



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

EFFECTO DE DISTINTOS NANOFUIDOS EN LA ABSORCIÓN DE RADIACIÓN SOLAR

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO
CARLOS ANDRÉS CAMPOS LEYTON

PROFESOR GUÍA:

HUMBERTO PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

JOSÉ MIGUEL CARDEMIL IGLESIAS

FRANCISCO GRACIA CAROCA

SANTIAGO DE CHILE

2018

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE: INGENIERO CIVIL QUÍMICO
POR: CARLOS ANDRÉS CAMPOS LEYTON
FECHA: 5 DE ENERO 2018
PROFESOR GUÍA: HUMBERTO PALZA CORDERO**

EFFECTO DE DISTINTOS NANOFLUIDOS EN LA ABSORCIÓN DE RADIACIÓN SOLAR

La utilización de energía solar térmica para el calentamiento de agua permite disminuir el consumo de combustibles fósiles. Los fluidos térmicos utilizados en colectores solares tienen baja conductividad térmica y reducida capacidad de absorción de radiación solar en el rango visible, donde se encuentra el 48% de la radiación total. Para compensar este problema los colectores solares se componen de superficies metálicas oscuras capaces de absorber la radiación, transformarla en calor y transferirla al fluido térmico. La mejora de propiedades térmicas y de absorción de luz visible en los fluidos permitiría alcanzar mayores temperaturas de salida en colectores solares convencionales. Además, haría factible el uso de colectores solares sin superficies absorbedoras y de esta forma se podría reducir la complejidad y el costo de estos dispositivos. El mejoramiento de tales propiedades puede llevarse a cabo mediante la adición de nanopartículas al fluido térmico, tal dispersión recibe el nombre de nanofluido.

El objetivo de este trabajo es sintetizar distintos tipos de nanofluidos y evaluar el efecto de cada uno de ellos en la absorción de radiación solar. Dentro de las nanopartículas estudiadas se encuentran las de oro, plata, cobre y óxido de grafeno (GO) dispersadas en agua desionizada. Para esto se caracterizan los nanofluidos mediante microscopía electrónica y espectros UV visible. Se mide la conductividad térmica y se someten las nanodispersiones a radiación solar obteniendo los perfiles de temperatura. Además, se analizan los efectos de concentración, forma, grado de oxidación de GO, altura de nanofluidos, y se evalúa las propiedades de un nanofluido híbrido compuesto de GO de baja oxidación con plata.

Se obtuvo que todos los nanofluidos sintetizados muestran una mejora en la capacidad de absorción de luz visible y en la conductividad térmica en comparación con el agua desionizada. Además, se obtiene que para una concentración másica de 0,01% los nanofluidos de oro, plata, cobre y GO de baja oxidación alcanzan una temperatura de equilibrio de 5 °C superior al fluido base al ser sometidos a radiación solar simulada y no se logra observar diferencias entre cada uno de ellos a pesar de tener distintos espectros de absorción de luz.

Se concluye que las propiedades como absorbancia y transmitancia no permiten evaluar la capacidad de conversión de radiación en calor de los nanofluidos y los cambios en estas propiedades por efecto de la luz solar no representan cambios en la temperatura de equilibrio. El grado de oxidación de GO influye en los perfiles de temperatura por estos nanofluidos siendo el de baja oxidación el que alcanza mayores temperaturas de equilibrio. El nanofluido híbrido compuesto de plata y GO de baja oxidación no muestra propiedades térmicas superiores a cada nanofluido constituyente por separado.

*“No sientas miedo en el desconcierto,
Un mar en calma nunca hizo un marinero experto
Y por cierto, es mejor que tus flaquezas asimiles,
Aquiles, solo por su talón es Aquiles.”*
Canción “Roberto” del Grupo Cuarteto de Nos

Agradecimientos

Quisiera comenzar agradeciendo a todas las personas con quienes he compartido en algún momento, me han enseñado, y me han ayudado a crecer.

Al profesor Humberto Palza por darme la oportunidad de trabajar en un tema de tesis que fuera de mi interés, por su apoyo, consejos y preguntas que ayudaron a enriquecer este trabajo.

Al profesor José Cardemil por su valiosa revisión del borrador y su guía en temáticas que yo no tenía dominio.

A Juanito Benavides por su gran ayuda consiguiendo los materiales que necesitaba, por estar pendiente de cada uno y mantener un ambiente relajado y amistoso en el laboratorio.

A todos mis compañeros del laboratorio por los buenos momentos y apoyo en el día a día. En especial quisiera agradecer a Patricio Burdiles por su ayuda al comienzo de la tesis, a Joseph por sus consejos y ayudarme a resolver mis dudas, a Camilo por su GO y los juegos, a Carolina A. por facilitarme sus nanocubos y por su muy buena onda, y a Felipe por su sabiduría y sus muy buenas críticas constructivas.

Al profesor Diego Vasco y Víctor Martínez del DIMEC de la USACH por su gran disponibilidad y por facilitarme los equipos para medir conductividad térmica de los nanofluidos.

A Edgardo Sepúlveda de ingeniería física de la USACH por ayudarme a medir la irradiancia espectral del simulador solar.

Al proyecto Fondecip *EQM150101* por las imágenes SEM y a José Galaz que me ayudo a obtenerlas.

A los amigos que conocí en la universidad: con quienes compartí en plan común y lo sufrimos juntos y seguimos compartiendo en las juntas “Pugs “(Nico, Javier, Hernán, Eugenio, Carlos); y a los amigos que conocí en ing. Química: los autodenominados BLE (Tito, Maxi y Pablo) y Valeria por las largas y variopintas conversaciones que ayudaban a olvidar por un momento los B.M. y B.E. A Franco H. por las conversaciones profundas, por los momentos que compartimos trabajando en grupo y por compartir tu gran vocación de enseñar.

A los amigos de la vida y compañeros del INBA: Kevin, Brian, Gonzalo, Gabriel, León y Mauricio por las juntas distendidas, el humor diferente y el trolleo sano.

Y finalmente, agradezco infinitamente a mi madre, a mi padre, mi hermana Ale y mi polola Fran por su amor, apoyo y cariño incondicional.

Tabla de Contenido

1	Introducción.....	1
1.1	Motivación.....	1
1.2	Energía Solar.....	2
1.3	Sistema solar térmico	4
1.3.1	Colectores Solares	5
1.3.2	Fluidos de transferencia de calor	10
1.4	Nanopartículas y Nanofluidos.....	10
1.4.1	Conductividad Térmica.....	12
1.4.2	Factores que influyen en la conductividad térmica de nanofluidos.....	14
1.4.3	Coefficientes de transferencia de calor.....	16
1.4.4	Propiedades Radiativas	16
1.4.5	Estabilidad nanofluidos	17
1.4.1	Estado del arte en el uso de fluido con aplicación a colectores solares	20
2	Objetivos	26
2.1	Objetivo general	26
2.2	Objetivos específicos.....	26
3	Materiales y Metodología	27
3.1	Materiales y Equipos	27
3.1.1	Materiales.....	27
3.1.2	Equipos e instrumentación.....	27
3.2	Metodología	36
3.2.1	Síntesis de nanofluidos	36
3.2.2	Caracterización.....	37
3.2.3	Estabilidad de nanofluidos en el tiempo.....	37
3.2.4	Experimentos fototérmicos	38
3.2.1	Estabilidad de nanofluidos sometidos a radiación	38
3.2.2	Medición de conductividad térmica	40
4	Resultados y Discusiones	42
4.1	Caracterización	42
4.2	Estabilidad de nanofluidos	50
4.2.1	Estabilidad en el tiempo	50
4.2.2	Estabilidad luego de un ciclo de radiación.....	53

4.3	Conductividad Térmica	58
4.4	Experimentos fototérmicos	59
4.5	Experimentos fototérmicos con nanofluidos ya irradiados	66
5	Conclusiones	68
6	Bibliografía.....	69
7	Anexos	75
7.1	Verificación de la irradiación espectral del simulador solar	75

Índice de figuras

Figura 1.1 Matriz energética mundial en el periodo 2005-2015 (Adaptado de [1])	1
Figura 1.2 Comparación entre matriz energética primaria de Chile con el mundo [2]	2
Figura 1.3 Espectro de la radiación electromagnética, el rectángulo rojo indica el intervalo de longitud de onda que pertenece la radiación solar[5]	3
Figura 1.4 Espectro de radiación solar versus longitud de onda [8]	3
Figura 1.5 Mapa de radiación solar anual en el mundo (1983-2005) [10]	4
Figura 1.6 Esquema de SWH (adaptado de [11])	5
Figura 1.7 Colector solar de placa plana (Adaptado de [15])	6
Figura 1.8 Esquema de un tubo del colector tubos al vacío (Adaptado de [15])	7
Figura 1.9 Colector solar de componente parabólico (Adaptado de [17])	7
Figura 1.10 Colector Solar de Absorción Directa (Adaptado de [20])	8
Figura 1.11 Comparación entre un colector solar tipo FPC y uno DAC, donde R_{abs} , R_{cond} , R_{conv} , R_{HEX} corresponden a las resistencias asociadas a la absorción de radiación solar, conducción, convección y a las ocurridas en el intercambiador de calor respectivamente (Adaptada de [20])	9
Figura 1.12 Eficiencia de Colectores del tipo FPC y ETC versus diferencia de temperatura entre el fluido del colector (T_m) y el ambiente (T_a) [23]	9
Figura 1.13 Representación de distintos niveles de escala [27]	11
Figura 1.14 ejemplos de componentes de nanofluidos [38]	12
Figura 1.15 Ejemplos de formas de nanopartículas [38]	15
Figura 1.16 Esquema experimental realizado por Otanicar et al. para estudiar el efecto de ciclos térmicos en las propiedades ópticas de los nanofluidos [61]	17
Figura 1.17 Esquema de doble capa eléctrica [68]	20
Figura 1.18 Distintos mecanismos de estabilización. (A) Estabilización electrostática, (B) Estabilización estérica, y (C) Estabilización electroestérica [65]	21
Figura 1.19 Estabilización electrostática en nanopartículas de oro [65]	22
Figura 1.20 Esquemas experimentales usados por distintos investigadores para estudiar la eficiencia fototérmica de distintos nanofluidos (A) Montaje ocupado por Zhang et al. donde se calienta un nanofluido contenido en una placa Petri mediante un simulador solar [57] , (B) Montaje utilizado por Chen et al. en donde el nanofluido está contenido en tubos de cuarzo aislados térmicamente y se calienta usando simulador solar o luz natural [62], (C) Montaje usado por Gorgi y Rajbar en donde se evalúa la eficiencia térmica de distintos nanofluidos en movimiento [72] , (D) Montaje experimental usado por Chen et al. en donde se calientan nanofluidos que se están agitando magnéticamente [32]	22
Figura 1.21 Resultados obtenidos por Zhang et al. usando distintas concentraciones de nanofluidos de oro, las concentraciones se muestran en porcentaje volumétrico (A) Absorbancia de los nanofluidos de oro, y (B) perfil de temperatura del experimento fototérmico usando nanofluidos de oro. (adaptada de [57])	23
Figura 1.22 experiencia realizada por L. Chen et al [41] (A) esquema montaje experimental, (B) transmitancia de distintas concentraciones de nanofluido de GO (C) Potencial Zeta, (D) conductividad térmica a distintas temperaturas, (E) Perfil de	

temperatura experimento fototérmico, (F) eficiencia térmica en función de la temperatura	24
Figura 1.23 Gráficos comparativos de GO, RGO y grafeno para (A) conductividad térmica (B) perfil de temperatura del experimento fototérmico (C) eficiencia térmica de los nanofluidos para los distintos nanofluidos [40]	25
Figura 3.1 Balanza analítica	28
Figura 3.2 Sonificador de cañón.....	28
Figura 3.3 Baño de ultrasonido.....	29
Figura 3.4 Espectrofotómetro UV-Visible	29
Figura 3.5 Simulador Solar	30
Figura 3.6 Espectro del simulador comparado con el espectro solar de acuerdo con ASTM con AM 1.5G, obtenido del fabricante del equipo [75]	31
Figura 3.7 Datalogger con lector de temperatura.....	32
Figura 3.8 Termómetro infrarrojo doble laser	33
Figura 3.9 Instrumentos de medición de irradiancia (A) piranómetro, y (B) Datalogger conectado al piranómetro.....	33
Figura 3.10 (A) Analizador de propiedades térmicas KD2Pro, (B) Sensor KS1 usado para medir la conductividad térmica de los nanofluidos	34
Figura 3.11 Baño térmico	35
Figura 3.12 Esquema metodología utilizada para medición de estabilidad de nanofluidos en el tiempo.....	38
Figura 3.13 Montaje experimental del experimento fototérmico.	39
Figura 3.14 Esquema de la metodología usada para medir estabilidad de nanofluidos irradiados	39
Figura 3.15 Representación del montaje utilizado para la medición de conductividad térmica. (a) Analizador de propiedades térmicas, (b) Sensor KS1, (c) Válvula de bola de entrada de fluido refrigerante a camisa térmica, (d) Vaso precipitado con camisa térmica, (e) válvula de bola de salida de refrigerante a la camisa térmica, (f)-(g) válvulas de bola	40
Figura 3.16 Imágenes del montaje usado para medir la conductividad térmica (A) montaje completo, (B) Vaso con chaqueta térmica, (C) Vaso con chaqueta térmica cubierta con aislante de poliestireno recubierto con papel de aluminio	41
Figura 4.1 Nanofluido de oro (A) Imagen STEM 200 nm; (B) Imagen SEM 500 nm	42
Figura 4.2 Nanofluido de plata esférica (A) Imagen STEM 500 nm; (B) Imagen STEM 300 nm	42
Figura 4.3 Imagen TEM nanofluido de plata cúbica.....	43
Figura 4.4 Imagen STEM nanofluido de cobre	43
Figura 4.5 Imágenes STEM de nanofluido de GO de alta oxidación	44
Figura 4.6 Imágenes STEM nanofluido de GO de baja oxidación (A) Escala de 2 micrómetros; (B) Escala de 1 micrómetro.....	44
Figura 4.7 Imágenes nanofluido plata-GO (baja oxidación) usando métodos (A) In situ (Imagen SEM); (B) Ex situ (Imagen STEM)	45
Figura 4.8 Absorbancia de nanofluidos de (A) oro; (B) plata esférica; (C) plata cubica; y (D) cobre	46

Figura 4.9 Absorbancia de nanofluidos de GO de (A) alta oxidación; y (B) baja oxidación	47
Figura 4.10 Absorbancia de nanofluidos híbridos de GO de baja oxidación con plata	47
Figura 4.11 Transmitancia de nanofluido metálicos y su comparación con agua desionizada	48
Figura 4.12 Transmitancia de agua y nanofluidos de GO de alta oxidación (GO A) y de baja oxidación (GO B)	48
Figura 4.13 nanofluido de GO (izquierda) baja oxidación, (derecha) alta oxidación	49
Figura 4.14 Absorbancia de nanofluidos híbridos de GO-plata preparados por método: (A) In-situ, y (B) Ex-situ	49
Figura 4.15 Estabilidad de nanofluido de oro en el tiempo	50
Figura 4.16 Estabilidad en el tiempo de nanofluido de oro	51
Figura 4.17 Estabilidad en el tiempo de nanofluido de cobre	51
Figura 4.18 Estabilidad en el tiempo de nanofluidos de GO de baja oxidación a una concentración de 0,05 wt%	52
Figura 4.19 Estabilidad en el tiempo de nanofluido de Ag-GO (baja oxidación) preparado in situ a una concentración de 0,005 wt%.....	52
Figura 4.20 Estabilidad en el tiempo de nanofluido de nanofluido de Ag-GO (baja oxidación) preparado ex situ a una concentración de 0,005 wt%.....	53
Figura 4.21 Efecto de radiación solar en la absorbancia de nanofluido de oro antes (T1) y después de ser sometido a radiación (T2)	54
Figura 4.22 Efecto de radiación solar en la absorbancia de nanofluido de plata esférica antes (T1) y después de ser sometido a radiación (T2) y luego se somete a un segundo periodo de radiación (T3).....	55
Figura 4.23 Efecto de radiación solar en la absorbancia de nanofluido de plata cúbica antes (T1) y después de ser sometido a radiación (T2).....	55
Figura 4.24 Efecto de radiación solar en la absorbancia de nanofluido de cobre (T1) y después de ser sometido a radiación (T2) y luego se aplica un segundo periodo de radiación (T3)	56
Figura 4.25 Efecto de radiación solar en la absorbancia de nanofluido de GO de baja oxidación antes (T1) y después de ser sometido a radiación (T2)	56
Figura 4.26 Efecto de radiación solar en la absorbancia de nanofluido de GO (baja oxidación) con plata in-situ antes (T1) y después de ser sometido a radiación (T2).....	57
Figura 4.27 Imágenes de GO de baja oxidación luego de un ciclo de experimento fototérmico (A) contenido de partículas de GO en el fondo del contenedor, (B) Cambio de color de GO antes (izquierda) y después (derecha) del experimento fototérmico.....	57
Figura 4.28 Resultados de experimento fototérmico para nanofluidos metálicos a una concentración en masa de 0,01%	60
Figura 4.29 Resultados de experimento fototérmico para nanofluidos de GO a una concentración en masa de 0,01%	60
Figura 4.30 Perfil de temperatura de experimento fototérmico usando una altura de fluido de 13 mm (caso (B)).....	62
Figura 4.31 Experimento fototérmico nanofluidos metálicos diferentes concentraciones: (A) oro, (B) plata, y (C) cobre.....	63

Figura 4.32 Experimento fototérmico nanofluidos de GO diferentes concentraciones: (A) baja oxidación, y (B) alta oxidación	63
Figura 4.33 Efecto de la forma de nanopartículas de plata en experimento fototérmico	64
Figura 4.34 Resultados de experimento fototérmico para nanofluidos de GOB-plata preparados de forma (A) Ex-situ usando GOB y Ag a una concentración de 0,005 wt%, y (B) In-situ usando una concentración 0,01 wt%	65
Figura 4.35 Experimentos fototérmicos durante dos ciclos de radiación solar para nanofluidos de (A) plata, (B) oro, donde T1 corresponde al fluido irradiado por primera vez y T2 a una segunda irradiación	67
Figura 4.36 Porcentaje de mejora de conductividad térmica de diferentes nanofluidos con respecto al agua desionizada a 18°C y usando una concentración de 0,01 wt%	58
Figura 7.1 Irradiancia espectral simulador solar a una potencia de 180 W	75

Índice de tablas

Tabla 1-1 Conductividad térmica de diferentes materiales	13
Tabla 1-2 Porcentaje de mejora de conductividad térmica de diferentes nanofluidos	14
Tabla 3-1 Reactivos utilizados en la síntesis de nanofluidos	27
Tabla 3-2 Especificaciones técnicas del espectrofotómetro.....	30
Tabla 3-3 Especificaciones técnicas del Simulador Solar	31
Tabla 3-4 Especificaciones técnicas de instrumentos de medición de temperatura usados en experimento fototérmico	32
Tabla 3-5 Especificaciones técnicas del termómetro de infrarrojo	33
Tabla 3-6 Especificación piranómetro.....	34
Tabla 3-7 Especificaciones del analizador de propiedades térmicas y el sensor KS1	34
Tabla 3-8 Especificaciones Baño térmico	35

1 Introducción

1.1 Motivación

La matriz energética primaria mundial se basa principalmente en combustibles fósiles como petróleo, carbón y gas. Si se considera el periodo 2005-2015, ver Figura 1.1, se puede observar que no han ocurrido cambios en la configuración de la matriz energética. En el año 2015 el 86% de la energía proviene de fuentes fósiles, mientras que el uso de energías renovables no convencionales solo alcanza un 2,78%, correspondiendo a energía solar el 0,45% del total [1]. En cuanto a Chile, durante el año 2014 la matriz energética primaria se caracterizó por tener una alta participación de petróleo, carbón y leña (y biomasa) [2], ver Figura 1.2, dichos combustibles contribuyen con una alta cantidad de gases de efecto invernadero.

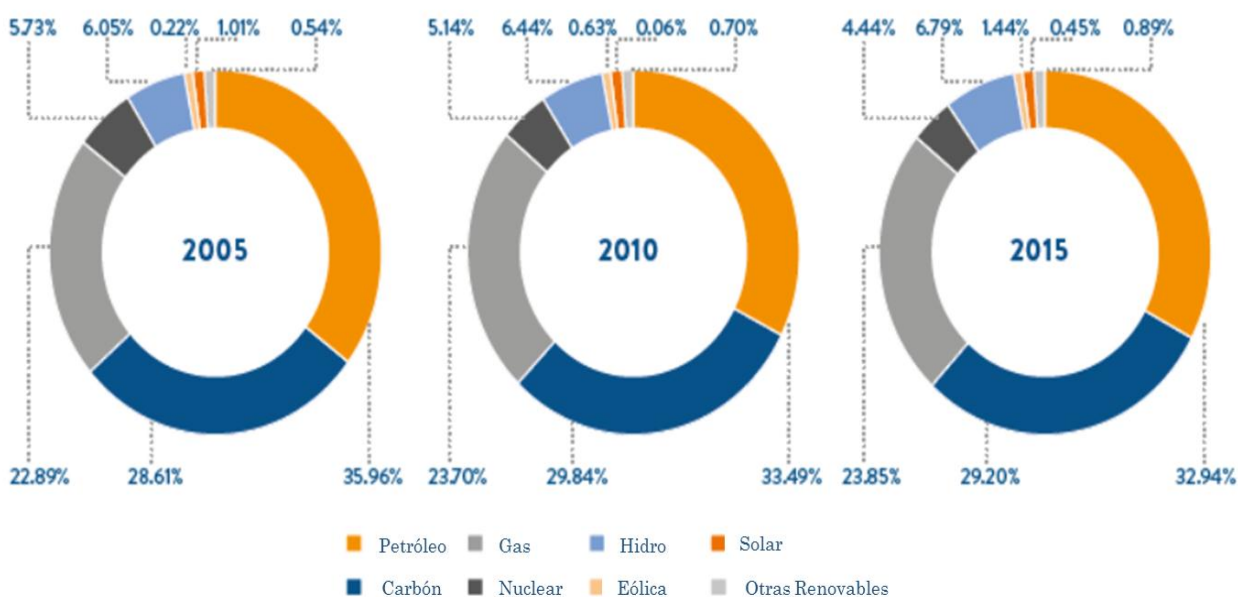


Figura 1.1 Matriz energética mundial en el periodo 2005-2015 (Adaptado de [1])

Los principales problemas del uso intensivo de combustibles fósiles son: (a) la principal fuente de gases de efecto invernadero lo que propicia el calentamiento global ocasionando daños al clima, medioambiente y salud humana; y (b) las reservas de estos se agotarán durante el presente siglo [3]. Teniendo en consideración tales inconvenientes, es necesario buscar e implementar alternativas que permitan reducir el uso de energía de fuentes fósiles, siendo una alternativa factible la energía solar que es renovable y que produce una baja cantidad de gases invernadero, entre $25 - 32 g/kWh$ de CO_2 para el caso de la fabricación de paneles fotovoltaicos versus los $400 g/kWh$ que puede producir una central eléctrica de ciclo combinado alimentada con gas [4].

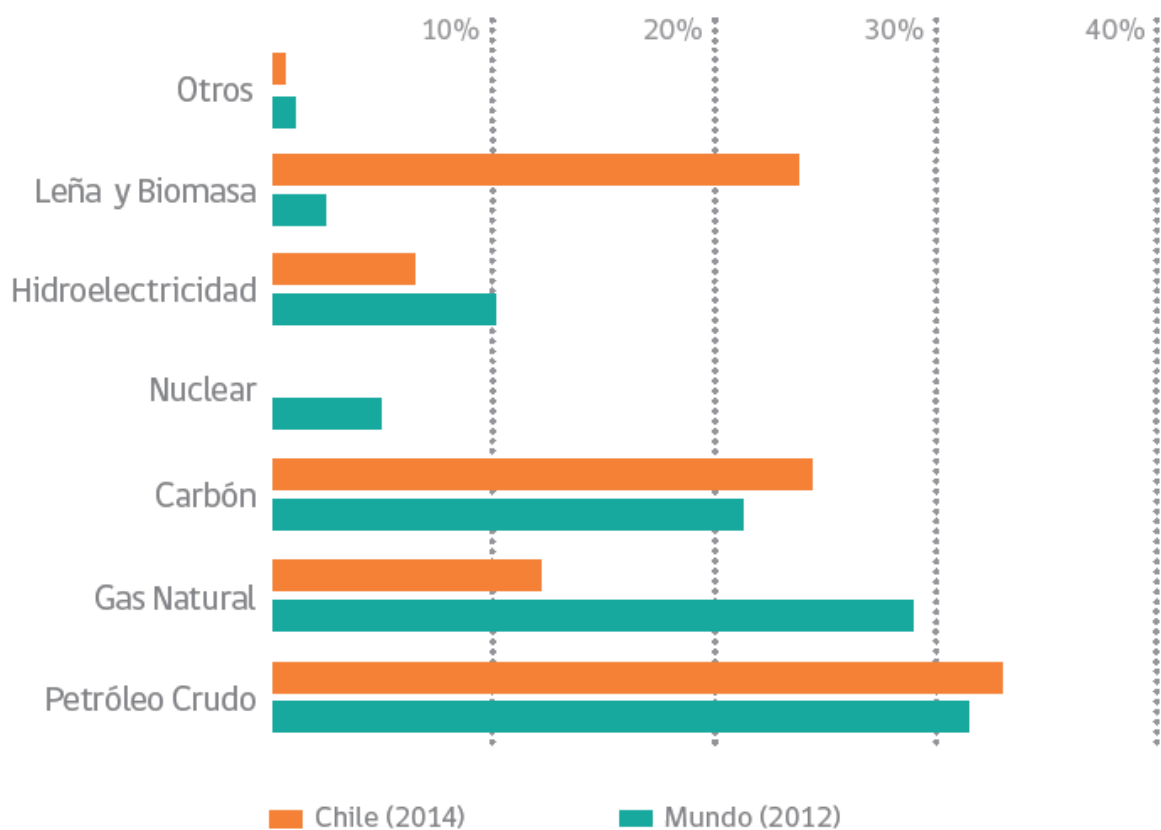


Figura 1.2 Comparación entre matriz energética primaria de Chile con el mundo [2]

1.2 Energía Solar

El Sol es una esfera de materia gaseosa que se encuentra a una temperatura de 130.000 K en su interior y a 5.000 K en la capa exterior o fotosfera, constituye la principal fuente de energía que posee la Tierra [5]. En esta estrella tiene lugar la reacción continua de fusión en donde cuatro átomos de hidrógeno se combinan para formar un núcleo helio, una fracción de la masa inicial es transformada en radiación que viaja a nuestro planeta en forma de ondas electromagnéticas [6]. La energía solar que recibe la capa externa de la atmósfera por unidad de área en una superficie perpendicular a la dirección de propagación cuando la tierra se halla a su distancia media del sol se denomina constante solar, y tiene un valor de 1.367 W/m^2 según World Radiation Center (WRC) [5]. La radiación solar se compone de una parte ultravioleta (con una longitud de onda de $0,30 - 0,38\ \mu\text{m}$), visible ($0,38 - 0,78\ \mu\text{m}$) e infrarroja ($0,78 - 2,5\ \mu\text{m}$) [7], la ubicación de esta radiación en el espectro electromagnético se muestra en la Figura 1.3. De acuerdo con WRC, la cantidad de radiación ultravioleta, visible e infrarroja que recibe la Tierra en la capa extraterrestre corresponden al 6,4%, 48% y 45,6% de la radiación total respectivamente [5]. Tales radiaciones se ven atenuadas por los gases presentes en la atmósfera como el ozono que absorbe gran parte de la radiación ultravioleta y una porción del visible. Por otro lado, el vapor de agua y el dióxido de carbono que mitigan un segmento de la radiación infrarroja [8], como se puede ver en la Figura 1.4.

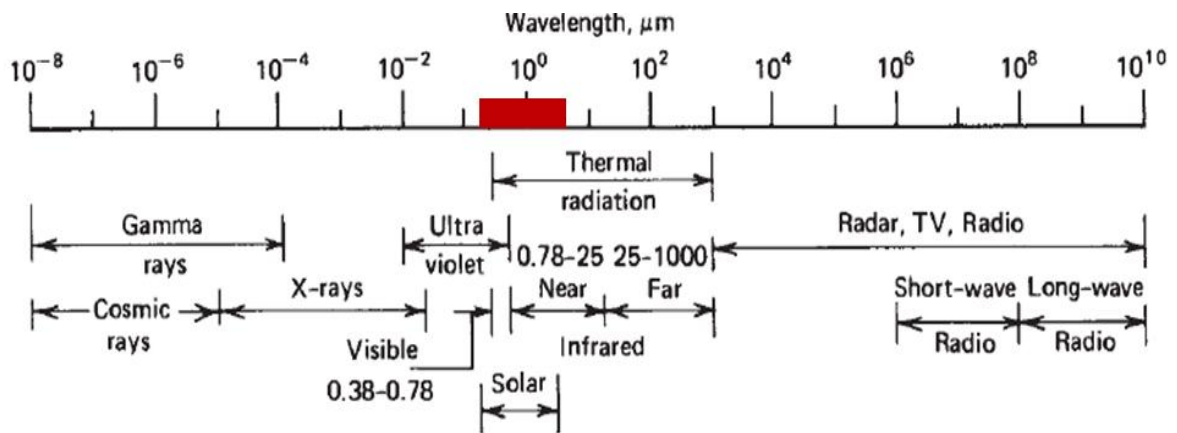


Figura 1.3 Espectro de la radiación electromagnética, el rectángulo rojo indica el intervalo de longitud de onda que pertenece la radiación solar[5]

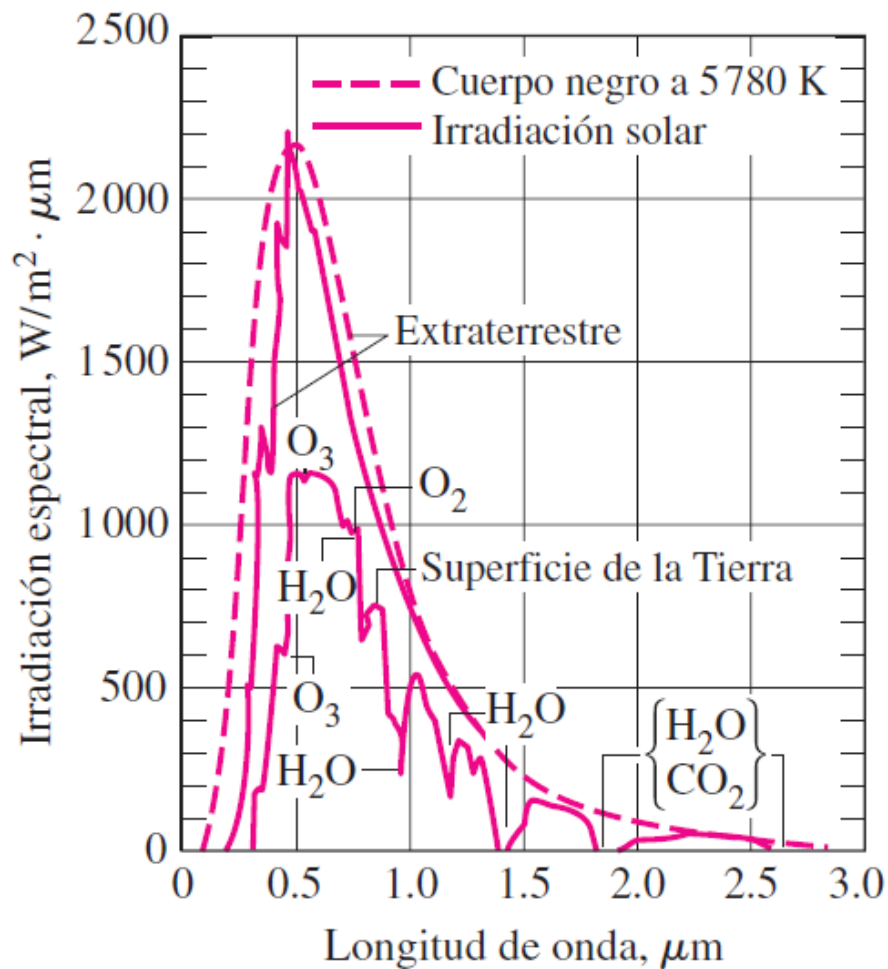


Figura 1.4 Espectro de radiación solar versus longitud de onda [8]

Durante los últimos años la energía solar ha incrementado su participación en el mercado energético mundial siendo Alemania el país pionero en la producción de este tipo energía, proyectándose para el año 2019 una obtención de potencia fotovoltaica de 50 GW [9], mientras que en el resto de Europa destaca la contribución de España e Italia, y en Asia sobresalen China y Japón en la utilización de colectores y paneles solares [10]. Sin

embargo, las zonas con un desarrollo significativo en estas energías no coinciden con los sitios que cuentan con alta insolación solar, como se puede ver en la Figura 1.5, lo que permite proyectar que la masificación de tecnologías fotovoltaicas y térmicas en locaciones de elevada radiación debiesen alcanzar un mayor rendimiento.

Chile dispone con uno de los lugares con la mayor radiación del mundo como es el desierto de Atacama en el cual la irradiación solar puede alcanzar los 3.300 kWh/m^2 [11] lo que transforma este lugar en uno de los sitios más potencial para la implementación de plantas solares fotovoltaicas y concentradores. Por otro lado, la zona central del país cuenta con mejores condiciones que los países europeos en donde se han masificado estas tecnologías, ver Figura 1.5, y se estima que la utilización de energía solar es viable casi en todo el territorio chileno [11], [12].

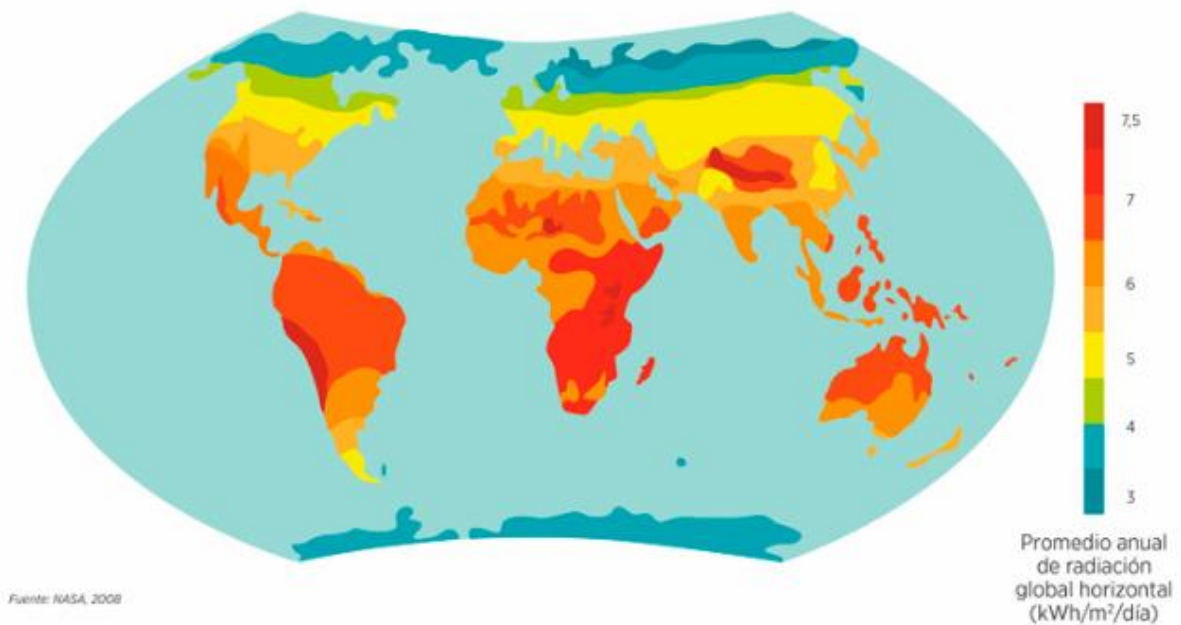


Figura 1.5 Mapa de radiación solar anual en el mundo (1983-2005) [10]

1.3 Sistema solar térmico

Un sistema solar térmico (SST) corresponde a un conjunto de equipos que permite el calentamiento de un fluido mediante la radiación solar, para el caso del agua se denominan *Solar Water Heater* (SWH). Existen dos tipos de instalaciones: las de circuito abierto y las de circuito cerrado [13]. Las primeras permiten el paso del agua por el colector solar, mientras que las segundas un fluido de transferencia de calor pasa por el colector solar absorbiendo la radiación y luego entra a un intercambiador de calor donde entrega la energía al agua que se consumirá [13], este tipo de SWH se muestra en la Figura 1.6. Los principales componentes de un SWH de circuito cerrado son: (a) el colector solar, dispositivo que calienta el fluido de transferencia de calor; (b) el depósito acumulador en donde ocurre el intercambio térmico entre el fluido y el agua, y se almacena el agua ya calentada; (c) la bomba que impulsa el líquido que absorbe la radiación, y (d) el sistema de calentamiento auxiliar que proporciona la energía que falta para alcanzar la temperatura deseada [14].

