

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

CORRELACIÓN DE LAS PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE LOS NANOFLUIDOS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

PRESENTA: RUTH HERNÁNDEZ REGULES



ASESOR:

DR. ABEL ZÚÑIGA MORENO

MÉXICO, D.F. MAYO DE 2016



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-093-15

México, D. F., 24 de septiembre del 2015.

A la C. Pasante: RUTH HERNÁNDEZ REGULES Boleta: Carrera: 2010321279 IQI

Generación: 2010-2014

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que el C. Dr. Abel Zúñiga Moreno, sea asesor en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción Tesis Individual, con el título y contenido siguiente:

"Correlación de las propiedades termofísicas de los nanofluidos".

Resumen. Introducción. I.- Generalidades. II.- Metodología. III.- Resultados y discusión. Conclusiones y recomendaciones. Bibliografía.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.

Ing. Antonio Salvador Pérez Cárdenas Presidente de la Academia de Fisicoquímica.

Dr. Abel Zúñiga Moreno Director de Tesis Ced. Prof. 5175480

Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga Jefe del Departamento de Evaluación y Seguimiento Academico

c. c. p.-Subdirección Académica c. c. p.-Evaluación y Seguimiento Académico c. c. p.- Control Escolar. GATA/rcr

Teugnow N

Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández Subdirector Académico





Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingenieria Química e Industrias Extractivas DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO





T-093-15

Ciudad de México, 4 de abril del 2016.

Generación:

2010-2014

A la C. Pasante: RUTH HERNÁNDEZ REGULES P R E S E N T E

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

Boleta:

2010321279

"Correlación de las propiedades termofísicas de los nanofluidos"

Carrera:

IQI

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

> Atentamente JURADO

Ing. Antonio Salvador Pérez Cárdenas Presidente

Dr. Abel Zúñiga Moreno Secretario

Dr. Octavio Elizalde Solís 1er. Vocal

Ing. Itzel Gutiérrez González Dra. María Elena Manríquez Ramírez 2° Vocal **3er. Vocal**

c.c.p.- Expediente CRG/rcr

RECONOCIMIENTOS

Cualquier cambio en la vida de una persona representa un hecho trascendental en su desarrollo.

Pertenecer a la institución rectora de la educación tecnológica pública de México me llena de orgullo. Agradezco al INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL por la formación educativa que me ha brindado, por los principios y valores que con el tiempo formaron en mí, el objetivo de correr hasta alcanzar mi meta, por formarme como profesional para apoyar al Estado Mexicano en su desarrollo y para continuar con la dinámica de poner "La técnica al servicio de la patria".

A la ESIQIE porque en este proceso provocó reacciones simultáneas en mi vida que dieron como producto final principios de liderazgo, desarrollo de capital humano y solidaridad, tomando como reactivo en exceso la mejora continua.

A mis maestros por ser catalizadores en la transformación de pensamiento lógico y estratégico.

AGRADECIMIENTOS

A mi Padre Celestial...

A mi asesor de tesis, el Doctor Abel Zúñiga Moreno, por su tiempo brindado, por su interés en culminar lo que hace tiempo iniciamos, y por retribuir de la mejor manera sus conocimientos siendo maestro.

A mis padres, Agustín y Teresa por sembrar en mí el amor a Dios y al estudio. Aún no entiendo la manera en que lo hicieron pero pusieron en mis manos dos armas poderosas para llegar al éxito, gracias.

A mis hermanos, Agustín, Clarisse, Noemi y Jozabad, por ser mí ejemplo de lucha, constancia y tenacidad.

A mi hija, Sahamara, por representar en mí la fuerza y el coraje, por ser mí motivo para aferrarme a seguir creciendo profesionalmente, por sacrificar nuestro tiempo juntas, por llenarme de alegrías y amor.

A mi amigos, lo que están presentes a pesar de las distancias y los años, por creer en mi capacidad para alcanzar mi objetivo, porque sus palabras reaccionaron de manera positiva en mi para producir este logro.



ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGUR	RAS	iii			
ÍNDICE DE TABLAS					
NOMENCLATURA					
RESUMEN		vii			
OBJETIVOS		viii			
INTRODUCCIÓN		1			
CAPÍTULO I GENE	ERALIDADES	3			
1.1 Nanociencia y	nanotecnología	3			
1.1.1 Definiciór	n de nanopartícula	4			
1.1.2 Técnicas	de síntesis de nanopartículas	5			
1.1.2.1	Método Sol-Gel	5			
1.1.2.2	Método de Plasma de Radiofrecuencia	8			
1.1.2.3	Método de Termólisis	9			
1.1.2.4	10				
1.2 Definición de n	anofluido	10			
1.2.1 Emulsion	es, Coloides y Surfactantes	11			
1.2.1.1	Definición de emulsión	11			
1.2.1.2	Definición de coloide	12			
1.2.1.3	Tensoactivos	12			
1.2.2 Preparac	ión de los nanofluidos	14			
1.2.3 Aplicacio	nes de los nanofluidos	15			
1.2.4 Propieda	des de los nanofluidos	15			
1.2.4.1	Densidad	16			
1.2.4.2	Viscosidad	16			
1.2.4.3	Conductividad térmica	20			
1.2.4.4	Capacidad calorífica	23			
1.3 Corolario					





CAPITULO II. METODOLOGÍA	25
CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
3.1 Características de los Datos de la Literatura	27
3.2 Correlación de la Densidad de Nanofluidos	30
3.3 Correlación de la Viscosidad de Nanofluidos	35
3.4 Correlación de la Conductividad Térmica de Nanofluidos	40
CONCLUSIONES	45
BIBLIOGRAFÍA	46





ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Dimensiones representativas de algunas especies típicas en	
	diferentes escalas.	5
Figura 2.	Ilustración del aparato para la síntesis de nanopartículas	
	mediante un plasma producido por RF.	9
Figura 3.	Diagrama de un equipo para síntesis de nanopartículas por	
	termólisis.	9
Figura 4.	Método de síntesis por láser de pulso utilizado para sintetizar	
	nanopartículas de plata.	10
Figura 5.	Descripción de la metodología utilizada.	26
Figura 6.	Comportamiento de las densidades del nanofluido TiO ₂ (R) +	
	etilenglicol como función de: (a) presión y (b) temperatura	
	para diferentes fracciones mol (x_1) .	30
Figura 7.	Volúmenes molares de mezclado del nanofluido TiO ₂ (R) +	
	etilenglicol como función de la fracción mol de la	
	nanopartícula a diferentes temperaturas y a las presiones: (a)	
	0.1 MPa; (b) 1 MPa. (c) 20 MPa, (d) 40 MPa, (e) 44 MPa.	32
Figura 8.	Residuales porcentuales entre el valor de densidad	
	experimental y el calculado para el sistema TiO ₂ (R) +	
	etilenglicol a diferentes presiones.	34
Figura 9.	Residuales porcentuales entre el valor de densidad	
	experimental y el calculado para el sistema TiO ₂ (A) +	
	etilenglicol a diferentes presiones.	34
Figura 10.	Viscosidades del nanofluido ZnO + etilenglicol como función	
	de la temperatura [3].	35
Figura 11.	Viscosidades del nanofluido ZnO + etilenglicol como función	
	de la fracción mol de la nanopartícula [3].	36



Figura 12	Viscosidades de mezclado para el nanofluido ZnO +	
	etilenglicol como función de la composición a diferentes	
	temperatura.	37
Figura 13	Residuales porcentuales entre el valor de viscosidad	
	experimental y el calculado para el sistema ZnO + etilenglicol	
	a diferentes temperaturas.	38
Figura 14	Conductividades térmicas de mezclado del nanofluido Co ₃ O ₄	
	+ etilenglicol como función de la fracción volumétrica de la	
	nanopartícula a diferentes temperaturas.	40
Figura 15	Conductividades térmicas de mezclado del nanofluido SnO2	
	+ etilenglicol como función de la fracción volumétrica de la	
	nanopartícula a diferentes temperaturas.	40
Figura 16	Conductividades térmicas de mezclado del nanofluido ZnO +	
	etilenglicol como función de la fracción volumétrica de la	
	nanopartícula a diferentes temperaturas.	41
Figura 17	Residuales porcentuales entre el valor de viscosidad	
	experimental y el calculado para el sistema Co_3O_4 +	
	etilenglicol a diferentes temperaturas.	42
Figura 18	Residuales porcentuales entre el valor de viscosidad	
	experimental y el calculado para el sistema SnO2 +	
	etilenglicol a diferentes temperaturas.	43
Figura 19	Residuales porcentuales entre el valor de viscosidad	
	experimental y el calculado para el sistema ZnO + etilenglicol	
	a diferentes temperaturas.	43





ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Características de los datos reportados en la literatura					
	sobre propiedades termofísicas de nanofluidos. 28					
Tabla 2.	Parámetros de las correlaciones de las densidades de					
	nanofluidos TiO ₂ (R) + etilenglicol.	33				
Tabla 3.	Parámetros de las correlaciones de las densidades de					
	nanofluidos TiO ₂ (A) + etilenglicol.	33				
Tabla 4.	Parámetros de la correlación de las viscosidades de					
	mezclado como función de ϕ_{np} a diferentes temperaturas. 38					
Tabla 5.	Parámetros de la correlación de las conductividades					
	térmicas de tres nanofluidos.	41				





NOMENCLATURA

- Å angstrom
- C_p capacidad calorífica
- D diámetro
- k conductividad térmica
- L longitud
- M masa
- N factor empírico de forma
- PM peso molecular
- X fracción mol

Letras griegas

- ho densidad
- ϕ fracción volumétrica
- η viscosidad
- Ψ esfericidad
- \propto relación de conductividades térmicas

Subíndices

eff	efectiva
i	Componente i-ésimo en la mezcla
bf	Fluido base
m	máxima
np	nanopartícula
nf	Nanofluido



RESUMEN

En este trabajo se realizó la correlación de las propiedades termofísicas (densidad viscosidad y conductividad térmica) de nanofluidos utilizando el concepto de propiedad de mezclado.

Se realizó una búsqueda bibliográfica sobre propiedades termofísicas de diferentes nanofluidos. Se identificó que los nanofluidos que se encuentran mayormente estudiados son los que contienen óxido de aluminio, pero también se han estudiado otras partículas como: óxido de cobalto (Co₃O₄), óxido de cobre (CuO), grafeno, nanotubos de carbón, óxido de estaño (SnO₂), óxido de titanio (TiO₂) y óxido de zinc (ZnO). Los fluidos base que se han utilizado son: agua, etilenglicol, líquido iónico ([HMIM]BF₄), mezclas agua-etilenglicol, polietilenglicol, metanol y refrigerantes (R134a y R141b).

La mayoría de los datos reportados se encuentran dentro del límite de disolución infinita respecto de la partícula sólida, esto se aprovechó para desarrollar modelos basados sobre propiedades de mezclados y poder correlacionar la densidad, la viscosidad y la conductividad térmica de nanofluidos como función de la fracción mol o la fracción volumétrica de las nanopartículas contenidas en el nanofluido.

Los modelos propuestos se probaron con los siguientes sistemas: para densidad se utilizaron los sistemas TiO_2 (Fase rutilo) + etilenglicol y TiO_2 (fase Anatasa) + etilenglicol. Para el caso de la viscosidad solo se utilizó el sistema ZnO + etilenglicol, y para el caso de la conductividad térmica se utilizaron los sistemas Co_3O_4 + etilenglicol, SnO₂ + etilenglicol y ZnO + etilenglicol.





OBJETIVOS

Objetivo general

Correlacionar las propiedades termofísicas (conductividad térmica, densidad y viscosidad) de nanofluidos en términos de la concentración de la nanopartícula.

Objetivos particulares

- 1. Identificar los nanofluidos cuyas propiedades termofísicas han sido reportadas en la literatura.
- 2. Clasificar la información recabada de acuerdo a los criterios de tipo de partícula, fluido base y propiedad termofísicas.
- 3. Crear un banco de datos con los datos de las propiedades termofísicas experimentales recabadas en la literatura.
- 4. Identificar los modelos que se han utilizado para correlacionar la conductividad térmica, viscosidad, y densidad.
- 5. Correlacionar las propiedades termofísicas de nanofluidos como función de la concentración de la nanopartícula utilizando propiedades de mezclado.





