

ESCUELA SUPERIOR DE TECNOLOGÍA Y CIENCIAS EXPERIMENTALES

MÁSTER EN EFICIENCIA ENERGÉTICA Y SOSTENIBILIDAD

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

**CARACTERIZACIÓN Y MODELADO DE LA ABSORCIÓN DE  
RADIACIÓN SOLAR EN NANOFUIDOS DE ORO**



AUTOR: Alexandra Gimeno Furió

Dirigido por: Leonor Hernández López y José Enrique Julià Bolívar

Castellón de la Plana, 29 de Septiembre de 2015



## RESUMEN

El presente TFM trata de evaluar el potencial de los nanofluidos solares (líquidos con nanopartículas dispersas que absorben directamente la radiación solar) para absorber la energía solar e intentar generar vapor.

Actualmente el proceso de generación industrial de vapor incluye varios procesos de transferencia (radiación, conducción, convección, etc...), con lo que poder usar nanofluidos para generar directamente vapor aumentaría la eficiencia global del proceso, ahorrando costes y favoreciendo además la sustitución de fuentes fósiles por fuentes de energía renovable.

Este proceso de generación directa de vapor con nanofluidos se ha evaluado a nivel de laboratorio y está todavía en fases muy tempranas de desarrollo. El presente TFM pretende hacer una caracterización experimental inicial de nanofluidos con buen potencial de absorción en el espectro solar, así como avanzar en el modelado teórico de esta absorción de energía.

A lo largo del TFM se trabajará con nanofluidos basados en agua con nanopartículas de oro de diferentes tamaños (10, 20, 50 y 60 nm) y con diferentes concentraciones.

La caracterización de los nanofluidos incluirá la medida de distribución de tamaños de nanopartículas de las muestras, la toma de imágenes con microscopio y la caracterización de la absorción de las muestras con diferentes equipos.

Para la medida de las propiedades ópticas de los nanofluidos ello se va a trabajar con 4 equipos de medida diferentes: CARY 500, CARY 60, fibra óptica de luz blanca y una lámpara blanca. El CARY 500 y CARY 60 son espectrómetros compactos y cerrados. Por otro lado, el resto de equipos se han conectado a través de instalaciones experimentales específicas que permiten tener más flexibilidad en las medidas y en las que se han conectado al detector de un espectrómetro (Stellar Net GREEN WAVE) con diferentes fuentes de luz.

En una primera fase se realizará una intercalibración de los equipos experimentales, para confirmar la robustez de los datos experimentales. Se analizan los resultados para poder obtener una relación entre el tamaño de partícula y la cantidad de energía absorbida por éstas. En este sentido, se quiere conocer las longitudes de onda donde las nanopartículas absorben, relacionarlo con el espectro solar, y poder relacionarlo con la energía solar que el nanofluido podría obtener.

El estudio de los diferentes tamaños y concentraciones resulta interesante para poder comparar su influencia de forma experimental, y para poder optimizar estos parámetros en caso de querer llevar a cabo este proceso a gran escala.

Por otro lado, se va a hacer el modelado teórico para comparar los resultados de absorción teórica con los obtenidos experimentalmente. Con los experimentos planteados se podrá ver si el modelado recoge la influencia de tamaño y concentración de nanopartículas del nanofluido en la absorción. Se han identificado varios modelos teóricos que se evaluarán y se compararán con los datos obtenidos. Unos buenos resultados en los modelos teóricos permitirían en una fase posterior optimizar el tipo de nanofluidos a usar para maximizar la absorción solar.

# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	10
2. OBJETIVO	16
3. MUESTRAS	17
3.1. Datos suministrados por Sigma Aldrich	17
3.2. Caracterización	19
3.2.1. Tamaño	19
3.2.1.1. Distribución de tamaños	19
3.2.1.2. Imágenes TEM	21
4. EQUIPOS DE MEDIDA Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	27
4.1. Equipos de medida	27
a. Equipos de medida directa	27
a.1. CARY 500	27
a.2. CARY 60	28
b. Equipos de medida indirecta	30
b.1. Stellar Net Green Wave	30
b.2. Luz blanca, lámpara y láser	30
c. Cubetas	33
c.1. Cubeta empleada en los equipos de medida directa	33
c.2. Cubeta empleada en los equipos de medida indirecta	36
4.2. Técnicas experimentales	38
a. Ultrasonidos	38
b. Microscopía	39
c. DLS	41
5. METODOLOGÍA	42
5.1. Configuración de los equipos	42
a. CARY 500	42
b. CARY 60	42

c. Stellar Net Green Wave	43
5.2. Procesado de datos	43
5.3. Procedimiento experimental	45
5.3.1. Equipos de medida directa	45
5.3.2. Equipos de medida indirecta	46
5.4. Resultados	47
5.4.1. Comparación por equipos	47
5.4.2. Comparación por tamaños	51
5.4.3. Comparación por concentraciones	53
6. MODELADO TEÓRICO	57
6.1. Propiedades ópticas	57
6.2. Investigaciones sobre propiedades ópticas de nanofluidos	58
6.3. Modelos para la definición de propiedades ópticas de nanofluidos	59
6.4. Aproximación de Rayleigh	60
7. CONCLUSIONES	69

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Colector solar volumétrico .....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 2. Espectro solar.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 3. Fotos TEM de las nanopartículas de oro de 5, 30 y 60 nm suministradas por Sigma Aldrich.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 4. Espectro de absorción del nanofluido de oro suministrado por Sigma Aldrich .....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 5. Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments 226 Ltd., UK).....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 6. Imagen TEM partículas 10 nm.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 7. Imagen TEM partículas 20 nm.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 8. Imagen TEM partículas 50 nm.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 9. Imagen TEM partículas 60 nm.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 10. Espectrofotómetro CARY 500.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 11. Espectrofotómetro CARY 60.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 12. StellarNet Green Wave.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 13. Montaje caja negra cubriendo fuente de luz, portacubetas y detector.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 14. Montaje alineado del interior de la caja negra.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 15. Características de la cubeta según fabricante.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 16. Espectro de transmisión de la cubeta.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 17. Índice de refracción de la cubeta en función de la longitud de onda.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 18. Propiedades de la cubeta suministradas por Hellma Analytics.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 19. Características de la cubeta suministradas por Hellma Analytics.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 20. Sonda de ultrasonidos Sonoplus HD2200D, Bandelin.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 21. Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 22. Espectro de transmisión del agua. ....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 23. Analogía entre dispersión de una partícula y transmisión por una superficie.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 24. Espectro de absorción del oro para diferentes tamaños de nanopartículas.....</i>	<i>67</i>

## ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Datos de tamaño, concentración y coeficiente molar de extinción suministrados por Sigma Aldrich.....</i>	<i>17</i>
<i>Tabla 2. Datos del pico SPR suministrados por Sigma Aldrich.....</i>	<i>18</i>
<i>Tabla 3. Resultados obtenidos con el DLS para la muestra de 10nm.....</i>	<i>23</i>
<i>Tabla 4. Resultados obtenidos con el DLS para la muestra de 20nm.....</i>	<i>23</i>
<i>Tabla 5. Resultados obtenidos con el DLS para la muestra de 50 nm.....</i>	<i>24</i>
<i>Tabla 6. Resultados obtenidos con el DLS para la muestra de 60nm.....</i>	<i>24</i>
<i>Tabla 7. Resumen valores promedio D50 para diámetros 10, 20, 50 y 60 nm de partícula.....</i>	<i>24</i>
<i>Tabla 8. Características de las dos cubetas empleadas en el proyecto.....</i>	<i>38</i>
<i>Tabla 9. Resumen comparación Pico SPR Sigma Aldrich vs CARY 60.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabla 10. Trabajos sobre caracterización de propiedades ópticas de nanofluidos a temperatura ambiente.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabla 11. Comparación entre SA, Cary 60 y modelado teórico de los picos SPR.....</i>	<i>65</i>

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Distribución de partículas para la muestra de 10 nm.....	21
Gráfico 2. Distribución de partículas para la muestra de 20 nm.....	21
Gráfico 3. Distribución de partículas para la muestra de 50 nm.....	22
Gráfico 4. Distribución de partículas para la muestra de 60 nm.....	23
Gráfico 5. Espectro de transmisión de la luz del CARY 500.....	28
Gráfico 6. Espectro de transmisión de la luz del CARY 60.....	29
Gráfico 7. Cuentas de la luz blanca y el dark frente a longitud de onda en la luz blanca.....	32
Gráfico 8. Cuentas de la luz de la lámpara y el dark frente a longitud de onda en la lámpara.....	32
Gráfico 9. Espectro de transmisión de la cubeta en los equipos de medida directa.....	35
Gráfico 10. Espectro de transmisión de la cubeta en los equipos de medida indirecta.....	37
Gráfico 11. Evolución de la transmisión del agua y nanofluido de 10nm.....	44
Gráfico 12. Absorción de las nanopartículas de oro.....	45
Gráfico 13. Espectro de transmisión del agua en los diferentes equipos.....	47
Gráfico 14. Espectro de absorción por equipos de la muestra de 10 nm.....	49
Gráfico 15. Espectro de absorción por equipos de la muestra de 20 nm.....	50
Gráfico 16. Espectro de absorción por equipos de la muestra de 50 nm.....	50
Gráfico 17. Espectro de absorción por equipos de la muestra de 60 nm.....	51
Gráfico 18. Comparación de la absorción respecto al tamaño de nanopartícula.....	52
Gráfico 19. Comparación absorción a diferentes concentraciones para la muestra de 10 nm.....	53
Gráfico 20. Comparación absorción a diferentes concentraciones para la muestra de 50 nm.....	54
Gráfico 21. Comparación absorción a diferentes concentraciones para la muestra de 60 nm.....	55
Gráfico 22. Comparación de tamaños y concentraciones para tamaños 10, 50 y 60 nm y concentración 0.1 mM y 0.05 mM.....	56
Gráfico 23. Comparación según autores de la parte real del coeficiente de extinción del Agua.....	62
Gráfico 24. Parte imaginaria del coeficiente de extinción del agua según Seglestein.....	62
Gráfico 25. Comparación espectro de transmisión del agua teórico vs experimental.....	63

<i>Gráfico 26. Parte imaginaria del coeficiente de extinción del oro. ....</i>	<i>64</i>
<i>Gráfico 27. Simulación del modelo teórico para el nanofluido de oro.....</i>	<i>64</i>
<i>Gráfico 28. Comparación Pico SPR por tamaños mediante el modelado teórico.....</i>	<i>65</i>
<i>Gráfico 29. Comparación del espectro de absorción teórico vs experimental.....</i>	<i>66</i>
<i>Gráfico 30. Comparación por tamaños y concentraciones de 10, 20, 50 y 60 nm y dilución 0.05 mM.....</i>	<i>68</i>



## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el consumo de energía a nivel mundial ha aumentado, lo cual provoca aumentos en el mercado energético, disminuciones de la disponibilidad y de la seguridad energética y una creciente preocupación ambiental, lo que rápidamente está cambiando el panorama global energético. Hoy en día el consumo mundial del petróleo es de 90 millones de barriles al día y se estima que para el año 2025 será de 123 millones [1]. El agua y la energía son indispensables y básicos en el modo de vida actual, así como para el desarrollo económico sustentable. Las sociedades industrializadas modernas dependen mayoritariamente de los combustibles fósiles, es por esto que asegurar y desarrollar fuentes renovables de energía es uno de los mayores retos que a los que se enfrenta la humanidad a día de hoy. Si a esto, se le suma el crecimiento exponencial de la población, actualmente la población mundial es de 7 mil millones [2] y se estima un crecimiento anual medio de 1.18% con lo que se proyecta una demanda de energía global más del doble durante la primera mitad del siglo XXI y más del triple para el final del mismo [3].

El uso de los combustibles fósiles tradicionales, la industrialización y las sociedades actuales han traído graves consecuencias ambientales: emisiones de CO<sub>2</sub>, calentamiento global, contaminación del aire, suelo y agua, deforestación y una degradación paulatina del ambiente. La temperatura de la superficie de la Tierra ha aumentado 0.6 °C en el último siglo lo que podría ocasionar que el nivel del mar aumente 20 cm [4]. Además, si se tiene en cuenta el carácter finito y no renovable de los combustibles fósiles, no cabe duda que se deberán dar cambios significativos en la infraestructura energética mundial, donde las fuentes renovables de energía jugarán un rol principal en la prosperidad mundial. Fuentes de energía renovables como son la energía solar, eólica, geotérmica, biomasa, maremotriz serán las principales fuentes en la economía energética mundial.

Dentro de este panorama se ha detectado un amplio campo de oportunidades en aumentar y mejorar la transferencia de calor tanto en intercambiadores de calor como en colectores solares.

Ya en los últimos años, la energía solar ha sido explorada a través de aplicaciones de energía solar térmica y generación de energía fotovoltaica, y ambas formas han sido consideradas ampliamente tanto por los gobiernos y las empresas como por usuarios particulares.

En los colectores solares térmicos convencionales se utiliza una capa de material selectivo en sus placas o tubos para aumentar la capacidad de absorción de la energía solar. Sin embargo, este tipo de colector presenta unas pérdidas relativamente altas. La mejora de la conversión de la radiación solar entrante a energía térmica es esencial para mejorar la eficacia global de conversión de energía.

Con el fin de superar las pérdidas que tienen lugar en los colectores solares térmicos convencionales, han sido desarrollados los colectores de absorción directa. En este tipo de colectores, conocidos como colectores volumétricos, la energía solar se absorbe y

transporta directamente por el fluido de trabajo. Pero las propiedades del agua pura no son apropiadas para ser utilizada en la absorción directa, mientras que la adición de nanopartículas posibilita la absorción de la radiación solar incidente al pasar a través del fluido. Más adelante se explicará el por qué es apropiado emplear agua como fluido base con nanopartículas metálicas para la absorción de la radiación solar.

Los colectores volumétricos tienen una eficiencia mayor que los colectores convencionales en el proceso de transformación de la radiación solar en energía térmica. En estos colectores, la energía solar concentrada es directamente absorbida por las nanopartículas suspendidas en el fluido base, el cual disminuye la diferencia de temperatura entre el absorbedor y el fluido, y reduce las pérdidas de emisividad a altas temperaturas.

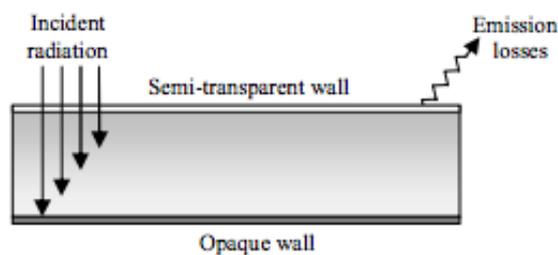


Figura 1. Colector solar volumétrico. [5]

La luz incidente es absorbida directamente por el fluido de trabajo (Figura 1). La parte de arriba de la superficie del colector es semitransparente a la radiación solar, por lo tanto todo el volumen de fluido participa en la conversión de la energía solar en energía térmica a través de la absorción de la radiación. Los receptores solares volumétricos usan nanopartículas que se han estado investigando desde los años 70. Hunt [6] describe cómo una dispersión de partículas absorbentes forma un sistema ideal para absorber energía radiante, transformarla en calor y transferir de forma eficaz, el calor al fluido. Además, explicaba cómo esta tecnología puede usarse para calentar un gas comprimido en un motor que utiliza el ciclo de Bryton. Abdelrahman [7] et al. Estudiaba las suspensiones de partículas sólidas usadas para la absorción directa de la radiación solar concentrada. En su investigación descubrió que, la absorción depende de la parte imaginaria del índice de refracción del material y del tamaño de la nanopartícula.

Con el fin de maximizar la eficiencia de estos colectores, se va a tratar el estudio de los nanofluidos más apropiados para el uso en colectores. Existe una amplia variedad de nanopartículas que pueden ser utilizadas para la absorción directa de radiación solar en base a sus características ópticas y a sus posibles aplicaciones. Por lo tanto, con el fin de diseñar correctamente un colector solar basado en nanofluidos, en primer lugar es importante comprender las propiedades ópticas de los fluidos con nanopartículas.

De esta forma, esta investigación se centrará en realizar un análisis de estas propiedades ópticas de nanofluidos basados en agua como fluido base y con nanopartículas de oro. Con esto se pretende aportar conocimientos necesarios para aumentar la eficiencia en el proceso de conversión de energía solar a energía que el ser

humano sea capaz de utilizar y favorecer el desarrollo de los sistemas de obtención de energías renovables.

Antes de adentrarnos en el tema de la absorción de los nanofluidos y sus características ópticas necesitamos saber qué son, por ello a continuación se van a citar algunas definiciones que nos ayudarán a comprender con claridad el resto del estudio.

“Nanofluido” es el nombre que describe a un fluido base (normalmente son líquidos que transfieren calor como por ejemplo, el agua, etilenglicol, aceites ligeros) con nanopartículas (1-100 nm) suspendidas en él, y han sido empleados para mejorar la conductividad térmica y la transferencia convectiva del fluido base.

Se ha estudiado en diferentes investigaciones que las propiedades térmicas de los nanofluidos son diferentes de las propiedades de sus fluidos base. Como se ha visto en otros estudios, con la adición entre 0.5 y 4% en volumen de nanopartículas a un fluido convencional de transferencia de calor, la conductividad térmica del fluido aumenta aproximadamente entre un 15-40% con respecto al fluido base.

Propiedades como la conductividad térmica, viscosidad, coeficiente de transferencia de calor, la emisividad y la absorción óptica de los nanofluidos tienen una dependencia mayor con la temperatura que el fluido base [8], también se ha detectado un aumento de la conductividad térmica a concentraciones volumétricas bajas de nanopartículas [9] y un aumento en el coeficiente de transferencia de calor a bajas concentraciones de volumen de partículas.

Por otro lado, se definen los nanofluidos solares como líquidos que contienen suspendidas nanopartículas que absorben la radiación solar. Este tipo de partículas suelen ser metálicas (Au, Ag, Cu...) debido a la resonancia de plasmones superficiales de éstas. Los plasmones superficiales consisten en una oscilación colectiva de los electrones de conducción al ser iluminados con luz de la longitud de onda apropiada, que concentra el campo eléctrico de la luz en torno a la nanopartícula, amplificándolo varios órdenes de magnitud. Por ello, los plasmones de superficie confieren a las nanopartículas algunas propiedades ópticas difíciles de obtener con los materiales ópticos tradicionales como semiconductores, moléculas fluorescentes o pigmentos. Además del fenómeno de los plasmones superficiales hay que tener en cuenta que el espectro visible (de 380 a 780 nm de longitud de onda) supone alrededor de un 47% de la energía total que llega a la Tierra desde el sol y el mayor nivel de radiación solar se encuentra dentro de él, aproximadamente en 500nm. Por lo tanto, interesa elegir las nanopartículas de un material cuyo plasmón de resonancia superficial se encuentre dentro del rango visible del espectro solar, para poder absorber la mayor cantidad de energía solar posible.

A continuación, se va a mostrar una imagen del espectro solar para saber qué tipo de nanopartículas interesa añadir al fluido base de trabajo, que lógicamente serán aquellas partículas cuyo plasmón superficial tenga lugar en una longitud de onda dentro del rango ultravioleta-visible (250-780 nm de longitud de onda) del espectro solar.

# Solar Radiation Spectrum

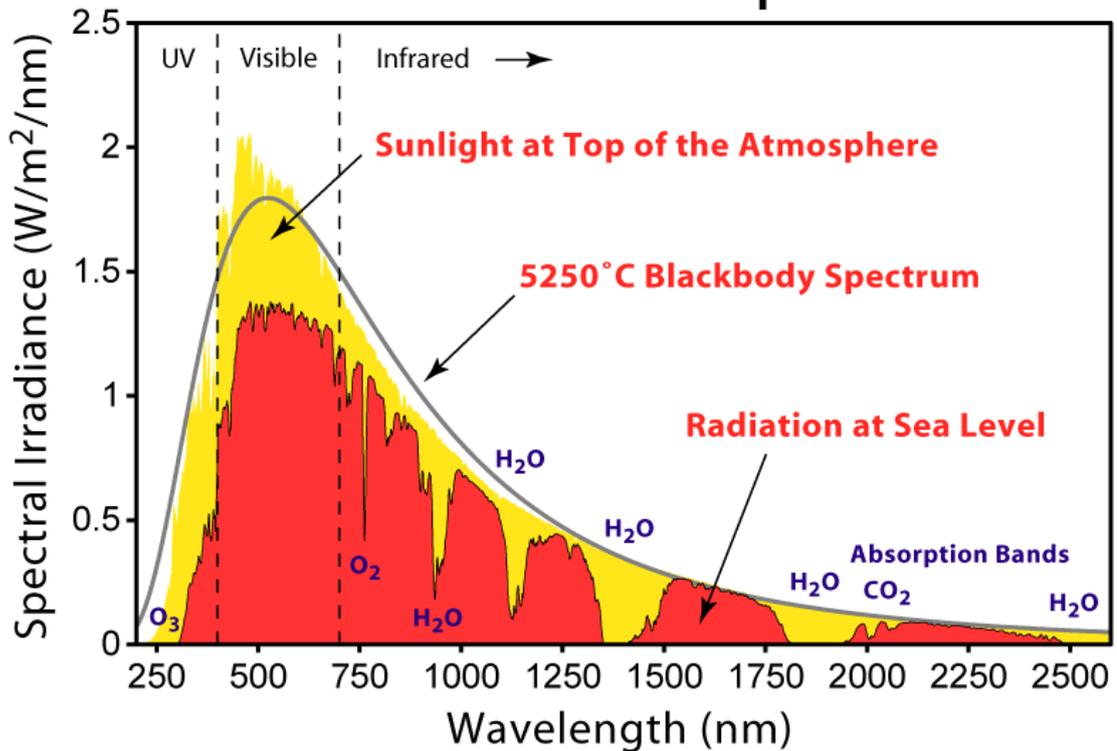


Figura 2. Espectro solar. [10].

Por ello, las nanopartículas escogidas para este proyecto son de oro ya que, el plasmón superficial tiene lugar entre 515-540 nm, y la longitud de onda a la que aparece el pico del plasmón superficial depende del tamaño, cuanto mayor es el diámetro de la partícula mayor es la longitud de onda a la que aparece éste. Además, se emplea el agua como fluido base porque es un fluido común y es el típico en los colectores, pero para que sea un buen absorbedor se tiene que dopar con nanopartículas.

Una vez descritos los conceptos de nanofluido y nanofluido solar, se van a introducir los conceptos de absorción, transmisión ya que, son las características ópticas del nanofluido que se van a estudiar.

La absorbancia (A) es la fracción de la luz absorbida por la disolución y va a depender de la naturaleza del medio, es decir la composición de la longitud de la trayectoria de la luz en el medio.

Por otro lado, la transmitancia (T) de la muestra se define como la relación de la radiación transmitida (I) e incidente (I<sub>0</sub>):

$$T = I / I_0 \quad \text{Ec. 1}$$

En la práctica se utiliza el porcentaje de transmitancia (%T)

$$\%T = 100 T = 100 I / I_0 \quad \text{Ec. 2}$$

La disminución de la intensidad de la radiación depende de la concentración del absorbente y de la longitud del camino recorrido por el haz. Estas relaciones se recogen en la Ley de Lambert-Beer-Bourger, que establece una relación lineal entre la absorbancia (A) y la concentración:

$$A = -\log T \quad \text{Ec. 3}$$

$$A = -\log (I / I_0) = -(\epsilon \times b) \times c \quad \text{Ec. 4}$$

$$\text{ABSORBANCIA} = -(\epsilon \times b) \times c \quad \text{Ec. 5}$$

donde:

$\epsilon$ .- es la constante de proporcionalidad llamada coeficiente de absorción molar, absortividad molar o coeficiente de extinción ( $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Es la característica de una sustancia que nos dice cuánta luz absorbe a una longitud de onda determinada.

b.- es el espesor de la especie que absorbe (cm).

c.- es la concentración de la especie de la cual estamos midiendo la absorbancia (M).

