

# UNIVERSIDAD DE SONORA

*"El saber de mis hijos hará mi grandeza"*

División Ingeniería



Departamento de Investigación en Polímeros y  
Materiales

---

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE Pd-Pt Y  
FABRICACIÓN DE NANOFLUIDOS DE NPs  
Pd-Pt/MOBILTHERM 603®

Tesis

Que para obtener el grado de

**Maestro en Ciencia de Materiales**

Presenta

**Ing. Abraham Rivera Vega**

**México, 2021**

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**

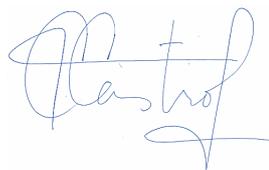


Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

La información generada en esta tesis es propiedad intelectual de la Universidad de Sonora y del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM). Se permiten y agradecen las citas breves del material contenido en esta tesis sin permiso especial del director de tesis, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente. Para la reproducción parcial o total de la tesis con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita del Director de la Tesis.

La publicación en comunicaciones científicas o de divulgación popular de los datos contenidos en esta tesis, deberá dar los créditos al DIPM, previa autorización escrita del manuscrito en cuestión del director de tesis.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Castro', with a stylized flourish at the end.

Dra. Teresa del Castillo Castro

Jefe del Departamento

Este trabajo de tesis se desarrolló en el Laboratorio de Nanomateriales del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, bajo la supervisión de la Dra. Judith C. Tánori Córdova. Con financiamiento del proyecto CONACyT 242943 y una beca CONACyT con el No. de apoyo 748265.

## Aprobación de tesis

Los miembros del jurado designados para revisar la tesis de maestría de **Abraham Rivera Vega**, han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.

Presidenta: 

Dra. Judith Celina Tánori Córdova

Secretario: 

Dr. Amir Darío Maldonado Arce

Sinodal: 

Dr. José Ronaldo Herrera Urbina

Sinodal: 

Dr. Rafael Enrique Cabanillas López

Externo: 

Dr. Raúl Borja Urby



# Dedicatoria

*A mi madre, por su apoyo y amor incondicional.*

# Agradecimientos

Agradezco al personal administrativo y académico del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM), ya que en todo momento brindaron orientación y apoyo oportunos.

Agradezco al Laboratorio de Microscopia Electrónica de Transmisión de la Universidad de Sonora, por su constante presencia, pronta respuesta y coordinación.

Al Laboratorio de Espectroscopia del DIPM por su disposición y los equipos que nos prestaron e hicieron posibles los resultados presentados en este trabajo.

Al Laboratorio de Nanomateriales del DIPM por la asignación de un espacio siempre armónico y disponible para el trabajo y compañerismo.

A los miembros de mi comité evaluador: Dr. Ronaldo Herrera y Dr. Amir Maldonado, por su tiempo y sus valiosas observaciones. Al Dr. Rafael Cabanillas por habernos prestado sistema de enfriamiento. Al Dr. Raul Borja, por su disposición para formar parte de este trabajo. Además, con un especial agradecimiento a mi directora de tesis Dra. Judith Tánori, por su tiempo, comprensión, dirección y paciencia, que en cada etapa fue esencial para la conclusión del presente.

Al CONACyT por el apoyo económico recibido durante todo el proyecto identificado por el No. CVU: 1008902.

Finalmente, a la Universidad de Sonora por hacer prevalecer un lugar de armonía y tranquilidad donde se incentive la curiosidad y el progreso.





# Índice general

<b>Dedicatoria</b>	<b>v</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>vi</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>ix</b>
<b>Índice de cuadros</b>	<b>xiii</b>
<b>Abstract</b>	<b>xv</b>
<b>Resumen</b>	<b>xvi</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Justificación . . . . .	2
1.2. Objetivos . . . . .	4
1.2.1. Objetivos Generales . . . . .	4
1.2.2. Objetivos particulares . . . . .	4
<b>2. Antecedentes</b>	<b>5</b>
2.1. Nanopartículas metálicas . . . . .	5
2.2. Estado electrónico de nanopartículas . . . . .	6
2.2.1. Plasmón de resonancia y resonancia de plasmón localizado de superficie . . . . .	6
2.3. Nanopartículas metálicas: métodos de estabilización . . . . .	9
2.3.1. Estabilización de nanopartículas . . . . .	10
2.4. Síntesis de nanopartículas metálicas . . . . .	11
2.5. Caracterización de nanopartículas por TEM . . . . .	13
2.5.1. Distancia interplanar y la identificación de entidad química . . . . .	13

2.5.2. Difractograma y difracción para el indexado de planos cristalográficos . . . . .	16
2.6. Microemulsiones . . . . .	19
2.7. Nanofluidos . . . . .	23
2.7.1. Síntesis de nanofluidos . . . . .	27
2.8. Caracterización de nanofluidos . . . . .	28
2.8.1. Estabilidad . . . . .	29
2.8.2. Comportamiento reológico . . . . .	29
<b>3. Materiales y Metodología experimental</b>	<b>35</b>
3.1. Materiales . . . . .	35
3.2. Equipos de caracterización utilizados y análisis realizados . . . . .	36
3.3. Metodología Experimental . . . . .	37
3.3.1. Síntesis de nanopartículas paladio-platino (NPs Pd-Pt) . . . . .	37
3.3.2. Caracterización de NPs Pd-Pt por técnicas espectroscópicas y electrónicas. . . . .	39
3.3.3. Metodología para fabricación del nanofluido NPs Pd-Pt/Mobiltherm 603 ® . . . . .	40
3.3.4. Caracterización del nanofluido NPs Pd-Pt/Mobiltherm 603® . . . . .	41
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>43</b>
4.1. Síntesis Nps Paladio-Platino . . . . .	43
4.2. Escalado de síntesis NPs PdPt . . . . .	51
4.3. Fabricación de nanofluido Paladio-Platino/Mobiltherm 603® . . . . .	58
<b>5. Conclusiones</b>	<b>66</b>
<b>6. Recomendaciones</b>	<b>69</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>71</b>
<b>Apéndice</b>	<b>76</b>
6.1. Conductividad térmica de los nanofluidos . . . . .	76
<b>Apéndice II</b>	<b>80</b>
6.2. XIV Constancia Coloquio Bienal en Ciencia de Materiales . . . . .	80

# Índice de figuras

2.1. Efecto del tamaño y forma en el plasmón superficial. Izq.: nanopartículas de diferente geometría ( <i>spheres = esféras, rods = varillas</i> ). Derecha: nanopartículas en forma de varillas de diferente diámetro ( $r = \text{relación de aspecto, } L/D$ ) . . . . .	9
2.2. Medición de la distancia interplanar desde micrografía HRTEM. Derecha, micrografía de HRTEM que muestra algunas partículas donde se logra apreciar la existencia de planos en la muestra. Izquierda, acercamiento a las NPs a las que se les quiere medir su distancia interplanar. Abajo, medición de 7 distancias interplanares con una sola línea ortogonal a la distancia interplanar. . . . .	16
2.3. Número de artículos donde se menciona la palabra " <i>nanofluid</i> " por año, durante los últimos 20 años. Nota: Gráfica fabricada a partir de los datos arrojados por Google Scholar tras la búsqueda por año para artículos de revista donde se mencione en título o resumen la palabra " <i>nanofluid</i> ". Consulta 01 diciembre 2021. . . . .	26
2.4. Esquema de perfil de velocidad de un fluido en régimen de flujo laminar. Se muestran dos puntos con pendientes diferentes, representando la razón de cambio de la velocidad en $y$ . . . . .	31
2.5. Esquema que define la tasa de corte o de deformación. Dos cuerpos deformables por un esfuerzo externo $\tau$ . Izquierda cuerpo sin esfuerzo externo, derecha una fuerza aplicada un tiempo $dt$ en la parte superior que obliga al cuerpo a deformarse a una velocidad $du$ , que provoca una deformación relativa $\gamma$ . . . . .	32
3.1. Molécula optimizada de tensioactivo Aerosol-OT. . . . .	38

3.2. Molécula de 1-dodecanotiol, utilizada para detener el crecimiento de las nanopartículas por la absorción del azufre a la superficie de las nanopartículas metálicas. . . . .	39
4.1. Soluciones precursoras de Pd y Pt en la síntesis de las nanopartículas Pd-Pt. La solución de $H_2PdCl_6$ al 1.2 mM en agua con la absorción característica a 427 nm y, el $H_2PtCl_6$ al 0.4 mM en EG, con su absorción conocida a 267 nm. . . . .	44
4.2. Espectro de absorbancia del $H_2PtCl_4^{2-}$ y el espectro después de 40 min de haber agregado hidrato de hidracina. Se muestra cambio de coloración de izquierda a derecha desde un estado previo al reductor y 40 min después de él, respectivamente que a su vez es atribuido a la reducción de las especies iónicas y formación de las nanopartículas de platino. . . .	46
4.3. Micrografía de TEM de las nanopartículas de platino. Las NPs se observan inmersas en el tensioactivo utilizado en la formación de la microemulsión antes mencionada. Las nanopartículas que se obtuvieron poseen de un diámetro de al rededor de los 3 nm. . . . .	46
4.4. Espectro de absorbancia del $H_2PdCl_2$ en la microemulsión y el espectro de absorción de las Nps de paladio después de 25 minutos después de haber agregado el hidrato de hidracina. Evolución de la coloración de la dispersión antes y a los 25 minutos del reductor. . . . .	47
4.5. Micrografía electrónica TEM de nanopartículas de paladio con coalescencia entre ellas. Aquí las Nps poseen un diámetro que ronda los 3.8 nm. . . . .	47
4.6. Espectro de absorbancia de los precursores $H_2PdCl_4$ y $H_2PtCl_6$ y espectro de la dispersión 20 minutos después de añadido el hidrato de hidracina como agente reductor. Cambio de coloración desde una tonalidad dorada-opaca hasta un café-verdoso prácticamente negro. . . . .	50
4.7. Micrografías TEM de NPs Pd-Pt a diferentes magnificaciones. <i>Izquierda</i> , se logra ver la alta concentración de nanopartículas y ausencia de precipitados mayores, <i>centro</i> se aprecian partículas con baja coalescencia, <i>derecha</i> se confirman geometrías cuasiesféricas y se elucida carácter cristalino de las NPs. . . . .	50

4.8. Histograma de distribución de tamaño para las NPs de Pd-Pt. Formado por la medición de 500 partículas de diferentes micrografías con ayuda del software imageJ®. . . . .	51
4.9. Comparación entre los espectros de absorción de las nanopartículas de Pd, Pt y las bimetálicas Pd-Pt. . . . .	52
4.10. Escalado de la síntesis de NPs Pd-Pt. <i>Izquierda</i> , solución de los precursores metálicos en la microemulsión agua/AOT/isooctano. <i>Derecha</i> , NPs Pd-Pt con 1-dodecanotiol, 5 min después de haber agregado el agente reductor. . . . .	53
4.11. Micrografías TEM de las NPs Pd-Pt cuando se escaló el método. Se observan partículas cuasiesféricas inmersas en restos del tensioactivo y/o 1-dodecanotiol y, <i>imagen inferior derecha</i> difractograma que muestra una distancia interplanar de 2.235 Å, tentativamente la correspondiente a los planos (111) en estructura cristalina FCC para PdPt. . . . .	53
4.12. Micrografías TEM e histograma de distribución de tamaño ( <i>distribución número</i> ) de las nanopartículas con más tiempo de reacción antes del estabilizador 1-dodecanotiol. Histograma formado por 120 partículas; el diámetro de se tomó como la parte más angosta de cada nanopartícula. software ImageJ®. . . . .	55
4.13. Difractograma característico obtenido tras aplicar la FFT a una nanopartícula de la síntesis Pd-Pt 1:1 molar. Se señalan las distancias interplanares y la indexación de estas al haber concordado con los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311), que a su vez indican una aleación Pd-Pt en una relación 1:1 atómica. . . . .	56
4.14. Difracción electrónica SAED característica para la síntesis de NPs Pd-Pt, que comprueba su estructura cristalográfica (Cúbica centrada en las caras) para la aleación PdPt a una relación atómica de 1:1. . . . .	57
4.15. Concentración atómica experimental estadística de paladio en las NPs Pd-Pt, obtenida por la relación geométrica del sistema cristalino y la ley de Vegard. Nota: Los valores obtenidos representan 30 distancias interplanares de distintos planos de la red. . . . .	59

4.16. Fotografía de nanofluido fabricado por intercambio de fase por evaporación a una concentración; metodología de síntesis:aceite Mobiltherm 603®de 50 % V/V. . . . .	59
4.17. Espectros de absorción obtenidos por UV-Vis del NF NPs PdPt/Mobiltherm 603®. Esta cinética se siguió por un total de 7 días, donde después del 6to día se observan los primeros precipitados importantes en el fondo del contendedor. . . . .	60
4.18. Porcentaje de absorción del NF NPs Pd-Pt/Mobiltherm 603®. Formado a partir de los datos obtenidos en los espectros UV-Vis del NF por 7 días, tomando como referencia la absorción a 480 nm. . . . .	61
4.19. Comportamiento de flujo del aceite y el efecto de las NPs en él (a 20°C). Esfuerzo cortante vs Tasa de corte para fluido base ( <i>en rojo</i> ) y nanofluido ( <i>en negro</i> ). . . . .	63
4.20. Viscosidad del aceite y el efecto de las NPs en su resistencia a fluir (a 20°C). Viscosidad vs Tasa de corte para fluido base ( <i>en rojo</i> ) y nanofluido ( <i>en negro</i> ). . . . .	63
4.21. Comportamiento de flujo de la microemulsión agua/AOT/isooctano con W=8.5 y el efecto de las NPs PdPt en ella (a 20°C). Esfuerzo cortante vs Tasa de corte para la microemulsión ( <i>en amarillo</i> ), NPs PdPt/microemulsión sin y con 1-dodecanotiol ( <i>en negro y rojo, respectivamente</i> ). . . . .	65
4.22. Viscosidad de la microemulsión agua/AOT/isooctano con W=8.5 y el efecto de las NPs PdPt en ella (a 20°C). Viscosidad vs Tasa de corte para la microemulsión ( <i>en amarillo</i> ), NPs PdPt/microemulsión sin y con 1-dodecanotiol ( <i>en negro y rojo, respectivamente</i> ). . . . .	65
6.1. Conductividades térmicas obtenidas por su recíproco para los fluidos: Mobiltherm 603®, 1-dodecanotiol/Mobiltherm 603®, NF NPs Pd-Pt/Mobiltherm 603®con NPs estandarizadas y NF NPS Pd-Pt/Mobiltherm 603®con NPs con mayor tiempo de reacción. . . . .	77
6.2. Constancia por presentación de un poster en el XIV Coloquio Bienal en Ciencia de Materiales. . . . .	81

# Índice de cuadros

2.1. Algunos colectores solares térmicos, su razón de concentración y la temperatura máxima de operación [23]. . . . .	25
3.1. Materiales y reactivos utilizados, proveedor y número CAS de identificación	35
4.1. Potenciales estandar de reducción para platino y paladio [41] . . . . .	48
4.2. Correlación entre ficha cristalográfica y valores obtenidos del análisis cristalográfico experimental de las nanopartículas Pd-Pt a partir de HRTEM-FFT y, SAED. . . . .	56
6.1. Conductividad térmica promedio ( $W/mC$ ) por su recíproco, obtenidas experimentalmente con instrumento $KD2$ ®), en un rango de temperaturas de 20 a 50 Celsius. El 1-dodecanotiol se encuentra a una concentración del 1 % respecto al aceite. . . . .	77



# Abstract

In the present work the synthesis of monometallic and bimetallic transition metal nanoparticles: palladium, platinum and palladium-platinum, was developed. The synthesis for these noble metals, for their physicochemical properties, was carried out by the microemulsions technique in the ternary water/AOT/isooctane (W/O) system.

The characterization of the nanoparticles obtained was accomplished by UV-Vis spectroscopy, it was found that the time for formation of these transition metal nanoparticles occurs in 25 minutes for palladium, while those of platinum are obtained in 40 minutes. However, the bimetallic nanoparticles are obtained in just 20 minutes. In all cases, these are quasi-spherical nanoparticles with average diameters less than 5 nm, according to TEM micrographs. It was also confirmed by HRTEM-FFT and SAED electron diffraction that the conformation of the bimetallic nanoparticles occurs in a face-centered cubic atomic arrangement (FCC) with a statistical surface experimental lattice parameter of 3,900 Å, which indicates a composition or surface atomic ratio of Pd-Pt of 66 % Pd and 34 % Pt.

The nanofluid (NF) NPs Pd-Pt/Mobiltherm 603® was obtained through a phase exchange process by evaporation at a concentration of 50 % v/v *synthesis system-thermal oil* which has a dark hue practically black in color and without turbidity or precipitates for the first 24 hours, and without sediment during the first 5 days. The behavior of the NF remained Newtonian, while the viscosity of the NF decreased by -94,41 % in relation to the base fluid (BF).

# Resumen

En el presente manuscrito se desarrolla la síntesis de nanopartículas monometálicas y bimetalicas de metales de transición de paladio, platino y paladio-platino, metales considerados nobles por sus propiedades fisicoquímicas, por la técnica de microemulsiones W/O en el sistema ternario agua/AOT/isooctano.

La caracterización de las nanopartículas obtenidas se realiza por espectroscopía UV-Vis, por medio de la cual se encontró que la formación de las partículas de paladio se da en 25 minutos, mientras que las de platino se obtienen en 40 minutos, no obstante, las nanopartículas bimetalicas se obtuvieron en sólo 20 minutos. En todos los casos se trató de nanopartículas cuasiesféricas de diámetros promedios menores a 5 nm, según análisis de distribución de tamaño sobre micrografías TEM, también se confirmó por HRTEM-FFT y difracción electrónica SAED que la conformación de las nanopartículas bimetalicas se da en un ordenamiento atómico cúbico centrado en las caras (FCC) con un parámetro de red experimental superficial estadístico de 3.900 Å, que nos indica una composición o relación atómica superficial de Pd-Pt de 66 % Pd y 34 % Pt.

El nanofluido (NF) NPs Pd-Pt/Mobiltherm 603® se obtuvo mediante un proceso de intercambio de fase por evaporación a una concentración 50 % V/V *sistema de síntesis-aceite térmico* el cual posee una tonalidad oscura de un color prácticamente negro y sin turbidez ni precipitados por las primeras 24 horas, y sin sedimentos durante los primeros 5 días. El comportamiento del NF se mantuvo Newtoniano, mientras que la viscosidad del NF se redujo un -94.41 % en relación a aquella del fluido base.

# Capítulo 1

## Introducción

Las nanopartículas metálicas, tal como los demás materiales a escala nanométrica, adquieren cualidades muy interesantes con respecto a las propiedades de los materiales en bulto, sin embargo, las metálicas por esencia de sus enlaces químicos, presentan propiedades que difieren de manera significativa en las principales propiedades físicas; ópticas, eléctricas y magnéticas.

Los nanofluidos son sistemas coloidales, es decir que se componen principalmente por dos fases, la fase dispersa, que son partículas finas suspendidas en un medio líquido, la fase dispersante. Cuando hablamos de nanofluidos es más común llamarle fluido base a la fase dispersante y nanopartículas a la fase dispersa [1].

Uno de los objetivos principales que tiene la nanotecnología referente a los nanofluidos es mejorar las propiedades de transporte de los fluidos convencionales, dos de estos fenómenos son: el transporte de energía térmica y de cantidad de movimiento [2], el primero mejorando el flujo de calor, ya sea para aprovechamiento de ese calor (debido a la mayor aceptación de calor en su ciclo de operación), o para disiparlo, el segundo, para mejorar las propiedades de flujo de los sistemas y no incrementar las capacidades de bombeo o reforzamiento mecánico de los sistemas contenedores y de flujo.

Esta tecnología puede tener sus dos objetivos principales en la microelectrónica y en sistemas o instalaciones termosolares, en el primero se requiere que los componentes electrónicos se mantengan a temperaturas operables para garantizar la eficiencia y durabilidad de los dispositivos, ya que para materiales semiconductores, a medida

de que la temperatura asciende, la eficiencia en la transferencia de pulsos o información también lo hace. Y en la captación de energía solar por sistemas termosolares, un líquido con mayor conductividad térmica proporciona mayor captación de calor, ya que la energía calórica fluye radial y longitudinalmente por la zona de captación que contiene al nanofluido, este flujo genera un gradiente térmico en la superficie líquida y en la interfase sólido-líquido, gradiente directamente proporcional a la conductividad térmica del fluido, (*en sistemas termosolares y en operación, donde constantemente esta circulando el fluido captador*) reduciendo así la disipación de energía térmica hacia el entorno, consiguiéndose que el fluido transferente lleve más calor al sistema de intercambio, ya sea un sistema de almacenamiento salino o incluso agua, que se evapora a altas presiones para después pasar por una turbina conectada a un alternador que convierte la energía mecánica en energía eléctrica debido al fenómeno de inducción electromagnética.

En el presente trabajo se desarrolla la síntesis y la caracterización estructural de nanopartículas bimetálicas de paladio-platino, obtenidas por la técnica de microemulsiones y caracterizadas por microscopía electrónica y difracción de electrones, donde se concluye la estructura cristalográfica de los materiales y su parámetro de red. Por otra parte, se desarrolla la incorporación de las NPs bimetálicas en un aceite térmico comercial Mobiltherm 603® mediante el intercambio de fase líquido-líquido por la evaporación del dispersante de la microemulsión, como resultado se obtiene un nanofluido sin precipitados visibles por los primeros 5 días post-fabricación.

En el presente, se hace una introducción de manera experimental a las propiedades más significativas en el estudio de nanofluidos que son: estabilidad coloidal, conductividad térmica y comportamiento bajo flujo. Sin embargo, los análisis que se abordan aquí forman una pequeña parte de la evaluación que se puede realizar al sistema compuesto de nanopartículas metálicas, bimetálicas o multimetálicas y fluido base.

## 1.1. Justificación

Uno de los problemas más urgentes en la actualidad es la generación de energía eléctrica a través de procesos sostenibles o ambientalmente amigables, puesto que nos

encontramos en la necesidad de cambiar la manera en la que generalmente obtenemos dicho recurso, ya que, aún las fuentes principales incluyen procesos que son perjudiciales para nuestro entorno y con ello también para nosotros. Por otra parte, la presión mediática resultado de las afectaciones en el medio ambiente, flora y fauna que se producen en la extracción y procesamiento de los recursos naturales no renovables para obtención de energía, está obligando a las autoridades a incentivar la investigación y divulgación de tecnologías y dispositivos que ayuden a depender cada vez menos de las fuentes de energía no renovables.

Los materiales nanoestructurados y más específicamente las nanopartículas metálicas son un componente activo dentro de la charla energética, esto debido a las novedosas e interesantes propiedades que exhiben y por consiguiente las variadísimas aplicaciones en las cuales pueden estar presentes, por ejemplo, nanopartículas inmersas en aceites lubricantes por sus propiedades tribológicas [3], en nanofluidos para mejorar la transferencia de calor [4], en dispositivos fotovoltaicos para mejorar su eficiencia [5], y en procesos catalíticos los cuales pueden resultar en ahorro energético y de conversión de gases.

Las investigaciones con sistemas que contenían nanopartículas monometálicas llevan ya bastante tiempo de haberse iniciado, desde tiempos remotos se utilizaban con fines decorativos, pero fue hasta que Faraday comenzó el estudio formal con los coloides de oro y su interacción con la luz [6], pero la caracterización por microscopía electrónica de las partículas obtenidas por su método fue hasta 1951 [7], del análisis se concluyó que estas nanopartículas poseían tamaños de entre 4 y 8 nm [8]. Este trabajo de Faraday se considera como un pilar en la edificación de la nanotecnología moderna.

El estudio de las nanopartículas bimetálicas o conformaciones con mezcla de fases presentes, forman un grupo más actual, esto debido a que se ha descubierto que los núcleos de diferentes identidades químicas al estar aglomerados y confinados en volúmenes tan pequeños generan un fenómeno de sinergia y/o alteración, que no se consigue de otra manera, por lo que es interesante la investigación de estos sistemas y la promoción de estos a diversas áreas de la tecnología.

## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. Objetivos Generales

Estandarizar el método de síntesis de nanopartículas bimetálicas Pd-Pt con una composición atómica de 1:1 por el método de microemulsiones en el sistema Agua-AOT-Isooctano, obtener y evaluar el nanofluido NPs PdPt/Mobiltherm 603®.

