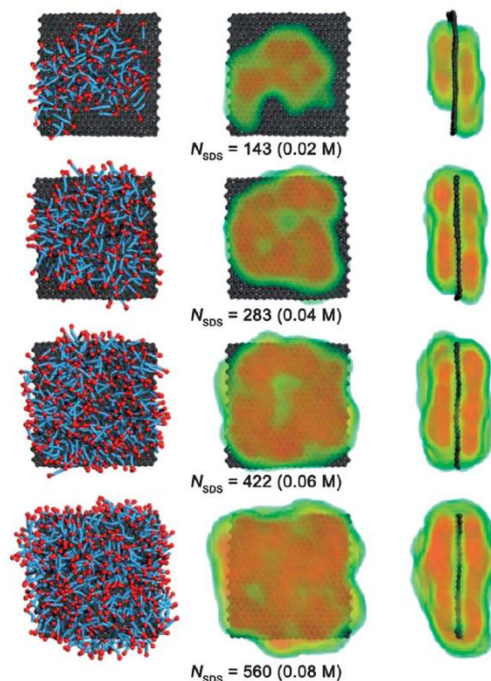


Fig. 4 Estructuras en el equilibrio de grafeno/SDS según el número de moléculas de SDS.(19)

Cuando la superficie se cubre con moléculas iónicas se crea una doble capa eléctrica de iones a su alrededor modificando el potencial zeta. Si el surfactante es aniónico el potencial zeta será negativo y si es catiónico el potencial zeta será positivo. Para que la repulsión electrostática entre las partículas sea suficiente intensa para evitar su agregación el valor absoluto del potencial zeta ha de ser máximo. Esto implica que la cantidad de surfactante adsorbido por área de superficie debe ser la mayor posible.¹⁸

Una forma de mejorar la dispersión del grafeno es mediante modificación del potencial zeta con el pH. Para que exista una repulsión electrostática que evite la aglomeración de las nanopartículas el valor absoluto del potencial zeta debe ser mayor de 20 mV.^{10,20}

El punto isoelectrico de las nanopartículas de grafeno es de 2.0. Según resultados obtenidos en la bibliografía¹⁰, cuando el pH en nanofluidos de base acuosa de grafito sin surfactante, se encuentra entre 9 y 10 el potencial zeta absoluto es máximo y a medida que se acerca a su punto isoelectrico, la suspensión pierde estabilidad. Con un pH entre 1 y 5, el valor absoluto del potencial zeta es menor de 20 mV y la suspensión no es estable (Fig. 5)

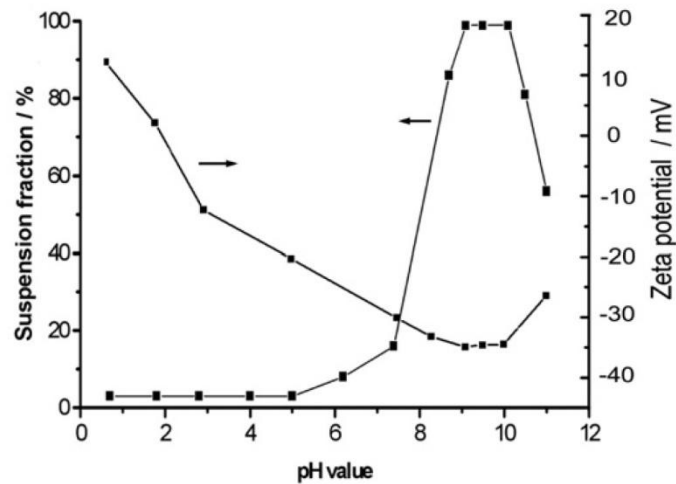


Fig. 5 Estabilidad y potencial zeta de una suspensión de nanopartículas de grafito a diferentes pH

Entre los surfactantes comúnmente utilizados se encuentran la goma arábica, sodio dodecil sulfato, sodio dodecil benceno sulfonato y tritón X-100^{1,8}. La elección del surfactante es importante debido a que afecta a las propiedades termofísicas del nanofluido y por ello la cantidad adicionada debe ser justo la suficiente para evitar la agregación de las nanopartículas. Otro inconveniente que presentan los surfactantes es la formación de espuma, que puede afectar a las condiciones de trabajo.

1.3. Objetivos del estudio

Los objetivos de este proyecto han sido el estudio de la estabilidad, conductividad y propiedades reológicas de suspensiones de nanopartículas de grafeno a diferentes concentraciones en agua, utilizando distintos surfactantes para facilitar la dispersión.

Para llevar a cabo la dispersión del grafeno mediante una funcionalización no covalente la suspensión se somete a un tratamiento de ultrasonidos, de forma que se proporciona la energía suficiente para superar a las fuerzas de Van der Waals entre las láminas de grafeno. Al mismo tiempo, se produce la adsorción del surfactante.

Los surfactantes elegidos para este estudio han sido goma arábica (GA), sodio dodecil sulfato (SDS) y Triton X100 (Figuras 6 y 7). Han sido seleccionados estos tres debido a que son surfactantes fácilmente accesibles y, según los resultados observados en otras investigaciones, han proporcionado buenos resultados en cuanto a estabilidad de la suspensión^{1,8,9,16}. El Triton X100 es un surfactante no-iónico, con una cadena de polioxietileno unida a un anillo aromático que se adsorbe mediante interacciones tipo π a la superficie del grafeno. La goma arábica consiste en una cadena de polisacáridos, con cantidades variables de D-galactosa, L-arabinosa, L-rammossa y algunos derivados.

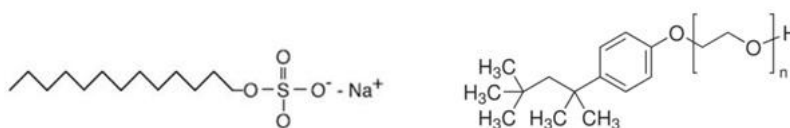


Fig. 6 Sodio dodecil sulfato (izquierda) y Triton X100 (derecha) (Wikipedia)

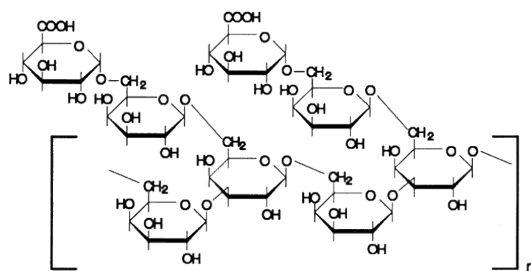


Fig. 7 Goma arábica (Wikipedia)

1.4. Productos utilizados

- xGnP[®] Graphene nanoplatelets – Grade C
Proveedor: XG Sciences
Densidad aparente: 0.2 a 0.4 g/cm³
Diámetro : < 2 μm
Superficie específica: 750 m²/g
Pureza: ≈ 99.5%
- Triton[™] X-100
Proveedor: Sigma Aldrich
No. CAS: 9002-93-1
Densidad relativa: 1.07 g/cm³
- Sodio dodecil sulfato
Proveedor: Sigma Aldrich
No. CAS: 151-21-3
Pureza: 98%
- Goma arábiga
Proveedor: Sigma Aldrich
No. CAS: 9000-01-5

1.5.Nomenclatura

A	Absorbancia	Pr	Número de Prandtl
Cp	Capacidad calorífica específica (J/kg·K)	SDS	Sodio dodecil sulfato
k	Conductividad térmica (W/mk)	T	Temperatura (°C)
γ	Gradiente de velocidad (1/s)	t	Tiempo
GNP	Grafeno	TR	Triton X-100
GA	Goma arábica	μ	Viscosidad dinámica (Pa·s)
λ	Longitud de onda (nm)		

2. Procedimiento

2.1. Preparación de las muestras

Se prepararon las siguientes suspensiones con un porcentaje en grafeno de 0.1, 0.05 y 0.01% en peso y surfactante con distintos porcentajes. La relación surfactante:grafeno de cada muestra preparada se especifica en las tablas 1, 2 y 3.

Suspensión (0.1% wt. GNP)	Surfactante	% en peso De srfc.	Srfc. - GNP	Tiempo de sonicación (min)
1'	-	-	0-1	30
2'	SDS	0.5	5-1	30
3	SDS	1.0	10-1	30
4	SDS	1.5	15-1	30
5	GA	0.2	2-1	30
6	GA	0.5	5-1	30
7'	GA	1.0	10-1	30
8	TR	0.5	5-1	30
9	TR	1.0	10-1	30
10	TR	1.5	15-1	30

Tabla 1 Muestras preparadas con el 0.1% de grafeno

Suspensión (0.05% wt. GNP)	Surfactante	% en peso De srfc.	Srfc. - GNP	Tiempo de sonicación (min)
12	-	-	0-1	30
14	SDS	0.05	1-1	30

Tabla 2 Muestras preparadas con el 0.05% de grafeno

Suspensión (0.01% wt. GNP)	Surfactante	% en peso De srfc.	Srfc. - GNP	Tiempo de sonicación (min)
13	-	-	0-1	30
17	SDS	0.01	1-1	30
13'	-	-	0-1	60
17'	SDS	0.01	1-1	60

Tabla 3 Muestras preparadas con el 0.01% de grafeno

Se comenzó la experimentación con la preparación de muestras con un 0.1% en peso de grafeno. En primer lugar se disolvió el surfactante en agua, en las cantidades indicadas en la tabla 1, y seguidamente fue añadido el grafeno. Las cantidades de cada producto se pesaron en una balanza de precisión 0.0001 g. Las suspensiones se agitaron durante varios minutos en un agitador magnético y después, se procedió a la dispersión del grafeno utilizando una sonda de ultrasonidos. El dispositivo utilizado fue el hielscher UP200Ht (200W) (Fig. 8). Debido al calor generado por la sonda en la suspensión, se ha utilizado un baño con termostato y recirculación de agua para mantener la temperatura a aproximadamente 20°C. Se programó una amplitud de ultrasonidos de 30%. Una vez preparadas las muestras (Fig. 9), se procedió a la medición del pH en cada una de ellas con ayuda de un pH-metro.

Para estudiar el efecto de la concentración de grafeno, se prepararon suspensiones con porcentajes de grafeno en peso 0.05 y 0.01%, con y sin funcionalización no covalente con sodio dodecil sulfato en una relación de 1:1 (tablas 2 y 3). El procedimiento seguido para la preparación de estas muestras fue el mismo que el llevado a cabo con las anteriores.

El tiempo de aplicación de ultrasonidos en cada muestra se indica también en las tablas 1, 2 y 3.