Tanto la absorbancia como la transmitancia son parámetros adimensionales y por lo tanto no llevan unidades.

La ecuación mencionada es el fundamento de la espectrofotometría. La ley de Lambert-Beer-Bourger se cumple para una radiación monocromática que atraviesa una disolución diluida ( $\leq 0.01M$ ), cuando la especie absorbente no participa en un equilibrio que dependa de su concentración.

Por último, cabe destacar la necesidad de medir y modelar la radiación absorbida por nanofluidos solares, ya que en el laboratorio se pueden llevar a cabo ciertas medidas, pero para poder llevar a la práctica el uso de nanofluidos en colectores solares es necesario prever el comportamiento de los nanofluidos cuando se varían los parámetros, y así poder optimizar mejor su eficiencia.

Para ello, se va a realizar un modelado teórico siguiendo ecuaciones como las citadas anteriormente, y algunas más que se comentarán en el apartado correspondiente para poder predecir el comportamiento con parámetros diferentes a los ensayados en el laboratorio, y poder extrapolar los resultados a escala práctica. En este proyecto se han realizado medidas de transmisión en dos tipos de instalación diferentes: de medida directa y de medida indirecta. Los equipos empleados para la medida directa de la transmisión son espectrómetros comerciales, mientras que la medida indirecta se realiza con una instalación experimental a escala de laboratorio construida con un espectrómetro conectado por una parte al ordenador para el procesado de datos, y por otra parte se encuentra conectado al detector que recibe la radiación tras haber atravesado el sistema de cubeta rellena de nanofluido solar.

A raíz de las medidas de transmisión, se realiza el modelado de la absorción que permitirá estudiar más en profundidad el comportamiento de los nanofluidos solares ante

diferentes cambios en los parámetros influyentes, y poder así cumplir con los objetivos de este proyecto.

## 2. OBJETIVOS

El objetivo principal planteado en el proyecto es mejorar la comprensión de la absorción de radiación solar en nanofluidos con el fin de aumentar la eficiencia de los procesos de generación de vapor. Para poder alcanzar el objetivo se intenta complementar la componente de caracterización experimental junto con la parte de modelado teórico.

Los objetivos parciales del proyecto planteado, que permiten controlar y evaluar las mejoras potenciales del uso de nanofluidos solares para generar vapor, son los siguientes:

- Obtención de base de datos experimental de nanofluidos solares, de oro en este caso, de forma homogénea y sistemática las variables relevantes en el proceso de absorción de la radiación solar de forma directa.
- Construcción de una instalación experimental a escala de laboratorio con la que poder variar la fuente de luz empleada y observar el comportamiento de las propiedades ópticas del nanofluido de oro ante el cambio de foco emisor.
- Desarrollo de diferentes modelos ópticos) que, haciendo uso de las bases de datos experimentales obtenidas en las etapas anteriores, permitan establecer una relación, o predecir a nivel cualitativo, la relación entre las características medidas de los nanofluidos y la absorción de la radiación solar.
- Identificación de las características de los nanofluidos solares más convenientes para el proceso de absorción directa de radiación solar, así como selección del nanofluido solar óptimo.
- Mejora del conocimiento y avance en el control del proceso de absorción directa de radiación solar mediante el uso de nanofluidos solares.

### 3. MUESTRAS

Las muestras empleadas en este estudio son nanofluidos de agua como fluido base y nanopartículas de oro de diferentes tamaños (10, 20, 50 y 60 nm) (COMPOSICIÓN: OD 1, stabilized suspensión in 0.1mM PBS, reactant free) Han sido compradas en Sigma Aldrich, pero a pesar de haberlas obtenido de forma comercial se han dispersado antes de cada ensayo y posteriormente, se diluyeron para realizar pruebas de absorción en función de la concentración. Estas muestras son en su mayoría agua destilada como fluido base y en una pequeña proporción (0.1 mM) nanopartículas de oro. Por tanto, cuando se quiere conocer su contribución en la absorción de la energía se calcula como se explica más adelante en el apartado 5.2.

Las características generales de las nanopartículas suministradas por Sigma Aldrich son las siguientes:

<b>Diámetro</b>	10 nm	20nm	50 nm	60 nm
<b>Nanopartículas/ml</b>	0.1 mM	0.1 mM	0.1 mM	0.1 mM
<b>Molar Ext</b>	$1.01 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$9.21 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$1.72 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$3.07 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

*Tabla 1. Datos de tamaño, concentración y coeficiente molar de extinción suministrados por Sigma Aldrich.*

Molar Ext es el coeficiente molar de extinción, o lo que es lo mismo, la absorción de la disolución definida en términos de concentraciones.

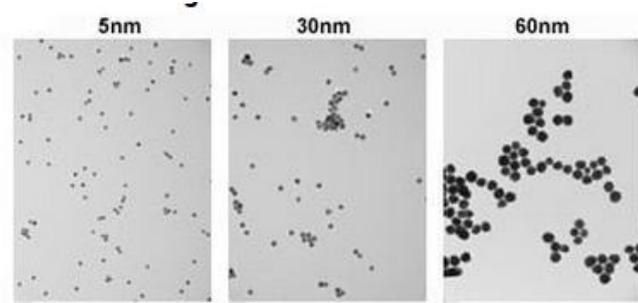
En este apartado se va detallar las características de las muestras empleadas para la realización del proyecto. Sigma Aldrich proporciona una serie de datos acerca de las muestras y por otro lado, en equipos disponibles en la UJI se han realizado las pruebas correspondientes para poder contrastar los datos proporcionados por el fabricante, con los resultados obtenidos en el laboratorio.

#### 3.1. Datos suministrados por Sigma Aldrich

En cuanto a datos de los nanofluidos por parte del fabricante se tiene fotos realizadas con el TEM y el espectro de absorción. A continuación se muestran estos parámetros para los diferentes tamaños de nanopartículas:

### Fotos TEM

En las siguientes imágenes se muestra a nivel molecular las nanopartículas y los agregados que forman en el nanofluido.



*Figura 3. Fotos TEM de las nanopartículas de oro de 5, 30 y 60 nm suministradas por Sigma Aldrich.*

### Espectro de absorción

Se va a mostrar a continuación un gráfico donde aparecen los espectros de absorción de los diferentes tamaños de nanopartículas y una tabla donde aparecen los valores de los picos SPR (Superficial Plasmon Resonance), todo ello suministrado por Sigma Aldrich. El pico SPR es la longitud de onda a la que aparece el plasmón superficial de las nanopartículas, o lo que es lo mismo el máximo de las curvas de absorción.

<b>Diámetro</b>	10 nm	20 nm	50 nm	60 nm
<b>Pico SPR</b>	515-520 nm	524 nm	535 nm	540 nm

*Tabla 2. Datos del pico SPR suministrados por Sigma Aldrich.*

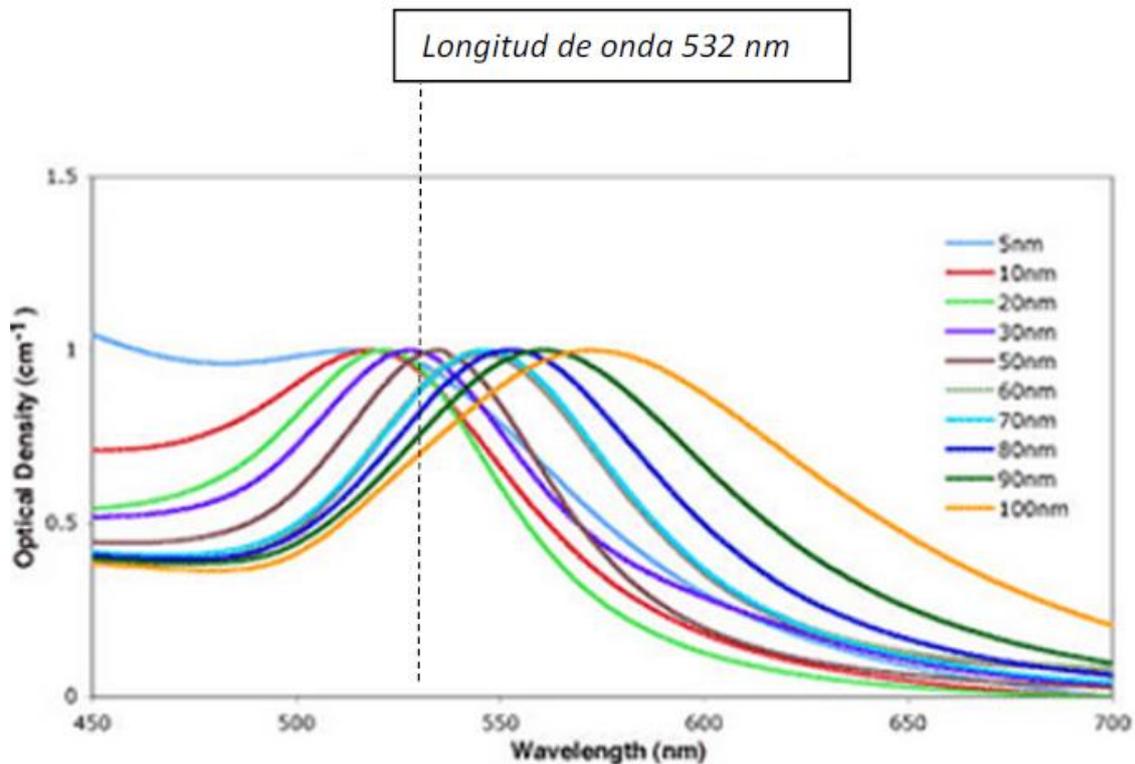


Figura 4. Espectro de absorción del nanofluido de oro suministrado por Sigma Aldrich.

Como se puede observar en el gráfico, conforme aumenta el tamaño de nanopartícula el pico del plasmón superficial de resonancia se desplaza hacia la derecha, es decir, a longitudes de onda mayores, pero siempre comprendidas en el rango del espectro ultravioleta visible (520 -580 nm).

Una vez proporcionados todos los datos del fabricante, se van a mostrar los resultados que se obtuvieron en el laboratorio con las mismas muestras.

### 3.2. Caracterización de muestras

En este apartado se va a realizar la caracterización de las muestras empleadas. Por un lado se va a determinar el tamaño de las nanopartículas mediante la técnica DLS (Dynamic Light Scattering) obteniendo una distribución de tamaños de la muestra ensayada y por otro lado se van a mostrar las imágenes obtenidas en el TEM (Transmission Electronic Microscopy), donde se observan las nanopartículas de oro.

#### 3.2.1. Tamaño de nanopartículas

##### 3.2.1.1. Distribución de tamaños

La distribución de tamaños de las partículas ha sido determinado mediante DLS (Dynamic Light Scattering), explicado más adelante en el apartado 4.2., con el uso del equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments 226 Ltd., UK) (Figura 5). El tamaño de partícula se mide a partir de la velocidad de las partículas debido a su movimiento Browniano y por medio de la ecuación de Stokes-Einstein.



*Figura 5. Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments 226 Ltd., UK).*

Para realizar el ensayo de DLS se introduce la muestra en una cubeta de cuarzo y se introduce en el equipo en la ranura correspondiente. Se obtienen resultados de intensidad de luz, volumen y número de partículas, éstos últimos son los que se van a mostrar a continuación, ya que son los que se han tomado como referencia para corroborar el tamaño de las nanopartículas de la muestra.

Cabe destacar, que tanto en volumen, intensidad y número se obtienen tres valores: D10, D50 y D90 representando cada uno el porcentaje de partículas que tienen un tamaño menor o igual al valor de D. Para estos ensayos se ha elegido como valor de referencia el promedio de D50 en número, que será el que se comparará con los valores ofrecidos por Sigma Aldrich.

Se van a mostrar los gráficos obtenidos en el DLS para cada tamaño de muestra. En este caso solamente se van a mostrar las curvas de número porque son las que se van a emplear posteriormente.

En cada gráfico se representan todos los ensayos que se hayan realizado para obtener el promedio de los parámetros y se puede comprobar si todos los ensayos son similares, o si hay alguno diferente que deberá eliminarse para no afectar al promedio.

Los gráficos obtenidos para cada tamaño de muestra son los siguientes:

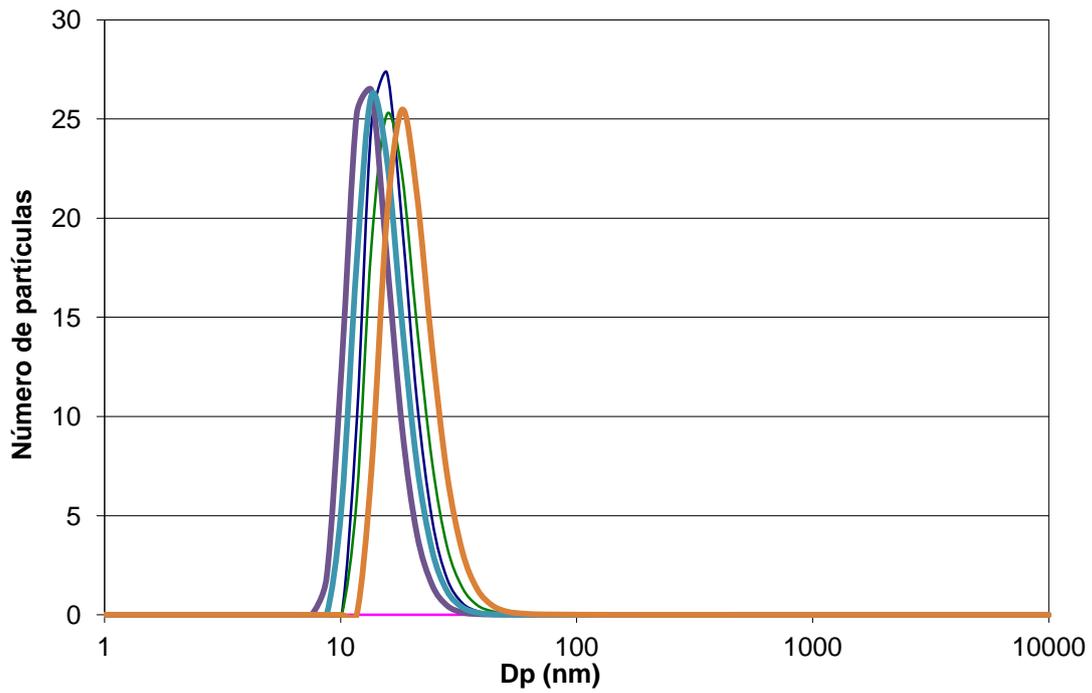


Gráfico 1. Distribución de partículas para la muestra de 10 nm.

Cada curva representa uno de los ensayos realizados y como cabía esperar, ya que se trata de la muestra de 10 nm el pico de la curva de distribución está centrado cerca de 10nm.

En el caso de esta muestra se realizaron 6 repeticiones pero una de ellas se eliminó porque discrepaba del resto y modificaba el valor promedio considerablemente, por lo tanto no aportaba información relevante y se desestimó. A continuación se muestra la gráfica obtenida para la muestra de 20 nm:

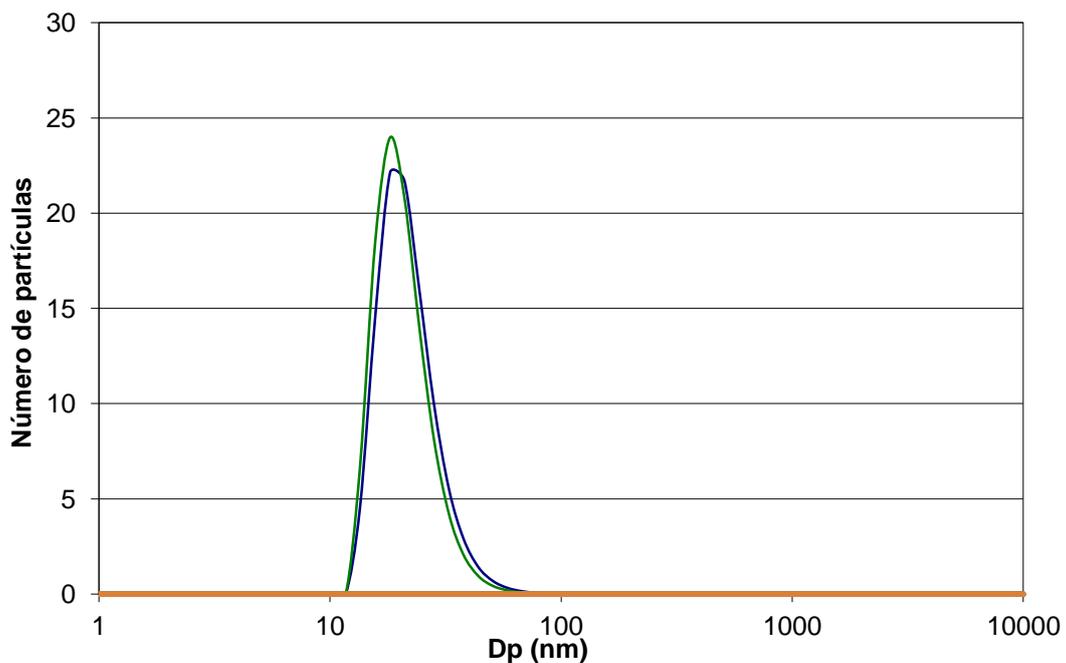
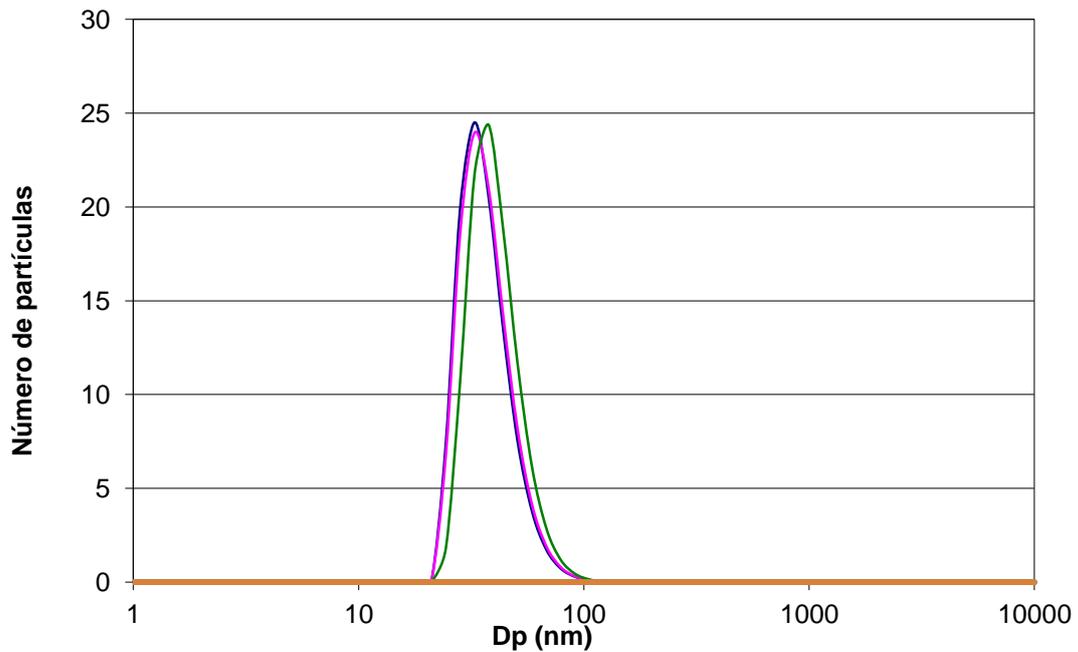


Gráfico 2. Distribución de partículas para la muestra de 20 nm.

En este caso solamente se realizaron 2 ensayos porque son suficientes valores como para obtener un promedio fiable, por ello solamente aparecen en la gráfica 2 curvas.

En este caso también se cumple que el pico máximo de las curvas, se centra alrededor de 20 nm, y el promedio de D50 es de 20.95 nm por lo tanto se considera una buena medida.

Ahora se van a mostrar los datos para las partículas de 50 nm:



*Gráfico 3. Distribución de partículas para la muestra de 50 nm.*

En este caso, las curvas salen bastante similares entre sí y centradas en 50 nm, por lo tanto se puede considerar un buen ensayo.

Finalmente, se va a mostrar el gráfico que representa la distribución de la muestra de 60 nm:

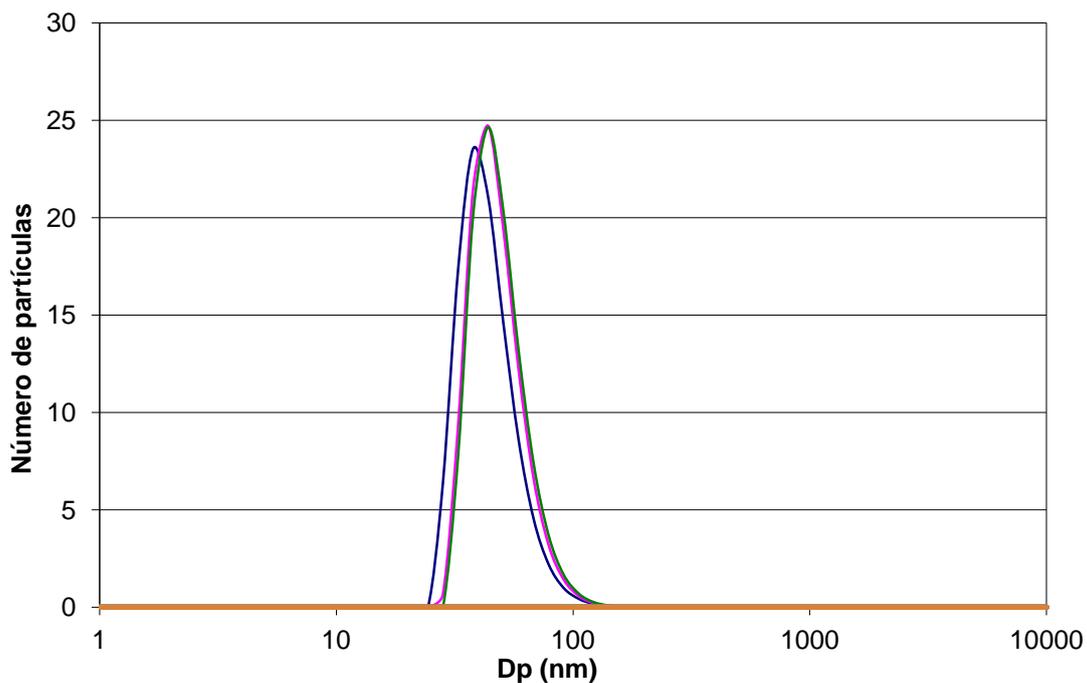


Gráfico 4. Distribución de partículas para la muestra de 60 nm.

Del mismo modo que en el caso anterior, todas las curvas son similares y además están centradas alrededor de 60 nm.