### 1.2.2. Objetivos particulares

- I. Estandarizar método de síntesis para la nanoaleación Pd-Pt en el sistema Agua/Aerosol-OT/Isooctano.
- II. Caracterizar nanopartículas Pd-Pt por métodos espectroscópicos y por microscopía electrónica de transmisión (UV-Vis, TEM, HRTEM, SAED).
- III. obtener el nanofluido NPs Pd-Pt/Mobiltherm 603®. aceite de transferencia térmica de ExxonMobil® como fluido base.
- IV. Caracterizar el nanofluido obtenido.
  - a) Estabilidad coloidal
  - b) comportamiento bajo flujo

# Capítulo 2

## Antecedentes

Los nanomateriales son aquellos materiales en los cuales por lo menos una de sus dimensiones se encuentra en la escala de  $1 \times 10^{-9}$  a  $1 \times 10^{-7}$  metros. El estudio de estas pequeñísimas cantidades de materia se le conoce como nanociencia, que es un campo científico interdisciplinario que trata del estudio de las propiedades, interacciones y procesamiento de materiales en la nanoescala, los cuales cuentan con un número de átomos cuantificables.

La nanotecnología es la ciencia aplicada que se enfoca en el diseño, fabricación y manipulación de sistemas nanoestructurados, así como del crecimiento, ensamble y terminado de tales sistemas ya sea mecánica, química o biológicamente para formar arquitecturas, sistemas y dispositivos a escala nanométrica.

El comportamiento de los nanomateriales resulta interesante al área científica y tecnológica ya que sus propiedades varían conforme varía su tamaño e, incluso es posible que con el sólo hecho de variar su geometría se presenten cambios significativos como respuesta a un mismo estímulo.

### 2.1. Nanopartículas metálicas

Una característica de mucho interés en el estudio no sólo de los nanomateriales, sino en otras áreas de la física, química y en general en la ciencia de materiales, es la interacción que tienen las nanopartículas metálicas con la energía electromagnética

cuando ésta, a ciertos niveles de energía, incide contra ellas. El por qué del desarrollo de este tipo de respuesta se asocia entre otras cosas, al tamaño finito de las nanopartículas, con lo cual los fenómenos de superficie se incrementan considerablemente. Uno de estos es el llamado plasmón de superficie, el cual se debe a la distorsión ocasionada en la nube electrónica como oscilaciones colectivas de la densidad de carga superficial, la cual se debe al movimiento o mejor dicho, vibración de los electrones a una frecuencia característica, la cual es el inverso de la longitud de onda con la cual el haz de luz incide en el material al aplicarse un campo electromagnético externo.

## 2.2. Estado electrónico de nanopartículas

El estado electrónico de las nanopartículas no es igual al que presentan los materiales en estado macroscópico, ya que en estos últimos los niveles energéticos se van acoplando entre sí debido a la cercanía entre los núcleos metálicos generando cancelación de resonancias y grados de libertad [14].

En sistemas de sólo unos cuantos átomos las ocupaciones electrónicas disponibles son menores y más discretas, por lo que las propiedades de dichas transiciones se generan con mayor facilidad, es decir, las propiedades que se modifican con estas transiciones son las ópticas, eléctricas y magnéticas, con ello el interés de modificación en el número de átomos en la nanopartícula para modulación de dichas propiedades físicas e incluso químicas.

### 2.2.1. Plasmón de resonancia y resonancia de plasmón localizado de superficie

Debido a la identidad del enlace metálico, donde los electrones se encuentran deslocalizados entre el cuerpo del material, este a su vez constituido por núcleos metálicos, de cierta manera flotando entre electrones, estos electrones, al estar desapareados tienen la capacidad de trasladarse de un punto a otro en presencia de un estímulo, por ello, se asemeja a la conformación del estado plasma, en el que los electrones son prácticamente libres de interactuar con campos eléctricos. Lo mismo ocurre en los metales cuando un haz incidente de luz coincide con la frecuencia indicada para perturbar a los electrones en sus posiciones basales de su estructura electrónica.

La frecuencia de la radiación necesaria para generar dicha perturbación, ( $W_p$ ), se puede obtener por la siguiente relación (*ecuación 2.1*), que considera una porción infinita de átomos en estado de plasma [11].

$$W_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (2.1)$$

Donde  $N$  densidad portadores de carga,  $e$  carga del electrón,  $m_e$ : masa del electrón y  $\epsilon_0$  la permitividad eléctrica del vacío.

Los plasmones de superficie pueden interactuar con la energía electromagnética, cuando esto ocurre se le conoce como *resonancia de plasmón localizado de superficie* [10]. Estos plasmones se generan de las oscilaciones colectivas de los electrones en pequeños volúmenes, por lo que teóricamente la frecuencia de estos es menor ( $\frac{W_p}{\sqrt{3}}$ ). Para que estos plasmones se formen es necesario que las partículas en cuestión cuenten con un diámetro mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente.

El espectro electromagnético se compone de dos partes principales, la parte eléctrica y la parte magnética, el campo eléctrico incidente puede resultar en una distorsión de la distribución de los electrones "libres", con razón a esto, son capaces de generar un dipolo que se traduce en un incremento en la densidad electrónica en una parte y un decremento en la parte contraria, es decir que el haz incidente desplaza electrones deslocalizados en una dirección distante a la posición original central al núcleo de la nanopartícula.

Al distorsionarse los electrones a un espacio preferencial generando el dipolo, se genera también una fuerza que busca la reorganización y que se opone a dicho dipolo, esto porque en la parte interna de la nanopartícula existen núcleos y electrones internos, que no fueron desplazados, y una vez eliminado el estímulo, estos propician la reorganización inicial de la distribución electrónica en la nanopartícula.

En partículas pequeñas se produce un dipolo, no así en partículas más grandes

(aproximadamente 30 nm), en estas se produce un cuadrupolo o incluso multipolos que hacen complejo el método de estudio de los comportamientos electrónicos en nanopartículas por métodos espectroscópicos [12].

Para la mayoría de los metales de transición esta excitación o anomalía de superficie electrónica se encuentra en el rango del ultravioleta-visible [13], a este comportamiento también se le conoce como banda de resonancia plasmónica, la cual es característica para cada metal. A la longitud de onda en la cual se presenta este fenómeno se le conoce como banda de absorción o resonancia. Este fenómeno de interacción entre los electrones y la luz incidente para nanopartículas en suspensión dependerá pues: del medio dieléctrico dispersante, de la naturaleza química de éstas, y del tamaño y geometría de las nanopartículas. El color de las soluciones líquidas con nanopartículas metálicas dispersas en ellas dependerá o será consecuencia de: estados electrónicos, geometría, identidades químicas de las nanopartículas y el medio dieléctrico de dispersión, para este último se ha observado que en medios con un mayor índice de refracción el plasmón se presenta a longitudes de onda mayores de la luz incidente [15].

Es necesario resaltar que lo que nosotros obtenemos como resultado al analizar una suspensión coloidal de partículas metálicas es la suma de la absorción y dispersión de la luz por la solución, las interacciones entre la luz y partículas metálicas esféricas son las que se pueden describir por la teoría de Mie, siendo a su vez una solución exacta de las ecuaciones de Maxwell [10]. El comportamiento de plasmón para partículas con diferentes geometrías simétricas pueden describirse por el método de la aproximación de dipolo discreto (ADD) en el cual se desintegra la geometría de las partículas en geometrías más sencillas para después integrar el comportamiento.

Partículas con diferente geometría y tamaño tendrán bandas de resonancia de plasmón superficial distinto, un ejemplo de ello lo vemos en el trabajo de Brolosy, entre otras, presentan la figura 2.1 en donde podemos observar que para nanopartículas de oro con geometría esférica y diámetros de (20 nm) obtenemos la típica banda de absorción a 522 nm que se aplica perfectamente la teoría, y es el resultado de la formación de un dipolo eléctrico a causa de la onda de luz incidente, en cambio las partículas en forma de varilla poseen dos absorciones características, la primera a longitudes de

onda menores (522 nm) se atribuye al plasmón de resonancia de la sección transversal, donde según los autores, la presencia de partículas esféricas presentes como impureza también podrían contribuir con dicha absorción, la segunda a longitudes de onda mayores (698 nm). Al lado izquierdo de la figura apreciamos como el cambio en la longitud de las nano-varillas resulta en un corrimiento al rojo de la frecuencia del plasmón que corresponde a la sección longitudinal, mientras que el plasmón a frecuencias mayores no cambia debido a que en todos los casos el diámetro no varió (10 nm).

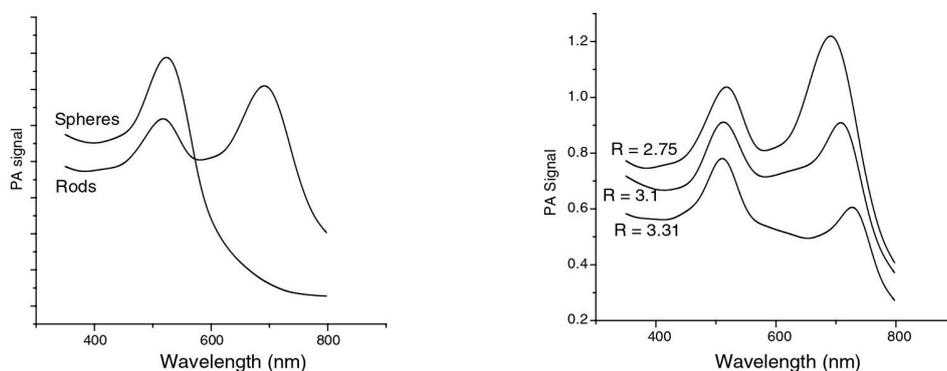


Figura 2.1: Efecto del tamaño y forma en el plasmón superficial. Izq.: nanopartículas de diferente geometría (*spheres* = *esféras*, *rods* = *varillas*). Derecha: nanopartículas en forma de varillas de diferente diámetro ( $r$  = *relación de aspecto*,  $L/D$ )

. [Gráfica de Brolossy y cols., 2008, [16]]

### 2.3. Nanopartículas metálicas: métodos de estabilización

Las nanopartículas poseen un área superficial mucho mayor en relación a su masa, con respecto a otro tipo de partículas con dimensiones superiores, por lo que la energía de superficie que estas poseen es también mucho mayor, resultando en una baja estabilidad de las mismas, que las compromete con diversos tipos de interacciones con los sistemas cercanos, por ejemplo, cuando están dispersas en un medio acuoso, las moléculas del medio están en contacto constante con la superficie de las partículas, produciendo la posibilidad que algún tipo de interacción débil o intermolecular e incluso, dependiendo de la especie química en contexto, se puede fomentar la formación de un enlace químico.

Lo anterior convierte las nanopartículas en sistemas termodinámicamente inestables, que generalmente, necesitan otro tipo de recurso para mantener su conformación

nanométrica o las dimensiones de interés. Por esta razón, generalmente una vez obtenido el tamaño deseado, se utilizan materiales que formen una capa límite o pequeñas coberturas que cubran o delimiten el contacto entre nanopartículas vecinas, a estos materiales, se les conoce como *estabilizantes*, De tal manera que estos eviten la aglomeración, por lo tanto el crecimiento del sistema nanométrico.

### 2.3.1. Estabilización de nanopartículas

Como se mencionó en el apartado anterior, en la síntesis de nanopartículas es común hacer uso de ciertos sistemas que funcionen como una barrera alrededor de las partículas, otorgándoles la estabilidad que necesitan para permanecer en las dimensiones deseadas, estos agentes se comportan como capa límite que impide la interacción que se podría presentar al estar dos o más nanopartículas a distancias muy cercanas, por ejemplo, cuando se alcanza la distancia de Van der Waals entre partículas se genera una interacción de atracción que promueve la aglomeración, y dependiendo de las identidades químicas de las especies metálicas presentes, la posibilidad de un intercambio de cargas, y con ello, la formación de enlaces metálicos [9].

Roucoux sugiere que la clasificación a estos agentes estabilizadores se realice en función del tipo de impedimento que ofrece para impedir la interacción de las nanopartículas, al mismo tiempo sugiere cuatro clasificaciones.

- Estabilización electrostática

Llamada así cuando se adsorben o absorben (*dependiendo de las especies interactuantes*), iones en la superficie de las nanopartículas, generalmente se produce al disolver compuestos iónicos como sales, oxianiones o ácidos carboxílicos para formar algún carboxilato el cual se absorba a la superficie de la partícula.

Al existir esta capa límite de iones adsorbidos a la superficie de cada nanopartícula, genera que de la cercanía de dos o más partículas se produzca una repulsión por identidad de carga, impidiendo así las posibles interacciones no deseadas que se pudieran presentar.

- Estabilización estérica

Esta se establece por la adsorción de grandes moléculas u oligómeros a la superficie de las nanopartículas, creando un impedimento estérico que de cierta manera aísla a los núcleos metálicos por la voluminosidad de las mismas, si de manera análoga aislamos dos partículas y les agregamos este tipo de impedimento, a medida que las partículas se acercan la obstrucción será mayor porque la concentración de las macromoléculas adsorbidas incrementará, ya que son ramificaciones concéntricas.

- **Electroestérica**

Es una combinación de las primeras dos clasificaciones de estabilizantes, normalmente se emplea el uso de surfactantes, moléculas que en uno de sus extremos posee afinidad por la nanopartícula adsorbiéndose a ella y dejando su otro extremo en las cercanías al núcleo de la nanopartícula, el cual necesariamente debe tener cierta repulsión a los núcleos metálicos, ya que generalmente se trata de cadenas hidrocarbonadas.

- **Por presencia de un ligando**

Este tipo de estabilización se lleva mediante la coordinación de ligandos, los cuales poseen grupos donadores, que son generalmente: fósforos, nitrógeno y azufre en los compuestos de fosfanos, aminas y tioles, respectivamente, estos se adhieren químicamente a la superficie de los coloides metálicos para impedir la agregación de estos.

El hecho de que se forme un enlace químico entre los ligandos y la superficie metálica de las nanopartículas presenta también un impedimento si se requiere después remover esta capa límite, ya que serían necesarios métodos energéticos para la remoción, mismo que podría resultar en la pérdida o alteración estructural, geométrica y superficial de los sistemas nanoestructurados previamente formados.

## **2.4. Síntesis de nanopartículas metálicas**

De manera general podemos decir que existen dos metodologías para la fabricación de nanomateriales, la primera parte de los materiales en dimensiones macroscópicas,

los cuales se someten a procedimientos para ir reduciendo sus dimensiones hasta alcanzar el prefijo *nano* en alguna de sus tres componentes dimensionales, cuando se llega ahí podemos referirnos a dicho material como “nanomaterial”, a este procedimiento que parte de la materia en dimensiones macroscópicas se le conoce comúnmente como *top-down*, que quiere decir “de arriba a abajo”. La segunda metodología es aquella en la cual se parte de materia en dimensiones sub-nanométricas, pudiéndose tratar de iones átomos, moléculas, o partículas más pequeñas que se unen entre sí para formar materiales en el rango de 1 a 100 nanómetros, este método se conoce como *bottom-up*, que significa “de abajo hacia arriba”.

Aparte de las diferencias expuestas, estos dos métodos de aproximación a las dimensiones nanométricas en los materiales, cada uno de ellos porta consigo ventajas y desventajas debidas a su naturaleza. La mayor diferencia entre estos dos métodos es la cantidad de control que se puede aplicar en sus diversos procesos.

En los métodos top down, generalmente se tiene poco control sobre los materiales resultantes en lo que respecta a la distribución de tamaños y el poco control en las geometrías resultantes, lo que dificulta la reproducibilidad de los resultados y evaluación de propiedades en los nanomateriales obtenidos, ya que, como se planteó al inicio del presente trabajo, el tamaño y geometría de la materia en estas dimensiones es sumamente importante en la respuesta a estímulos externos.

Generalmente con las técnicas *de abajo hacia arriba* es posible alcanzar nanopartículas altamente reproducibles y los parámetros de geometría y distribución de tamaños más fácilmente controlables, además, la presencia de impurezas e identidades químicas no deseadas son menores que en los métodos top-down.

La técnica de microemulsiones (*por la que se realizó el presente trabajo*), pertenece a una metodología bottom up, además de éste, existen muchas otras técnicas bottom up, las cuales se seleccionan en función de las propiedades fisicoquímicas de los materiales, equipo especializado a utilizar, costos y facilidad de procesamiento, *Aunque no precisamente en ese orden.*

El método de síntesis que se selecciona debe presentar mayores ventajas en cuanto al control de los parámetros que definen o pueden definir características como identidad fisicoquímica del material, tipo de conformación espacial y geometría en las nanopartículas.

## 2.5. Caracterización de nanopartículas por TEM

El análisis por microscopía electrónica (ME) en el estudio de nanopartículas inorgánicas es muy común, y recomendable de incluir, ya que se puede caracterizar de forma estadística (*de contar con los accesorios necesarios*); geometría, topografía, cristalografía y composición.

Aquí escribo algunos fundamentos básicos del análisis por microscopía electrónica de transmisión que se utilizaron para la caracterización estructural de los materiales aquí presentados (*enfocado al sistema cúbico*), por lo que es posible que para el lector los conceptos y análisis aquí reportados sean muy básicos, sin embargo, convengo necesario plasmar a grosso modo el procedimiento utilizado para la caracterización de nuestro material.

### 2.5.1. Distancia interplanar y la identificación de entidad química

En general, la materia esta constituida por átomos, los cuales se unen entre sí para formar estructuras más grandes, hasta alcanzar configuraciones que cuentan con una cantidad casi infinita de átomos. Los materiales sólidos inorgánicos se pueden clasificar según la disposición espacial de los átomos que los conforman (*su estructura cristalina*), estas agrupaciones se pueden clasificar en 2 diferentes tipos; *en la primera*, los átomos no poseen un ordenamiento predecible, sino que se agrupan de una manera aleatoria, *y la segunda*, es aquella agrupación organizada donde los átomos se acomodan de una manera secuencial donde es fácil notar un *patrón* repetitivo. Al primer grupo de materiales se les conoce como *amorfos* y al segundo como *cristalinos*.

El ordenamiento atómico que pueden tener los materiales cristalinos se limita a

14 diferentes redes, esto es, arreglos tridimensionales que por traslación del mismo se puede estudiar y entender lo que ocurre en todo el material. A estas 14 redes se les denomina como redes de Bravais, a su vez, estas están contenidas en 7 sistemas cristalinos, definidos por 6 parámetros de red que rigen cada sistema cristalino.

Los primeros tres parámetros e indican las dimensiones de cada lado de la celda unitaria, los otros tres dan la direccionalidad de los ejes coordenados con el fin de acotar el trabajo geométrico necesario para el estudio de las diferentes configuraciones espaciales.

En todos los vértices de las redes existentes se encuentran átomos, pero no sólo se limitan a estos puntos, sino que también se ubican en otras posiciones dentro del arreglo espacial que delimita la red, a todas esas posiciones específicas en donde se localizan átomos se les conoce como puntos de red.

La marcación o ubicación dentro de un cristal se hace con uso de un sistema coordinado formado por números enteros, que se denominan *índices de Miller*, estos se utilizan principalmente para localizar direcciones  $[hkl]$  o planos  $(hkl)$  en una red tridimensional.

Como sabemos, para que se genere una imagen en ME de transmisión (TEM) el haz de electrones debe ser capaz de atravesar la muestra, es por esto que dicho material debe ser muy delgado (*preferentemente menor a 100 nm*).

Lo que observamos en las micrografías son en realidad proyecciones del arreglo atómico en la red cristalina de materiales. Cuando se utiliza el modo de alta resolución (HRTEM), y la longitud de onda es menor a los espacios entre los átomos que componen la muestra, es posible ver patrones donde antes sólo veíamos sombras.

De la transmisión de electrones en la muestra resalta un patrón de rayas oscuras y claras, unas indican las sombras de columnas o planos de átomos y sus densidades electrónicas que interactúan con el paso del haz de electrones incidente, las otras son llamadas franjas de red y representan la distancia entre columnas de planos o familias de planos (*entiéndase como familia a un grupo de planos con los mismos índices de Miller, pero con diferente posición en el espacio, resultado de la traslación de las cel-*

das unidad a lo largo de la zona analizada) paralelos entre sí que son conocidas como *distancias interplanares*.

Estas distancias dependen no sólo de las características de la red cristalina de la que se trate, sino que también depende del tamaño de los átomos que ocupan los sitios de red y su densidad electrónica, por lo mismo, partiendo de la premisa de que todos los átomos de diferente identidad química poseen un radio atómico distinto, la medición de esta distancia permite un análisis cualitativo de la muestra que se este analizando.

Generalmente, la medición de esta distancia se hace con el uso de un software de visualización y manejo de imágenes y micrografías, entre los utilizados en este trabajo destacan; Digital Micrograph de Gatan® y el software libre ImageJ®. En la figura 2.2 observamos una micrografía de HRTEM, correctamente escalada, si la magnificación en la micrografía no es la suficiente, podemos hacer un acercamiento digital (*como se ve a la derecha*), para proceder a la medición es recomendable no sólo tomar la magnitud de una distancia interplanar, sino que tomar la de un grupo completo de planos con el fin de poder promediar entre el número de planos tomados y así obtener una medida con un error menor (*como se muestra en el histograma de abajo*), en este caso, el software que se utiliza tiene la herramienta del histograma y podemos ver en él que las intensidades entre cada pico (plano) no sean muy diferentes entre sí. Cabe mencionar que es necesaria que se realice la medición de los planos en el espacio recíproco, es decir después de haber aplicado la FFT (*más adelante lo mencionaremos*).

La magnitud obtenida correspondiente a la distancia interplanar de nuestra muestra, se compara con una ficha cristalográfica (*Powder Diffraction File, PDF*) del material del cual se trate o que se tengan sospechas, en el PDF se encuentran reportados diferentes planos, denotados por sus índices de Miller y la distancia entre cada plano (*d-spacing*) de una misma familia.

Generalmente, la distancia se reporta en angstroms (Å) que es el equivalente a  $1 * 10^{-10}m$  ( $10\text{Å} = 1nm$ ), convertimos y comparamos las distancias. Si la diferencia entre el valor reportado y el experimental calculado es menor al 2% es muy *probable* de que se trate del material en contexto. Si además en la micrografía existen planos en diferente dirección y poseen distinta magnitud, estos deben ser medidos, si las distan-

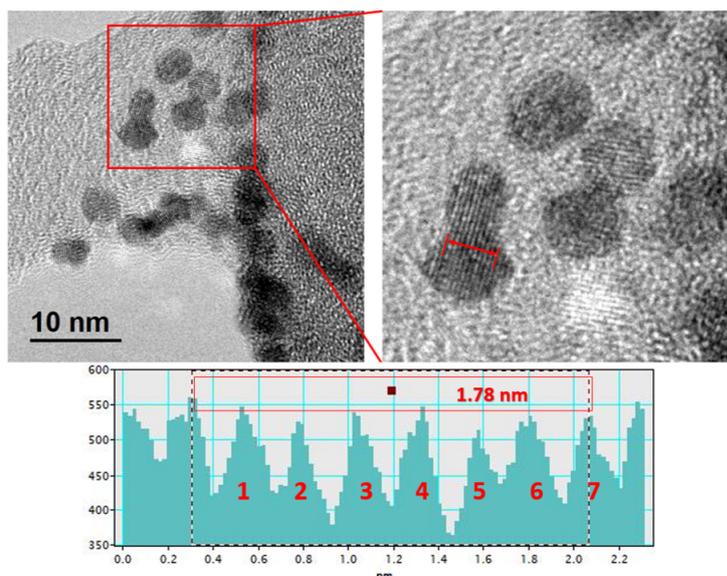


Figura 2.2: Medición de la distancia interplanar desde micrografía HRTEM. *Derecha*, micrografía de HRTEM que muestra algunas partículas donde se logra apreciar la existencia de planos en la muestra. *Izquierda*, acercamiento a las NPs a las que se les quiere medir su distancia interplanar. *Abajo*, medición de 7 distancias interplanares con una sola línea ortogonal a la distancia interplanar.

cias que se miden coinciden con otros planos en el mismo PDF, podríamos estar más seguros de la caracterización.

### 2.5.2. Difractograma y difracción para el indexado de planos cristalográficos

Desde una micrografía HRTEM, se puede extraer información adicional, pero es común que esta información provengan de más de una familia de planos, pero que por la pequeña diferencia en la separación de los planos se vuelve difícil identificarlas de manera visual. En cambio, cuando aplicamos la transformada de Fourier discreta o más comúnmente la transformada rápida (FFT), obtenemos un difractograma, resultando mucho más fácil distinguir entre las diferentes distancias interplanares en la muestra, que indican distintos planos en la red cristalográfica, además que nos da información sobre el ángulo entre las distintas direcciones de los planos en el área analizada.

Una serie de planos, que vemos como una serie de franjas paralelas y equidistantes entre sí, cuando aplicamos la FFT y obtenemos el difractograma correspondiente, se

verán representados como dos puntos en posiciones contrarias entre sí, separadas a la mitad de la distancia por un punto luminoso al centro. Si además, en la zona analizada existe la presencia de otros planos con la suficiente claridad en contraste y continuidad, se podrá ver un par de puntos por cada plano distinto, y si se trazara una línea recta entre cada dos puntos (*correspondientes a una misma serie de planos*), se observará que las líneas se intersecan entre sí por la media de sus longitudes, justo en el centro del difractograma, de la intersección de las dos líneas podemos definir un ángulo, definido por el producto escalar entre dos vectores.