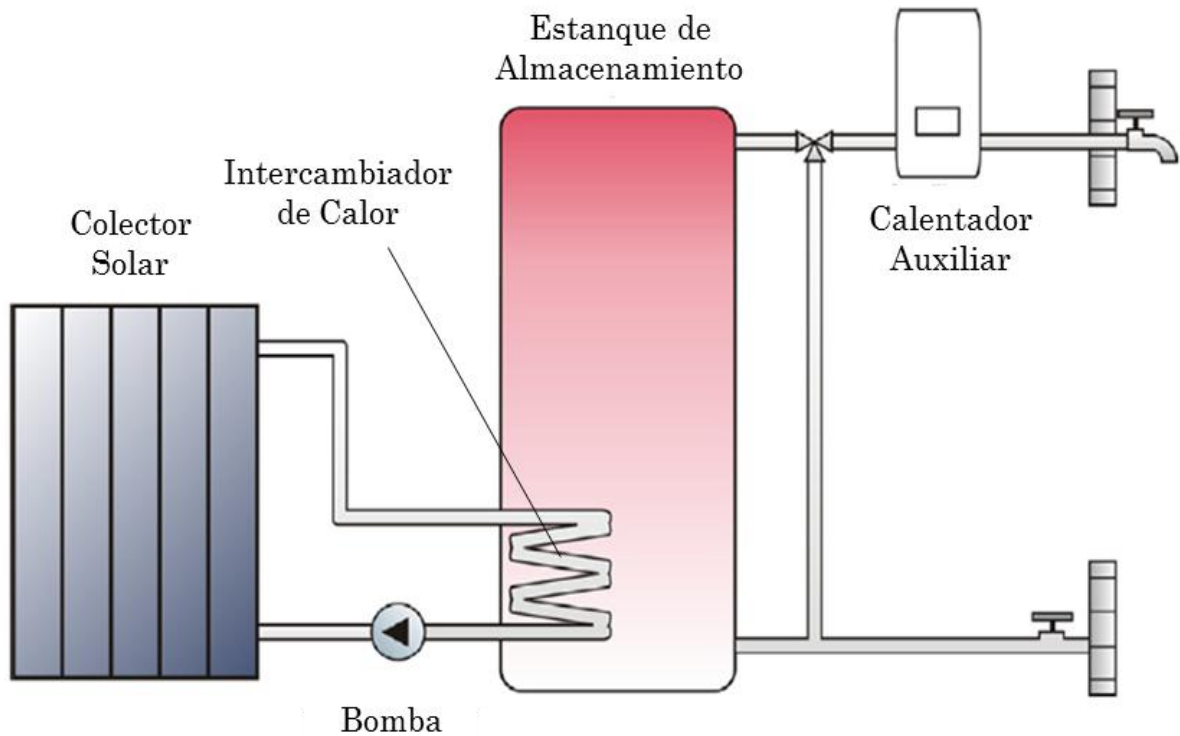


Figura 1.6 Esquema de SWH (adaptado de [11])

1.3.1 Colectores Solares

Los colectores solares son dispositivos que captan la radiación solar convirtiéndola en calor y transfiriéndolo a un fluido de trabajo; que puede ser agua, aire, aceite o un líquido anticongelante; que fluye a través del colector [5], [14]–[17]. Existen dos tipos dependiendo de su movilidad: los estacionarios y los con sistemas de seguimiento (también denominados *Sun Tracking*).

A. Colectores Solares Estacionarios

Los colectores solares estacionarios se caracterizan por no contar con sistemas de seguimiento [15]. Dentro de este grupo de dispositivos se encuentran:

(i) Colectores solares de placa plana (*Flat Plate Collector, FPC*): Es utilizado en aplicaciones que requieren energía térmica a bajas temperaturas, funcionan en el rango de 30 y 100 °C [5], [16]. Se caracteriza por ser simple de instalar y de mantener [5], [16]. La radiación pasa a través de la cubierta transparente del colector y es absorbida en la placa absorbidora, de cobre y de color oscuro, que se calienta y entrega la energía obtenida al fluido que circula por los tubos de cobre secundarios, la capa aislante evita las pérdidas de calor por conducción por la parte baja y la cubierta transparente impide la disipación por convección y por radiación, ver Figura 1.7 [5], [15]–[17].

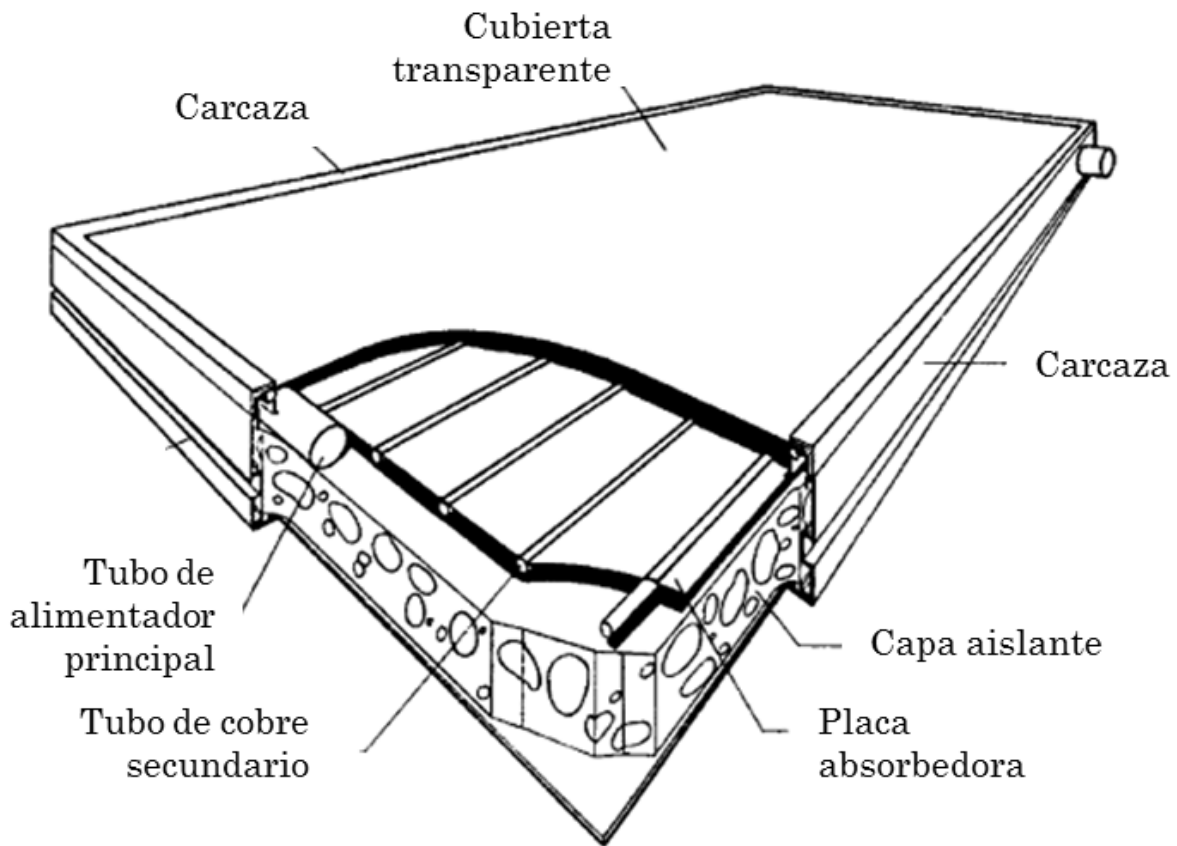


Figura 1.7 Colector solar de placa plana (Adaptado de [15])

(ii) Colector solar de tubos al vacío (Evacuated Tube Collector, ETC): Se compone de tubos del tipo “*Heat Pipe*” que consisten en cañerías que contienen un fluido de trabajo; que puede ser etanol, metanol o agua; que al recibir la radiación solar se evapora y el gas asciende por el ducto y al llegar a la zona superior se condensa y entrega el calor de cambio de fase al agua que se desea calentar, mientras que el condensado desciende por el tubo “*Heat Pipe*” [15]–[18], como se señala en la Figura 1.8. Se ha demostrado que esta clase de colector alcanza mejores eficiencias que el de Placa Plana en igualdad de condiciones por tener una aislación de vacío que reduce las pérdidas convectivas [16]–[18], no obstante, cuenta con altos costos iniciales que dificultan su adquisición [18].

(iii) Concentrador de Componente Parabólico (Compound Parabolic Concentrator, CPC): Consiste en reflectores parabólicos que permiten concentrar la radiación solar en el tubo absorbedor de área superficial aislado térmicamente por una cubierta de vidrio [15], [17], ver Figura 1.9. Puede alcanzar temperaturas superiores a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, mayores que para los del tipo FPC y ETC [18], debido a la concentración de calor en una superficie pequeña gracias a esto la disipación al ambiente es menor [5].

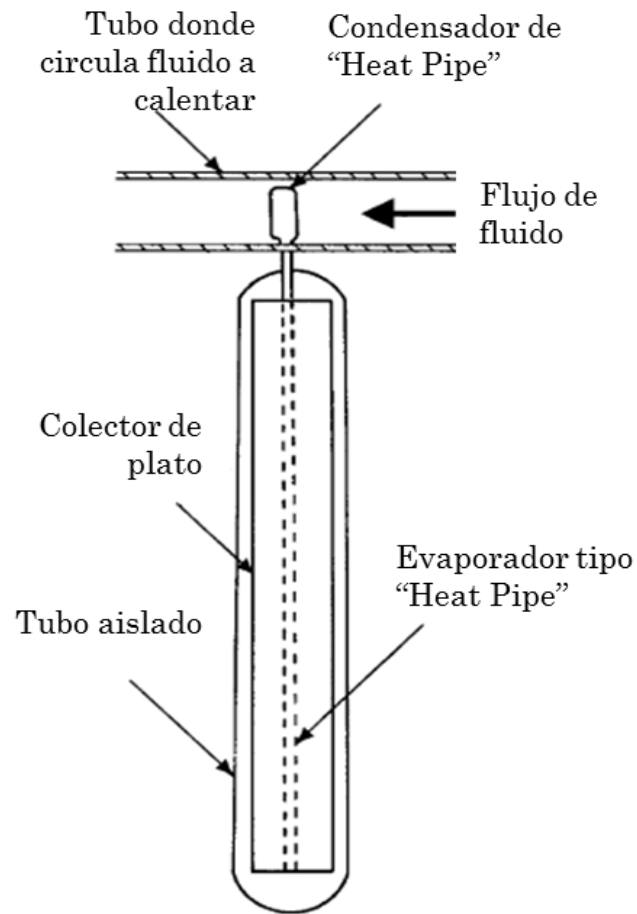


Figura 1.8 Esquema de un tubo del colector tubos al vacío (Adaptado de [15])

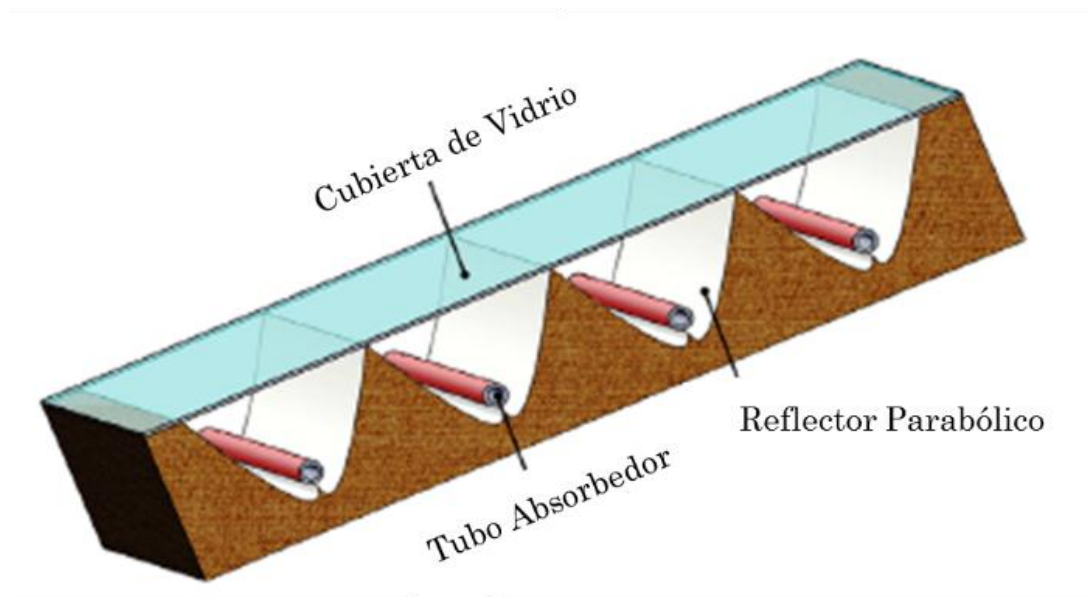


Figura 1.9 Colector solar de componente parabólico (Adaptado de [17])

(iv) **Colector Solar de Absorción Directa (*Direct Absorption Collector, DAC*):** este tipo de colector fue inicialmente propuesto por Minardi y Chuang en 1975 [19]. Consiste en un contenedor con una cubierta transparente, un canal donde circula el líquido térmico y aislamiento para reducir las pérdidas de calor; es de fácil construcción y bajo costo [16], como se muestra en la Figura 1.10. A diferencia de los otros colectores, ya revisados, el fluido de trabajo absorbe directamente la radiación en vez de una placa o tubo absorbedor, por lo que éste debe poseer la capacidad de absorber ampliamente en el espectro solar (radiación ultravioleta, visible e infrarroja) [16], [20].

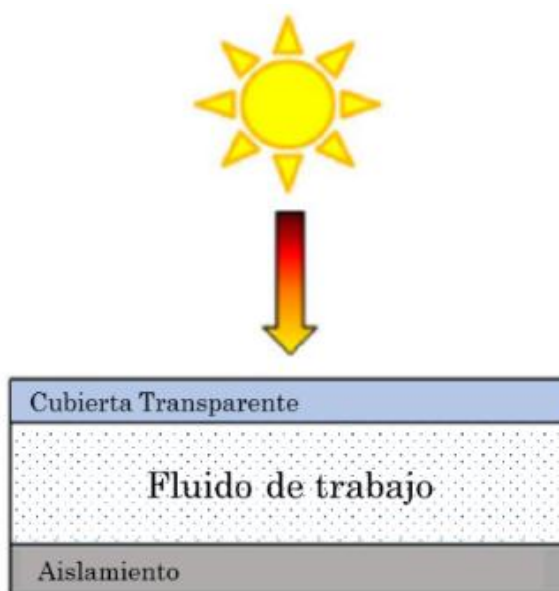


Figura 1.10 Colector Solar de Absorción Directa (Adaptado de [20])

En resumen, de todos los colectores estacionarios que se ha revisado, el que permite obtener el agua a una temperatura superior es el CPC llegando a superar los $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, pero tienen un alto costo de adquisición [18]. Sin embargo, los más usados a nivel residencial corresponden a los FPC por su bajo valor, simplicidad y a su facilidad para ser instalados en casas y edificios [21]. La eficiencia de los colectores se relacionar directamente con las pérdidas de calor hacia el ambiente, siendo menor cuando la disipación sea mayor, debido a que la energía acumulada por el líquido será inferior [22], por ejemplo, un colector ETC alcanza eficiencias superiores a un FPC si las diferencias de temperatura entre fluido y los alrededores son mayores o iguales a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ [23], como se ve en la Figura 1.11, ya que el ETC posee un aislamiento de vacío que disminuye las pérdidas por convección [16]–[18].

Teóricamente se ha estudiado la eficiencia térmica de colectores DAC usando fluidos térmicos con alta capacidad de absorción de radiación ultravioleta y visible obteniendo mayor rendimiento que un colector FPC, utilizando el mismo fluido, debido a que cuentan con menores resistencias térmicas [16], [20], [24], [25], en la Figura 1.11 se ilustra lo anterior. No obstante, el rendimiento del colector tipo DAC es altamente dependiente del líquido térmico utilizado [16].

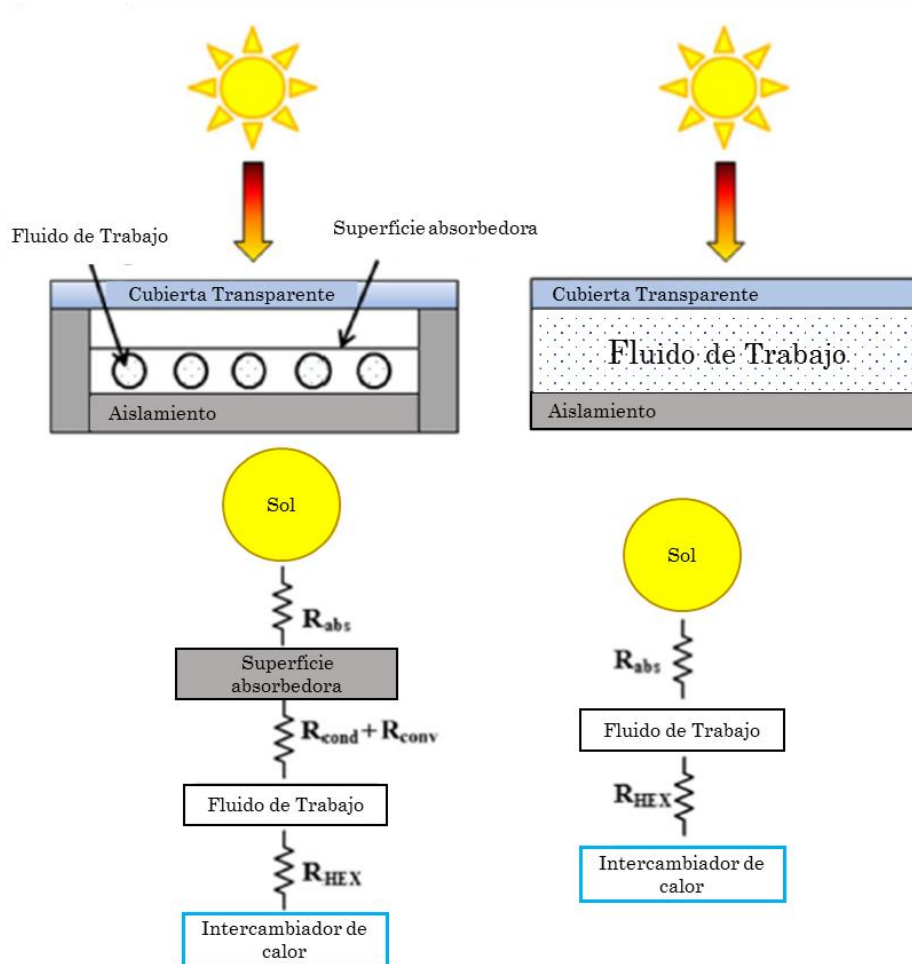


Figura 1.11 Comparación entre un colector solar tipo FPC y uno DAC, donde R_{abs} , R_{cond} , R_{conv} , R_{HEX} corresponden a las resistencias asociadas a la absorción de radiación solar, conducción, convección y a las ocurridas en el intercambiador de calor respectivamente (Adaptada de [20])

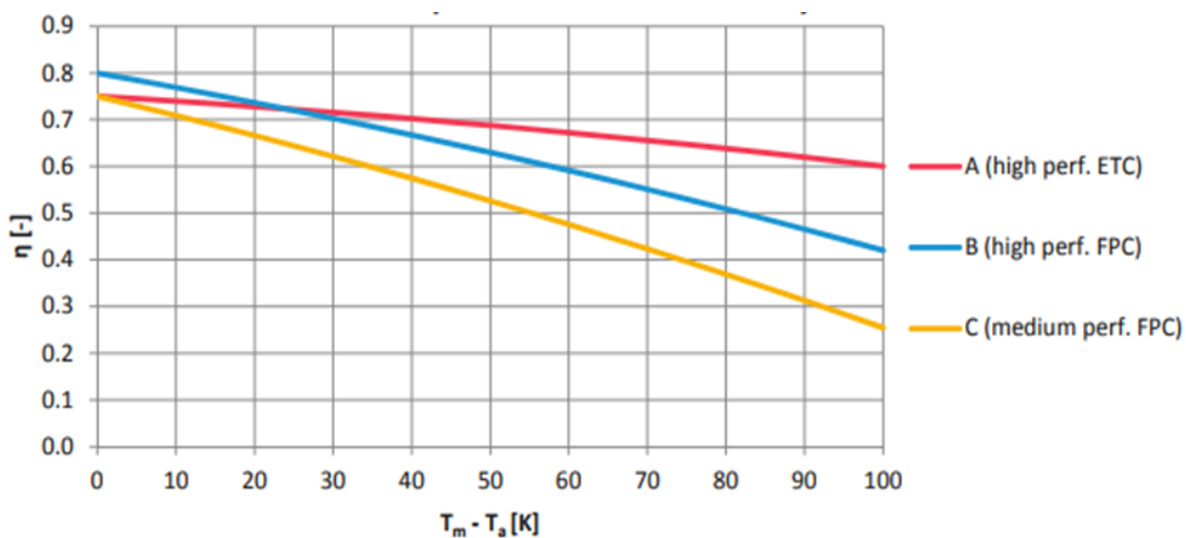


Figura 1.12 Eficiencia de Colectores del tipo FPC y ETC versus diferencia de temperatura entre el fluido del colector (T_m) y el ambiente (T_a) [23]

B. Colectores con Sistema de Seguimiento

Los colectores móviles tienen movimiento en uno o dos ejes favoreciendo el seguimiento de la trayectoria del sol y además, su diseño parabólico permite concentrar la radiación del sol en un área pequeña alcanzando temperaturas entre 50°C hasta más de 400°C siendo superior a las alcanzada por los colectores estacionarios [15]. Sin embargo, la principal limitante para su uso residencial es su complejidad y alto costo, pero es una buena alternativa para la industria [15]. Existen varios tipos como el reflector lineal fresnel, el de plato reflectante parabólico simple y compuesto, entre otros.

1.3.2 Fluidos de transferencia de calor

Los fluidos de transferencia de calor (también llamados fluidos térmicos o de trabajo) son fluidos que permiten añadir o remover calor de un proceso [26], en el caso particular de la energía solar se utilizan para absorber la radiación mientras circulan en el colector, se calientan y luego transfieren el calor acumulado al agua de consumo. Las principales características que deben poseer son ser anticongelantes (o al menos tener un temperatura de congelamiento inferior a la mínima del lugar donde se sitúa el colector), alto punto de ebullición, no ser corrosivo, alta capacidad calorífica, alta conductividad térmica, no deteriorarse en el tiempo y ser de bajo costo [13], [26]. Sin embargo, aún no se cuenta con el fluido que cumpla cabalmente con todos los atributos descritos [16], [18]. El líquido más usado corresponde a una mezcla de 60% agua y 40% etilenglicol [13], aunque de igual modo suelen ocupar etanol, aceite y agua [17]. No obstante, aquellos fluidos tienen una baja conductividad térmica [18] y su capacidad de absorción en el rango ultravioleta y en el visible es débil [16].

Para mejorar inconvenientes señalados con los fluidos de transferencia de calor se propuso dispersar en los líquidos partículas sólidas de materiales con alta conductividad térmica y capacidad de absorción de radiación como por ejemplo aditivos de carbón negro (tinta india), grafito, dióxido de silicio y óxidos metálicos negros, con tamaños de partícula que variaron desde unos milímetros hasta micrones, consiguiendo alcanzar una mejora en las propiedades térmicas, pero con problemas como erosión, abrasión y obstrucción de cañerías ocasionada por la sedimentación de las partículas, aumento en los costos energéticos de bombeo de fluido debido al incremento de viscosidad y caída de presión en las bombas [16], [21].

1.4 Nanopartículas y Nanofluidos

Con el desarrollo de la nanotecnología se hizo posible la producción de partículas de tamaños entre 1 a 100 nanómetros (*nm*) conocidas como nanopartículas [27], una comparación de la dimensión de éstas con objetos conocidos se muestra en Figura 1.13. En 1995 Choi definió los nanofluidos como dispersiones coloidales de fluidos que contienen nanopartículas de uno o varios materiales [28], si se compone de nanopartículas de un único material se llama nanofluido puro, y en el caso de que esté constituido por nanopartículas de distintos componentes se denomina híbrido [29]. Debido al tamaño de las partículas añadidas al líquido se obtiene una dispersión coloidal estable que permite incrementar las propiedades tanto térmicas como radiativas del fluido base sin los inconvenientes generados por la adición de partículas de dimensiones superiores a un micrón, de ahí que los nanofluidos han sido propuestos para diversas

aplicaciones donde se utiliza fluidos térmicos como en sistemas de transporte e industria, en enfriamiento de dispositivos electrónicos, instalaciones para acondicionamiento de aire y aplicación en energía solar de baja y alta temperatura [28], [30].

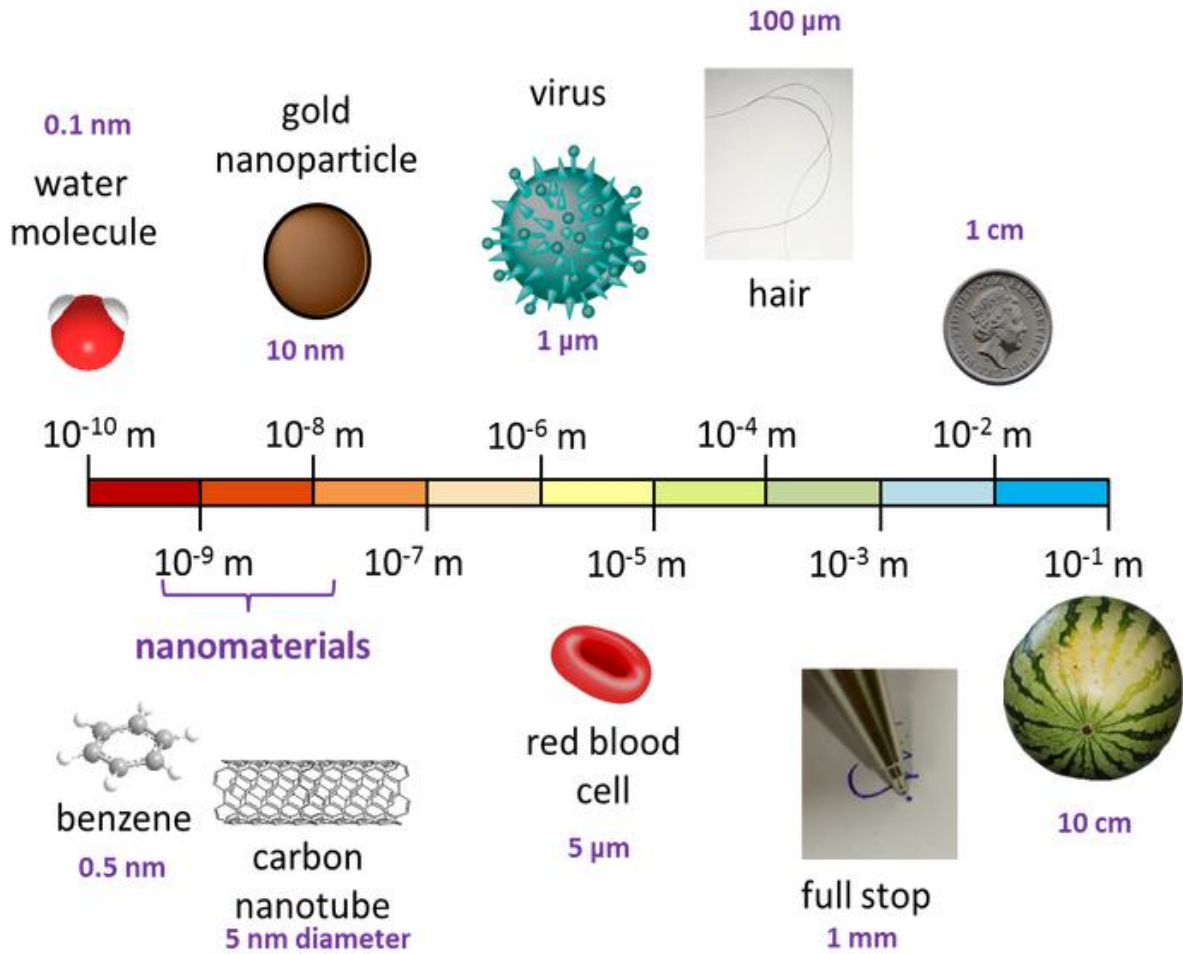


Figura 1.13 Representación de distintos niveles de escala [27]

Existen dos métodos para la síntesis de nanofluidos puros: (a) *one step method*: en donde la síntesis de la nanopartícula ocurre en el fluido base, produciéndose nanofluidos estables; y (b) *two step method*: mediante el cual las nanopartículas se producen como polvos secos y luego se dispersan en un fluido base, añadiendo estabilizantes y surfactantes a través de la utilización de un agitador de ultrasonido [20], [31]. Para la producción de nanofluidos metálicos es preferible el primer método, pues da origen a suspensiones estables en el tiempo [31].

Con respecto a la síntesis de nanofluidos híbridos existen dos formas de preparación: (a) *ex situ*: en donde cada nanofluido puede sintetizarse separadamente usando alguno de los métodos para la producción de nanodispersiones puras y luego se mezclan, obteniéndose un fluido con dos especies de partículas diferentes; y (b) *in situ*: mediante el cual se forma un nanofluido en que cada partícula está formada por dos o más materiales [32], [33].

Desde la invención de los nanofluidos, se han estudiado diversas configuraciones de nanopartículas y de fluidos bases. Dentro de las primeras se encuentran las metálicas, de óxidos metálicos, basado en carbono, e híbridas [33]–[35]. Mientras que los fluidos bases más usados destacan el agua, el glicol y el aceite [35], [36]. Algunos de los componentes escogidos para la formación de nanofluidos se muestran en la Figura 1.14 . Como resultado de estos estudios se ha reportado que al añadir ciertas nanopartículas a un fluido base se obtiene un mejoramiento de: (a) la conductividad térmica, (b) los coeficientes de transferencia de calor, y (c) las propiedades de ópticas del fluido base [37].

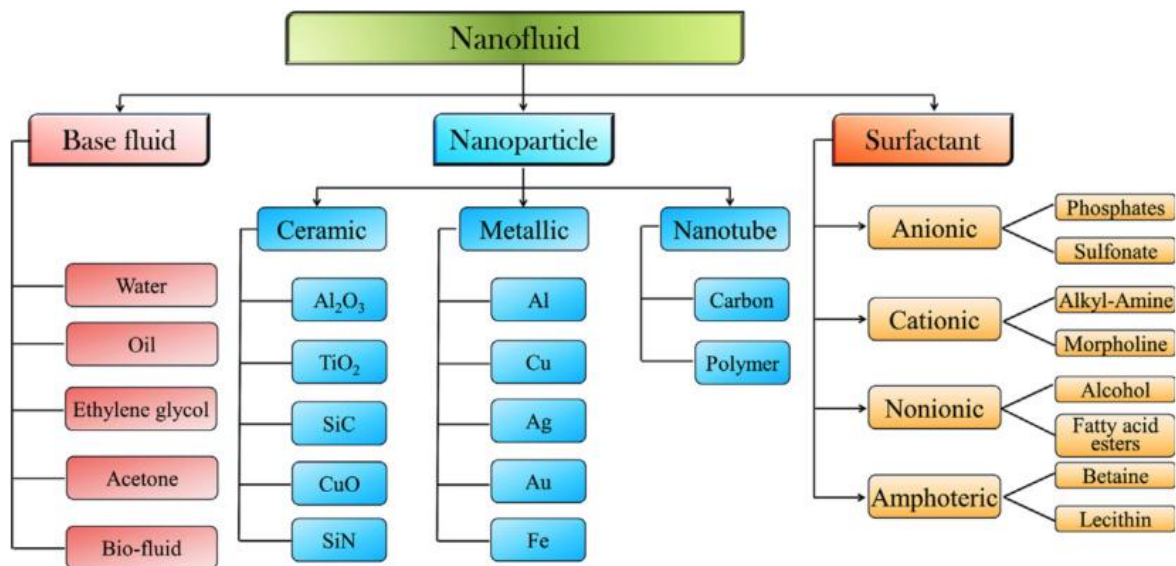


Figura 1.14 ejemplos de componentes de nanofluidos [38]

1.4.1 Conductividad Térmica

La conductividad térmica es una propiedad física que mide la capacidad para conducir el calor, en otras palabras, se refiere a la capacidad de una sustancia para transferir energía cinética de una molécula a otras adyacentes, ya sean estas de el mismo material o de otro distinto [8]. La conductividad térmica de los materiales es diferente dependiendo de su estado, para los materiales sólidos se espera que la conductividad térmica sea mayor y que decrezca en los líquidos y sea menor en los gases [8], en la Tabla 1-1 se muestran ejemplos de materiales con sus respectivas conductividades térmicas.

Para medir la conductividad térmica efectiva de nanofluidos se utiliza el método transiente del hilo caliente (o *Transient Hot Wire Method*, THW) el cual consiste en un hilo metálico alargado que entrega un flujo de calor al fluido adyacente y mide la disipación de calor a través de un seguimiento del cambio la temperatura de los alrededores [39]–[43]. El THW supone que el hilo es infinitamente largo, delgado y está rodeado de un medio material homogéneo infinito hacia el que se disipa calor. En la práctica, para poder utilizar esta técnica en fluidos se realizan aproximaciones usando un hilo largo, delgado y que está completamente inmerso en el líquido de prueba [44].