A partir de los gráficos anteriores se obtienen unas tablas resumen donde se recogen los percentiles y los promedios de los diámetros de partícula:

d (nm)	D10(n)	D50(n)	D90(n)
	12,6	16,5	23,1
	13,2	17,6	25,2
	10,5	13,8	19,4
	11,5	15,2	21,4
	15	20	28,6
promedio (nm)	11,95	15,78	22,28

Tabla 3. Resultados obtenidos con el DLS para la muestra de 10nm.

d (nm)	D10(n)	D50(n)	D90(n)
	15,8	21,5	32,5
	15,2	20,4	30,7
promedio (nm)	15,50	20,95	31,60

Tabla 4. Resultados obtenidos con el DLS para la muestra de 20nm.

d (nm)	D10(n)	D50(n)	D90(n)
	27	36,2	53,6
	27,3	36,7	54,6
	29,8	40,2	58,3
promedio (nm)	28,03	37,70	55,50

Tabla 5. Resultados obtenidos con el DLS para la muestra de 50nm.

d (nm)	D10(n)	D50(n)	D90(n)
	32	43	64,7
	35,1	47,3	68,9
	36,1	48,4	71,4
promedio (nm)	34,40	46,23	68,33

Tabla 6. Resultados obtenidos con el DLS para la muestra de 60nm.

Finalmente, se ha realizado una tabla resumen con los valores promedio de D50 para los diferentes tamaños de muestra:

Diámetro	10nm	20 nm	50 nm	60 nm
Promedio D50	15.78 nm	20.95 nm	40.2 nm	46.23 nm

Tabla 7. Resumen valores promedio D50 para diámetros 10, 20, 50 y 60 nm de partícula.

Como se puede observar en la tabla, no hay mucha diferencia entre los valores suministrados por Sigma Aldrich y los obtenidos en el laboratorio, por tanto se puede decir que la información proporcionada por el fabricante se ajusta bastante a la realidad.

Seguidamente se van a mostrar las imágenes realizadas de las muestras.

### 3.2.1.2. Imágenes TEM

A continuación se van a mostrar las imágenes obtenidas en el TEM (Transmission Electronic Microscopy) para los distintos tamaños de partículas y más adelante, en el apartado 4.2. se explica en qué consiste la técnica empleada.

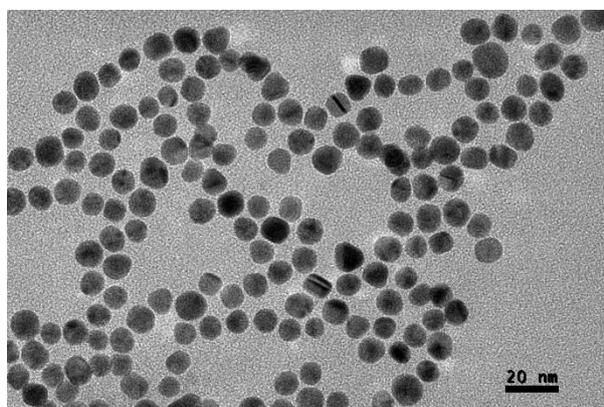
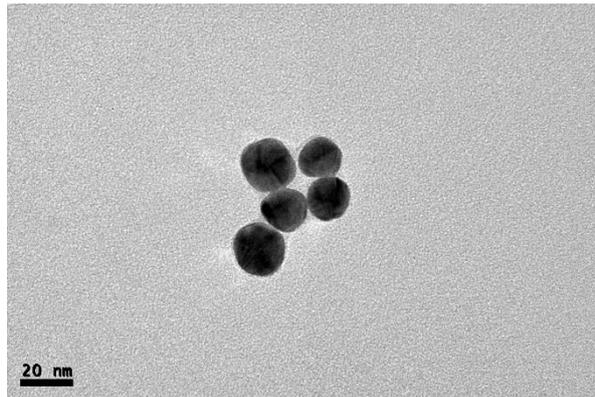
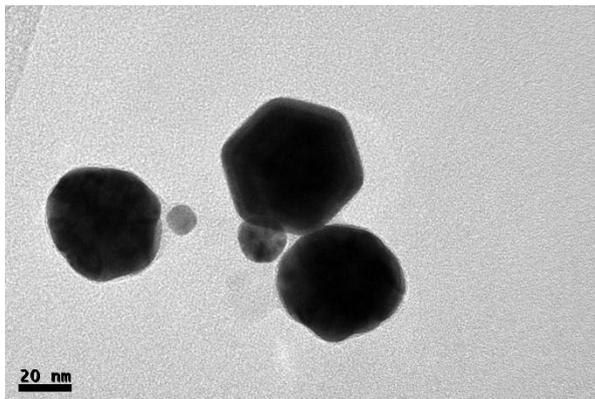


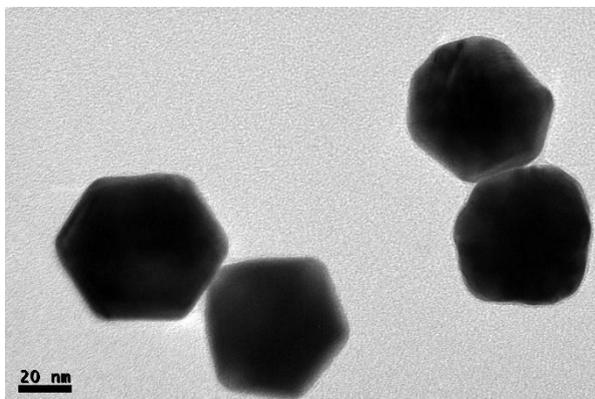
Figura 6. Imagen TEM partículas 10 nm.



*Figura 7. Imagen TEM partículas 20 nm.*



*Figura 8. Imagen TEM partículas 50 nm.*



*Figura 9. Imagen TEM partículas 60 nm.*

Se puede observar el aumento de tamaño de éstas, para ello se puede usar la escala como referencia y además se puede observar también que cuanto más grande es el diámetro de la partícula menos de éstas hay aglomeradas. Es decir, en la muestra de 10 nm es fácil encontrar partículas juntas (figura 6), sin embargo a medida que aumenta el tamaño se encuentran más dispersas y hay menos cúmulos de partículas.

Otra peculiaridad que se ha encontrado, es que para las muestras de 50 y 60 nm no se tiene una esfericidad perfecta, sino que empiezan a aparecer formas pentagonales (50 nm) y hexagonales (60 nm).

Una vez analizadas y comparadas las características de las muestras se puede concluir que concuerdan los datos que vende el fabricante acerca de las muestras con los reales que se han obtenido tras los ensayos en el laboratorio.

## 4. EQUIPOS DE MEDIDA Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 4.1. Equipos de medida

Se han empleado diferentes equipos para realizar los ensayos de medida de las propiedades ópticas de los nanofluidos, y se dividen en tres bloques: equipos de medida directa, equipos de medida indirecta y cubetas empleadas.

#### a) Equipos de medida directa de la absorción/transmisión

En este proyecto se han empleado dos equipos de medida directa el CARY 500 y el CARY 60. Ambos son espectrómetros comerciales y se basan en el mismo principio de funcionamiento pero las características son diferentes.

En primer lugar se va a describir el principio de funcionamiento del CARY 500:

##### a.1.) CARY 500



*Figura 10. Espectrofotómetro CARY 500.*

El Cary 500 (Figura 10) tiene un rango de medida bastante amplio comprendido entre 175-3300 nm de longitud de onda, con una resolución mínima de 0.1 nm. Utilizamos el instrumento para examinar el espectro de absorción de nanofluidos.

Las lámparas empleadas como fuente de luz para incidir en la muestra son de una de deuterio y otra de cuarzo halógeno que requieren de un cambio periódico.

En el laboratorio antes de realizar cualquier prueba con las muestras se ha calibrado el equipo y para ello se toma una medida de la luz sola, sin ningún elemento entre la fuente de luz y el detector. De este modo, se conoce el ruido que hay en la medida y así posteriormente, cuando se estén realizando los ensayos con las muestras se tiene en cuenta este ruido y se elimina de los resultados obtenidos.

A continuación se muestra el gráfico que representa el espectro de transmisión de la luz del CARY 500:

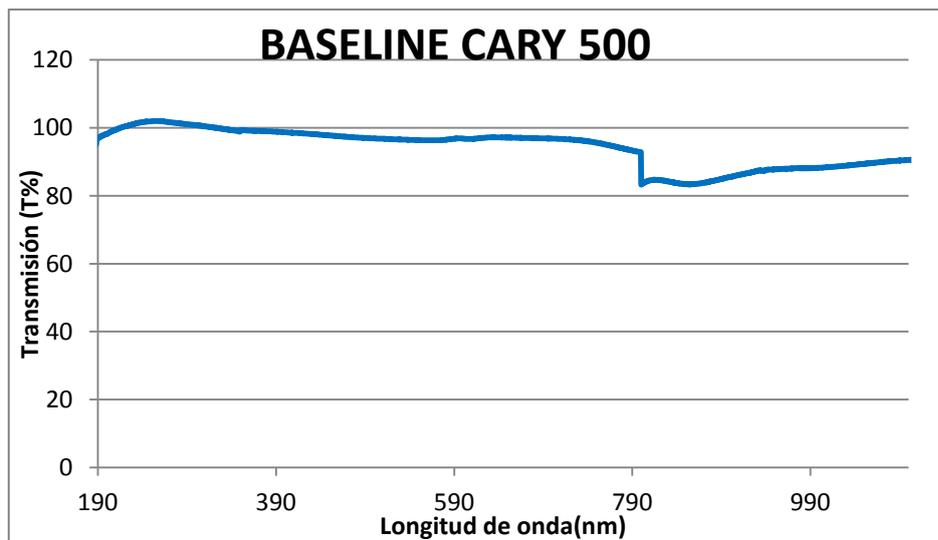


Gráfico 5. Espectro de transmisión de la luz del CARY 500.

Se ha escogido este rango (190-1100 nm), aunque el CARY 500 tiene un rango más amplio, porque a partir de 1100 nm hay mucho ruido en la medida y por lo tanto los valores que se obtienen no aportan información relevante y se desestiman.

Se observa en el gráfico que la transmisión es cercana al 100% porque no hay ningún elemento entre emisor y receptor por lo tanto, no hay absorción y toda la luz emitida llega al detector final. Sin embargo, se puede apreciar un salto alrededor de 800 nm de longitud de onda debido al cambio de lámpara que se efectúa durante el ensayo. El motivo de no ser el 100% exactamente es debido a ruido que afecta en la medida, al igual que los valores que superan el 100% de transmisión. Aun así se debe tener en cuenta en las medidas posteriores, para que no afecte a los resultados finales.

#### a.2.) CARY 60

Es un instrumento robusto, de fácil uso y de bajo coste operativo por su principio de funcionamiento, ya que se utiliza una única lámpara de Flash de Xenón, que permanece encendida solamente en el momento de realizar la lectura y no requiere de precalentamiento. La lámpara de Xenón tiene una vida útil superior a 10 años, es decir que el CARY 60 no tiene coste operativo; a diferencia de otros equipos que utilizan dos lámparas.

El instrumento tiene un rango de medida bastante amplio comprendido entre 190-1100 nm de longitud de onda, con una resolución mínima de 0.1 nm y una velocidad de barrido de hasta 24.000 nm/minuto, con lo que se puede explorar todo el rango de longitud de onda en menos de 3 segundos.



Figura 11. Espectrofotómetro CARY 60.

El espectro de transmisión de la luz de este equipo es el siguiente:

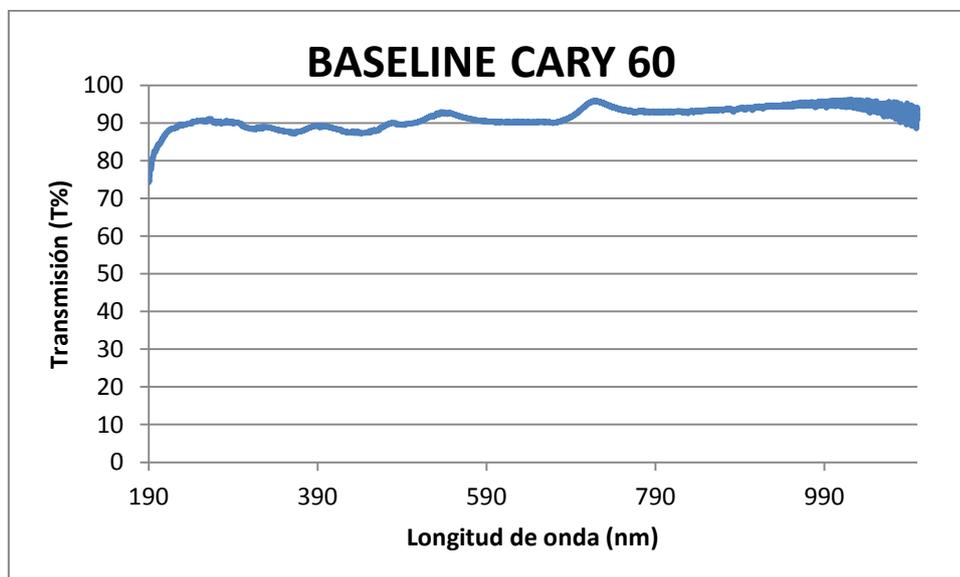


Gráfico 6. Espectro de transmisión de la luz del CARY 60.

Como cabe esperar, la transmisión es cercana al 100% ya que no hay ningún elemento entre la fuente de luz y el receptor, por lo tanto toda la luz emitida es recibida por el receptor, salvo ruido ambiente o del propio equipo que pueda afectar a la medida, y que luego se tendrá en cuenta en la medida de la muestra.

## **b) Equipos de medida indirecta de la absorción transmisión**

### **b.1.) Espectrómetro StellarNet Green Wave**



*Figura 12. StellarNet Green Wave.*

El espectrómetro es un instrumento acoplado de fibra óptica con un amplio rango de medida de 350-1150 nm de longitud de onda y este es variable en función de lo que se vaya a medir, aunque cuando se realizan las medidas no se representa todo el rango de longitud de onda porque en los extremos del intervalo la medida tiene mucho ruido. La resolución del equipo depende del rango de medida elegido en cada caso, pero para el rango máximo (350-1150 nm) la resolución mínima es de 0.4 nm por el hecho de que solamente se tiene memoria para 2048 elementos.

Los elementos del espectrómetro están protegidos dentro de una caja de metal resistente, adecuada para aplicaciones portátiles, de procesos y de laboratorio. Una vez está calibrado el equipo se puede proceder a las medidas de absorción y transmisión de las muestras.

### **b.2.) Luz blanca y lámpara.**

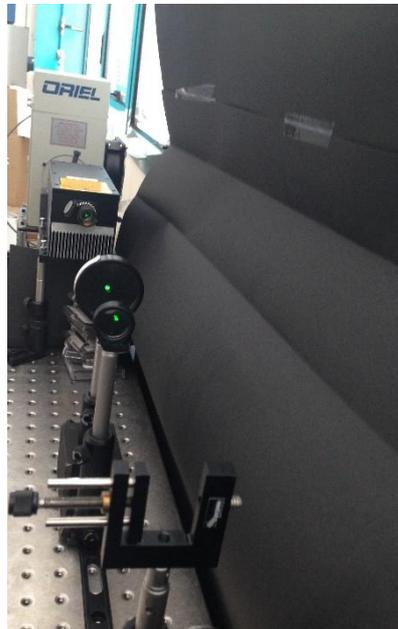
Estas son las tres fuentes de luz empleadas con el espectrómetro de medida indirecta de la transmisión. Para configurarlas se sigue el mismo procedimiento en las tres, es decir, se definen los parámetros en la interfaz del ordenador se definirá más ampliamente en el apartado 5.1 c). En cuanto a la alineación con el espectrómetro también se realiza del mismo modo en los tres casos, simplemente se trata de asegurar que el haz de luz pasa a través de la muestra e incide directamente en el detector del espectrómetro. La única diferencia es la amplitud del haz, que por ejemplo en la lámpara el haz es muy ancho y se puede focalizar, pero en el láser es simplemente un rayo de luz fino con lo cual requiere un ajuste más preciso.

Por otro lado, se ha de comentar que el sistema de la fuente, las lentes, la cubeta y el detector se han cubierto con una caja negra para conseguir un sistema lo más cerrado posible y así, evitar la influencia de la luz del ambiente (figura 14).

También se ha de tomar una medida llamada dark, que es con la fuente de luz apagada y el dispositivo tapado con la caja negra.



*Figura 13. Montaje caja negra cubriendo fuente de luz, portacubetas y detector.*



*Figura 14. Montaje alineado del interior de la caja negra.*

A continuación se van a mostrar los gráficos correspondientes a la medida del dark y la referencia de la luz en las unidades que los muestra el equipo, esta medida servirá de referencia para poder medir la cantidad de irradiancia absorbida posteriormente por el nanofluido interpuesto en el camino entre el foco y el espectrómetro.

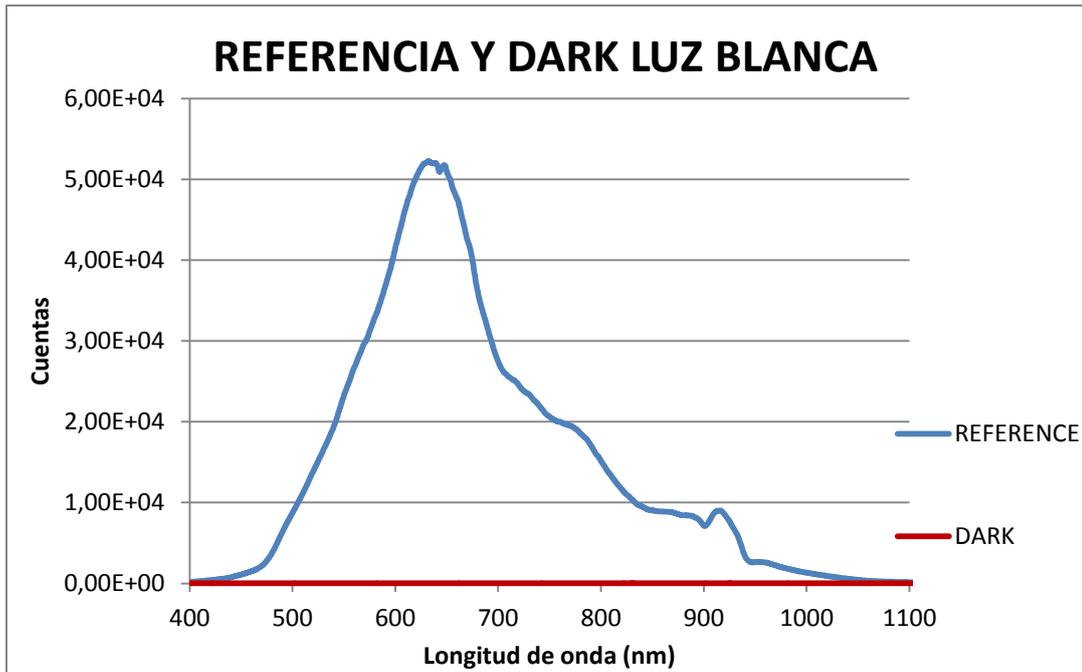


Gráfico 7. Cuentas de la luz blanca y el dark frente a longitud de onda en la luz blanca.

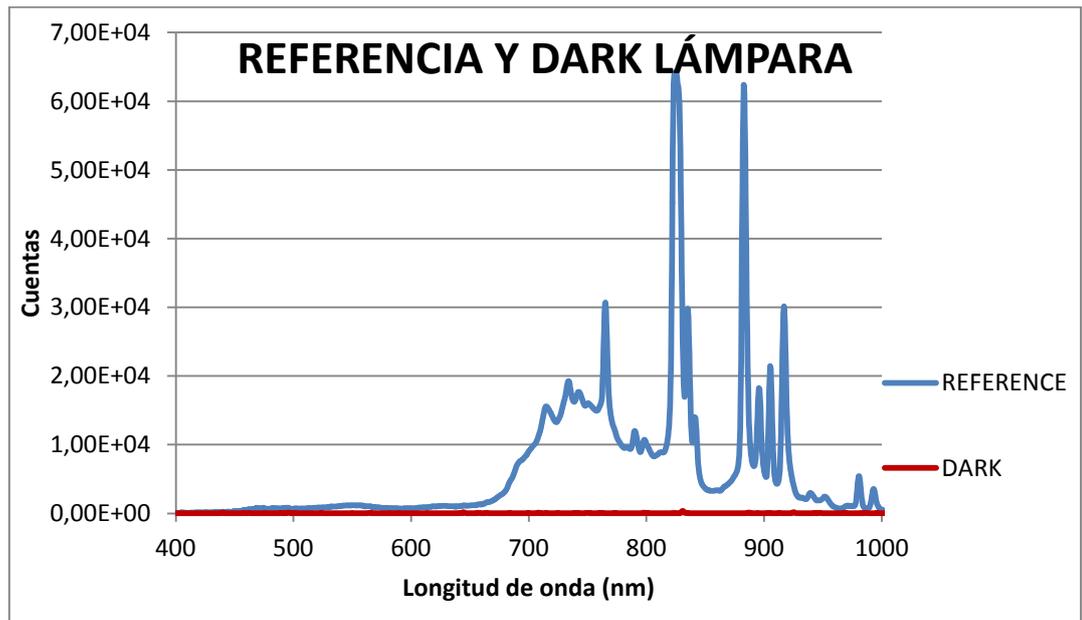


Gráfico 8. Cuentas de la luz de la lámpara y el dark frente a longitud de onda en la lámpara.

Se puede observar que en la gráfica de la lámpara, entre 400 y 600 nm y entre 1000 y 1100 nm de longitud de onda, no se obtienen valores y por lo tanto, en las gráficas posteriores en las que se muestre el espectro de transmisión del nanofluido obtenido en el ensayo con la lámpara blanca, solamente se mostrará ente 500-1000 nm. Aunque se sabe que entre 500 y 600 nm no hay valores relevantes, dado que las nanopartículas empleadas son de oro y su absorción de energía más importante tiene lugar alrededor de 500 nm, se ha de mostrar este rango.

### c) Cubetas para realizar las medidas

#### c.1.) Cubeta empleada en los equipos de medida directa (CARY 500 y CARY 60)

La cubeta donde se introduce el nanofluido para realizar las medidas es de cuarzo y sus características son las siguientes:

- Espesor pared: 1.5 mm
- Alto: 45 mm                      Ancho: 12.5 mm                      Largo: 12.5 mm
- Índice de refracción del cuarzo: 1.544 (1 atm, 25°C)
- Espectro de absorción: 200-2500 nm
- Características cubeta, descripción fabricante (Hellma Analytics):

<b>Order Number</b>	<b>100-10-46</b>
<b>Type</b>	<b>100-QX</b>
<hr/>	
Material Color Code:	■ QX ■
<hr/>	
Light Path:	10 mm
<hr/>	
Volume:	3500 µl
<hr/>	
<b>Outer Dimensions:</b>	
Height:	45 mm
Width:	12,5 mm
Depth:	12,5 mm
<hr/>	
<b>Inner Dimensions:</b>	
Width:	9,5 mm
<hr/>	
Base Thickness:	1,5 mm
<hr/>	
Number of windows:	2



Figura 15. Características de la cubeta según fabricante.