El ángulo en la intersección de las rectas, por supuesto, representa el ángulo que se forma entre las distintas posiciones de los planos por los cuales se transmite el haz, y por ello se puede obtener la geometría de la red cristalográfica que esta propiciando el difractograma.

Para determinar el ángulo entre estos vectores se utiliza el *producto escalar* (ecuación 2.2), en donde  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{B}$  representan los índices de Miller de cada plano,  $|\mathbf{A}||\mathbf{B}|$  representa el producto entre los módulos de los vectores y,  $j, k, l$  las componentes dimensionales de cada plano.

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = |\mathbf{A}||\mathbf{B}| * \cos(\theta)$$

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{A_j B_j + A_k B_k + A_l B_l}{\sqrt{A_j^2 + A_k^2 + A_l^2} \sqrt{B_j^2 + B_k^2 + B_l^2}}\right) \quad (2.2)$$

Finalmente, se compara el ángulo calculado con el que se obtiene en el difractograma, si la diferencia es menor al 2%, habremos concluido la indexación de ese par de planos.

### Dirección del haz transmitido y eje de zona

Como se vio, una serie de planos son representados por dos puntos en un difractograma, que se pueden unir por una línea recta, si además de esos dos puntos existen otros que se ubiquen sobre una misma recata, quiere decir que pertenecen al mismo grupo de planos de una misma *zona* cristalográfica, es decir que a una serie de planos paralelos a una misma dirección se les denomina como zona, y a la orientación se le conoce como *eje de zona*.

Dos rectas que se intersecan entre sí en un difractograma indican que pertenecen a una misma zona en común, y su intersección indica el eje de zona ( $\vec{Z}$ ) en común, es decir, si  $\vec{P}_1$  y  $\vec{P}_2$  son dos distintas rectas (*que representan dos series de planos cristalográficos*) su dirección en común entonces será el eje de zona  $\vec{P}_1 \cap \vec{P}_2 = \vec{Z}$ .

Si recordamos que las franjas de red de un material cristalino y delgado se alcanzan a distinguir cuando se usa el modo de HRTEM ya que el haz es transmitido entre los huecos en el cristal dejado por diversos planos cristalográficos, y además acabamos de ver que a la intersección de dos series de plano se le conoce como zona cristalográfica y a su dirección eje de zona, podemos darnos cuenta que un vector normal a las direcciones individuales de cada serie de planos nos indicaría la dirección del haz transmitido ( $B$ ) y a su vez el eje de zona.

Para obtener tanto la dirección del haz transmitido y cristalográficamente el eje de zona, es entonces necesario operar las rectas (*gobernadas por los índices de Miller de las series de planos en contexto*) por el producto vectorial (*ecuación 2.3 y 2.4*), el cual nos indicara un vector ortogonal a la intersección de los planos.

$$\vec{P}_1 \times \vec{P}_2 = \begin{vmatrix} \hat{h} & \hat{k} & \hat{l} \\ P_{1,h} & P_{1,k} & P_{1,l} \\ P_{2,h} & P_{2,k} & P_{2,l} \end{vmatrix} = \vec{Z} = B \quad (2.3)$$

$$\vec{P}_1 \times \vec{P}_2 = \hat{h} \begin{vmatrix} P_{1,k} & P_{1,l} \\ P_{2,k} & P_{2,l} \end{vmatrix} - \hat{k} \begin{vmatrix} P_{1,h} & P_{1,l} \\ P_{2,h} & P_{2,l} \end{vmatrix} + \hat{l} \begin{vmatrix} P_{1,h} & P_{1,k} \\ P_{2,h} & P_{2,k} \end{vmatrix} = \vec{Z} = B \quad (2.4)$$

Finalmente es recomendable plasmar en el indexado de la difracción el eje de zona [hkl] para tomar en cuenta la orientación y dar elementos extras que complementen el análisis cristalográfico.

## 2.6. Microemulsiones

Las microemulsiones pueden ser vistas como dispersiones, cuyos componentes principales para su conformación son: agua, aceite y *tensioactivo* (*entiéndase agua como soluciones acuosas o polares, y aceite como líquido de características oleosas, hidrocarburos o apolares*). Las microemulsiones pueden ser sistemas isotrópicos o anisotrópicos, dependiendo de las concentraciones entre sus tres constituyentes.

Bajo ciertas condiciones, las microemulsiones se forman automáticamente en su búsqueda de estabilidad termodinámica, esto debido a la *philia* o *phobia* hacia el agua, es decir, mediante fenómenos hidrofílicos e hidrofóbicos presentes por la interacción entre sus tres componentes principales. Siendo el tensioactivo promotor principal de las interacciones entre medios oleosos y acuosos.

Los tensioactivos (del francés, *tensioactif*) o surfactantes (del inglés, *surface active agent*) son moléculas anfifílicas las cuales, activan o modifican la tensión superficial de los líquidos, esta propiedad se puede considerar como la fuerza u oposición de un fluido a separarse o seccionarse, es decir, depende de las fuerzas cohesivas entre las moléculas que componen al líquido, entre mayor sean estas fuerzas, mayor será la cohesión y por tanto habrá una tendencia a que la tensión superficial sea mayor.

La tensión superficial en una interfase son fuerzas de adhesión entre las especies químicas constituyentes de cada fase, si las fuerzas de adhesión son elevadas, la tensión superficial en la interfase será menor, y si estas fuerzas fueran bajas, la tensión superficial será mayor, ya que la preferencia entre moléculas de cada fase será hacia sí mismas.

Como visto hace un momento, los tensioactivos son agentes modificadores de la tensión superficial, es decir, modifican las fuerzas cohesivas y adhesivas entre las moléculas de una misma especie química o interfase entre moléculas de dos agentes químicamente diferentes, respectivamente. Por lo que generalmente son utilizados para disminuir las fuerzas de cohesión e incrementar las de adhesión, esto para diferentes fines como por ejemplo: incrementar la adhesión de líquidos oleosos a acuosos, aplicado a detergentes y jabones.

Una medida de la adhesión, cohesión y tensión superficial se puede elaborar en el ensayo de *ángulo de contacto* en el cual tienen influencia las interfases líquido-gas, líquido-sólido y el sólido, relacionados por la ecuación de Young. Otra técnica es por el ensayo de *capilaridad*, donde se evalúan estas propiedades por la altura a la cual el fluido "sube" en un tubo de diámetro diminuto, fenómeno de mucha importancia en la biología.

Volviendo a los tensioactivos... Estos agentes, son un tipo de moléculas que se conocen como *anfifílicas*, esto quiere decir que tienen afinidad tanto a medios acuosos como a oleosos, por lo que estrictamente en su composición y/o estructura poseen la clave para su afinidad a ambos medios. De manera general podemos decir que un tensioactivo se compone de "cabeza" y "cola", estas últimas suelen estar compuestas de alguna cadena alifática (*afines al sistemas oleosos*) y las "cabezas" a algún grupo polar (*afines a sistemas acuosos*) o que se pueda comportar de esta manera bajo ciertas condiciones, por ejemplo el pH de la solución.

Se clasifican de acuerdo a las características eléctricas de su cabeza, por ello se establecen cuatro tipos de estos: aniónicos, catiónicos, no-iónicos y anfóteros o zwitteriónicos, estos últimos son aquellos surfactantes que portan tanto especies de carga parcial positiva o negativa, las cuales pueden ser permanentes o dependientes del pH. De manera frecuente, la parte aniónica de los surfactantes suelen ser grupos sulfúricos, fosfóricos o carboxílicos, y, la parte catiónica aminas o cationes cuaternarios de amonio [42].

Cuando estas moléculas son agregadas a un medio líquido, dependiendo de las ca-

racterísticas del medio, una parte del tensioactivo tendrá "philia" en el medio, mientras que la otra parte de la molécula experimentará "phobia" en el mismo medio, esto, fuerza a una parte del tensioactivo a ir hacia un lugar en el espacio donde se mantenga con el menor contacto posible del medio.

Por ello, siempre que se le agregue tensioactivo a un sistema, en concentraciones muy pequeñas, estas moléculas se encontrarán con mayor probabilidad en las interfases del medio; líquido-gas, líquido-sólido.

Si empezamos a agregar tensioactivo en un medio donde inicialmente no había, llegaríamos pronto a un punto en el que la concentración de estas moléculas ya hayan saturado las interfases del medio, por lo cual es inevitable para una parte de ellas entrar en mayor contacto con el medio que no les gusta, cuando esto pasa, se comienzan a formar estructuras o arreglos espaciales donde la parte que no es afín al medio, huye de él y encuentra "alivio" al estar cerca de la parte afín de una compañera, estas moléculas se agregan y desagregan hasta que alcanzan un tamaño crítico, que dependerá del número de moléculas disponibles, a esta concentración se le conoce como *Concentración Micelar Crítica* (CMC), llamada así por la estructura que se forma denominada como *micela*.

Claramente la CMC no es una constante, sino que depende de las características de los componentes en cuestión: líquido y tensioactivo, aunque la atmósfera e interfase líquido-sólido pueden influir, generalmente no se toman en cuenta.

Si continuamos con nuestro cometido de seguir agregando tensioactivo al medio, eventualmente llegaremos a otras conformaciones espaciales las cuales le confieren características muy peculiares al medio, llegándose a considerar cristales líquidos, por su ordenamiento repetitivo y a largo alcance, que son considerados como *sistemas moleculares autoensamblantes*.

El uso de estas moléculas debe cumplir con tres principales requisitos, particulares para el sistema con el cual se vaya a trabajar, estos requisitos son: reducir la tensión superficial a valores viables, estar dentro del *equilibrio hidrófilo-lipofílico* (HBL) que se ajuste al propósito de la microemulsión (*O/W*, *W/O* o *bicontinua*), también se habla

del *parámetro de empaquetamiento crítico* (CPP) que define la curvatura espontánea de la superficie, la cual debe ser capaz de proveer una capa límite cuando esté alrededor de las pequeñas gotas, es decir que la longitud del tensioactivo tenga cierta proporcionalidad con el tamaño de las gotas que se desean crear.

En la síntesis de nanopartículas por microemulsiones, generalmente se trabaja con sistemas micelares, y más específicamente con micelas inversas, esto por las afinidades de los precursores metálicos, generalmente sales y ácidos, los cuales atraviesan procesos de óxido reductivos para que la nucleación y crecimiento del germen cristalino proceda hasta llegar a escalas nanométricas.

Una vez las partículas alcanzan los tamaños deseados, es común el uso de moléculas estabilizadoras, como se vio en la sección 2.3.1. Un ejemplo de esto lo podemos ver en el trabajo de Kits, en el cual se evalúa el efecto del solvente en la estabilización estérica por la técnica de microemulsiones de micelas inversas (AOT) en la síntesis de nanopartículas de Cu [27], como conclusión, los autores afirman que el cociente  $W$ , no es determinante para la modificación del tamaño de las nanopartículas, sino que es la obstrucción estérica lo que tiene mayor participación en el tamaño de partícula y en la estabilización de las nanopartículas. El resultado anterior se puede contrastar al revisar el trabajo de Pileni, en el cual el diámetro promedio de nanopartículas de  $Cu$  sintetizadas en  $Cu(AOT)$ ,  $Na(AOT)$ , agua, isooctano y ciclohexano varía precipitadamente con  $W$  en el rango de  $W = [2 - 8]$ , mientras que a mayor o menor contenido de agua el comportamiento empieza a ser asintótico [28].

Estas microemulsiones no sólo forman parte indispensable para la síntesis de nanopartículas por este método, sino que son utilizadas en muchas de las áreas de aplicación en la nanociencia y nanotecnología, siendo los organismos vivos en los que podemos apreciar la gran delantera que nos lleva la naturaleza, puesto se trata del principio de nuestra unidad principal: *la célula*, la cual está relativamente aislada, hecho que nos regala la existencia.

Un área de la nanotecnología que emplea el uso de surfactantes es la fabricación de nanofluidos, estos fluidos son sistemas coloidales, donde la estabilidad de ellos se

correlaciona con el equilibrio entre las partículas y el fluido, y, por lo que hemos visto, este equilibrio puede mejorarse con el uso de moléculas que hagan sentir a las pequeñas partículas como en casa.

## 2.7. Nanofluidos

Como mencionado anteriormente, los nanofluidos son sistemas coloidales que consisten en una fase dispersante y una fase dispersa, la primera es un líquido, mientras que la fase dispersa son partículas cuyas dimensiones generalmente se encuentran en un rango de uno a cien nanómetros [1].

Uno de los objetivos principales que tiene el estudio e implementación de esta tecnología es mejorar la transferencia térmica fluidos transferentes convencionales al igual que su capacidad calorífica, lo que mejora su eficiencia refrigerante y de aprovechamiento del calor (*debido a la mayor aceptación de calor en su ciclo de operación*).

Esta tecnología puede tener sus dos objetivos principales en la microelectrónica y en sistemas o instalaciones termo solares, en el primero se requiere que los componentes electrónicos se mantengan a temperaturas operables para garantizar la eficiencia y durabilidad de los dispositivos, ya que a medida que la temperatura asciende, la eficiencia en transferencia de pulsos o información también lo hace, y, en la captación de energía solar en estaciones termo solares, un líquido con mayor conductividad térmica proporciona mayor captación de calor, reduciendo la disipación de energía térmica hacia el entorno, con esto se consigue que el líquido transferente lleve más calor al sistema de intercambio.

En centrales colectoras de energía termo solar tipo torre de concentración, donde la colección de energía térmica proviene de la radiación del sol colectada por helióstatos, se necesitan fluidos capaces de trabajar a temperaturas por encima de los 300°C y, además, que su presión de vapor a estas temperaturas sea despreciable, para facilitar el flujo de estos por tuberías, poseer propiedades térmicas aceptables: captación (calor específico) transporte (conductividad) y almacenamiento (capacidad calorífica).

El almacenamiento representa el mayor obstáculo a superar, como en la mayoría de las tecnologías de generación de energía eléctrica "verde", ya que es necesario pueda ser distribuida en todo momento, incluso cuando las condiciones no son las adecuadas para la operación de estas tecnologías. Generalmente se utilizan sales fundidas, las cuales están formadas de fluoruros, cloruros y sales de nitrato [17], que cumplen las características principales, sin embargo, cuando se utilizan nanofluidos; las partículas tienden a depositarse reduciendo la estabilidad de los nanofluidos, recientes investigaciones se están llevando a cabo, que buscan también incluir nanopartículas en estas sales fundidas con el fin de mejorar la capacidad calorífica [17,18]. De manera viceversa, también se estudian los nanofluidos en los cuales el fluido principal sean sales fundidas con nanopartículas dispersas en estas, es decir, nanofluidos de sales fundidas con fin de mejorar las temperaturas superiores de operación [19], la desventaja más significativa de esos fluidos es que de manera general requieren de un calentamiento previo para su funcionamiento. Lo anterior se reciente en los sistemas de bombeo, tuberías y aprovechamiento energético.

Los nanofluidos basados en nanopartículas de óxidos metálicos han causado gran revuelo desde sus primeras implementaciones como el  $CuO$  y  $Al_2O_3$  en etilenglicol y agua [20, 22], esto por sus interesantes incrementos en la conductividad térmica de las partículas dispersadas en el medio, sin embargo, el agregar partículas a un medio fluido generalmente trae consigo un incremento en la viscosidad del ahora nanofluido, lo que es contrario a los intereses buscados en operaciones de circulación, por ello, en los trabajos de investigación de estos sistemas es indispensable el estudio de las propiedades reológicas como la viscosidad [21].

Los nanofluidos basados en nanopartículas metálicas son también muy estudiados, pero debido a la relativa fácil oxidación los hace mas complicados de trabajar, sin embargo, puesto que la transferencia de calor es generalmente mayor en los metales que en los óxidos metálicos, aquellos nanofluidos que se preparan con partículas metálicas cero-valentes poseen una magnitud superior de conductividad térmica. A razón de evitar la oxidación y la coagulación de estas nanopartículas, en el proceso de formulación de los nanofluidos se incluyen procedimientos en los cuales se busca la manera de re-

cubrir estas partículas con una especie menos reactiva, algunas técnicas utilizadas las hemos ya descrito anteriormente (*sección 2.3.1*).

Cuando se usan metales u óxidos metálicos en la formulación de nanofluidos, obtenemos generalmente un punto máximo en absorción, según la frecuencia en que se dé esta absorción podrá o no beneficiar en la captación de energía proveniente directamente de la luz solar, a razón de obtener absorción en un rango de longitud de onda mayor, es común el uso de más de un tipo de nanopartículas, a esto se le conoce como "nanofluido híbrido" pero no se limita a nanopartículas de cierta química, sino que siempre en donde se combinan 2 o más tipos de nanopartículas en un fluido base recibirá este nombre.

La tecnología de captación de energía solar térmica tiene muchas otras configuraciones en donde los nanofluidos tienen mas propensión a ser utilizados por el rango de temperaturas de operación, por ejemplo, configuraciones no concentradoras. Se designan colectores solares térmicos concentradores a las configuraciones donde la razón entre área colectora y la que absorbe sea mayor a la unidad [23].

En el cuadro 2.1 se observa los valores máximos alcanzados en diferentes configuraciones de colectores solares.

Cuadro 2.1: Algunos colectores solares térmicos, su razón de concentración y la temperatura máxima de operación [23].

Colectores	Razón de concentración	T. Operación máxima(°C)
Plato plano	1	80
Tubo de vacío	1	150
Compuesto parabólico	1-5	200
Cilindro parabólico	10-80	400-500
Fresnel linear	10-400	450
Disco solar	1000	600

A pesar de los avances que se han tenido en los nanofluidos, y de las excelentes mejoras en las conductividades térmicas cuando son añadidos a los fluidos convencionales, estos aun presentan muchos inconvenientes o limitaciones como: su costo de preparación, sedimentación de las partículas, corrosión de los componentes, incremento en

fuerza de bombeo por la caída de presión, la toxicidad de los nanomateriales y complicada parametrización o predicción de las propiedades y comportamientos de estos y, a pesar de que existen en la literatura muchos acercamientos mediante predicciones basadas en modelaciones empíricas y teóricas, estas sólo se acercan a comportamientos de nanofluidos específicos.

Por sus comprobadas altas eficiencias térmicas y número de limitantes para su aplicación, los nanofluidos son cada vez mas mencionados en la investigación científica con el fin de esclarecer sus comportamientos y propiedades termofísicas, una prueba de ello lo vemos en la figura 2.3, donde se grafica el número total de producción científica donde en alguna parte del título o resumen se encuentre la palabra "nanofluid"

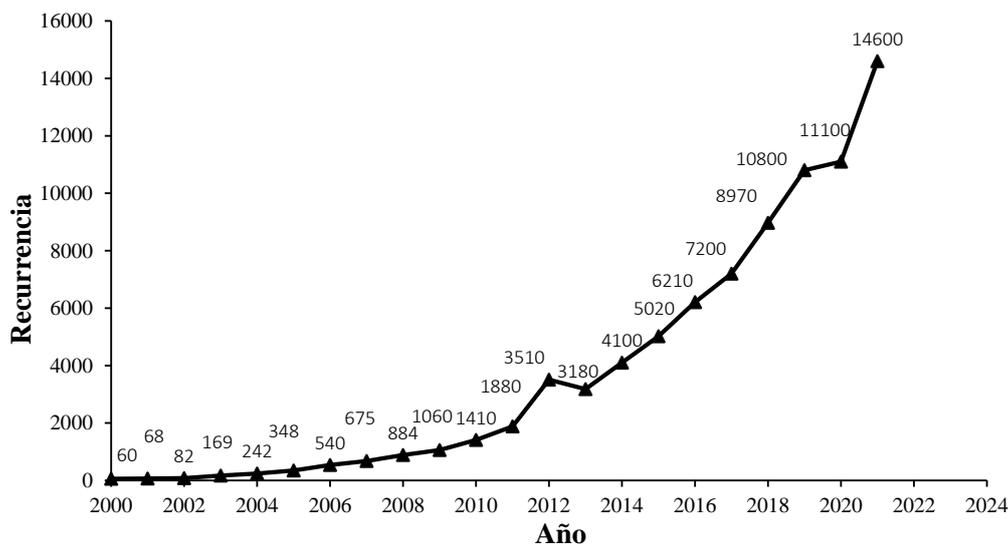


Figura 2.3: Número de artículos donde se menciona la palabra "nanofluid" por año, durante los últimos 20 años. Nota: Gráfica fabricada a partir de los datos arrojados por Google Scholar tras la búsqueda por año para artículos de revista donde se mencione en título o resumen la palabra "nanofluid". Consulta 01 diciembre 2021.

Por la interesante propuesta que proporcionan los nanofluidos, es importante entender y cuantificar las características termofísicas para llegar a comprender sus propiedades de transporte. Por ello, en los estudios sobre nanofluidos existe una tendencia a analizar sus propiedades termofísicas. No obstante, como mencionamos previamente, existen algunos obstáculos que se necesitan superar antes de poder disfrutar los prometidos beneficios, la mayoría de estas complicaciones se encuentran en la síntesis o

formulación de los nanofluidos, donde los procedimientos experimentales y modulación de sus parámetros nos pueden brindar la estabilidad coloidal y predicción aceptable de sus comportamientos.

### 2.7.1. Síntesis de nanofluidos

Existen dos metodologías para la síntesis o fabricación de estos sistemas bifásicos, que se caracterizan por el procedimiento de obtención, el método de 2 pasos y el de 1 paso.

- **Método de dos pasos:** la característica principal es que los nanofluidos se obtienen al hacer la mezcla entre las nanopartículas o nanomateriales (*previamente obtenidos*) en el fluido base, seguido de procesos de dispersión para homogenizar la fase dispersa en la fase dispersante, claramente, considerando procedimientos y parámetros particulares para procurar una buena integración de las dos fases.

Esta es la metodología reportada más utilizada, debido la falta de parametrización de los procedimientos necesarios para una fabricación conjunta y esta a su vez por la falta total de comprensión de los sistemas coloidales aunado con la inestabilidad inherente de las nanopartículas.

- **Método de un paso:** como podrás imaginar, esta técnica de fabricación de nanofluidos es aquella en la cual la síntesis de las nanopartículas se lleva a cabo directamente en el fluido base a utilizar. Esta es una técnica con relativamente poca exploración en la obtención de nanofluidos. Aun así esta metodología está en constante crecimiento ya que generalmente se obtienen nanofluidos más estables que con el método de dos pasos, esto debido a que los procesos de manipulación, secado, almacenamiento y redispersado son omitidos, con lo que se obtiene menos aglomeración de las nanopartículas y por lo tanto mayor estabilidad [29].

La desventaja principal de este método es que residuos de reactantes de los materiales empleados para la síntesis y estabilización de las nanopartículas, permanecen

cen en el nanofluido, produciendo distorsión en la evaluación de las propiedades del producto final, y los procesos para eliminar esos "contaminantes" generalmente incluyen lavados-centrifugación, calcinado, filtración, y precipitación, metodologías que comprometen la permanencia de los tamaños nanoscópicos de los materiales.

Para lograr este método, existen algunas metodologías novedosas, por mencionar un ejemplo: Wei y Wang, argumentan que sintetizaron en flujo continuo un nanofluido de Cu, mediante microfluídica, donde la reducción química del Cu tuvo lugar con ayuda del agente reductor hidracina, los parámetros variables en la síntesis del nanofluido fueron: la concentración molar del *sulfato de cobre II*, tasa de flujo y tiempo de estadía en la configuración microfluídica utilizada [30], aunque es evidente, y como ellos lo mencionan; tanto los procedimientos utilizados como los resultados obtenidos necesitan ser mas trabajados. Sin embargo, estas investigaciones muestran posibles opciones para lograr la síntesis no sólo de nanofluidos sino de nanopartículas en una metodología continua en lugar de por lotes, procesos interesante y de interés industrial o a gran escala, favorable en un tiempo que la nanotecnología coge cada vez mas fuerza.

## 2.8. Caracterización de nanofluidos

La caracterización de los nanofluidos cuenta con tres elementos indispensables, los cuales son; estabilidad coloidal, análisis térmico y reología, el primer elemento se recomienda que sea la estabilidad del mismo la cual esta en función de los parámetros y configuraciones de la aplicación, puesto que esto determinará si son fluidos estables que puedan garantizar una periodo de reemplazo económicamente aceptable o no. Después el análisis térmico, que es realmente el de mayor interés ya que este es el objetivo principal de utilizar partículas con una conductividad térmica muy superior a aquella para el fluido convencional, generando un tipo de propiedad aditiva que potencialice la eficiencia térmica del nanofluido. Finalmente pero no menos importante que los elementos anteriores, esta el comportamiento bajo flujo de estos sistemas fluidos, ya que este parámetro también puede poner en desuso al nanofluido por el incremento en viscosidad del NF en comparación al fluido base, lo que se traduce en problema de

obstrucciones de tuberías y la necesidad de incrementar la potencia de bombeo en ellas y las adecuaciones necesarias para estas condiciones.