Tabla 1-1 Conductividad térmica de diferentes materiales

Material	Conductividad Térmica ($W/m K$)	Referencia
Sólidos Metálicos	Acero	83,5 [38]
	Aluminio	237 [38]
	Oro	318 [8]
	Cobre	401 [38]
	Plata	428 [38]
Sólidos No Metálicos	Alumina (Al_2O_3)	40 [38]
	Óxido de cobre (CuO)	76,5 [38]
	Silicio	148 [38]
	Carburo de silicio (SiC)	270 [38]
	Nanotubos de nitruro de Boro (BNNT)	200 – 600 [38]
	Nanotubos de carbono multipared (MWNNT)	3000 [38]
	Nanotubos de carbono pared única (SWNNT)	6000 [38]
	Grafeno	1500 – 5800 [45]
	GO (con 1% de oxígeno)	100 [45]
	Fluidos	Agua
Etilenglicol		0,253 [38]
Aceite		0,145 [38]

Para predecir teóricamente la conductividad térmica efectiva (k_{eff}) de mezclas de un fluido con partículas sólidas se utiliza la ecuación de Maxwell [46] (ecuación (1)).

$$k_{eff} = \frac{k_p + 2k_f + 2\phi(k_p - k_f)}{k_p + 2k_f - 2\phi(k_p - k_f)} k_f \quad (1)$$

Donde k corresponde a la conductividad térmica y ϕ a la fracción volumétrica de las partículas dispersas en el fluido, los subíndices f y p se refieren al fluido base y partículas respectivamente. La ecuación de Maxwell usa los supuestos de que la concentración de partículas es baja y las partículas se encuentran uniformemente dispersas. Sin embargo, no consigue predecir la conductividad térmica de los nanofluidos, siendo el resultado de menor a los experimentales, por lo que se ha modificado esta expresión incorporando términos que teóricamente explicarían la mejora que la ecuación de Maxwell no puede explicar, por ejemplo, Hamilton y Crosser incluyeron un factor de forma para partículas no esféricas proponiendo la ecuación (2) [46].

$$k_{eff} = \frac{k_p + (n - 1)k_f - (n - 1)(k_f - k_p)\phi}{k_p + (n - 1)k_p + (k_f - k_p)\phi} k_f \quad (2)$$

Donde se incluye n que corresponde el factor de forma que está dado por $n = 3/\psi$, en el cual ψ es la esfericidad de la partícula que equivale a la razón entre la superficie de una

esfera con igual volumen que la partícula y el área superficial de la misma. Comparando las ecuaciones (1) y (2) se puede observar que la ecuación (2) se transforma en la ecuación (1) si la partícula tiene forma esférica.

Se ha demostrado experimentalmente que la ecuación de Hamilton y Crosser tampoco consigue predecir la conductividad térmica de nanofluidos por lo que una serie de investigadores han propuesto ecuaciones incluyendo términos que eventualmente explicarían la mejora térmica que las de Maxwell y la de Hamilton-Crosser no pueden explicar. Sin embargo, no han conseguido llegar a una expresión que permita modelar con eficacia la conductividad térmica de los nanofluidos [46].

Para el estudio experimental de la mejora de conductividad térmica con respecto a un fluido base se utiliza la ecuación (3)

$$\% \text{ de mejora } k = \frac{k_{nf} - k_f}{k_f} \times 100\% \quad (3)$$

En donde k_{nf} y k_f corresponden a la conductividad térmica del nanofluido y del fluido base respectivamente. Algunos resultados experimentales de mejora en la conductividad térmica de diversos nanofluidos son mostrados en la Tabla 1-2.

Tabla 1-2 Porcentaje de mejora de conductividad térmica de diferentes nanofluidos

Nanofluido	Concentración	Temperatura (°C)	% de mejora de conductividad Térmica	Referencia
GO/Agua	0,005 wt%	30	3,55	[41]
GO/Agua	0,010 wt%	30	7,00	[41]
GO/Agua	0,020 wt%	30	8,02	[41]
Cu/Agua	0,010 wt%	23	1,50	[47]
Cu/Agua	7,5 vol%	–	78,00	[45]
Au/Agua	0,00026 vol%	60	21,00	[48]
Au/Agua	0,00026 vol%	30	5,00	[48]
Ag/Agua	0,001 vol%	60	16,50	[48]

1.4.2 Factores que influyen en la conductividad térmica de nanofluidos

Dentro de los principales factores que influyen en la obtención de un nanofluido con alta conductividad térmica se encuentran:

(i) El material de la nanopartícula: Las nanopartículas de materiales con mayor conductividad térmica producen una mayor mejora de la conductividad térmica del fluido base, de modo que las nanopartículas basadas en carbono, (como nanotubos de carbono y grafeno) y las metálicas tendrán un mayor impacto que las de óxidos metálicos [49], en la Tabla 1-1 se muestran valores de conductividad térmica de distintos materiales usados en nanofluidos. Con la adición de nanopartículas de grafeno a una concentración de 0,005 vol% se alcanzan mejoras en la conductividad térmica de hasta 90% [34], mientras que usando nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos de concentraciones 100 veces

más altas a las usadas con grafeno solo se alcanzan mejoras de 50% para los metales [50] y de 25% para los óxidos metálicos [38], [43]. Es por esto que es conveniente realizar estudios en nanofluidos de materiales basados en carbono, metales y en híbridos de carbono-metal. Hajjar et al. estudiaron la conductividad térmica de óxido de grafeno (GO) en agua obteniendo para la concentración más alta estudiada 0,25 wt% un aumento de 33,9% a 20°C y 47,5% a 40°C [42]. Liu et al. obtuvo que una nanodispersión de cobre/agua a una concentración de 0,1 vol% sin surfactantes mejoro su conductividad en un 23,8% con respecto al agua [51]. En otro estudio, Baby et al. obtuvieron incremento de 25% la conductividad térmica utilizando un nanofluido híbrido de plata con grafeno exfoliado dispersado en agua a una concentración de 0,05 vol% [52].

(ii) Concentración de las nanopartículas: El aumento en la concentración de nanopartículas en el nanofluido aumenta la conductividad térmica alcanzada por el fluido. Esto se ha demostrado utilizando distintos materiales de partícula como el caso de alúmina [53], óxido de zinc [39] y grafeno [34].

(iii) Tamaño de las nanopartículas: la reducción en tamaño de la partícula aumenta la conductividad térmica del nanofluido ya que incrementa del área superficial de las partículas [35], [49]. Sin embargo, se puede llegar a una medida límite en donde este efecto se revierte debido a que si ocurre una disminución adicional de la nanopartícula da como resultado un diámetro menor que la trayectoria libre de fonón; cuasipartícula de calor; provocando una dispersión de este [35], [49].

(iv) Forma de las nanopartículas: Las formas que maximizan el área superficial son las que presentan una mayor conductividad térmica debido a que cuentan con más espacios para conducir el calor [35], [49]. De acuerdo con esto, las formas con mayor área superficial corresponden a la cúbica seguidas por las cilíndricas y finalmente las esféricas [35], [49], en la Figura 1.15 se muestran algunas de las distintas formas que han sido investigadas.

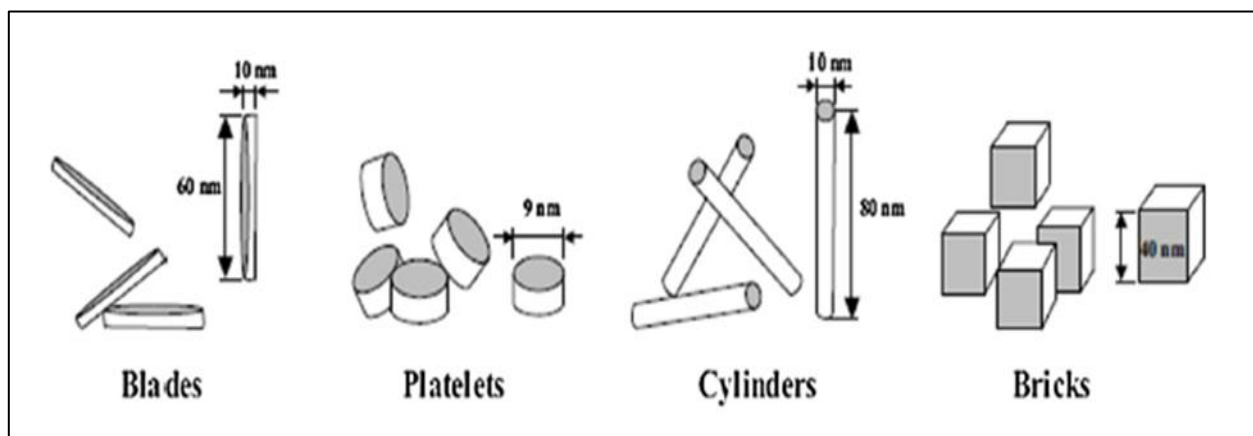


Figura 1.15 Ejemplos de formas de nanopartículas [38]

1.4.3 Coeficientes de transferencia de calor

Se ha reportado que en los nanofluidos los coeficientes de transferencia de calor (heat transfer coefficient o HTC) son superiores con respecto al fluido base en estado puro [38]. Dentro de las mejoras observadas se encuentran que a mayor concentración de nanopartículas se obtienen mayores HTC y coeficiente de Nusselt [38]. Se han realizado experimentos con distintas nanodispersiones para disipar calor en sistemas compuestos por cañerías con calefactores eléctricos, por ejemplo, Tsai et al. obtuvieron una reducción en la resistencia térmica de 37% en comparación con el agua usando nanofluido de oro/agua [54], mientras que Baby et al. consiguieron un incremento del HTC de 188% en regímenes turbulento y de 327% en laminar [52]. Empleando un sistema similar al descrito, Ding et al. obtuvo un aumento máximo de 350% en el HTC con una dispersión 0,5 wt. % de nanotubos de carbono (CNT) y manteniendo un número Reynolds de $Re = 800$ [55]. Utilizando un intercambiador contracorriente, Madhesh et al. realizaron pruebas con un nanofluido híbrido de $Cu - TiO_2$ en agua con una concentración de 2% alcanzando mejoras en el HTC, en el adimensional Nusselt y en el HTC de 52%, 49% y 60% respectivamente [56].

1.4.4 Propiedades Radiativas

Se ha reportado que la adición de nanopartículas de oro, plata, cobre, grafeno, grafito y hierro a un fluido base como agua o Therminol® mejora las propiedades radiativas del fluido [57], [58], [59]. Otanicar et al. midió la transmitancia de nanofluidos de oro/agua y plata/agua a diferentes temperaturas desde 30°C hasta 70°C utilizando cubetas calentadas, obteniendo que incremento de la transmitancia en los fluidos, es decir, que al incrementar la temperatura se reduce la capacidad de absorción de los nanofluidos [60]. En otro estudio, Otanicar et al. [61] estudió la variación de las propiedades ópticas de nanofluidos de oro/agua, plata/agua y nanopartículas compuestas por un núcleo de sílica y carcasa de oro (*core-shell*) que se sintetizaron usando métodos distintos, vía método de un paso para el nanofluido de oro/agua y método de dos pasos para el nanofluido de plata/agua y el *core-shell*, sometiendo a los nanofluidos a ciclos térmicos, es decir, calentando el nanofluido hasta 80°C luego enfriando hasta que alcance la temperatura ambiente y luego nuevamente se calienta hasta 80°C, realizando repeticiones de este ciclo por 200 veces, cada ciclo duro 15 minutos. Entre cada uno de los ciclos se realizaba una medición de la distribución del tamaño de las nanopartículas y cada 50 ciclos se realizaba sonicación de las muestras para dispersar las aglomeraciones de partículas, el ciclo completo se muestra en la Figura 1.16. En este estudio se obtuvo que las nanopartículas de oro, sintetizadas por el método de un paso resultaron ser estables mostrando cambios relativamente despreciables en su transmitancia, mientras que las nanopartículas producidas por el método de dos pasos, plata y *core-shell*, se aglomeraron y al realizar un análisis óptico se obtuvo un incremento en la transmitancia lo que conduciría a la conclusión que a elevadas temperaturas se incrementa la transmitancia debido a la aglomeración de nanopartículas.

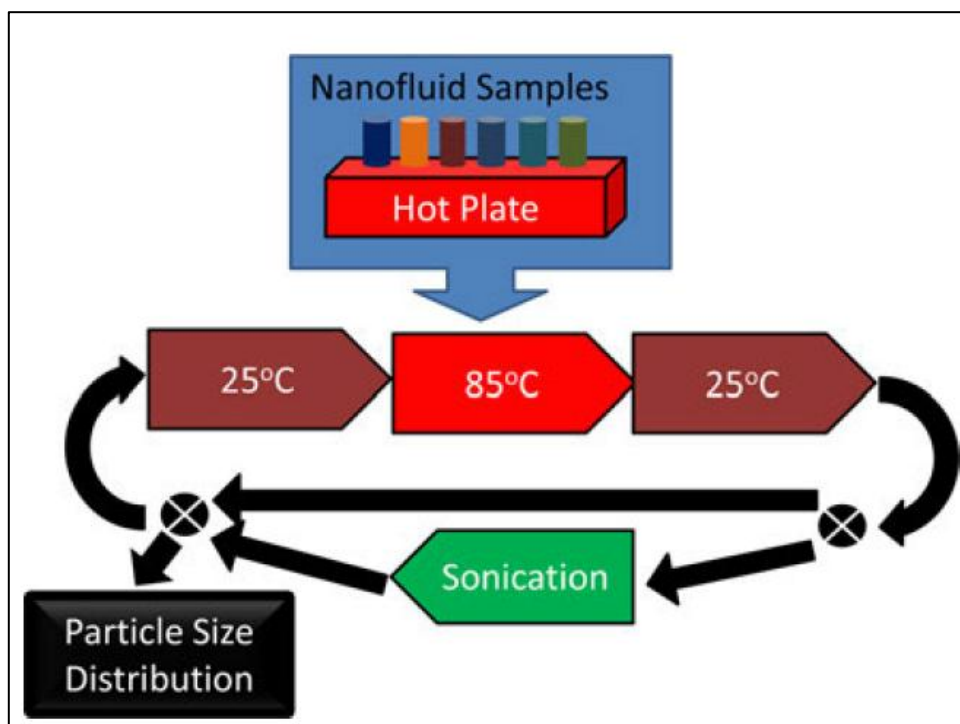


Figura 1.16 Esquema experimental realizado por Otanicar et al. para estudiar el efecto de ciclos térmicos en las propiedades ópticas de los nanofluidos [61]

Chen et al. reportaron que al incrementar la concentración de nanopartículas de plata en un nanofluido de plata/agua se mejora la capacidad de absorción [62]. En otro estudio, Chen et al. comparo la absorción de nanofluidos de oro/agua con tamaños de nanopartícula de 25 nm, 33 nm y 40 nm obteniendo que el nanofluido con menor tamaño de partícula muestra mejor capacidad de absorción [63].

Existen algunas nanopartículas que al recibir radiación solar de una determinada longitud de onda pueden generar calor debido a una propiedad óptica denominada *surface plasmon resonance* (SPR), esta generación de calor es debido al acoplamiento de la radiación solar incidente con el movimiento colectivo de electrones en la superficie de la partícula, este fenómeno depende fuertemente de la forma y el tamaño de la partícula. Los materiales que presentan propiedad corresponden a algunas nanopartículas metálicas como oro, plata y cobre; siendo las nanopartículas de oro las más atractivas porque las de cobre se oxidan rápida y fácilmente y las de plata son sensibles a cambios [57], [63], [64].

1.4.5 Estabilidad nanofluidos

La estabilidad de los nanofluidos es un criterio fundamental para la elección de un fluido térmico, porque si el nanofluido es inestable las nanopartículas se aglomerarán de modo que tendrán una mayor tendencia a sedimentar lo que producirá una reducción en las propiedades térmicas y radiativas [65], [66]. Además, la sedimentación de partículas puede generar problemas de abrasión de cañerías y obstrucción de microcanales en caso de su uso en dispositivos electrónicos pequeños [65].

La superficie de las nanopartículas que se encuentra cargada eléctricamente, para esta explicación se considera positiva, tiende a atraer iones de carga opuesta contenidos en el

fluido, denominados contraiones, que forman una envoltura alrededor de la nanopartícula, llamada capa de Stern [67], [68]. Los contraiones que se encuentran en una posición más alejada se sienten atraídas a superficie de la partícula, pero a medida que se acercan son repelidos por la capa de Stern [68]. Debido a la interacción de estas fuerzas, estos iones alcanzan una ubicación de equilibrio rodeando a la capa de Stern dando origen a la capa Difusa de contraiones, también denominada capa de Gouy [68], [69]; ambas capas dan origen a la doble capa, que se muestra en la Figura 1.17. La concentración de contraiones que rodean a la nanopartícula decrece conforme se incrementa la distancia generando una diferencia de potencial eléctrico [68]. El voltaje producido en el límite entre la capas de Stern y Difusa puede ser medido y se denomina potencial zeta [68], [69]. Cabe destacar que el nanofluido, considerando todas las cargas que los componen, es neutro y que lo que cambia es la distribución de aniones y cationes la dispersión [65], [68].

La teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek, también conocida como DLVO, explica la razón por la que los coloides tienden a aglomerarse relacionando el rol de las fuerzas de repulsión electrostáticas con las atracciones de Van der Waals entre las partículas [65], [66], [68], [69]. Esta teoría plantea que cuando dos partículas, cargadas superficialmente, se aproximan la doble capa que ambas poseen interfiere entre ellas produciendo una fuerza de repulsión que crece a medidas que las partículas se acercan [65], [68]. Para que las partículas se aglomeren deben colisionar sobrepasando la doble capa eléctrica y esto puede ocurrir cuando al menos una de las partículas adquiere suficiente energía cinética para sobrepasar la doble capa [65], [68]. Una vez cuando esto ocurre, debido a la reducción de la distancia entre las superficies de las partículas, las atracciones moleculares de Van der Waals predominan produciéndose la unión entre ellas [65], [68].

Un nanofluido estable tiene nanopartículas con una doble capa eléctrica fuerte que repele a una nanopartícula de otras vecinas de forma que no pueden agregarse [65]. Por el contrario, un nanofluido inestable tiene una doble capa eléctrica débil, o carece de una, lo que permite favorecer las colisiones entre partículas y debido a la existencia de la atracción de Van der Waals se aglomeran [65].

Hay diversos factores que afectan la estabilidad de un nanofluido como por ejemplo la concentración, características de la nanopartícula (como forma y tamaño), el fluido base utilizado, pH, entre otros [65], [66]. A mayor concentración de nanopartículas, la distancia entre ellas es menor por lo que es más probable que colisionen y por ende se aglomeren [65]. Las formas de nanopartículas que tienen una mayor área superficial tienden a aglomerarse con mayor facilidad debido a su mayor posibilidad de choques [65]. Los fluidos bases que son polares contienen iones que permiten formar las capas eléctricas en cada nanopartícula lo que permite que exista repulsión entre dos nanopartículas vecinas [65]. La variación de pH permite controlar la concentración de iones en el fluido y por tanto se relaciona directamente con las fuerzas de repulsión entre partículas [65].

Existen mecanismos que permiten mejorar la estabilidad de nanofluido por medio de la modificación superficial de las nanopartículas. Existen dos enfoques: (a) dispersión electrostática, (b) dispersión estérica, y (c) dispersión electroestérica [65]. La primera se

caracteriza por introducir especies cargadas en la superficie de la nanopartícula lo que promueve la formación de la doble capa eléctrica [65], ver Figura 1.18 A. La dispersión estérica, en cambio, consiste en rodear a las nanopartículas con macromoléculas sin carga, como por ejemplo cadenas poliméricas, que actúan como barreras que evitan las interacciones atractivas del tipo Van der Waals [65], ver Figura 1.18 B. Por último, la dispersión electroestérica se caracteriza por mezclar los dos mecanismos anteriormente descrito [65], ver Figura 1.18 C.

En la síntesis de nanopartículas de oro utilizando el método de reducción química y usando la sal de $HAuCl_4$ y citrato de sodio como agente reductor, las nanopartículas de oro resultantes se mantienen estables gracias al mecanismo de dispersión electrostática, esto ocurre debido a que los grupos hidroxilos del citrato de sodio reducen efectivamente los iones de Au^{3+} formándose las nanopartículas de Au , mientras que los grupos COO^- de los iones de citrato forman fuertes uniones en la superficie de las nanopartículas, ver Figura 1.19, estas cargas negativas en la superficie de las nanopartículas inducen la formación de la doble capa eléctrica que evita que las nanopartículas de oro se aglomeren, manteniéndose estable por meses [65]. Un mecanismo similar ocurre con las nanopartículas de plata que han sido sintetizadas por medio de reducción química utilizando citrato de sodio como agente reductor [65].

Para el caso de nanofluidos sintetizados por el método de dos pasos, que suelen ser más inestables que los del método de un paso [31], es recomendable la dispersión utilizando agitación mecánica o tratamiento de ultrasonido, siendo este último más efectivo para lograr nanofluidos que se mantengan estables por una mayor cantidad de tiempo [31], [65]. La utilización de surfactantes que induzcan cambios en la superficie también puede lograr la obtención de nanofluidos estables [65].

Para evaluar la estabilidad de un nanofluido se utilizan una serie de técnicas como (a) potencial zeta: que mide el potencial eléctrico en el límite entre la capa de Stern y difusa, si el potencial medido supera los 30 mV se dice que el nanofluido es estable; (b) análisis de espectro óptico: que permite comparar la absorción de luz de una muestra al momento de ser sintetizada y luego repetir la medición después de pasado algún tiempo, si se observan cambio en los espectros se puede concluir que ha ocurrido agregación y sedimentación de nanopartículas, este análisis puede realizarse también centrifugando la muestra y luego comparando el espectro óptico del sobrenadante con la muestra original; (c) sedimentación natural: consiste en la inspección visual de una muestra luego que transcurrió un tiempo luego de la síntesis, si se observa sedimentación en el fondo de la muestra se dice que la muestra es inestable; (d) Microscopia electrónica: se observan los nanofluidos mediante microscopios electrónicos y se revisa si se presenta aglomeración, siendo esta técnica de alto costo; y (e) dispersión dinámica de luz (o *Dynamic Light Scattering*, DLS): permite medir la distribución de tamaño de las nanopartículas, de esta forma es posible saber si ocurrió aglomeración en el nanofluido [65].

Los fluidos térmicos luego de ser ocupados en un número de ciclos se espera que tengan una mayor tendencia a aglomerarse debido a que el calentamiento provoca un incremento de colisiones entre las nanopartículas ocasionadas por el incremento del movimiento browniano, reducción de la viscosidad del fluido base y gradientes de

temperatura que generan movimientos convectivos en el nanofluido aumentando la energía cinética de las nanopartículas lo que les permite sobrepasar las fuerzas repulsivas que las mantienen separadas unas de otras [65].

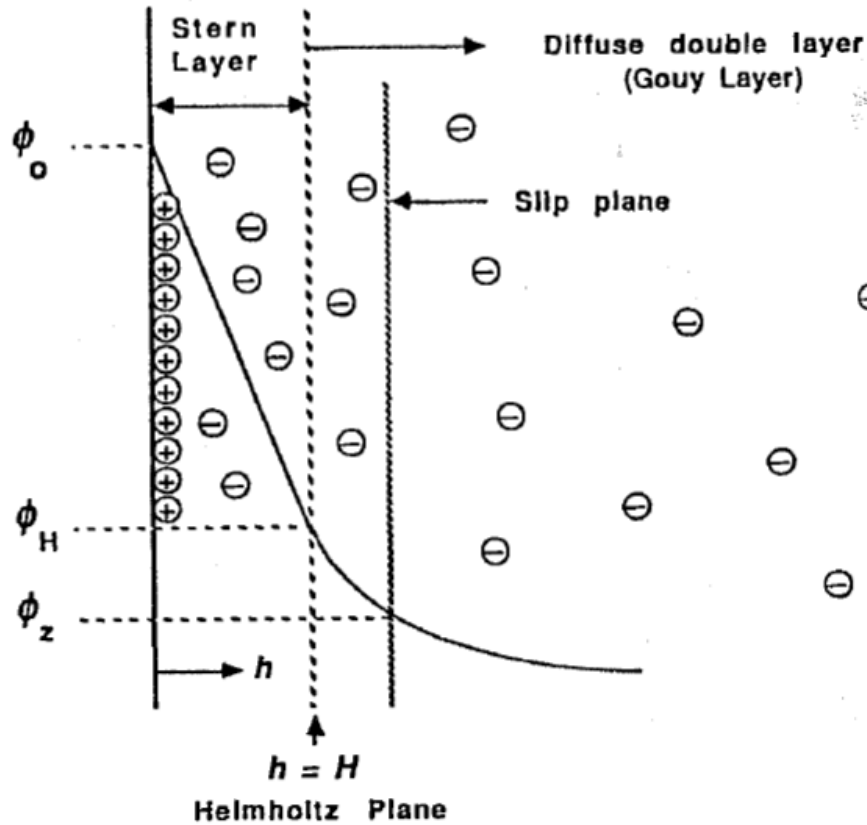


Figura 1.17 Esquema de doble capa eléctrica [68]

1.4.1 Estado del arte en el uso de fluido con aplicación a colectores solares

Existen diversos estudios sobre colectores solares en donde se ha demostrado que el reemplazo de fluidos térmicos convencionales por nanofluidos permite incrementar la eficiencia térmica, por ejemplo se puede mencionar el estudio de Otanicar que muestra que se obtuvo una mejora del 5% en la eficiencia térmica al reemplazar el agua por nanofluidos [70]. Sin embargo, las mejoras en el desempeño del colector depende del tipo de nanofluido usado, la concentración de nanopartículas contenidas en el fluido, la forma y tamaño de las partículas, las condiciones de operación, entre otros factores [20], [38], [71].

Los estudios para el análisis de propiedades de nanofluidos para la aplicación en colectores se denominan experimentos fototérmicos y consisten en someter a un fluido a radiación solar, natural o simulada, y medir alguna propiedad física como temperatura o masa del fluido irradiado. Se ha reportado diversas formas de realizar experimentos fototérmicos en donde se varía: (a) la fuente de radiación que puede ser natural o simulada, (b) el tipo de colector, (c) el tamaños de colector, (d) movimiento del fluido, y (e) tipos de nanofluidos [32], [57], [62], [72]. En la Figura 1.20 se muestran algunos de los distintos esquemas experimentales reportados distintos investigadores. Los esquemas en

reposito permiten estudiar el nanofluido de la forma más aislada posible sin intervención de factores otros factores como velocidad de fluido, tipo de régimen de fluido entre otros. Sin embargo, este enfoque es alejado del real funcionamiento de colectores, pero es un paso previo que permite testear algunos fluidos usando pequeñas cantidades de forma de incurrir en menos costos.

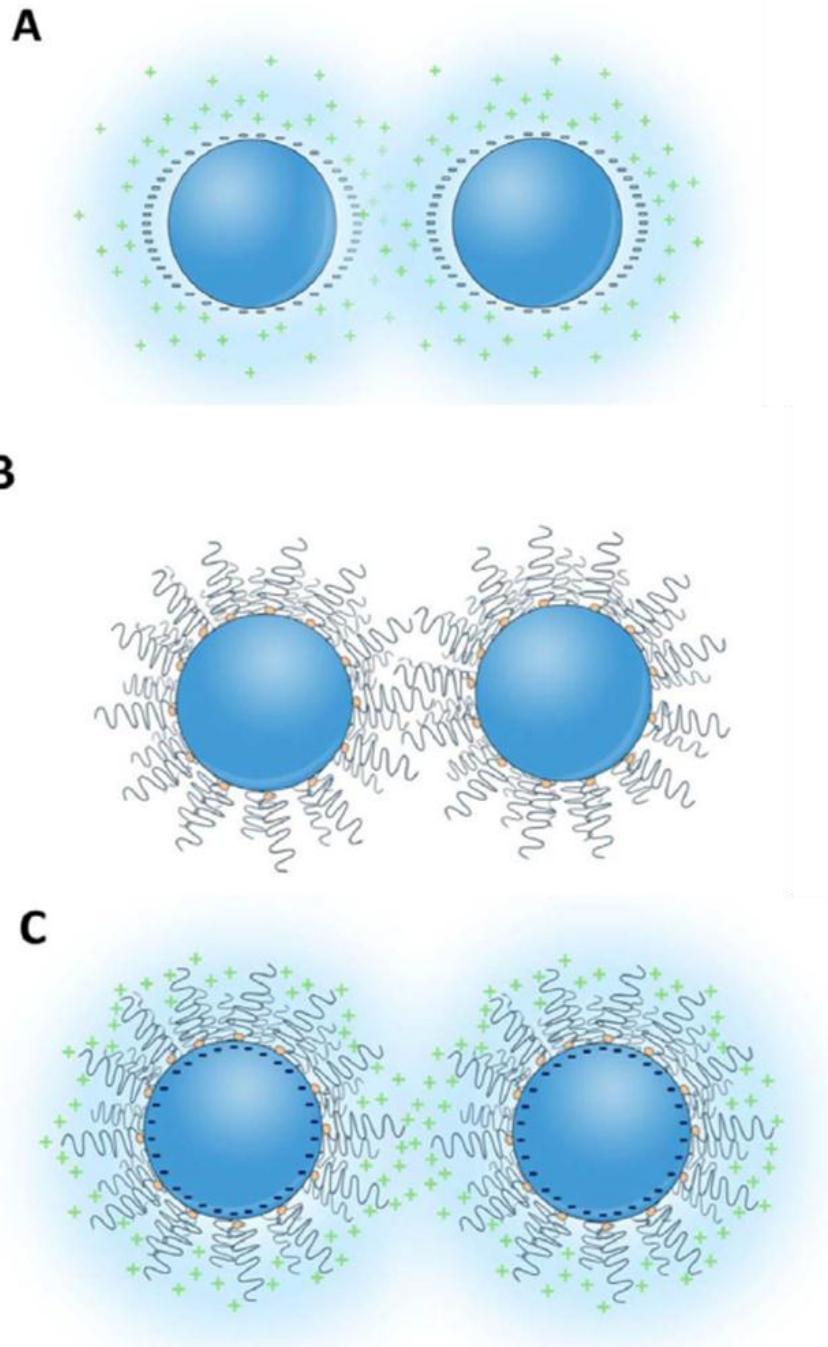


Figura 1.18 Distintos mecanismos de estabilización. (A) Estabilización electrostática, (B) Estabilización estérica, y (C) Estabilización electroestérica [65]

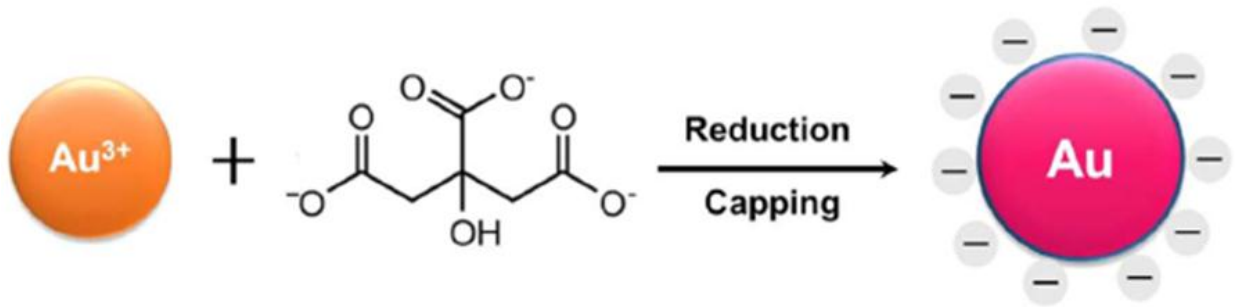


Figura 1.19 Estabilización electrostática en nanopartículas de oro [65]

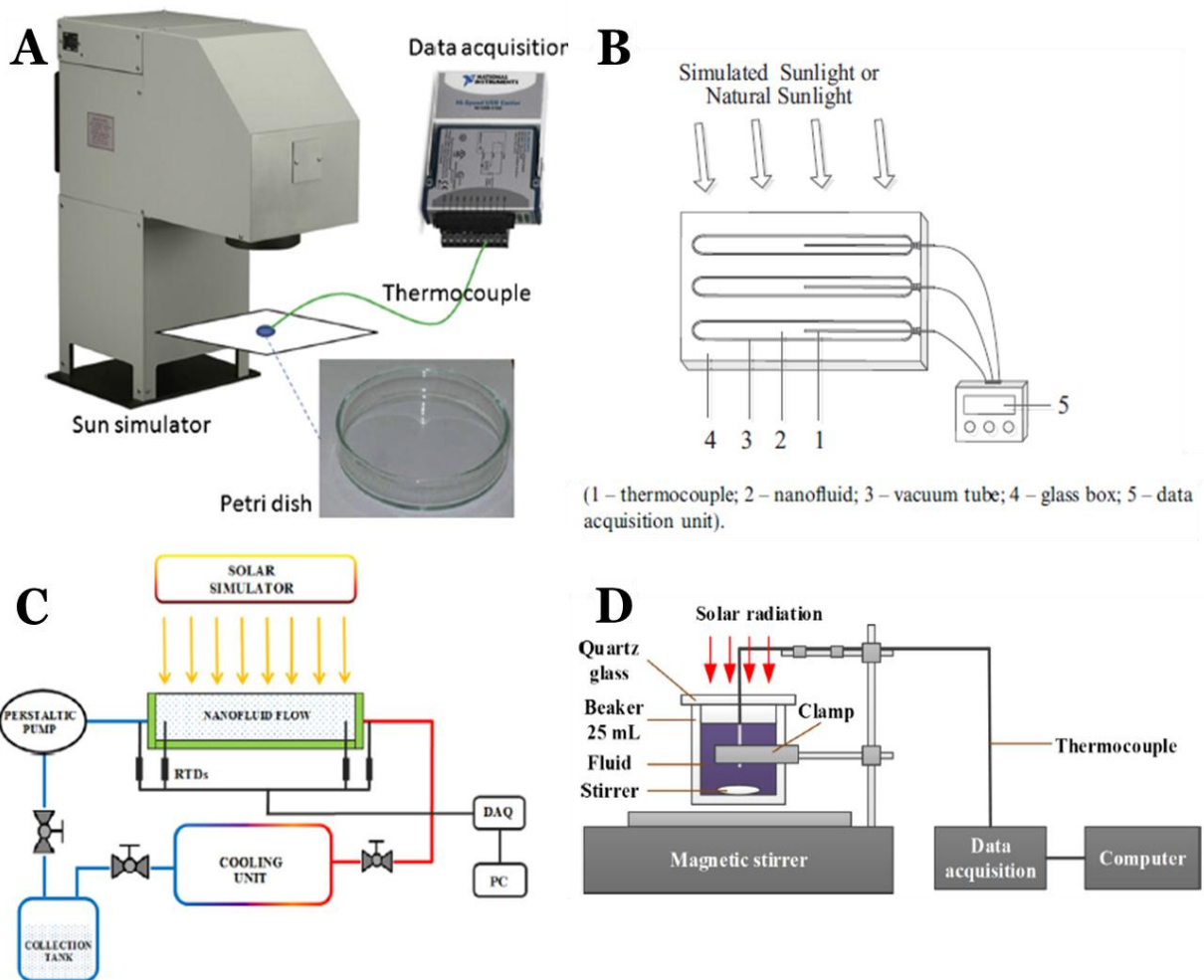


Figura 1.20 Esquemas experimentales usados por distintos investigadores para estudiar la eficiencia fototérmica de distintos nanofluidos (A) Montaje ocupado por Zhang et al. donde se calienta un nanofluido contenido en una placa Petri mediante un simulador solar [57], (B) Montaje utilizado por Chen et al. en donde el nanofluido está contenido en tubos de cuarzo aislados térmicamente y se calienta usando simulador solar o luz natural [62], (C) Montaje usado por Gorgi y Rajbar en donde se evalúa la eficiencia térmica de distintos nanofluidos en movimiento [72], (D) Montaje experimental usado por Chen et al. en donde se calientan nanofluidos que se están agitando magnéticamente [32]

Existen varios grupos de investigación que han realizado experimentos fototérmicos en reposo, usando nanofluidos que tengan ventajas térmicas y ópticas por sobre otros. En un comienzo la mayoría de las investigaciones sobre nanofluidos en colectores solares se realizó sobre óxidos metálicos debido a su bajo costo [35]. Sin embargo, debido a sus bajas conductividades térmicas y bajas capacidades de absorción se han incrementado las investigaciones sobre nanopartículas metálicas como plata [73] y oro [57], y de materiales basados en carbono como grafeno, óxido de grafeno, nanotubos de carbono entre otros [24], [34], [42], [55], [57].