- Espectro transmisión

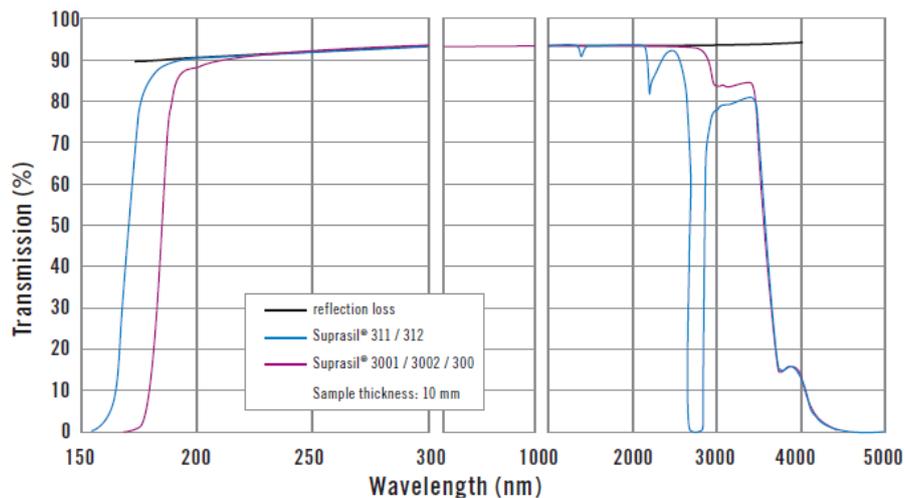


Figura 16. Espectro de transmisión de la cubeta.

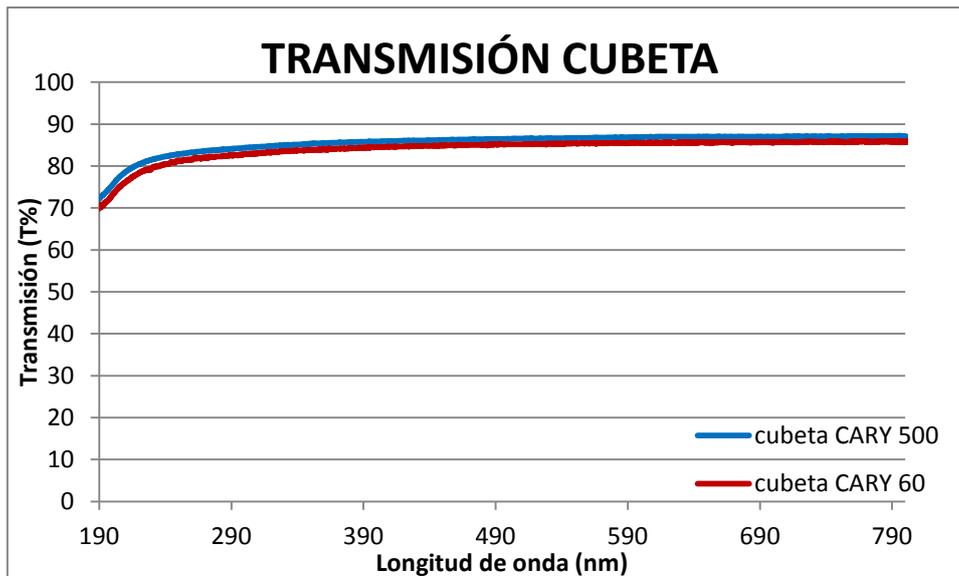
- Índice de refracción de la cubeta en función de la longitud de onda

	Wavelength nm	Suprasil- family
	190	1,5657
ArF	193,4	1,5601
	200	1,5505
	202,54	-
	220	1,5285
	232,94	-
	240	1,5133
KrF	248,4	1,5083
	260	1,5024
4 x Nd:YAG	266	1,4997
	274,87	1,4961
	280	1,4942
	300	1,4878
XeCl	308	1,4856
	320	1,4827
HeCd	325	1,4816
N2	337	1,4792
	340	1,4787
	360	1,4753
(ni)	365,48	1,4745
	380	1,4725
	400	1,4701
(nh)	404,65	1,4696
(ng)	435,83	1,4667
HeCd	441,6	1,4662
Kr	447,1	1,4658
(nF)	486,13	1,4631
Ar	488	1,4630
Ar	514,5	1,4616
2 x Nd:YAG	532	1,4607
(ne)	546,07	1,4601
(nd)	587,56	1,4585
HeNe	632,8	1,4570
(nc)	656,27	1,4564
Ruby	694,3	1,4554
Kr	752,5	1,4542
	800	1,4533
	850	1,4525
	900	1,4518
GaAs	905	1,4517
	1000	1,4504
Nd:YAG	1064	1,4496
HeNe	1153	1,4486
	1200	1,4481
Nd:YAG	1319	1,4467
	1400	1,4458
	1600	1,4434
	1800	1,4409
	2000	1,4381
	2200	1,4350
	2400	1,4316
	2600	1,4279
	2800	1,4238
	3000	1,4193
	3200	1,4143
	3400	1,4088

Figura 17. Índice de refracción de la cubeta en función de la longitud de onda.

A continuación, se va a mostrar el espectro de transmisión de la cubeta obtenido en el laboratorio con los dos equipos: CARY 500 y CARY 60.

Para las siguientes medidas de transmisión de la cubeta la configuración del sistema es aire-cuarzo-aire-cuarzo-aire. Es decir, el haz de luz pasa en primer lugar de aira a cuarzo, luego aire porque la cubeta está vacía, otra vez cuarzo por la segunda pared de la cubeta y finalmente, aire de nuevo cuando atraviesa la cubeta.



*Gráfico 9. Espectro de transmisión de la cubeta en los equipos de medida directa.*

Las medidas que se acaban de mostrar del espectro de transmisión de la cubeta han sido corregidas previamente con el baseline correspondiente que se ha mostrado en el apartado 4.1. a). El propio equipo elimina la influencia de efectos ajenos a la transmisión de lo que se está midiendo en el momento, y cuando muestra los valores finales, éstos ya están corregidos.

Como se puede observar en el gráfico en ambos equipos se obtiene el mismo espectro de transmisión para la cubeta en el rango de 190-1100 nm de longitud de onda. La resolución a la que se ha realizado el ensayo es 0.1 nm en ambos equipos, para obtener una mayor precisión en la medida.

Además, se ha de destacar que la curva obtenida de las medidas en el laboratorio es bastante similar a la suministrada por el fabricante (figura 17).

Para finalizar, el motivo por el que se eligió esta cubeta de cuarzo, es porque la cubeta es casi transparente al rango de radiación solar (que no absorbe en 200-800 nm de longitud de onda), con lo cual es adecuada para medir absorción de radiación solar del fluido que contenga.

En el este apartado se van a mostrar las características de la cubeta empleada en los equipos de medida indirecta, tanto las suministradas por el fabricante como las obtenidas en las medidas del laboratorio.

**c.2.) Cubeta empleada para el equipo de medida indirecta (StellarNet Green Wave)**

Esta cubeta también es de cuarzo pero las medidas son distintas. A continuación se muestran las características de la cubeta empleada en este caso:

- Espesor pared: 1.5 mm
- Alto: 46 mm                      Ancho: 12.5 mm                      Largo: 22.5 mm
- Índice de refracción del cuarzo: 1.544 (1 atm, 25°C)
- Espectro de absorción: 200-2500 nm
- Propiedades:

Related Categories	Absorption Cells, Analytical Reagents, Analytical/Chromatography, Cuvettes, Hellma, Más...
material	Suprasil® quartz
description	2 polished windows
mfr. no.	Hellma 110-QS
limit	200-2,500 nm spectral range
H × W × D	46 mm × 12.5 mm × 22.5 mm
chamber volume	7,000 µL
pathlength	20 mm

Figura 18. Propiedades de la cubeta suministradas por Hellma Analytics.

- Características cubeta, descripción fabricante:

<b>Order Number</b>	<b>100-20-40</b>
<b>Type</b>	<b>100-QS</b>
Material Color Code:	■ QS ■
Light Path:	20 mm
Volume:	7000 µl
<b>Outer Dimensions:</b>	
Height:	45 mm
Width:	12,5 mm
Depth:	22,5 mm
<b>Inner Dimensions:</b>	
Width:	9,5 mm
Base Thickness:	1,5 mm
Number of windows:	2



Figura 19. Características de la cubeta suministradas por Hellma Analytics.

Del mismo modo que en el caso anterior, ahora se va a mostrar un gráfico comparativo de los espectros de transmisión obtenidos en el laboratorio con la cubeta empleada en los ensayos de los equipos de medida indirecta.

La configuración para la realización de las medidas del espectro de transmisión es la misma que en el caso de la cubeta anterior. Se trata de un sistema aire-cuarzo-aire-cuarzo-aire en el que el haz de luz pasa a través del cuarzo por la primera ventana de la cubeta, como la cubeta está vacía pasa al aire otra vez, atraviesa la segunda ventana de la cubeta y finalmente, vuelve a pasar al aire.

En este caso, dado que se trata de un montaje experimental y no de un espectrómetro comercial, se ha de tener en cuenta la alineación de la fuente de luz con la cubeta y con el detector.

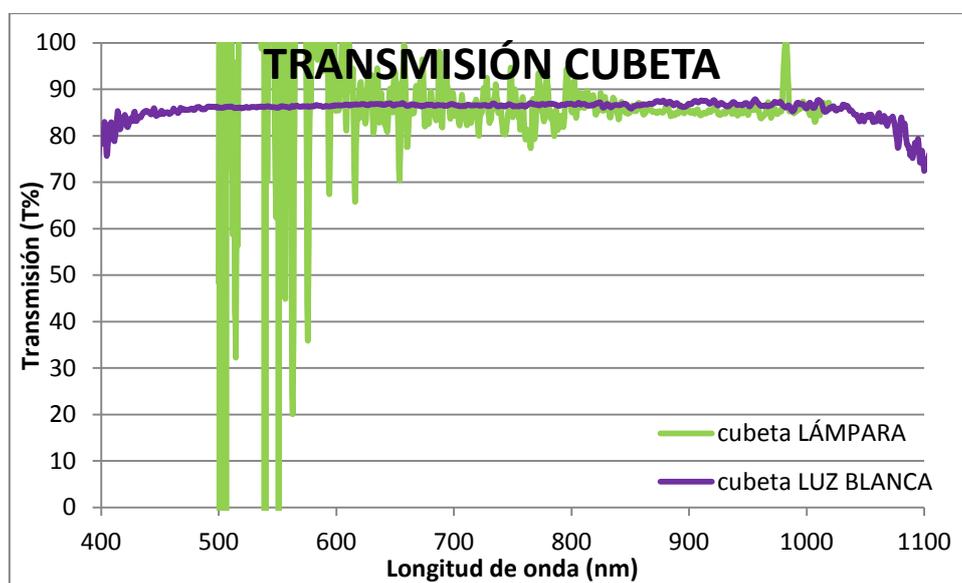


Gráfico 10. Espectro de transmisión de la cubeta en los equipos de medida indirecta.

Para el caso de la lámpara se empieza a mostrar el espectro de transmisión a partir de 500 nm por lo que se ha comentado en el apartado 4.1. b) del ruido en la medida. Sin embargo, para la fuente de luz blanca se muestra desde 400 nm porque el ruido es menor y aporta información relevante.

En este caso, en los equipos de medida indirecta el rango de longitud de onda del espectro mostrado (400-1100 nm) es inferior al de los equipos de medida directa porque el espectrómetro tiene un rango de longitud de onda menor y además, los extremos del rango se eliminan de los resultados, porque al igual que en el caso anterior hay mucho ruido en la medida y los valores no aportan información relevante. En cuanto a la resolución de estos ensayos, es de 0.4 nm porque es la resolución mínima que acepta el equipo.

Para finalizar, se va a mostrar una tabla resumen con las características de las dos cubetas:

	<b>Espesor pared</b>	<b>LxAxH</b>	<b>Índice de refracción</b>	<b>Espectro absorción</b>	<b>Volumen</b>
<b>Cubeta 1</b>	1.5 mm	45x12.5x12.5	1.544	200-2500 nm	3500 $\mu$ L
<b>Cubeta 2</b>	1.5 mm	46x12.5x22.5	1.544	200-2500 nm	7000 $\mu$ L

Tabla 8. Características de las dos cubetas empleadas en el proyecto.

La cubeta 1 es la empleada en los equipos de medida directa y la cubeta 2 la empleada en los equipos de medida indirecta. Exceptuando las medidas y por consiguiente el volumen, el resto de parámetros son iguales. Por lo tanto, como se ha dicho anteriormente estas cubetas han sido elegidas por la transparencia de su material y no absorción en el espectro solar.

#### **4.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

Por otro lado, se han llevado a cabo técnicas para caracterizar las muestras, entre ellas la microscopía y la distribución de tamaño de partículas, y técnicas para dispersar las muestras antes de someterlas a cualquier ensayo, como por ejemplo los ultrasonidos. A continuación se van a explicar los equipos empleados para dichas técnicas y el principio de funcionamiento de éstos.

##### **a) Ultrasonidos**

El ultrasonido es una técnica que se emplea para la dispersión de la muestra. Como ya se sabe, las partículas empleadas son de escala nanométrica y uno de los problemas que hay que evitar para no alterar los resultados es su aglomeración.

El uso de los ultrasonidos en los nanomateriales muestra diversos efectos, entre ellos la dispersión de materiales en líquidos con el fin de destruir los aglomerados de partículas, es probablemente el más significativo.

Algunos nanomateriales como óxidos metálicos, nanoarcillas o nanotubos de carbono tienen tan pronto como se mezclan en un líquido, una fuerte tendencia a aglomerarse. Por lo tanto, para romper las fuerzas de unión y conseguir la desaglomeración y dispersión es necesario un método eficaz como los ultrasonidos.

Las investigaciones de diferentes soluciones de aglomerados de nanopartículas con un contenido de sólidos variables han demostrado que el ultrasonido tiene una ventaja considerable sobre otras tecnologías, tales como molienda en húmedo, como el molino de bolas y molino coloidal.

La dispersión y la desaglomeración son producidas por la cavitación ultrasónica. Cuando se somete a los líquidos a ultrasonidos, las ondas de sonido causan en el líquido la alternancia de ciclos de alta y baja presión y esto crea una presión mecánica sobre las fuerzas de atracción rompiendo los enlaces y consiguiendo la dispersión.

Bien pues, cuando se prepara una muestra para ser analizada antes de introducirla en el equipo de medida ha de pasar durante 1 minuto por la sonda de ultrasonidos (HD2200D Sonoplus, Bandelin) para ser dispersada. A continuación se muestra una imagen de la sonda empleada:



*Figura 20. Sonda de ultrasonidos Sonoplus HD2200D, Bandelin.*

#### **b) Microscopía**

Los nanofluidos de oro han sido observados mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy). Esta técnica se fundamenta en la interacción de un haz de electrones con la superficie de la muestra. Este haz de electrones es acelerado al aplicar un potencial negativo (100 kV – 1000 kV) y focalizados mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada transparente a los electrones.

Después de pasar a través de la muestra los electrones son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. La imagen es ampliada aún más gracias a las lentes proyectoras, las cuales controlan la ampliación de la imagen en la pantalla fluorescente. La imagen final se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica.

En la figura 22 se puede observar el esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión.

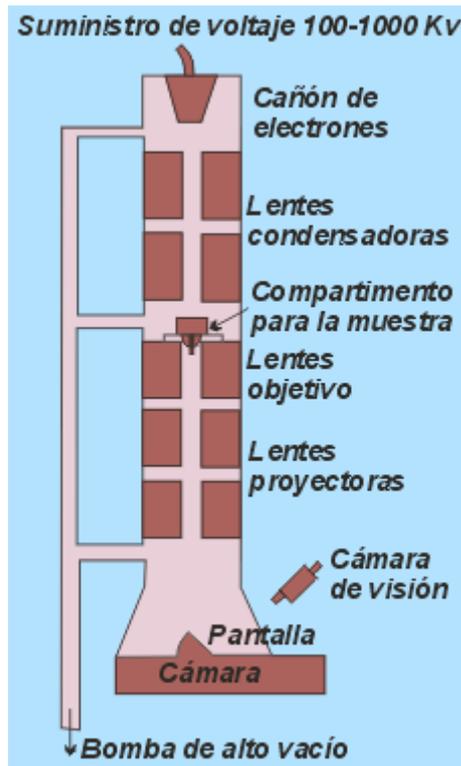


Figura 21. Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión. [11]

- El detector de electrones secundarios, es el que ofrece la típica imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie. Éste produce una señal más adecuada para la observación de la muestra por ser la de mayor resolución y se genera con electrones que menos penetran en la muestra.
- El detector de electrones retrodispersados, también ofrece una imagen superficial. Sin embargo, es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie de la muestra. Es decir, en una superficie lisa se observan diferencias en el tono de gris en función de la masa atómica de los elementos presentes. Es especialmente útil, para identificar distintos elementos con diferencias de número atómico.

El equipo empleado es el JEOL 7001F, aparte de los detectores citados consta de un espectroscopio de rayos X con el cual se puede analizar la composición química de los materiales.

La preparación de las muestra se realiza sobre unos portas cubiertos por una capa de grafito. Para ensayar las muestras, es necesario que sean conductoras, por ello, son recubiertas por una capa de platino. Debido a que las sales a observar se funden a bajas temperaturas, se ha empleado un voltaje de 5kV y para mejorar la resolución que se obtiene con un voltaje tan pequeño se ha seleccionado una distancia de foco de 4 mm, menor a la habitual.

### **c) Distribución de tamaño de partículas**

Las distribuciones de tamaño de partícula de los distintos materiales han sido determinadas empleando el equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd.). Este equipo tiene un rango de medida de 0.3 nm hasta 10  $\mu$ m. Se requiere un volumen mínimo de 12  $\mu$ L y tiene una sensibilidad de 0.1 mg/mL.

La medida que se lleva a cabo en el equipo es la difracción dinámica de luz (DLS, Dynamic Light Scattering). Esta técnica analiza tamaños submicrónicos basándose en el movimiento Browniano. La relación entre el tamaño de partícula y la velocidad debida al movimiento Browniano se define en la ecuación Einstein-Stokes.

Para la medida de nanopartículas se utiliza la difracción dinámica de luz. La preparación de la muestra se realiza dispersando el nanofluido mediante la técnica de ultrasonidos, así evitar la aglomeración. A continuación, se introduce empleando un cuentagotas en una celda de vidrio. Los ensayos se llevan a cabo a 25°C de temperatura, y se deja un tiempo de equilibrio de 1 minuto antes de realizar la medida. Se toman 3 medidas diferentes para luego promediarlas, y si tienen mucha variación se toman más medidas para obtener un mejor resultado.

## **5. METODOLOGÍA**

### **5.1. Configuración de los equipos**

En este apartado se va a especificar los parámetros que se han determinado en los diferentes equipos para realizar las medidas. En apartados anteriores se han mencionado por encima los valores de algunos parámetros, pero ahora se van a determinar los valores empleados para medir el espectro de transmisión del agua con nanopartículas.

Dado que se trabaja con equipos diferentes, cada uno posee sus parámetros diferentes, por tanto se va a definir cada uno de ellos:

#### **a) CARY 500**

Parámetros a definir:

- Unidad de medida: nanómetros
- Rango de longitud: 175-3300 nm
- Data interval (resolución, intervalo de toma de datos): 0.4 nm

El rango de longitud durante el cual se ha realizado la medida es el mostrado, sin embargo, no por ello es el empleado en los resultados que se mostrarán más adelante. Para realizar los ensayos, se empleó el rango de longitud máximo permitido por el equipo, pero al analizar los resultados se observaba mucho ruido y valores incoherentes desde 1100 nm hasta 3300 nm aproximadamente, por lo tanto, las medidas si se realizaron entre 175-3300 nm, para aprovechar y tener el mayor número de datos posibles. Pero a la hora de extraer conclusiones de los resultados, solamente interesan los valores que aporten información relevante al estudio, por ello no se toman en cuenta los datos a partir de 1100 nm en adelante.

#### **b) CARY 60**

Parámetros a definir:

- Unidad de medida: nanómetros
- Rango de longitud: 190-1100 nm
- Data interval (resolución, intervalo de toma de datos): 0.1 nm

Este equipo tiene los mismos parámetros que el anterior, la única diferencia es el rango de longitud, que en este caso es menor. Sin embargo, en este caso el rango de validez de datos coincide con el rango de medida, porque la lámpara del equipo está preparada para trabajar a las longitudes de onda del rango de medida, por el contrario, en el equipo anterior, las lámparas comienzan a fallar a longitudes de onda elevadas.

En cuanto a la resolución, esta es la mínima que acepta el equipo y es la empleada porque se obtiene una mayor precisión de los datos, aunque el tiempo de medida será más largo.

### c) StellarNet Green Wave

Parámetros a definir:

- Rango de longitud de onda: 350-1150 nm
- Data interval (resolución, intervalo de toma de datos): 0.3 nm
- Number of Samples of Average(número de medidas para hacer la media): 50
- Integration time: 20 ms

El espectrómetro StellarNet Green Wave tiene los mismos parámetros que los espectrómetros comerciales, pero es más flexible a la hora de definirlos. Es decir, en este caso el propio usuario puede escoger el rango de medida en el que quiere realizar el ensayo. Pero, cabe destacar que este equipo tiene una capacidad máxima de 2048 datos por cada ensayo, por lo tanto, en función del rango de longitud de onda de medida, el equipo te permitirá una resolución mínima u otra.

Por ejemplo, el rango máximo de medida del equipo es de 342-1187 nm, y con este rango la mínima resolución permitida es de 0.4 nm. Si el rango de medida se acorta y se lleva a 342-950 nm que es el elegido en este caso, entonces la resolución mínima disminuye llegando a permitirse 0.3 nm, y así sucesivamente conforme se va a acortando el rango de longitud de onda en el que se va a medir.

En este caso, las medidas se han realizado con el rango 342-950 nm y una resolución de 0.3 nm, y los resultados solamente se han tomado en el rango 400- 1100 nm de longitud de onda que es el intervalo en el que no se obtiene ruido para el caso de la luz blanca, y en el rango 400-1100 nm para el caso de la lámpara. Fuera del respectivo rango para cada fuente de luz los valores no aportan información relevante, por eso no se incluyen en los resultados.

Por otro lado, se tiene el Number of Samples of Average (NSA). Este valor indica cada vez que el equipo mida, el número de medidas que va a realizar para cada longitud de onda medida, sobre el que luego realizará la media y será el que muestre en los resultados. Un ejemplo para que se pueda comprender mejor, si la resolución es 0.3 nm y NSA = 50, significa que cada 0.3 nm va a tomar medidas y tomará 50 medidas, y a la longitud de onda que ha tomado el dato mostrará como resultado la media de las 50 medidas.

Por último, el parámetro Integration time es el valor de tiempo durante el cual el detector puede estar recibiendo luz. Cuanto mayor es este tiempo, mayor es la intensidad de la señal. El tiempo debe estar ajustado para maximizar la señal pero sin llegar a saturar el detector. A su vez, el tiempo de integración ha de ser ajustado con la intensidad de la fuente de luz simultáneamente.

### 5.2. Procesado de datos

Como se ha comentado anteriormente (apartado 4.1) se tienen dos tipos de medida diferentes: directa e indirecta. El procesado de datos es distinto en cada caso, por ello se

va a comentar a continuación como se obtienen los datos que interesan para el estudio a partir de lo que se obtiene en los equipos.

Por un lado se tienen el CARY 500 y el CARY 60 como equipos de medida directa. En este caso se indica a los equipos la propiedad óptica que se quiere medir, la transmisión, y directamente, tras realizar la medida el programa asociado al equipo indica la transmisión frente a la longitud de onda. Por ello se llaman de medida directa, porque no es necesaria la transformación de los datos obtenidos.