Fig. 8 Sonicación de las muestras con la sonda hielscher UP200Ht

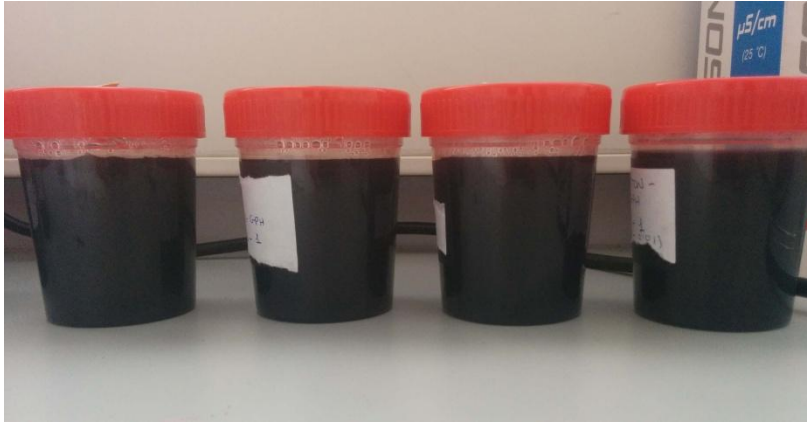


Fig. 9 Suspensiones de grafeno en agua

2.2. Caracterización de la estabilidad de las suspensiones mediante espectrofotometría

El método empleado para evaluar la estabilidad de las suspensiones preparadas fue el análisis mediante espectrofotometría visible. El equipo empleado es el PG instruments T60 V, que abarca longitudes de onda desde 325 a 1100 nm (Fig. 10).



Fig. 10 PG instruments T60 V spectrophotometer.

La espectrometría de absorción es una técnica que se basa en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Como se observa en la figura 11, cuando un haz de luz de una cierta intensidad atraviesa la muestra, las moléculas o partículas presentes son capaces de absorber parte de la radiación, de manera que se la intensidad de la luz se reduce.

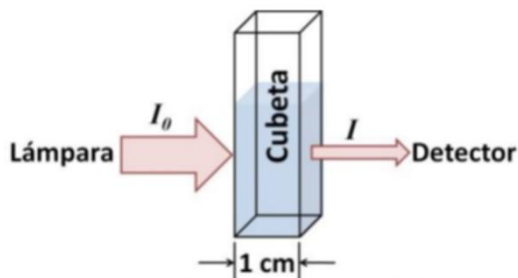


Fig. 11 Esquema del proceso que tiene lugar en el espectrofotómetro.

El haz que sale de la muestra llega al detector. El espectrofotómetro nos da entonces el valor de la transmitancia T , que se define como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

o la absorbancia:

$$A = -\log T \quad (2)$$

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

Siendo I la intensidad de la radiación incidente y I_0 la radiación a la salida de la muestra que es captada por el detector.

La Ley de Beer-Lambert establece que la absorbancia es proporcional al número de moléculas absorbentes que hay en el medio:

$$A = c \cdot \varepsilon \cdot l \quad (4)$$

A = Absorbancia

c = Concentración del medio que atraviesa la radiación

l = Longitud del camino que recorre el haz a través del medio.

ε = Absortividad molar ($L/mol \cdot cm$). Es característica de la materia.

La medida de la absorbancia de la luz mediante esta técnica, permite observar diferencias en el grado de dispersión de las nanopartículas entre las distintas muestras preparadas y caracterizar su estabilidad en el tiempo.

Para ello, previamente se ha seleccionado la longitud de onda para la cual la absorbancia del grafeno es máxima, de modo que el error que pueda obtenerse en las mediciones sea mínimo. Para ello se han realizado medidas de absorbancia de las muestras a diferentes longitudes de onda, desde 380 hasta 500 nm, y se ha observado como A aumenta a medida que la longitud de onda disminuye. Según la bibliografía recogida¹, la longitud de onda de máxima absorción del grafeno se encuentra entre los

255-269 nm. Dado que nuestro equipo no alcanza el ultravioleta, la longitud de onda escogida fue 400 nm.

Para determinar la estabilidad de la suspensión con el tiempo, durante 30 días desde que la muestra es sonicada, se ha tomado de forma periódica alícuotas de 20 μL de la superficie de la muestra y se ha diluido en agua destilada hasta enrasar la cubeta para muestras del equipo. Después, se han tomado hasta 5 valores de A a 400 nm para obtener una media. Finalmente se ha representado la absorbancia o concentración relativa (A/A_0) frente al tiempo.

2.3. Medición de la conductividad térmica por la técnica del hilo caliente

Se ha medido la conductividad térmica de las muestras utilizando el equipo KD2 pro, con una precisión del 5%. El principio de medida se basa en el método transitorio del hilo caliente, utilizando el sensor KS-1 para fluidos, de 1.3 mm de diámetro y 60 mm de largo. Para mantener las muestras a la temperatura deseada durante las mediciones, se utilizó un baño con equipo termostático Digiterm 100 (Fig. 12).



Fig. 12 Montaje realizado para la medición de la conductividad con el analizador térmico KD2 pro.

El método del hilo caliente se basa en la evolución de la temperatura respecto al tiempo de un alambre muy fino que se encuentra inmerso en la muestra a medir. Este hilo actúa a la vez como fuente de calor y sensor de temperatura. Mediante un pulso eléctrico el hilo se calienta por efecto Joule. El calor entonces se disipa a través del medio provocando un cambio de temperatura.

Para el desarrollo del modelo matemático, se considera una fuente de calor lineal infinitamente larga con una distribución de temperatura uniforme que disipa un flujo de calor por unidad de longitud en un medio homogéneo e infinito. Se supone que la transferencia de calor se produce únicamente por conducción y de forma radial a través del fluido que rodea el alambre (Fig. 13). El tiempo que tarde en disiparse el calor producido en el alambre dependerá de la conductividad térmica del fluido.

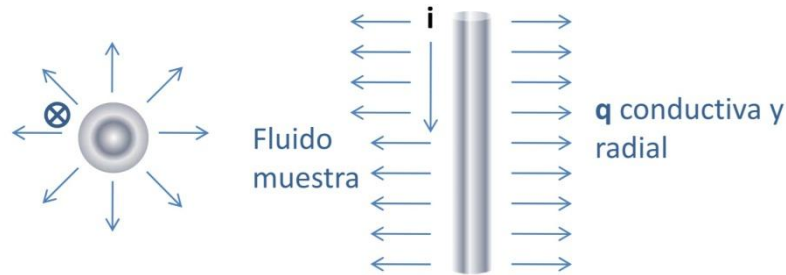


Fig. 13 Esquema del flujo de calor desde el alambre hacia el medio (ref.: www.cenam.mx)

La ecuación que gobierna este fenómeno, deriva de la ecuación de difusión de calor de Fourier:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (5)$$

Donde r es el radio y T la temperatura en el tiempo t .

Mediante el desarrollo de esta ecuación, aplicando las condiciones anteriores, se obtiene la expresión de la conductividad térmica k :

$$k = \frac{q}{4\pi} \left[\frac{d\Delta T}{d(\ln t)} \right]^{-1} \quad (6)$$

k es proporcional al flujo de calor e inversamente proporcional a la pendiente de la curva del gradiente de temperatura frente al logaritmo del tiempo.

Para comprobar el aumento de conductividad térmica, se ha medido la conductividad del agua y de las muestras con 0.01, 0.05 y 0.1% de grafeno sin surfactante. También se midió la conductividad térmica de las muestras con 0.1% de grafeno y 1.5% de SDS y Triton X100 (En este ensayo no fue posible comparar con goma arábica debido a una degradación que sufrió la muestra tiempo después de ser preparada).

De cada muestra se han realizado 8 lecturas de conductividad, tomadas cada 15 minutos para permitir que la temperatura de la muestra se equilibre, a 25 y 40 °C. En cada punto, el valor de la conductividad se ha calculado realizando una media.

2.4. Caracterización de las propiedades reológicas

Utilizando un reómetro de Bohlin Instruments CV0 120 (Fig. 14) se ha determinado la viscosidad de las muestras preparadas a diferentes esfuerzos de cizalla para comprobar la influencia del tipo de surfactante y la concentración de grafeno.

Han sido medidas las muestras con 0.01, 0.05 y 0.1% de grafeno en agua sin ningún tipo de surfactante. Se han medido también muestras con un 0.1% de grafeno y concentraciones crecientes de SDS (0.5, 1.0 y 1.5%). Fue seleccionado el SDS debido a que proporcionó mejores resultados en la estabilidad de la suspensión). Y por último, muestras con 0.1% de grafeno funcionalizado con SDS, goma arábica y Triton X100 en la misma concentración (1.0%).



Fig. 14 Reómetro Bohlin Instruments CV0 120.

El reómetro permite medir la forma en que un material fluye bajo la acción de una fuerza externa. Según la Ley de Newton, Al aplicar una tensión (σ) sobre un fluido se genera en este un gradiente de velocidad (γ) proporcional al esfuerzo aplicado:

$$\sigma = \mu \cdot \gamma \quad (7)$$

Donde μ es la viscosidad del fluido.

Para comprobar las viscosidades de nuestras muestras, se ha aplicado una tensión de cizalla entre 0.01 – 0.06 Pa y se ha representado la viscosidad calculada en función del gradiente de velocidad generado.

Debido a la baja viscosidad de las muestras, se ha empleado el sistema de doble hueco (DG) para realizar la medición a 25 y 40° C.

3. Resultados

3.1. pH de las muestras

En la Tabla 4 se presentan los resultados de pH obtenidos con un pHmetro en cada una de las muestras preparadas. Al observar el pH de las muestras con el 0.01, 0.05 y 0.1% de grafeno sin surfactante, se comprueba como el aumento de la concentración de grafeno hace disminuir el pH de la suspensión en agua. También se observa una disminución del pH con la adición de surfactante, destacando el Triton X100 que baja el pH situándose por debajo de 4.

% wt. GNP	Muestra	Surfactante	% en peso Surfact.	pH
0.1	1'	-	-	5.31
	2'	SDS	0.5	5.16
	3	SDS	1.0	5.09
	4	SDS	1.5	5.00
	5	GA	0.2	5.03
	6	GA	0.5	5.16
	7'	GA	1.0	5.21
	8	TR	0.5	3.99
	9	TR	1.0	3.93
	10	TR	1.5	3.98
0.05	12	-	-	6.06
	14	SDS	0.05	5.93
0.01	13	-	-	6.27
	17	SDS	0.01	5.55
	13'	-	-	5.80
	17'	SDS	0.01	5.21

Tabla 4 pH de cada una de las muestras preparadas

3.2. Estabilidad de las suspensiones

Se midió la absorbancia a diferentes longitudes de onda desde 380 hasta 500 nm de las siguientes muestras con 0.1% de grafeno: (10-1) GA-GNP, (5-1) SDS-GNP y GNP sin surfactante. La representación absorbancia frente a la longitud de onda dio lugar al espectro de absorción que se observa en la figura 15. Puede observarse como hay un incremento de absorbancia a medida que disminuye la longitud de onda. A la vista de estos resultados, se determinó que la mejor longitud de onda para analizar la estabilidad de las suspensiones era 400 nm, ya que permite obtener la mayor sensibilidad sin encontrarse en el límite de la capacidad del espectrofotómetro.