Con respecto a los nanofluidos de oro se han obtenido buenos resultados en cuanto a su desempeño en experimentos fototérmicos. Zhang et al. [57] ha investigado las propiedades de nanofluidos de oro/agua, usando concentraciones desde 0 a 0,01 vol% (en la Figura 1.21 A se muestra el espectro UV Vis de los nanofluidos usados), para su aplicación en colectores solares, utilizando un montaje experimental compuesto por un simulador solar (aplicando una irradiancia de 1.000 W/m^2) y una placa Petri que contiene una capa de nanofluido de 3 mm de espesor que contiene una termocupla que mide el cambio de temperatura en el fluido, ver Figura 1.20 (A). En la Figura 1.21 B se muestra el perfil de temperaturas obtenido por cada concentración de nanopartículas de oro, el nanofluido de mayor concentración usado alcanza 5°C más que lo que alcanza el agua durante el mismo tiempo de radiación. Gou et al. [64] estudio el efecto del tamaño de partícula en NPs de oro en experimentos fototérmicos, obteniendo que a mayor tamaño de NP se obtiene mayor calentamiento del nanofluido.

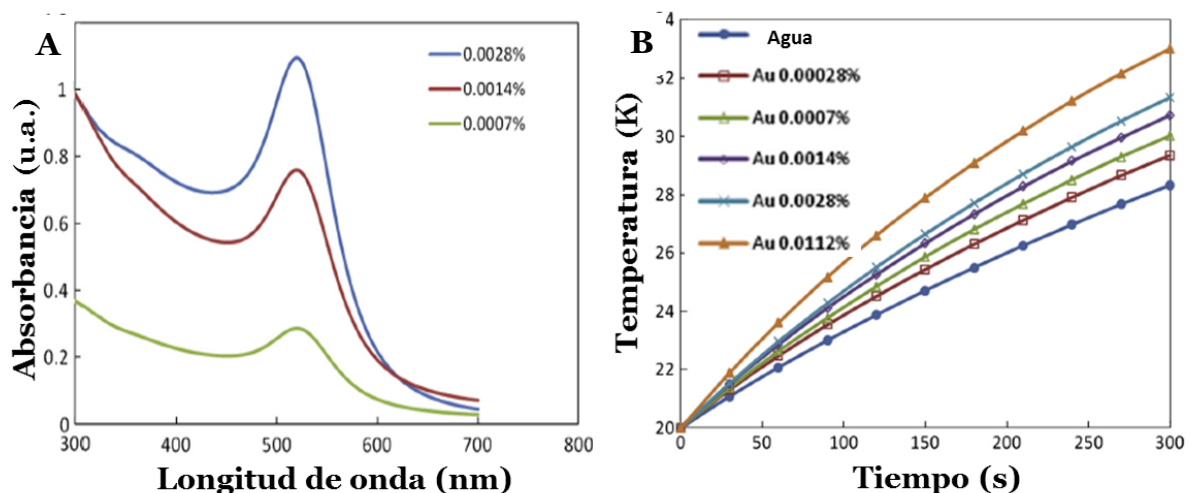


Figura 1.21 Resultados obtenidos por Zhang et al. usando distintas concentraciones de nanofluidos de oro, las concentraciones se muestran en porcentaje volumétrico (A) Absorbancia de los nanofluidos de oro, y (B) perfil de temperatura del experimento fototérmico usando nanofluidos de oro. (adaptada de [57])

En cuanto materiales basados en carbono, cabe destacar el estudio realizado por L. Chen y su grupo quienes investigaron el comportamiento de nanofluidos compuestos por GO/agua, estudiando la transmitancia, estabilidad, conductividad térmica, realizando experimentos fototérmicos y midieron propiedades importantes que permiten estudiar la idoneidad del GO/agua como fluido térmico como: (a) transmitancia, (b) potencial zeta para ver la estabilidad del nanofluido, (c) conductividad térmica, (d) perfil de temperatura del experimento fototérmico, y (e) eficiencia del experimento fototérmico, ver Figura 1.22.

Dentro de las principales conclusiones obtuvieron que el nanofluido de GO/agua tiene buena capacidad de absorción de radiación, excelente estabilidad, una alta conductividad térmica y alcanza eficiencias térmicas altas a temperaturas medias [41]. En un trabajo posterior L. Chen y su grupo compararon nanofluidos de grafeno/agua, GO/agua y RGO/agua obteniendo que el grafeno (GE) obtiene mejor conductividad térmica pero a pesar de esto es el que tiene el peor rendimiento en el experimento fototérmico, esto es debido a que el nanofluido de GE tiene baja estabilidad y el nanofluido se aglomera, por lo que concluyen que el nanofluido de RGO puede ser una buena alternativa para ser usado como fluido térmico, ver Figura 1.23 [40].

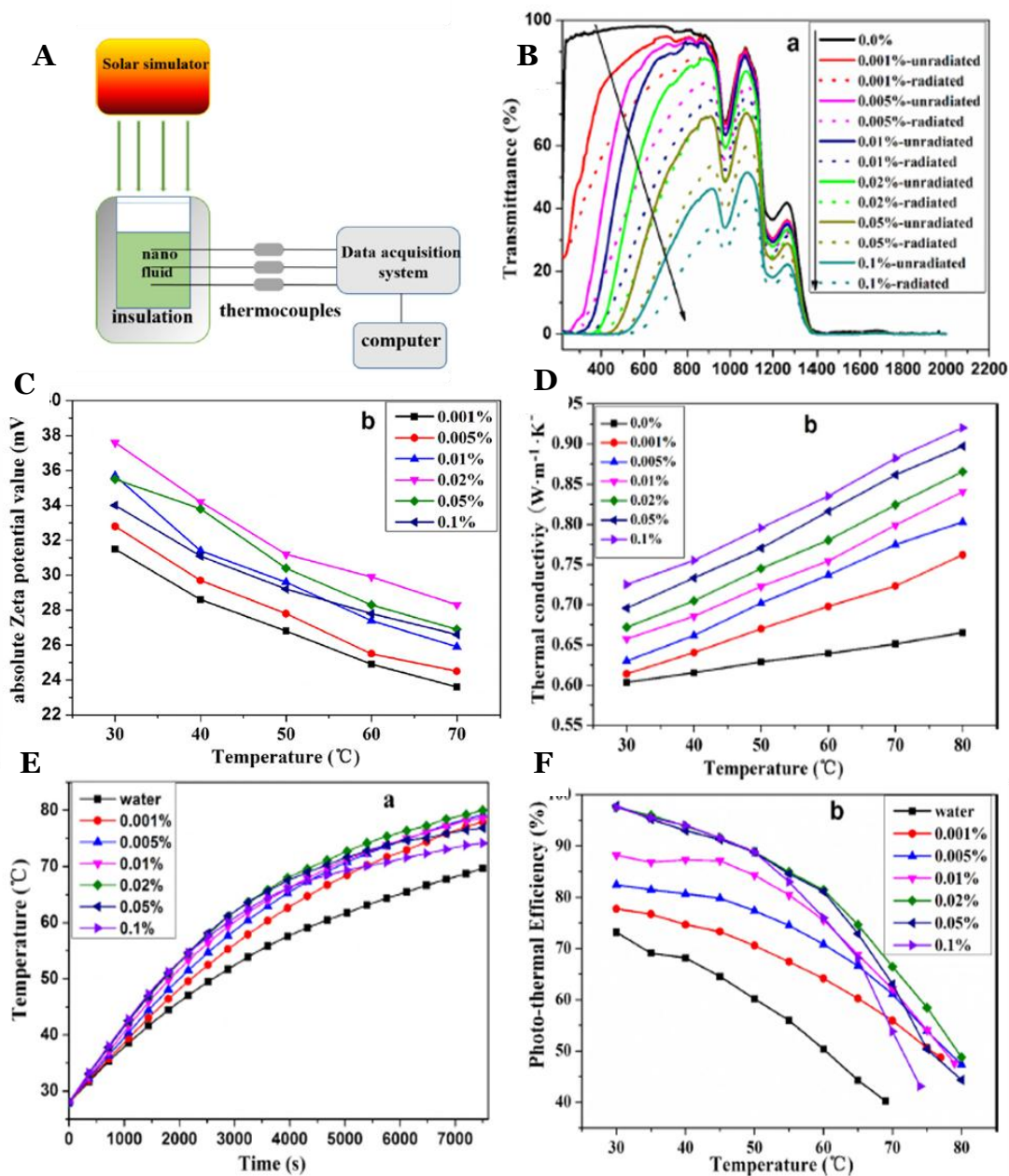


Figura 1.22 experiencia realizada por L. Chen et al [41] (A) esquema montaje experimental, (B) transmitancia de distintas concentraciones de nanofluido de GO (C) Potencial Zeta, (D) conductividad térmica a distintas temperaturas, (E) Perfil de temperatura experimento fototérmico, (F) eficiencia térmica en función de la temperatura

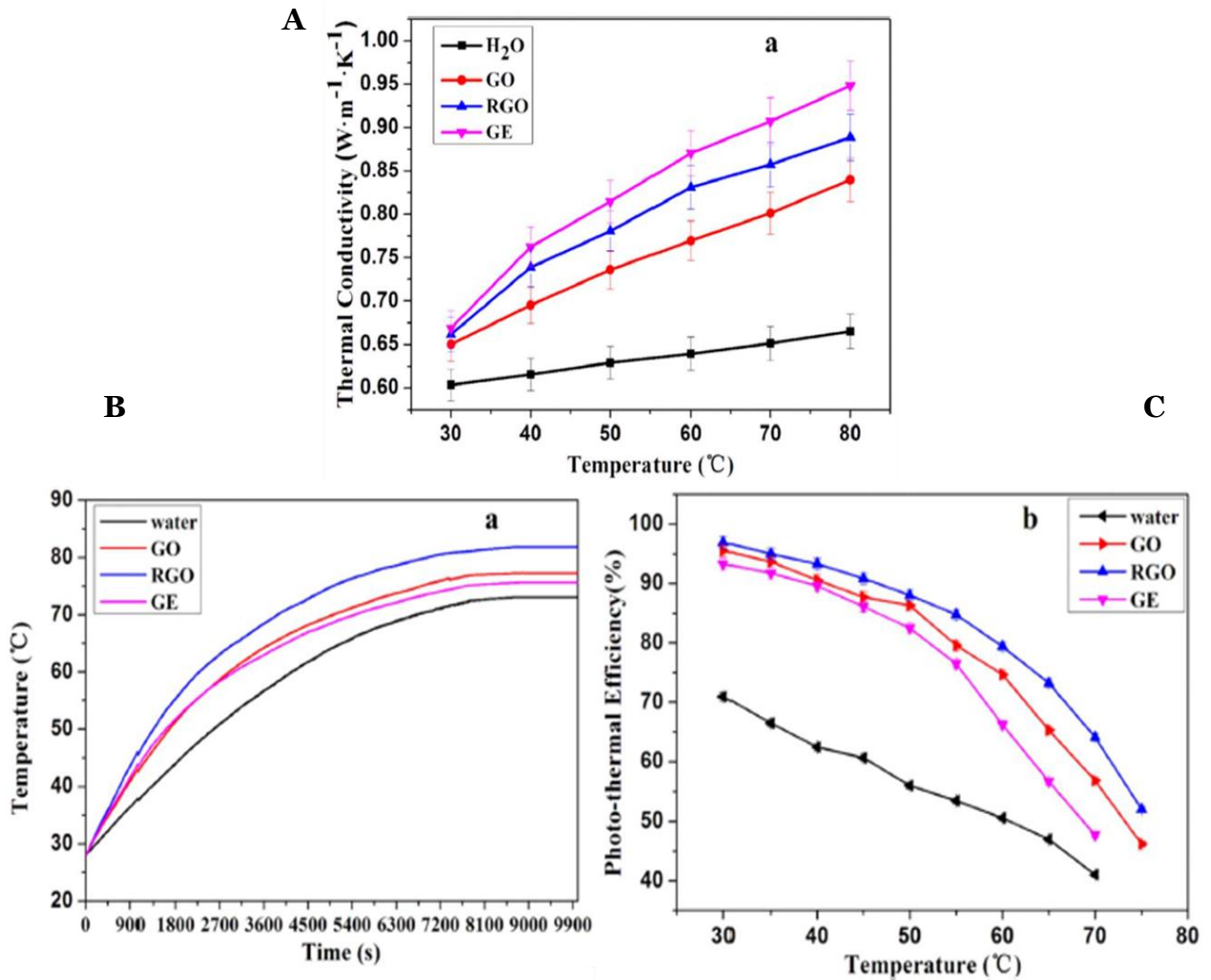


Figura 1.23 Gráficos comparativos de GO, RGO y grafeno para (A) conductividad térmica (B) perfil de temperatura del experimento fototérmico (C) eficiencia térmica de los nanofluidos para los distintos nanofluidos [40]

Dado que en las investigaciones realizadas existe escases de estudios comparativos sobre nanofluidos de distintos materiales y, además, no hay un acuerdo en cuanto al tipo de montaje experimental para evaluar las pruebas de experimentos fototérmicos lo cual dificulta el contraste entre los nanofluidos ya estudiados, en este trabajo se realiza una comparación de nanofluidos metálicos (oro, plata y cobre) y de GO a iguales concentraciones, igual irradiancia solar y ocupando el mismo contenedor.

2 Objetivos

2.1 Objetivo general

- Sintetizar nanofluidos estables y evaluar el efecto de distintos nanofluidos en la absorción de radiación solar.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanofluidos usando como fluido base agua y nanopartículas de metales (oro, plata y cobre), de óxido de grafeno (de baja y alta oxidación) e híbridas de plata y óxido de grafeno.
- Caracterizar los nanofluidos sintetizados.
- Analizar el efecto del material y forma de nanopartículas, la concentración, y la altura de nanofluido sobre las propiedades radiativas (absorbancia y transmitancia), conductividad térmica, e incremento de la temperatura de equilibrio con respecto al caso base.
- Determinar el efecto del grado de oxidación del óxido de grafeno en la conductividad térmica y temperatura de equilibrio alcanzada por un nanofluido de ese material.
- Determinar los cambios sobre los nanofluidos producidos en un ciclo de experimento fototérmico.

3 Materiales y Metodología

3.1 Materiales y Equipos

3.1.1 Materiales

Los materiales para la síntesis de los diferentes nanofluidos corresponden a reactivos en grado analítico los cuales no fueron purificados, ver Tabla 3-1.

Tabla 3-1 Reactivos utilizados en la síntesis de nanofluidos

Reactivo	Marca
Nitrato de plata ($AgNO_3$)	Merck
Ácido tetracloroáurico (III) trihidratado ($HAuCl_4 * 3 H_2O$)	Sigma Aldrich
Sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 * 5 H_2O$)	-
Citrato trisódico dihidratado ($C_6H_5Na_3O_7 * 2 H_2O$)	Merck
Polivinilpirrolidona (PVP) <i>M.W. 40.000</i>	Merck
Borohidruro de sodio ($NaBH_4$)	Sigma Aldrich
L(+) Ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$)	Merck

Además, se utilizó Óxido de Grafeno de baja y alta oxidación producido mediante el método de Hummers modificado [74] y nanopartículas de plata con forma de cubos, todos estos sintetizados en el laboratorio de Ingeniería de Polímeros de la FCFM de la Universidad de Chile. El agua utilizada en la síntesis de los nanofluidos corresponde a agua desionizada.

3.1.2 Equipos e instrumentación

A. Balanza

Para pesar los reactivos para la preparación de los nanofluidos y las muestras usadas para los experimentos fototérmicos se utilizó una balanza analítica marca Precisa modelo 100A-300M, la cual se muestra en la Figura 3.1, que cuenta con una precisión de $\pm 0,1 \text{ mg}$.

B. Sonicador de Cañón

Para la preparación de los nanofluidos de GO se utilizó un sonicador de cañón Sonics Vibracell, el cual se muestra en la Figura 3.2. El cual cuenta con una frecuencia de ultrasonido de $20 \text{ kHz} \pm 5 \text{ Hz}$ y tiene una potencia de 500 W . El sonicador se utiliza a un 40% de su frecuencia de ultrasonido.

C. Baño de ultrasonido

Se utilizó un baño ultrasonido marca Elma modelo Transsonic 700/H en nanofluidos almacenados justo antes de ser sometidos a radiación solar simulada, el cual se muestra en la Figura 3.3. Dentro de las principales características se encuentran que tiene un volumen de estanque de $9,5 \text{ l}$, un consumo de 560 W de potencia y su frecuencia es de 35 kHz .

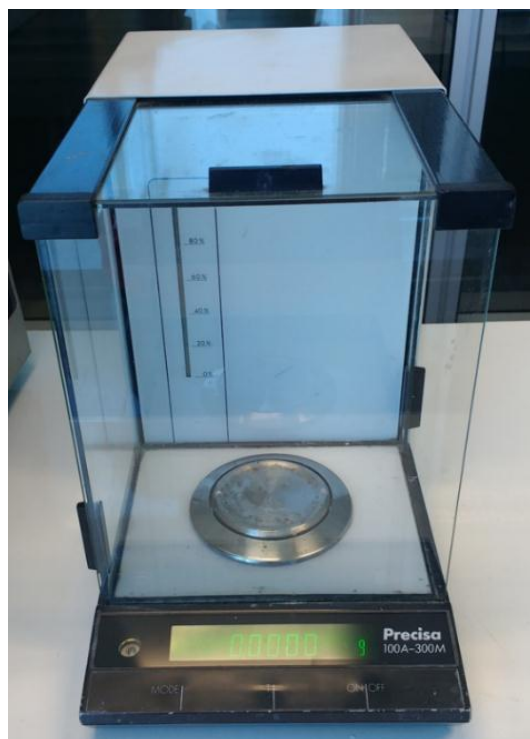


Figura 3.1 Balanza analítica



Figura 3.2 Sonicador de cañón



Figura 3.3 Baño de ultrasonido

D. Espectrofotómetro UV-Visible

Para caracterizar los nanofluidos mediante la medición de absorbancia y transmitancia se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible marca Rayleigh modelo *UV-1601*, el cual se muestra en la Figura 3.4. Las especificaciones técnicas del equipo se muestran en Tabla 3-2. Las mediciones fueron realizadas utilizando cubetas de cuarzo de 10 mm de espesor y usando como sustancia de referencia agua desionizada.



Figura 3.4 Espectrofotómetro UV-Visible

Tabla 3-2 Especificaciones técnicas del espectrofotómetro

PARÁMETRO	Valor
Rango de longitudes de onda que puede medir (nm)	190-1100
Exactitud de la longitud de onda (nm)	0,3
Precisión de la longitud de onda (nm)	0,15
Exactitud fotométrica transmitancia (%)	0,3
Exactitud fotométrica absorbancia (u. a.)	0,002
Precisión fotométrica (%)	0,2

E. Simulador solar

Para los experimentos fototérmicos se aplicó radiación mediante un simulador solar marca Sciencetech-Inc modelo SF300B, ver Figura 3.5. El equipo puede alcanzar una irradiancia de $1000 W/m^2$ al usar una potencia de $300 W$ y ubicar el nanofluido a una distancia de $180 mm$ desde la base. Las especificaciones del simulador solar se encuentran en la Tabla 3-3. En la Figura 3.6 se muestra una comparación del espectro del dispositivo con respecto a la referencia ASTM considerando un Air Mass de $1.5G$.

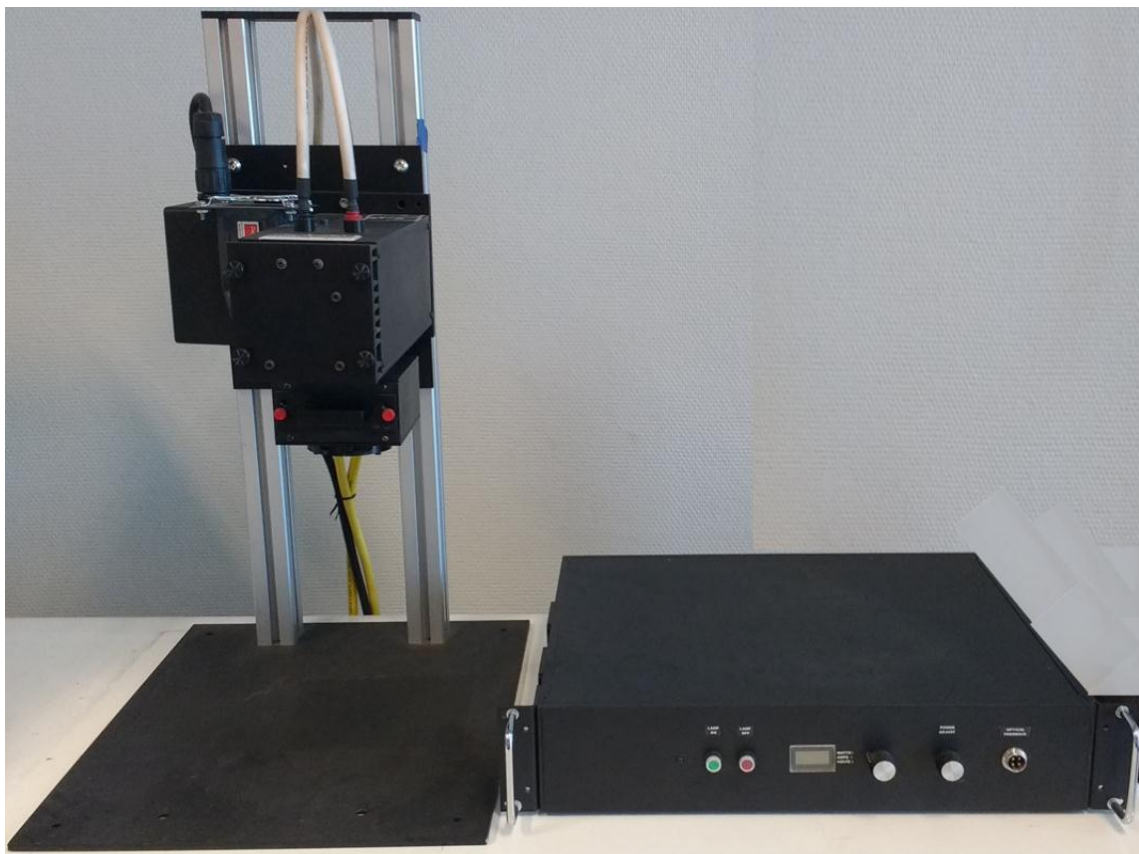


Figura 3.5 Simulador Solar

Tabla 3-3 Especificaciones técnicas del Simulador Solar

PARÁMETRO	Valor
Uniformidad	< 5%
Clasificación de uniformidad	B
Clasificación de ajuste espectral	A
Rango espectral (nm)	250 – 2000
Clasificación de estabilidad temporal	A
Diámetro de objetivo (mm)	50
Potencia de lampara (W)	300

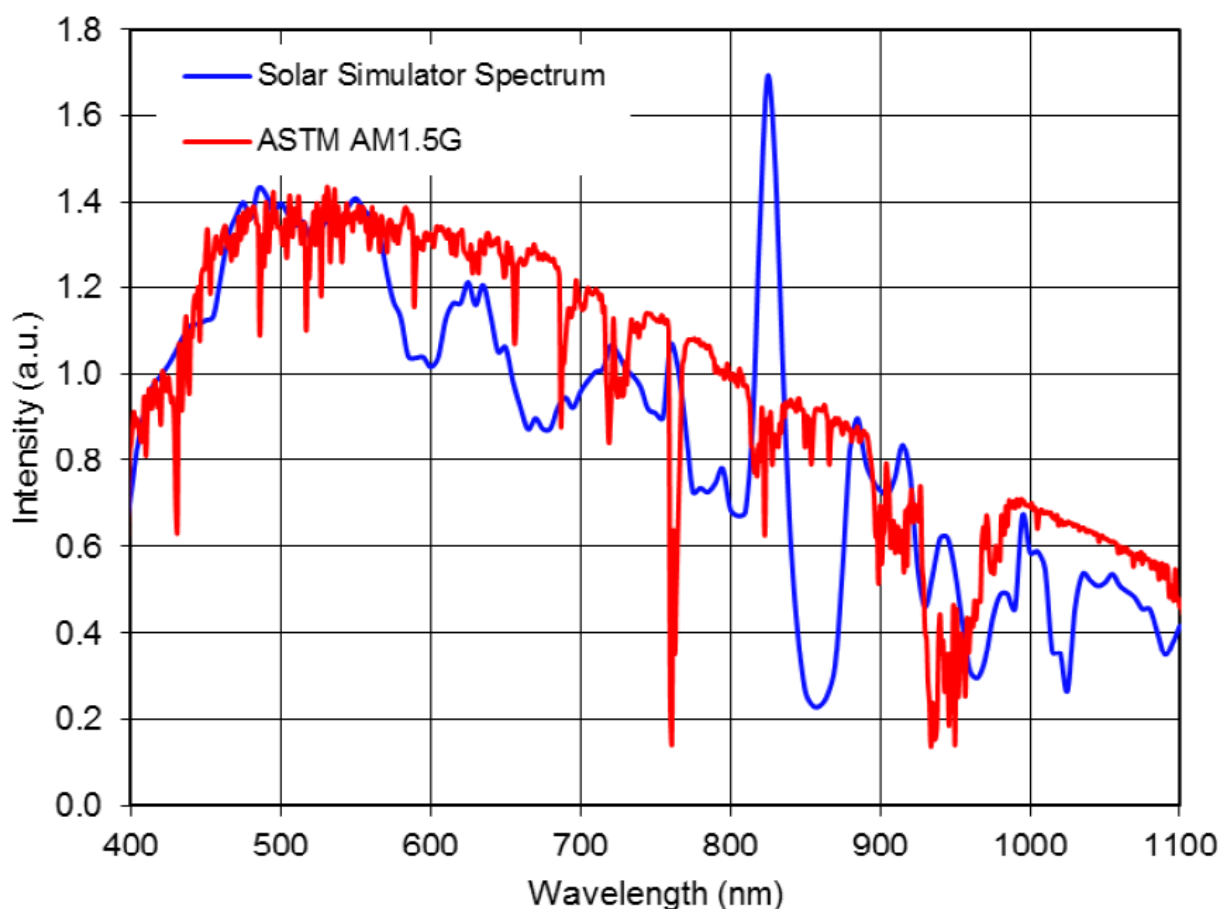


Figura 3.6 Espectro del simulador comparado con el espectro solar de acuerdo con ASTM con AM 1,5G, obtenido del fabricante del equipo [75]

Para verificar el estado del simulador solar se realizó una medición de la irradiancia espectral en el laboratorio de Metrología Óptica perteneciente al departamento de física de la Universidad de Santiago de Chile, obteniendo un resultado similar al presentado por el proveedor del equipo, ver Anexo 7.1.

F. Medición de temperatura Experimento fototérmico

Para realizar las mediciones de temperatura en el experimento fototérmico se utilizó un *datalogger* con lector de temperatura marca AZ Instrument, modelo AZ88598 el cual almacena los datos en una tarjeta de memoria SD en forma de archivos de extensión “.txt”. Este dispositivo cuenta con cuatro canales para conectar termocuplas de tipo K, ver Figura 3.7, y las mediciones fueron realizadas cada 5 segundos. Las especificaciones de los instrumentos señalados se muestran en la Tabla 3-4.



Figura 3.7 Datalogger con lector de temperatura

Tabla 3-4 Especificaciones técnicas de instrumentos de medición de temperatura usados en experimento fototérmico

Parámetro	Valor
Rango de medición (°C)	-200 – 1370
Resolución (°C)	0,1
Exactitud de las termocuplas tipo K	$\pm(0,3\% \text{ leído} + 1^{\circ}\text{C})$

G. Termómetro infrarrojo

Para hacer seguimiento de la temperatura durante la síntesis de los nanofluidos se utilizó un termómetro infrarrojo doble laser marca Extech modelo 42509, el cual se muestra en la Figura 3.8. Las especificaciones se muestran en la Tabla 3-5.



Figura 3.8 Termómetro infrarrojo doble laser

Tabla 3-5 Especificaciones técnicas del termómetro de infrarrojo

Parámetro	Valor
Distancia de convergencia (cm)	30,5
Rango (°C)	20 – 510
Precisión	±0,5% o 1°C
Exactitud	(1% de lo leído + 1°C)
Resolución (°C)	0,1

H. Piranómetro

Para la medición de irradiancia del simulador solar se utilizó un piranómetro marca Kipp & Zonen modelo SP Lite2 equipado con un *datalogger* Kipp & Zonen modelo Meteon, ambos se muestran en la Figura 3.9. Las especificaciones del dispositivo se muestran en la Tabla 3-6.

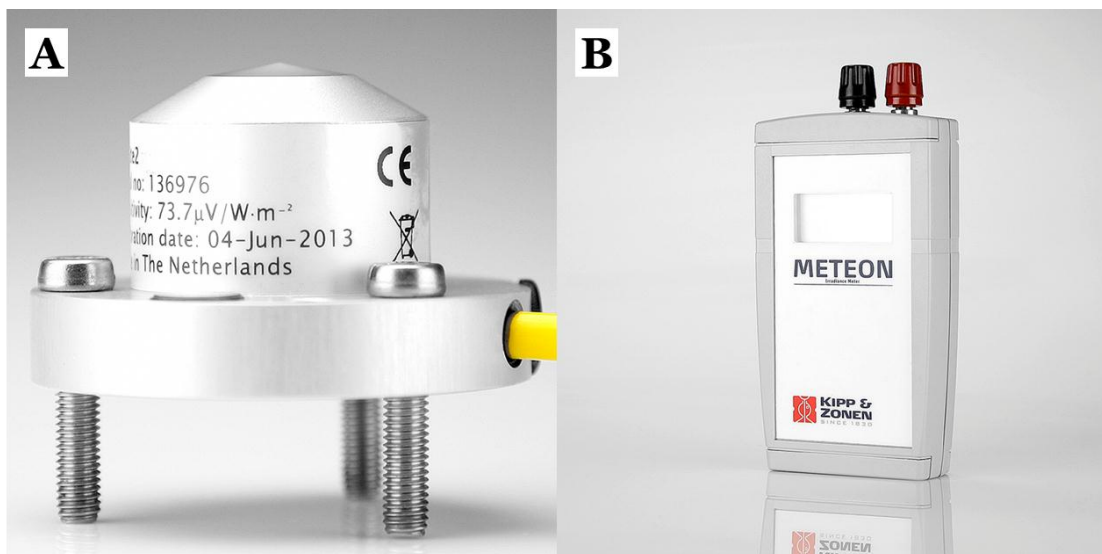


Figura 3.9 Instrumentos de medición de irradiancia (A) piranómetro, y (B) Datalogger conectado al piranómetro

Tabla 3-6 Especificación piranómetro

Parámetro	Valor
Rango espectral completo (nm)	400 – 1100
Irradiación solar máxima (W/m^2)	2000
Sensibilidad ($\mu V/W/m^2$)	60 a 100
Exactitud	0,1%

I. Medidor de conductividad térmica

Para realizar el estudio de conductividad térmica de cada nanofluido se ocupó el analizador de propiedades térmicas marca *Decagon Devices Inc.* modelo KD2-PRO, ver Figura 3.10A; equipado con el sensor KS1, ver Figura 3.10B, que permite hacer mediciones en fluidos. El dispositivo se basa en el método del hilo caliente, conocido también como *hot wire method*, las especificaciones del equipo se muestran en Tabla 3-7.

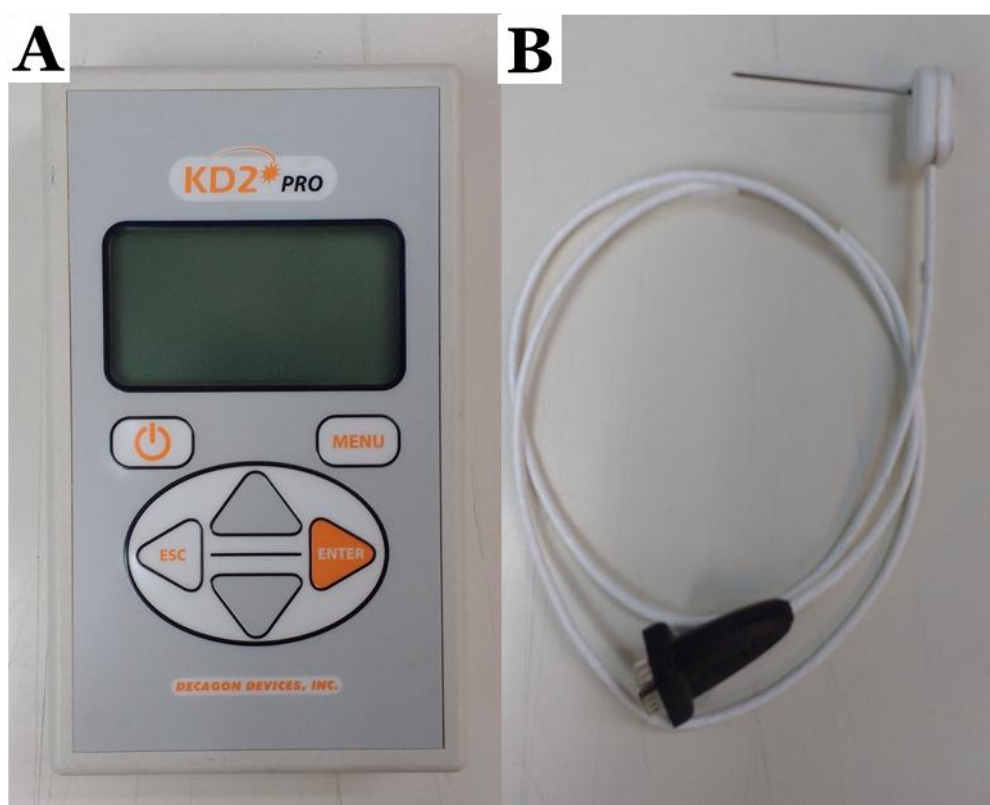


Figura 3.10 (A) Analizador de propiedades térmicas KD2Pro, (B) Sensor KS1 usado para medir la conductividad térmica de los nanofluidos

Tabla 3-7 Especificaciones del analizador de propiedades térmicas y el sensor KS1

Parámetro	Valor
Rango de medición de conductividad ($W/m \cdot K$)	0,02 – 2,00
Precisión de conductividad térmica ($W/m \cdot K$)	$\pm 0,01$
Temperatura de operación controlador ($^{\circ}C$)	0 a 50
Temperatura de operación de sensor ($^{\circ}C$)	-50 a 50

J. Baño de circulación refrigerado

Para realizar las mediciones de conductividad térmicas se requiere que las muestras a analizar se encuentren a una temperatura constante para conseguir esto se usa un baño de circulación refrigerado marca JSR modelo JSRC-13C, ver Figura 3.11, el cual utiliza agua destilada como fluido refrigerante, las especificaciones se muestran en la Tabla 3-8.