Sin embargo, en los equipos de medida indirecta, que son el espectrómetro StellarNet Green Wave con las diferentes fuentes de luz conectadas, sí se requiere de una transformación entre los resultados que se obtienen del programa y la propiedad óptica que se desea obtener.

Bien pues, cuando se mide con el equipo de medida indirecta los datos que se obtienen son intensidad frente a longitud de onda y para conocer la transmisión que es la propiedad óptica interesante, se ha de emplear la siguiente ecuación:

$$Transmisión (T\%) = \frac{(Sample-Dark)}{(Reference-Dark)} \cdot 100 \quad \text{Ec. 6}$$

Siendo:

- sample: la intensidad de la muestra (agua, nanofluido...)
- dark: la intensidad de la lámpara cuando está apagada ( $\approx 0$ )
- reference: la intensidad de la luz solamente sin cubeta ni muestra

A partir de esta ecuación, se obtienen los valores de transmisión frente a longitud de onda, y para obtener la absorción de las nanopartículas de oro lo que se hace es restar la transmisión del sistema cubeta+agua y la transmisión del sistema cubeta+agua+nanopartículas de oro.

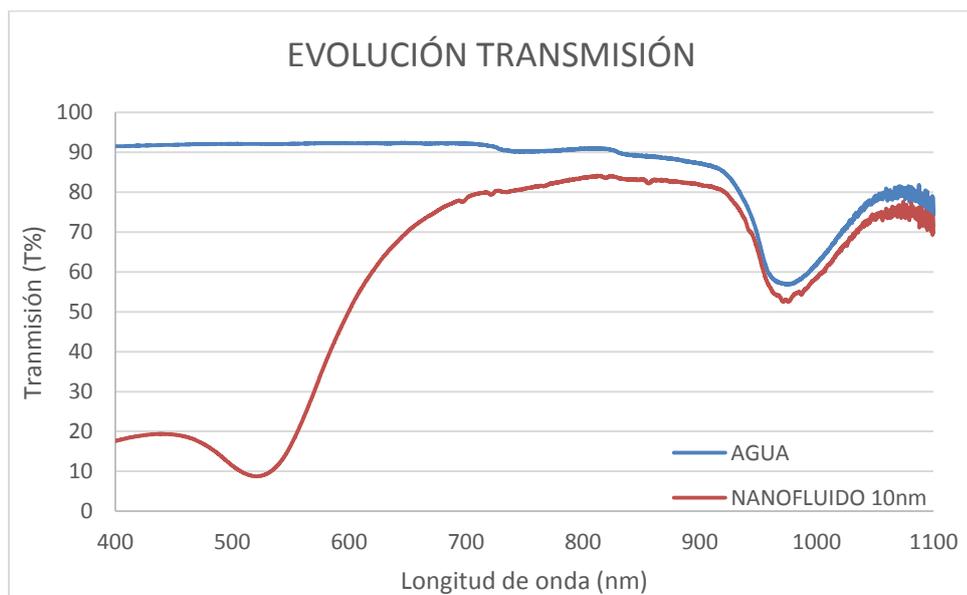


Gráfico 11. Evolución de la transmisión del agua y nanofluido de 10nm.

Ahora al realizar la resta de ambas, se obtiene la absorción de energía que ha tenido lugar por parte de las nanopartículas de oro y se muestra en el siguiente gráfico:

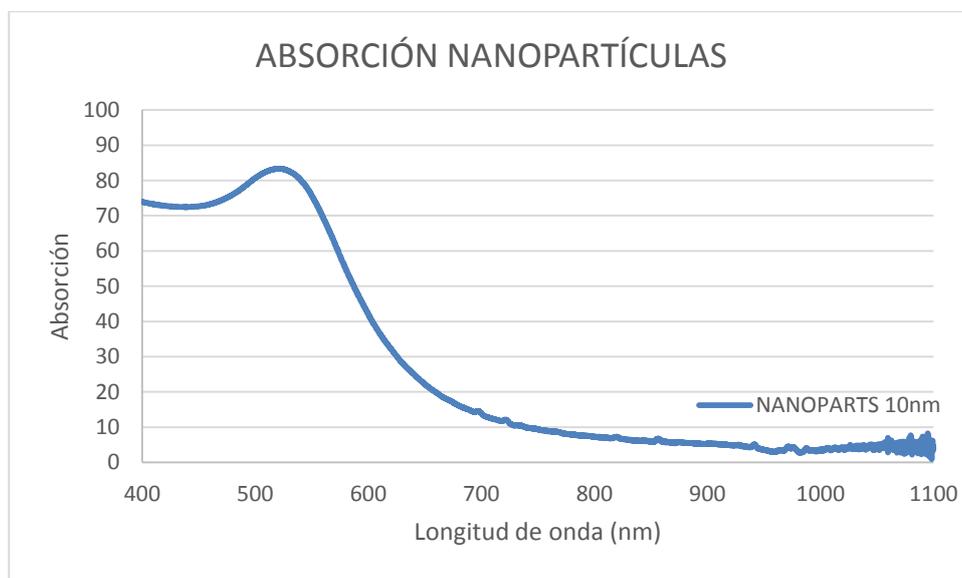


Gráfico 12. Absorción de las nanopartículas de oro.

Una vez conocida la configuración y el procesamiento de datos de cada equipo, en el siguiente apartado se va a explicar cómo se realizan los ensayos en cada uno de ellos.

### 5.3. Procedimiento experimental

El procedimiento experimental es diferente en los equipos de medida directa y en los de indirecta. Por ello se va a separar en dos apartados diferentes el procedimiento a seguir.

#### 5.3.1. Equipos de medida directa

En ambos equipos CARY 500 y CARY 60 el procedimiento a seguir para la toma de muestras es el mismo.

El primer paso antes de realizar las medidas es estabilizar la lámpara durante un tiempo para que las medidas sean más fiables y seguidamente encender el ordenador y sincronizar la interfaz el programa Scan, que es el que muestra los resultados con el equipo correspondiente.

Luego se han de ajustar los parámetros comentados en el apartado 4.1. y a continuación se toma la primera medida llamada Baseline. Esta medida es con la lámpara encendida y sin ningún elemento en el equipo que interfiera en la trayectoria del haz de luz. En el apartado 3.2. ya se ha comentado para qué sirve esta medida y se ha mostrado el gráfico con los resultados obtenido en el laboratorio para los dos equipos.

Dado que el nanofluido es agua en un porcentaje muy elevado (similar a la destilada) y nanopartículas de oro, para conocer la contribución únicamente de las nanopartículas de oro, se ha de conocer primero la contribución del sistema cubeta rellena de agua destilada.

Finalmente, se retira el agua de la cubeta y se introduce con un cuentagotas el nanofluido (agua+nanopartículas de oro de diferente tamaño) que previamente ha sido dispersado en la sonda de ultrasonidos.

Cada vez que se quiere realizar una medida, se ha de cerrar bien la tapa para que no le entre luz externa al equipo e influya en los datos. Los parámetros que se definen al principio se mantienen constantes a lo largo del ensayo, a no ser que se quieran modificar no hace falta cambiarlos.

Por tanto, una vez se tengan las medidas del sistema cubeta+agua y del sistema cubeta+nanofluido, se hace la resta del primer sistema menos el segundo y se conoce la contribución de las nanopartículas de oro.

Dado que los equipos de medida indirecta siguen un procedimiento experimental diferente, en el siguiente apartado se explica cómo tomar las medidas en este caso.

### **5.3.2. Equipos de medida indirecta**

En primer lugar, en estos equipos StellarNet Green Wave + FUENTES DE LUZ EXTERNA (luz blanca y lámpara) se ajustan los parámetros indicados en el apartado 5.2. con los valores que se quieren para cada ensayo y además, todas las medidas (dark, referencia, cubeta, cubeta+agua, cubeta+nanofluido) se hacen evitando que cualquier otra fuente de luz (exterior, bombillas, etc) afecte a la medida y para ello se cubre el conjunto del dispositivo con la cubierta de la caja negra de la figura 13.

En segundo lugar, se ha de tomar una muestra de la lámpara apagada, para obtener el DARK que se ha mencionado en el apartado 3.2. Esta medida se realiza porque el detector de luz en el espectrómetro tiene una señal de fondo, que incluso cuando no hay luz incide sobre ella. Es útil para tomar este espectro para después poder restarlo de los datos de las muestras.

En tercer lugar, en los tipos de espectroscopía en los que se emplea una fuente de luz externa, es útil conocer la dependencia de la luz externa para luego poder restar a los datos de las muestras y que ésta no afecte a los valores de la muestra. Por lo tanto, se toma una medida de la luz directa sin cubeta ni fluidos entre medio. Esta es la medida que en el apartado 3.1 b) se llama Referencia.

Una vez realizadas estas dos medidas y ajustados los parámetros deseados para el ensayo, se sitúa la cubeta con agua destilada en el portacubetas y se toma la medida de este sistema.

Siguiendo el mismo principio de funcionamiento de los equipos de medida directa apartado X, se retira el agua de la cubeta y se añade el nanofluido (cubeta+agua+nanopartículas) con un cuentagotas. A continuación, se realiza la medida del conjunto nanofluido más cubeta, al que posteriormente se le restará la medida anterior para conocer la influencia de las nanopartículas solamente, ya que es lo que más interesa de este estudio.

## 5.4. Resultados

Con todo lo explicado anteriormente, ya se está en disposición de pasar al análisis de los resultados obtenidos.

Se van a realizar diferentes comparaciones, en primer lugar se van a comparar las medidas realizadas en los diferentes equipos así como los resultados de los diferentes tamaños de nanopartículas medidos en cada equipo. Luego se compararán los resultados obtenidos con las diferentes concentraciones de nanopartículas medidas en un único equipo.

Además de comparar entre los diferentes equipos se va a comparar también con otros autores que han realizado ensayos parecidos, y así se puede contrastar y evaluar la fiabilidad de las conclusiones obtenidas.

### 5.4.1. Comparación por equipos

En primer lugar, se va a realizar la comparación entre equipos, es decir, se va a representar el espectro de transmisión del agua y el espectro de transmisión para cada tamaño de muestra, obtenidos con los diferentes equipos.

En principio deben ser iguales o muy parecidos, dado que se trata de la misma muestra y el rango en el que se trabaja en todos los equipos es más o menos el mismo.

Se va a comenzar mostrando el espectro del agua para los diferentes equipos con los que se ha trabajado.

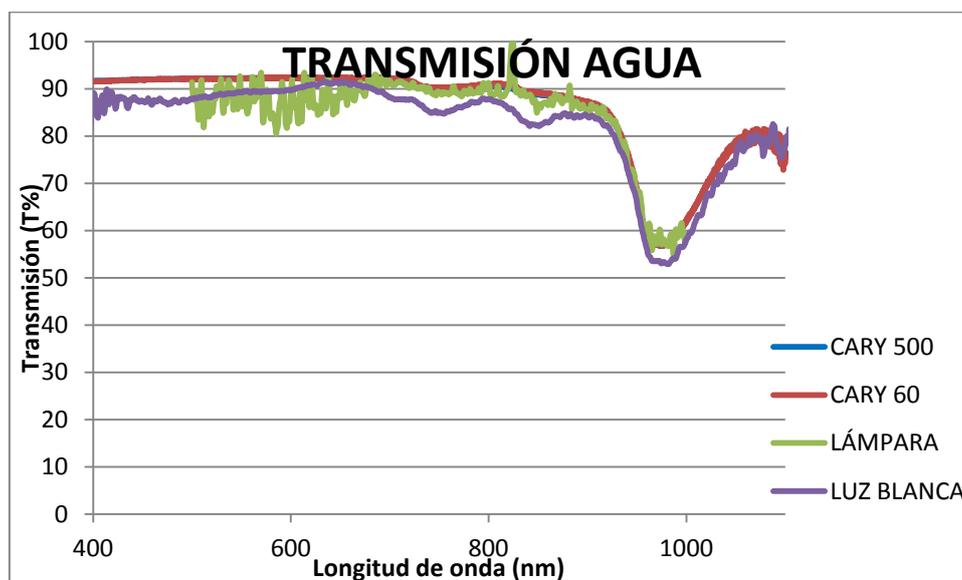


Gráfico 13. Espectro de transmisión del agua en los diferentes equipos.

Tal y como se muestra en el gráfico, los espectros de transmisión del agua en el CARY 500, CARY 60 y la fuente de luz blanca son prácticamente iguales. Esto quiere decir que con los espectrómetros comerciales y el montaje experimental se obtienen los mismos

resultados, y además estos montajes permiten una mayor flexibilidad para las medidas (por ejemplo aumentar la temperatura en la muestra y poder medir como esta variable afecta a la trasmisión).

Cabe destacar que el agua apenas absorbe energía solar en este rango, exceptuando el pico de absorción que tiene lugar alrededor de los 1000 nm de longitud de onda.

Para corroborar la validez de los ensayos realizados se van a comparar los espectros de transmisión obtenidos con los obtenidos con otro autor:

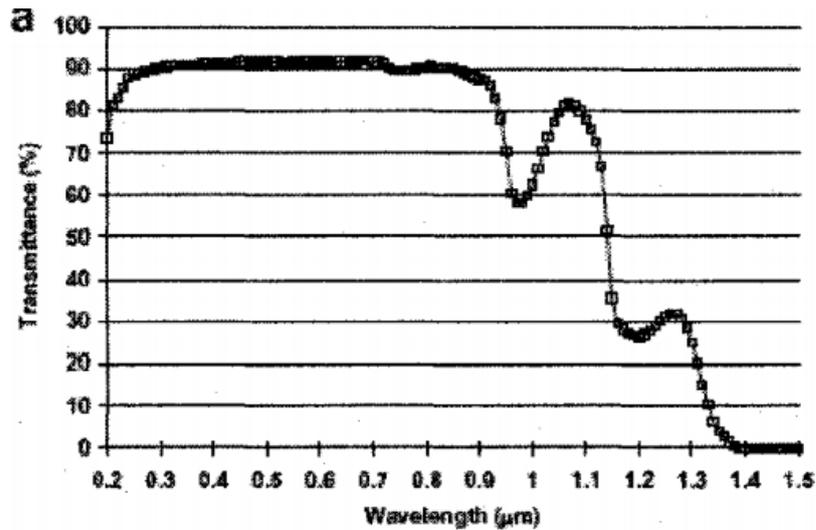


Figura 22. Espectro de transmisión del agua. [12]

Si se comparan ambos gráficos, se observa que el espectro de transmisión obtenido en ambos casos es igual, por lo tanto se concluye que los resultados del laboratorio son coherentes, tanto de los equipos comerciales como de los equipos del montaje experimental construido en el laboratorio.

A continuación se van a mostrar 4 gráficos, cada una de ellos para una muestra de nanofluido con tamaño de nanopartícula diferente y en cada una de ellas aparecerá el espectro de transmisión del nanofluido para cada equipo empleado en el proyecto.

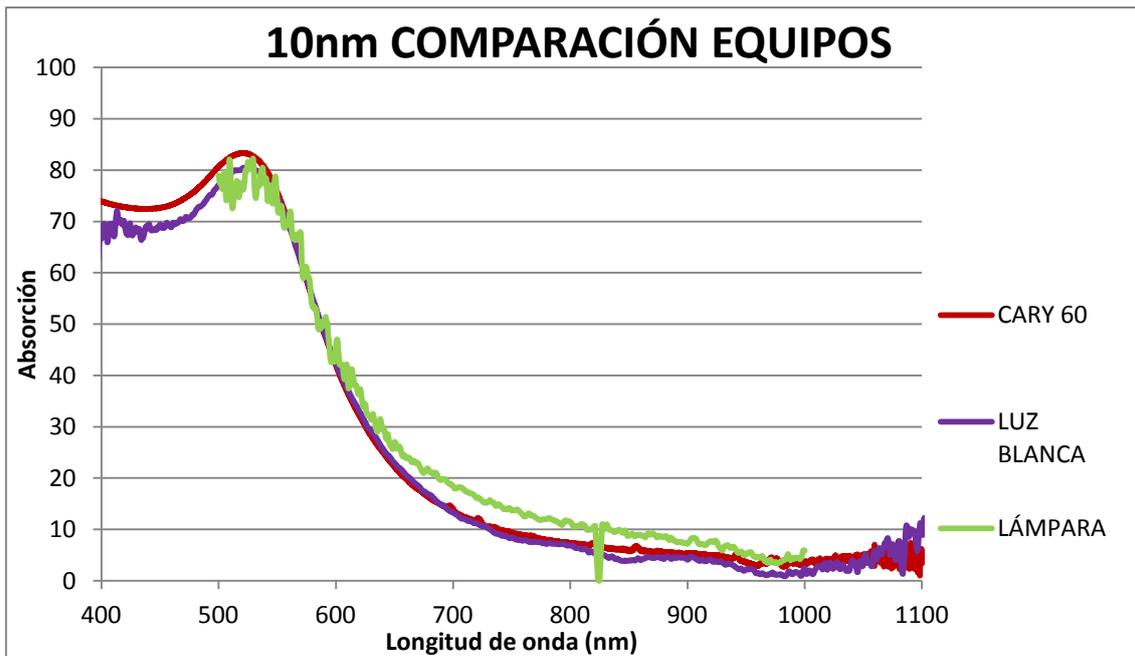


Gráfico 14. Espectro de absorción por equipos de la muestra de 10 nm.

Tal y como se muestra en el gráfico, el espectro de absorción de la muestra de nanopartículas de 10 nm es igual en todos los equipos exceptuando en el CARY 500.

El rango elegido de longitud de onda es de 400-1100 nm porque fuera de él, hay mucho ruido en la medida, por lo tanto no es interesante incluirlo en los resultados. Aunque para la lámpara se muestran solo los valores desde 500-1100 nm por lo que se ha comentado anteriormente.

En concordancia con los datos suministrados por Sigma Aldrich (Tabla 2, apartado 2a), el pico aparece en 515 nm y en el gráfico mostrado el pico máximo de absorción aparece en 521 nm de longitud de onda.

Ahora se va a mostrar el gráfico que representa el espectro de absorción de las partículas de 20 nm obtenido para los diferentes equipos:

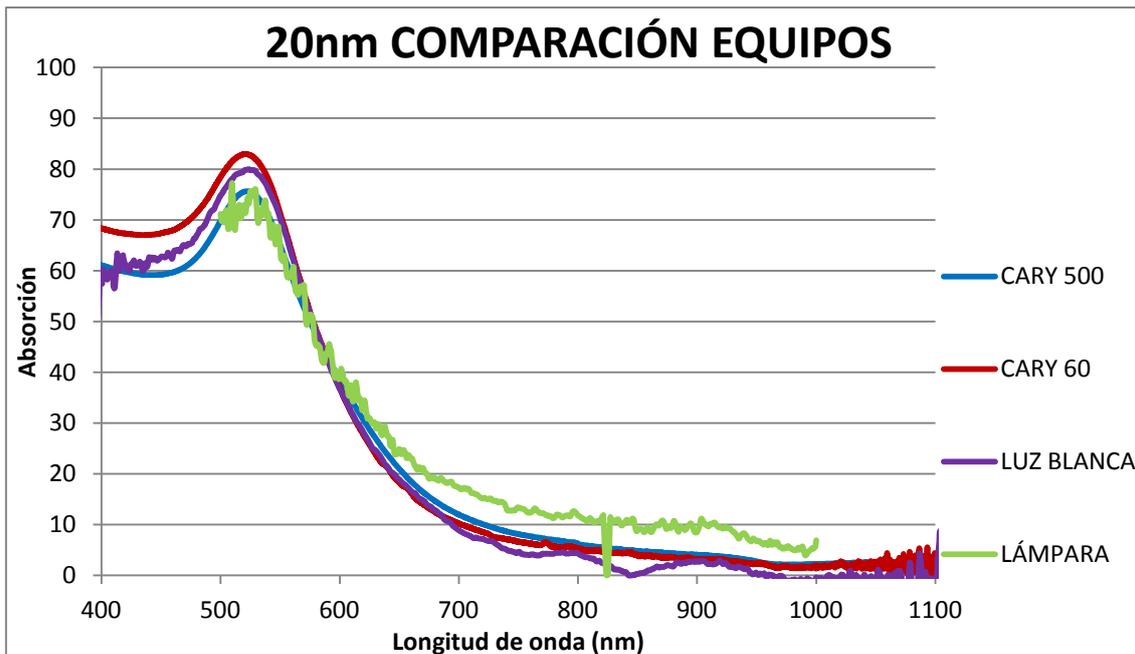


Gráfico 15. Espectro de absorción por equipos de la muestra de 20 nm.

Para el caso de las partículas de diámetro 20 nm, todos los equipos muestran una medida similar, siendo el pico máximo de absorción en 521 nm como se indicaba en los datos suministrados por el fabricante (Tabla 2, apartado 2a). Se ha elegido el mismo rango de medida de longitud de onda (400-1100 nm) porque al igual que en el caso anterior, se pretende eliminar el ruido para observar con claridad el espectro.

Se va a mostrar ahora la comparación del espectro de absorción entre equipos para la muestra de tamaño de 50 nm:

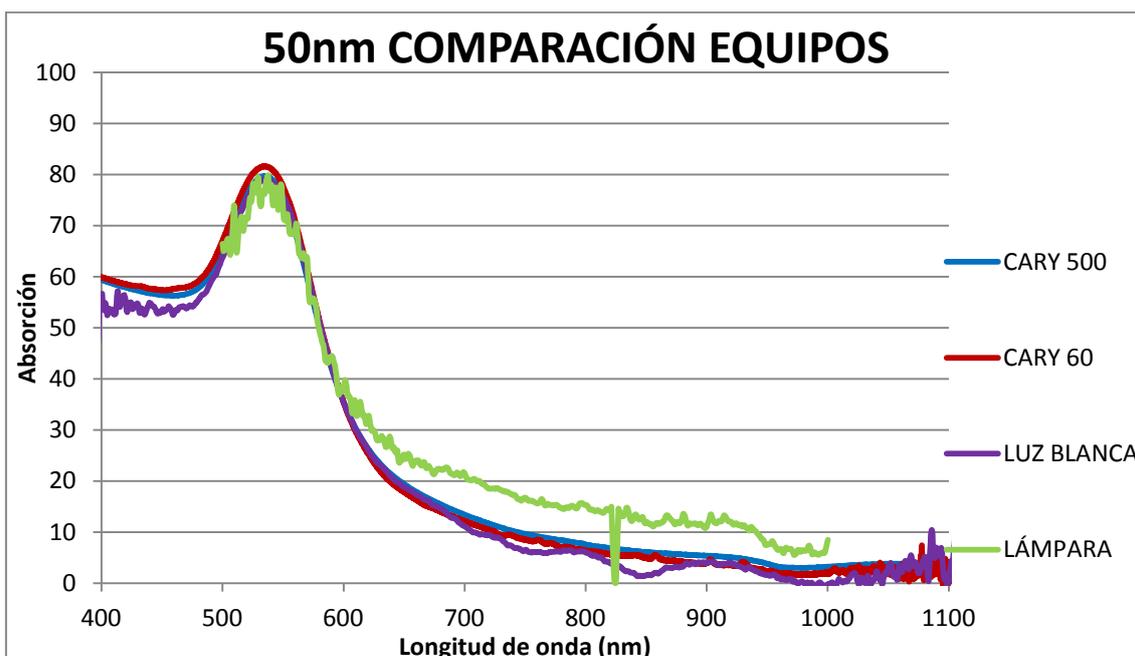


Gráfico 16. Espectro de absorción por equipos de la muestra de 50 nm.