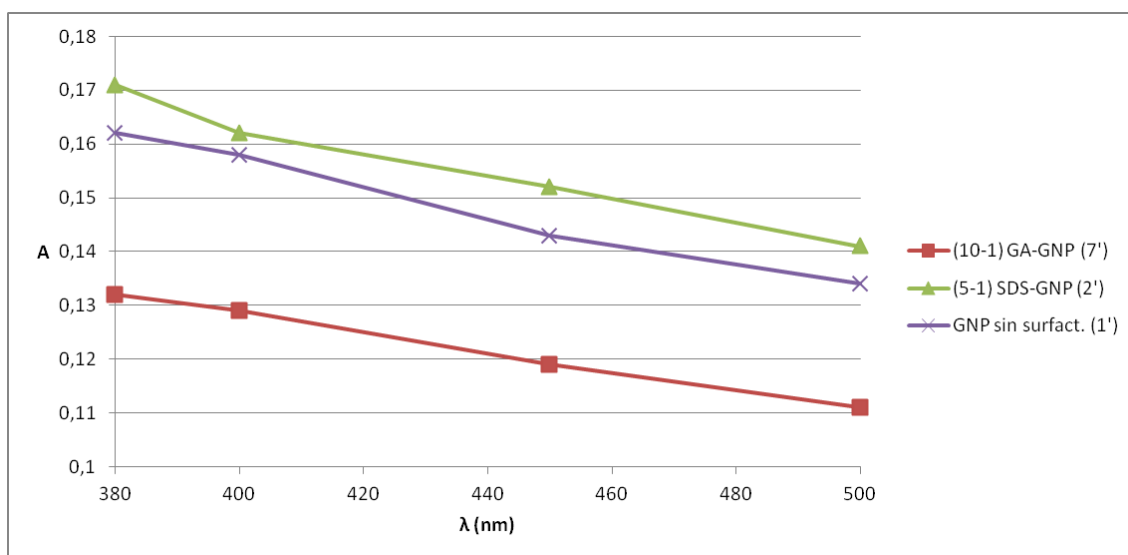


Fig. 15 Espectro de absorción de las muestras con un 0.1% de grafeno, con y sin funcionalización con surfactante.

La absorbancia de cada muestra ha sido medida, a una longitud de onda fija de 400 nm, una vez realizada la dispersión con la sonda de ultrasonidos (A_0 equivale a la absorbancia a $t=0$) y durante los 30 días posteriores. La absorbancia o concentración relativa, definida como el cociente entre la absorbancia obtenida en los días posteriores a la preparación y A_0 , ha sido calculada para cada muestra y representada frente al tiempo.

Los resultados obtenidos con las muestras de grafeno al 0.1% se muestran en la figura 16 (muestras dispersadas con 30 minutos de sonicación con sonda).

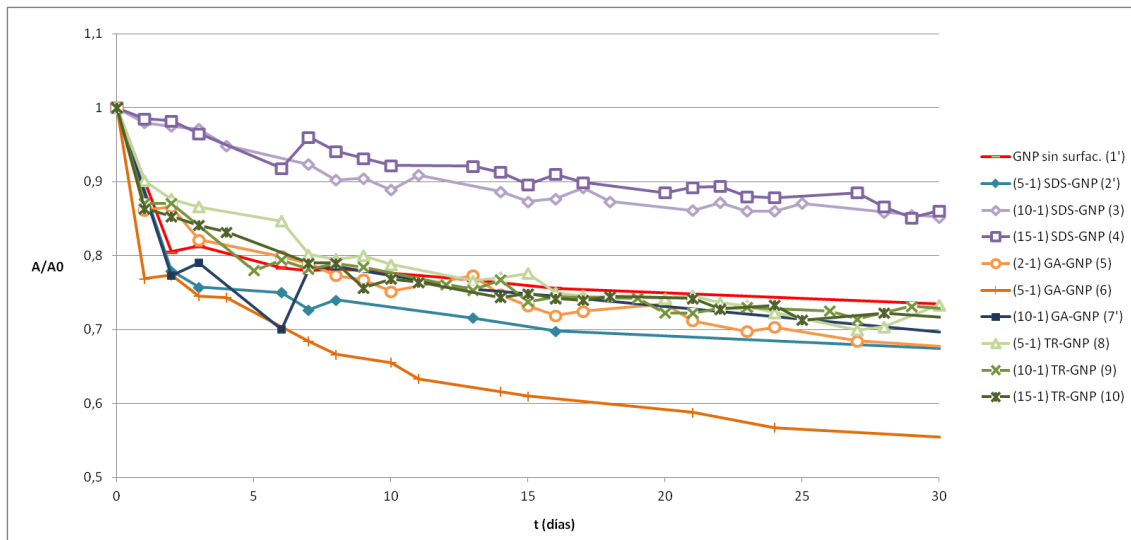


Fig. 16 Variación de la absorbancia relativa con el tiempo después de la preparación de los nanofluidos con un 0.1% en peso de grafeno.

Puede observarse una disminución de la concentración relativa con el tiempo en todos los casos, lo cual indica un proceso de sedimentación y/o agregación de las nanopartículas. Este efecto es menos pronunciado, en comparación con el resto de muestras, en la muestra de grafeno al 0.1% dispersado con SDS en relaciones 10-1 y 15-1 (muestras 3 y 4 respectivamente). Puede observarse con más detalle las figuras 17, 18 y 19, donde se muestra por separado la estabilidad de la muestra de grafeno al 0.1% sin funcionalizar con la de las muestras funcionalizadas con cada uno de los surfactantes a distintas concentraciones.

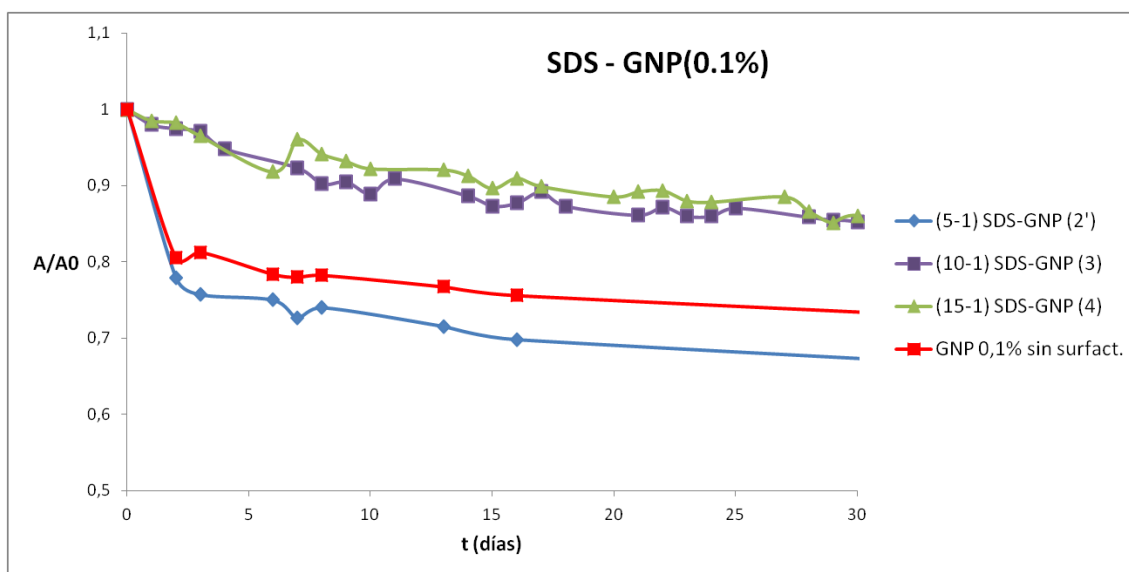


Fig. 17 Variación de la concentración relativa frente al tiempo de las muestras con un 0.1% de grafeno y diferentes concentraciones de SDS.

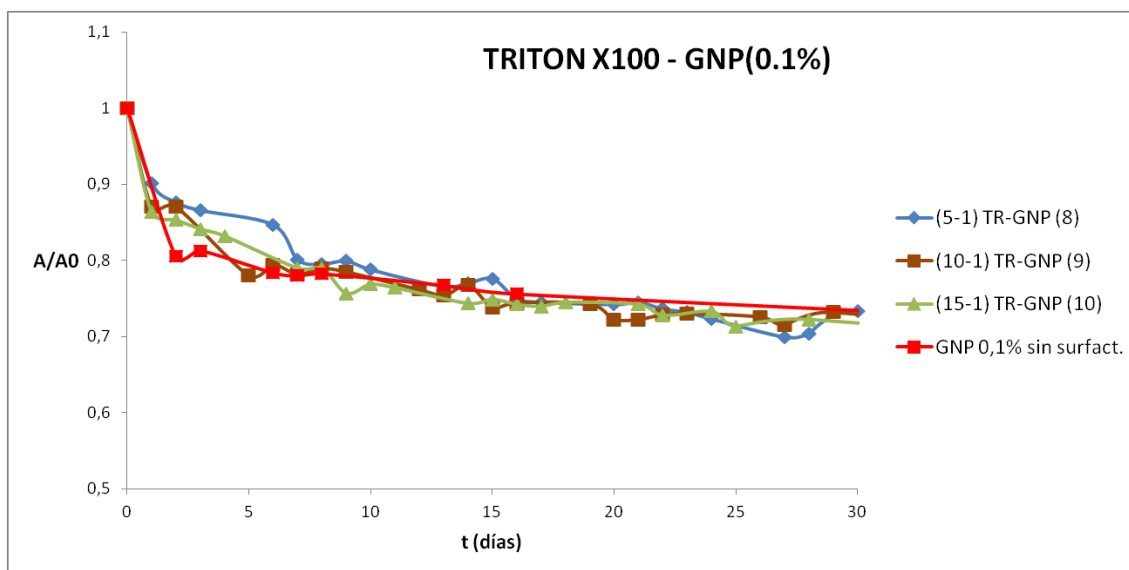


Fig. 18 Variación de la concentración relativa frente al tiempo de las muestras con un 0.1% de grafeno y diferentes concentraciones de TRITON X100.

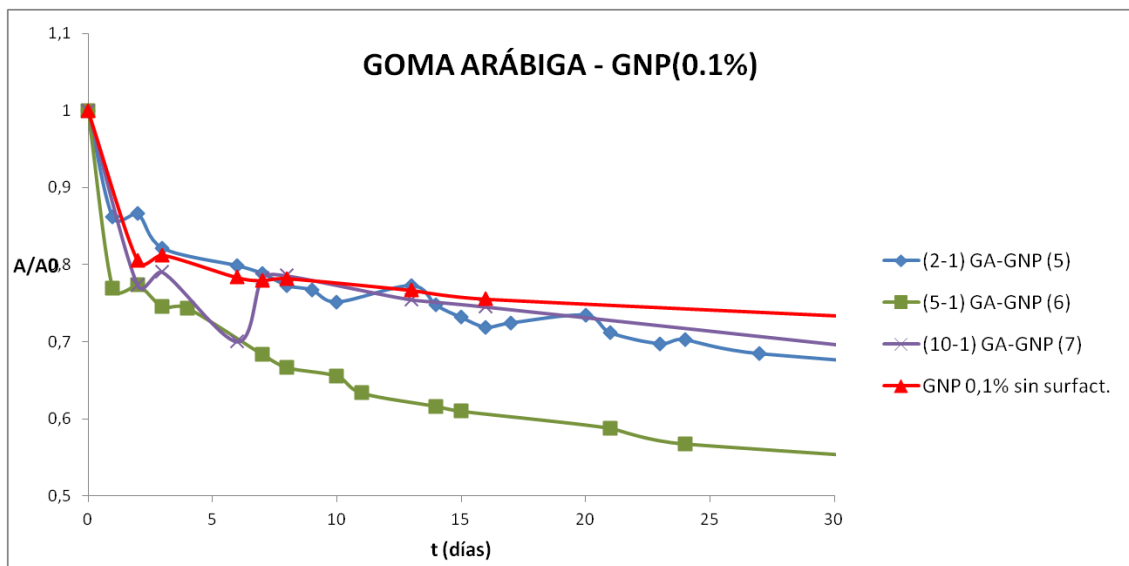


Fig.19 Variación de la concentración relativa frente al tiempo de las muestras con un 0.1% de grafeno y diferentes concentraciones de goma arábica.