### 2.8.1. Estabilidad

La estabilidad de los nanofluidos representa el primer obstáculo a vencer, ya que de no poseer esta propiedad los precipitados pueden generar acumulaciones que se traducen en obstrucciones y un comportamiento de captación y transferencia térmica no constante, lo que es un problema en el flujo de energía térmica.

Por lo general los estudios de estabilidad se basan en cuantificar el tiempo que permanece un nanofluido en presentar precipitados o material sedimentado al fondo, aunque también se presentan curvas de absorción en función del tiempo, que muestren indirectamente los procesos de sedimentación por el decaimiento en absorbancia.

Como una medida de predecir la estabilidad se utiliza la medición de su "potencial-Z" que es prácticamente evaluar la carga hidrofórica de las nanopartículas, considerándose buenos resultados aquellos que demuestren una carga superficial elevada, puesto que como todas las nanopartículas cuentan con las mismas características, las cargas del mismo signo se repelerían entre sí, evitando la aglomeración o crecimiento de las partículas que generalmente hubiesen terminado aglomerándose y precipitando. Aunque este análisis es muy frecuente, en realidad es necesario un seguimiento visual del nanofluido, para verificar que en el rango de tiempo requerido; el nanofluido se conserve como un sistema coloidal estable, puesto es posible que se presente un fenómeno de apantallamiento el cual atenúe la repulsión y las partículas lleguen a estar superficie-superficie a una distancia en la que las fuerzas de Van der Waals hagan que estas formen cúmulos y finalmente precipiten, como lo establece la teoría DLVO [43].

### 2.8.2. Comportamiento reológico

La reología es una rama de la física que estudia el comportamiento de flujo de los fluidos, mientras que la viscosidad es sólo la medición o magnitud de la resistencia a fluir que opone un fluido, por ejemplo, el agua posee una viscosidad menor a la de la

miel, puesto que la miel se opone más fuertemente a fluir. La viscosidad de un fluido esta relacionada a las fuerzas de cohesión entre las moléculas de un fluido. De aquí se deduce que la viscosidad de una sustancia cualquiera variará en función de la temperatura ( $T$ ) de medición, ya que a mayor  $T$ , las moléculas en los líquidos adquieren mayor movilidad con respecto a sus vecinas.

Para definir la viscosidad y en general el comportamiento reológico de un fluido es necesario establecer dos condiciones principales, la primera es la existencia de una capa límite en las superficies líquido-sólido (*fluido-superficies en contacto*) comúnmente llamada condición de no deslizamiento, y la segunda condición es que en flujo laminar un fluido se divide en infinitesimales porciones que se deslizan una sobre otra provocando un movimiento relativo a las "laminas de flujo" contiguas.

Lo anterior genera un *perfil de velocidad* como en la figura 2.4, en la cual la magnitud del *esfuerzo cortante* ( $\tau$ ) (*fuerza tangencial por unidad de área aplicada a la superficie que hace mover el fluido*) está cercanamente relacionada a la pendiente que se forma en el perfil de velocidad  $du/dy$ , donde  $u$  es la velocidad del fluido y  $y$  es la distancia desde la pared.

Como podemos ver, la pendiente es pequeña en la parte superior o en la corriente libre (*pendiente 1*), ya que las laminas de flujo se están moviendo casi a la misma velocidad, entonces el esfuerzo cortante también será pequeño entre cada lamina en esta zona, sin embargo, cerca de la pared (*pendiente 2*) la velocidad cambia mas apresuradamente traduciéndose en una pendiente mas pronunciada, por lo que también el esfuerzo cortante será mayor.

Para la mayoría de los fluidos, la relación entre el esfuerzo cortante y la pendiente del perfil de velocidad es lineal, y la constante de proporcionalidad o la pendiente se conoce como la *viscosidad* ( $\mu$ ) del fluido, definiéndose así la ley de viscosidad de Newton (*ecuación 2.5*). Podemos resumir que la viscosidad es la resistencia de un fluido a deformarse o la resistencia a fluir por la acción de una fuerza externa, oposición debida a un tipo de fricción interna o fuerzas de cohesión molecular.

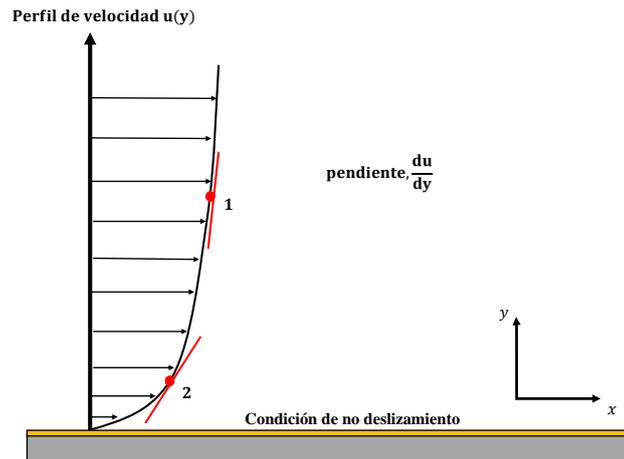


Figura 2.4: Esquema de perfil de velocidad de un fluido en régimen de flujo laminar. Se muestran dos puntos con pendientes diferentes, representando la razón de cambio de la velocidad en  $y$ .

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} \quad \text{Ley de viscosidad de Newton} \quad (2.5)$$

otra manera de acercarnos a la definición de viscosidad la podemos ver en la figura 2.5, es decir tratando el perfil de velocidad como una deformación, el esquema izquierdo representa un cuerpo fluido en la ausencia de cualquier fuerza externa, a la derecha se aplica un esfuerzo cortante a la superficie superior, lo que provoca el movimiento relativo entre las laminas de flujo en un diferencial de tiempo  $dt$  y, por la condición de no deslizamiento, laminas superiores poseen una velocidad  $u$  mayor a la superficie inferior, pudiéndose ver como una *deformación cortante* definida por  $\gamma$ , usando trigonometría relacionamos el ángulo con la función tangente y como argumento la razón de los catetos (*ecuación 2.6*), adicional a esto, como todos los términos son diferenciales, aplicamos entonces la aproximación de ángulo pequeño a la función tangente (*ecuación 2.7*), re-arreglando, podemos ver que la pendiente del perfil de velocidad es equivalente a la tasa a la cual la deformación cortante es aplicada ( $\gamma/dt$ ), *tasa de deformación* ( $\dot{\gamma}$ ).

$$\gamma = \tan \left( \frac{du * dt}{dy} \right) \quad (2.6)$$

$$\gamma = \frac{du * dt}{dy}, \quad \frac{\gamma}{dt} = \frac{du}{dy} = \dot{\gamma} \quad (2.7)$$

Por lo que ahora podemos escribir la ley de viscosidad de Newton como se muestra en la ecuación 2.8, notación que es generalmente aplicada en las curvas de flujo y en general en el comportamiento de flujo, ya que representa la tasa de deformación o *tasa de corte*.

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (2.8)$$

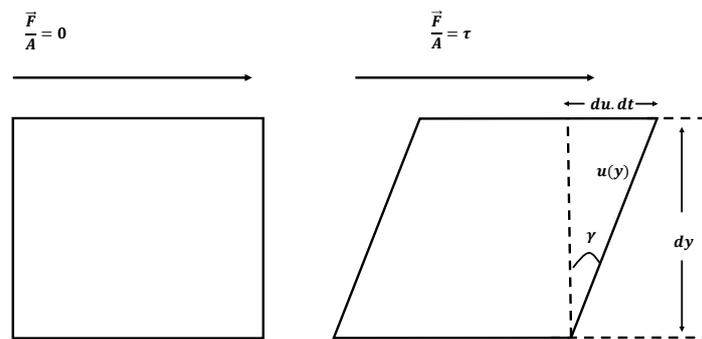


Figura 2.5: Equema que define la tasa de de corte o de deformación. Dos cuerpos deformables por un esfuerzo externo  $\tau$ . *Izqueirda* cuerpo sin esfuerzo externo, *derecha* una fuerza aplicada un tiempo  $dt$  en la parte superior que obliga al cuerpo a deformarse a una velocidad  $du$ , que provoca una deformación relativa  $\gamma$ .

La viscosidad  $\mu$  representa lo que se conoce como viscosidad absoluta o dinámica, que se puede traducir como la oposición del propio fluido a deformarse o fluir por la acción de una fuerza externa, en ingeniería se maneja también lo que se conoce como viscosidad cinemática ( $\nu$ ), la cual es la razón entre la viscosidad dinámica y la densidad del fluido ( $\rho$ ) (ecuación 2.9), involucrando las fuerzas inerciales o de la gravedad, generalmente obtenida con el uso de viscosímetros de gravedad.

$$\nu = \mu/\rho \quad (2.9)$$

**Análisis dimensional** (ecuación 2.10), en el sistema internacional, la viscosidad dinámica posee unidades de pascales por segundos ( $Pa.s$ ) mientras que la viscosidad cinemática se rige por unidades de espacio y masa ( $m^3/Kg$ ) (ecuación 2.11 y 2.12), en el uso común ingenieril generalmente se utilizan los Poise (P) para la viscosidad dinámica y los stokes (St) para la cinemática, aunque por el orden de magnitud en las viscosidades de la mayoría de los fluidos, es común verlos en centipoise ( $cP$ ) y centistokes ( $cS$ ), que son las centésimas partes de un Poise y de un Stokes, respectivamente.

$$\frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \mu \rightarrow [\mu] = \frac{F/L^2}{1/t} \quad (2.10)$$

$$[\mu] = Pa.s = \frac{N}{m^2} / \frac{1}{s} = \frac{Kg}{m.s} \quad (2.11)$$

$$\nu = \mu/\rho [=] \left( \frac{Kg.m^3}{Kg.m.s} \right) = m^2/s \quad (2.12)$$

Tanto los  $P$  ( $[P] = g/cm.s$ ) y los  $St$  ( $[St] = cm^2/s$ ) dependen del sistema cegesimal de unidades, en la ecuación 2.13 vemos la conversión de  $Pa.s$  a  $P$ , que después al dividir por la densidad del fluido ( $\rho$ ) en  $g/cm^3$  se obtiene la viscosidad cinemática en  $St$  (ecuación 2.15).

$$Pa.s \rightarrow \frac{Kg}{m.s} \rightarrow \frac{g}{cm.s} = Poise \quad (2.13)$$

$$Pa.s = \left( \frac{Kg}{m.s} \right) \left( \frac{1000g}{1Kg} \right) \left( \frac{1m}{100cm} \right) = 10 \frac{g}{cm.s} = 10 \frac{P}{Pa.s}$$

$$St = \frac{P}{g/cm^3} = cm^2/s \quad (2.15)$$

Retomando la ley de viscosidad de Newton: aquellos fluidos que conserven una relación lineal entre el esfuerzo de corte y la velocidad de corte o tasa de deformación, se les conoce como fluidos Newtonianos, sin embargo, la física es una ciencia caprichosa y muchos fluidos no mantienen esta relación lineal, a todos estos se les conoce como fluidos No-Newtonianos, para los cuales existen otras aproximaciones empíricas para describir su resistencia al flujo a diferentes tasas de corte.

Es importante hacer notar que cualquier fluido al que se le determine la viscosidad a sólo una tasa de corte o en un rango pequeño, se le podrá asignar una viscosidad, pero a esta viscosidad se le debe describir como *viscosidad aparente* a la cual se le debe acompañar con la tasa de corte utilizada en dicha determinación, ya que los fluido no-Newtonianos pueden comportarse de forma muy diferente a cambios en la tasa de corte, por lo que una sola medición o un corto rango de medición puede no describir el comportamiento de flujo del mismo.

Para los objetivos de este trabajo, la teoría y definición de los diferentes comportamientos y propiedades exhibidas por los fluidos complejos queda sin necesidad de discutirse.

## Capítulo 3

# Materiales y Metodología experimental

### 3.1. Materiales

Abajo encontramos la tabla 3.1, donde se muestran listados los materiales y reactivos utilizados para la síntesis de las nanopartículas bimetalicas de Pd-Pt, así como para la fabricación del nanofluido NPs Pd-Pt/Mobiltherm 603®.

Cuadro 3.1: Materiales y reactivos utilizados, proveedor y número CAS de identificación

Material o reactivo	Proveedor	Número CAS de identificación
Aerosol-OT ( $C_{20}H_{37}NaO_7S$ )	Sigma Aldrich	577-11-7
Hidrato de hidracina ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ )	Sigma Aldrich	302-01-2
Isooctano ( $C_8H_{18}$ )	Sigma Aldrich	540-84-1
Ácido clorhídrico ( $HCl$ )	Sigma Aldrich	7647-01-0
Cloruro de paladio (II) ( $PdCl_2$ )	Sigma Aldrich	7647-10-1
Ácido hexacloroplatínico ( $H_2PtCl_6$ )	Sigma Aldrich	16941-12-1
Agua desionizada ( $H_2O$ )	Milli-Q 18.2 $\Omega$	7732-18-5
Acetona ( $C_3H_6O$ )	FERMONT	67-64-1
1-Dodecanotiol ( $C_{12}H_{26}S$ )	Sigma Aldrich	112-55-0
Mobiltherm 603®	EXXONMobil	64742-65-0
Etanol ( $C_2H_6O$ )	Sigma Aldrich	64-17-5

### 3.2. Equipos de caracterización utilizados y análisis realizados

A continuación, se nombran los equipos especializados que se utilizaron a lo largo del presente proyecto, con el fin de analizar y caracterizar los materiales trabajados, junto con el análisis o utilidad que facilitó dicho equipo.

La caracterización espectroscópica se llevó a cabo con un espectrofotómetro UV-Vis Agilent 8453, Agilent® , ubicado en Laboratorio de Espectroscopia del DIPM, UNISON, con el fin de elucidar el estado de las soluciones, tanto como presencia de los materiales en solución, como también la reducción química que se llevó a cabo.

La caracterización por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) se utilizó para elucidación de la morfología, dispersión, estructura y composición. Se llevó a cabo con ayuda del equipo JEOL® JEM-2010F Field Emission Electron Microscope, facilitado por el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión (LMET) de la UNISON, con los modos: Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), Difracción Electrónica de Área Selecta (SAED).

Los ensayos de reometría se llevaron a cabo en un reómetro Serie MCR 502, Anton Paar® facilitado por el Laboratorio de Nanomateriales del DIPM, UNISON, con fin de obtener el efecto de las partículas sintetizadas en la viscosidad de la microemulsión.

El equipo de Espectrometría de Infrarojo con Transformada de Fourier (FT-IR) se utilizó para comprobar la presencia del grupo tiol en la superficie de las nanopartículas, para esto se utilizó el equipo Frontier Perkin Elmer® , facilitado por el Laboratorio de Espectroscopia del DIPM, UNISON.

Se determinó la conductividad térmica del nanofluido como índice de la implementación de nanopartículas Pd-Pt en el aceite térmico seleccionado. Para esto se hizo uso del dispositivo KD2 *Thermal Properties Analyzer* de Dacagon Devices®, que se facilitó por medio del Dr. Rafael Cabanillas, de parte del Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia (DIQyM).

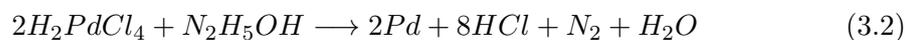
### 3.3. Metodología Experimental

#### 3.3.1. Síntesis de nanopartículas paladio-platino (NPs Pd-Pt)

En la preparación de los materiales, se obtuvo el  $H_2PdCl_4$  por la dilución de  $PdCl_2$  al 0,2M en  $HCl$  al 0,4N, obedeciendo la reacción 3.1.



La síntesis de las NPs Pd-Pt se llevó a cabo en una microemulsión conformada por agua, AOT e isooctano con una  $W = 8,5$ , después se agregaron los precursores  $H_2PtCl_6$  y  $H_2PdCl_4$  precursoras de Pt y Pd, respectivamente para un  $W$  modificado a 10,7, se agitó y se añadió hidrato de hidracina, finalmente se agitó vigorosamente y se esperó 20 minutos para que los precursores metálicos se redujeran, nuclearan y crecieran las nanopartículas con características deseadas. La reducción propuesta de los iones metálicos se plantea que sigue la reacción 3.2 y 3.3, para  $PdCl_2^{2-}$  y  $PtCl_4^{2-}$ , respectivamente.



Finalmente se dejó en reposo hasta que el color de la muestra y las bandas características, por espectrofotometría UV-Vis, para los iones en solución hubieran desaparecido, minutos después se agregó 1% v/v de 1-dodecanotiol para parar el crecimiento de las nanopartículas.

Como se vio en la sección 2.3.1, en nuestro caso se utilizó Aerosol-OT para la conformación de las nanogotas donde se llevó a cabo la reducción y crecimiento de las nanopartículas, ésta molécula tiene la cualidad de ser un tensioactivo aniónico, que entre otras cosas, su geometría lo hace ideal para ser utilizado en la formación de micelas inversas, y además, su carácter aniónico lo hace afín a la superficie parcialmente positiva

de las partículas metálicas en contexto. En la figura 3.1 podemos ver la el tensioactivo y su geometría característica.

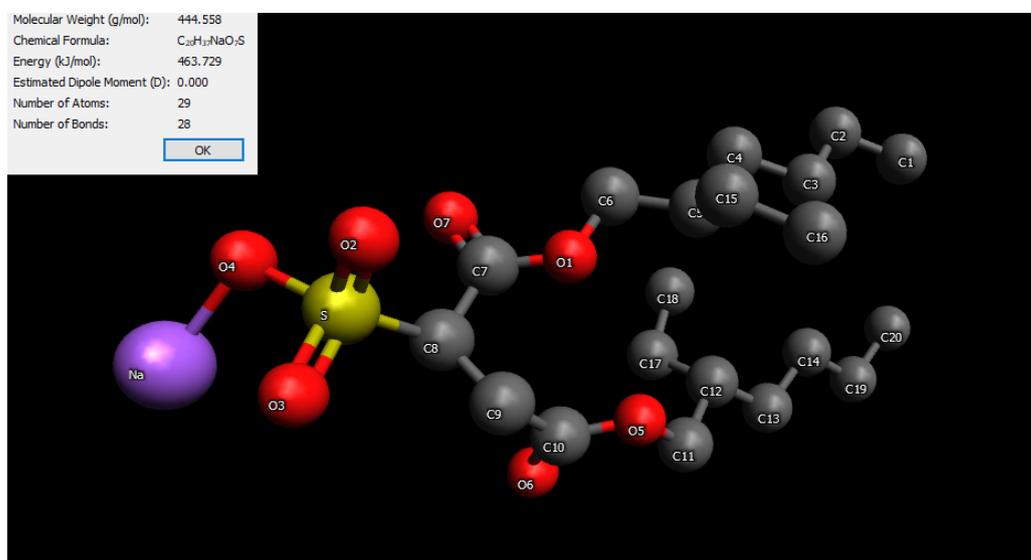
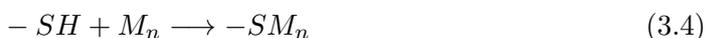


Figura 3.1: Molécula optimizada de tensioactivo Aerosol-OT.

En nuestro caso de estudio, a pesar de la capa límite de AOT entre cada nanopartícula metálica, por análisis previos, se ha observado que las partículas siguen creciendo entre sí, debido a que al parecer las fuerzas atractivas entre ellas es mayor a la oposición de las moléculas del tensioactivo, es por esto que se decidió utilizar un agente mas, el cual no sólo se adsorbiera a la superficie de las partículas, sino que se adsorbiera químicamente para delimitar el crecimiento de una manera severa. La molécula que se utilizó fue el 1-dodecanotiol, el que por su grupo  $-SH$  a la cabeza provoca que en presencia de los metales, el azufre se enlace a la superficie metálica (ecuación 3.4), además por su cola compuesta por una cadena alifática de 12 carbonos, le permitiría estar de forma relajada en el isoctano, que se utilizó como fase continua en la síntesis por microemulsiones, en la figura 3.2 se presenta la molécula del 1-dodecanotiol utilizada para parar la reacción de cristalización de las nanopartículas metálicas.



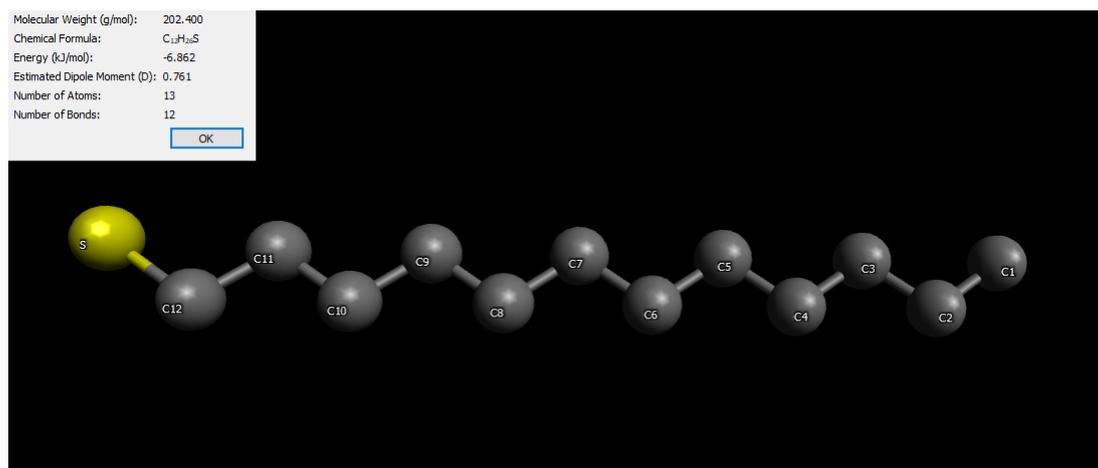


Figura 3.2: Molécula de 1-dodecanotiol, utilizada para detener el crecimiento de las nanopartículas por la absorción del azufre a la superficie de las nanopartículas metálicas.

### 3.3.2. Caracterización de NPs Pd-Pt por técnicas espectroscópicas y electrónicas.

#### Espectroscopia UV-Vis

Para determinar los tiempos adecuados entre adición del agente reductor, la reducción química de los precursores metálicos y la incorporación del 1-dodecanotiol, se hizo uso del espectrómetro de UV-Vis, se determinó el tiempo indicado una vez las señales características para los iones metálicos hubiesen desaparecido, señal de que la reducción se había llevado a cabo [46]. Después de esto, se esperó un determinado periodo de tiempo para que los átomos metálicos se agregaran entre sí para formar semillas cristalinas, las que después de superar su tamaño crítico crecieron para formar las nanopartículas deseadas, una vez se comenzó a presentar la señal de los metales en contexto por UV-Vis se agregó el 1-dodecanotiol para detener la reacción, puesto se sostiene que el grupo tiol ( $-SH$ ) desprende su hidrógeno para permitir al azufre enlazarse químicamente con átomos superficiales de las nanopartículas.

#### Microscopia electrónica TEM/HRTEM/SAED

Como preparación para TEM, se descompuso el sistema de microemulsión para que el material en suspensión precipitara, para lograrlo se agregó acetona en una proporción 1:1  $v/v$ , y posteriormente 3 lavados con etanol para deshacernos de la acetona, la cual podría tener efectos adversos en componentes plásticos dentro del laboratorio de microscopia.

Para la caracterización por TEM, dos gotas del sistema de reacción se depositaron sobre una rejilla de cobre recubierta con carbono, posteriormente, se hizo un lavado con 3 gotas de isooctano para eliminar lo más posible del etanol y surfactante Aerosol-OT el cual se encuentra adsorbido a las nanopartículas. Las rejillas estuvieron como mínimo 14 horas secándose en un equipo de vacío para posteriormente ser analizadas en el TEM.

- Para alta resolución HRTEM:

se busco un área en donde la concentración de material fuese abundante, se tomaron micrografías a nanopartículas individuales con el fin de elucidar la geometría de manera más precisa que la obtenida a magnificaciones menores, a su vez, para identificar las distancias interplanares, para los planos que estuviesen expuestos, con ayuda de la herramienta *Transformada Rápida de Fourier* (FFT) que se utilizó para buscar las partículas con mayor claridad y así facilitar el análisis posterior en el estudio cristalográfico. El procedimiento se repitió en diferentes zonas de la muestra a fin de obtener análisis representativos.

- Difracción electrónica SAED:

en el estudio cristalográfico de las nanopartículas obtenidas, este método representó el de mayor importancia ya que representa una relación física directa del comportamiento electrónico al colisionar con la materia. Se buscó muestrear varias zonas para obtener resultados representativos de las muestras, dando prioridad a zonas altamente pobladas, esto por la gran área de muestreo (relativo al tamaño de las nanopartículas en cuestión), que es inherente a la técnica y capacidades del equipo.

### 3.3.3. Metodología para fabricación del nanofluido NPs Pd-Pt/Mobiltherm 603

#### Nanofluido por intercambio de fase o evaporación

En esta metodología, se mezcla el aceite térmico con la microemulsión que contiene las nanopartículas, en una relación 1:1 v/v después se evapora el líquido dispersante de la microemulsión al estar dentro de un horno a 80°C durante 4 horas, se agita, y

continúa en el horno 4 horas más.