INTRODUCCIÓN

Los nanofluidos son un tipo de fluidos térmicamente eficientes que se obtienen a partir de suspender partículas de tamaño nanométrico en un fluido base ^[1-5]. En forma general las nanopartículas son agregadas al fluido base con la finalidad de modificar algunas propiedades del líquido como puede ser la conductividad térmica, el calor específico, la viscosidad y la densidad ^[1]. Se utilizan nanopartículas porque se ha observado que las propiedades del fluido base son mejoradas con respecto a los casos donde se utilizan micropartículas ^[6].

Entre las diversas propiedades termofísicas de los nanofluidos, la mayor atención se ha dedicado a la conductividad térmica y la viscosidad, mientras que se ha prestado menos atención a otras propiedades como la densidad y el calor específico ^[7-10]. La conductividad térmica y la viscosidad no son suficientes para calcular teóricamente el coeficiente de transferencia de calor. La densidad y el calor específico también son muy importantes para los cálculos de transferencia de calor ^[7-8]. Por lo tanto estas propiedades deben determinarse con precisión debido a su influencia sobre el flujo de nanofluidos y las características de transferencia de calor ^[8].

Los nanofluidos surgen originalmente para aplicarse como refrigerantes ^[1], sin embargo han surgido aplicaciones en áreas como la medicina, los textiles, y la catálisis ^[7]. El estudio de las propiedades termofísicas de los nanofluidos es de relevancia desde el punto de vista teórico pero también es importante desde el punto de vista práctico y de la ingeniería. Las propiedades termofísicas de los nanofluidos que se encuentran reportadas en mayor proporción son la conductividad térmica ^[3,11], la viscosidad ^[12-14], la densidad ^[15,16], y en menor proporción la capacidad calorífica ^[17] y la tensión superficial ^[18]. La correlación de estos datos se ha llevado a cabo utilizando modelos teóricos ^[19-21] y empíricos ^[5,9]. Con el uso de modelos teóricos se pretende que los parámetros del modelo tengan significado físico y no





utilizar parámetros ajustables. La desventaja de estos modelos es que los valores calculados presentan errores grandes. Por otro lado, la utilización de modelos empíricos permite obtener valores calculados con mayor exactitud, dado que los parámetros de los modelos se ajustan a datos experimentales. En este trabajo se propuso la correlación de la densidad, la viscosidad y la conductividad térmica de los nanofluidos como función de la concentración de la nanopartícula considerando propiedades de mezclado ^[22,23].

El trabajo se encuentra dividido en tres capítulos, en el primero de ellos se presentan los antecedentes relacionados con los nanofluidos, en el segundo capítulo se presenta una breve descripción de la metodología utilizada en el presente trabajo. Y en el capítulo tres se presentan los resultados y su discusión. Al final se encuentran las conclusiones y las recomendaciones de este trabajo, así como la bibliografía consultada.





CAPITULO I. GENERALIDADES

1.1 NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA

La nanociencia estudia los fenómenos y la manipulación de materiales a una escala atómica y molecular, en las que las propiedades difieren significativamente de las observadas a gran escala (>100 nm)^[24]. Hay varias razones por las que la nanociencia se ha convertido en un campo científico importante con entidad propia. Una es la disponibilidad de nuevos instrumentos capaces de "ver" y "tocar" a esta escala dimensional. A principios de los ochenta fue inventado en Suiza (IBM-Zurich) uno de los microscopios capaz de "ver" átomos. Unos pocos años más tarde el microscopio de fuerza atómica fue inventado, incrementando las capacidades y tipos de materiales que podían ser investigados. En respuesta a estas nuevas posibilidades los científicos han tomado conciencia de potencial futuro de la actividad investigadora en estos campos ^[6].

La nanotecnología es un campo de las ciencias aplicadas al control y manipulación de la materia a una escala menor que un micrómetro, es decir, a nivel de átomos y moléculas para producir nanomateriales ^[24], de tal manera que la manipulación se produzca en un rango de entre uno y cien nanómetros. La nanotecnología se encarga de diseñar, conformar y sintetizar materiales a través del control de estos a un nivel nanométrico (10⁻⁹ m) para construir nanopartículas y nanoestructuras, así como la aplicación de dichos materiales y sistemas funcionales mediante su manipulación ^[24,25]. A manera de comparación, el tamaño de una nanopartícula es al cuerpo humano como el tamaño de un balón de fútbol es al planeta Tierra ^[25].