Figura 3.11 Baño térmico

Tabla 3-8 Especificaciones Baño térmico

Parámetro	Valor
Capacidad del baño (L)	13
Flujo volumétrico de refrigerante (L/min)	12
Rango de temperatura (°C)	-20 a 120
Exactitud de temperatura a -10°C (°C)	±0,1
Uniformidad de temperatura a -10°C (°C)	±0,3

3.2 Metodología

3.2.1 Síntesis de nanofluidos

A. Nanofluidos de plata/agua

Esta síntesis se basa en el método de reducción química usando citrato de sodio [76]. En un vaso precipitado se añade 100 *g* de agua desionizada y 19,5 *mg* de nitrato de plata (esta solución se denomina RI). En otro vaso precipitado se coloca 10 *g* de agua desionizada y 10 *mg* de citrato trisódico (esta solución se llama RII). RI se calienta y agita utilizando una placa calefactora con agitador magnético, para evitar pérdidas por evaporación se tapa el recipiente. RII se coloca a agitar en otra placa magnética a temperatura ambiente. Cuando RI alcance una temperatura de 90 °C se adiciona mediante goteo rápido RII, se observa que la solución comienza a adquirir un color amarillo, es necesario mantener una temperatura igual o sobre los 90 °C hasta que se alcance una tonalidad amarilla oscura, aproximadamente entre 15 a 20 minutos contando desde el momento en que se aplica la primera gota de RII. Finalmente, se saca la solución del calor manteniendo la agitación magnética hasta que se enfríe. Para obtener concentraciones menores de nanopartículas de plata se diluye en agua desionizada hasta alcanzar la concentración deseada.

B. Síntesis de nanofluidos de oro/agua

Esta síntesis se basa en el método de reducción química usando citrato de sodio [77]. En un vaso precipitado se añade 100 *g* de agua desionizada y 20 *mg* de ácido tetracloroáurico (III) trihidratado (esta solución se denomina RI). En otro vaso precipitado se coloca 4 *g* de agua desionizada y 40 *mg* de citrato trisódico (esta solución se llama RII). RI se calienta y agita utilizando una placa calefactora con agitador magnético, para evitar pérdidas por evaporación se tapa el recipiente. RII se coloca a agitar en otra placa magnética a temperatura ambiente. Cuando RI alcance una temperatura de 90 °C se adiciona mediante goteo rápido RII, se observa que segundos después de aplica RII la solución cambia abruptamente a un color oscuro y luego adquiere una tonalidad rojiza hasta que posteriormente alcanza un tinte rojo vinoso, este proceso tarda alrededor de 10 minutos contando desde el momento en que se aplica la primera gota de RII. Finalmente, se saca la solución del calor manteniendo la agitación magnética hasta que se enfríe. Para obtener concentraciones menores de nanopartículas de oro se diluye en agua desionizada hasta alcanzar la concentración deseada.

C. Síntesis de nanofluidos de cobre/agua

Esta síntesis se basa en el método de reducción química [78]. En un recipiente se añade 100 *g* de agua desionizada y 250 *mg* de sulfato de cobre pentahidratado. Se agita esta solución a temperatura ambiente. Se adiciona 5 *g* de PVP a la solución y se espera hasta que el PVP se disuelva completamente. Se agrega 250 *mg* de borohidruro de sodio, observando un cambio de color pasando de verde, luego azul hasta llegar a un café oscuro. Mantener la mezcla con agitación por 15 minutos contando desde el momento en que se agregó el último reactivo. Se incorpora lentamente 3,5 *g* de (L+) ácido ascórbico y se eleva la temperatura de la disolución a 60 °C manteniendo la agitación por 30 minutos. Finalmente, se remueve del calor y se deja agitando hasta que se enfríe. Para obtener

concentraciones menores de nanopartículas de cobre se diluye usando agua desionizada hasta alcanzar la concentración deseada.

D. Síntesis de nanofluidos de GO/agua

Se añade 100 mg de GO en 100 g de agua desionizada, luego se dispersa usando el sonicador de cañón por una hora. En caso de existir pérdidas de masa debido a evaporación, se repone el agua pérdida. Para obtener concentraciones menores se diluye en agua desionizada hasta alcanzar la concentración deseada. Este método es el mismo tanto para el GO de baja oxidación como para el de alta oxidación

E. Síntesis de nanofluidos de plata-GO/agua

La síntesis de nanofluido de plata se realizó mediante dos métodos: *in situ* y *ex situ*. La primera se basa en el método de reducción química usando borohidruro de sodio [79]. Se agrega 2,4 mg de GO en 25 g de agua desionizada (esta solución se denomina RI). Se utiliza el sonicador para dispersar RI por 30 minutos. En un vaso precipitado (RII) se prepara una solución de 8,7 mg de nitrato de plata en 4 g de agua desionizada. Se mezcla RI con RII (esta disolución se llamará R) y se dispersa nuevamente por medio del sonicador por 30 minutos. Luego se coloca R en un contenedor y se agita magnéticamente. En otro recipiente (RIII) se elabora una solución de 20 mg de borohidruro de sodio en 10 g de agua desionizada y se aplica por goteo a la solución R. finalmente, se mantiene la agitación magnética por 4 horas. Para la síntesis *ex situ* se fabrica los nanofluidos de plata (ver sección 3.2.1A) y de GO (ver sección 3.2.1D) por separado y se mezclan en las proporciones deseadas.

3.2.2 Caracterización

Para la determinación de absorbancia y transmitancia de nanofluidos se utilizó un espectrofotómetro UV-vis, marca Rayleigh modelo UV-1601, realizando mediciones entre las longitudes de onda de 300 nm a 800 nm. Se utilizaron cubetas de cuarzo de 10 mm × 10mm × 40 mm y se usa agua desionizada como referencia. Se obtuvo el espectro de los fluidos después de la síntesis.

Para las imágenes SEM y STEM se utilizó el equipo de microscopio de barrido electrónico con cátodo de emisión de campo FESEM Quanta 250 FEG ubicado en el Centro UC de Investigación en Nanotecnología y Materiales Avanzados. Las muestras se prepararon sobre grillas de cobre para TEM, depositando gotas de una dilución de los nanofluidos que fue previamente dispersada usando sonicador.

3.2.3 Estabilidad de nanofluidos en el tiempo

Para estudiar la estabilidad de los nanofluidos se mide el espectro de absorbancia, usando el espectrofotómetro UV-vis, al momento de sintetizarlos y luego pasado un tiempo, como se muestra en la Figura 3.12. Para la realización de la segunda medición se almacenaron los nanofluidos en un lugar donde se mantuvieran en reposo y almacenados a temperatura ambiente. Las cubetas utilizadas para realizar las mediciones en el espectrofotómetro son de cuarzo y tienen medidas de 10 mm × 10mm × 40 mm. Cabe destacar que la sustancia de referencia corresponde a agua desionizada.

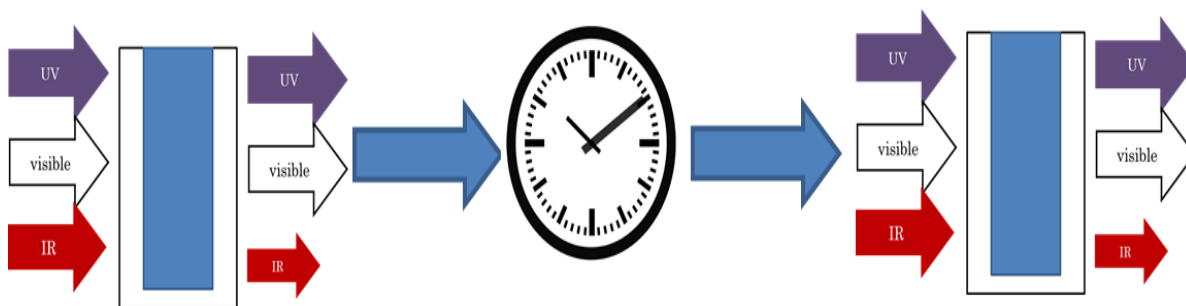


Figura 3.12 Esquema metodología utilizada para medición de estabilidad de nanofluidos en el tiempo

3.2.4 Experimentos fototérmicos

Para efectos de este trabajo un experimento fototérmico se define como el calentamiento de un fluido por medio de radiación solar simulada. El montaje experimental usado consta de un simulador solar, un registrador de datos con termocuplas y el recipiente contenedor del nanofluido compuesto por una placa Petri aislado térmicamente y una cubierta de vidrio de 3 mm de espesor, como se observa en Figura 3.13.

Cada nanofluido se colocó en una placa Petri de 45 mm de diámetro y 13 mm de altura, aislada térmicamente mediante un bloque de poliestireno cubierto de papel reflectante y tapada con vidrio de 3 mm de espesor. Se realizaron pruebas para dos cantidades de nanofluidos distintas: montaje A con 6 g y montaje B con 20 g. Para el primero el fluido alcanza una altura de 4 mm, mientras que para el segundo llegó a 13 mm. El montaje B solo fue utilizado para estudiar el efecto de la altura de nanofluido en la absorción de radiación.

Se ubicaron dos termocuplas tipo K a 3 mm de altura con respecto a la parte inferior de la placa Petri para realizar el seguimiento de la temperatura en el nanofluido y una termocupla afuera del sistema para medir la temperatura ambiente, los datos de temperaturas fueron almacenados mediante un *datalogger*. El contenedor se coloca bajo la lámpara simuladora solar a una irradiancia de 1.000 W/m^2 por 50 minutos.

3.2.1 Estabilidad de nanofluidos sometidos a radiación

Para estudiar la estabilidad de los nanofluidos luego de ser irradiados con luz solar simulada, se retiran del contenedor usado para el experimento fototérmico, mediante una pipeta, se pesan y se repone el agua que fue evaporada y se mide la absorbancia por medio de un espectrofotómetro UV-vis. Se compara el espectro original del nanofluido con la muestra irradiada y sobre la base de esto se puede verificar si existieron cambios, ver Figura 3.14 en donde se muestra un esquema del procedimiento usado.

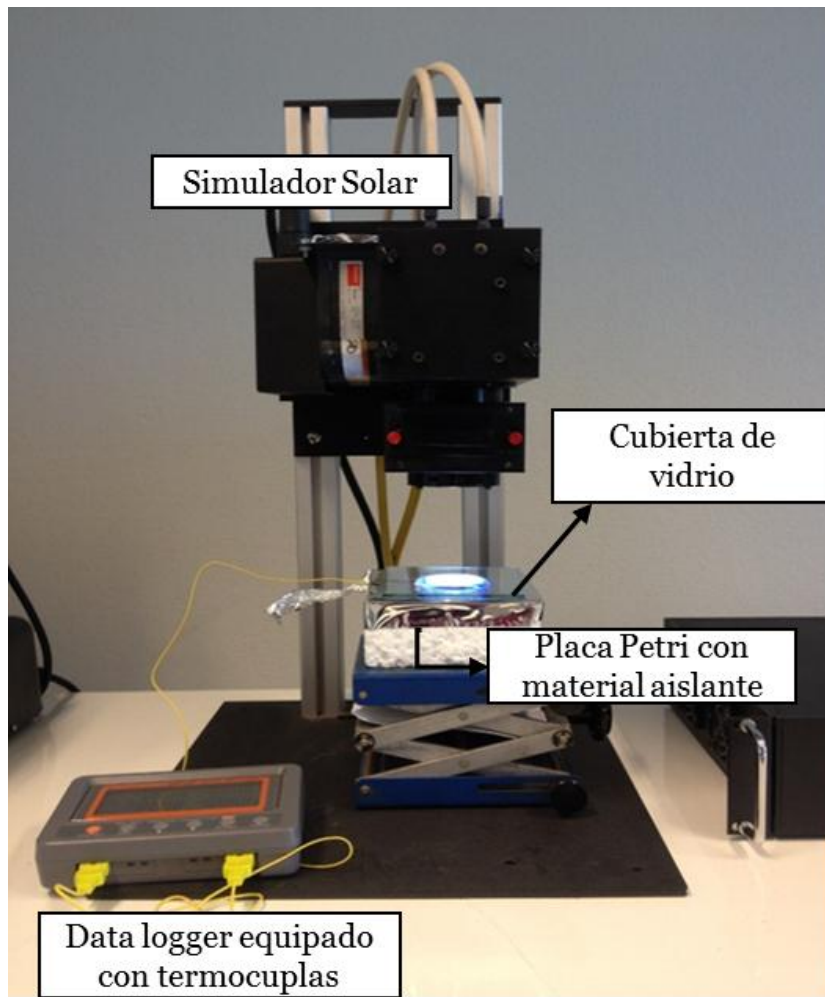


Figura 3.13 Montaje experimental del experimento fototérmico.

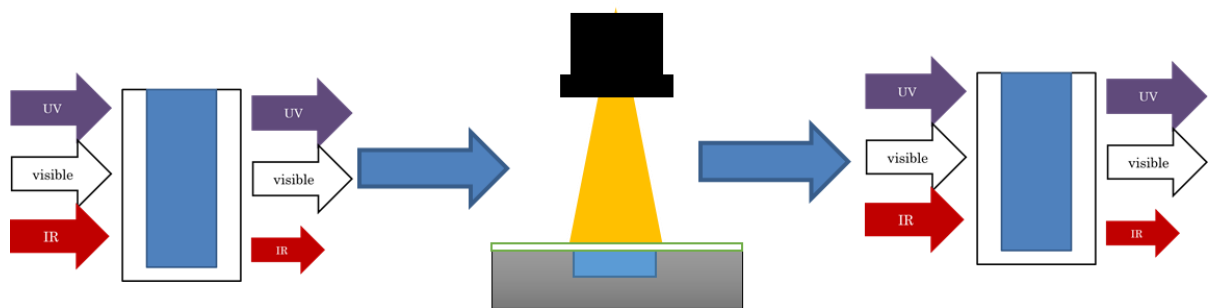


Figura 3.14 Esquema de la metodología usada para medir estabilidad de nanofluidos irradiados

3.2.2 Medición de conductividad térmica

Las mediciones de conductividad térmica fueron realizadas en el laboratorio de Almacenamiento de Energía Térmica perteneciente al departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Santiago. Para la medición se utilizó un baño térmico, el analizador de propiedades térmicas con el sensor *KS1*, un vaso de vidrio con chaqueta donde circula el refrigerante y válvulas de corte. La configuración del montaje se muestra en la Figura 3.15, las fotografías del sistema pueden observarse en la Figura 3.16A. El fluido a medir fue colocado en el vaso de vidrio con chaqueta, ver Figura 3.16B, y fue aislado térmicamente mediante una capa de poliestireno cubierto con papel de aluminio Figura 3.16C.

Una vez que el fluido se coloca en el vaso con chaqueta (d) se enciende el baño térmico fijando una temperatura de refrigerante a 17°C , ver Figura 3.15. Se abren las válvulas (c), (e) y (g) y se cierra la (f), ver Figura 3.15. Una vez que el nanofluido alcance la temperatura de equilibrio, alrededor de un tiempo de 6 minutos, se cierran las válvulas (c) y (e) para detener el flujo de refrigerante hacia el vaso que contiene la sustancia en estudio, y se abre la válvula (f) para que el refrigerante continúe su desplazamiento y no dañe a la bomba del baño térmico. Se espera que el nanofluido llegue al reposo, aproximadamente 2 minutos. Finalmente, se realiza la medición de la conductividad térmica mediante el uso del analizador de propiedades térmicas. El ciclo anteriormente descrito se repite para obtener una serie de mediciones de la propiedad buscada.

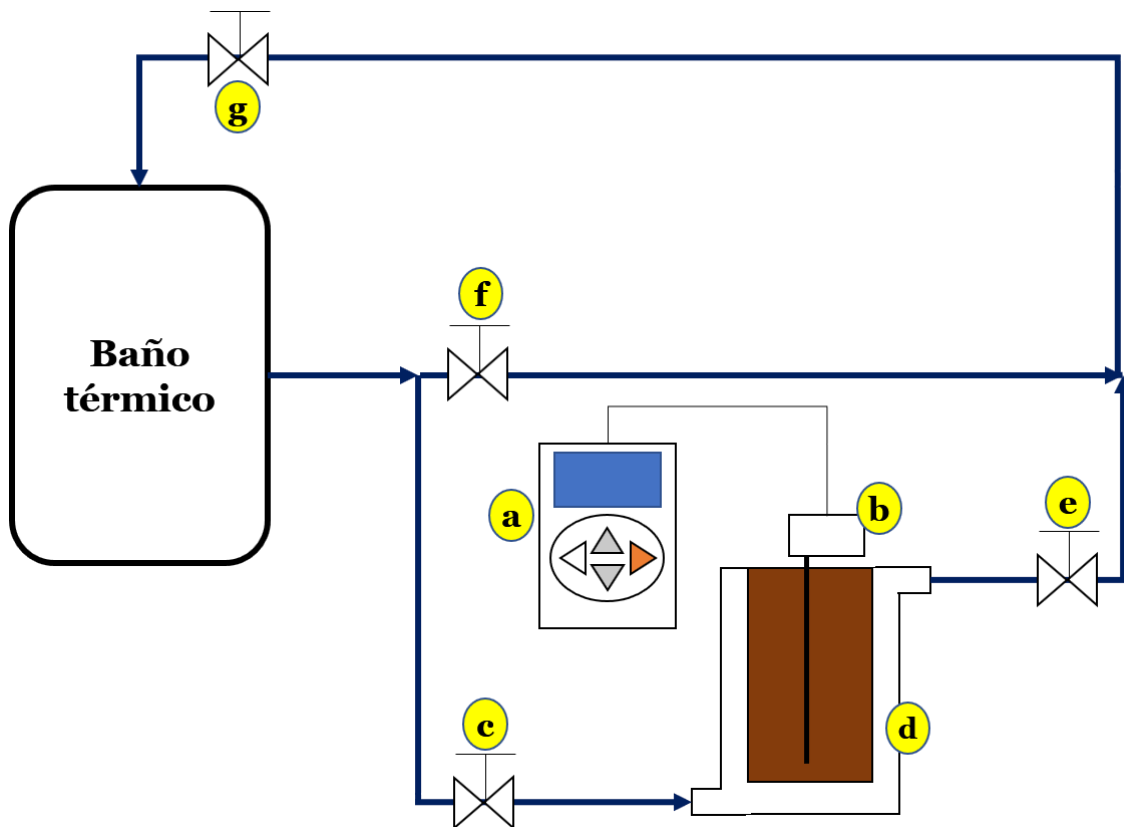


Figura 3.15 Representación del montaje utilizado para la medición de conductividad térmica. (a) Analizador de propiedades térmicas, (b) Sensor *KS1*, (c) Válvula de bola de entrada de fluido refrigerante a camisa térmica, (d) Vaso precipitado con camisa térmica, (e) válvula de bola de salida de refrigerante a la camisa térmica, (f)-(g) válvulas de bola

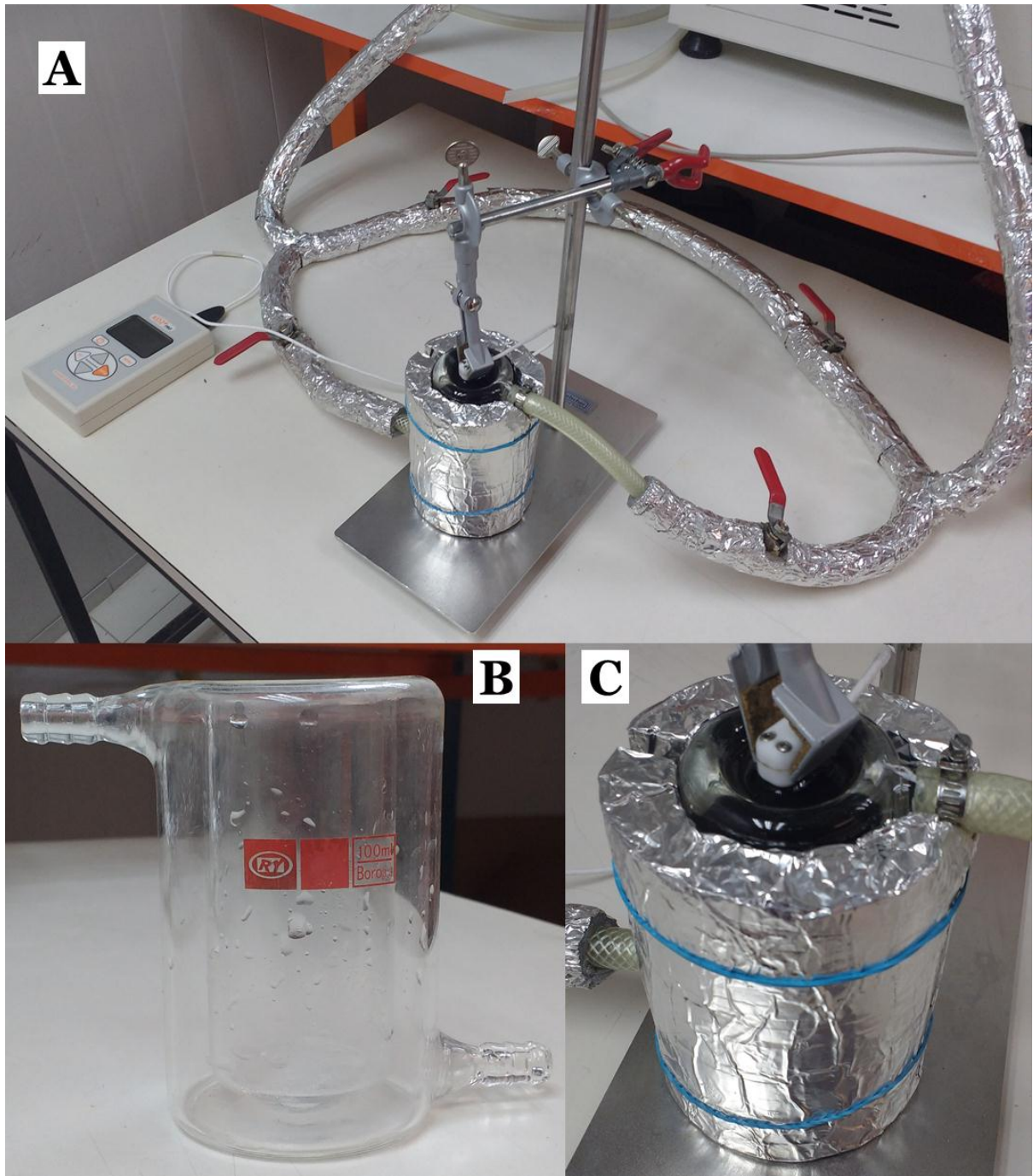


Figura 3.16 Imágenes del montaje usado para medir la conductividad térmica (A) montaje completo, (B) Vaso con chaqueta térmica, (C) Vaso con chaqueta térmica cubierta con aislante de poliestireno recubierto con papel de aluminio

4 Resultados y Discusiones

4.1 Caracterización

Para conocer las formas y dimensiones de las nanopartículas contenidas en los nanofluidos se realizaron imágenes SEM y STEM. Las imágenes de las nanopartículas de oro se muestran en la Figura 4.1 (A) y (B), en donde se puede observar que son de forma esférica, tienen un diámetro entre 10 a 30 nm y tienden a aglomerarse unas con otras. Las nanopartículas de plata formada mediante la síntesis de reducción química utilizando citrato de sodio tienen forma esférica, tamaño de entre 20 a 50 nm y también tienden a unirse unas con otras, ver Figura 4.2 (A) y (B). El nanofluido de plata cúbica se muestra en la Figura 4.3 en donde se puede apreciar que el tamaño de partícula se encuentra en el rango 20 a 70 nm. La imagen de la nanodispersión de cobre se muestra en la Figura 4.4, en donde se puede observar que en el centro existen un conjunto de partículas de tamaño superior a 70 nm, y en los contornos otras de tamaño inferior a 40 nm. El tamaño de las partículas centrales podría atribuirse a aglomeración de nanopartículas pequeñas.

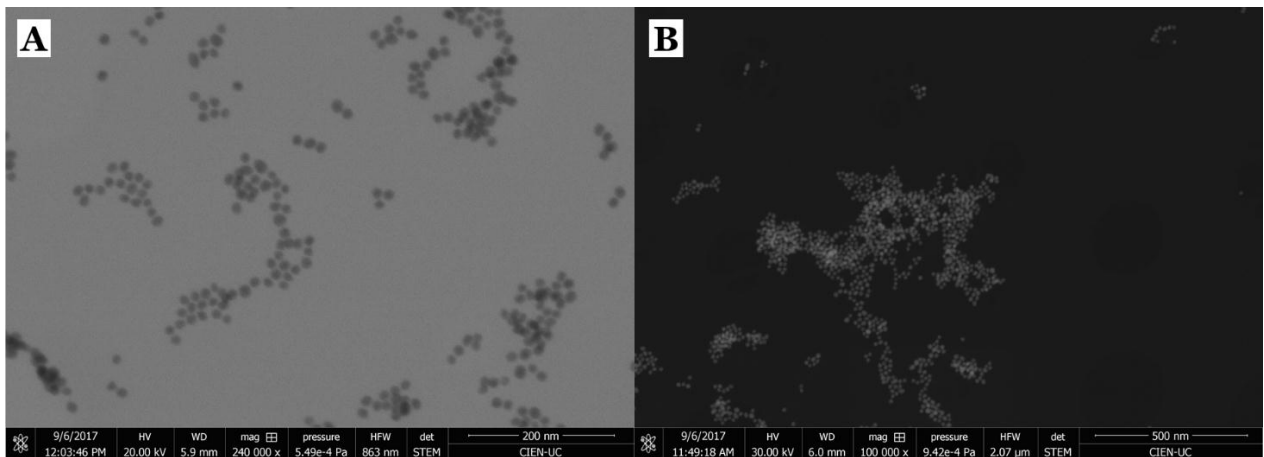


Figura 4.1 Nanofluido de oro (A) Imagen STEM 200 nm; (B) Imagen SEM 500 nm

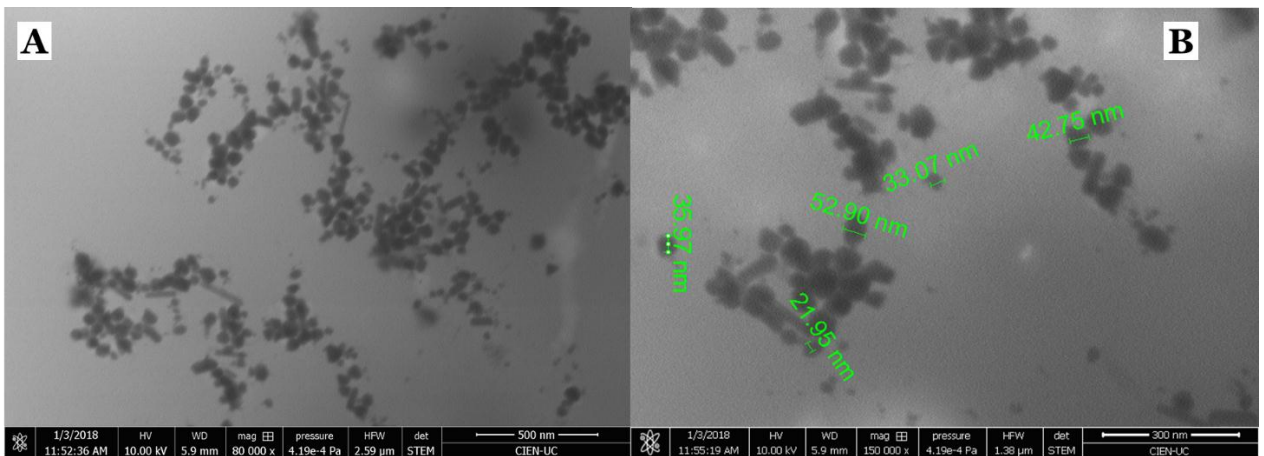


Figura 4.2 Nanofluido de plata esférica (A) Imagen STEM 500 nm; (B) Imagen STEM 300 nm

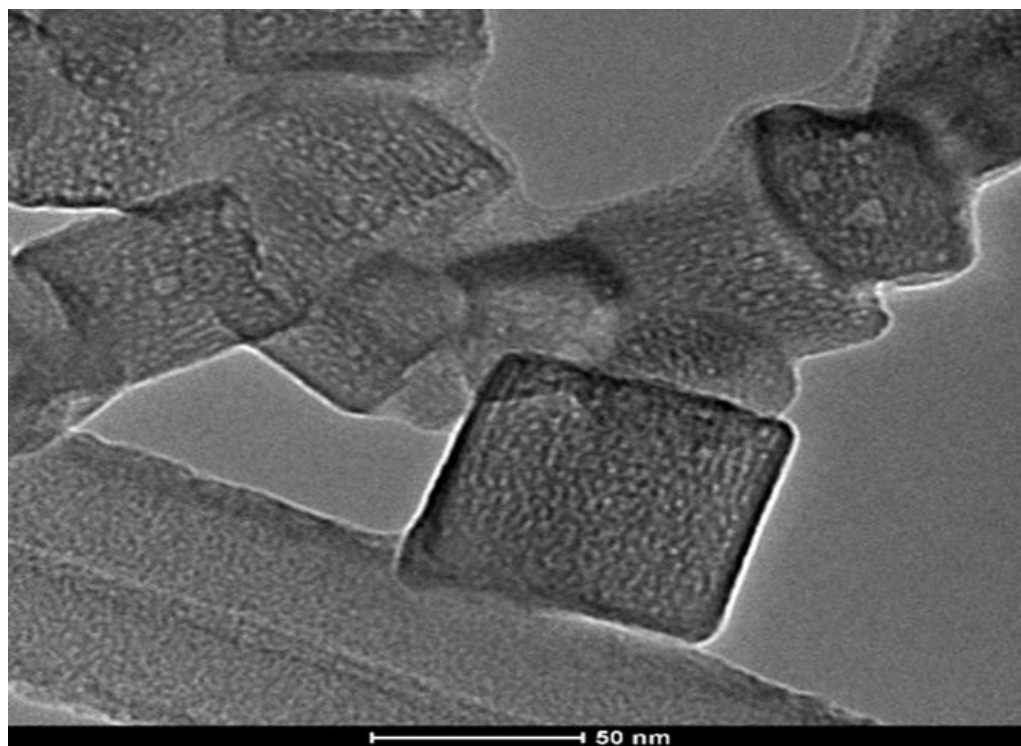


Figura 4.3 Imagen TEM nanofluido de plata cúbica

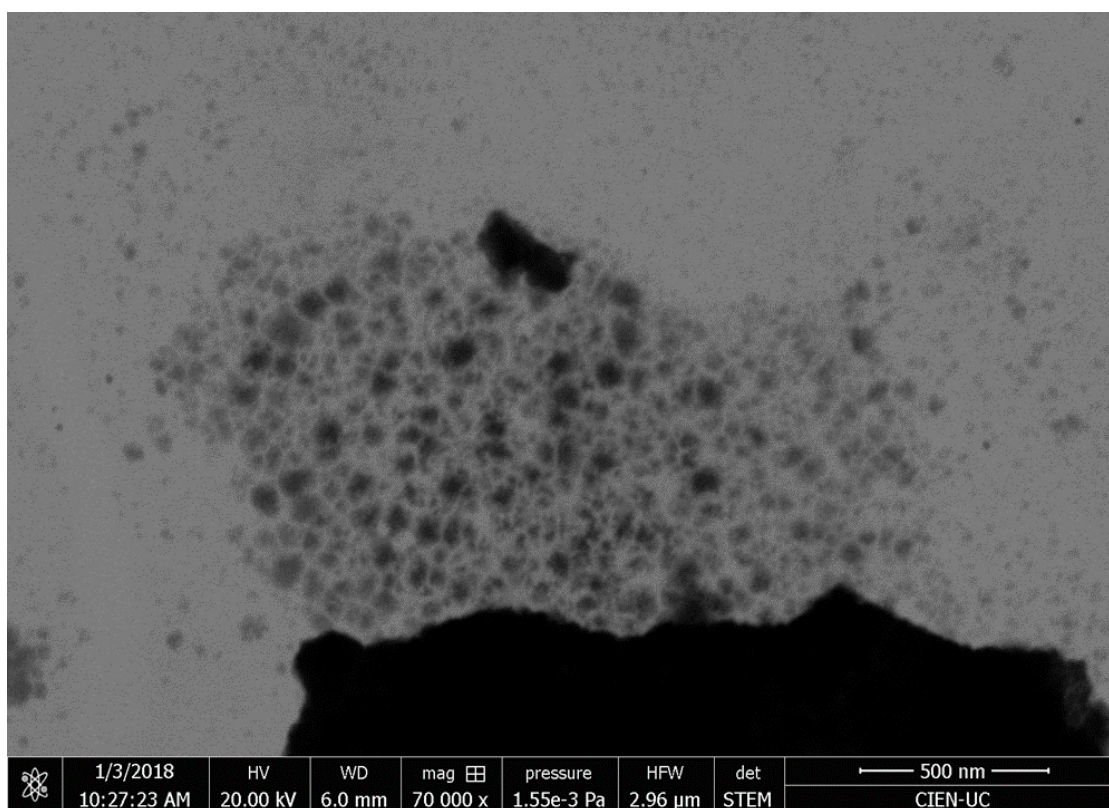


Figura 4.4 Imagen STEM nanofluido de cobre

Los nanofluidos de GO de alta y baja oxidación se muestran en la Figura 4.5 y Figura 4.6 respectivamente, en donde las láminas del primero son más compactas, pero de menor tamaño. En cuanto los fluido híbridos de plata con GO de baja oxidación, se observa que para el caso de la síntesis in situ se obtuvo como resultado nanopartículas de plata de diámetro de 20 – 30 nm depositadas de manera uniforme sobre la superficie de GO, ver Figura 4.19 (A); mientras que para el caso de la síntesis ex situ no se observa presencia de nanopartículas de plata sobre GO observado lo que podría atribuirse que las éstas se encuentran dispersas en el líquido sin adherirse a la superficie del GO, ver Figura 4.7 (B).