Como una vertiente a esta metodología, se lleva el sistema de nanopartículas a un estado posterior a los resultados reportados en este manuscrito, es decir a mayores tiempos de evolución del sistema de síntesis o mayor tiempo entre la adición de hidrato de hidracina y el limitador de crecimiento, 1-dodecanotiol, esto para ver la forma en que afecta la geometría de las nanopartículas, la abundancia y el tamaño de estas. Esto se consigue al agregar 1-dodecanotiol 10 minutos después de lo establecido para nanopartículas cuasiesféricas y con baja coalescencia entre ellas.

#### 3.3.4. Caracterización del nanofluido NPs Pd-Pt/Mobiltherm 603®

Los análisis que se le hicieron al nanofluido obtenido fueron; estabilidad, conductividad térmica y reología. **Los resultados de conductividad térmica no se presentan en el cuerpo del trabajo** debido a que los cambios en conductividad que se registraron están en los límites en la escala de medición del equipo utilizado para este fin (*KD2 Decagon Devices®*), comprometiendo la reproducibilidad y la fiabilidad de los resultados del experimento que no se pudieron verificar. Sin embargo, **los resultados pueden encontrarse en anexos** como material complementario y **como base de referencia para los cambios esperados en conductividad térmica para nanofluidos con características similares a las reportadas aquí**, es decir, utilizando un aceite térmico parafínico y el uso de nanopartículas menores a 10 nm, recubiertas con tensioactivo, en el rango de temperatura de 10 a 50°C. En general, con las características reportadas en el capítulo 4.1.

- Estabilidad coloidal Este estudio se llevó de manera visual y con ayuda de un espectrofotómetro UV-Vis, con el cual se realizó el seguimiento de su absorción por 7 días, que elucidara la disminución de la absorbancia como consecuencia directa de la sedimentación de las partículas. De la misma evaluación en el tiempo, se graficó el porcentaje de disminución de absorción versus el tiempo en días para apreciar más fácilmente el decaimiento de la absorción que se relacionaría al crecimiento y sedimentación, la curva de porcentaje de absorción se hizo tomando como referencia un punto a cierta longitud de onda, en este caso a 480 nm, que es uno de los puntos en longitud de onda donde en cada medición la curva presenta

las menores perturbaciones y por lo mismo, menor desviación estándar.

- Conductividad térmica

Esta evaluación se realizó bajo el principio de hilo caliente con un error máximo reportado por el fabricante del equipo de 5%, todos los datos para conductividad que se presentan representan valores promedios de 3 mediciones para disminuir el error causado por pequeñas variaciones intrínsecas y extrínsecas del proceso de medición y configuración experimental, se procuró disminuir las vibraciones existentes a la hora de las mediciones, tales como aire acondicionado, equipos ventilados, vibraciones causadas por tránsito en el laboratorio y variaciones de temperatura al momento de la medición. Esta condición final se logró al utilizar un sistema calefactor y recirculador de agua a la temperatura deseada entre cada medición, misma que se monitoreó por el mismo equipo, un termopar en una apertura del diseño experimental y el hilo (aguja del equipo KD2). Cuando estos dispositivos hubiesen marcado un equilibrio térmico, se realizaba la medición, las mediciones reportadas fueron en todos los casos menores a una variación de  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ .

Debido a las características del aceite térmico seleccionado y del equipo utilizado para medir la conductividad térmica, y por recomendación del manual de usuario de dicho equipo, se utilizó la resistividad térmica obtenida en cada medición como medida de la conductividad, esto por las cifras significativas en el display del equipo.

## Capítulo 4

# Resultados y discusión

### 4.1. Síntesis Nps Paladio-Platino

En los procesos de síntesis bottom up de nanopartículas metálicas, los iones pasan de serlo para formar átomos metálicos, que se agregan entre sí y al mismo tiempo se desarreglan para moverse libremente en un ciclo de "va y ven", hasta que la semilla cristalina alcanza el tamaño crítico, entonces, el crecimiento continúa para conformar partículas, esta cinética puede ser seguida con las absorciones características de los iones metálicos y de los mismos metales, para metales de transición estas absorciones generalmente se dan en la zona ultravioleta-visible del espectro electromagnético [13].

Para confirmar el estado de las soluciones precursoras, ya que las absorciones obtenidas de éstas dentro de la microemulsión empleada no muestran los picos característicos reportados para las soluciones utilizadas, es importante demostrar el buen estado de los precursores metálicos propuestos para la formación de las nanopartículas.

En la figura 4.1 se graficaron los espectros de absorción obtenidos para las soluciones precursoras de los metales, paladio y platino. El espectro obtenido para la solución de  $H_2PtCl_6$  al 0.4 mM en etilenglicol (EG), ya que por la constante dieléctrica puede ser que ayude a elucidar mejor la absorbancia de los iones en solución, muestra un pico de absorbancia intenso a los 267 nm, el cual muestra un pequeño corrimiento al rojo en comparación a aquel altamente reportado a 260 nm, que es la absorbancia característica para la especie  $[PtCl_6]^{2-}$  [31,34], por otra parte, es también reportado que la solución puede presentar un corrimiento a 268 nm debido a la polaridad o constante dieléctrica

del medio, fomentada por los grupos funcionales en el entorno [32, 34, 44]. Cuando el medio es EG la absorbancia se da justamente 268 nm, que muestra un total acuerdo para lo graficado de la especie  $[PtCl_6]^{2-}$  en EG [45]. Generalmente, un medio con una constante dieléctrica mayor provoca un corrimiento a frecuencias menores, en cambio, un coeficiente menor puede generar un desfase al azul. Por otro lado, también es reportado que para la especie  $[PtCl_4]^{2-}$  se presente una absorción a aproximadamente los 202 nm [32, 33], dicho fenómeno no se alcanza a presentar en este caso, probablemente a la aún elevada concentración que impide la elucidación de la señal sin el ruido característico en el espectro de absorción o/y al entorno circundante.

En el caso de la solución de  $H_2PdCl_6$  a una concentración de 1.2 mM en agua desionizada ( $18.2 M\Omega \cdot cm$ ) obtuvimos el pico de absorbancia característico de la especie  $[PdCl_4]^{2-}$  a 427 nm en longitud de onda, en la literatura se reportan absorciones de los 415 a los 440 nm [35–37], resultados que pueden ser atribuidos a los desplazamientos que podrían producirse por la polaridad del medio, temperatura y factores ambientales, en este caso también observamos una clara absorbancia a los 320 nm, la cual se podría deber a la presencia de otro complejo iónico con un menor estado de oxidación, probablemente  $[PdCl_2]^{2-}$  [36].

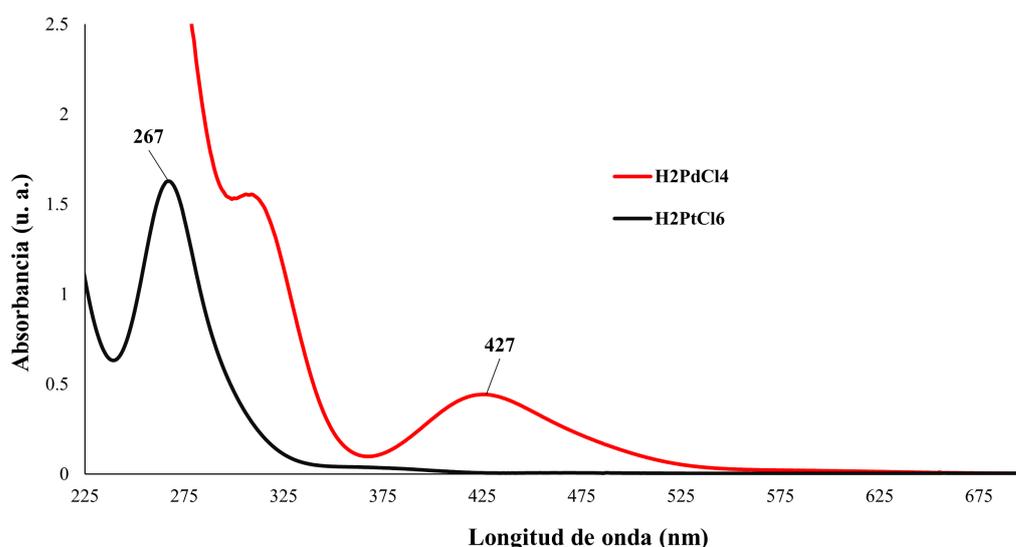


Figura 4.1: Soluciones precursoras de Pd y Pt en la síntesis de las nanopartículas Pd-Pt. La solución de  $H_2PdCl_6$  al 1.2 mM en agua con la absorción característica a 427 nm y, el  $H_2PtCl_6$  al 0.4 mM en EG, con su absorción conocida a 267 nm.

Ahora bien, en la figura 4.2 se presenta el espectro experimental encontrado para la solución de  $PtCl_6^{2-}$  en la microemulsión conformada por agua/AOT/isooctano, que se compara con el espectro obtenido después de 40 minutos de haber agregado el agente reductor. En esta transición, se encuentran dos etapas claras; cuando se agrega el hidrato de hidracina, la dispersión pasa inmediatamente de una tonalidad amarillo claro a una apariencia incolora que después va adquiriendo una tonalidad grisácea y finalmente a una coloración casi negra a los 40 minutos. Como consecuencia de la reducción y formación de las nanopartículas de platino, el hombro de absorción a 370 nm de la especie iónica  $PtCl_6^{2-}$  desaparece, adquiriendo un comportamiento ampliamente reportado para nanopartículas de Pt, las cuales no absorben a una longitud de onda característica en el rango del espectro UV-Vis [40].

Por resultados experimentales en microscopía electrónica, en la figura 4.3 encontramos nanopartículas de Pt que rondan los 3 nm de diámetro las cuales se ven inmersas en el material utilizado para formar las microemulsiones y además por el 1-dodecanotiol que se utilizó para estabilizar las nanopartículas, es decir, para evitar su crecimiento y consecuente precipitación.

De manera análoga a la expuesta anteriormente para el platino, en la figura 4.4 se presenta el espectro obtenido por la solución de  $PdCl_2^{2-}$  en la microemulsión, donde se puede apreciar una absorbancia pronunciada a los 279 nm y otra con una pendiente máxima en la zona de 427 nm debido a las especies iónicas presentes influenciadas por el entorno, al agregar el agente reductor estas absorbancias van desapareciendo hasta que a los 25 minutos desaparecen y el espectro no muestra un pico de absorción preferencial en el rango evaluado, sin embargo, al igual que para el platino, se aprecia una creciente absorbancia a longitudes de onda menores, que puede deberse también al medio en el cual se están evaluando. Por otro lado, la coloración previa a agregar el reductor es una especie de café y amarillo, cuando se agrega el reductor va cambiando progresivamente hasta alcanzar un color café casi negro, que se atribuye a la reducción de las especies iónicas y a la formación y crecimiento de las semillas cristalinas para formar las Nps de Pd [38, 39].

En la figura 4.5 se presenta una micrografía de TEM que se obtuvo de la micro-

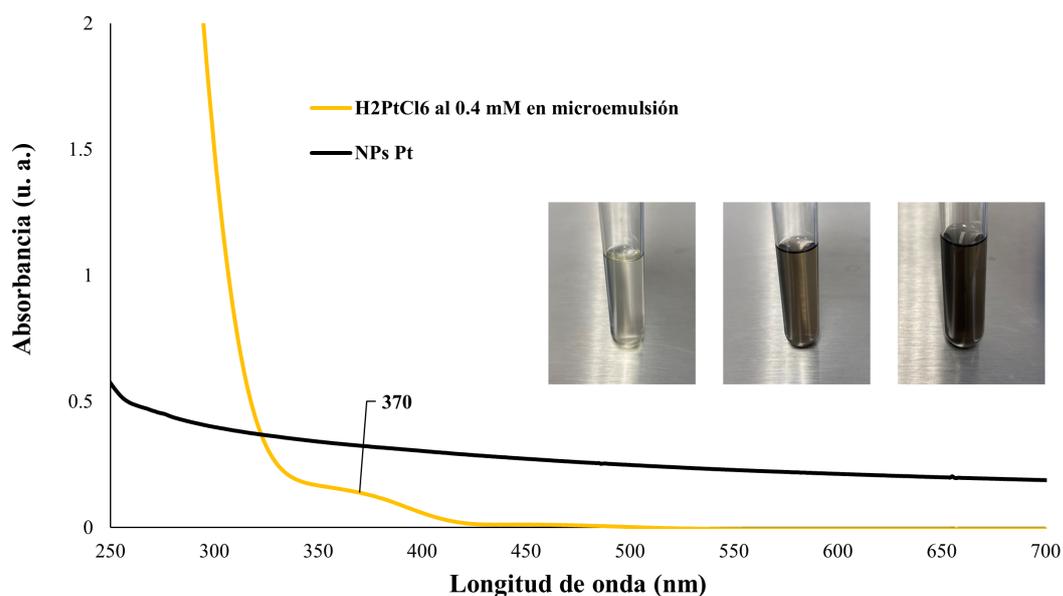


Figura 4.2: Espectro de absorbancia del  $H_2PtCl_4^{2-}$  y el espectro después de 40 min de haber agregado hidrato de hidracina. Se muestra cambio de coloración de izquierda a derecha desde un estado previo al reductor y 40 min después de él, respectivamente que a su vez es atribuido a la reducción de las especies iónicas y formación de las nanopartículas de platino.

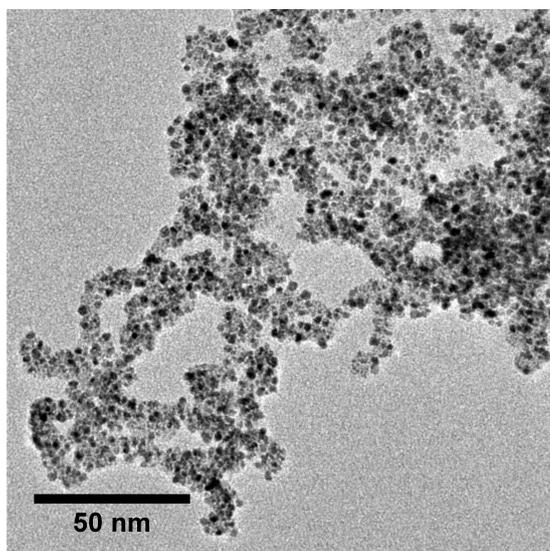


Figura 4.3: Micrografía de TEM de las nanopartículas de platino. Las NPs se observan inmersas en el tensioactivo utilizado en la formación de la microemulsión antes mencionada. Las nanopartículas que se obtuvieron poseen de un diámetro de al rededor de los 3 nm.

emulsión con el  $H_2PdCl_4$  una vez cumplido el tiempo requerido para la conformación de las nanopartículas de Pd. Se haya que se trata de nanopartículas que rondan los 3.8 nm de diámetro las cuales presentan coalescencia entre sí, sin embargo, tampoco

presenta grandes aglomerados conservando aun relativa estabilidad coloidal, por otra parte, al igual que los resultados que se presentan en las nanopartículas de Pt, las partículas parecen estar embebidas en una sustancia no del todo transparente al haz de electrones, por lo que las micrografías presentan bajo contraste con respecto al fondo.

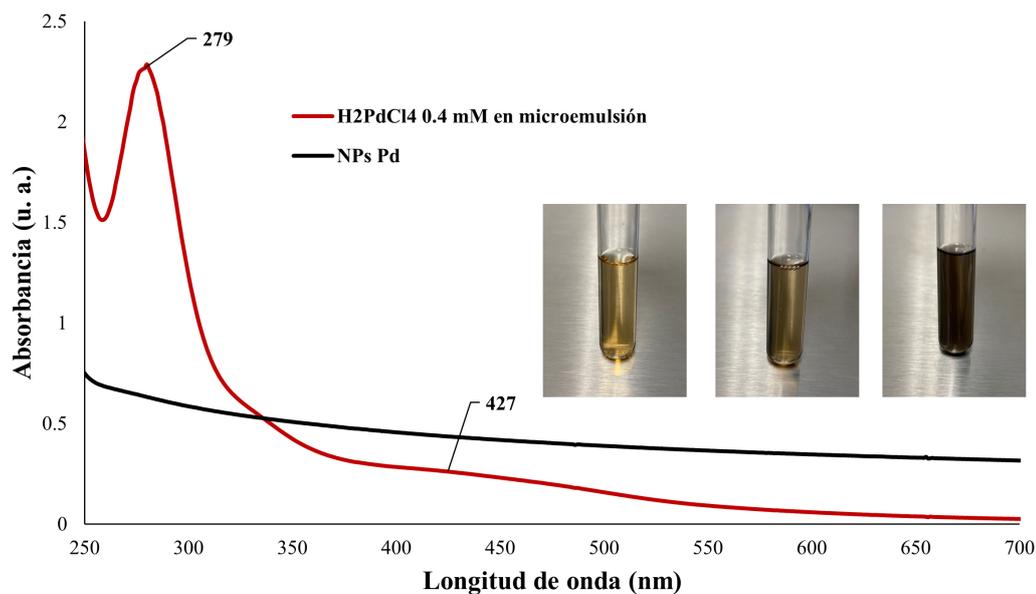


Figura 4.4: Espectro de absorción de  $H_2PdCl_2$  en la microemulsión y el espectro de absorción de las Nps de paladio después de 25 minutos después de haber agregado el hidrato de hidracina. Evolución de la coloración de la dispersión antes y a los 25 minutos del reductor.

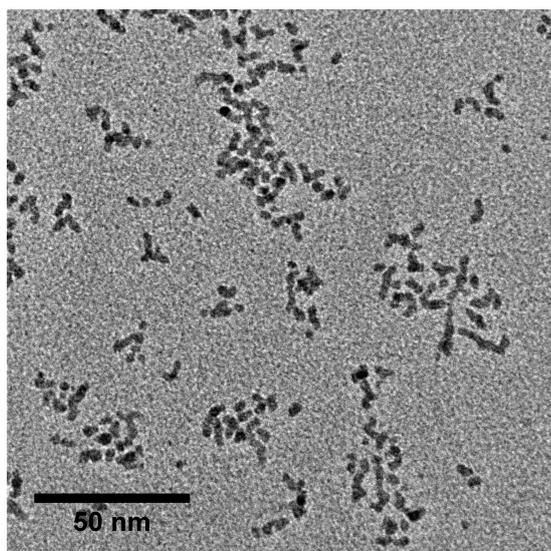


Figura 4.5: Micrografía electrónica TEM de nanopartículas de paladio con coalescencia entre ellas. Aquí las Nps poseen un diámetro que ronda los 3.8 nm.

Los procesos de reducción y nucleación de las sales metálicas precursoras para las nanopartículas Pd-Pt poseen diferentes cinéticas, diferenciadas por los tiempos que presentan en formarse las NPs. Para el  $PdCl_4^{2-}$  el tiempo requerido para llevar a cabo este proceso fue de 25 minutos, mientras que para formar nanopartículas a las condiciones descritas partiendo de  $PtCl_6^{2-}$  con la metodología descrita se tomó 40 minutos, fenómeno atribuido a los potenciales estándar de reducción para los materiales en cuestión, ya que para el  $PdCl_2^{2-}$  se necesita menor potencial de electrodo para que se lleve a cabo la reacción de reducción cuando se agregan  $2e^-$ . En la tabla 4.1 se presentan los potenciales estándar de reducción para platino y paladio.

Cuadro 4.1: Potenciales estándar de reducción para platino y paladio [41]

Reacción de reducción	$E^\circ$ (V vs. SHE)
$PtCl_6^{2-} + 4e^- \rightarrow Pt^0 + 4Cl^-$	+0,74
$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt^0$	+1,180
$Pd^{2+} + 2e^- \rightarrow Pd^0$	+0,915

Cuando se procura la reducción simultánea de las especies iónicas precursoras, el tiempo para la formación de las nanopartículas se ve reducido, siendo 20 minutos el tiempo de espera estándar para nanopartículas Pd-Pt con las características que se presentarán en las siguientes páginas. Este fenómeno es común en metales, análogo a la protección galvánica, en la que el metal anódico se corroe para proteger al catódico o más noble, en este caso es posible que la reducción del Pd fomente la reacción del Pt promoviendo la generación de especies iónicas de Pd, pero en presencia de un agente reductor, el cual esté forzando la reducción, el proceso sea de manera cíclica permitiendo la mutua incorporación de los átomos metálicos a la red cristalina en formación o núcleo de la semilla metálica. Por otro lado, es importante hacer notación de que la cinética de formación de las nanopartículas metálicas se ve modificada con el volumen de síntesis que se esté preparando, al menos los resultados que obtuvimos así lo demuestran, un ejemplo de ello lo vemos en el escalado de síntesis, que se realizó para la fabricación del nanofluido.

En la figura 4.6 se presenta el espectro obtenido de manera experimental de los ácidos metálicos y la reducción simultánea de los precursores de platino y paladio, la

solución acuosa dentro de la microemulsión presenta una leve absorción a los 455 nm ocasionada por las distintas especies iónicas de los precursores  $H_2PdCl_4$  y  $H_2PtCl_6$ , y la alta polaridad del medio circundante, el agua. Al agregar el agente reductor dicha absorción desaparece hasta que no es posible, en la región del espectro electromagnético utilizado, identificar un pico en la banda de absorción que podamos atribuir al SPR de la química de las nanopartículas formadas. Sin embargo, la desaparición de la absorción nos indica la reducción de los iones y, el cambio de coloración que se observa es atribuible a la formación de nanopartículas metálicas [ [39]], ya que al hacer incidir un haz láser el camino óptico es iluminado, indicando la presencia de pequeñas partículas, aunque dentro de un rango nanométrico por el carácter transparente de la dispersión.

Como podemos ver en la figura 4.7, obtuvimos partículas dentro de la escala "nano", observamos también buena dispersión de las partículas, baja coalescencia y formas geométricas que en su mayoría asemejan ser circulares (2D), no obstante, las nanopartículas se encuentran inmersas en una sustancia en la cual la transmisión de electrones no es completa, por lo que se pueden observar micrografías con bajo contraste y, aparentemente, cuando se usa HRTEM se observa cierto movimiento, posiblemente a la evaporación de esta sustancia en la cual permanecen inmersas. Por ello, en futuros análisis se estudiará la posibilidad de una preparación de muestra que incluya un lavado mas vigoroso, afectando lo menos posible la geometría, composición y distribución de tamaño de las nanopartículas obtenidas, ya que no sólo es la falta en claridad en las nanopartículas, sino que también en los análisis de EDS resultan desviados, ya que como es una técnica estadística y superficial, la presencia de un medio dispersante al rededor de todas las nanopartículas desvía la composición y el porcentaje en concentraciones esperadas para los materiales que se caracterizan por HRTEM, difractogramas y difracciones de red cristalina directa.

En la figura 4.8 se presenta el histograma de distribución de tamaño de las nanopartículas, destacándose que se trata de una distribución número, y de una curva simétrica que indica una distribución normal, mediante el cual se encuentra un diámetro de partícula de 4.79 nm con una desviación estándar de 1.42 nm, un grado de polidispersidad de 1.04, parámetros que pueden ser considerados relativamente homogéneos ya que teóricamente se trata de un sistema apenas polidisperso (*índices de polidispersidad*

mayores a 1.5 indican monodispersidad) por los tamaños obtenidos, ya que cualquier variación de tamaño conlleva a una desviación pronunciada.

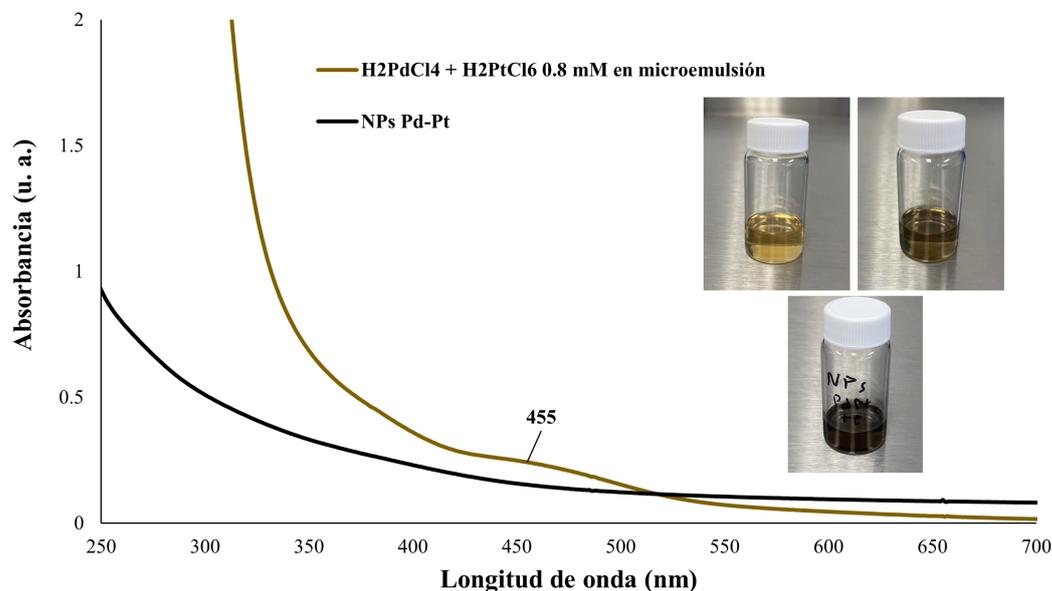


Figura 4.6: Espectro de absorbancia de los precursores  $H_2PdCl_4$  y  $H_2PtCl_6$  y espectro de la dispersión 20 minutos después de añadido el hidrato de hidracina como agente reductor. Cambio de coloración desde una tonalidad dorada-opaca hasta un café-verdoso prácticamente negro.