Del mismo modo que para la muestra de 20 nm, en todos los equipos se ha obtenido un espectro de absorción similar, como cabe esperar. Y el rango elegido para mostrar los resultados es el mismo que en los dos casos anteriores.

Por otro lado, se tiene que aquí el pico máximo de absorción es en 535 nm como bien indica el fabricante (Tabla2, apartado 2a).

Finalmente, se van a mostrar los espectros de absorción para el nanofluido de 60 nm de tamaño:

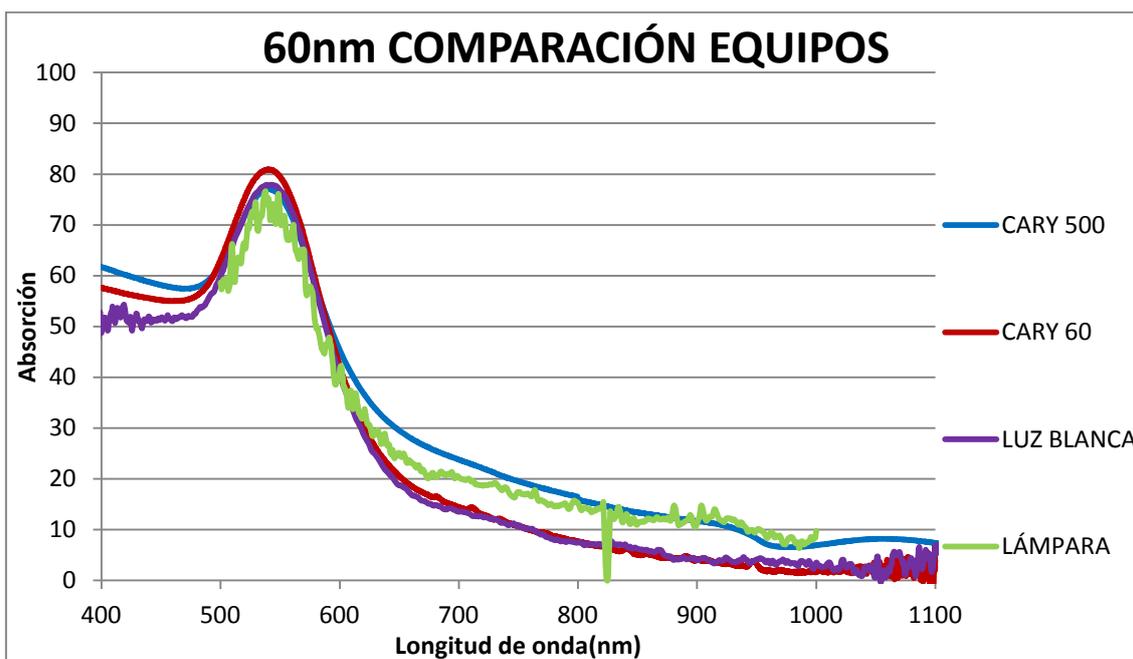


Gráfico 17. Espectro de absorción por equipos de la muestra de 60 nm.

Por último, comentar que para este tamaño de muestra los espectros de absorción en todos los equipos son iguales, como ocurría en los dos casos anteriores y que el rango de medida empleado ha sido el mismo por el motivo del ruido que aparece fuera de este intervalo.

De nuevo, el pico SPR suministrado por Sigma Aldrich (Tabla 2, apartado 2a) coincide con el obtenido en el laboratorio, 540 nm.

#### 5.4.2. Comparación por tamaños

En este apartado se va a representar el espectro de absorción de los diferentes tamaños de muestras medidos en un mismo equipo. El equipo escogido ha sido el CARY 60 por su sencillez y rapidez en la medida.

Este gráfico se muestra para observar el desplazamiento del plasmón superficial, o lo que es lo mismo, el pico máximo de absorción cuando varía el tamaño de nanopartícula.

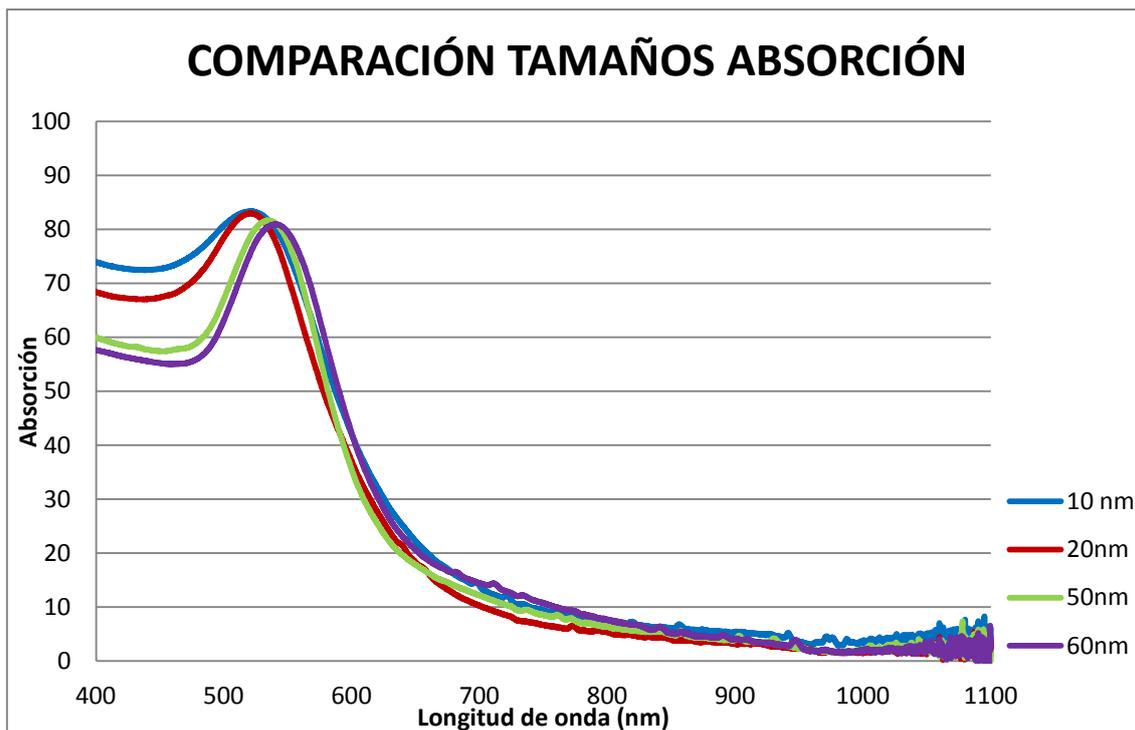


Gráfico 18. Comparación de la absorción respecto al tamaño de nanopartícula.

Como se ha mostrado en el apartado 2 (figura 4), conforme mayor es el tamaño de nanopartícula, más desplazado a la derecha (en longitud de onda) aparece el pico máximo de absorción.

Además, se puede observar también que el pico máximo de las muestras de 10 y 20 nm sale muy similar, y a su vez, el pico de las muestras de 50 y 60 nm también es muy parecido. Sin embargo, hay alguna diferencia de longitud de onda (20 nm aprox.) entre los picos de las partículas de 10 y 20 nm por un lado, con los picos de las partículas de 50 y 60 nm por otro lado.

Por último, se va a mostrar una tabla resumen que compara los resultados suministrados por Sigma Aldrich y los obtenidos con el CARY 60 en las pruebas realizadas:

Diámetro	10 nm	20 nm	50 nm	60 nm
Pico SPR (Sigma Aldrich)	515-520 nm	524 nm	535 nm	540 nm
Pico SPR (CARY 60)	521 nm	521 nm	535 nm	540 nm

Tabla 9. Resumen comparación Pico SPR Sigma Aldrich vs CARY 60.

Los datos proporcionados por Sigma Aldrich y los obtenidos en las pruebas realizadas con el CARY 60 son muy similares para todos los tamaños. Por tanto, se puede decir que los valores suministrados por el fabricante son fiables y que las pruebas realizadas en el laboratorio se han ajustado a los valores teóricos.

### 5.4.3. Comparación por concentraciones

Durante el proyecto, se ha realizado un estudio para observar cómo afecta la concentración a las propiedades ópticas del nanofluido, concretamente se ha estudiado el efecto de la concentración con la absorción.

Para ello, se diluyeron a la mitad las muestras de nanofluidos 10, 50 y 60 nm, añadiendo agua destilada. Se trata de mezclar la misma cantidad de nanofluido que de agua destilada.

Una vez diluidas las muestras, el procedimiento de medida es el mismo que en los otros casos (apartado 4.3.).

En este caso, también se va a mostrar la medida con un único equipo que es el CARY 60 por las razones que se han comentado en el apartado 4.4.2.

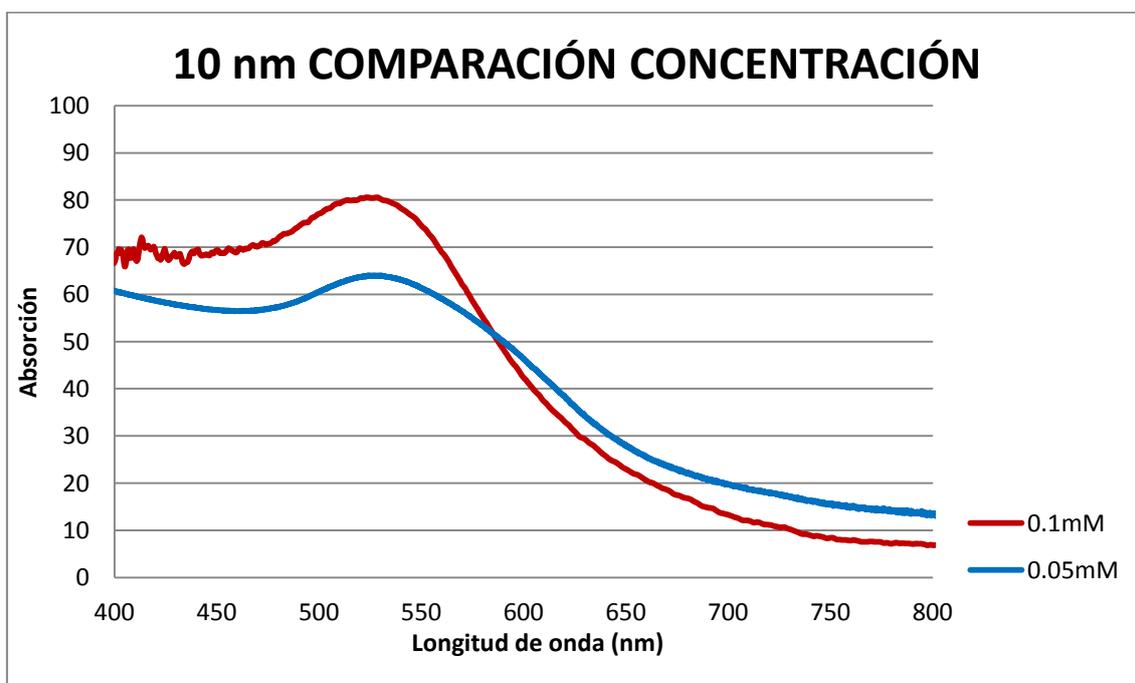


Gráfico 19. Comparación absorción a diferentes concentraciones para la muestra de 10 nm.

En este gráfico se ha representado el espectro de absorción del nanofluido de 10 nm con una concentración 0.1 mM y el espectro de absorción del mismo nanofluido pero con una concentración 0.05 mM.

Como se puede observar, el espectro de transmisión de la muestra diluida es menor que el de la muestra a concentración inicial, esto ocurre porque al haber más compuesto (agua) en la disolución, la absorción es mayor y por tanto la transmisión es menor.

Además, siguiendo la ecuación 2 modificando el valor de la concentración (c), si ésta disminuye la transmisión disminuye también, por consiguiente, según la ecuación 5 la absorción aumenta.

Por otra parte, destacar que el pico SPR aparece a la misma longitud de onda, ya que la nanopartícula es la misma, por tanto la concentración no afecta a éste parámetro.

Veamos qué ocurre con las muestras de mayor tamaño:

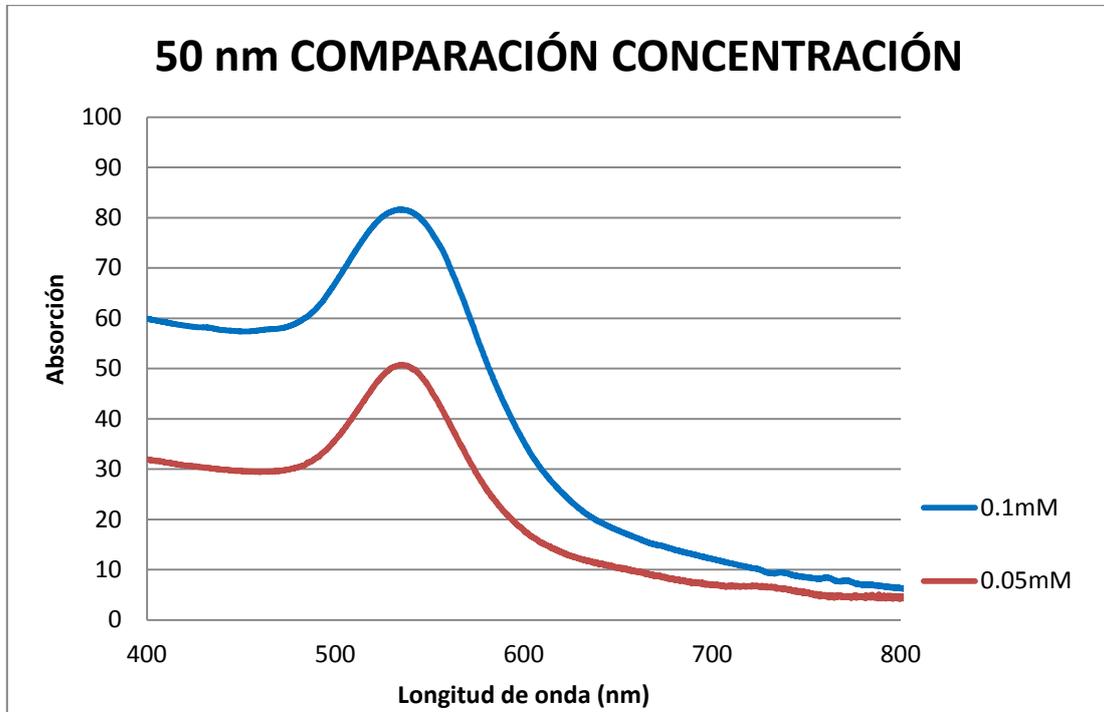


Gráfico 20. Comparación absorción a diferentes concentraciones para la muestra de 50 nm.

Para la muestra de 50 nm y su dilución, ocurre lo mismo que para las partículas de 10 nm. La absorción de la dilución es menor por lo que se ha comentado anteriormente, y además el pico aparece en el mismo valor de longitud de onda.

Del mismo modo, para las partículas de 60 nm la tendencia debe ser la misma, como veremos a continuación:

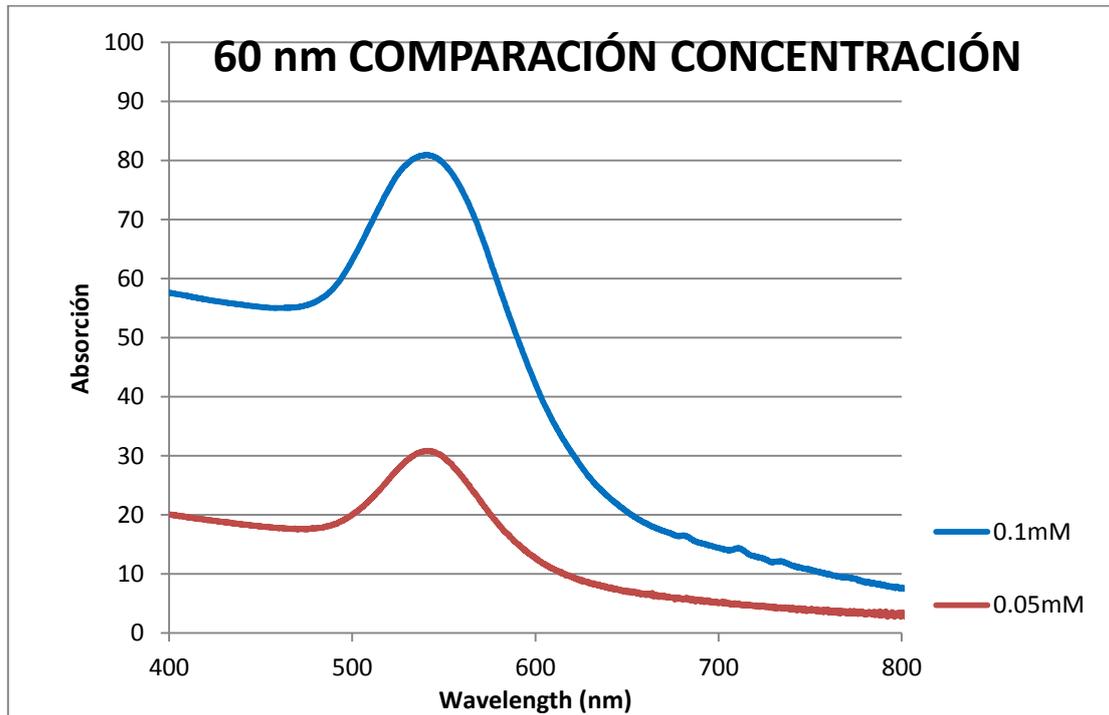


Gráfico 21. Comparación absorción a diferentes concentraciones para la muestra de 60 nm.

Efectivamente, para esta muestra la absorción de la dilución es inferior a la transmisión de la muestra con la concentración inicial y el pico SPR aparece a la misma longitud de onda.

Además, se observa también que la curva del espectro de absorción de la muestra diluida sigue exactamente la tendencia de la curva del espectro de absorción de la muestra sin diluir.

Finalmente, se ha realizado un gráfico resumen donde se reúnen todos los tamaños y diluciones realizadas para poder comparar más visualmente las evoluciones que tienen lugar tanto por el tamaño como por la concentración. A continuación se muestra en la siguiente gráfica:

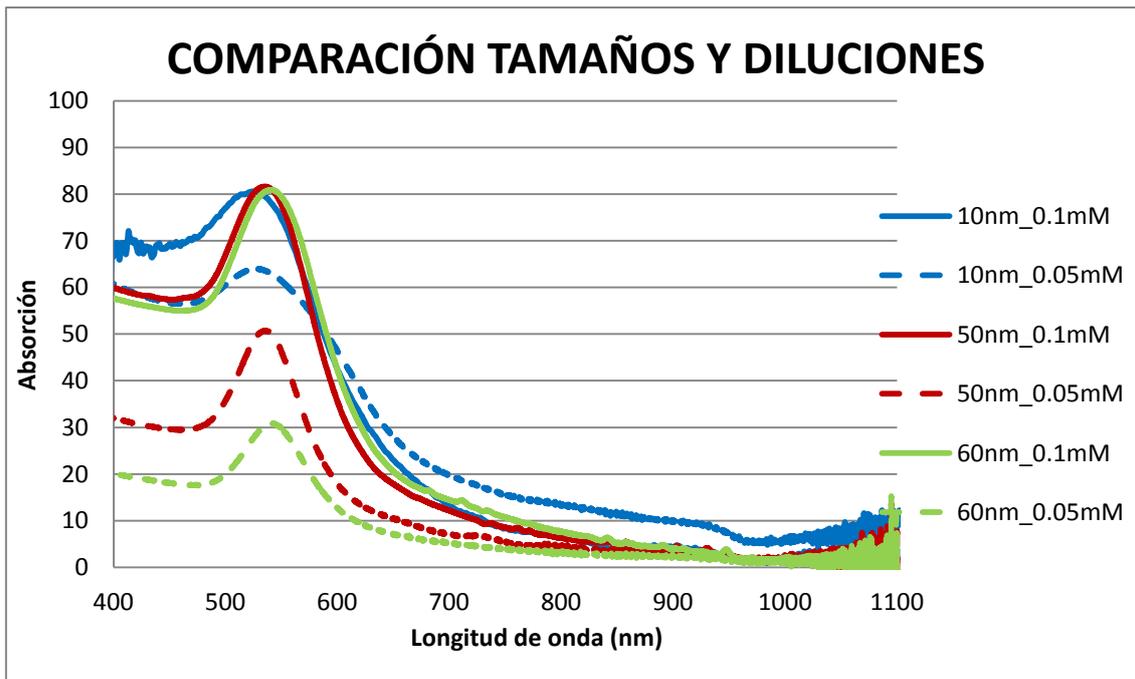


Gráfico 22. Comparación de tamaños y concentraciones para tamaños 10, 50 y 60 nm y concentración 0.1 mM y 0.05 mM.

Cabe destacar que conforme las nanopartículas del nanofluido aumentan de tamaño, bien sea diluido o no, la cantidad de energía absorbida también disminuye. Es decir, cuanto mayor es el tamaño de partícula menor es la cantidad de energía solar que absorben las nanopartículas. Y también se puede observar, que la dilución de un tamaño absorbe menos energía que las nanopartículas del siguiente tamaño mayor sin diluir.

## 6. MODELADO TEÓRICO

### 6.1. Propiedades ópticas

La luz se define como la radiación electromagnética en el rango de longitud de onda de 3 nm a 30.000 nm [13]. Cuando una superficie, cuyo material tiene una constante dieléctrica distinta de la unidad, es iluminada, la luz que la atraviesa será absorbida o dispersada según la longitud de onda de la luz y las propiedades de los materiales ópticos. La dispersión de la luz es un fenómeno por el cual la luz es redirigida en diferentes direcciones. Además, la reflexión es una pérdida de intensidad de la luz incidente causada por las moléculas que se encuentran en el medio y actúan como obstáculo, y obligan a la luz incidente a ser desviada de su trayectoria.

La absorción de la luz es un fenómeno por el cual los átomos de las partículas son excitados y cuando los electrones de los átomos pasan de los niveles altos (excitado) de energía a los niveles bajo, ceden su energía en forma de radiación térmica en lugar de emitir fotones. Por otro lado, el efecto neto de dispersión y absorción causada por el material es conocido como la extinción o la atenuación de la luz. El coeficiente de extinción se define como la medida de la velocidad de la reducción de la luz a través de un elemento [14].

La figura 24 muestra que la reflexión de la luz, desde el plano incidente, es la combinación de reflexión de la superficie de la celda y la dispersión desde las nanopartículas del medio. La transmisión de la luz, desde la parte trasera de la celda, es la combinación de la dispersión hacia delante de las nanopartículas que hay en el medio y de la luz transmitida sin perturbaciones en el medio. De esta analogía, se puede decir que los valores de transmisión y reflectancia obtenidos a partir de la espectroscopía UV-Visible pueden ser considerados como medida de las constantes ópticas de los nanofluidos.

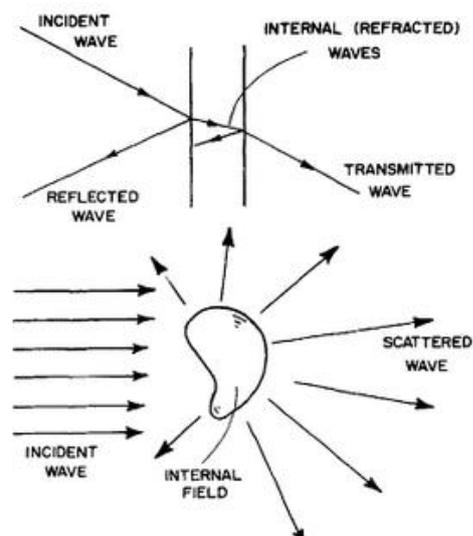


Figura 25. Analogía entre dispersión de una partícula y transmisión por una superficie.