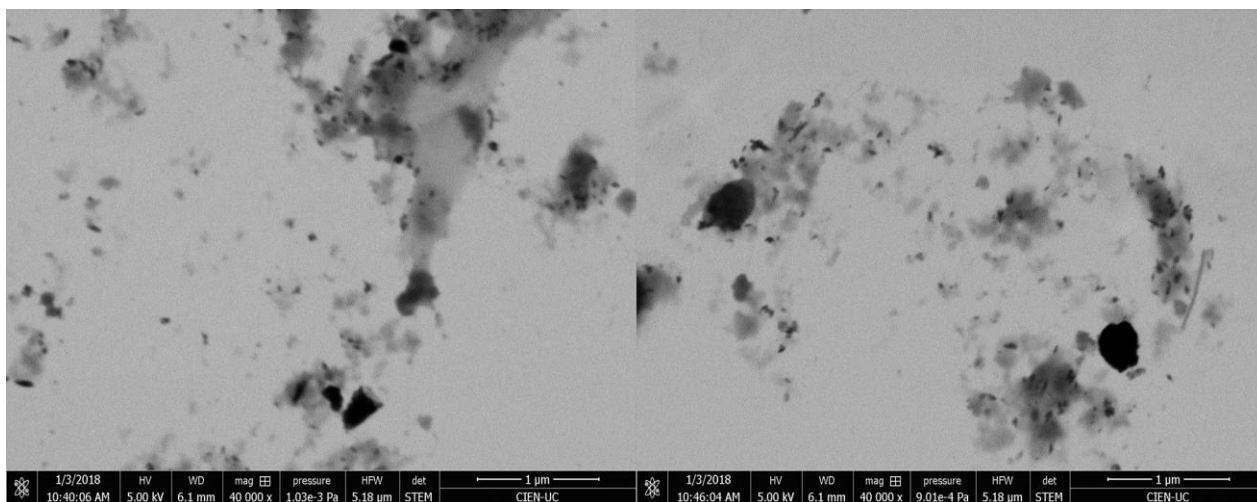


Figura 4.5 Imágenes STEM de nanofluido de GO de alta oxidación

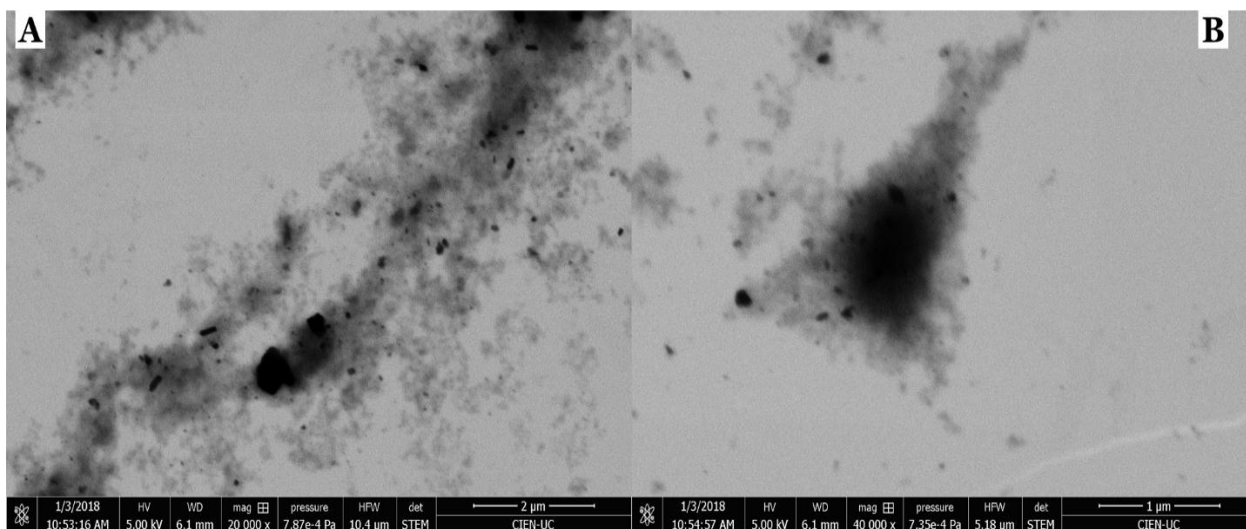


Figura 4.6 Imágenes STEM nanofluido de GO de baja oxidación (A) Escala de 2 micrómetros; (B) Escala de 1 micrómetro

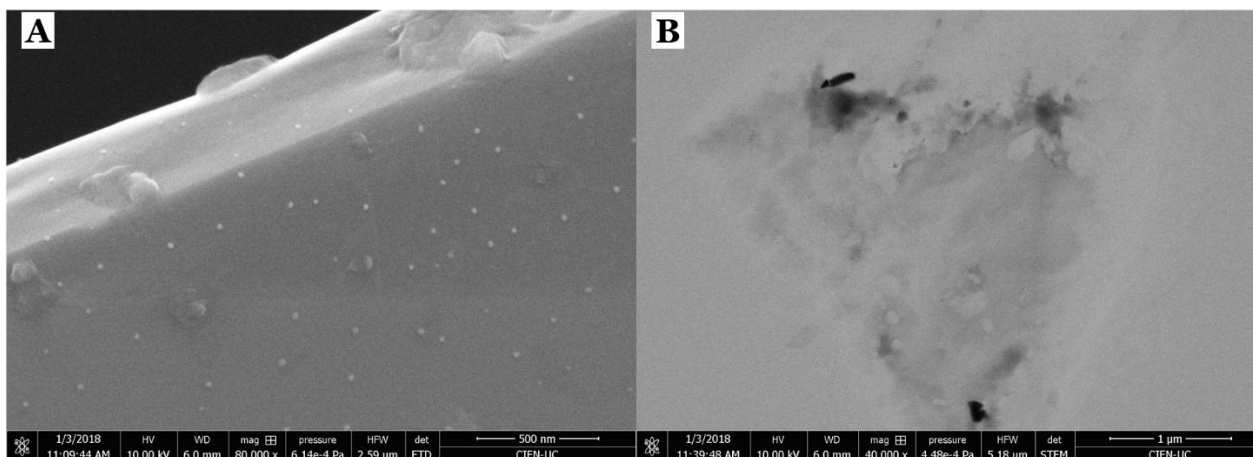


Figura 4.7 Imágenes nanofluido plata-GO (baja oxidación) usando métodos (A) In situ (Imagen SEM); (B) Ex situ (Imagen STEM)

Las propiedades radiativas de los nanofluidos utilizados fueron medidas por medio de un espectrofotómetro UV-vis. Para el caso de las nanodispersiones metálicas de oro, plata esférica, plata cúbica y cobre a una concentración de 0,01 wt% se obtuvo espectros de absorción y transmitancia que se muestran en Figura 4.8 (A), (B), (C) y (D) correspondientemente; en donde se observa que estos fluidos tienen la capacidad de absorber luz en el rango visible, y tienen plasmones a las longitudes de onda de 527 nm, 430nm, 590 nm y 571 nm para el oro, plata esférica, plata cúbica y cobre respectivamente. Dichos resultados son coherentes con lo reportado por las referencias [76]–[78], [80]. Mientras que para los nanofluidos de GO de alta y de baja oxidación se obtuvieron plasmones en longitudes de onda de 227 nm y 249 nm respectivamente, ver Figura 4.9, lo cual es similar a lo alcanzado por estudios similares [79], [81]. Para el caso de los nanofluidos híbridos de GO-Plata in situ y ex situ se obtuvieron espectro que se observan en la Figura 4.10, en donde se observa que el agregar nanopartículas de plata al GO de baja oxidación incrementa considerablemente la absorción de luz visible. Cabe destacar que para el caso in situ se obtuvo un desplazamiento del *peak* de absorción hacia el UV llegando a 400 nm, similar al reportado por Huang [79]. Mientras que para el caso ex situ se conservan los *peaks* individuales de cada especie por separado.

Se mide la transmitancia de cada uno de los nanofluidos y se compara con el fluido base que corresponde a agua desionizada. En la Figura 4.11 se muestra una comparación de los nanofluidos metálicos con el agua, obteniendo que todos los nanofluido obtienen una transmitancia menor en las longitudes de onda 200 – 1100 nm, lo que permite concluir que la radiación de esas longitudes de onda es atenuada de mayor manera por los nanofluidos, es decir, se demuestra que los estos tienen mayor capacidad de absorción que el fluido base. Para el caso de longitudes de onda entre 200 – 550 nm el nanofluido de oro es el que presenta la menor transmitancia (mayor capacidad de absorción), mientras que para el rango 550 – 850 nm el de plata cúbica es el que presenta la menor transmitancia. Para el caso de los nanofluidos de GO se obtienen similares resultados comparativamente con el agua, ver Figura 4.12. Para el nanofluido de baja oxidación se obtiene menor transmitancia en la mayor parte del espectro considerado, lo que se puede atribuir a la mayor presencia de carbono en dicho nanofluido, esto se puede verificar por el color más

oscuro que adquiere el nanofluido, ver Figura 4.13. Los nanofluidos híbridos de GO-plata alcanzan una menor transmitancia que las especies puras por separado lo que permite concluir un mejoramiento de la absorción al combinar ambas partículas, ver Figura 4.14.

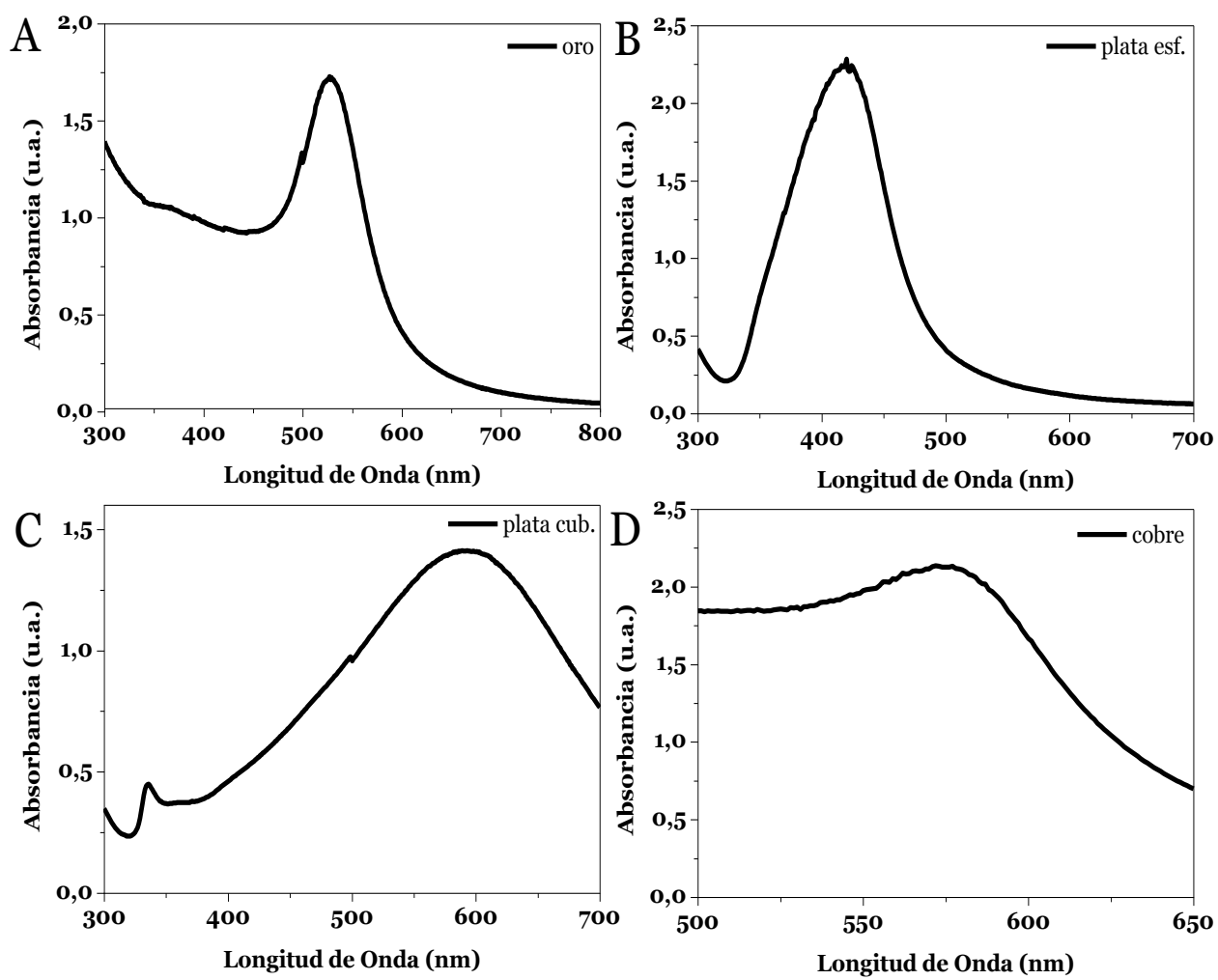


Figura 4.8 Absorbancia de nanofluidos de (A) oro; (B) plata esférica; (C) plata cubica; y (D) cobre

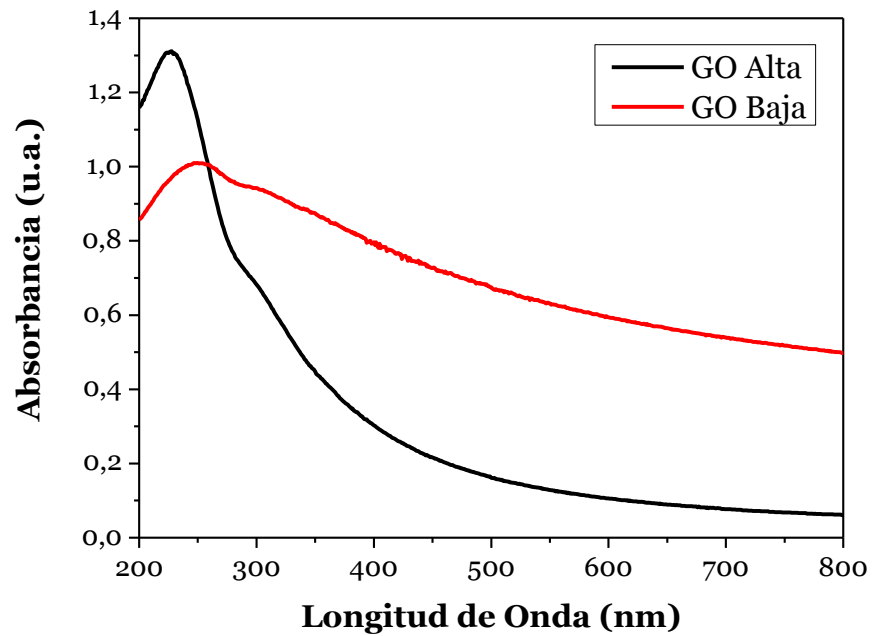


Figura 4.9 Absorbancia de nanofluidos de GO de (A) alta oxidación; y (B) baja oxidación

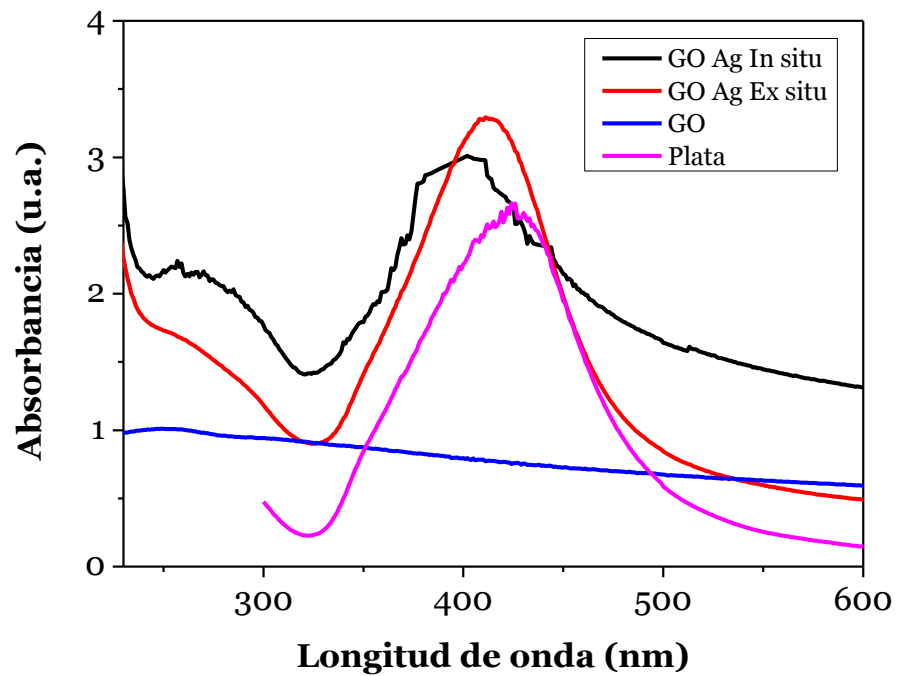


Figura 4.10 Absorbancia de nanofluidos híbridos de GO de baja oxidación con plata

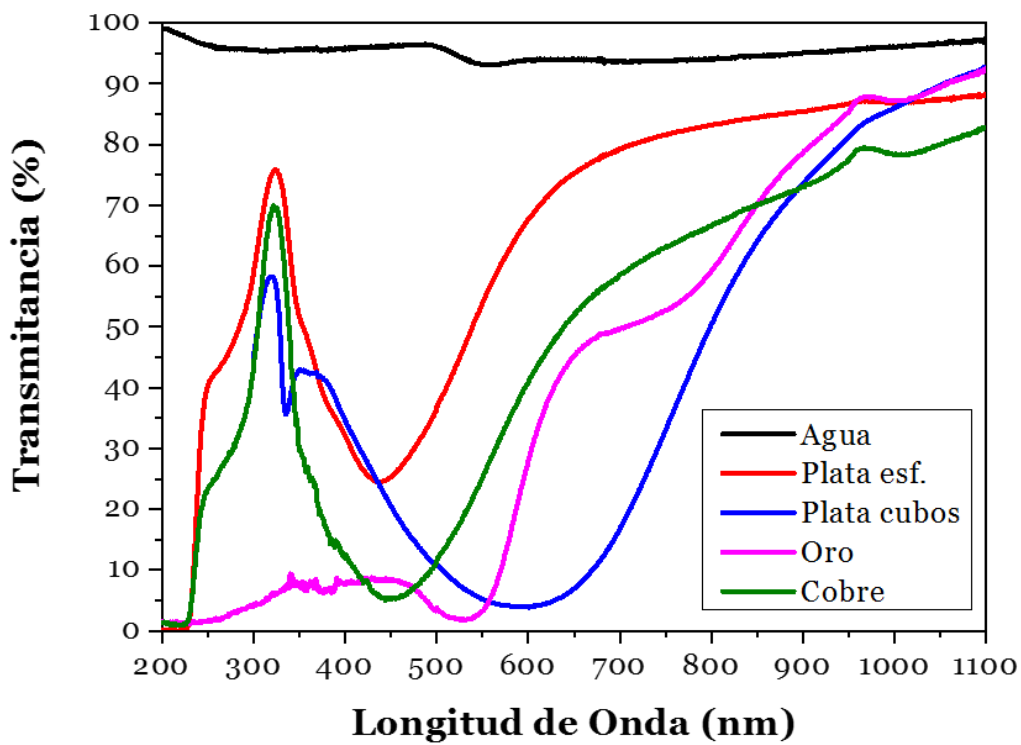


Figura 4.11 Transmitancia de nanofluido metálicos y su comparación con agua desionizada

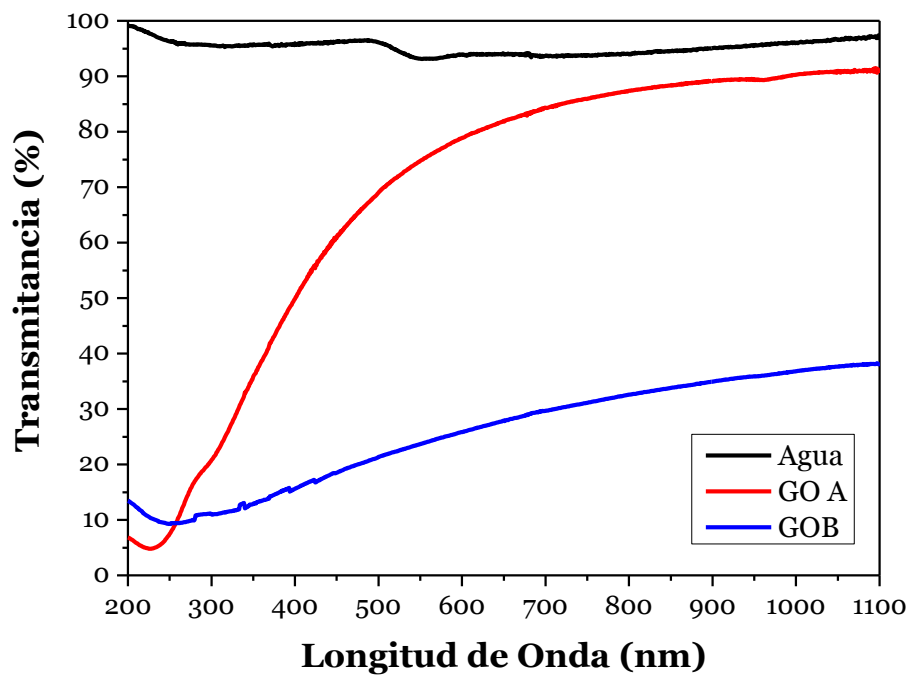


Figura 4.12 Transmitancia de agua y nanofluidos de GO de alta oxidación (GO A) y de baja oxidación (GO B)



Figura 4.13 nanofluido de GO (izquierda) baja oxidación, (derecha) alta oxidación

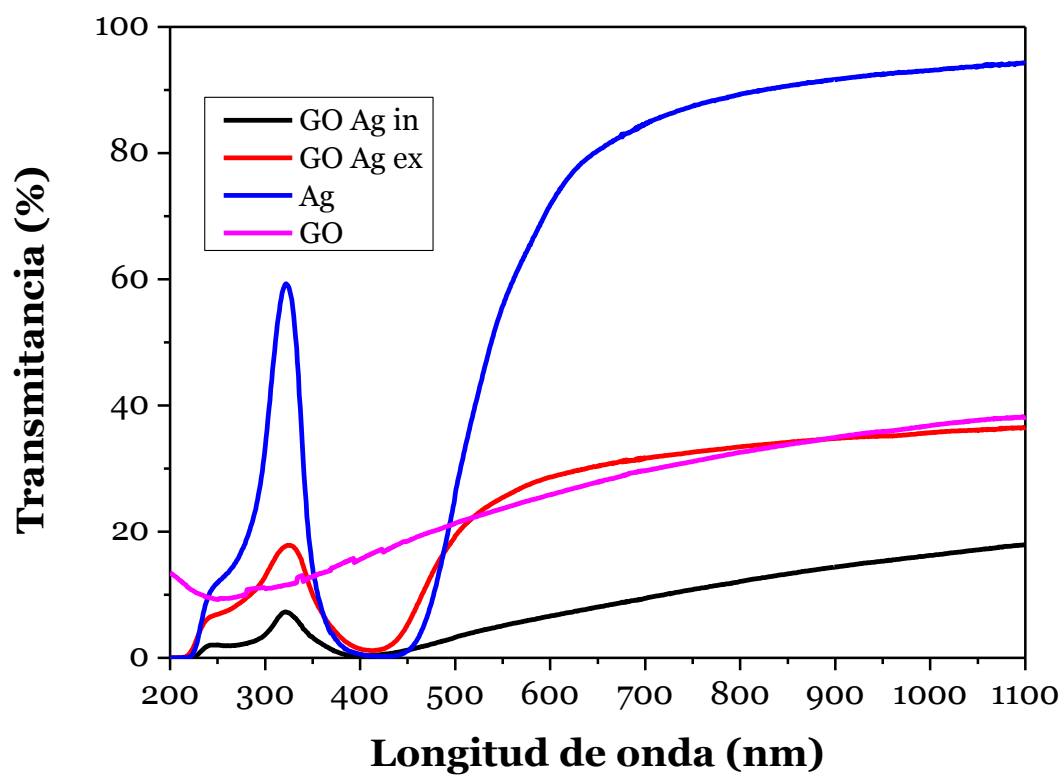


Figura 4.14 Absorbancia de nanofluidos híbridos de GO-plata preparados por método: (A) In-situ, y (B) Ex-situ

4.2 Estabilidad de nanofluidos

4.2.1 Estabilidad en el tiempo

Para medir la estabilidad de los nanofluidos se mide el espectro de absorción óptica de los nanofluidos una vez sintetizados y luego de pasado un tiempo. Las nanopartículas metálicas como oro y plata después de transcurridos más de 50 días los espectros mostraron diferencias de absorbancia de aproximadamente el 9% tanto para el oro (ver Figura 4.15) como la plata permitiendo concluir que se mantuvieron estables en comparación con el cobre que luego de 8 días tuvo una variación del 52% en su espectro de absorción. Estos resultados coinciden con las referencias que plantean que en el caso de oro y plata permanecen estable hasta más de 2 meses y siendo los nanofluidos de cobre altamente inestables en el tiempo.

La estabilidad de los nanofluidos de oro y plata se debe a que durante la síntesis se utiliza citrato de sodio como agente reductor, el citrato contiene COO⁻ que se adhiere a la superficie de las nanopartículas produciendo la formación de la doble capa lo que permite que las partículas se repelan entre sí y no se aglomeren [65]. Por otro lado, la inestabilidad del cobre se debe a que las nanopartículas se oxidan ganando masa lo que provoca la sedimentación como se ha reportado [78].

El nanofluido de GO de baja oxidación con una concentración másica de 0,005 wt% estuvo almacenado por 85 días y resultó ser medianamente estable reduciendo la intensidad del espectro. La sedimentación se debe a la forma laminar del GO que tiene una mayor área de contacto que facilita las interacciones de Van der Waals, aglomerándose y posteriormente sedimentando [65].

Además, se estudia la estabilidad de nanofluidos híbridos conformados por GO-Plata sintetizados mediante la técnica *in situ* y *ex situ*. De acuerdo a los resultados obtenidos se puede concluir que luego de 21 días la síntesis *ex situ* da origen a nanofluidos más estables. Esto podría deberse a que en el método *in situ* el GO interfiere en la reacción de reducción de la sal de plata lo que provocaría que una menor cantidad de grupos COO⁻ lleguen a la superficie de las nanopartículas de plata siendo menos estables debido a que se formaría una doble capa más débil que si se formara en la reacción de reducción sin GO.

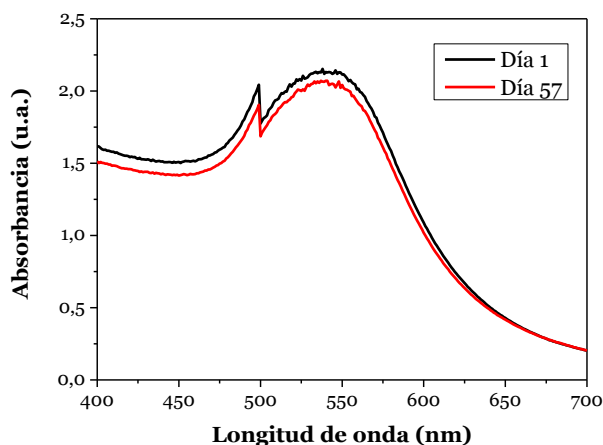


Figura 4.15 Estabilidad de nanofluido de oro en el tiempo

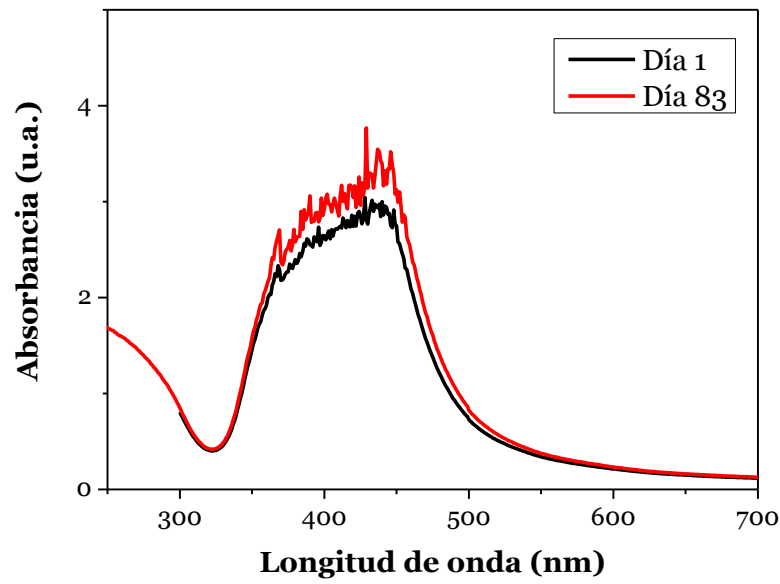


Figura 4.16 Estabilidad en el tiempo de nanofluido de oro

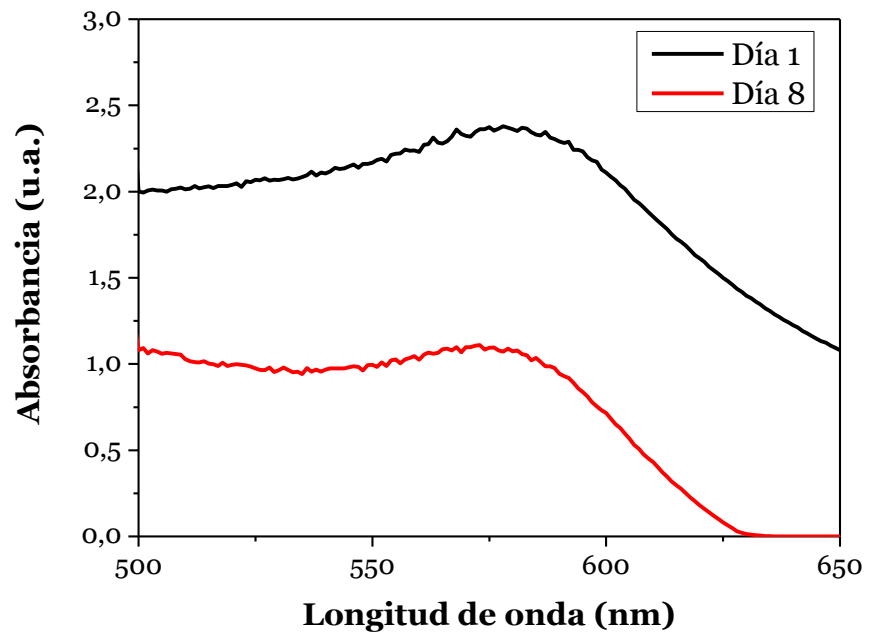


Figura 4.17 Estabilidad en el tiempo de nanofluido de cobre

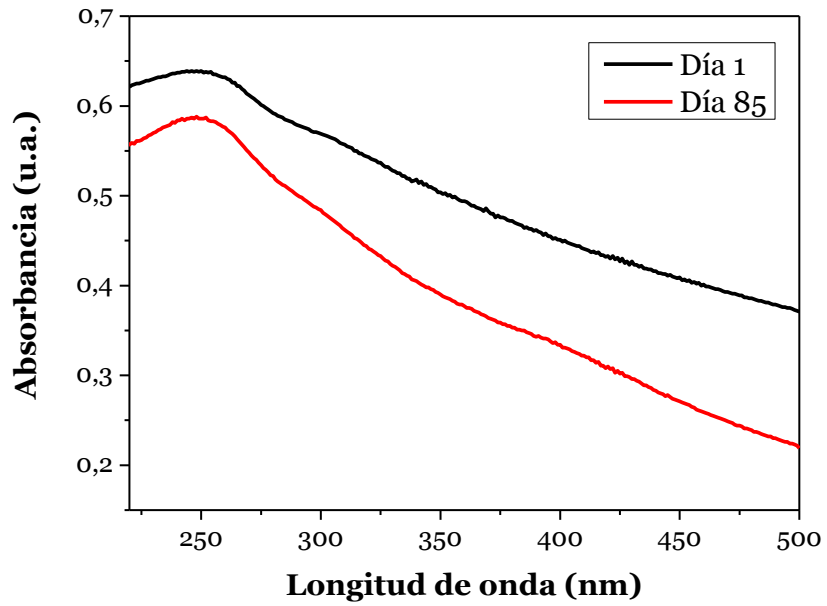


Figura 4.18 Estabilidad en el tiempo de nanofluidos de GO de baja oxidación a una concentración de 0,05 wt%

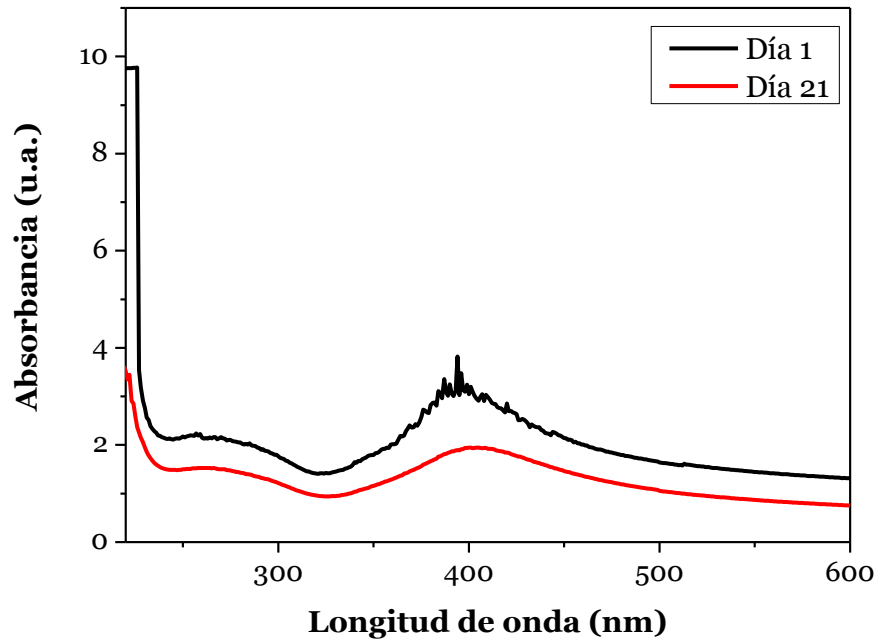


Figura 4.19 Estabilidad en el tiempo de nanofluido de Ag-GO (baja oxidación) preparado in situ a una concentración de 0,005 wt%

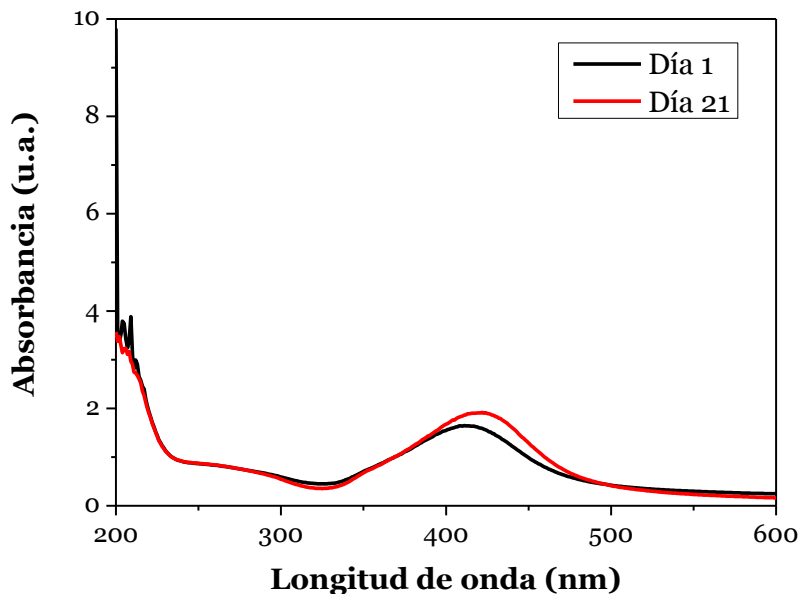


Figura 4.20 Estabilidad en el tiempo de nanofluido de nanofluido de Ag-GO (baja oxidación) preparado ex situ a una concentración de 0,005 wt%

4.2.2 Estabilidad luego de un ciclo de radiación

Luego del experimento fototérmico, en donde se sometió los nanofluidos a periodos de radiación solar simulada de 50 minutos, se realizó un espectro UV vis a los nanofluidos de oro (Figura 4.21), plata esférica (Figura 4.22), plata cúbica (Figura 4.23), cobre (Figura 4.24), GOB (Figura 4.25) y GOB con plata (Figura 4.26). Cabe destacar que en todos los nanofluidos existió una reducción en la intensidad del espectro de absorción excepto en los nanofluidos en donde estuvo involucrada la plata esférica (tanto para la para el fluido puro como el híbrido).