Según estos resultados, se determina que no se ha logrado mejorar la estabilidad de la dispersión del grafeno con goma arábica y Triton X100 en ninguna de las concentraciones utilizadas. Sí se han obtenido resultados positivos con SDS en relaciones de 10-1 y 15-1, es decir, concentraciones en peso en agua de 1 y 1,5%. 30 días después de la preparación, estas muestras poseen una concentración relativa 25% mayor que la suspensión de grafeno sin funcionalizar. El espectro de absorción de la figura 15, muestra además una mayor absorción en todas las longitudes de onda en la muestra que contenía 0.5% de SDS respecto a la muestra que no contiene surfactante. Esto confirma que el SDS consigue aumentar la dispersión del grafeno. Por el contrario, la absorbancia es significativamente menor en la muestra que contiene goma arábica en una concentración aun mayor (del 1% en peso).

Hay que mencionar, que las muestras con goma arábica no fueron dispersadas con la sonda de ultrasonidos hasta varios días después de su preparación. Se observó la formación de un sedimento que contenía la mayor parte del grafeno adicionado (fig. 20).

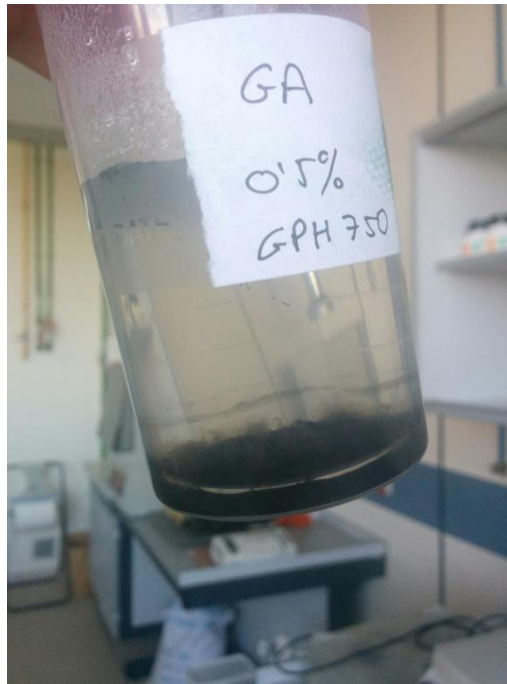


Fig. 20 Muestra con 0.1% de grafeno y 0.5% de goma arábica, semanas después de su preparación.

Como se observaba anteriormente, el Triton X100 ha disminuido el pH del nanofluido por debajo de 4. Según la bibliografía¹⁰, a este pH el potencial zeta no sería suficiente para permitir que las repulsiones electroestáticas mantuvieran las nanopartículas en dispersión ya que se aproxima a su punto isoeléctrico ($pI=2$). Es posible que una relación 15-1 de Tritón X100 no sea suficiente para producir el impedimento estérico.

Se llevó a cabo además un seguimiento de la estabilidad de suspensiones con concentraciones de grafeno 0.05 y 0.01%, preparadas mediante agitación durante 30 min con la sonda de ultrasonidos.

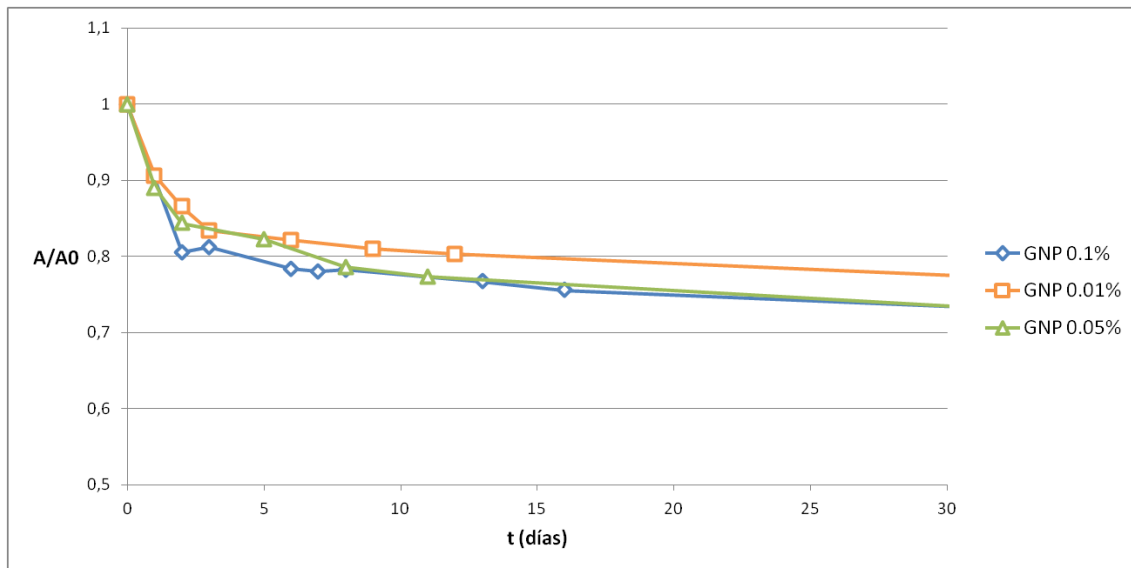


Fig. 21 Variación de la concentración relativa con el tiempo de suspensiones con distinta concentración de nanopartículas de grafeno sin surfactante.

Al comparar la estabilidad de las suspensiones con los distintos porcentajes de grafeno sin la adición de surfactante (Figura 21), se observa que la suspensión con un 0.01% presenta mayor estabilidad que las otras dos. Este resultado es previsible, ya que en suspensiones muy diluidas las partículas pueden moverse libremente a través del medio, pero a concentraciones elevadas existe un mayor acercamiento entre las partículas y la probabilidad de formar aglomerados aumenta.²⁰ El pH de la suspensión menos concentrada fue 6.27, mientras que la de 0.05% era de 6.06 y la de 0.1% de 5.31. La disminución del pH en estas dos últimas, especialmente en la suspensión al 0.1%, favorece su floculación y sedimentación debido a que se acercan al punto isoeléctrico del grafeno.

Para comprobar el efecto del tiempo actuación de la sonda de ultrasonidos sobre la dispersión del grafeno en la suspensión, se han preparado dos muestras idénticas (13 y 13'), esta vez al 0.01% (tabla 3) en peso de grafeno sin añadir ningún surfactante, y se han sonicado durante 30 y 60 minutos. El resultado se muestra en las figuras 22 y 23:

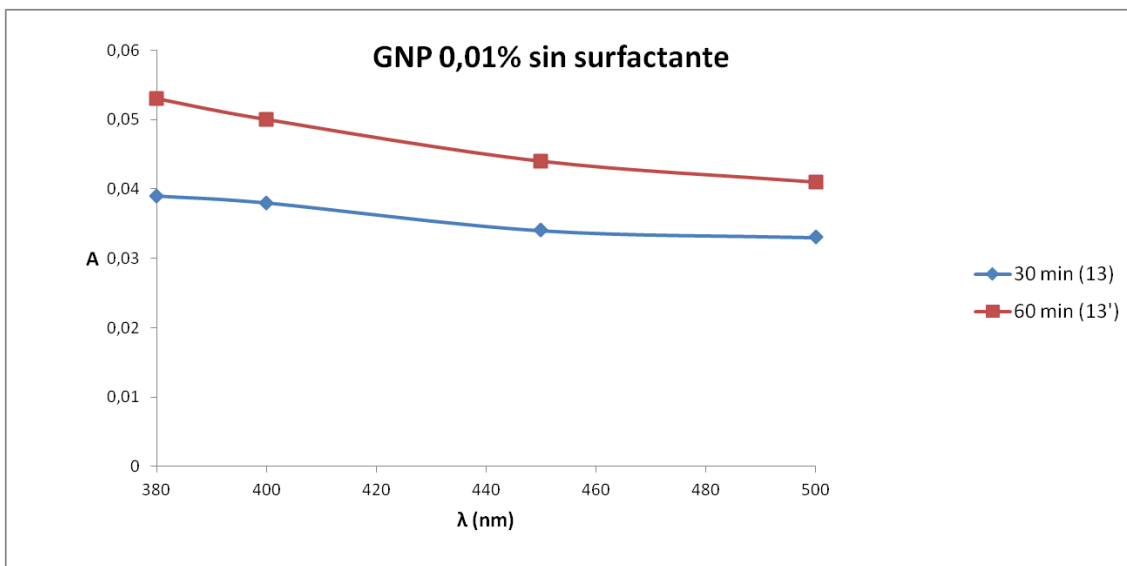


Fig. 22 espectro de absorción de las muestras con un 0.01% de grafeno sin funcionalizar, sonicadas durante 30 y 60 minutos.

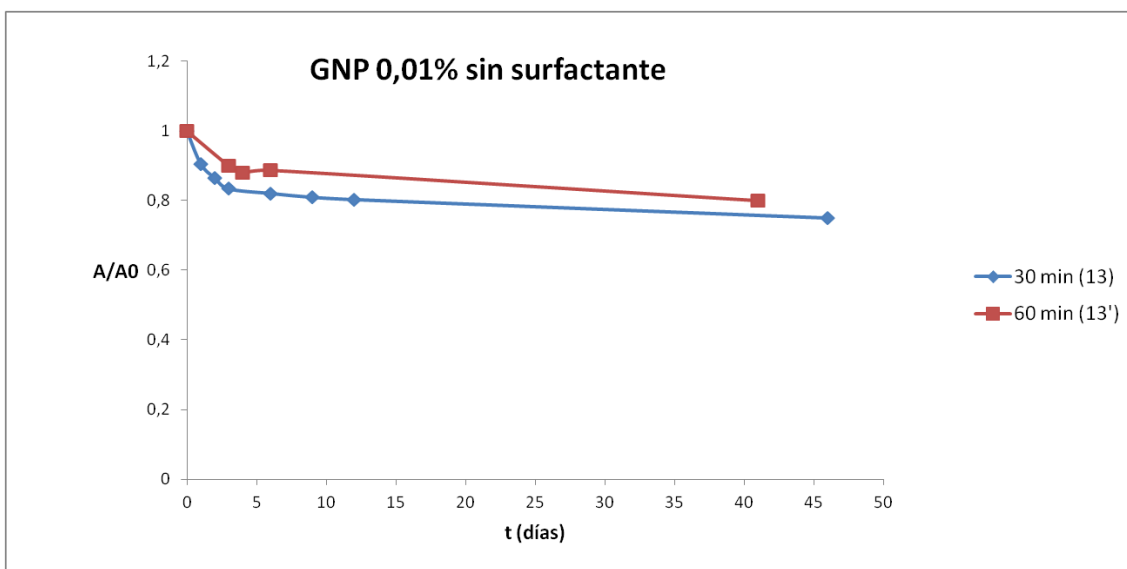


Fig. 23 Variación de la concentración relativa frente al tiempo de las muestras con un 0.01% de grafeno sin funcionalizar, sonicadas durante 30 y 60 minutos.