[15]

## 6.2. Investigaciones sobre propiedades ópticas de nanofluidos

El coeficiente de extinción depende del tamaño y naturaleza de la nanopartícula, mientras que la constante dieléctrica depende del medio, de la temperatura y del número de nanopartículas presentes en el nanofluido. Han sido desarrollados diferentes modelos que se basan en las clásicas teorías para describir las propiedades ópticas de los nanofluidos [16] [17] [18].

La absorción en los nanofluidos tiene lugar por las dos partes, el fluido base y las nanopartículas. Dado el extraño comportamiento por parte de las nanopartículas, observado en algunos casos, la absorción total no es la suma de las absorciones de cada elemento.

También se ha descubierto que en las nanopartículas cuyo radio es menor de 10 nm no hay dispersión, sin embargo conforme aumenta el tamaño de éstas el efecto de la dispersión empieza a ser importante [19]. Para las nanopartículas de oro suspendidas en agua, la dispersión aumenta progresivamente llegando a ser igual a la absorción de la partícula, cuando esta tiene un tamaño de 52 nm aproximadamente, y aumenta conforme aumenta el tamaño de la partícula [20]. Ha sido descubierto también, que el ancho de banda del plasmón de resonancia para las partículas de oro, disminuye con el tamaño de partícula hasta un diámetro medio de 25 nm, y que aumenta para mayores tamaños de partícula en soluciones acuosas [21]. También se ha visto que la absorbancia del nanofluido oro/agua disminuye conforme aumenta el tamaño de partícula [22].

Por otro lado, la constante dieléctrica del medio y la presencia de sustratos en las nanopartículas puede cambiar la posición del pico del plasmón superficial, así como el cambio de medio puede modificar también el pico plasmónico, la absorción y la dispersión. Dado esto, se ha estudiado el efecto de los alrededores del medio y de los sustratos en nanocubos de plata de 60 nm de diámetro y se han encontrado espectros ópticos de diferentes picos y rangos [23].

El ancho de banda del plasmón depende también del tamaño de partícula y de la temperatura del entorno. Para soluciones coloidales de plata-agua, no se encontró ningún efecto en el coeficiente de absorción para las partículas esféricas por debajo de 20 nm de diámetro, sin embargo el coeficiente aumentó y el espectro fue desplazado hacia arriba con el aumento de la concentración [24].

La absorción de la luz en un fluido introduce un gradiente de temperatura que redistribuye las nanopartículas y cambia la concentración del fluido afectando a la tensión superficial del fluido [25]. Esta reorganización de las nanopartículas también puede afectar a la conductividad térmica, viscosidad, etc. del fluido. En la tabla 10 se muestra un resumen de las características ópticas de nanofluidos.

Nanofluid(s)	Size of NPs (nm)	Conc.	Optical characterization/ Enhancement in solar collector efficiency	References
SWCNHs-Water with 1.2-1.8 g/l SDS	100	0.3g/l	Scattering $\leq 5\%$ and Absorption $\geq 95\%$	(Mercatelli et al., 2011a)
SWCNHs-Ethylene glycol	100	0.06g/l	Absorption coefficient decreases from $11 \text{ cm}^{-1}$ to $4 \text{ cm}^{-1}$ for the wavelength range 376 nm to 1400 nm.	(Sani et al., 2011)
Cu-Deionized water	Spherical with an avg. diameter of 30	n/a	The extinction peak was shifted from 600 nm to 400 nm wavelength after 15 days.	(Tilaki et al., 2007)
Cu-Deionized acetone	Spherical with an avg. diameter of 3	n/a	The extinction peak was found at around 600 nm wavelength and no change in position was observed after 15 days.	
Graphite-Water	Spherical with an avg. diameter of 30.	0.5 %v/v	Extinction coefficient decreased from $3.01 \text{ cm}^{-1}$ to $2.61 \text{ cm}^{-1}$ with the increase in wavelength ( $\leq 1100 \text{ nm}$ ).	(Taylor et al., 2011)
		0.1 %v/v	Extinction coefficient decreases from $2.2 \text{ cm}^{-1}$ to $1.77 \text{ cm}^{-1}$ with the increase in wavelength ( $\leq 1400 \text{ nm}$ ).	
		0.0025 %v/v	Extinction coefficient decreases from $1.36 \text{ cm}^{-1}$ to $0.93 \text{ cm}^{-1}$ with the increase in wavelength ( $\leq 1100 \text{ nm}$ ).	
Al-Water	<50	0.1 %v/v	Avg. Extinction coefficient $2.34 \text{ cm}^{-1}$ was found within 1100 nm wavelength.	
TiO <sub>2</sub>	<50	0.5 %v/v	Sharp decrease of extinction coefficient from $3.6 \text{ cm}^{-1}$ to $0.50 \text{ cm}^{-1}$ with an increase in wavelength up to 1300 nm was observed	
Cu-Water	50	0.004 %v/v	Extinction coefficient decreases from $1.8 \text{ cm}^{-1}$ to $0.4 \text{ cm}^{-1}$ with an increase in wavelength ( $< 1000 \text{ nm}$ ).	
Ag-Water		0.004 %v/v	Extinction coefficient decreases from $1.83 \text{ cm}^{-1}$ to $.29 \text{ cm}^{-1}$ with the increase in wavelength (400 nm-1300 nm).	
Cu-Water	50	0.01 %v/v	25.3% enhancement in temperature under direct solar irradiation	(He et al., 2013)

Tabla 10. Trabajos sobre caracterización de propiedades ópticas de nanofluidos a temperatura ambiente.

### 6.3. Modelos para la determinación de propiedades ópticas de nanofluidos

Han sido llevadas a cabo diferentes aproximaciones para encontrar el modelo matemático que mejor describa las propiedades ópticas del nanofluido de oro con el que se trabaja. La diferencia entre los modelos es debida a las consideraciones que se han de tener en cuenta, y si los nanofluidos las cumplen o no. Algunos modelos son los siguientes:

- 1) Aproximación de Rayleigh
- 2) Aproximación Quasi Crystalline
- 3) Aproximación de Maxwell-Garnett's Effective Medium
- 4) Ley de Lambert Beer's
- 5) Teoría de Mie and Gans
- 6) Aproximación Discrete Dipole (DDA)
- 7) Aproximación TL and I-Scan Technique

De acuerdo con la literatura, cuando la dispersión es única y el tamaño de partícula es muy pequeño comparado con la longitud de onda se puede calcular con la aproximación de Rayleigh. Además, se ha confirmado que el modelo de Rayleigh es válido para nanopartículas metálicas suspendidas únicamente en agua como fluido base, que para llevar a cabo este modelo se ha de conocer el índice de refracción complejo:

$$\tilde{n} = n + ki \quad \text{Ec. 7}$$

siendo  $n$  la parte de real y  $k$  la parte imaginaria del índice complejo de refracción, tanto de las partículas como del fluido base.

Como en este proyecto se está trabajando con agua como fluido base y en menor proporción nanopartículas de oro, y el índice de refracción complejo es conocido para ambos, además se cumple la condición de que el diámetro de las partículas es mucho menor que la longitud de onda, ya que se está trabajando con diámetros de 10, 20, 50 y 50 nm frente a longitudes de onda comprendidas entre 400-1100 nm, y además las nanopartículas son metálicas (oro), se va a emplear el modelo de Rayleigh para conocer las propiedades ópticas del nanofluido de forma teórica.

A continuación, se explica con más detalle en qué consiste el modelo y las ecuaciones a emplear.

#### 6.4. Aproximación de Rayleigh (RA)

Para obtener el coeficiente de extinción así como el índice de refracción de los nanofluidos, ha sido adoptado un modelo teórico basado en la dispersión de Rayleigh [26] y se va a implementar mediante la herramienta Matlab. Las consideraciones que hay que tener en cuenta para adoptar el modelo según Taylor et al., (2011) son las siguientes:

- Dispersión independiente
- Todas las partículas del mismo tamaño y esféricas
- Tamaño de partícula muy pequeño
- Factor de volumen pequeño (<0.6 vol. %)
- Las propiedades ópticas de las nanopartículas son las mismas que las del material conjunto
- Nanopartículas de grafito o metálicas

El parámetro adimensional de tamaño de partícula ( $\alpha$ ) se define como:

$$\alpha = \frac{\pi \cdot D}{\lambda} \quad \text{Ec. 8}$$

donde:

D: es el diámetro de nanopartícula (cm)

$\lambda$ : lambda de luz incidente (cm)

Si se trabaja en régimen de dispersión independiente se calculan las eficiencias de la dispersión, absorción y extinción respectivamente para cada nanopartícula mediante las siguientes ecuaciones:

$$Q_{scat} = \frac{8}{3} \alpha^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad \text{Ec. 9}$$

$$Q_{abs} = 4\alpha \text{Im} \left[ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{15} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \frac{m^4 + 27m^2 + 38}{2m^2 + 3} \right\} \right] \quad \text{Ec. 10}$$

$$Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{scat} \quad \text{Ec. 11}$$

donde:

m: es la relación entre el índice de refracción complejo del oro respecto del agua

$$m = \frac{n_{oro} + k_{oro}i}{n_{agua} + k_{agua}i} \quad \text{Ec.12}$$

Ahora el coeficiente de extinción ( $\sigma_{ext} (\frac{1}{cm})$ ) de las partículas se puede calcular como:

$$\sigma_{ext,particles} = \frac{3}{2} \frac{\phi(Q_{abs} + Q_{scat})}{D} \quad \text{Ec. 13}$$

Siendo  $\phi$  el factor de volumen, y se calcula a partir de la concentración del siguiente modo:

Molaridad = 0.1mM (por unidad de volumen),

por lo tanto el número de moles es igual a la molaridad:

moles= 0.0001 moles

A partir de la definición moles=masa/masa molecular, siendo la masa molecular del oro = 196.967 g/mol, se obtiene la siguiente masa:

Masa = 0.0001 moles \* 196.967 g/mol = 0.0197 gramos de oro

Empleando ahora la definición de densidad = masa/volumen del oro para calcular el volumen que es lo que interesa para saber la fracción volumétrica se obtiene:

Volumen = masa / densidad = 0.0197 gramos /  $19.3 \cdot 10^3$  g/l = 0.000001L

**$\phi = 0.000102\%$**

Durante el modelo, se ha considerado un medio totalmente transparente. Sin embargo, el fluido base tiene coeficiente de absorción no despreciable y que se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$\sigma_{basefluid} = \frac{4 \cdot \pi \cdot k_{basefluid}}{\lambda} \quad \text{Ec. 14}$$

Como primera aproximación (propuesta en el modelo), el coeficiente de extinción de los nanofluidos se puede obtener simplemente sumando el coeficiente de extinción del fluido base más el de las nanopartículas como se muestra en la ecuación 15:

$$\sigma_{total} = \sigma_{basefluid} + \sigma_{particles} = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad \text{Ec. 15}$$

Para poder aplicar estas ecuaciones lo primero que se ha hecho es buscar los valores de n (índice de refracción) y k (coeficiente de extinción) de diferentes autores y

posteriormente ejecutar la simulación para comprobar cuál es el que mejor se ajusta a los resultados experimentales.

Entre los autores empleados para el modelado del espectro de transmisión del agua, se encuentran los siguientes:

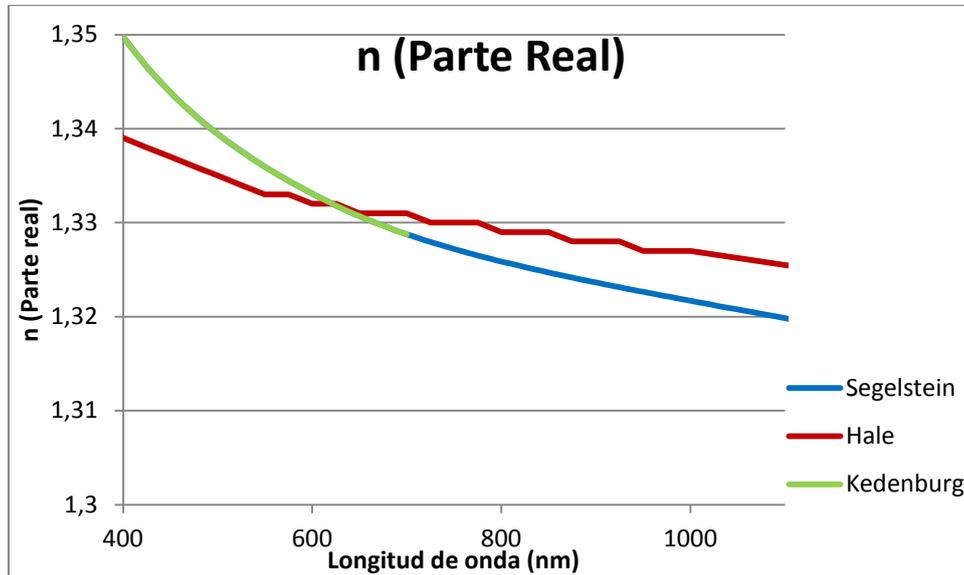


Gráfico 23. Comparación según autores de la parte real del coeficiente de extinción del agua.[27][28][29]

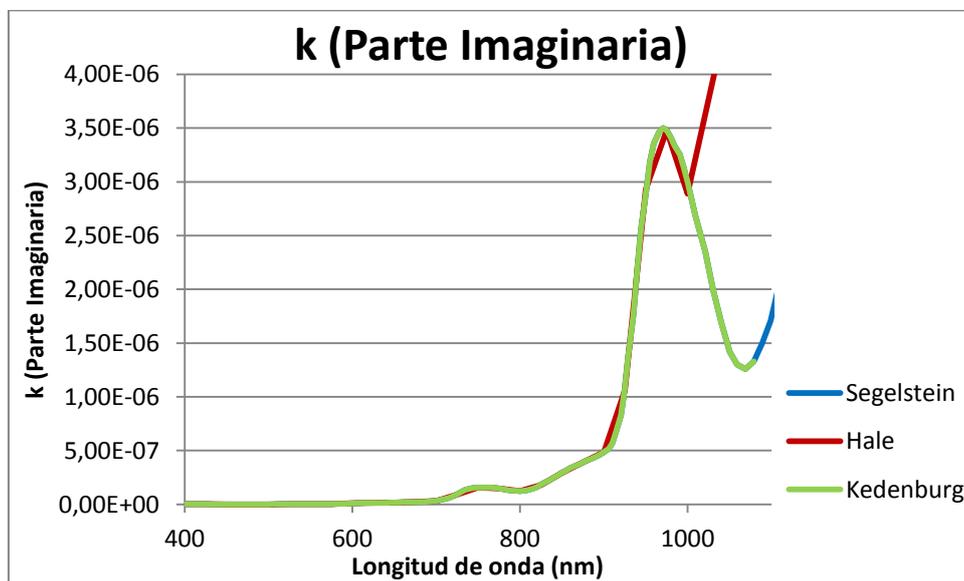


Gráfico 24. Parte imaginaria del coeficiente de extinción del agua según Seglestein. [27][28][29]

Una vez se tienen los diferentes valores de  $n$  y  $k$  en función de la longitud de onda del fluido base, lo que se hace es calcular el coeficiente de extinción del agua en este caso según la ecuación 14. A continuación, se compara el coeficiente de extinción teórico con el experimental, que es el obtenido en los ensayos de laboratorio. Tras realizar estas comparaciones con los diferentes autores, finalmente se han elegido los valores del autor Segelstein ya que, el espectro de transmisión obtenido teóricamente es el más similar al obtenido de forma experimental, como se puede observar en el siguiente gráfico:

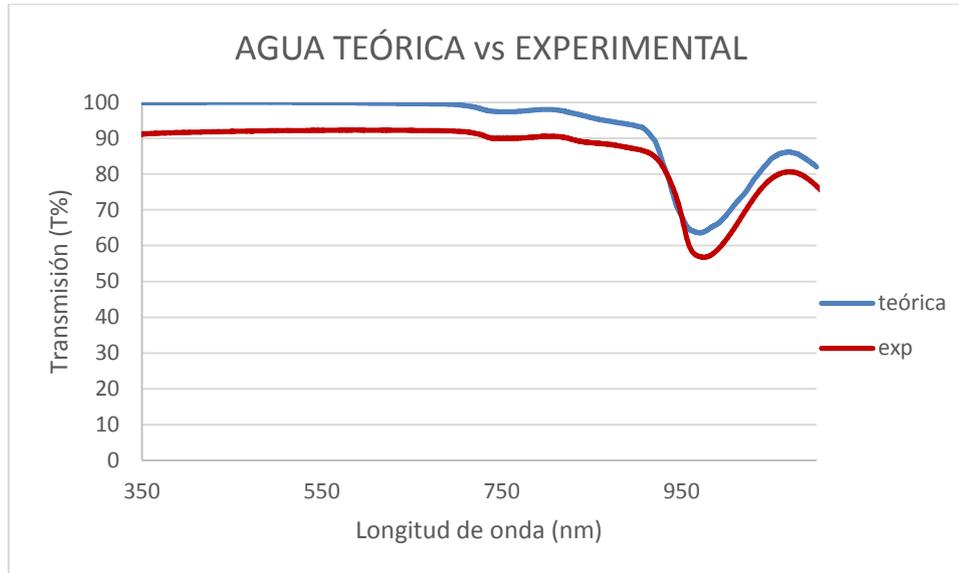


Gráfico 25. Comparación espectro de transmisión del agua teórico vs experimental.

Comparando con otros autores, se observa que los resultados obtenidos son similares (figura 23), por lo tanto la aproximación del modelo para la simulación del espectro de transmisión del agua cumple los objetivos.

Se puede observar una pequeña diferencia del 10% entre la curva teórica y la experimental entre 350 y 950 nm de longitud de onda, que es debido a la absorción de la cubeta, que en el modelo teórico no afecta y por ello la curva teórica sale alrededor del 100%.

Por otro lado, se tiene la aplicación del modelo teórico del nanofluido, con el que se va a obtener el coeficiente de extinción para cada muestra de tamaño de nanopartícula y para diferentes concentraciones. Con esta simulación, se permite comparar con los resultados obtenidos en el laboratorio y comprobar la rigurosidad del modelo.

En primer lugar, del mismo modo que en el caso del agua se representan los valores de  $n$  y  $k$  del oro de varios autores, para comprobar cuál es el que mejor se ajusta posteriormente en la simulación del modelo.

En cuanto a la  $n$  del oro no se compara entre diferentes autores porque es muy similar, y además no afecta para el cálculo del coeficiente de extinción del oro.

En este caso se han representado en un mismo gráfico, y dado que dos de los autores coinciden y los valores de  $k$  son muy similares, pues se ha comparado entre los dos autores que más difieren entre ellos:

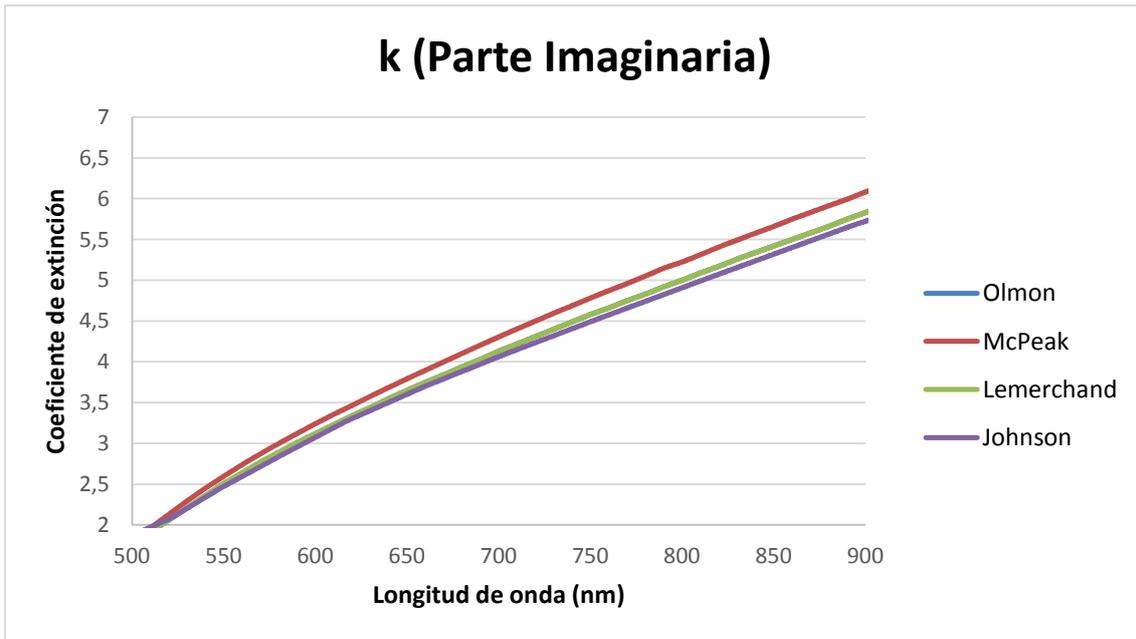


Gráfico 26. Parte imaginaria del coeficiente de extinción del oro. [30] [31] [32] [33]

Cuando se tienen los autores que más difieren entre ellos, McPeak y Johnson, se simula el modelo y se compara con el experimental para observar con cuál de los dos autores y sus correspondientes valores de  $n$  y  $k$  del oro, se consigue una mayor aproximación del modelo.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

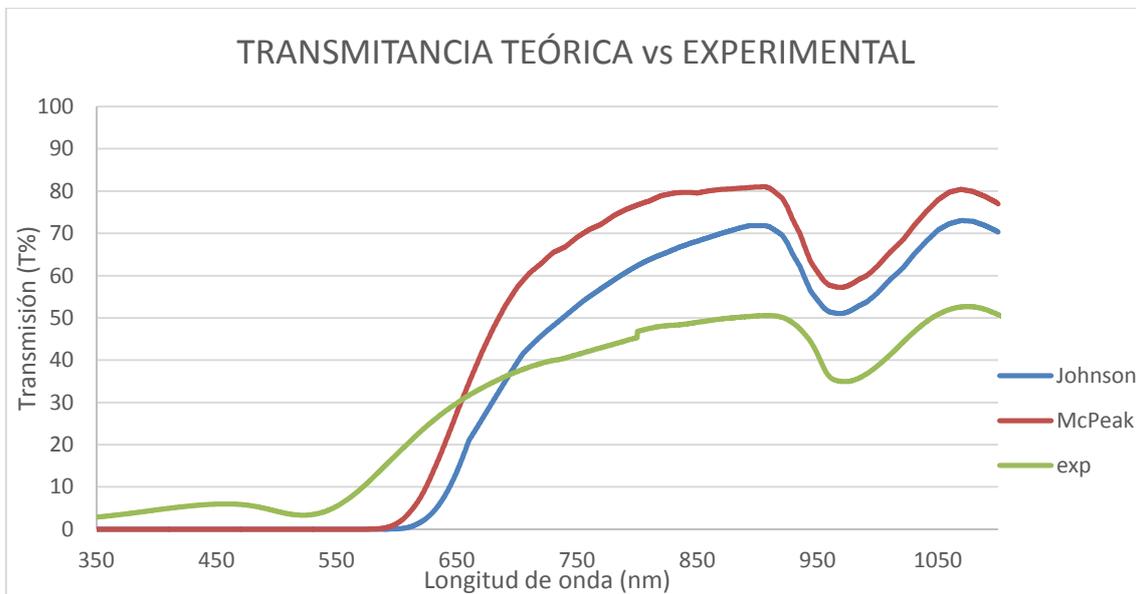


Gráfico 27. Simulación del modelo teórico para el nanofluido de oro.