Para el caso del oro la reducción podría deberse a oxidación de una parte de las nanopartículas y al disminuir el número de éstas se reduce la capacidad de absorción el nanofluido. Otra causa puede ser la aglomeración de nanopartículas ocasionadas por someter al nanofluido a calentamiento, esto fue reportado por Otanicar en donde calentó nanofluidos y realizó mediciones de tamaño de nanopartículas obteniendo un aumento de éste [60]. Sin embargo, cabe destacar que en ese estudio los nanofluidos de oro demostraron ser altamente estables y presentar aumentos en su transmitancia que resultaban ser despreciables en comparación a los otros nanofluidos probados, pero a diferencia del presente trabajo, el calentamiento del nanofluido fue realizado por una placa térmica por lo que el uso de radiación solar simulada es una condición de operación más extrema por lo que sería necesario realizar mediciones de tamaños de nanopartículas para verificar si la reducción de la absorbancia se debe a este factor. No obstante, de acuerdo a lo reportado por estudios de tamaños de nanopartículas de oro, el espectro UV-vis debe ser más intenso y agudo para que exista un aumento de tamaño de partículas o aglomeración [62], [63], y en los resultados obtenidos ocurrió lo opuesto. Debido a estos antecedentes no sería factible una aglomeración de nanopartículas de oro. En la Figura

4.7 también se observa un gráfico normalizado del espectro de absorbancia del oro en donde se puede observar que hay un desplazamiento despreciable del *peak* de la curva.

Para el caso de la plata esférica (Figura 4.22) y para el nanofluido híbrido GOB-plata (Figura 4.26) se observa un incremento en la intensidad de la absorbancia, no hubo mayor desplazamiento del *peak* de acuerdo al gráfico normalizado. También cabe destacar que se observa un cambio de color de amarillo a gris para el caso de el nanofluido de plata luego de dos ciclos de irradiación. El aumento de la absorbancia y de cambio de color no se encontró reportado en la bibliografía revisada, y es necesario realizar análisis para encontrar la causa de este fenómeno. Sin embargo, en la sección 0 se realiza experimentos fototérmicos para ver si este cambio tiene algún efecto sobre su desempeño. Para el caso de la plata cúbica (Figura 4.23) se observa una reducción de la intensidad de absorbancia sin desplazamiento del *peak* lo que puede deberse a aglomeración de partículas de plata debido al calentamiento de acuerdo a lo reportado por Otanicar, en donde el nanofluido de plata sobre el que realizo pruebas de calentamiento aumento su transmitancia [60].

Para el nanofluido de cobre y GOB, Figura 4.24 y Figura 4.25 respectivamente se observa una drástica reducción en la intensidad de la absorbancia luego de someter a estos nanofluidos a periodos de radiación solar. Cabe destacar que al retirar estos nanofluidos del contenedor en donde se realizó los experimentos fototérmicos se observó que habían sedimentado nanopartículas, Figura 4.27, que no pudieron ser completamente recuperadas por lo que el cambio en el espectro se debe a que las muestras analizadas en el espectrofotómetro tenían menos nanopartículas.

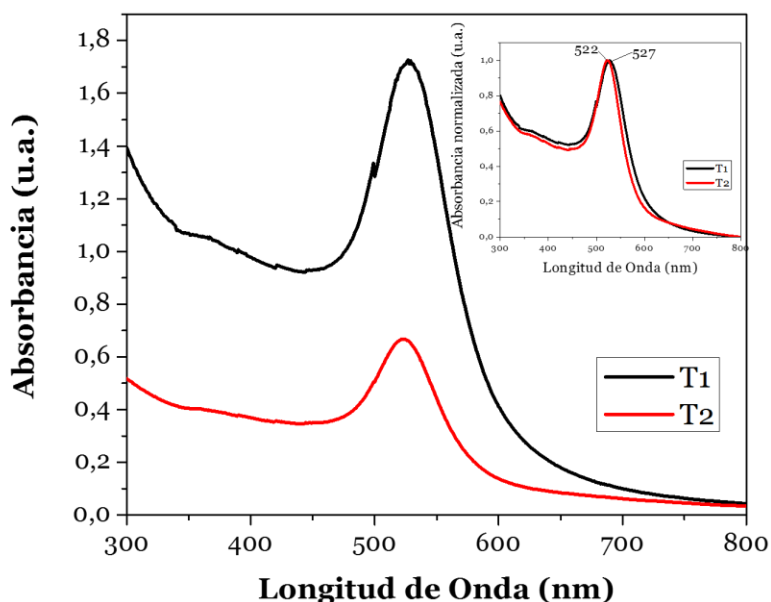


Figura 4.21 Efecto de radiación solar en la absorbancia de nanofluido de oro antes (T1) y después de ser sometido a radiación (T2)

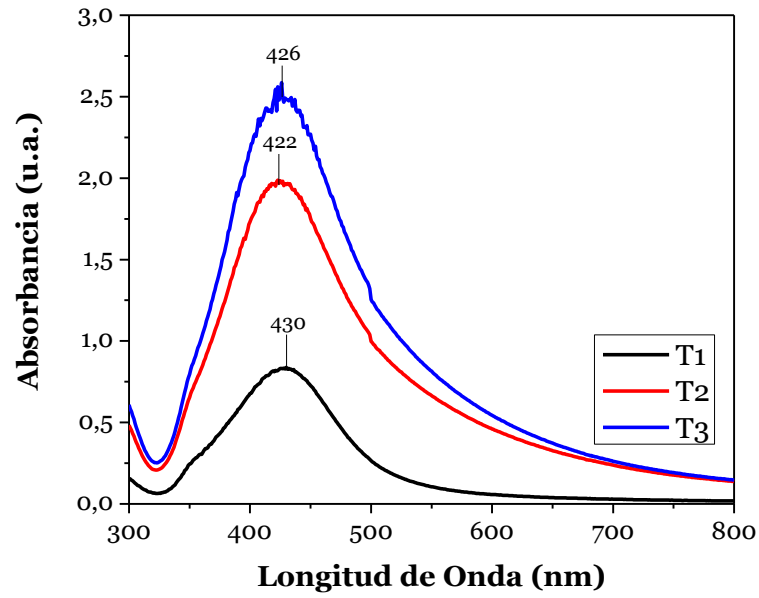


Figura 4.22 Efecto de radiación solar en la absorbancia de nanofluido de plata esférica antes (T1) y después de ser sometido a radiación (T2) y luego se somete a un segundo periodo de radiación (T3)

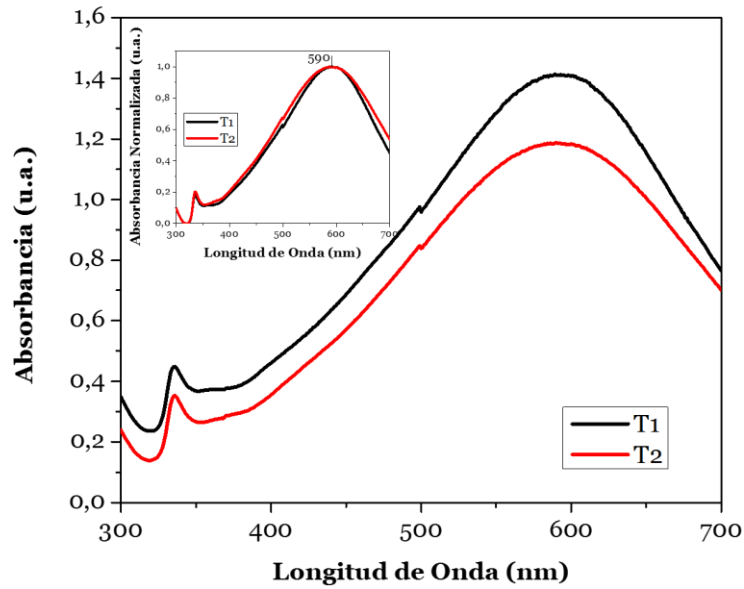


Figura 4.23 Efecto de radiación solar en la absorbancia de nanofluido de plata cúbica antes (T1) y después de ser sometido a radiación (T2)

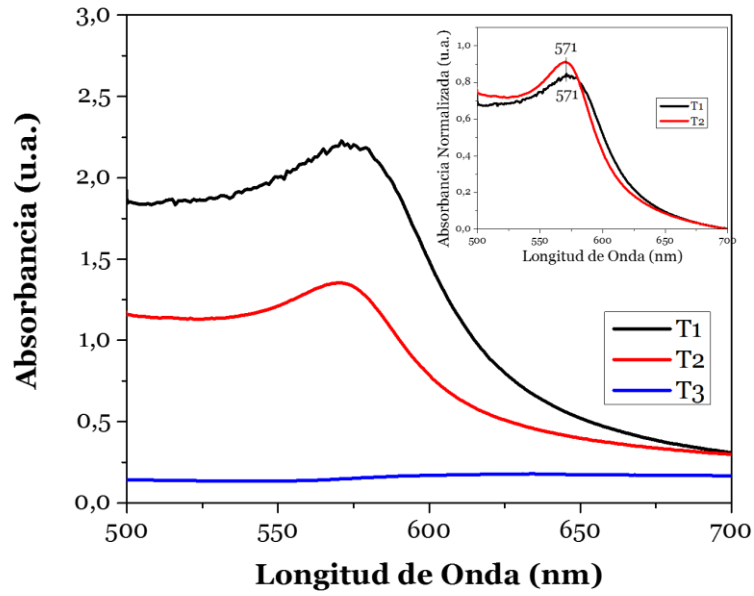


Figura 4.24 Efecto de radiación solar en la absorbancia de nanofluido de cobre (T1) y después de ser sometido a radiación (T2) y luego se aplica un segundo periodo de radiación (T3)

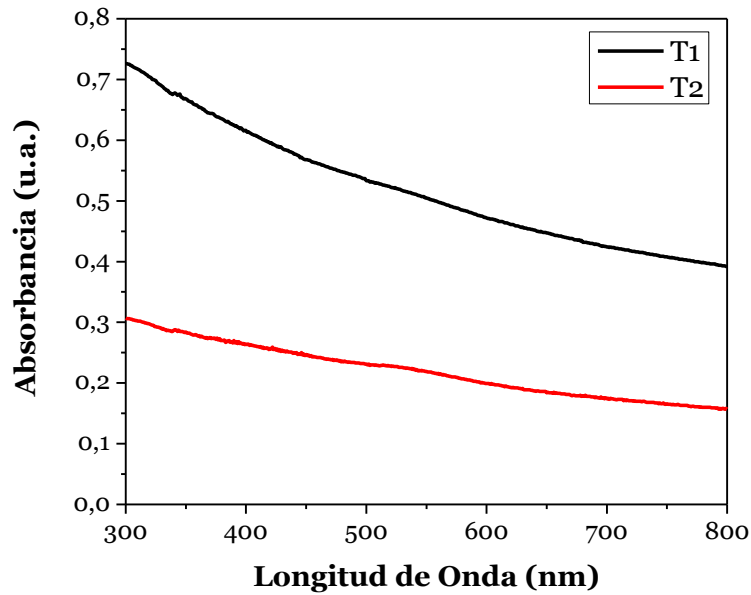


Figura 4.25 Efecto de radiación solar en la absorbancia de nanofluido de GO de baja oxidación antes (T1) y después de ser sometido a radiación (T2)

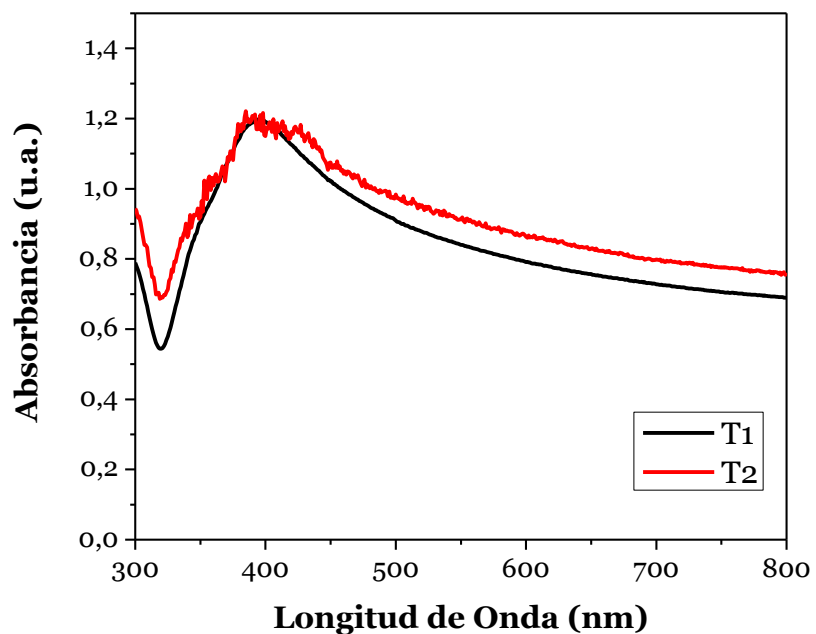


Figura 4.26 Efecto de radiación solar en la absorbancia de nanofluido de GO (baja oxidación) con plata in-situ antes (T1) y después de ser sometido a radiación (T2)

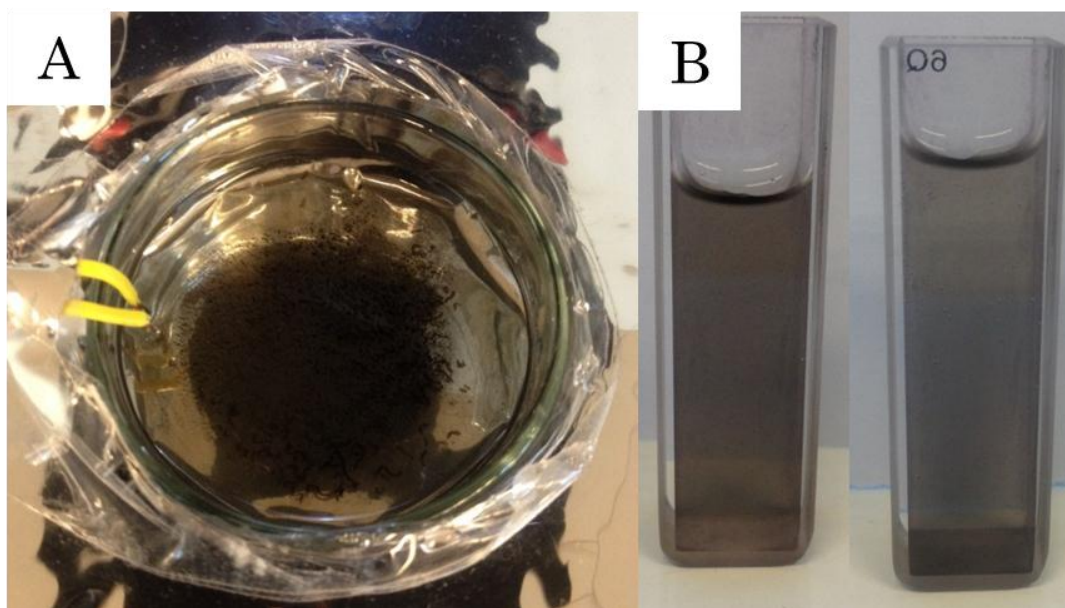


Figura 4.27 Imágenes de GO de baja oxidación luego de un ciclo de experimento fototérmico (A) contenido de partículas de GO en el fondo del contenedor, (B) Cambio de color de GO antes (izquierda) y después (derecha) del experimento fototérmico

4.3 Conductividad Térmica

Se midió la conductividad de los nanofluidos utilizados a una temperatura de 18°C y usando una concentración de $0,01\text{ wt}\%$, ver Figura 4.28. Se observa que los nanofluidos presentan una mejora en la conductividad térmica en comparación con el agua desionizada. Sin embargo, al realizar una prueba estadística mediante test de hipótesis de media usando t-student dado el tamaño de las muestras para cada nanofluido, que fue menor a 12, se obtuvo que las diferencia entre los valores usando un nivel de confianza de 95% se obtuvo que la mejora en la conductividad térmica solo es significativa para los nanofluidos de oro, GO de alta oxidación (GO A) y GO de baja oxidación (GO B) como se muestra en la Figura 4.28, pero no se puede establecer que exista una diferencia significativa entre ellos. De los resultados obtenidos es sorprendente la mejora no significativa del nanofluido de plata que n coincide con la referencia [48], esto pudo haber ocurrido por la alta dispersión de los valores experimentales obtenidos, mientras que la baja conductividad del cobre pudo ser debido a la alta inestabilidad de dicho nanofluido ya que la prueba fue realizada un día después de la síntesis y también por la alta dispersión de los resultados experimentales. Tampoco fue esperable los resultados obtenidos por los diferentes GO debido a que se espera a que el más oxidado tenga una conductividad térmica inferior [45], pero el GO de alta oxidación esta en concordancia con el valor obtenido por Chen [40] quien obtuvo un 8% de mejora a 30°C y en este estudio se obtuvo un 5,7% de mejora a 18°C y a igual concentración y utilizando igual dispositivo de medición. La mejora con respecto también fue esperada con respecto a la referencias [48].

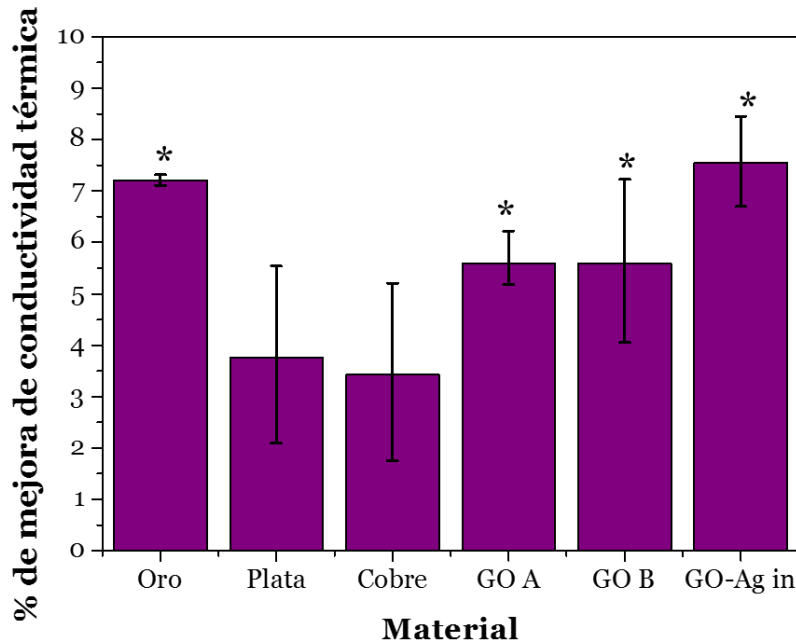


Figura 4.28 Porcentaje de mejora de conductividad térmica de diferentes nanofluidos con respecto al agua desionizada a 18°C y usando una concentración de $0,01\text{ wt}\%$

4.4 Experimentos fototérmicos

a) Efecto tipo de nanopartícula

Para estudiar el efecto del tipo de nanopartícula se realizó usando una concentración de 0,01% en porcentaje másico, y los resultados se muestran en la Figura 4.29 para los nanofluidos metálicos y la Figura 4.30 para los nanofluidos de GO. Para el caso de los nanofluidos metálicos se observa que alcanzan 5°C de diferencia con respecto al agua una vez que llegan al estado estacionario. Esta mejora podría ser atribuible a que la adición de nanopartículas de materiales de alta conductividad térmica aumenta la conductividad térmica efectiva de la dispersión [46], al mejorar la conductividad térmica el calor producido por la absorción de radiación se conduce más rápido al interior del nanofluido. Además, la mejora en la temperatura de equilibrio se podría atribuir a la gran capacidad de absorción en el rango visible de los nanofluidos metálicos en comparación con el agua que es mínima.

Comparando cada uno de las nanopartículas usadas, el nanofluido de oro es el que presenta una mayor capacidad de absorción en el rango visible, ver Figura 4.11, y en consecuencia debiese existir una diferencia entre los perfiles de temperatura alcanzados por los metales dado que la luz visible se encuentra un alrededor del 50% de la radiación solar [5]. Esta contradicción en los resultados fue discutida por Zhang en donde concluyo que el realizar espectrofotometría UV vis no es un parámetro muy preciso para predecir la conversión fototérmica de nanofluidos ya que la fotometría UV-vis muestra la selectividad de la nanopartícula para absorber radiación de una determinada longitud de onda, y no la capacidad de la nanopartícula para transformar la radiación solar en energía térmica [57], lo que permitiría concluir que los plasmones (o *peaks* de absorbancia) de cada tipo de nanopartícula metálica no harían la diferencia en la conversión de radiación en calor. De acuerdo a un estudio realizado por Chen, en donde uso un estudio numérico para predecir el comportamiento de distintos tipos de nanofluidos usando condiciones iguales, obtuvo que no hay diferencia entre el oro y la plata en cuanto a su desempeño térmico por lo que los resultados obtenidos serían coherentes [73]. Si bien el cobre tuvo resultados similares al del oro y la plata, se debe considerar que la estabilidad del cobre fue de 3 días en comparación con las otras partículas metálicas que fue de meses, esto permitiría concluir que los resultados de temperatura de equilibrio alcanzados por los nanofluidos de cobre fluctuarían drásticamente en el tiempo.

En cuanto a los resultados obtenidos con el GO de distintos grados de oxidación (ver Figura 4.30) se obtuvo que el GO de baja oxidación (GOB) obtuvo una diferencia de 6°C con respecto al agua y de 3°C con respecto al GO de alto grado de oxidación (GOA), ambas diferencias resultaron ser estadísticamente significativa usando un nivel de confianza de 95%. Esto tiene sentido pues el porcentaje de carbono que tiene el GOB es mayor que el oxidado, debido a esto el GOB tiene mejores ópticas, de acuerdo a la espectrofotometría UV-Vis, en comparación al GOA y el incremento del contenido de oxígeno reduce drásticamente la conductividad térmica [5]. Es importante destacar que el GOB al tener menos grupos funcionales hidrofílicos cuesta más dispersarlo en agua y sedimenta antes que el GOA.

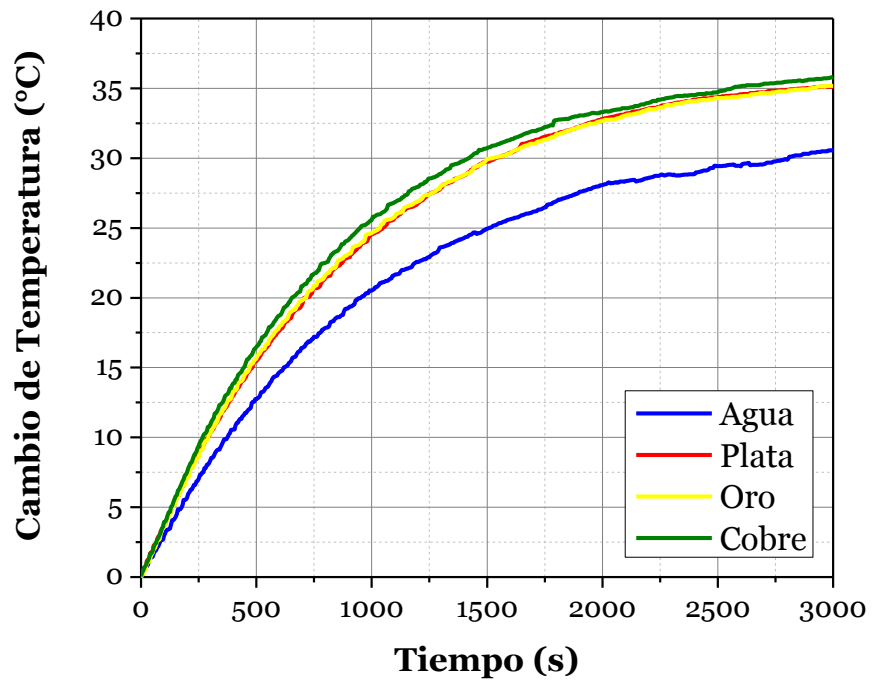


Figura 4.29 Resultados de experimento fototérmico para nanofluidos metálicos a una concentración en masa de 0,01%

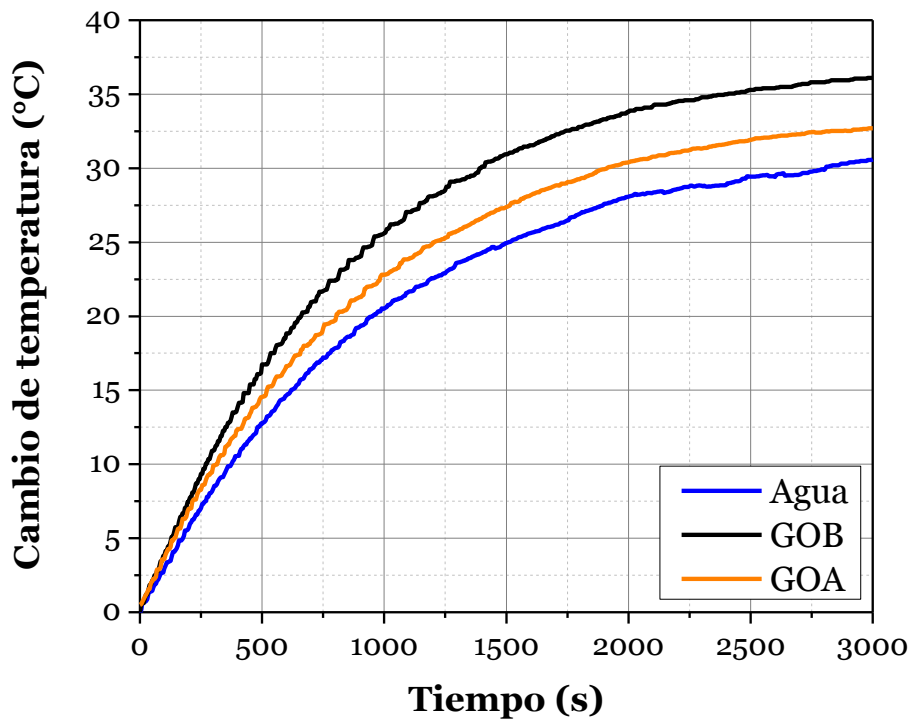


Figura 4.30 Resultados de experimento fototérmico para nanofluidos de GO a una concentración en masa de 0,01%

Analizando todos los resultados por especie se obtuvo que no existe diferencia significativa entre los nanofluidos metálicos y los de GO de baja oxidación, por lo que explicaciones relacionadas con resonancia plasmónicas [32], [57], [63] de nanofluidos metálicos no sería aplicable de forma aislada en este trabajo debido a que el fluido de GO que no pertenece a dicho grupo obtiene similar temperatura de equilibrio en comparación los nanofluidos metálicos. La alta temperatura de equilibrio alcanzada por el GOB podría atribuirse, en parte, a que tiene una baja transmitancia en el rango 200 – 1100 nm alcanzando como máximo un 40%, ver Figura 4.12, mientras que el oro a partir de los 560 nm reduce su absorción drásticamente, ver Figura 4.11; y esto compensaría el eventual efecto plasmónicos de las nanopartículas metálicas.

Cabe destacar que si se consideran los resultados de conductividad térmica obtenidos en la sección 4.3 se puede apreciar que la mejora de la conductividad térmica obtenida con respecto al agua explicaría la mayor temperatura de equilibrio alcanzada. Sin embargo, al ser diferencias tan similares entre los nanofluidos justificaría el resultado parecido en cuanto a temperatura de equilibrio, pero no lo explicaría completamente debido a que el GO de alta oxidación obtiene un valor similar al de baja en cuanto a conductividad térmica y distinto en el caso de la temperatura de equilibrio obtenida en el experimento fototérmico.

Un aspecto importante para la elección de nanofluidos sería el costo de producción, debido a los resultados obtenidos para una misma concentración de nanofluidos e igual irradiancia es conveniente escoger el de menor costo como por el de GO de baja oxidación, mientras que el de mayor costo sería el de oro debido al alto costo del reactivo de sal de oro o ácido cloroáurico.

b) Efecto altura de nanofluido

Para los nanofluidos que presentaron los mejores resultados en la prueba anterior se realizó una prueba usando una mayor cantidad de nanofluido de forma de incrementar la altura de penetración de la radiación solar (montaje B) y estudiar posibles efectos de apantallamiento de las nanopartículas que se encuentran en la zona superior del fluido. Como se esperaba las temperaturas alcanzadas por los fluidos fue menor a la del montaje con menor altura de fluido esto es debido a que se aumentó la masa calentada. Sin embargo, se obtuvo que el GO de baja oxidación saca una diferencia de 1,5°C y 5,5°C con respecto a los nanofluidos metálicos y agua respectivamente, mientras que los metálicos sacan una diferencia de 4°C con respecto al agua. La mejora térmica obtenida por los nanofluidos con respecto al agua es levemente más baja en el montaje de mayor altura de fluido, pero dicha diferencia no es concluyente ya que se encuentra en el margen de error experimental que es de 1°C.

c) Efecto concentración

Para estudiar el efecto de concentración de nanopartículas se realizaron experimentos fototérmicos de nanofluidos metálicos y de GO (alta y baja oxidación), ver Figura 4.32 y Figura 4.33 respectivamente. Se obtuvo para los nanofluidos metálicos un incremento de la temperatura de equilibrio con el aumento de la concentración debido a que al aumentar la cantidad de nanopartículas se incrementa la conductividad térmica del fluido y se

incrementa la capacidad de absorción. Sin embargo, este aumento decrece a mayor concentración como se puede observar a concentraciones de 0,02 wt% cómo se puede observar en la Figura 4.32 (A), (B) y (C). Esto último se puede atribuir a que a cierta concentración las nanopartículas en la superficie del fluido impiden el paso de la radiación no permitiendo el calentamiento de las partículas interiores [41], [49], [72]. Además, al alcanzar mayor temperatura en la superficie del nanofluido se incrementan las pérdidas de calor al ambiente [41], [49], [72]. Para el caso de los nanofluidos de GO se obtuvo tendencias similares a los metálicos, como se observa en la Figura 4.33 (A) y (B). También es importante notar que el nanofluido que alcanzó la mayor diferencia con respecto al agua fue el GOB a una concentración másica de 0,02% que obtuvo 7,5°C por sobre el agua, es decir, una mejora de 25% en la temperatura de equilibrio.

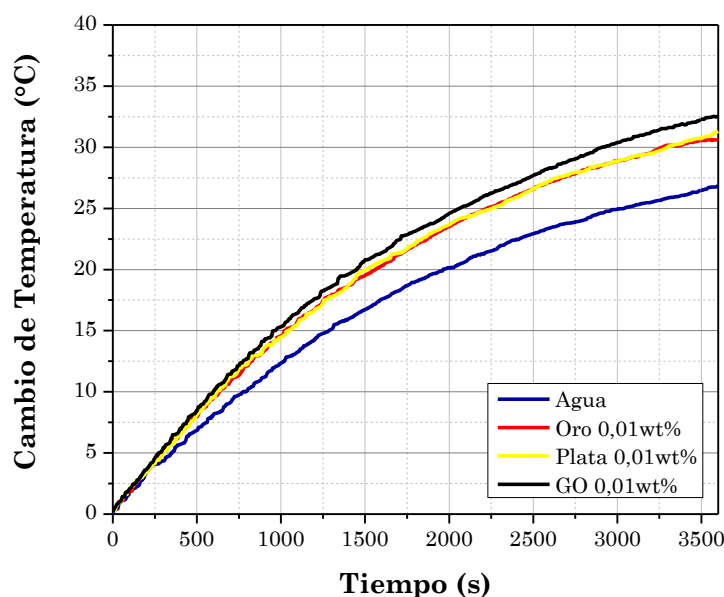


Figura 4.31 Perfil de temperatura de experimento fototérmico usando una altura de fluido de 13 mm (caso (B))

d) Efecto forma de nanopartículas

Para estudiar el efecto de forma de nanopartícula se utilizaron nanofluidos de plata a una concentración másica de 0,01% que contienen nanopartículas con forma esféricas y cúbicas. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.34. Se observa que el desempeño térmico del fluido es similar, siendo el de nanopartículas esféricas el que tiene mejor rendimiento, alcanzando una diferencia de 2°C con respecto al de cubos, no siendo una diferencia significativa. Este resultado no era esperable debido a la diferencia en el espectro de absorción de luz visible y al tamaño de las nanopartículas de plata esféricas (20 – 50 nm) que son menores a las cúbicas (tamaños mayores a 40 nm) y como consecuencia las primeras debiesen tener una mayor conductividad térmica debido a la mayor área superficial [35], [49] y mayor capacidad de absorción de radiación de acuerdo a lo reportado por Chen [63]; por lo que se puede concluir para efectos de este trabajo que el efecto de la forma y tamaño no tendrían un rol preponderante en la temperatura de equilibrio alcanzada por el nanofluido.