Al aumentar el tiempo de sonicación de la muestra a 60 minutos se consigue mayor dispersión del grafeno y estabilidad de la suspensión con el tiempo. Los mismos resultados se obtuvieron en las muestras con 0.01% de grafeno funcionalizado con SDS, como puede observarse en las figuras 24 y 25:

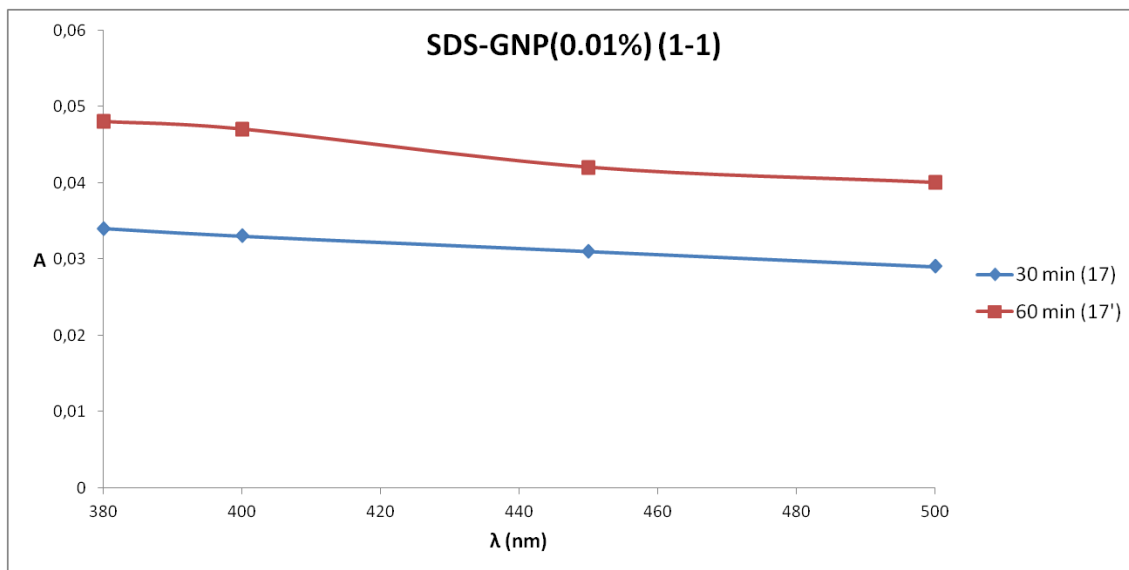


Fig. 24 Espectro de absorción (derecha) de las muestras con un 0.01% de grafeno funcionalizado con SDS en relación 1-1, sonicadas durante 30 y 60 minutos.

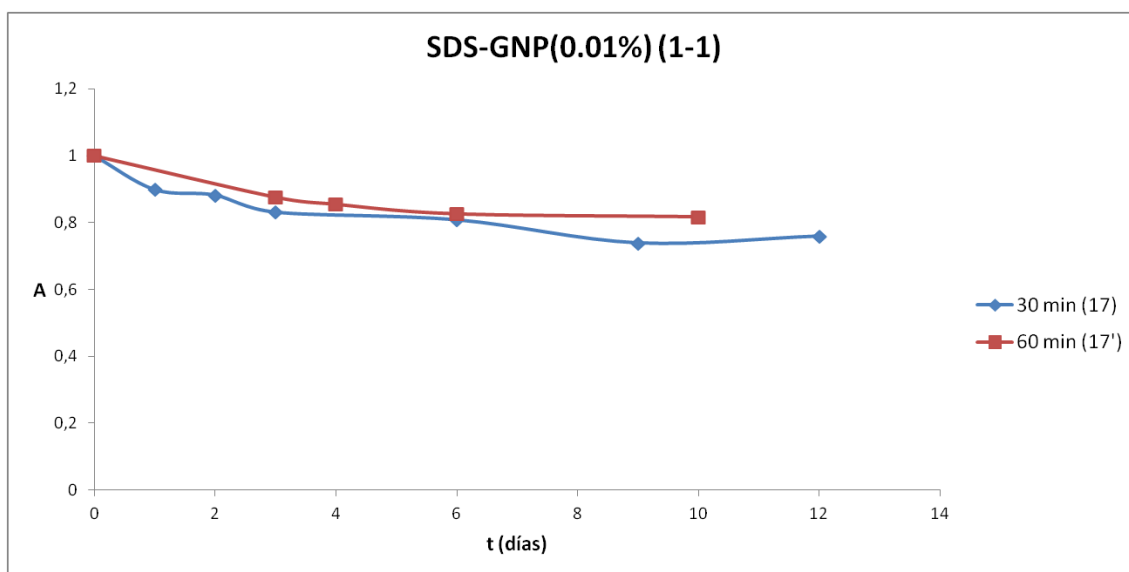


Fig. 25 Variación de la concentración relativa frente al tiempo de las muestras con un 0.01% de grafeno funcionalizado con SDS en relación 1-1, sonicadas durante 30 y 60 minutos.

3.3. Conductividad

Se midió en primer lugar la conductividad térmica de tres muestras de suspensiones acuosas de grafeno sin funcionalizar en porcentajes 0.05, 0.01 y 0.1% a 25 y 40°C para comprobar el comportamiento del nanofluido al aumentar la concentración. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 26.

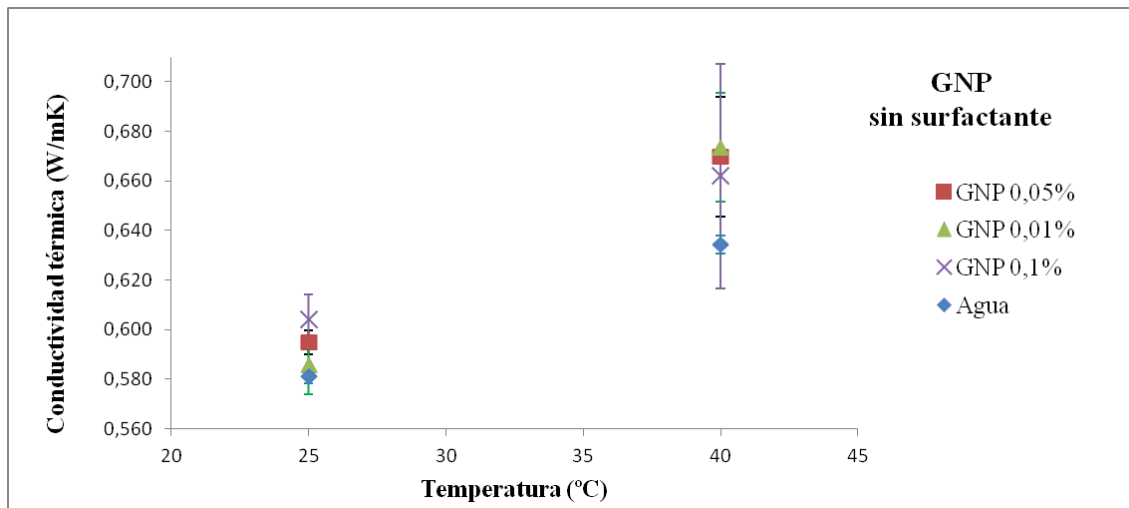


Fig. 26 Conductividad térmica de las suspensiones y el agua en función de la temperatura

Los tres nanofluidos presentaron mayor conductividad térmica que el agua aunque sin diferencias destacables. Según la previsión, se observa un aumento de la conductividad térmica al aumentar el porcentaje en grafeno adicionado. A 25°C se obtuvo un aumento en la conductividad térmica del 1% para la muestra al 0.01% de grafeno, un 2% en la muestra al 0.05% y un 4% en la muestra al 0.1%.

A 40°C el resultado se invierte, presentando mayor conductividad la muestra de menor concentración (0.01%) con un aumento del 6% respecto del agua, siguiéndole con un resultado muy similar la muestra con un 0.05% de grafeno. La muestra con 0.1% de grafeno presenta una conductividad térmica menor, y el aumento sigue siendo el 4%.

Por lo tanto, el efecto de la temperatura ha sido bastante más pronunciado en las muestras de menor carga en grafeno en suspensión. Como se ha observado en estudios anteriores^{4,5,22}, la temperatura afecta al movimiento Browniano de las nanopartículas, por lo que los cambios en la conductividad térmica con la temperatura son destacables. Esto ha podido comprobarse en los resultados obtenidos con las suspensión con el

0.01% y 0.05% en grafeno. Sin embargo no se ha observado en la suspensión con un 0.1% de grafeno. Sin la utilización de ningún tipo de surfactante, esta concentración es demasiado elevada para poder mantener las partículas en dispersión. Las láminas de grafeno se agregan irreversiblemente y sedimentan, por lo que no podemos observar el aumento de la conductividad térmica con la carga de grafeno.

Durante la medición, la cual se prolongó alrededor de dos horas, se produjo una sedimentación del grafeno en la muestra al 0.1%. En la figura 27 se muestra una imagen del sedimento que quedó en el recipiente que contenía la muestra al acabar la medición.



Fig. 27 Imagen del recipiente de la muestra con restos de sedimento.

Gran parte del grafeno deja de estar en suspensión durante la medida, por lo que la conductividad obtenida es más baja de lo esperado.

A continuación se ha comparado la conductividad térmica de las muestras con un 0.1% de grafeno con y sin funcionalización con Tritón X100 y SDS con un porcentaje de 1.5% (Fig. 28).