Entre los dos autores, el que más se aproxima al resultado experimental es Johnson, por lo tanto, para las comparaciones entre tamaños (observación del desplazamiento del pico) y las comparaciones entre las concentraciones, se van a emplear los valores del autor Johnson.

A continuación, se va a mostrar la evolución por tamaños del pico SPR según el modelo teórico, y se va a comparar con los valores mostrados en el apartado 3.2.1.1. :

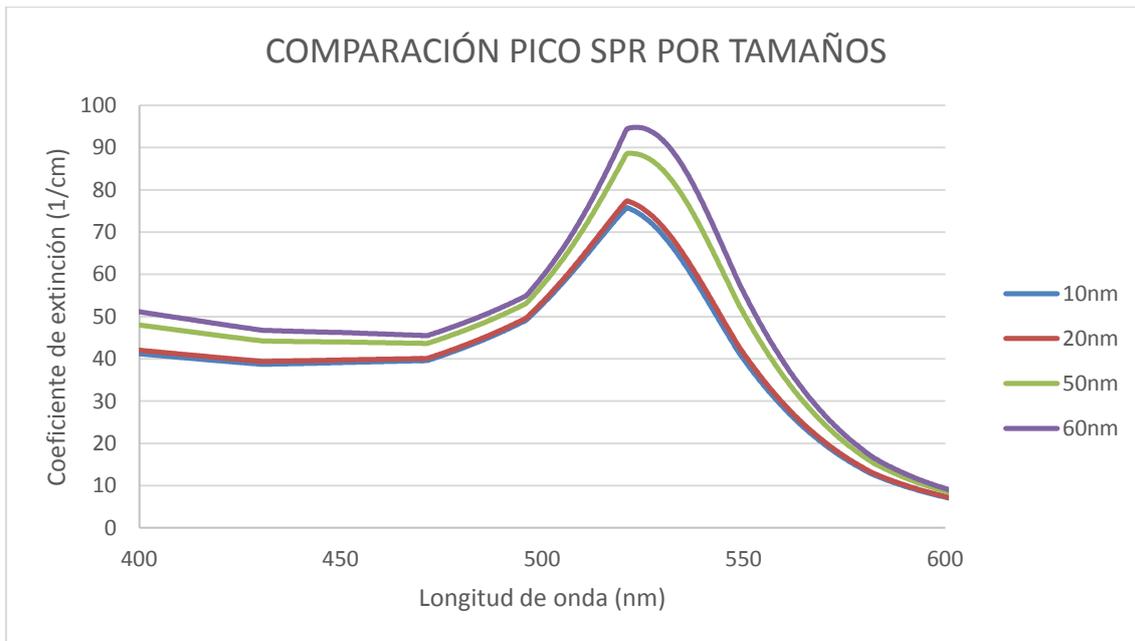


Gráfico 28. Comparación Pico SPR por tamaños mediante el modelado teórico.

Efectivamente, se cumple la tendencia que conforme mayor es el tamaño de nanopartícula, mayor es el valor del pico y más desplazado a la derecha se encuentra, en cuanto a longitud de onda. Que el pico sea mayor significa que la transmisión es mayor, o lo que es lo mismo, la absorción es menor.

En la tabla 11, se muestra un resumen de los valores de longitud de onda a los que se encuentra el pico máximo de cada curva de las tres fuentes que se tienen datos: Sigma Aldrich, los ensayos realizados con el equipo CARY 60 y el modelado teórico.

	<b>10 nm</b>	<b>20 nm</b>	<b>50 nm</b>	<b>60 nm</b>
<b>Sigma Aldrich</b>	510-515 nm	524 nm	535 nm	540 nm
<b>CARY 60</b>	521 nm	524 nm	535 nm	540 nm
<b>Modelado teórico</b>	518 nm	520 nm	523.3 nm	525 nm

Tabla 11. Comparación entre SA, Cary 60 y modelado teórico de los picos SPR.

Los valores de longitud de onda donde aparece el pico máximo de la curva del espectro de transmisión es similar en los tres casos para todos los tamaños. Por tanto, se

ha hecho una correcta simulación con el modelo teórico y los valores del autor escogido son adecuados para este proyecto.

Ahora se va a mostrar un gráfico que compara los valores experimentales de la absorción con los valores teóricos, para poder compararlos de una forma más visual:

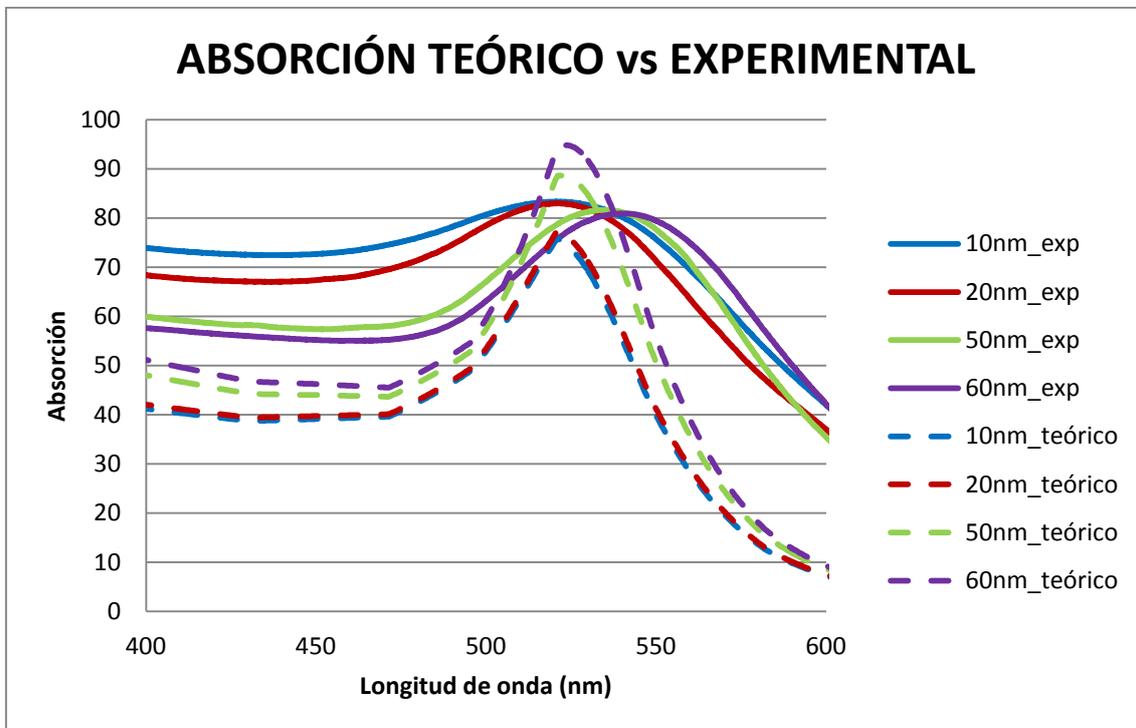


Gráfico 29. Comparación del espectro de absorción teórico vs experimental.

Se puede observar en el gráfico que las tendencias de las curvas, si comparamos las teóricas con las experimentales, para todos los tamaños son similares. El hecho de que las curvas teóricas no sean exactamente iguales que sus respectivas experimentales es debido a que las ecuaciones empleadas son aproximaciones, es decir, simulan el comportamiento del nanofluido ante la radiación directa de luz, pero siempre puede haber pequeñas desviaciones respecto del ensayo experimental.

Del mismo modo que para el caso del espectro de transmisión del agua, en este caso se van a comparar los resultados anteriores con los resultados obtenidos por otros autores para contrastar y verificar la validez de los datos obtenidos tanto a nivel experimental como a nivel teórico. Se va a mostrar a continuación un gráfico donde se muestra el espectro de absorción del oro para diferentes tamaños de nanopartículas esféricas suspendidas en agua:

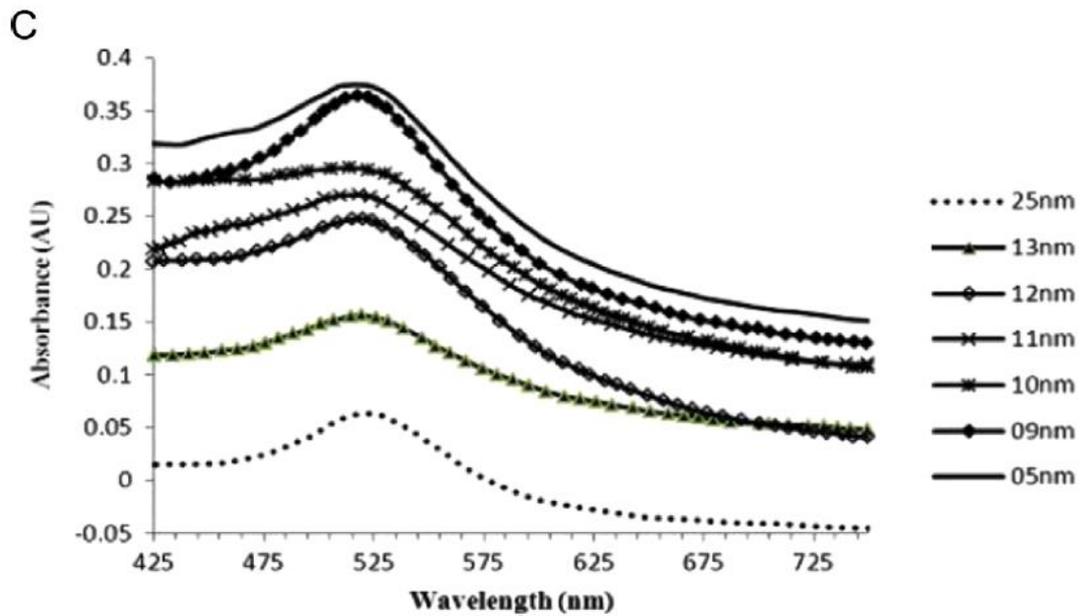


Figura 24. Espectro de absorción del oro para diferentes tamaños de nanopartículas.

[34]

Como cabía esperar, la tendencia de las curvas es la misma ya que, conforme aumenta el tamaño de partícula la absorción es menor o lo que es lo mismo la transmisión es mayor, y además el pico máximo de la curva aparece alrededor del mismo valor de longitud de onda que en los casos anteriores, bien se compare con el caso teórico o con el experimental.

Una vez más se refuerza la correcta elección del modelo teórico escogido para simular los ensayos realizados en este proyecto.

A continuación, se va a mostrar un gráfico en el que se comparan los resultados obtenidos con el modelo teórico empleado en el caso anterior para diferentes concentraciones, al igual que se hizo de forma experimental (apartado 5.4.3.):

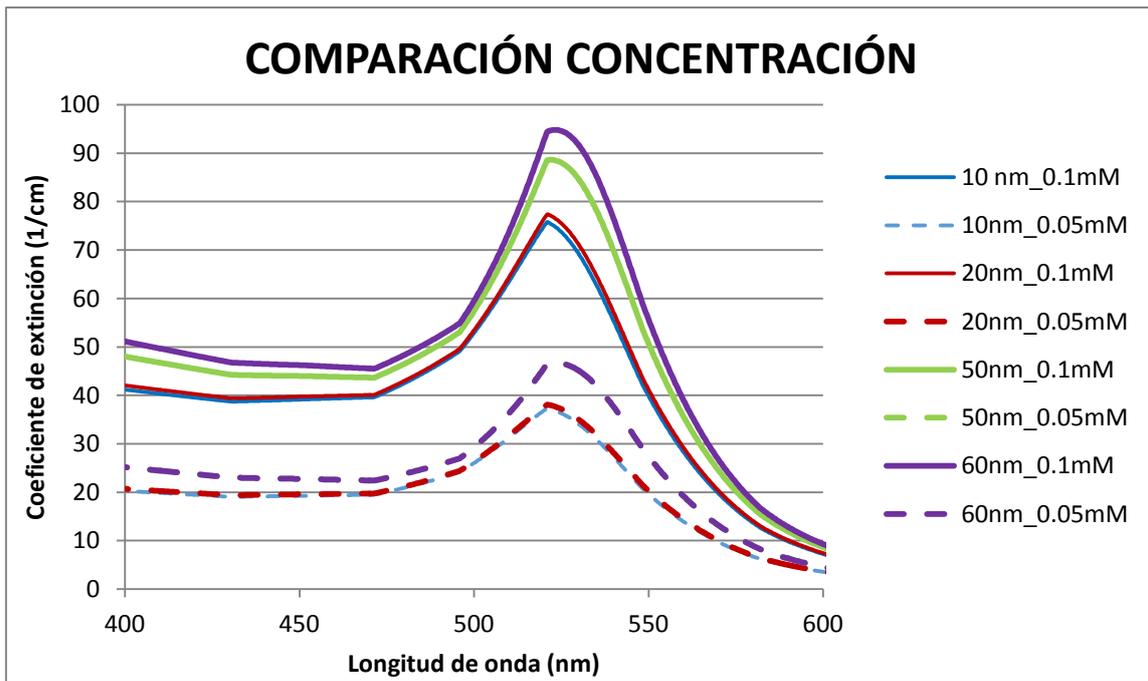


Gráfico 30. Comparación por tamaños y concentraciones de 10, 20, 50 y 60 nm y dilución 0.05 mM.

De nuevo nos encontramos, que la tendencia al variar las concentraciones y los tamaños es la misma que la obtenida en el laboratorio, según se puede observar en el gráfico 21, es decir el pico disminuye y se desplaza a la izquierda conforme disminuye el tamaño de partícula, y lo mismo ocurre con las curvas de las diluciones. Además, el pico de las diluciones es menor que el de las concentraciones iniciales, al igual que ocurriría en el caso de las pruebas experimentales.

Por tanto, una vez mostrados los resultados obtenidos con el modelo teórico y comparados con los obtenidos de manera experimental, se observa que la tendencia en ambos casos es la misma, por tanto el modelo de Rayleigh escogido es adecuado para el caso del nanofluido empleado en este proyecto. Por otro lado, en cuanto a los valores de  $n$  y  $k$  tanto del agua como del oro, se han escogido del autor adecuado ya que los resultados han sido buenos comparados con el caso experimental.

Sin embargo, cabe destacar que aunque la tendencia sea la misma, como se puede observar en el gráfico 30 falta limar algún aspecto en las ecuaciones porque no se consigue exactamente la misma curva que la experimental, aunque el orden de magnitud de los valores y la tendencia de la curva es igual, no llega a conseguirse perfectamente la misma que la experimental.

## 7. CONCLUSIONES

Finalmente, y centrándonos en los objetivos marcados al inicio del proyecto se tiene que mediante el montaje experimental del dispositivo en el laboratorio, se han medido espectros de absorción y transmisión de nanofluidos de oro de diferentes tamaños.

También se han realizado espectros de transmisión de los nanofluidos de oro en espectrofotómetros comerciales, posteriormente se han comparado con los obtenidos en el dispositivo del laboratorio y se ha observado que los resultados son iguales.

Con lo cual, se puede concluir por esa parte, que se ha obtenido una base de datos experimental de nanofluidos solares, oro en este caso, a partir de una instalación experimental a escala de laboratorio con diferentes fuentes de luz y con espectrofotómetros comerciales, obteniendo en ambos casos resultados análogos.

Por otro lado, se han realizado ensayos con los mismos nanofluidos pero modificando la concentración, y de nuevo se han obtenido los mismos resultados para la instalación experimental como para los equipos comerciales.

Además, para contrastar y corroborar la fiabilidad de los datos obtenidos en los ensayos de laboratorio, se han comparado éstos con los datos de otros autores que han realizado ensayos similares a los llevados a cabo en este proyecto y se ha demostrado que son iguales en ambos casos.

Por último, se ha llevado a cabo un modelado teórico en el programa Matlab para poder reproducir la absorción de energía por parte de los nanofluidos. Este modelado se ha implementado siguiendo una serie de ecuaciones que se ajustan a las características de los nanofluidos de oro, y a partir de estas ecuaciones se ha podido conocer la absorción para diferentes tamaños y concentraciones de nanopartículas de oro disueltas en agua como fluido base. Una vez implementado el modelo, se ha comparado con los resultados experimentales y con otros autores, para dar certeza de la elección correcta del modelo matemático.

Cuando se han comparado los valores teóricos con los experimentales, se ha observado que ambos valores siguen la misma tendencia y tienen el mismo comportamiento.

Por todas estas razones comentadas, se puede concluir que se ha realizado un buen trabajo tanto a nivel experimental como a nivel teórico, ya que todos los resultados obtenidos tanto diferentes a nivel experimental, como diferentes a nivel teórico siguen las mismas pautas.

Por lo tanto, aun empezando el ensayo por diferentes vías se ha convergido en un mismo resultado y se ha podido extraer la misma conclusión en todos los casos.



## BIBLIOGRAFÍA

- [1] CIA World Factbook, 2012.
- [2] <http://www.census.gov/popclock/>
- [3] Foster et al., 2010.
- [4] Kalogirou, 2004.
- [5] R. S. Kaluri and S. Dattarajan, "Numerical simulation of direct absorption of solar radiation by a liquid," tech. rep., Siemens Corporate Research & Technologies, 2010.
- [6] A. J. Hunt, "Small particle heat exchangers," Lawrence Berkeley Laboratory, 1978.
- [7] M. Abdelrahman, P. Fumeaux, and P. Suter, "Study of solid-gas-suspensions used for direct absorption of concentrated solar radiation," Solar Energy, 1979.
- [8] Das, S. K., Putra, N., Thiesen, P., and Roetzel, W., *Temperature Dependence of Thermal Conductivity Enhancement for Nanofluids*, Transactions of the ASME, Journal of Heat Transfer, vol. 125, pp. 567–574, 2003.
- [9] Choi, S. U. S., Zhang, Z. G., Yu, W., Lockwood, F. E., and Grulke, E. A., *Anomalous Thermal Conductivity Enhancement in Nanotube Suspensions*, Applied Physics Letters, vol. 79, pp. 2252–2254, 2001.
- [10] <https://en.wikipedia.org/wiki/Sunlight>
- [11] <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/tem.htm>
- [12] Phillip Otanicar, Todd. "Direct Absorption Solar Thermal Collectors Utilizing Liquid-Nanoparticles Suspensions", pp.22, 2009.
- [13] Xu, R. (2001). *Particle characterization: light scattering methods* (Vol. 13): Springer.
- [14] Zhang, H. (1990). Approximate calculation of extinction coefficient. Journal of Physics D: Applied Physics, 23(12), 1735.
- [15] Bohren & Huffman, 1983.
- [16] Bohren, C.F., & Huffman, D.R. (1983). *Absorption and scattering of light by small particles*. USA: John Wiley & Sons, INC.
- [17] Mercatelli, L., Sani, E., Zaccanti, G., Martelli, F., Ninni, P. D., Barison, S., Jafrancesco, D. (2011). Absorption and scattering properties of carbon nanohorn-based nanofluids for direct sunlight absorbers. Nanoscale Res Lett, 6(1), 9.
- [18] Taylor, R. (2011) Thermal Energy Conversion in Nanofluids. Ph. D. Ph. D Dissertation, Arizona State University. Retrieved from <http://hdl.handle.net/2286/h9m6nea30ua>
- [19] Noguez, C. (2005). Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles. Optical Materials, 27 (7), 1204-1211.
- [20] Evanoff, D. D., & Chumanov, G. (2004). Size-Controlled Synthesis of Nanoparticles, 2. Measurement of Extinction, Scattering and Absorption Cross Sections. The Journal of Physical Chemistry B, 108(37), 13957-13962.

- [21] Link, S., & El-Sayed, M. A. (1999). Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *The Journal Physical Chemistry B*, 103(21), 4212-4217.
- [22] Ortega, M. A., Rodriguez, L., Castillo, J., Piscitello, V., Fernandez, A., & Echevarria, L. (2008b). Thermo-optical properties of gold nanoparticles in colloidal systems. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 10 (10), 104024.
- [23] Mahmoud, M. A., Chamanzar, M., Adibi, A., & El-Sayed, M. A. (2012). Effect of the Dielectric Constant of the Surrounding Medium and the Substrate on the Surface Plasmon Resonance Spectrum and Sensitivity Factors of Highly Symmetric Systems: Silver Nanocubes. *Journal of the American Chemical Society*, 134(14), 6434-6442.
- [24] Saidur, R., Meng, T.C., Said, Z., Hasanuzzaman, M., & Kamyar, A. (2012). Evaluation of the effect of nanofluid-based absorbers on direct solar collector. *Intl. J. Heat Mass Transfer*, 55(21-22), 5899-5907.
- [25] Lamhot, Y., Barak, A., Rotschild, C., Segev, M., Saraf, M., Lifshitz, E., Christodoulides, D. N. (2009). Optical Control of Thermocapillary Effects in Complex Nanofluids. *Physical Review Letters*, 103(26), 264503.
- [26] Taylor, R. A., Phelan, P. E., Otanicar, T. P., Adrian, R., & Prasher, R. (2011). Nanofluid optical property characterization: towards efficient direct absorption solar collectors. *Nanoscale Res Lett*, 6(1), 225.
- [27] Segelstein, D., 1981: "The Complex Refractive Index of Water"
- [28] G. M. Hale and M. R. Querry. Optical Constants of Water in the 200-nm to 200- $\mu$ m Wavelength Region, *Appl. Opt.* 12, 555-563 (1973).
- [29] S. Kedenburg, M. Vieweg, T. Gissibl, and H. Giessen. Linear refractive index and absorption measurements of nonlinear optical liquids in the visible and near-infrared spectral region, *Opt. Mat. Express* 2, 1588-1611 (2012)
- [30] R. L. Olmon, B. Slovick, T. W. Johnson, D. Shelton, S.-H. Oh, G. D. Boreman, and M. B. Raschke. Optical dielectric function of gold, *Phys Rev. B* 86, 235147 (2012) (see Supplemental Material for numerical data)
- [31] K. M. McPeak, S. V. Jayanti, S. J. P. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli, and D. J. Norris. Plasmonic films can easily be better: Rules and recipes, [ACS Photonics](#) 2, 326-333 (2015)
- [32] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical Constants of the Noble Metals, [Phys. Rev. B](#) 6, 4370-4379 (1972)
- [33] F. Lemarchand, *private communications* (2013). Index determination is performed using method explained in:  
L. Gao, F. Lemarchand, and M. Lequime. Comparison of different dispersion models for single layer optical thin film index determination, [Thin Solid Films](#) 520, 501-509 (2011)
- [34] M.A. Ortega, L. Rodríguez, J. Castillo, V. Piscitelli, A. Fernández and L. Echevarria. Thermo-optical properties of gold nanoparticles in colloidal system. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 10 (2008) 104024 (4pp) *Journal of Opticas A: PURE AND APPLIED OPTICS*.

## LISTA DE ACRÓNIMOS

UJI: Universitat Jaume I

SPR: Surface Plasmon Resonance

DLS: Dynamic Light Scattering

*TEM: Transmission Electronic Microscope*

NSA: Number os Samples of Average

OD: Optical Density

PBS: Phosphate Buffered Saline (solución tampon)