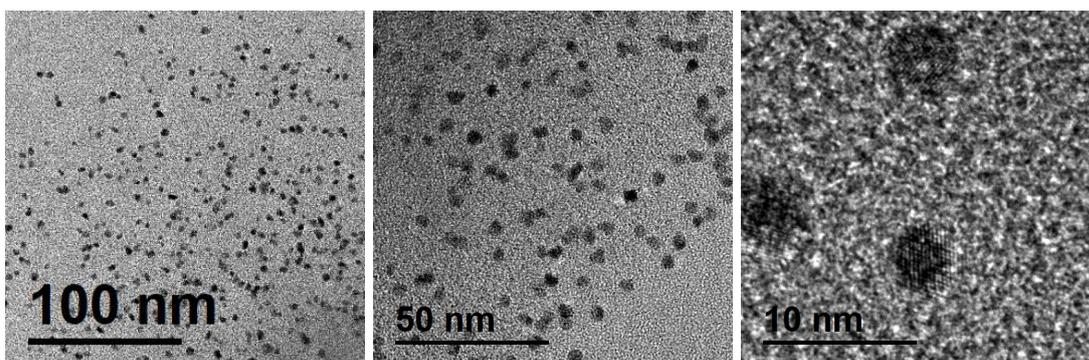


Figura 4.7: Micrografías TEM de NPs Pd-Pt a diferentes magnificaciones. *Izquierda*, se logra ver la alta concentración de nanopartículas y ausencia de precipitados mayores, *centro* se aprecian partículas con baja coalescencia, *derecha* se confirman geometrías cuasiesféricas y se elucida carácter cristalino de las NPs.

Finalmente en la figura 4.9, se comparan los espectros obtenidos correspondientes a las nanopartículas de Pd, Pt y Pd-Pt en el sistema de microemulsión, como se discutió anteriormente, para los sistemas monometálicos no se presenta absorción atribuibles a

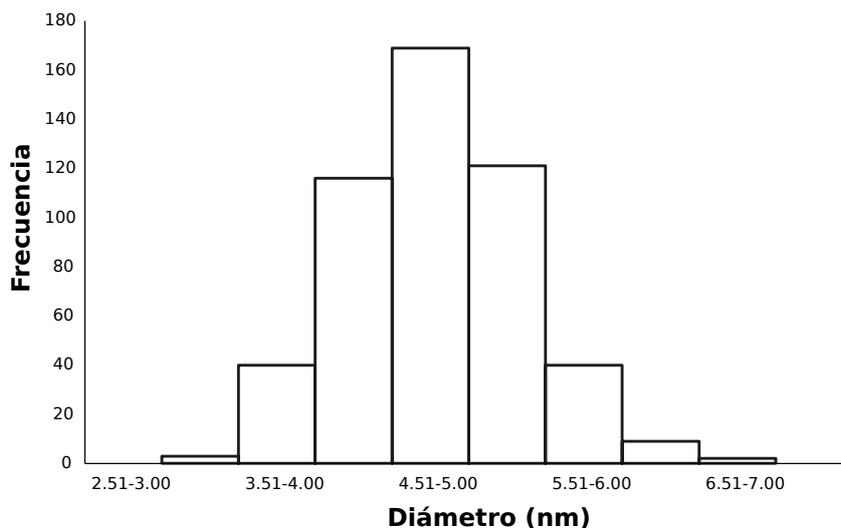


Figura 4.8: Histograma de distribución de tamaño para las NPs de Pd-Pt. Formado por la medición de 500 partículas de diferentes micrografías con ayuda del software imageJ®.

su plasmón de resonancia superficial, por lo que era de esperar que para la aleación tampoco se registrara dicha absorbancia, no obstante el espectro de absorción obtenido es acorde al que se presenta en la literatura para nanopartículas de la misma identidad química [39]. Se puede notar que en el caso del sistema con las nanopartículas bimetalicas presenta mayor absorbancia a longitudes de onda menores que aquellas NPs monometalicas.

Como conclusión preliminar de los resultados por microscopía electrónica de las nanopartículas monometalicas y las bimetalicas podemos decir que para los tres casos, la metodología de síntesis es efectiva, sin alteración real entre los parámetros de síntesis, por lo que sugiere que la obtención de nanopartículas por microemulsiones conformadas por agua/AOT/isooctano es un proceso sencillo, relativamente económico y con altos grados de homogeneidad en tamaño y geometría de las nanopartículas obtenidas.

## 4.2. Escalado de síntesis NPs PdPt

Para estudios de absorbancia, microscopía TEM y para ensayos preliminares de la síntesis de las NPs sólo se preparaban 3 mL, en cambio, para la formulación final de

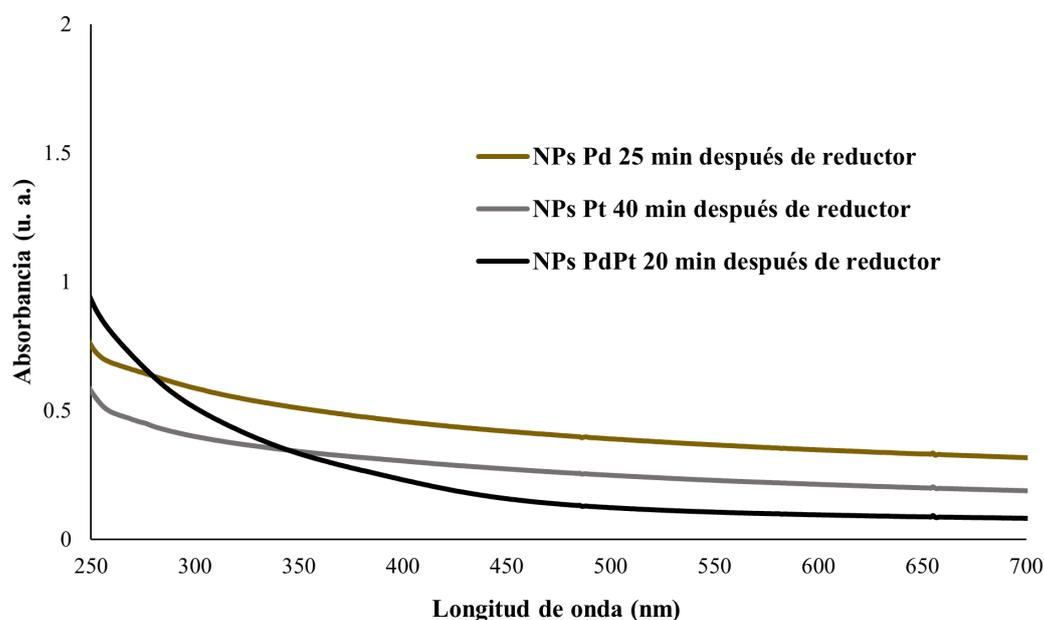


Figura 4.9: Comparación entre los espectros de absorción de las nanopartículas de Pd, Pt y las bimetalicas Pd-Pt.

los nanofluidos se requirió multiplicar este volumen por un factor de 33.33, es decir, se prepararon 100 mL.

Se encuentra interesante y necesario el análisis por microscopia de esta síntesis a 100 mL, ya que la cinética de formación de las NPs fue de sólo 1/4 del tiempo esperado para el sistema a 3 mL, necesarios para tener resultados visualmente similares. Notar que no es necesario un volumen relativamente tan grande para que el tiempo de formación de las nanopartículas se vea reducido, sino que desde que el volumen de síntesis es de 9 mL, la reducción, nucleación y crecimiento adecuado se da en aproximadamente los 5 minutos, iniciando el cambio de color inmediatamente después de agregar el reductor y agitar vigorosamente.

En la figura 4.10 se observa la coloración obtenida al paso de 5 minutos después de agregar el hidrato de hidracina, podemos observar que se trata de una solución café muy oscura y por resultados de microscopia TEM, HRTEM y su FFT en la figura 4.11 se aprecia la abundante presencia de nanopartículas, la homogeneidad en los tamaños obtenidos, la baja coalescencia y la geometría cuasiesférica de estas partículas,

encontrándose también el plano (111) de la aleación Pd-Pt.

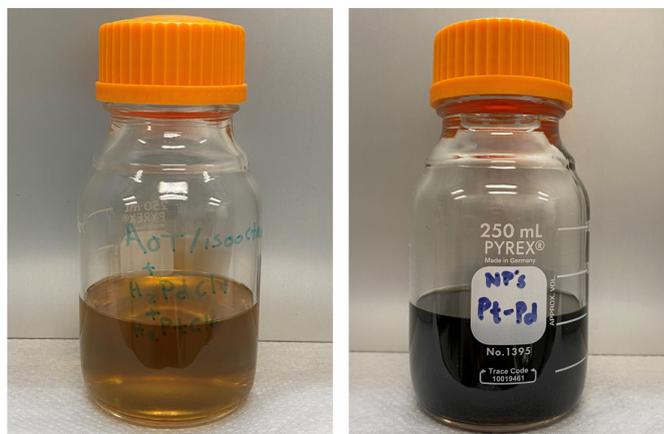


Figura 4.10: Escalado de la síntesis de NPs Pd-Pt. *Izquierda*, solución de los precursores metálicos en la microemulsión agua/AOT/isooctano. *Derecha*, NPs Pd-Pt con 1-dodecanotiol, 5 min después de haber agregado el agente reductor.

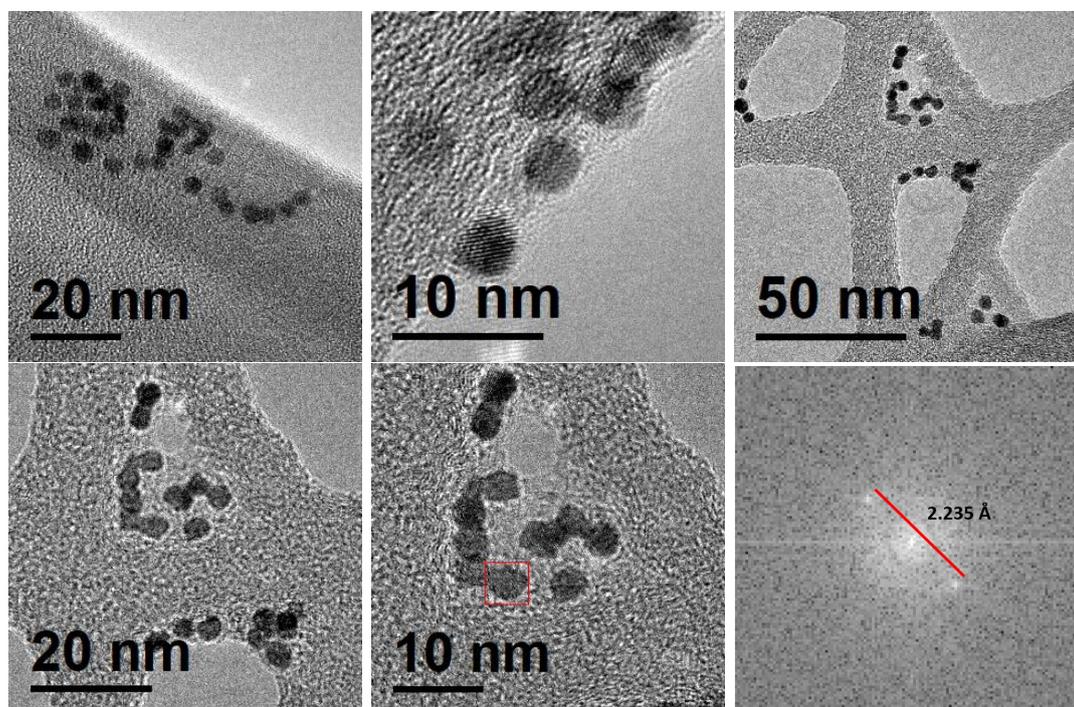


Figura 4.11: Micrografías TEM de las NPs Pd-Pt cuando se escaló el método. Se observan partículas cuasiesféricas inmersas en restos del tensioactivo y/o 1-dodecanotiol y, *imagen inferior derecha* difractograma que muestra una distancia interplanar de 2.235 Å, tentativamente la correspondiente a los planos (111) en estructura cristalina FCC para PdPt.

Con la intención de observar e intentar relacionar lo que sucedía con la conductividad térmica cuando en lugar de usar nanopartículas casi esféricas de baja coalescencia y diámetros de partícula tan pequeños como los obtenidos en el presente manuscrito, se convino fabricar NPs en las cuales la cinética de crecimiento continuara hasta un punto después del estandarizado en este trabajo. Ya que los resultados que se habían obtenido por el análisis de conductividad térmica no fueron lo suficientemente significativos para la presentación en este manuscrito, se decidió estudiar el sistema a un mayor tiempo de reacción.

En la figura 4.12 se muestran tres micrografías representativas de la síntesis de NPs PdPt tras aumentar el tiempo de reacción antes de agregar el agente estabilizante con el fin de observar el comportamiento que tomaba la conductividad térmica, el tamaño promedio de las nanopartículas fue de  $8.16 \text{ nm} \pm 1.651 \text{ nm}$ , como lo muestra el histograma correspondiente.

Se considera importante el análisis no sólo del cambio en tamaño y forma de las nanopartículas, sino de la segregación que pudiese haber de nanopartículas monometálicas.

De micrografías HRTEM en la figura 4.13 obtuvimos información adicional sobre el cristal, ya que en este se alcanzan a ver las franjas de red, aprovechándose para aplicar el algoritmo matemático de transformada rápida de Fourier (FFT), al área descrita en la micrografía, para obtener un difractograma que muestre diversos planos cristalográficos; representados e indexados en el esquema inferior.

Ahora bien, por difracción electrónica se obtiene información directa de la muestra, que se produce tras la interacción de electrones que se comportan como partículas, difractándose en direcciones específicas dominadas por la disposición espacial cristalográfica, que cumplen con la ley de Bragg.

En la figura 4.14 podemos apreciar el patrón característico formado por las nanopartículas Pd-Pt, esta difracción nos revela la existencia de diferentes planos coplanares entre sí, también, debido a la existencia del tensioactivo AOT y 1-dodecanotiol, se observan "aros" de mayor o menor intensidad debido a la relativa existencia de planos

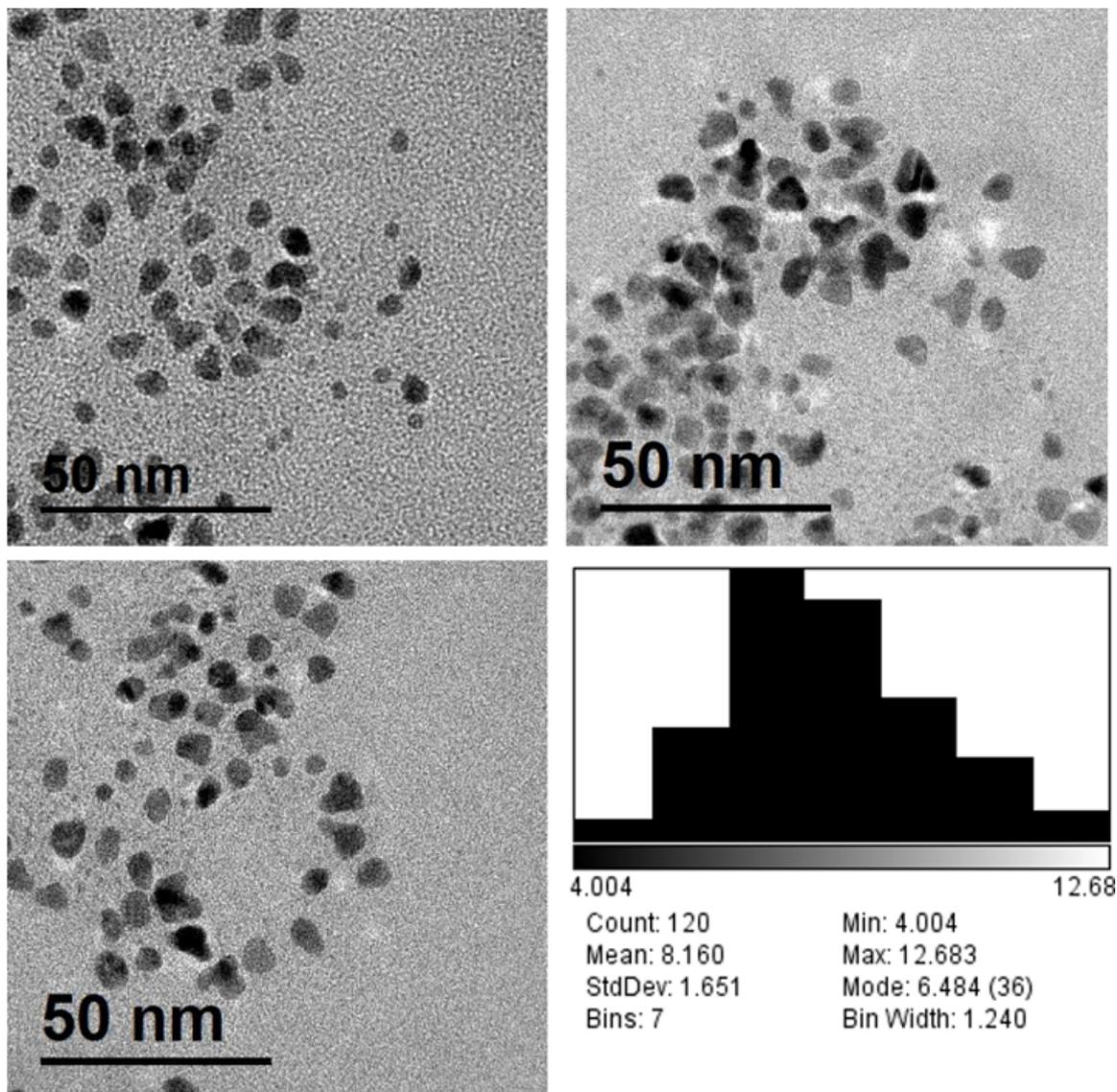


Figura 4.12: Micrografías TEM e histograma de distribución de tamaño (*distribución número*) de las nanopartículas con más tiempo de reacción antes del estabilizador 1-dodecanotiol. Histograma formado por 120 partículas; el diámetro de se tomó como la parte más angosta de cada nanopartícula. software ImageJ®.

transversales al eje de zona del haz incidente, por ello, para el material obtenido se aprecia que las nanopartículas tienen un crecimiento cristalino preferencial en el plano (111). El indexado de las distancias correspondientes a los distintos planos cristalográficos nos revela de que se trata de una aleación metálica de Pd-Pt a una relación atómica de 1:1, en una estructura cristalográfica cúbica centrada en las caras con un parámetro de red teórico de 0.3896 nm, según el PDF del JCPDS 03-065-6418.

De los resultados obtenidos por HRTEM su difractograma y SAED se obtiene el

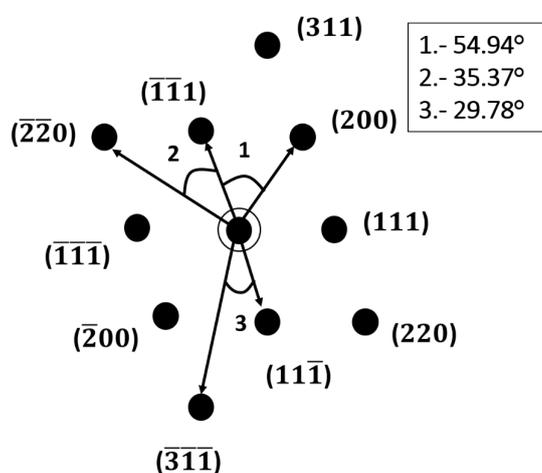
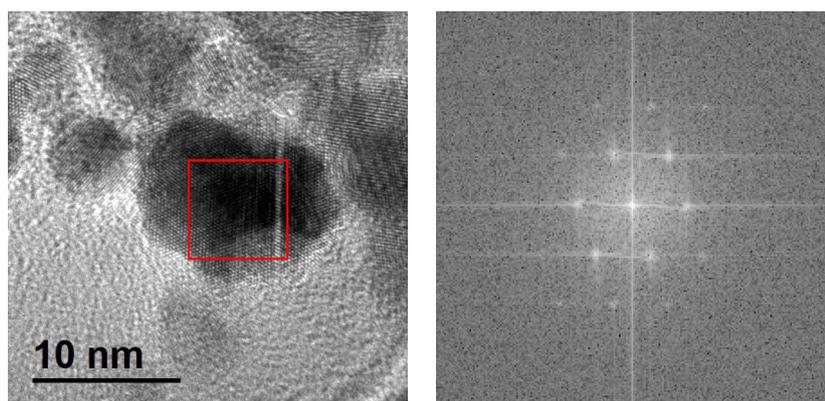


Figura 4.13: Difractograma característico obtenido tras aplicar la FFT a una nanopartícula de la síntesis Pd-Pt 1:1 molar. Se señalan las distancias interplanares y la indexación de estas al haber concordado con los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311), que a su vez indican una aleación Pd-Pt en una relación 1:1 atómica.

cuadro 4.2, que relaciona la información obtenida de manera experimental y los reportados por la ficha de JCPDS 03-065-6418 que son los parámetros para una aleación PdPt en una relación atómica de 1:1.

Cuadro 4.2: Correlación entre ficha cristalográfica y valores obtenidos del análisis cristalográfico experimental de las nanopartículas Pd-Pt a partir de HRTEM-FFT y, SAED.

Plano	Distancia interplanar(Å)	%E	Ángulo coplanar con( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )	%E
( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )	2.242	0.31	—	—
(200)	1.947	0.05	54.94	0.38
(220)	1.388	0.79	35.37	0.31
(311)	1.189	1.18	29.78	0.98

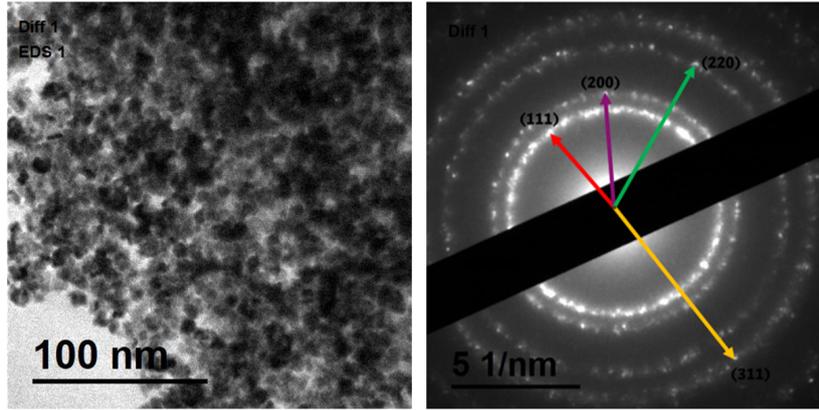


Figura 4.14: Difracción electrónica SAED característica para la síntesis de NPs Pd-Pt, que comprueba su estructura cristalográfica (Cúbica centrada en las caras) para la aleación PdPt a una relación atómica de 1:1.

Por los resultados presentados anteriormente se puede inferir que la solución sólida o aleación de los metales paladio-platino obtenida, puede estar dentro de lo que se conoce como aleación sustitucional, esto indica que los lugares o puntos de red en su estructura pueden estar ocupados ya sea por uno u otro metal constituyente de la aleación.