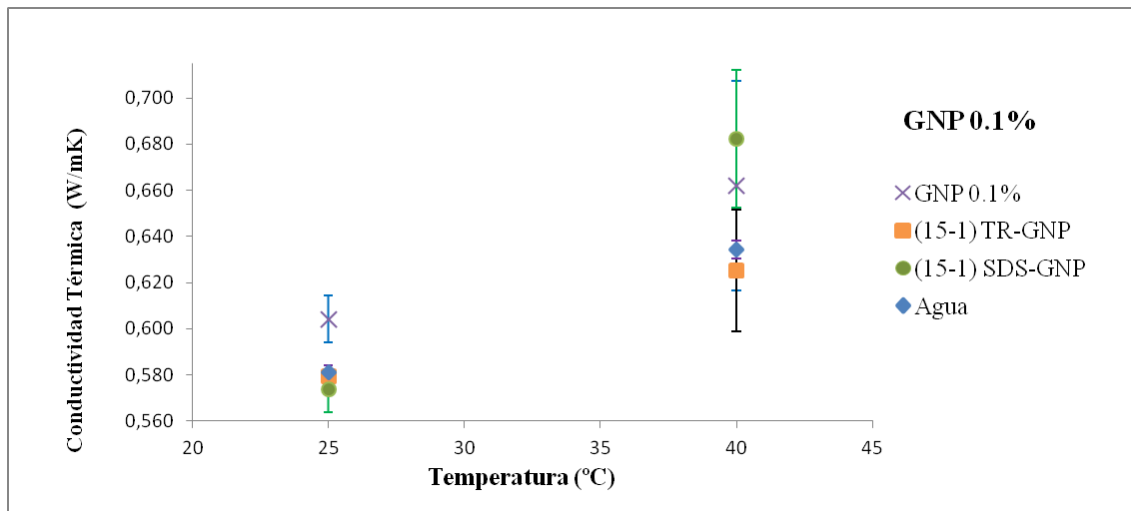


Fig. 28 Conductividad térmica de las suspensiones y el agua en función de la temperatura

A 25°C las muestras con los surfactantes SDS y Triton X100 no han presentado mayor conductividad térmica que el agua. Tampoco han presentado mayor conductividad que la muestra sin surfactante. A 40°C la muestra 15-1 SDS-GNP ha presentado un aumento de la conductividad térmica del 8%, mayor que la muestra sin surfactante, que como ya se había observado aumentaba un 4%. La muestra 10, realizada con Triton X100 presenta una conductividad un 1% menor que el agua.

Como se había visto con los resultados obtenidos en espectrofotometría, el Triton X100 no parece ayudar a la dispersión del grafeno si no que ha producido el efecto contrario. En este caso se observa que la conductividad térmica no ha mejorado en absoluto utilizando este surfactante. Por el contrario se ha demostrado que el SDS ha conseguido la dispersión de las nanopartículas ya que a 40°C se ha visto como el aumento de la conductividad térmica ha sido bastante mayor que la muestra al 0.1% sin surfactante y el resto de las muestras.

% GNP	Muestra	T (°C)	k (W/mk)	error	% respecto del agua	% respecto de la muestra 1'
0.1	Solo GNP (1')	25	0.604	0.010	4	-
		40	0.662	0.045	4	-
	15-1 SDS-GNP (4)	25	0.574	0.010	-1	-5
		40	0.682	0.030	8	3
	15-1 TR-GNP (10)	25	0.579	0.003	0	-4
		40	0.625	0.026	-1	-6
0.05	Solo GNP (12)	25	0.595	0.005	2	-
		40	0.670	0.024	6	-
0.1	Solo GNP (13)	25	0.586	0.012	1	-
		40	0.674	0.022	6	-
-	Agua	25	0.581	0.003	-	-
		40	0.634	0.004	-	-

Tabla 5 Resultados de conductividad térmica

3.4. Viscosidad

Para poder comprobar el efecto de la carga de grafeno y el surfactante en el comportamiento reológico de estos nanofluidos, se ha representado la viscosidad frente a la velocidad de cizalla a 25 y 40 °C de las muestras con el 0.01, 0.05 y 0.1% de GNP sin surfactante, muestras SDS-GNP(0.1%) con las relaciones 5-1, 10-1 y 15-1 y finalmente de las muestras con relación surfactante-GNP 10-1 con los tres surfactantes, SDS, TR y GA. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 29, 30, 31, 32, 33 y 34.

A 25°C se observa en todas ellas un comportamiento newtoniano en un rango aproximado de 10-30 s⁻¹. A velocidades de cizalla más elevadas se observa un aumento de la viscosidad, aunque la obtención de estos valores se debe a las turbulencias que han ocasionado la ruptura del flujo laminar durante la medición. Este error es típico en fluidos con una viscosidad cercana a la del agua. A 40°C la viscosidad disminuye y el error debido a las turbulencias aparece a menor velocidad de cizalla (sobre 25 s⁻¹). Todas las muestras presentan una viscosidad entre el 20 y 40% mayor que el agua, a excepción de la muestra con un 1% de goma arábiga ((10-1) GA-GNP) que aumenta la viscosidad hasta en un factor de 1.8 a 40°C.

Tomando únicamente los valores en el rango en el que el fluido se comporta de forma newtoniana, se ha hecho una media de la viscosidad de cada muestra a 25 y 40°C. Los resultados se presentan en la Tabla 6.

% GNP	Muestra	μ a 25°C (Pa·s)	μ a 40°C (Pa·s)	% dism. de μ con T	$\mu_{\text{muestra}}/\mu_{\text{agua}}$ 25°C	$\mu_{\text{muestra}}/\mu_{\text{agua}}$ 40°C
0.01	Solo GNP	1.08E-03	7.7E-04	29	1.2	1.2
0.05	Solo GNP	1.06E-03	9.1E-04	14	1.2	1.4
0.1	Solo GNP	1.12E-03	8.8E-04	21	1.3	1.4
	(5-1) SDS-GNP	1.28E-03	7.8E-04	39	1.4	1.2
	(10-1) SDS-GNP	1.20E-03	8.1E-04	32	1.3	1.2
	(15-1) SDS-GNP	1.10E-03	8.9E-04	19	1.2	1.4
	(10-1) GA-GNP	1.63E-03	1.1E-03	30	1.8	1.8
	(10-1) TR-GNP	1.02E-03	7.9E-04	23	1.1	1.2
-	Agua	8.90E-04	6.5E-04	27		

Tabla 6 Viscosidad de las muestras cuando el comportamiento es Newtoniano.

En las figuras 29 y 30 se representan las curvas de viscosidad de las muestras con diferentes concentraciones de grafeno (0.1, 0.05 y 0.01%) sin la adición de surfactante. A 25°C no se muestran cambios de viscosidad ni comportamiento con el aumento de la carga en grafeno de 0.01 a 0.1%. Al aumentar la temperatura a 40°C las muestras de mayor carga (0.1 y 0.05%) han disminuido la viscosidad entre un 15 y 20%, mientras que la muestra con carga 0.01% ha disminuido su viscosidad un 29%. Luego, a 40°C parece más visible el efecto de la carga de grafeno en la suspensión sobre la viscosidad, haciendo que esta aumente al aumentar la carga.

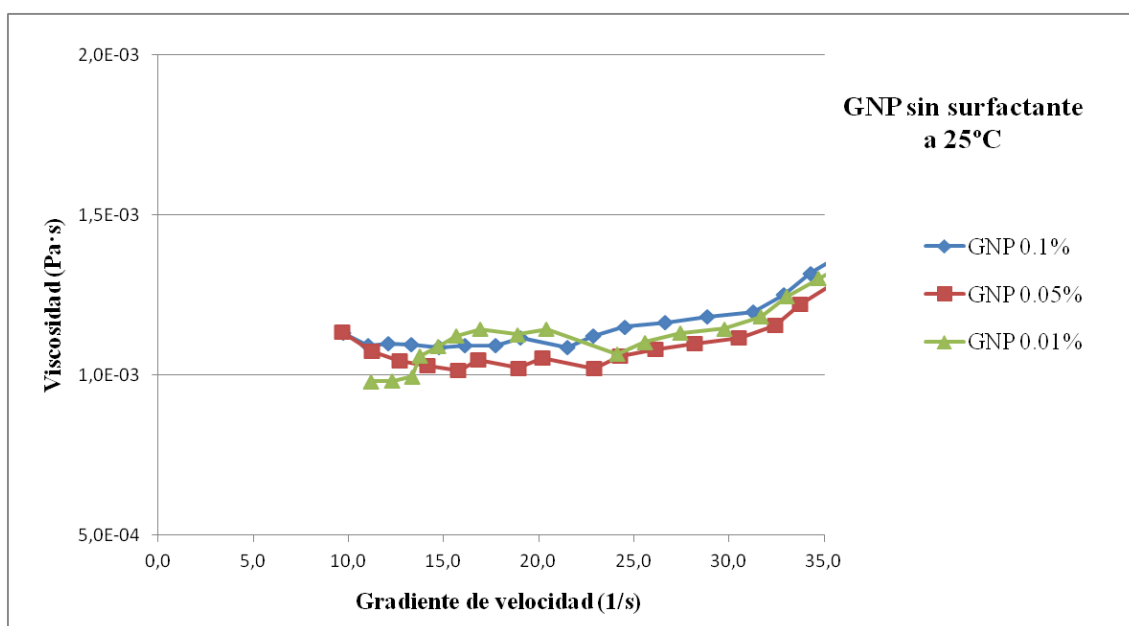


Fig. 29 Curvas de viscosidad frente al gradiente de velocidad a 25°C de muestras con GNP sin adición de surfactante.

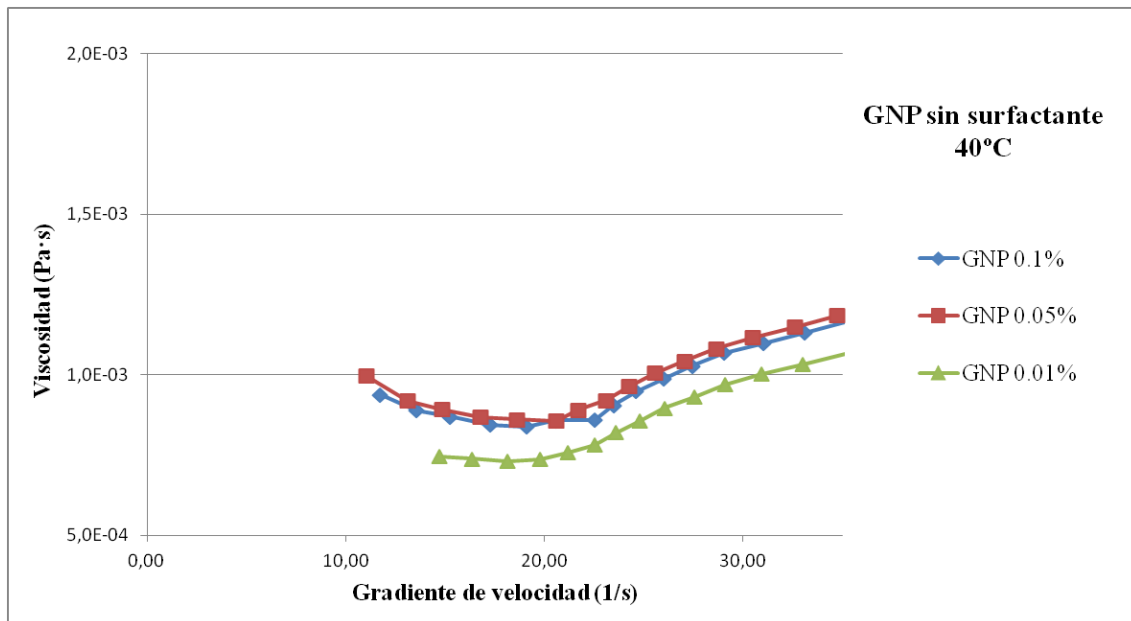


Fig. 30 Curvas de viscosidad frente al gradiente de velocidad a 40°C de muestras con GNP sin adición de surfactante.