La revolución nanotecnológica que se vive hoy en día, se asocia a la *"fabricación a nivel molecular"* ^[6,24] cuyas aplicaciones tienen un impacto enorme en la vida cotidiana, en la economía, en los países y en la sociedad en general en un





futuro no muy lejano. Dentro de las diversas aplicaciones se encuentra la medicina, la biología, el medio ambiente, la informática, la construcción, etc. Para ser más precisos, el prefijo "*nano*" se refiere a la posibilidad de conocer los fundamentos y propiedades de objetos (Nanociencia) y diseñar objetos o dispositivos con funciones específicas (Nanotecnología) cuyas dimensiones son de unos pocos nanómetros ^[26].

1.1.1 Definición de Nanopartícula

Un nanómetro es 10⁻⁹ m o 10 Å, de manera que las partículas con radios menores e iguales a 1000 Å pueden ser consideradas como nanopartículas. La figura 1 presenta una clasificación arbitraria de cúmulos atómicos según el tamaño, el límite inferior (una décima de nanómetro) parece claro, ya que por debajo del átomo no hay "objetos" manipulables; sin embargo, el límite superior (una centena de nanómetro) es una referencia para indicar que los objetos deben de estar por debajo de la micra ^[27]. Las nanopartículas se pueden construir por ensamblaje de átomos individuales o mediante la subdivisión de materiales voluminosos, lo que hace a las nanopartículas muy interesantes y las denota de sus propiedades únicas ya que su tamaño es menor que las longitudes críticas que caracterizan a muchos fenómenos físicos. Quizás una definición útil para una nanopartícula sea la de un agregado de átomos entre 1 y 100 nm, visto como una subdivisión de un material voluminoso y de dimensiones menores que la longitud crítica de cierto fenómeno ^[24].







Figura 1. Dimensiones representativas de algunas especies típicas de diferentes tamaños ^[27].

1.1.2 Técnicas de Síntesis de Nanopartículas

En la actualidad existen diversos métodos de síntesis que se pueden utilizar para obtener nanopartículas, entre estos se encuentran el método de Sol-Gel^[24,28], de plasma de Radio Frecuencia (RF)^[24], la termólisis^[24], el de láser de pulso^[24], por fluidos supercríticos^[29], entre otros. La descripción general de algunos de estos métodos se mencionan a continuación.

1.1.2.1 Método de Sol-Gel^[24,28]

Sol-Gel es un nombre genérico que engloba a una diversidad de técnicas cuyo objetivo es alcanzar un sólido de alta pureza con alta homogeneidad a escala molecular. En términos generales, en el procesado Sol-Gel cabe diferenciar cuatro etapas:

- Desarrollo de una disolución coloidal de los precursores, es decir, una suspensión estable de particulados de tamaño inferior a 1 nm.
- II. Gelificación de la disolución coloidal mediante diversas técnicas de coagulación-floculación de los coloides: envejecimiento, cambios en la concentración y adición de un electrolito desestabilizante.
- III. Secado del gel (xerogel)
- IV. Calcinación del xerogel para obtener un material.



El objetivo del método Sol-Gel es desarrollar desde las unidades discretas (0.2 nm) que permanecen dispersas en un líquido (lo que define al Sol), hasta alcanzar una red tridimensional sólida que se extiende a toda la matriz líquida, que sería la definición de Gel. Antes de la gelificación, podemos medir viscosidades, y después de producirse ésta, aparecen las propiedades elásticas. El xerogel está integrado por partículas nanométricas (20-50 nm). El término envejecimiento se aplica al proceso de cambio en la estructura y propiedades del gel que ocurre al transcurrir el tiempo después de la gelificación, como son nuevas reacciones adicionales de hidrólisis y re-esterificación. Podemos distinguir entre Sol-Gel en fase acuosa (precursores ionizados) o, en fase orgánica a partir de alcóxidos (precursores no ionizados). En los dos casos el proceso de obtención del gel comporta el desarrollo de las siguientes etapas sucesivas.