Para que lo anterior ocurra, es decir, para poder tener una aleación atómica de 1:1, y, que además sea una aleación sustitucional, se deben cumplir los requisitos o reglas de *Hume-Rothery*, que son; electronegatividad similar, diferencia en el radio atómico del 15% o menor, misma estructura cristalina y valencia similar, que como se menciono anteriormente, estos metales cumplen lo requerido. De manera experimental, pero aun estadística, se puede determinar si se trata o no de una aleación de estas características al graficar la ley de Vegard, que se resume por la ecuación 4.1, la cual dice que existe una relación lineal entre el parámetro de red del cristal y los parámetros de red de los elementos constituyentes, es decir que la suma de las medias de los parámetros de red ( $a$ ) de dos metales monoatómicos ( $A$  y  $B$ ) debe ser igual al parámetro de red de una aleación sustitucional ( $a_{AB}$ ).

$$\frac{a_A}{2} + \frac{a_B}{2} = a_{AB} \quad (4.1)$$

De las micrografías de HRTEM, medimos las distancias interplanares y después relacionamos estos valores con el parámetro de red correspondiente ( $a$ ), por la relación existente entre la distancia interplanar ( $d$ ), el plano cristalino correspondiente denotado

por sus índices de Miller ( $h k l$ ) y la estructura cristalográfica de la que se trata, para el sistema cúbico esta relación se resume por la ecuación 4.2 y 4.3.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4.2)$$

$$d_{hkl}(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}} = a \quad (4.3)$$

En la figura 4.15 podemos encontrar lo anterior aplicado a las NPs de Pd-Pt obtenidas, donde se puede observar que obtuvimos un parámetro de red experimental estadístico de 3.9002 Å, que nos proporciona una concentración atómica relativa experimental de 66 % átomos de paladio en la estructura cristalográfica de la nanoaleación obtenida, esto puede ser en parte atribuido a la pronta incorporación del Pd a la estructura cristalográfica (*que vemos en las cinéticas para las nanopartículas monoatómicas*) y, ya que el plano que obtenemos mayormente es el (111), mismo que demuestra ser el más activo, es decir; se comporta como un impulsor de átomos que estén fuera de las micelas o en micelas colisionantes a que difundan en la micela con su semilla cristalina en crecimiento, ocurrido esto, puede presentarse una competencia de los átomos de diferente identidad química por los puntos de red más activos, favoreciendo a que sean ocupados mayormente por el átomo más reactivo, el Pd. Por otra parte, los resultados de este análisis depende del número de partículas analizadas, además, por las pequeñas diferencias entre los parámetros de red de los metales constituyentes, cualquier particularidad o tendencia en los valores tomados fomentaría una desviación considerable en el parámetro de red experimental calculado.

### 4.3. Fabricación de nanofluido Paladio-Platino/Mobiltherm 603®

El nanofluido que se muestra en la figura 4.16 fue fabricado por el método de evaporación o intercambio de fase que se puede revisar en 3.3.3, en este método los procesos perjudiciales para fabricar nanofluidos por el método de dos pasos son evitados, ya que el cambio del fluido dispersante de la solución coloidal ocurre poco a poco al ir evaporando al isooctano de la microemulsión. Esto genera nanofluidos más estables que

#### 4.3. FABRICACIÓN DE NANOFLUIDO PALADIO-PLATINO/MOBILTHERM 603®59

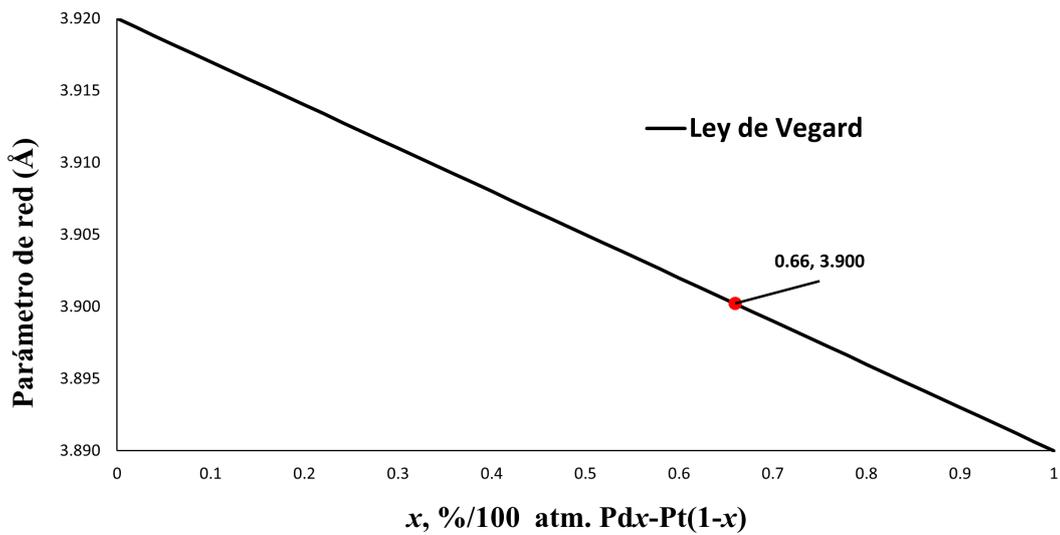


Figura 4.15: Concentración atómica experimental estadística de paladio en las NPs Pd-Pt, obtenida por la relación geométrica del sistema cristalino y la ley de Vegard. Nota: Los valores obtenidos representan 30 distancias interplanares de distintos planos de la red.

aquellos preparados por la metodología convencional de precipitar las nanopartículas para después redispersar en el fluido convencional.



Figura 4.16: Fotografía de nanofluido fabricado por intercambio de fase por evaporación a una concentración; metodología de síntesis:aceite Mobiltherm 603® de 50 % V/V.

En la figura 4.17 se muestran los espectros de absorbancia obtenidos durante 7 días, los cuales por el decremento en la intensidad de absorbancia del haz de luz indica la segmentación de partículas, es decir, la formación de familias de nanopartículas a lo

largo de la cubeta de medición, (*entiéndase familias como partículas que caen en cierto rango de tamaños*).

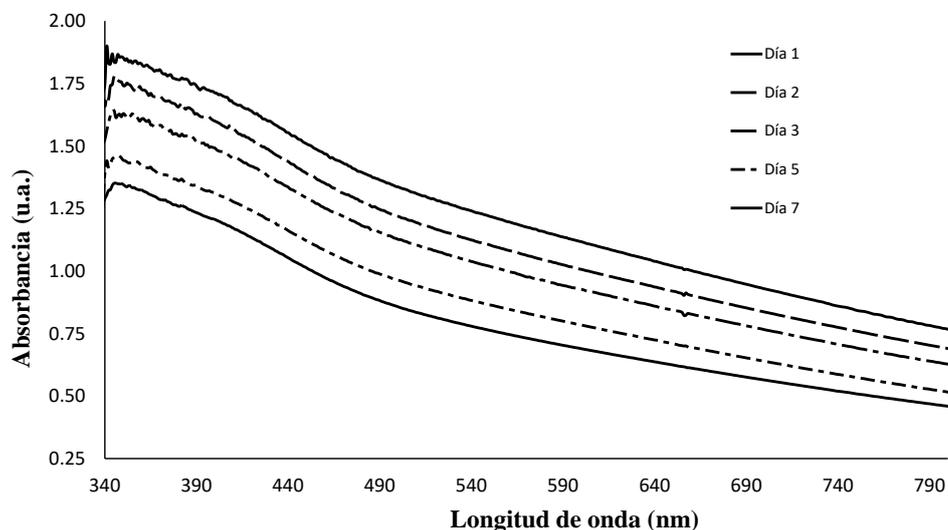


Figura 4.17: Espectros de absorción obtenidos por UV-Vis del NF NPs PdPt/Mobiltherm 603®. Esta cinética se siguió por un total de 7 días, donde después del 6to día se observan los primeros precipitados importantes en el fondo del contenedor.

En el seguimiento que se le dio al NF NPs Pd-Pt/Mobiltherm 603®, se registró que la presencia de precipitados visibles en el fondo del depósito ocurrió al 6to. día. La apariencia de los precipitados era en forma de polvo fino color negro, pero como pudimos ver en la gráfica anterior, el comportamiento de absorbancia durante los 7 días sugiere que la precipitación se dio paulatinamente, como complementario a los resultados del seguimiento por absorbancia, en la figura 4.18 se presenta el decremento en porcentaje de absorbancia que tuvo el nanofluido, podemos notar que después de las primeras 24 horas el nanofluido presentaba prácticamente la misma absorción, situación que disminuyó de manera acelerada de las 24 a las 48 y aún más rápido de las 48 a las 72 horas, representando un decremento en absorción del 15.05 % del 2do. al 3er. día, para después sólo disminuir un 11.66 % en dos días y finalmente un 6.57 % del 5to. al 7mo. día.

Lo anterior demuestra que el intercambio de fase en la fabricación del nanofluido induce a conservar en buena medida el estado disperso que tenían previamente las na-

### 4.3. FABRICACIÓN DE NANOFLUIDO PALADIO-PLATINO/MOBILTHERM 603®<sup>61</sup>

nanopartículas, pero por las características del medio y el recubrimiento de las NPs se producen aglomeraciones que terminan precipitándose, fenómeno que disminuye con la disminución en la concentración de coloides, ya que los procesos de coagulación disminuyen de manera proporcional.

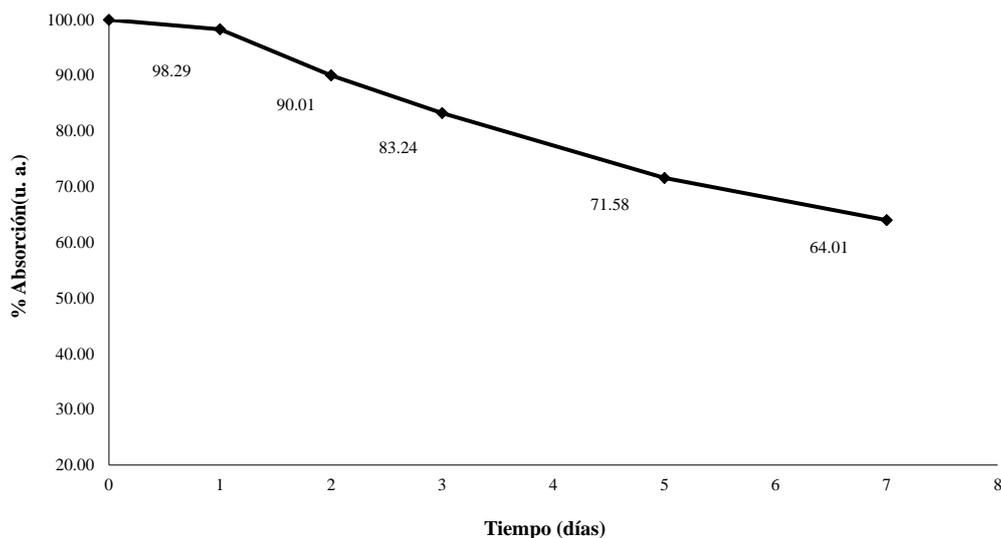


Figura 4.18: Porcentaje de absorción del NF NPs Pd-Pt/Mobiltherm 603®. Formado a partir de los datos obtenidos en los espectros UV-Vis del NF por 7 días, tomando como referencia la absorción a 480 nm.

Al día 7, los precipitados son abundantes para el NF, pero aún, fácilmente re-suspendidos tras aplicar una agitación mecánica, los valores obtenidos después de esta última re-suspensión no se presentan, pero se estiman parecidos a los presentados.

Por los resultados anteriores se concluye que el NF obtenido representa un nanofluido estable hasta el quinto día, ya que no presenta ningún precipitado a simple vista y que el porcentaje de absorción es aún del 71.58 %, donde los coágulos aún permanecen en suspensión y una agitación mecánica podría ser suficiente para des-aglomerar las nanopartículas.

Es importante recordar que en las implementaciones de nanofluidos como fluidos transferentes en aplicaciones de obtención de energía solar térmica, estos están en constante movimiento, situación que de cierta manera reduce la necesidad primordial de que

se obtengan nanofluidos totalmente estables. Un estudio concienzudo en estabilidad de nanofluidos con énfasis en la aplicación deberá integrar evaluaciones en; velocidades de flujo, regímenes de flujo, rango de temperaturas y tiempos de reposo.

En la figura 4.19 se presenta la curva de flujo para el aceite térmico Mobiltherm 603® y la correspondiente para el nanofluido, a simple vista podemos apreciar que el fluido base antes y después de añadir las NPs poseía un comportamiento Newtoniano, siendo este un resultado esperado por tratarse de nanopartículas prácticamente esféricas, y de tamaños menores a 10 nm. Resultado favorable en fluidos de trabajo ya que facilita el manejo y simplifica el análisis y condiciones experimentales. También podemos observar la notable diferencia en las pendientes de las rectas indicándonos un gran cambio en viscosidad entre el fluido base y el nanofluido, hecho que vemos con más claridad en la figura 4.20, donde se muestra que la viscosidad del nanofluido fue de 0.105 mPa.s mientras que para el aceite térmico inalterado poseía una resistencia a fluir de 1.879 mPa.s, lo que equivale a una reducción de la viscosidad entre el nanofluido y el fluido base de 94.412 %.

Puesto que en algunas aplicaciones ingenieriles es necesaria la determinación de la viscosidad cinemática, que es la razón de la viscosidad dinámica y la densidad del nanofluido o la resistencia a fluir bajo la acción de la gravedad o fuerzas inerciales sobre el fluido (*viscosímetros de gravedad*, ej. *viscosímetros Ostwald, Cannon-Fenske y Ubbelohde*). A manera de comparación, en la ecuación 4.4 tenemos la relación entre la viscosidad dinámica ( $\mu$ , mu), la cinemática ( $\nu$ , nu) y la densidad del fluido ( $\rho$ , rho).

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (4.4)$$

Por lo anterior y despreciando el cambio de densidad por la concentración de nanopartículas ya que la concentración inicial de los precursores fue de 0.4 mM, o 0.06 g si el rendimiento en la formación de las NPs hubiese sido del 100 % y, considerando también que el cambio de densidad del aceite térmico de 15°C a 20°C sea nula, podemos utilizar el valor reportado de 0.835 kg/L a 15°C, ya que la expansión volumétrica por el gradiente de 5°C debe ser despreciable por las características de un aceite para aplicaciones térmicas, tenemos una viscosidad cinemática aproximada de 2.250 cSt [=]mm<sup>2</sup>/s para el fluido base y 0.126 cSt para el nanofluido.

### 4.3. FABRICACIÓN DE NANOFLUIDO PALADIO-PLATINO/MOBILTHERM 603®63

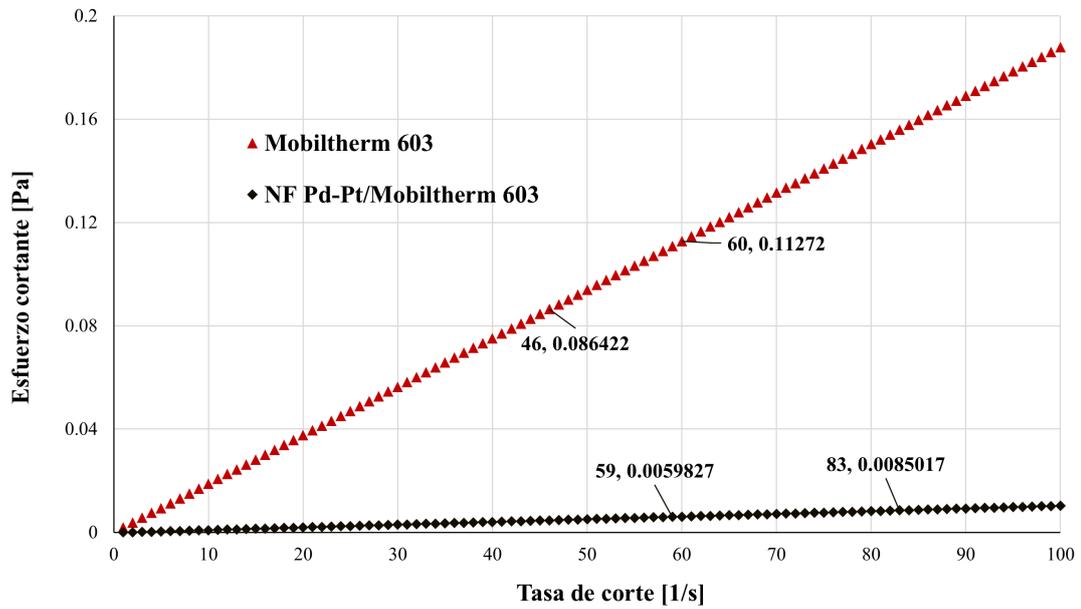


Figura 4.19: Comportamiento de flujo del aceite y el efecto de las NPs en él (a 20°C). Esfuerzo cortante vs Tasa de corte para fluido base (*en rojo*) y nanofluido (*en negro*).

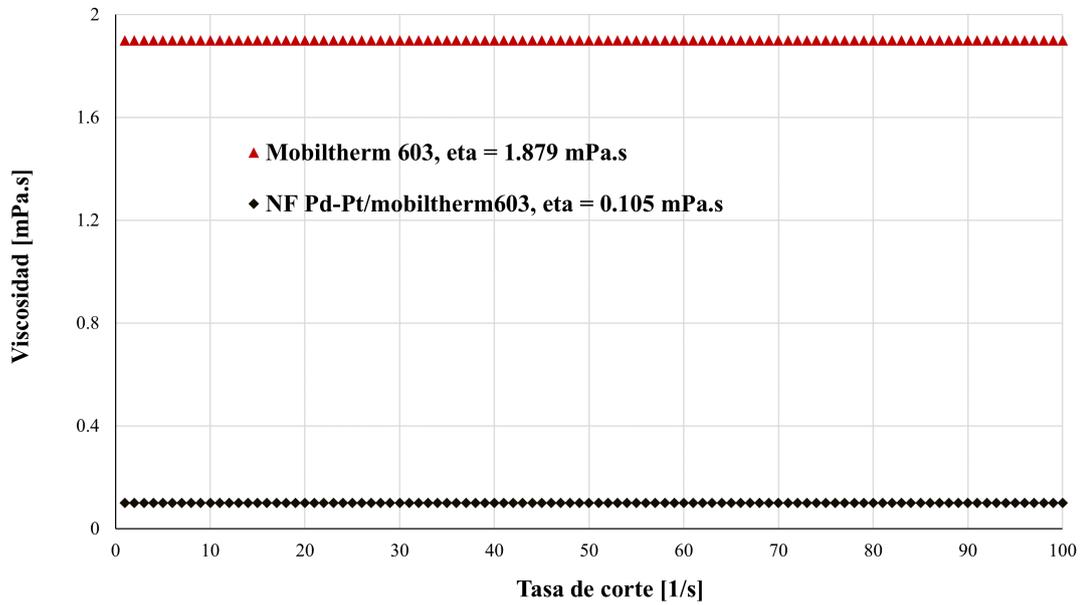


Figura 4.20: Viscosidad del aceite y el efecto de las NPs en su resistencia a fluir (a 20°C). Viscosidad vs Tasa de corte para fluido base (*en rojo*) y nanofluido (*en negro*).

El gran cambio observado en la viscosidad entre el aceite y nanofluido, facilita el panorama de implementación de estos fluidos de trabajo en muchas áreas, donde, como

en el caso de los nanofluidos, el aumento en las presiones de bombeo necesarias para mover el fluido de trabajo representa uno de los problemas principales.

De manera complementaria, para tener una idea más amplia del efecto de nanopartículas metálicas con las características ya descritas en medio fluido, en la figura 4.21 se muestra el comportamiento de flujo que presenta la microemulsión descrita en el capítulo 3.3, tratándose también de fluidos Newtonianos con o sin nanopartículas sólidas en el seno de las microemulsiones, de la pendiente de estas rectas, se puede obtener la figura (4.22), que también muestra lo que ocurre cuando se forman nanopartículas dentro de micelas en la microemulsión y el efecto que aporta el estabilizador (*1-dodecanotiol*) en el comportamiento reológico.

Como podemos ver, cuando comparamos la microemulsión y la microemulsión/NPs PdPt sin tiol podemos notar un decremento en la viscosidad de 3.21 veces, en cambio, cuando comparamos con la microemulsión/NPs PdPt con tiol, la viscosidad se reduce 2.68 veces, por lo que la contribución del 1-dodecanotiol en la reducción de la viscosidad posee una razón de 1.19 en la ausencia del 1-dodecanotiol.

Es interesante como la viscosidad disminuye bastante en presencia de las nanopartículas, ya que como sabemos la sustancia que esta en contacto directo entre las interfases sólido-líquido, compuestas de NPs y aceite, sigue siendo las colas del AOT, con lo que podemos atribuir la disminución en viscosidad al carácter sólido o a la rigidez y dureza que aportan las NPs en el interior de las micelas.

### 4.3. FABRICACIÓN DE NANOFLUIDO PALADIO-PLATINO/MOBILTHERM 603®65

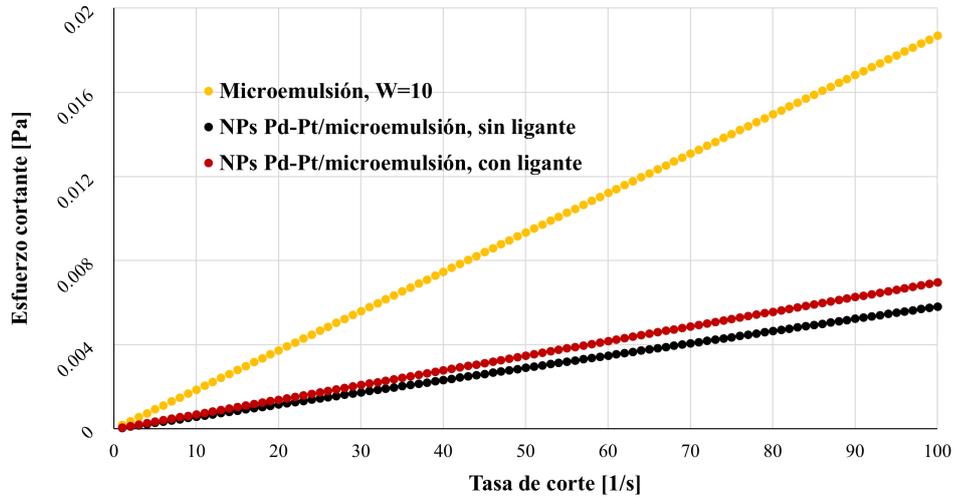


Figura 4.21: Comportamiento de flujo de la microemulsión agua/AOT/isooctano con  $W=8.5$  y el efecto de las NPs PdPt en ella (a  $20^{\circ}\text{C}$ ). Esfuerzo cortante vs Tasa de corte para la microemulsión (*en amarillo*), NPs PdPt/microemulsión sin y con 1-dodecanotiol (*en negro y rojo, respectivamente*).

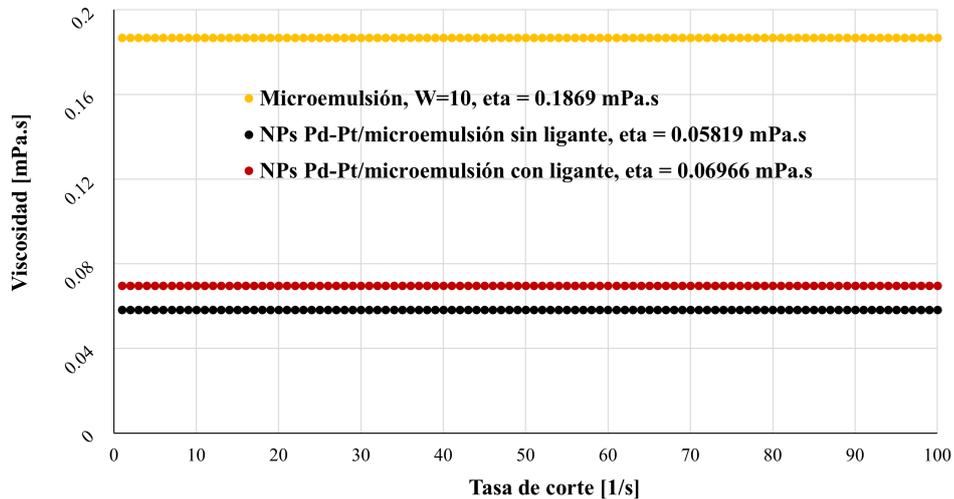


Figura 4.22: Viscosidad de la microemulsión agua/AOT/isooctano con  $W=8.5$  y el efecto de las NPs PdPt en ella (a  $20^{\circ}\text{C}$ ). Viscosidad vs Tasa de corte para la microemulsión (*en amarillo*), NPs PdPt/microemulsión sin y con 1-dodecanotiol (*en negro y rojo, respectivamente*).

## Capítulo 5

# Conclusiones

### Nanopartículas Pd-Pt

Los resultados de espectrofotometría ultra violeta-visible demuestran de manera satisfactoria la reducción de los iones metálicos precursores, también, por la evolución en los espectros de absorción podemos inferir la nucleación de la semilla principal y crecimiento de las ya nanopartículas ya que se obtuvo el espectro de absorción característico para las nanopartículas de paladio-platino, así como para los monometálicos, en todos los casos confirmándose la presencia de NPs por microscopia electrónica de transmisión, reportándose para las NPs de Pd, Pt y Pd-Pt nanopartículas con una media menor a 10 nm.