El mismo procedimiento se ha realizado con las muestras de grafeno 0.1% y distintas concentraciones de SDS (figuras 31 y 32), con el objetivo de observar la influencia del aumento de la concentración de surfactante sobre la viscosidad de la suspensión.

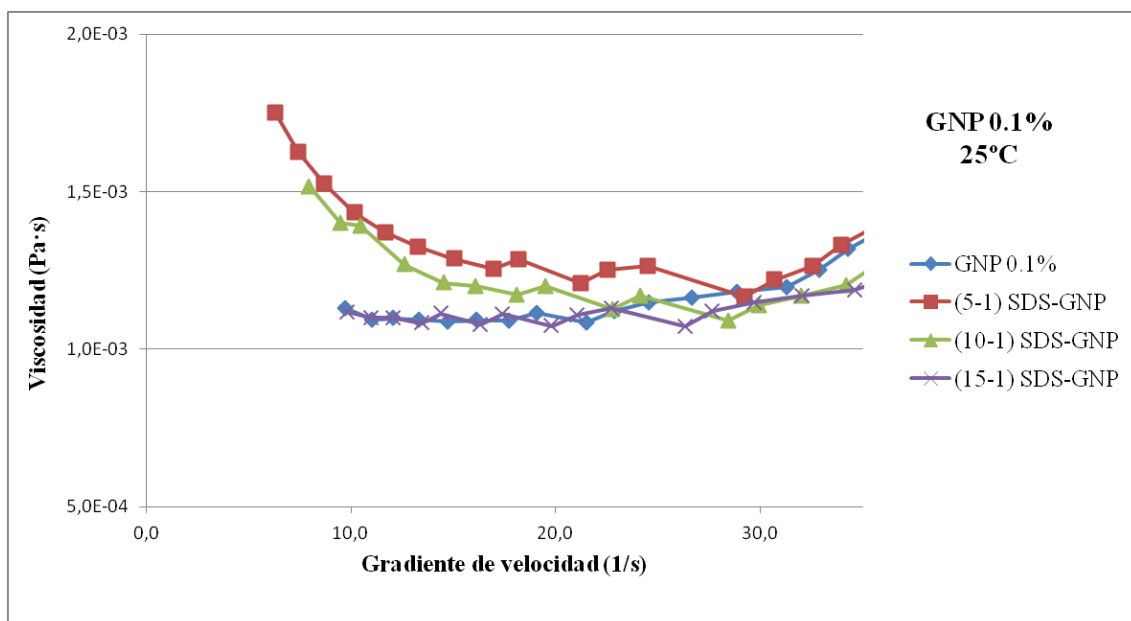


Fig. 31 Curvas de viscosidad frente al gradiente de velocidad a 25°C de muestras con GNP con distintas concentraciones de SDS.

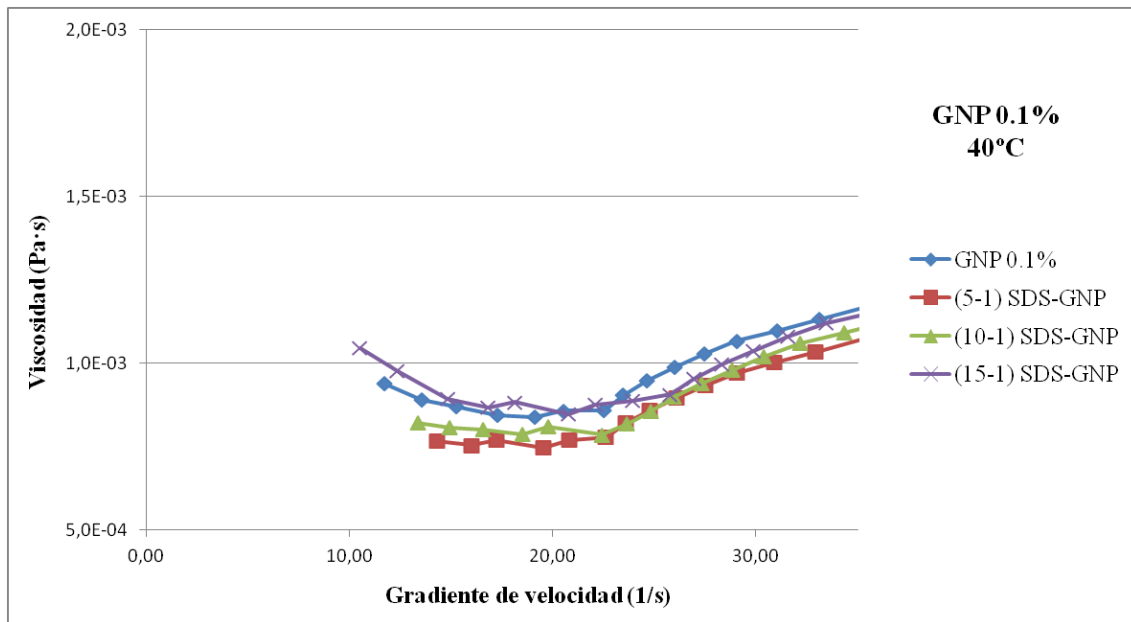


Fig. 32 Curvas de viscosidad frente al gradiente de velocidad a 40°C de muestras con GNP con distintas concentraciones de SDS.

A 25°C observa un comportamiento no-Newtoniano en las muestras con 0.5 y 1.0% de SDS a las velocidades de cizalla más bajas. La viscosidad parece disminuir hasta llegar a los 10 s^{-1} donde comienza a mostrar un comportamiento newtoniano. Al aumentar la temperatura a 40°C se aprecia una disminución de la viscosidad. Esta disminución con la temperatura parece incrementarse conforme disminuye la concentración de SDS (ver Tabla 6), sin embargo las muestras 0.1% GNP sin surfactante y 15-1 SDS-GNP se comportan de manera muy similar. En general, no se observan diferencias significativas de viscosidad entre las suspensiones con un 0.5, 1.0 y 1.5% de SDS y la suspensión sin surfactante.

Para comprobar el efecto de cada uno de los surfactantes utilizados, en las figuras 33 y 34 se muestran los resultados obtenidos con las muestras de un 0.1% de grafeno y el 1% de SDS, goma arábica y Tritón X100

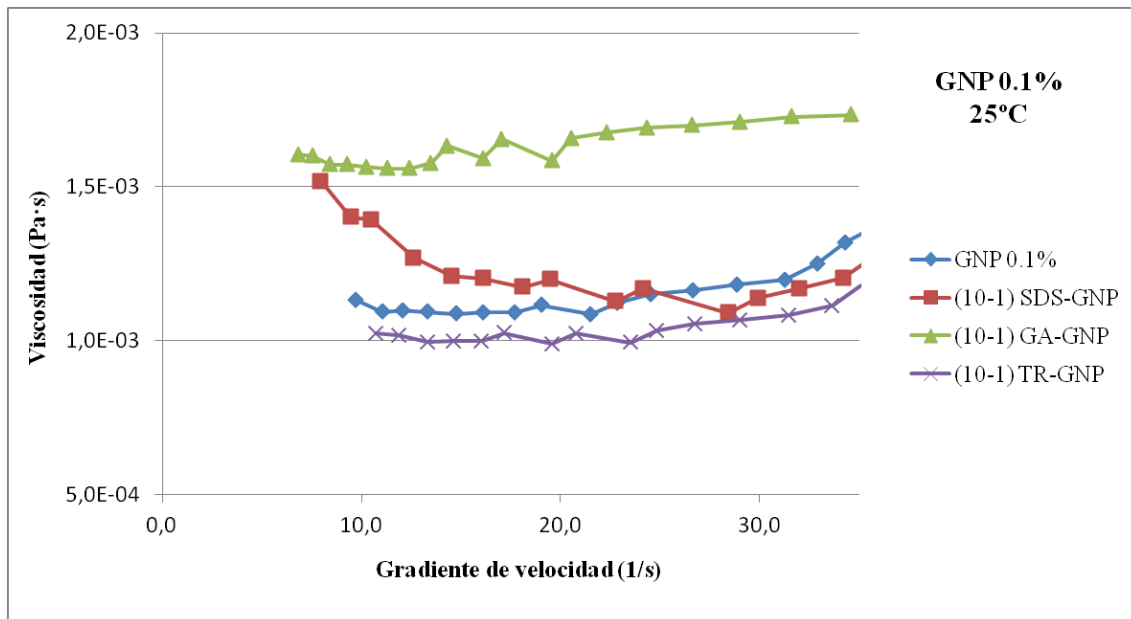


Fig. 33 Curvas de viscosidad frente al gradiente de velocidad a 25°C de muestras con 0.1% GNP con cada tipo de surfactante al 1%.

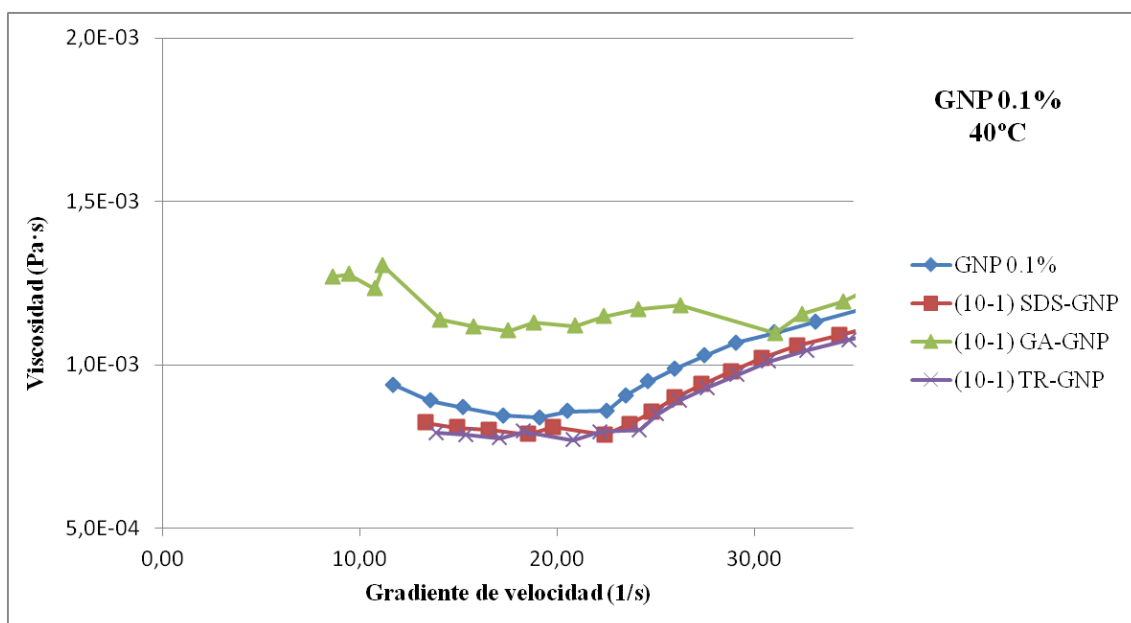


Fig. 34 Curvas de viscosidad frente al gradiente de velocidad a 40°C de muestras con 0.1% GNP con cada tipo de surfactante al 1%.