Hidrólisis \rightarrow Polimerización \rightarrow Nucleación \rightarrow Crecimiento \rightarrow Aglomeración

Estas etapas se describen a continuación:

 a) Hidrólisis- Polimerización. En esta etapa se formula el tamaño de las "partículas primarias" del sólidos, conformadas por cadenas químicas polinucleares de los cationes, unidos por puentes oxo, hidroxo, agua o cualquier otro puente anión puente A-. La formulación de estas reacciones es:

Gel coloidal (acuoso)

Hidrólisis

$$M(H_2O)_{n^{2+}} + OH^- \to M(H_2O)_{n^{-1}}(OH)^{z-1} + H^+$$
(1)

Polimerización

$$xM(H_2O)_{n^{2+}} + OH^- + aA^- \to M_xO_u(H_2O)_n(OH)_{y-2u}A_a^{(xz-y-a)+} + (xn+u-2n)H_2$$
(2)





Gel polimérico (alcóxidos)

Hidrólisis $M(OR)_n + xH_2O \rightarrow M(OH)_x(OR)_{n-x} + xROH$ (3)

Polimerización

 $-M - OH + HO - M \to -M - O - M + H_2O$ (4)

- b) Nucleación–crecimiento. En esta etapa se diseña el tamaño de partícula y la distribución de los tamaños. En general los métodos Sol-Gel obvian los procesos de nucleación heterogénea, que dependen de inclusiones extrañas (impurezas o agentes de nucleación introducidos de forma controlada) o productos primarios inesperados de la hidrólisis. La nucleación homogénea permite un mejor conformado de la partícula y una distribución monodispersa, bimodal de las partículas de Sol prediseñadas. También podemos controlar en el método Sol-Gel el crecimiento de la partícula con el fin de diseñar también su forma: ajustando mediante agentes acomplejantes el grado de hidrólisis (hidrólisis forzada), introduciendo de formas selectiva los contra-iones o modificando la temperatura para variar los grados de sobresaturación.
- c) Fase aglomerativa de las partículas. En esta etapa se diseña la estructura del sólido final, pretendidamente gel. En esta fase de reunión de partículas de forma ordenada (gel) o no (precipitado), se ponen en juego diferentes fuerzas según la naturaleza de la sustancia en juego. En el caso de coloides acuosos la teoría DLVO (Dejaguin, Landau, Verwey, Overbeek) explica bien los fenómenos de coagulación y engrosamiento del coágulo o floculación atendiendo a fenómenos electrostático. En el caso de coloides orgánicos o de coloides acuosos protegidos con orgánicos, los fenómenos estéricos son la fuerza conductora de formación del gel. Estos fenómenos tienen que ver con la adsorción de moléculas de polímero protector sobre la partícula.

Algunas ventajas de este método son:



- La alta homogeneidad de partida en la mezcla de los precursores que alcanza el nivel molecular al mezclarlos en disolución.
- La elevada pureza en los precursores que permite un control ajustado de la nucleación-crecimiento del nuevo sólido y por tanto, del tamaño, distribución y formas de las partículas.
- La posibilidad de controlar el tamaño y distribución de los poros que permiten procesos de intercalación e infiltración de gases y líquidos de gran interés en sistemas de depuración y catálisis.

El intervalo de aplicaciones de los métodos Sol-Gel es muy amplio y estas aplicaciones se encuentran relacionadas con:

- (i) Obtención de compuestos nuevos o en condiciones mejores.
- (ii) Control, tamaño, morfología y forma de las partículas.

1.1.2.2 Método de Plasma de Radiofrecuencia ^[24]

El metal de partida se introduce en un recipiente dentro de una cámara evacuada en la presencia de un plasma. Este plasma es un gas altamente ionizado y eléctricamente neutro. Se calienta el metal por encima de su punto de evaporación mediante bobinas de radio frecuencia (RF) de alto voltaje que envuelve el sistema evacuado alrededor del recipiente. Entonces se deja enfriar el sistema usando helio gaseoso, formándose un plasma de alta temperatura en la zona cercana a las bobinas. El vapor de metal se aglutina con átomos de He gaseoso y se difunden hacia una varilla colectora donde se forman las nanopartículas. Las nanopartículas generalmente se neutralizan mediante la introducción de algún gas, como el oxígeno. La figura 2 ilustra el aparato para la síntesis de nanopartículas por medio de plasma, el cual es generado por bobinas de RF de calentamiento.