Análisis por microscopia TEM, enfocado a las nanopartículas de PdPt reveló que del método y parámetros de síntesis utilizados resultaban en todos los casos NPs cuasiesféricas, de menos de 10 nanómetros de diámetro y, para el caso reportado, de  $4.79 \pm 1.42$  nm con un coeficiente de variación del 29.64% y un grado de polidispersidad de 1.04. Además, en todos los casos, las partículas parecen encontrarse inmersas en el tensioactivo utilizado en la síntesis y/o el ligando utilizado, hecho que pudo ser tratado con la implementación de lavados que a su vez, comprometía la dispersión, y homogeneidad de tamaños de las nanopartículas reportadas.

Del análisis de difracción SAED y del difractograma obtenido de micrografías HR-TEM y la FFT, confirmamos la existencia de nanopartículas Pd-Pt. Evidenciando por ambos métodos los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311) de la estructura

cristalina cúbica centrada en las caras que corresponde a la aleación Pd-Pt en una composición atómica de 1:1.

Por los resultados del análisis de estructura por TEM, que indicaron una aleación 1:1 atómica, se realizó un estudio del parámetro de red, que demostrara que la magnitud de este fuese la suma de las medias de los parámetros de red reportados para los metales paladio y platino individualmente, según la ley de Vegard. Del análisis estadístico se obtuvo un parámetro de red que nos indicaría una proporción atómica de 66 % de paladio y 34 % de platino, aunque, tratándose de átomos con un parámetro de red muy cercano ( $3,890\text{Å}$  para paladio y  $3,920\text{Å}$  para platino) pequeñas desviaciones o tendencias en la medición pueden generar un desvío significativo en la identificación del parámetro de red promediado encontrado.

### **Nanofluido NPs Pd-Pt/Mobiltherm 603®**

Para la fabricación del nanofluido, la síntesis de las nanopartículas se detuvo a un tiempo de reacción mayor, con el fin de tener partículas más grandes y geometrías más complejas. Como resultado se obtuvo un nanofluido color negro de apariencia transparente más que translúcido. Aunque las nanopartículas poseen geometrías distintas al método estandarizado, los análisis estructurales realizados no muestran una diferencia con aquellas reportadas y estudiadas previamente.

Del análisis de estabilidad visual se concluye que el NF no presenta precipitados hasta el 6to. día de haberse fabricado, además por el porcentaje de absorción de 71.58 % que presenta el nanofluido al 5to. día después de su elaboración se concluye que representa un nanofluido estable porque ni su coloración ni su apariencia presenta diferencias.

De la reometría se obtuvieron rectas de flujo que muestran un comportamiento Newtoniano del nanofluido, al igual que el aceite utilizado como fluido base, por lo que la adición de nanopartículas con las características mencionadas no representan (*a las velocidades de corte evaluadas, temperatura y concentración*) un cambio en su comportamiento reológico. Sin embargo, la reducción en la viscosidad que presenta el nanofluido con respecto al fluido convencional fue de 94.412 % ( $1.879\text{ mPa}\cdot\text{s}$  para el

*fluido base y 0.105 mPa.s para el nanofluido*), este enorme cambio en viscosidad puede abrir oportunidad para la implementación de fluidos de trabajo ya que la potencia de bombeo o de re-circulación puede representar una disminución en energía eléctrica considerable puesto que teóricamente el nanofluido se resiste 17 veces menos a fluir que el fluido base utilizado, además, esto permite mas libertad en diseño de tuberías o equipos contenedores puesto que las presiones de operación pueden ser menores a las utilizadas convencionalmente cuando se utiliza el fluido base.

## Capítulo 6

# Recomendaciones

Para elucidar la absorción de las sales metálicas en solución; utilizar concentraciones menores de 4 mM para cada sal metálica, variar solvente y mezcla de solventes, por ejemplo, diferentes concentraciones de etilenglicol-agua, ya que a pesar de que la constante dieléctrica del etilenglicol sea menor que aquella para el agua y su índice de refracción mayor (1.43), el agua tiene una absorción prácticamente inapreciable en el rango de ultravioleta-visible, mientras que el etilenglicol tiene la absorción máxima a aproximadamente 190 nm.

Para elucidación de las franjas de red de las nanopartículas, es necesario emplear un método de lavado un poco más riguroso, puesto que un lavado brusco puede fácilmente alterar el estado y estructura de nanopartículas tan finas en tamaño como las reportadas en este manuscrito.

A pesar de haber obtenido exitosamente las nanopartículas Pd-Pt, que por las técnicas de caracterización empleadas demuestran no tratarse de óxidos metálicos, como resultados de algunas síntesis si se tuvieron algunas conformaciones óxido-metálicas, que no se pudieron caracterizar adecuadamente y por eso no se reportan en el manuscrito. Por lo anterior, se recomienda que se haga la síntesis dentro de una cámara limpia y atmósfera controlada, ya que variaciones como temperatura constante, humedad y limpieza general, son difíciles de controlar.

Comportamiento bajo flujo del sistema Nps Pd-Pt/microemulsión; sería interesante hacer un estudio del comportamiento reológico de este sistema en función de la concen-

tracción de las sales metálicas, la razón agua-surfactante, temperatura y pH o presencia de electrolitos, en función de tratar de elucidar el efecto en la carga de las micelas inversas, su tamaño y la deformación que es posible que experimenten por la presencia de electrolitos.

Nanofluidos Pd-Pt/Mobiltherm 603®; a pesar de que la temática de los nanofluidos es necesaria por las amplias aplicaciones en las cuales se les puede hacer uso, (sólo refiriéndome a aquellas para cuestiones de control de temperatura y en general energía, y sin considerar todas aquellas en otras áreas donde no precisamente se les llama nanofluidos), los metales utilizados en el presente manuscrito no representan la mejor opción para este tipo de aplicaciones, dado su costo monetario y, además tampoco poseen las mejores propiedades conductoras ni de capacidades térmicas que encaminara a almacenar energía térmica. Para este caso, es sugerible el trabajo y desarrollo de nanofluidos con óxidos metálicos que presenten mayor estabilidad, adecuación y aplicabilidad.

# Bibliografía

- [1] Koblinski, Pawel, Jeffrey A. Eastman, and David G. Cahill. "Nanofluids for thermal transport." *Materials today* 8, no. 6 (2005): 36-44.
- [2] Katiyar, Ajay, A. N. Singh, Prateek Shukla, and Tandra Nandi. Rheological behavior of magnetic nanofluids containing spherical nanoparticles of Fe–Ni." *Powder Technology* 224 (2012): 86-89.
- [3] Li, Dandan, Yuchen Xie, Huaisong Yong, and Dazhi Sun. "Surfactant-assisted preparation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> nanoparticles and their tribological performance in mineral and commercial lubricating oils." *RSC Advances* 7, no. 7 (2017): 3727-3735.
- [4] Asadi, Amin, and Farzad Pourfattah. "Heat transfer performance of two oil-based nanofluids containing ZnO and MgO nanoparticles; a comparative experimental investigation." *Powder Technology* 343 (2019): 296-308.
- [5] Saliba, Michael, Wei Zhang, Victor M. Burlakov, Samuel D. Stranks, Yao Sun, James M. Ball, Michael B. Johnston, Alain Goriely, Ulrich Wiesner, and Henry J. Snaith. "Plasmonic-induced photon recycling in metal halide perovskite solar cells." *Advanced Functional Materials* 25, no. 31 (2015): 5038-5046.
- [6] Faraday, Michael. "On the relations of gold and other metals to light." *Proceedings of the Royal Society of London* 8 (1857): 356-361.
- [7] Turkevich, Ao, and Jo Bo Niday. Radiochemical Studies on the Fission of Th<sup>232</sup> with Pile Neutrons." *Physical Review* 84, no. 1 (1951): 52.
- [8] Thompson, David T. "Using gold nanoparticles for catalysis." *Nano Today* 2, no. 4 (2007): 40-43.

- [9] Roucoux, Alain, Jürgen Schulz, and Henri Patin. Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts?. *Chemical reviews* 102, no. 10 (2002): 3757-3778.
- [10] Xia, Younan, and Dean J. Campbell. "Plasmons: why should we care?." *Journal of chemical education* 84, no. 1 (2007): 91.
- [11] Murray, W. Andrew, and William L. Barnes. "Plasmonic materials." *Advanced materials* 19, no. 22 (2007): 3771-3782.
- [12] Cruz, Daniel A., Miriam C. Rodríguez, Juan M. López, Virginia M. Herrera, Alejandro G. Orive, and Alberto H. Creus. "Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda." *Avances en ciencias e ingeniería* 3, no. 2 (2012): 67-78.
- [13] Creighton, J. Alan, and Desmond G. Eadon. "Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 87, no. 24 (1991): 3881-3891.
- [14] Kreibig, Uwe, and Michael Vollmer. "Theoretical considerations." In *Optical properties of metal clusters*, pp. 13-201. Springer, Berlin, Heidelberg, 1995.
- [15] Xia, Younan, and Naomi J. Halas. "Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures." *MRS bulletin* 30, no. 5 (2005): 338-348.
- [16] El-Brolosy, T. A., T. Abdallah, Mona B. Mohamed, S. Abdallah, K. Easawi, S. Negm, and H. Talaat. "Shape and size dependence of the surface plasmon resonance of gold nanoparticles studied by Photoacoustic technique." *The European Physical Journal Special Topics* 153, no. 1 (2008): 361-364.
- [17] Ibrahim, Adnan, Hu Peng, Ali Riaz, Muhammad Abdul Basit, Umair Rashid, and Abdul Basit. "Molten salts in the light of corrosion mitigation strategies and embedded with nanoparticles to enhance the thermophysical properties for CSP plants." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 219 (2021): 110768.
- [18] Mahmoud, Bashar Hamad, Mike Fairweather, Jeff Peakall, David Harbottle, and Hugh Rice. "Thermal energy storage using molten salts containing nanoparticles." PhD diss., University of Leeds, 2019.

- [19] Chen, Xia, Yu-ting Wu, Xin Wang, and Chong-fang Ma. "Experimental study on thermophysical properties of molten salt nanofluids prepared by high-temperature melting." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 191 (2019): 209-217.
- [20] Sundar, L. Syam, Md Hashim Farooky, S. Naga Sarada, and M. K. Singh. "Experimental thermal conductivity of ethylene glycol and water mixture based low volume concentration of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO nanofluids." *International Communications in Heat and Mass Transfer* 41 (2013): 41-46.
- [21] Kwak, Ki-Yuel, and Chong-Youp Kim. "Viscosity and thermal conductivity of copper oxide nanofluid dispersed in ethylene glycol." *Korea-Australia Rheology Journal* 17, no. 2 (2005): 35-40.
- [22] Ahmed, Shahriar, K. H. Ahshan, Md Mondal, Nur Alam, and Shorab Hossain. "Application of metal oxides-based nanofluids in PV/T systems: a review." *Frontiers in Energy* (2021): 1-32.
- [23] Wole-Osho, Ifeoluwa, Eric C. Okonkwo, Serkan Abbasoglu, and Doga Kavaz. "Nanofluids in Solar Thermal Collectors: Review and Limitations." *International Journal of Thermophysics* 41, no. 11 (2020): 1-74.
- [24] Askeland, Donald R., Pradeep Prabhakar Phulé, Wendelin J. Wright, and D. K. Bhattacharya. "The science and engineering of materials." (2003).
- [25] Brust, Mathias, Meryll Walker, Donald Bethell, David J. Schiffrin, and Robin Whyman. "Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system." *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 7 (1994): 801-802.
- [26] Malik, Maqsood Ahmad, Mohammad Younus Wani, and Mohd Ali Hashim. "Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials: 1st Nano Update." *Arabian journal of Chemistry* 5, no. 4 (2012): 397-417.
- [27] Kitchens, Christopher L., M. Chandler McLeod, and Christopher B. Roberts. "Solvent effects on the growth and steric stabilization of copper metallic nanoparticles in AOT reverse micelle systems." *The Journal of Physical Chemistry B* 107, no. 41 (2003): 11331-11338.

- [28] Pileni, M. P. "Nanosized particles made in colloidal assemblies." *Langmuir* 13, no. 13 (1997): 3266-3276.
- [29] Urmi, Wajiha Tasnim, M. M. Rahman, K. Kadirgama, D. Ramasamy, and M. A. Maleque. "An overview on synthesis, stability, opportunities and challenges of nanofluids." *Materials Today: Proceedings* (2021).
- [30] Wei, Xiaohao, and Liqiu Wang. "Synthesis and thermal conductivity of microfluidic copper nanofluids." *Particuology* 8, no. 3 (2010): 262-271.
- [31] Liu, Kairui, Guangjin Hou, Jingbo Mao, Zhanwei Xu, Peifang Yan, Huixiang Li, Xinwen Guo, Shi Bai, and Z. Conrad Zhang. "Genesis of electron deficient Pt<sub>1</sub>(0) in PDMS-PEG aggregates." *Nature communications* 10, no. 1 (2019): 1-8.
- [32] Van Tran, Man, Thuy Thi Doan, Phuc Ngoc Duong, My Loan Phung Le, and Thi Phuong Thoa Nguyen. "Electrochemical Behavior and Morphology of Nano Catalyst for Fuel Cell: The effect of Ultrasonic and Microwave Techniques." *ECS Transactions* 50, no. 2 (2013): 2001.
- [33] Sieben, Juan Manuel. "Controlled size formation of electrodeposited Pt–Ru nanostructured catalysts using chelating compounds." *Materials Chemistry and Physics* 128, no. 1-2 (2011): 243-249.
- [34] Chen, Chun-Wei, and Mitsuru Akashi. "Synthesis, characterization, and catalytic properties of colloidal platinum nanoparticles protected by poly (N-isopropylacrylamide)." *Langmuir* 13, no. 24 (1997): 6465-6472.
- [35] Hei, Huixiao, Rui Wang, Xiaojun Liu, Long He, and Guizhen Zhang. "Controlled synthesis and characterization of noble metal nanoparticles." (2012).
- [36] Schiavo, Loredana, Lucrezia Aversa, Roberta Tatti, Roberto Verucchi, and Gianfranco Carotenuto. "Structural characterizations of palladium clusters prepared by polyol reduction of  $[PdCl_4]^-$  ions." *Journal of analytical methods in chemistry* (2016).
- [37] Kuniyil, Mufsir, J. V. Kumar, Syed Farooq Adil, Mohammed Rafi Shaik, Mujeeb Khan, Mohamed E. Assal, Mohammed Rafiq H. Siddiqui, and Abdulrahman Al-Warthan. "One-Pot synthesized Pd@ N-doped graphene: An efficient catalyst for Suzuki–Miyaura couplings." *Catalysts* 9, no. 5 (2019): 469.

- [38] Siddiqi, Khwaja Salahuddin, and Azamal Husen. "Green synthesis, characterization and uses of palladium/platinum nanoparticles." *Nanoscale research letters* 11, no. 1 (2016): 1-13.
- [39] Ghosh, Sougata, Rahul Nitnavare, Ankush Dewle, Geetanjali B. Tomar, Rohan Chippalkatti, Piyush More, Rohini Kitture, Sangeeta Kale, Jayesh Bellare, and Balu A. Chopade. "Novel platinum–palladium bimetallic nanoparticles synthesized by *Dioscorea bulbifera*: anticancer and antioxidant activities." *International Journal of Nanomedicine* 10 (2015): 7477.
- [40] Watanabe, Aki, Masashi Kajita, Juewon Kim, Atsuhiko Kanayama, Kyoko Takahashi, Tadahiko Mashino, and Yusei Miyamoto. "In vitro free radical scavenging activity of platinum nanoparticles." *Nanotechnology* 20, no. 45 (2009): 455105.
- [41] Bratsch, Steven G. "Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 18, no. 1 (1989): 1-21.
- [42] Rapp, Bastian E. *Microfluidics: modeling, mechanics and mathematics*. William Andrew, 2016.
- [43] Adamczyk, Zbigniew, and Paweł Weroński. "Application of the DLVO theory for particle deposition problems." *Advances in colloid and interface science* 83, no. 1-3 (1999): 137-226.
- [44] Zhang, Sheng, Yuyan Shao, Geping Yin, and Yuehe Lin. "Carbon nanotubes decorated with Pt nanoparticles via electrostatic self-assembly: a highly active oxygen reduction electrocatalyst." *Journal of Materials Chemistry* 20, no. 14 (2010): 2826-2830.
- [45] Li, Lu-Lin, Hsin-Hui Wu, Chia-Hung Tsai, and Eric Wei-Guang Diao. "Nanofabrication of uniform and stabilizer-free self-assembled platinum monolayers as counter electrodes for dye-sensitized solar cells." *NPG Asia Materials* 6, no. 8 (2014): e118-e118.
- [46] Bhau, B. S., Sneha Ghosh, Sangeeta Puri, B. Borah, D. K. Sarmah, and Raju Khan. "Green synthesis of gold nanoparticles from the leaf extract of *Nepenthes khasiana* and antimicrobial assay." *Adv Mater Lett* 6, no. 1 (2015): 55-58.

# Apéndice

## 6.1. Conductividad térmica de los nanofluidos

Como se mencionó en la metodología (3.3), para medir la conductividad térmica del nanofluido se utilizó el equipo KD2, el cual carece de un arreglo experimental para la medición, debido a esto se diseñó una configuración de montaje para obtener medidas lo más precisas posibles.

Para evaluar la configuración diseñada, se evaluaron líquidos con conductividades térmicas conocidas, en el cuadro 6.1, se muestran los valores de conductividad térmica para sustancias de conductividades conocidas y la referencia para nuestro nanofluido, estos valores fueron obtenidos de manera experimental en un rango de temperaturas de 20 a 50 °C, en donde se aprecia que a pesar de que a las temperaturas evaluadas, este aceite no experimenta grandes cambios respecto a sus propiedades de transporte, de la misma forma, la adición del 1-dodecanotiol no representa un cambio significativo en su conductividad a las temperaturas evaluadas, sin embargo, notamos que la conductividad térmica del aceite cuando se le agrega 1% v/v de 1-dodecanotiol tiene un ligero aumento pero mientras la temperatura de medición sube la conductividad decrece, y este comportamiento se magnifica de manera proporcional al incremento de temperatura, encontrándose una disminución de la conductividad más acelerada que para el aceite puro.

El error en la medición que se estima de manera experimental de 4%, mientras que el límite de error, según el manual de usuario (versión 1.7), se establece un error máximo de 5%, el rango de medición del equipo comprende desde  $[0.02-2] Wm^{-1}C^{-1}$  para conductividad térmica y  $[0.5-50] mCW^{-1}$  para resistividad.

Cuadro 6.1: Conductividad térmica promedio ( $W/mC$ ) por su recíproco, obtenidas experimentalmente con instrumento  $KD2$ ®, en un rango de temperaturas de 20 a 50 Celsius. El 1-dodecanotiol se encuentra a una concentración del 1 % respecto al aceite.

Temperatura (°C)	Agua	Mobiltherm 603®	dodecanotiol/ Mobiltherm
20	0.598	0.151	0.153
30	0.618	0.151	0.153
40	0.638	0.150	0.150
50	0.651	0.150	0.147

Habiendo evaluado la configuración experimental, misma que arrojó valores confiables y repetibles, se procedió a la evaluación de los nanofluidos obtenidos, como se vio en el apartado anterior, los nanofluidos evaluados en el presente son los obtenidos por el método de evaporación, el que contienen NPs estandarizadas, y el que contiene NPs llevadas a un punto posterior de reacción.

Los valores de conductividad térmica para los fluidos evaluados se muestran en la figura 6.1, en la cual, los puntos representan las medidas que se realizaron y las líneas suavizadas la tendencia del comportamiento esperado para los intervalos no evaluados.

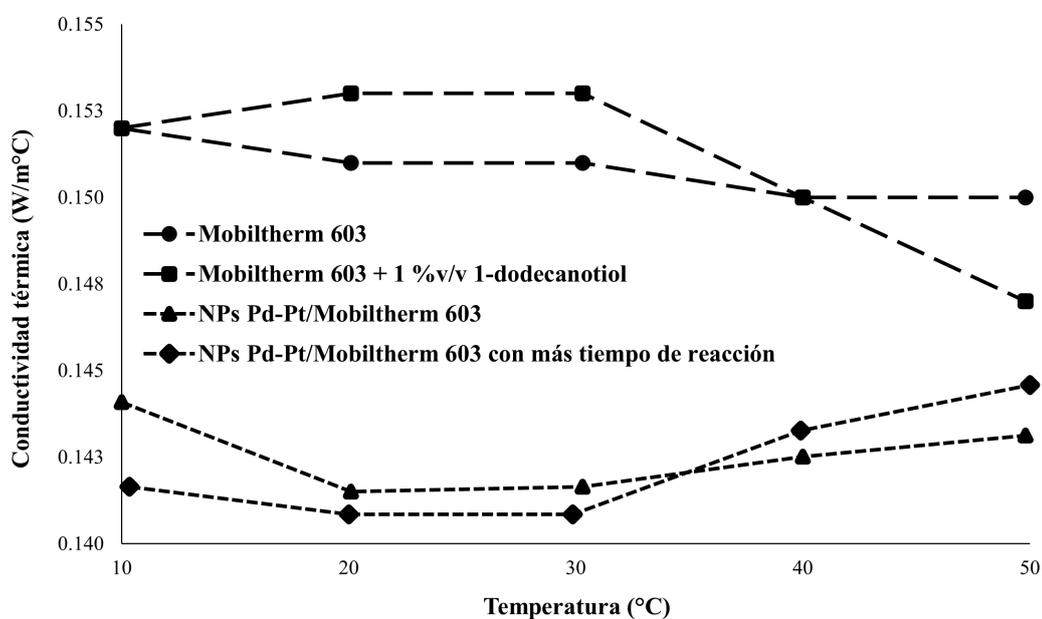


Figura 6.1: Conductividades térmicas obtenidas por su recíproco para los fluidos: Mobiltherm 603®, 1-dodecanotiol/Mobiltherm 603®, NF NPs Pd-Pt/Mobiltherm 603® con NPs estandarizadas y NF NPS Pd-Pt/Mobiltherm 603® con NPs con mayor tiempo de reacción.

De la observación del comportamiento de los diferentes fluidos analizados podemos resumir lo siguiente.

La resolución del equipo utilizado para la medición de esta propiedad física es insuficiente para los cambios en conductividad obtenidos. También, por los resultados podemos juzgar que el aumento en la conductividad térmica que se experimentó no hace viable el uso de estos nanofluidos.

1. Aceite térmico Mobiltherm 603®: resalta la estabilidad de este fluido en el rango de temperaturas utilizado, sin embargo, se hace notar que conforme la temperatura va incrementando, su conductividad disminuye, y aunque un poco fluctuante, el comportamiento se mantiene en todo el rango de temperaturas evaluado.
2. La mezcla de Mobiltherm 603® y 1 % v/v de 1-dodecanotiol presenta un comportamiento directamente proporcional a la temperatura, pero, cuando esta cambia a 30°C se presenta un decremento considerable, debido quizá al comienzo de movimientos convectivos en el aceite térmico.
3. El nanofluido obtenido por el método de evaporación con nanopartículas estandarizadas comienza con un interesante decremento en la conductividad térmica del nanofluido en comparación del control, al aumentar la temperatura, la conductividad disminuye aun más, hasta que, la temperatura alcanza los 30°C, después de los cuales, se aprecia una tendencia a aumentar su conductividad térmica.
4. Por último, el comportamiento de la conductividad térmica del NF que contiene partículas mas irregulares, producto de mayor tiempo de reacción, a 10°C presenta el valor más bajo, y mientras la temperatura se acerca a los 30°C, de manera análoga al NF anterior, este valor continua decreciendo, sin embargo, cuando se alcanzan los 30°C y los movimientos de convección parecen adquirir importancia provocando un aumento en la conductividad térmica, comportamiento con una pendiente positiva mayor a los fluidos anteriores a cualquier rango de temperaturas. Esto se puede atribuir al número de nanopartículas presentes en el fluido y a la mayor distribución de tamaños, donde, estadísticamente tendríamos NPs más grandes que aquellas reportadas para el NF anterior.

El nanofluido con mayor conductividad térmica fue el que tuvo más tiempo de

reacción, aunque el cambio en conductividad térmica no fuese el esperado puesto son nanopartículas metálicas, es importante tomar en cuenta que la transferencia térmica de nanopartículas en un medio fluido puede darse por conducción (por las colisiones entre partículas) y por convección (por el movimiento Browniano y cinético por la temperatura), en ambos casos, la superficie de las NPs es la responsable de dicha transferencia, y, como sabemos, las NPs PdPt están recubiertas por un tiol, con una cola de 12 carbonos y por las moléculas de AOT con las cabezas al centro, dejando expuestas sus dos colas hidrocarbonadas, y aunque se trata de cadenas alifáticas relativamente cortas, las dimensiones de las partículas resaltan el tamaño de sus recubrimientos. Por lo que no es extraño pensar que los cambios en la conductividad térmica hayan sido discretos, de nuevo, por las particularidades de las nanopartículas utilizadas.

# Apéndice II

## 6.2. XIV Constancia Coloquio Bienal en Ciencia de Materiales



Figura 6.2: Constancia por presentación de un poster en el XIV Coloquio Bienal en Ciencia de Materiales.