No se observan diferencias significativas entre las viscosidades de la muestra sin surfactante y la muestra con SDS. Se comprueba que la goma arábica aumenta la viscosidad de la suspensión un 46% (de 1.1 mPa·s a 25°C a 1.6 mPa·s) y hasta un 83% respecto al agua. En el caso del Triton X100 se observa el efecto contrario,

disminuyendo la viscosidad a 25°C un 9% respecto la muestra sin surfactante. A 40°C las muestras han disminuido su viscosidad entre un 20-30%.

3.5. Número de Prandtl

La transferencia de calor por convección se ve influenciada por la viscosidad. Así pues la viscosidad es tan importante como la conductividad térmica en el diseño de nanofluidos para aplicaciones en transferencia de calor. El número de Prandtl es un número adimensional proporcional al cociente entre la difusividad de momento (viscosidad) y la difusión térmica y depende de las características físicas del fluido⁸. Cuando el número de Prandtl equivale a uno, como es en el caso de los gases, indica que tanto la cantidad de movimiento como el calor se difunden a través del fluido a más o menos la misma velocidad. Cuando la conducción del calor es muy efectiva comparada con la convección, el número de Prandtl es menor que uno ($\mu < k$). Es el ejemplo de los metales líquidos. El caso contrario sucede con los aceites ($\mu > k$) y Pr es mayor a uno.

$$Pr = Cp \frac{\mu}{k} \quad (8)$$

Muestra	μ (Pa·s) 25°C	k (W/m·K) 25°C	Pr
Solo GNP 0.1%(1')	0.00112	0.604	7.01
15-1 SDS-GNP(0.1%)(4)	0.00110	0.574	7.27
Solo GNP 0.05% (12)	0.00106	0.605	7.29
Solo GNP 0.01% (13)	0.00108	0.586	7.33
Agua	8.90E-4	0.581	6.29

Tabla 7 Número Pr calculado a partir de los resultados de conductividad térmica y viscosidad

En la tabla 7 se presentan los resultados obtenidos del número de Prandtl de las muestras 1', 4, 12 y 13.

Para el cálculo se ha supuesto que la capacidad calorífica a 25°C para un nanofluido con contenido en grafen de 0.0, 0.1, 0.05 y 0.01% es igual a 4104, 3794, 4091 y 3978

J/kg·K respectivamente. Estos valores se han calculado realizando una extrapolación a partir de los resultados obtenidos experimentalmente en la bibliografía²³ con nanofluidos de base acuosa de grafeno funcionalizado mediante un tratamiento ácido.

El número Pr de los nanofluidos que contienen surfactante se encuentra alrededor de 7.30, siendo mayor que el del agua que resulta en 6.29. La diferencia es menor con el nanofluido sin adición de surfactante (7.01). Con este resultado se deduce que estos nanofluidos no tienen mayor efectividad que en el agua en la conducción del calor, debido a que las conductividades medidas son bastante similares y prevalece el efecto de la viscosidad.

4. Conclusión

En este estudio se ha investigado el efecto de la presencia de surfactantes (SDS, Triton X100 y goma arábica) y el tiempo de ultrasonicación sobre la estabilidad y propiedades termofísicas en nanofluidos de grafeno de base acuosa. Se prepararon para ello 16 suspensiones diferentes con el 0.1, 0.05 y 0.01% en peso de grafeno.

Según los resultados obtenidos, el SDS mejora la estabilidad y la dispersión del grafeno en el agua. Después de 30 días se han obtenido nanofluidos con un 25% más de grafeno en suspensión que sin la adición de surfactante, utilizando una relación de SDS-GNP de 10-1 y 15-1. También se ha observado un mayor aumento de la conductividad térmica con la temperatura en la muestra 10-15 SDS-GNP. Aunque a 25°C no ha habido ninguna mejora de la conductividad, a 40°C esta ha aumentado un 8% respecto del agua y un 3% respecto a la muestra sin surfactante. El movimiento Browniano de las nanopartículas es dependiente de la temperatura, por lo que este resultado podría significar una mayor dispersión del grafeno con SDS. El SDS además no aumenta la viscosidad del nanofluido. El principal problema de este surfactante podría encontrarse en la formación de espuma en la agitación, que afectaría en la transferencia de calor.

Tanto con Triton X100 como con la goma arábica no se ha obtenido ninguna mejora de estabilidad y conductividad térmica. La goma arábica, a 25°C, aumenta la viscosidad del nanofluido un 46% y hasta un 83% respecto al agua. Este resultado concuerda con los otros estudios realizados. Por lo tanto, el uso de este surfactante para la preparación de un nanofluido destinado a un sistema de refrigeración supondría la pérdida de potencia en el bombeo. Por otra parte no se ha observado formación de espuma.

Respecto al tiempo de actuación de la sonda de ultrasonidos, se ha comprobado como aumentando el tiempo de 30 a 60 minutos parece mejorar la estabilidad de las suspensiones. Los ultrasonidos ayudan a romper la aglomeración superando la fuerza de interacción entre las láminas y permitiendo al surfactante adsorberse a su superficie. En cambio un tiempo demasiado prolongado podría dañar la estructura del grafeno.

La concentración de 0.1% en peso de grafeno ha conducido a problemas en la medición de la conductividad debido a la rápida sedimentación de las partículas. Una cantidad de partículas en suspensión demasiado elevada aumenta la probabilidad de interacción

entre las partículas y su floculación, reduciendo el área efectiva superficial, aumentando el tamaño de partícula y provocando la sedimentación, lo que conduce a una reducción de la conductividad térmica.

5. Recomendaciones

En un futuro seguimiento del estudio, para una caracterización más apropiada sería necesario obtener mayor información sobre la distribución de tamaño de partícula y agregados que se encuentran en la suspensión, además de la medición del potencial zeta de las muestras con diferentes surfactantes y pH.

En la bibliografía se han encontrado con frecuencia resultados muy positivos en la estabilización de nanofluidos con Triton X100 y goma arábica. Es posible que la concentración utilizada, tanto de grafeno como de surfactante, o el pH del medio no hayan sido los adecuados, por lo que en un futuro convendría repetir la experimentación a concentraciones más bajas del 0.1% en peso de grafeno y utilizar una concentración mucho menor de goma arábica. En el caso del Triton X100 se han encontrado referencias¹⁸ que indican que una concentración del 1% de este surfactante sería óptima para la estabilización de nanotubos, sin embargo sería conveniente experimentar con menores concentraciones. También se debería adecuar el pH del medio de forma que quede alejado del punto isoeléctrico del grafeno, hasta conseguir un potencial zeta mayor de 20 mV.

6. Bibliografía

- ¹ Wail S., Ahmad A., S.N. Kazi. Badarudin. Stability and thermophysical properties of non-covalently functionalized graphene nanoplatelets nanofluids. *Energy Conversion and Management* 116 (2016) 101-111
- ² Ahmad Amiri, Rad S. Mehdi S. Performance dependence of thermosyphon on the functionalization approaches: an experimental study on thermo-physical properties of graphene nanoplatelet-based wáter nanofluids. *Energy Conversion and Management* 92 (2015) 322-330
- ³ A.K. Singh. Thermal Conductivity of Nanofluids. *Defence Science Journal* 58 (2008) 600-607
- ⁴ B. Ravisankar, V. Tara Chand. Influence of nanoparticle volumen fraction, particle size and temperatura on termal conductivity and viscosity of nanofluids. *In. J. Automotive and Mechanical Engineering* 8 (2013) 1316-1338
- ⁵ Rodrigo V. Flávio A. Review of the mechanism responsable for heat transfer enhancement using nanofluids. *Applied Thermal Engineering* 108 (2016) 720-739.
- ⁶ Wei Yu, Huaqing Xie, Xiaoping Wang, Xinwei Wang. Significant termal conductivity enhancement for nanofluids containing graphene nanosheets. *Physiscs Letters A* 375 (2011) 1323-1328
- ⁷ Majid Emami, Mohsen V. Ali M. The role of different parameters on the stability and termal conductivity of carbón nanotube/wáter nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 37 (2010) 319-323

- ⁸ Evgeniy E. Tkalya, Marcos G. The use of surfactants for dispersing carbón nanotubes and graphene to make conductive nanocomposites. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 17(2012) 225-232
- ⁹ Nen-Wen Pu, Chung-An W. Dispersion of graphene in aqueous solutions with different types of surfactants and the production of graphene films by spray or drop coating. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43 (2012) 140-146
- ¹⁰ Haitao Zhu, Canying Z. Preparation and thermal conductivity of suspensions of graphite nanoarticles. *Letters to the Editor* 45 (2007) 203-228
- ¹¹ Yunus A Çengel. Transferencia de calor y masa. Un enfoque práctico. *McGraw Hill Interamericana*, 2007
- ¹² Waka T., Pawan S. Rheology and microstructure of dilute graphene oxide suspension. *Journal of Nanoparticle Research* (2013) 15:1989
- ¹³ Omid M., Ali K. A review of applications of nanofluids in solar energy. *I. J. Heat and Mass Transfer* 57 (2013) 582-594
- ¹⁴ M. Raja, R. Vijayan. Review on nanofluids characterization, heat transfer characteristics and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 64 (2016) 163-173
- ¹⁵ Saeed Zeinali, Marjan. F. Heat transfer performance of two-phase closed thermosiphon with oxidized CNT/wáter nanofluids. *Heat Mass Transfer* 52 (2016) 85-93
- ¹⁶ Y. Hwang, J. K. Lee. Stability and thermal conductivity characteristics of nanofluids. *Thermochimica Acta* 455 (2007) 70-74
- ¹⁷ Mehdi Azizi, Maryam H. Experimental analysis of thermal performance in a two-phase closed thermosiphon using graphene/wáter nanofluid. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 10015-10021

- ¹⁸ Zhenyu sun, Valeria Nicolosi. Quantitative evaluation of surfactant-stabilized single-walled carbón nanotubes: Dispersion quality and its correlation with zeta potential. *J. Phys. Chemical C. 112 (2008) 10692-10699*
- ¹⁹ Sa Hoon, C. Lee, J. Jang. Dissipative particle dynamics modeling of graphene nanosheet and its self-assembly with surfactant molecules. *Soft Matter 8 (2012) 8735-8742*
- ²⁰ Rosa Mondragón, J. Enrique Juliá, Antonio Barba, Juan Carlos Jarque. Preparación y caracterización de nanofluidos: Influencia de variables sobre su estabilidad, estado de agregación y propiedades físicas. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 53 (2014) 101-110*
- ²¹ Ernesto Oyervides. Grafeno: el material más fuerte del mundo. *Cienciacierta, 24 (2011)*
- ²² M. Raja, R. Vijayan. Review on nanofluids characterization, heat transfer characteristics and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews 64 (2016) 163-173*
- ²³ Hooman Yarmand, Samira G. Experimental investigation of thermo-physical properties, convective heat transfer, and pressure drop of functionalized graphene nanoplatelets aqueous nanofluid in square heated pipe. *Energy Conversion and Management 114 (2016) 38-49*