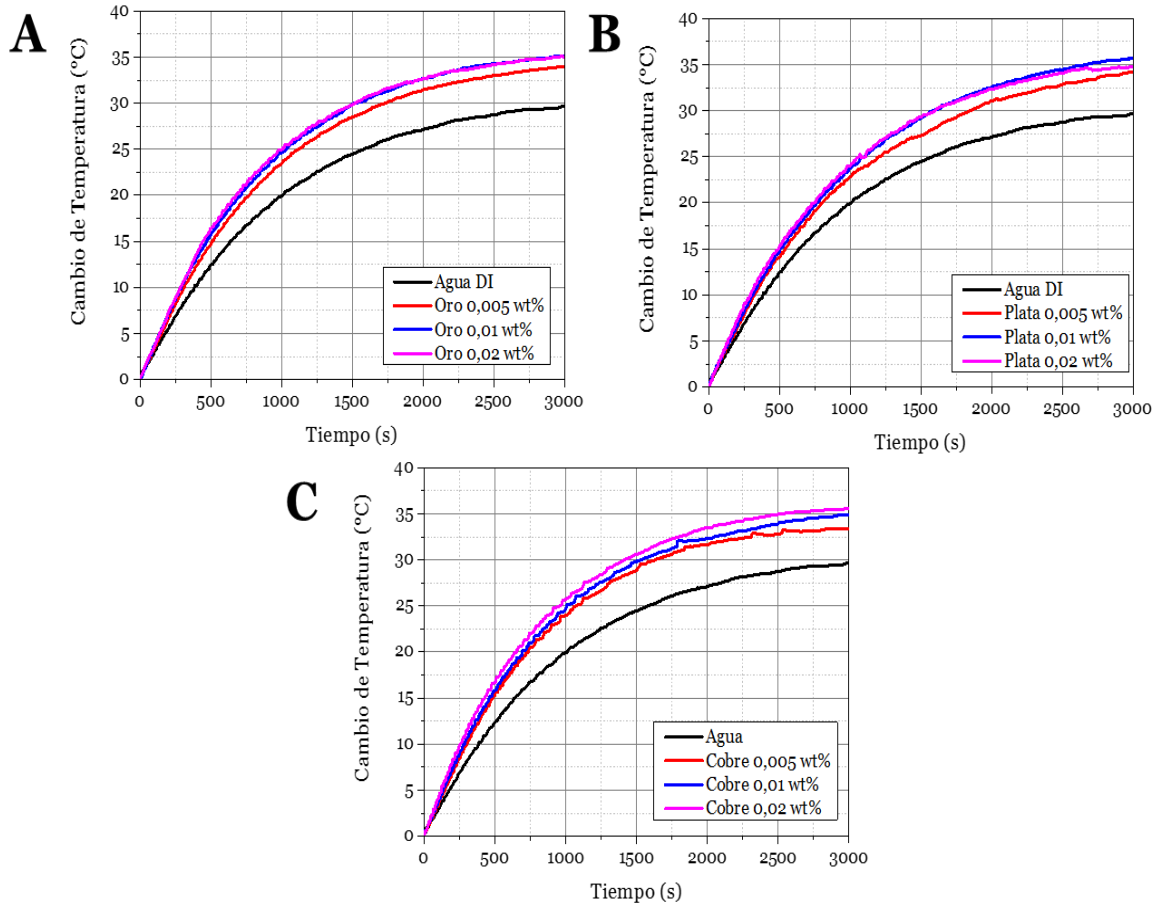


Figura 4.32 Experimento fototérmico nanofluidos metálicos diferentes concentraciones: (A) oro, (B) plata, y (C) cobre

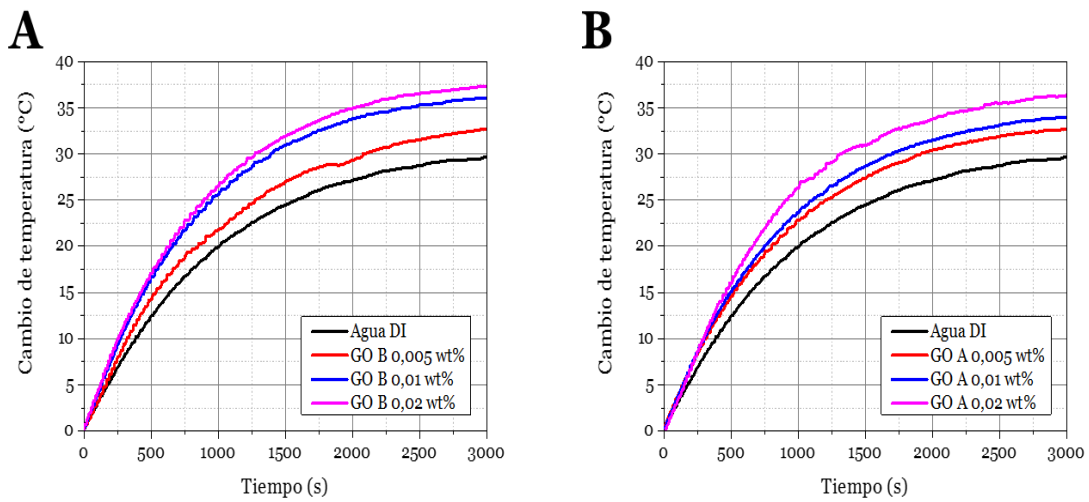


Figura 4.33 Experimento fototérmico nanofluidos de GO diferentes concentraciones: (A) baja oxidación, y (B) alta oxidación

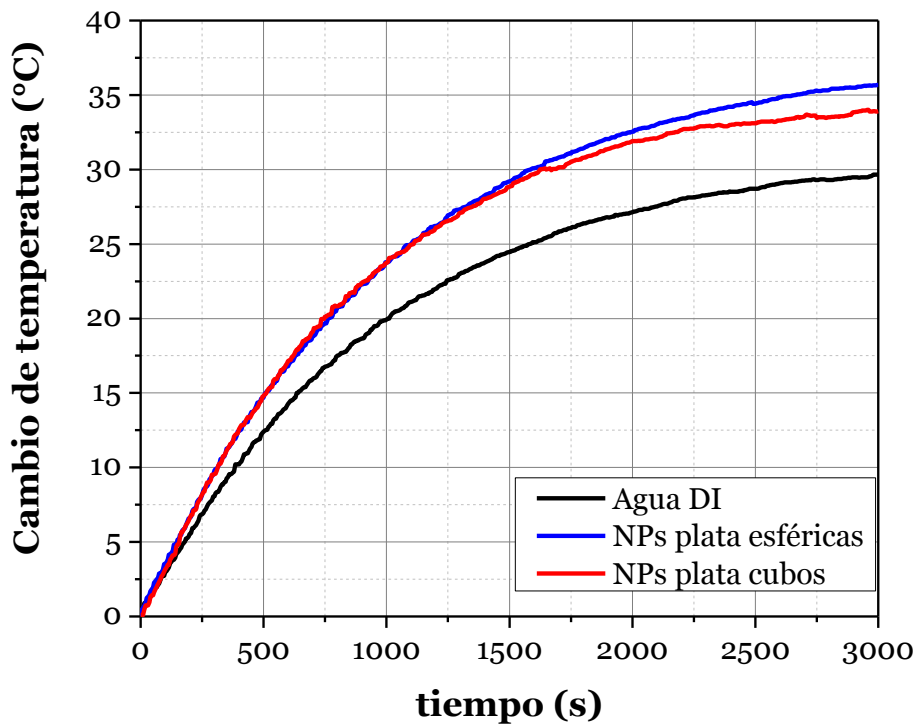


Figura 4.34 Efecto de la forma de nanopartículas de plata en experimento fototérmico

e) Nanofluidos híbridos

Para estudiar el efecto de nanofluidos híbridos se realizaron experimentos fototérmicos usando nanofluidos fabricados de forma ex-situ (Figura 4.35(A)) e in-situ (Figura 4.35(B)) obteniendo para ambos casos rendimientos muy similares a cada nanofluido por separado y no obteniendo un efecto sinérgico esperado de acuerdo a los reportados por otros investigadores que alcanzaron mejoras usando GO con oro obteniendo una mejora de 10°C y de 3°C en comparación con el agua y con el nanofluido de GO puro usando una irradiancia de 700 W/m^2 [82]. Sin embargo, en dicho estudio se utilizaron concentraciones 5 veces más altas de GO y de más de 100 veces más altas de nanopartículas de oro. Con el resultado obtenido en este experimento se demuestra que a bajas concentraciones de GO y plata no se presencian efectos sinérgicos de la unión de estas nanopartículas híbridas tanto en la preparación in-situ como la ex-situ.

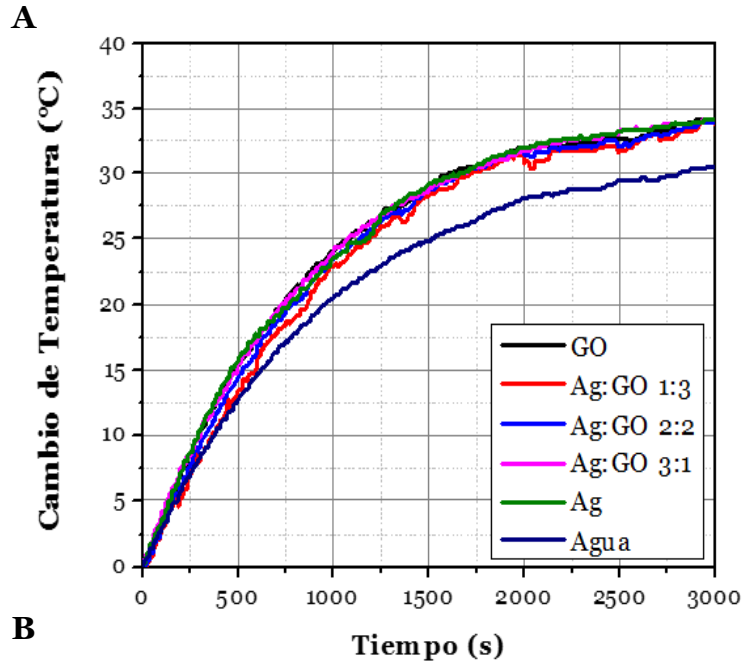


Figura 4.35 Resultados de experimento fototérmico para nanofluidos de GOB-plata preparados de forma (A) Ex-situ usando GOB y Ag a una concentración de 0,005 wt%, y (B) In-situ usando una concentración 0,01 wt%

4.5 Experimentos fototérmicos con nanofluidos ya irradiados

A los nanofluidos más estables, plata y oro, se les aplico un segundo ciclo de radiación, tras enfriarse después del primer ciclo, para poder observar si existen cambios en su desempeño fototérmico, estos resultados se pueden observar en la Figura 4.36(A) para la plata y Figura 4.36(B) para el caso del oro. Como se puede observar para ambos casos, durante ambos ciclos de radiación se observa un perfil de temperatura muy similar a pesar de los cambios en la absorbancia de los nanofluidos mostrados en la Figura 4.21 para el caso del oro y Figura 4.22 para la plata. Esta diferencia permitiría descartar la hipótesis de que todo cambio en el espectro de absorción en el rango UV-visible alteran los perfiles de temperatura alcanzados por los nanofluidos y los cambios en los espectros que si afectarían al perfil de temperatura alcanzado en los experimentos fototérmicos serían aquellos que son producidos por sedimentación de partículas. Con los resultados obtenidos en esta sección se puede eliminar las sospechas surgidas en la sección 4.2.2 en cuanto a la reducción del número de nanopartículas de oro dado que se mantiene el perfil de temperatura. Tampoco sería factible que existiese aglomeración de partículas, ya que si ocurriera debería modificarse el perfil de temperatura debido al cambio de tamaño de acuerdo a lo reportado por Chen [63] y Guo [64] quienes obtuvieron perfiles de temperatura distintos cuando modificaron el tamaño de nanopartículas de oro. Sería interesante aumentar los ciclos de radiación para conocer si existe una limitante de ciclos para el que el nanofluido reduzca su desempeño.

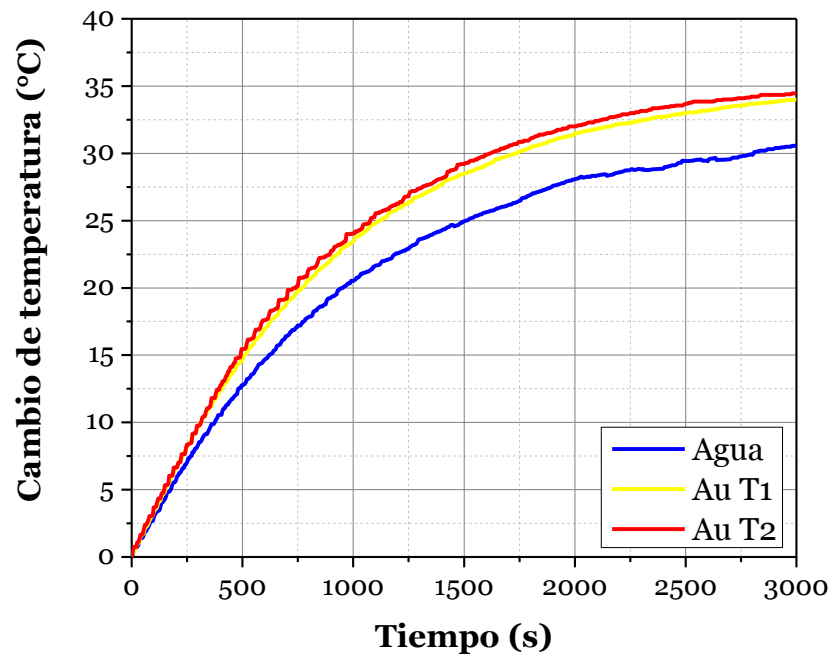
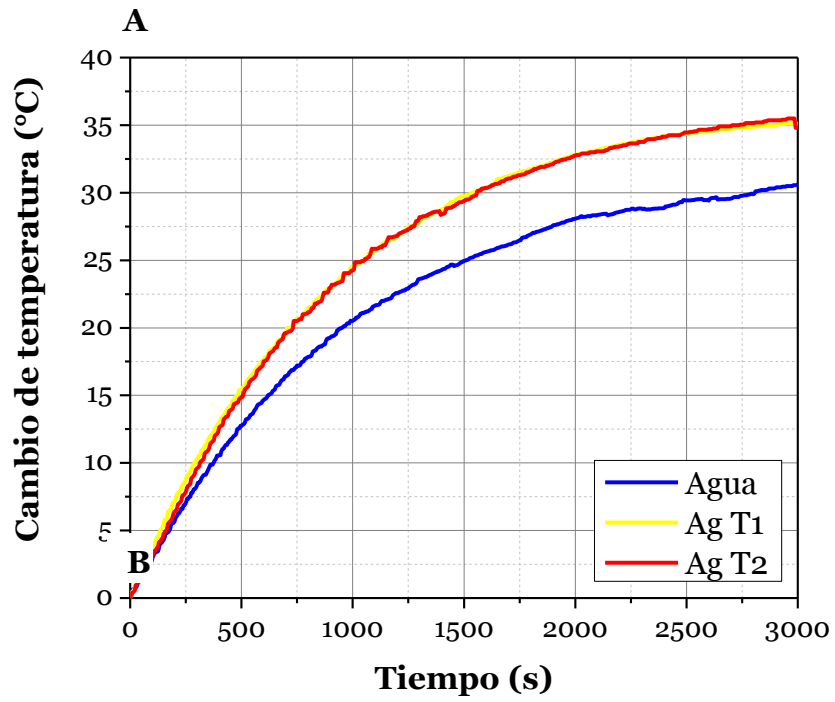


Figura 4.36 Experimentos fototérmicos durante dos ciclos de radiación solar para nanofluidos de (A) plata, (B) oro, donde T1 corresponde al fluido irradiado por primera vez y T2 a una segunda irradiación

5 Conclusiones

Se sintetizaron nanofluidos usando como fluido base agua y nanopartículas de metales (oro, plata y cobre), de óxido de grafeno (de alta y de baja oxidación) y nanopartículas híbridas compuestas por óxido de grafeno y plata. Se caracterizaron los nanofluidos sintetizados mediante imágenes de microscopía electrónica y espectroscopia UV-visible.

Los nanofluidos presentan alta capacidad de absorción en el espectro UV-visible en comparación con el agua desionizada. Presentan una mayor conductividad térmica en comparación con el fluido base. En los experimentos fototérmicos, la adición de nanopartículas al fluido base incrementa la temperatura de equilibrio en comparación con el agua desionizada. Para el caso de las nanopartículas metálicas y de óxido de grafeno de baja oxidación no se observa un efecto diferenciador del material utilizado a igual irradiancia y concentración, a pesar de que presentan diferentes propiedades radiativas como absorbancia y transmitancia y distintas conductividades térmicas, esto quiere decir que no habría una relación directa entre las propiedades radiativas y la temperatura de equilibrio alcanzada, y las propiedades como absorbancia o transmitancia solo para conocer en que rango del espectro absorbe radiación el nanofluido. En cuanto al efecto de la concentración se obtuvo que a mayor concentración incrementa la temperatura de equilibrio, pero el crecimiento es decreciente llegando a un punto en donde la adición de nanopartículas no mejora la temperatura equilibrio. No se observa efecto entre las nanopartículas de plata cúbicas y esféricas en el experimento fototérmico. Al incrementar la altura de fluido se reduce la temperatura de equilibrio de todos los nanofluidos, pero se mantiene la diferencia entre las temperaturas alcanzadas por los nanofluidos y el fluido base.

El grado de oxidación del óxido de grafeno altera las propiedades radiativas, y la temperatura de equilibrio alcanzada en el experimento fototérmico, siendo el de baja oxidación el que alcanza la mayor temperatura de equilibrio en el experimento fototérmico.

Los nanofluidos sometidos a radiación solar presentan cambios en sus propiedades radiativas. Para el caso de los nanofluidos de oro y plata ya sometidos radiación fueron sometidos nuevamente a un experimento fototérmico obteniendo la misma temperatura de equilibrio alcanzada por el nanofluido irradiado por primera vez lo que permite concluir que los cambios observados en el espectro UV-visible no afectan la temperatura de equilibrio alcanzada por los nanofluidos.

El nanofluido híbrido de GO de baja oxidación y de plata no presenta mejoras significativas en la temperatura de equilibrio en el experimento fototérmico con respecto a cada especie individual, en cuanto a la conductividad térmica tampoco se aprecian mejoras con respecto a los componentes por separado.

6 Bibliografía

- [1] World Energy Council, “World Energy Resources | 2016”, 2016.
- [2] Gobierno de Chile, “Energy 2050: Chile’s Energy Policy”, *Ministerio de Energía*. pp. 1–154, 2014.
- [3] N. Armaroli y V. Balzani, “Towards an electricity-powered world”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, n° 9, p. 3193, 2011.
- [4] ONU, “La promesa de la energía solar: Estrategia energética para reducir las emisiones de carbono en el siglo XXI | Crónica ONU”, *Crónica ONU*, 2007. [En línea]. Disponible en: <https://unchronicle.un.org/es/article/la-promesa-de-la-energ-solar-estrategia-energ-tica-para-reducir-las-emisiones-de-carbono-en>. [Accedido: 24-oct-2017].
- [5] J. A. Duffie y W. A. Beckman, *Solar Engineering of Thermal Processes Solar Engineering*, Fourth Edi. Wiley, 2013.
- [6] J. Howell, R. Siegel, y M. P. Menguc, *Thermal Radiation Heat Transfer*, Fifth Edit. CRC Press, 2010.
- [7] X. Wang, Y. He, G. Cheng, L. Shi, X. Liu, y J. Zhu, “Direct vapor generation through localized solar heating via carbon-nanotube nanofluid”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 130, pp. 176–183, 2016.
- [8] Y. Çengel, *Transferencia de calor y masa: Un enfoque práctico*, Tercera Ed. Mc Graw Hill, 2007.
- [9] J. Elcacho, “Alemania tiene ocho veces más energía fotovoltaica que España”, *La Vanguardia*, 2015. [En línea]. Disponible en: <http://www.lavanguardia.com/natural/20150616/54432320135/alemania-tiene-ocho-veces-mas-energia-fotovoltaica-que-espana.html>. [Accedido: 13-dic-2017].
- [10] EducarChile, “Uso de la energía solar en el mundo - aprendeconenergia”. [En línea]. Disponible en: <http://www.aprendeconenergia.cl/uso-de-la-energia-solar-en-el-mundo/>. [Accedido: 13-dic-2017].
- [11] R. A. Escobar *et al.*, “Estimating the potential for solar energy utilization in Chile by satellite-derived data and ground station measurements”, *Sol. Energy*, vol. 121, pp. 139–151, 2015.
- [12] A. Molina, M. Falvey, y R. Rondanelli, “A solar radiation database for Chile”, *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, pp. 1–11, 2017.
- [13] Terra Ecología Práctica, “Guía práctica de una instalación de energía solar térmica | Terra.org - Ecología práctica”, *Terra Ecología Práctica*, 2007. [En línea]. Disponible en: <http://www.terra.org/categorias/articulos/guia-practica-de-una-instalacion-de-energia-solar-termica>. [Accedido: 14-dic-2017].
- [14] Ministerio de Vivienda y Urbanismo, *Sistemas Solares Térmicos*, vol. Abril, n° 378. 2016.
- [15] S. A. Kalogirou, “Solar thermal collectors and applications”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 30, n° 3, pp. 231–295, 2004.

- [16] M. J. Muhammad, I. A. Muhammad, N. A. C. Sidik, M. N. A. W. M. Yazid, R. Mamat, y G. Najafi, “The use of nanofluids for enhancing the thermal performance of stationary solar collectors: A review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 63, pp. 226–236, 2016.
- [17] S. Suman, M. K. Khan, y M. Pathak, “Performance enhancement of solar collectors - A review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 49, pp. 192–210, 2015.
- [18] R. Shukla, K. Sumathy, P. Erickson, y J. Gong, “Recent advances in the solar water heating systems: A review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 19, pp. 173–190, 2013.
- [19] J. E. Minardi y H. N. Chuang, “Performance of a ‘black’ liquid flat-plate solar collector”, *Sol. Energy*, vol. 17, n° 3, pp. 179–183, jul. 1975.
- [20] T. B. Gorji y A. A. Ranjbar, “A review on optical properties and application of nanofluids in direct absorption solar collectors (DASCs)”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 72, n° January, pp. 10–32, 2017.
- [21] Calefacción Solar, “¿Cuáles son los tipos de colectores solares?”, *Calefacción Solar*, 2014. [En línea]. Disponible en: <http://calefaccion-solar.com/cuales-son-los-tipos-de-colectores-solares.html>. [Accedido: 15-dic-2017].
- [22] C. Rockenbaugh *et al.*, “High Performance Flat Plate Solar Thermal Collector Evaluation”, 2016.
- [23] D. Trier, “Solar collectors”, 2012.
- [24] D. Han, Z. Meng, D. Wu, C. Zhang, y H. Zhu, “Thermal properties of carbon black aqueous nanofluids for solar absorption”, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 457, n° 6, 2011.
- [25] H. Tyagi, P. Phelan, y R. Prasher, “Predicted Efficiency of a Low-Temperature Nanofluid-Based Direct Absorption Solar Collector”, *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 131, n° 4, p. 41004, 2009.
- [26] B. Greene, “FLUIDOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR – USOS Y PROBLEMAS POTENCIALES | No. 25”, 2012.
- [27] ChemBam, “nanotechnology”. [En línea]. Disponible en: <https://chembam.com/definiciones/nanotechnology/>. [Accedido: 05-nov-2017].
- [28] S. U. S. Choi y J. A. Eastman, “Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles”, *ASME Int. Mech. Eng. Congr. Expo.*, vol. 66, n° March, pp. 99–105, 1995.
- [29] J. Sarkar, P. Ghosh, y A. Adil, “A review on hybrid nanofluids: Recent research, development and applications”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 43, pp. 164–177, 2015.
- [30] M. Liu, M. Lin, y C. Wang, “Enhancements of thermal conductivities with Cu, CuO, and carbon nanotube nanofluids and application of MWNT/water nanofluid on a water chiller system”, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, n° 1, p. 297, 2011.
- [31] D. Wu, H. Zhu, L. Wang, y L. Liu, “Critical Issues in Nanofluids Preparation, Characterization and Thermal Conductivity”, *Curr. Nanosci.*, vol. 5, n° 1, pp. 103–

112, 2009.

- [32] M. Chen, Y. He, y J. Zhu, “Preparation of Au–Ag bimetallic nanoparticles for enhanced solar photothermal conversion”, *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 114, pp. 1098–1104, 2017.
- [33] L. S. Sundar, K. V. Sharma, M. K. Singh, y A. C. M. Sousa, “Hybrid nanofluids preparation, thermal properties, heat transfer and friction factor – A review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 68, nº September 2016, pp. 185–198, 2017.
- [34] E. Sadeghinezhad *et al.*, “A comprehensive review on graphene nanofluids: Recent research, development and applications”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 111, pp. 466–487, 2016.
- [35] K. S. Suganthi y K. S. Rajan, “Metal oxide nanofluids: Review of formulation, thermo-physical properties, mechanisms, and heat transfer performance”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, nº October 2015, pp. 226–255, 2017.
- [36] J. Bayat y A. H. Nikseresht, “Investigation of the different base fluid effects on the nanofluids heat transfer and pressure drop”, *Heat Mass Transf. und Stoffuebertragung*, vol. 47, nº 9, pp. 1089–1099, 2011.
- [37] K. H. Solangi *et al.*, “A comprehensive review of thermo-physical properties and convective heat transfer to nanofluids”, *Energy*, vol. 89, pp. 1065–1086, 2015.
- [38] S. K. Verma y A. K. Tiwari, “Progress of nanofluid application in solar collectors: A review”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 100, pp. 324–346, 2015.
- [39] S. Akbarzadeh, M. Farhadi, K. Sedighi, y M. Ebrahimi, “Experimental Investigation on the Thermal Conductivity and Viscosity of ZnO Nanofluid and Development of New Correlations”, *Nano Micro Scales*, vol. 2, nº 2, pp. 149–160, 2014.
- [40] L. Chen, J. Liu, X. Fang, y Z. Zhang, “Reduced graphene oxide dispersed nanofluids with improved photo-thermal conversion performance for direct absorption solar collectors”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 163, nº June 2016, pp. 125–133, 2017.
- [41] L. Chen, C. Xu, J. Liu, X. Fang, y Z. Zhang, “Optical absorption property and photo-thermal conversion performance of graphene oxide/water nanofluids with excellent dispersion stability”, *Sol. Energy*, vol. 148, nº March, pp. 17–24, 2017.
- [42] Z. Hajjar, A. morad Rashidi, y A. Ghozatloo, “Enhanced thermal conductivities of graphene oxide nanofluids”, *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 57, pp. 128–131, 2014.
- [43] M. S. Liu, M. C. C. Lin, I. Te Huang, y C. C. Wang, “Enhancement of thermal conductivity with CuO for nanofluids”, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 29, nº 1, pp. 72–77, 2006.
- [44] S. Alvarado Ramírez, “Técnica del hilo caliente para la caracterización térmica de líquidos”, Instituto Politecnico Nacional, 2011.
- [45] X. Mu, X. Wu, T. Zhang, D. B. Go, y T. Luo, “Thermal transport in graphene oxide - From ballistic extreme to amorphous limit”, *Sci. Rep.*, vol. 4, nº Md, pp. 1–9, 2014.
- [46] X. Q. Wang y A. S. Mujumdar, “Heat transfer characteristics of nanofluids: a

review”, *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 46, n° 1, pp. 1–19, 2007.

- [47] J. Wilk, R. Smusz, y S. Grosicki, “Thermophysical properties of water based Cu nanofluid used in special type of coil heat exchanger”, *Appl. Therm. Eng.*, vol. 127, pp. 933–943, 2017.
- [48] M. M. Tawfik, “Experimental studies of nanofluid thermal conductivity enhancement and applications: A review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 75, n° November 2016, pp. 1239–1253, 2017.
- [49] M. Lomascolo, G. Colangelo, M. Milanese, y A. De Risi, “Review of heat transfer in nanofluids: Conductive, convective and radiative experimental results”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 43, pp. 1182–1198, 2015.
- [50] L. Godson, B. Raja, D. M. Lal, y S. Wongwises, “Experimental Investigation on the Thermal Conductivity and Viscosity of Silver-Deionized Water Nanofluid”, *Exp. Heat Transf.*, vol. 23, n° 4, pp. 317–332, sep. 2010.
- [51] M. S. Liu, M. C. C. Lin, C. Y. Tsai, y C. C. Wang, “Enhancement of thermal conductivity with Cu for nanofluids using chemical reduction method”, *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 49, n° 17–18, pp. 3028–3033, 2006.
- [52] T. T. Baby y S. Ramaprabhu, “Synthesis and nanofluid application of silver nanoparticles decorated graphene”, *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 26, p. 9702, 2011.
- [53] M. Chandrasekar, S. Suresh, y T. Senthilkumar, “Mechanisms proposed through experimental investigations on thermophysical properties and forced convective heat transfer characteristics of various nanofluids - A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, n° 6. Pergamon, pp. 3917–3938, 01-ago-2012.
- [54] C. Y. Tsai, H. T. Chien, P. P. Ding, B. Chan, T. Y. Luh, y P. H. Chen, “Effect of structural character of gold nanoparticles in nanofluid on heat pipe thermal performance”, *Mater. Lett.*, vol. 58, n° 9, pp. 1461–1465, 2004.
- [55] Y. Ding, H. Alias, D. Wen, y R. A. Williams, “Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes (CNT nanofluids)”, *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 49, n° 1–2, pp. 240–250, 2006.
- [56] D. Madhesh, R. Parameshwaran, y S. Kalaiselvam, “Experimental investigation on convective heat transfer and rheological characteristics of Cu-TiO₂ hybrid nanofluids”, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 52, pp. 104–115, ene. 2014.
- [57] H. Zhang, H. J. Chen, X. Du, y D. Wen, “Photothermal conversion characteristics of gold nanoparticle dispersions”, *Sol. Energy*, vol. 100, pp. 141–147, 2014.
- [58] R. A. Taylor, P. E. Phelan, T. P. Otanicar, R. Adrian, y R. Prasher, “Nanofluid optical property characterization: towards efficient direct absorption solar collectors”, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, n° 1, p. 225, 2011.
- [59] M. Vakili, S. M. Hosseinalipour, S. Delfani, y S. Khosrojerdi, “Photothermal properties of graphene nanoplatelets nanofluid for low-temperature direct absorption solar collectors”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 152, pp. 187–191, ago. 2016.
- [60] T. P. Otanicar, B. T. Higgins, S. Brunter, P. E. Phelan, L. Dai, y R. Swaminathan,

- “Temperature Dependent Optical Properties of Nanoparticle Suspensions”, en *Volume 1: Heat Transfer in Energy Systems; Theory and Fundamental Research; Aerospace Heat Transfer; Gas Turbine Heat Transfer; Transport Phenomena in Materials Processing and Manufacturing; Heat and*, 2012, pp. 145–150.
- [61] T. Otanicar, J. Hoyt, M. Fahar, X. Jiang, y R. A. Taylor, “Experimental and numerical study on the optical properties and agglomeration of nanoparticle suspensions”, *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, nº 11, 2013.
- [62] M. Chen, Y. He, J. Zhu, Y. Shuai, B. Jiang, y Y. Huang, “An experimental investigation on sunlight absorption characteristics of silver nanofluids”, *Sol. Energy*, vol. 115, pp. 85–94, 2015.
- [63] M. Chen, Y. He, J. Zhu, y D. R. Kim, “Enhancement of photo-thermal conversion using gold nanofluids with different particle sizes”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 112, pp. 21–30, mar. 2016.
- [64] A. Guo, Y. Fu, G. Wang, y X. Wang, “Diameter effect of gold nanoparticles on photothermal conversion for solar steam generation”, *RSC Adv.*, vol. 7, nº 8, pp. 4815–4824, 2017.
- [65] F. Yu *et al.*, “Dispersion stability of thermal nanofluids”, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 27, nº 5, pp. 531–542, 2017.
- [66] V. Martínez, “Estudio del tratamiento a altas presiones en la estabilidad de un nanofluido”, Universidad de Santiago de Chile, 2016.
- [67] K. D. Sattler, *Nanoparticles and Quantum Dots*, First. Washington: CRC Press, 2011.
- [68] C. Brinker y G. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, First. London: Academic Press Inc, 1990.
- [69] L. Sandoval Yoal, L. Montellano Palacios, y M. Piña Soberanis Laura Olivia Sánchez Guzmán, “Potencial Zeta Como Una Herramienta Para Determinar La Aglomeración De Las Partículas En La Reducción Del Volumen Del Lodo a Disponer”, *Cienc. y Concienc. compromiso Nac. con el medio Ambient. memorias técnicas*, vol. 12, pp. 1–15, 2000.
- [70] T. P. Otanicar, P. E. Phelan, R. S. Prasher, G. Rosengarten, y R. A. Taylor, “Nanofluid-based direct absorption solar collector”, *J. Renew. Sustain. Energy*, vol. 2, nº 3, p. 33102, may 2010.
- [71] K. Y. Leong, H. C. Ong, N. H. Amer, M. J. Norazrina, M. S. Risby, y K. Z. Ku Ahmad, “An overview on current application of nanofluids in solar thermal collector and its challenges”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 53, pp. 1092–1105, 2016.
- [72] T. B. Gorji y A. A. Ranjbar, “A numerical and experimental investigation on the performance of a low-flux direct absorption solar collector (DASC) using graphite, magnetite and silver nanofluids”, *Sol. Energy*, vol. 135, pp. 493–505, 2016.
- [73] M. Chen, Y. He, J. Zhu, y D. Wen, “Investigating the collector efficiency of silver nanofluids based direct absorption solar collectors”, *Appl. Energy*, vol. 181, pp. 65–74, 2016.

- [74] W. S. Hummers y R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, n° 6, pp. 1339–1339, mar. 1958.
- [75] Sciencetech, "Small Area Lens Based Solar Simulators SF series , SLB series Features Small Area Lens Based Solar Simulators", 2016.
- [76] A. Šileikaitė, I. Prosyčėvas, J. Puišo, A. Juraitis, y A. Guobienė, "Analysis of Silver Nanoparticles Produced by Chemical Reduction of Silver Salt Solution", *Mater. Sci.*, vol. 12, n° 4, pp. 1392–1320, 2006.
- [77] G. FRENS, "Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions", *Nat. Phys. Sci.*, vol. 241, n° 105, pp. 20–22, 1973.
- [78] T. Han, Z. R. Song, J. H. He, y S. Li, "Influence of ascorbic acid on the stabilization of the copper suspension colloids", *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.*, vol. 4, n° 2, pp. 180–183, 2010.
- [79] L. Huang, H. Yang, Y. Zhang, y W. Xiao, "Study on Synthesis and Antibacterial Properties of Ag NPs/GO Nanocomposites", *J. Nanomater.*, vol. 2016, pp. 1–9, 2016.
- [80] J. N. Silva, J. Saade, P. M. a Farias, E. Henrique, L. Falcão, y E. T. Al, "Colloidal Synthesis of Silver Nanoprisms in Aqueous Medium : Influence of Chemical Compounds in UV / Vis Absorption Spectra", *Adv. Nanoparticles*, vol. 2, n° August, pp. 217–222, 2013.
- [81] C. Botas *et al.*, "Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods", *Carbon N. Y.*, vol. 65, pp. 156–164, 2013.
- [82] Y. Fu *et al.*, "Investigation on enhancing effects of Au nanoparticles on solar steam generation in graphene oxide nanofluids", *Appl. Therm. Eng.*, vol. 114, pp. 961–968, 2017.

7 Anexos

7.1 Verificación de la irradiación espectral del simulador solar

Para verificar el estado del simulador solar se realizó una medición de la irradiancia espectral, ver Figura 7.1, mediante el uso de un espectroradiómetro marca Bentham modelo *DMc150 Double Monochromator Spectroradiometer* cuyo rango de estudio se encuentra entre 250nm - 800nm . La calibración de las medidas obtenidas se llevó a cabo por medio de la utilización de una lámpara patrón marca Bentham modelo CL6-H. Esta medición fue realizada en el laboratorio de Metrología Óptica perteneciente al departamento de física de la Universidad de Santiago de Chile.

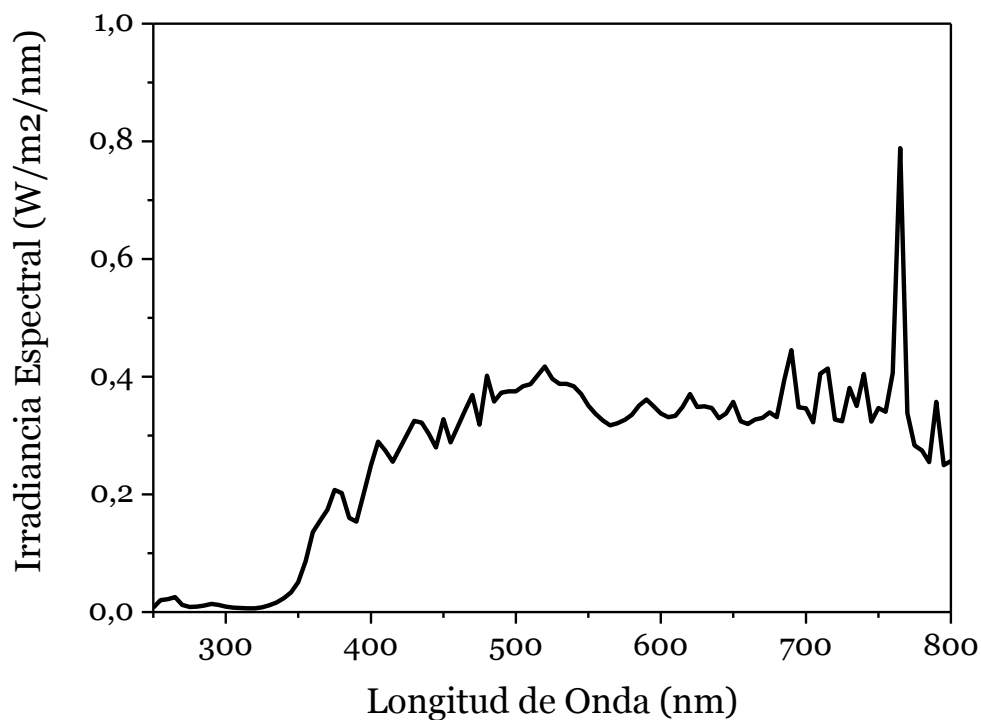


Figura 7.1 Irradiancia espectral simulador solar a una potencia de 180 W