Figura 2. Ilustración del aparato para la síntesis de nanopartículas mediante un plasma producido por RF^[24].

1.1.2.3 Método de Termólisis [24]

Mediante descomposición de sólidos a altas temperaturas se pueden obtener nanopartículas que contengan cationes metálicos y aniones moleculares o compuestos órgano-metálicos. El proceso se denomina termólisis, la figura 3 ilustra un equipo para este tipo de síntesis.



Figura 3. Diagrama de un equipo para síntesis de nanopartículas por termólisis ^[24].





1.1.2.4 Método de láser de pulso ^[24]

Se ha usado el láser de pulso para sintetizar nanopartículas de plata. Se hace pasar una disolución de nitrato de plata y un agente reductor a través de un dispositivo tipo mezclador. En el mezclador hay un disco sólido que rota dentro de la disolución. Este disco sólido es sometido a pulsos de un rayo láser que crean puntos calientes en la superficie del disco. El aparato de ilustra en la figura 4. El nitrato de plata y el agente reductor reaccionan en estos puntos calientes, y como resultado se forman pequeñas partículas de plata, que se separan de la disolución por centrifugación. El tamaño de partícula es controlado por la energía del láser y la velocidad de rotación del disco. Este método permite una alta velocidad de producción de 2-3 g/min.



Figura 4. Método de síntesis por láser de pulso utilizado para sintetizar nanopartículas de plata ^[24].

1.2 DEFINICIÓN DE NANOFLUIDO

Los nanofluidos son una mezcla coloidal estable de un fluido base y nanopartículas ^[1,7]. El fluido puede ser agua, etilenglicol, aceite, anticongelante entre otros ^[2,8,30]. En forma general las nanopartículas son agregadas al fluido con la finalidad de modificar algunas propiedades del fluido, tales como la viscosidad, la densidad y la conductividad térmica ^[1,7,8].





Maxwell ^[19] fue quien propuso en 1873 usar partículas metálicas para aumentar la conductividad térmica y eléctrica de determinadas matrices de materiales y presentó las bases teóricas para predecir la conductividad efectiva de dichas suspensiones coloidales. La llegada de la nanotecnología y su capacidad para manejar la materia a escala nanométrica hizo posible retomar la vieja idea de Maxwell, superando las limitaciones asociadas al tamaño de las partículas dispersas. Fue el investigador Choi ^[1], del Laboratorio Nacional Argonne (Estados Unidos), el primero en abordar esta posibilidad a mediados de la década de 1990. Choi ^[1] en el año de 1994 fue el primero que utilizó el término nanofluido para referirse a tales suspensiones. Demostró que la adición de una pequeña cantidad (menos de 1% en volumen) de nanopartículas en líquidos tradicionalmente usados para la transferencia de calor aumentaba la conductividad térmica del mismo hasta aproximadamente dos veces. Ahora los científicos proponen aprovechar las extraordinarias propiedades de la materia en la escala nanométrica para incrementar la capacidad de transferencia de calor de los actuales fluidos ^[31].

1.2.1 Emulsiones, Coloides y Tensoactivos

Los nanofluidos involucran la preparación de emulsiones, principalmente se pretende que la fase líquida del fluido base y la fase sólida de las nanopartículas formen una sola fase, que sea estable para evitar la precipitación de las nanopartículas ^[1,34].

1.2.1.1 Definición de emulsión

Las emulsiones son dispersiones de líquido. Algunas veces las espumas, dispersiones de gases en líquidos o de gases en sólidos también se incluyen en esta clasificación pero su inclusión no es muy útil. Los emulsificantes son productos que hacen posible la mezcla de compuestos normalmente inmiscibles, como el agua y el aceite ^[34].





1.2.1.2 Definición de coloide

Los coloides son dispersiones de pequeñas partículas de un material en otro "pequeño", esto significa unos 500 nm de diámetro más o menos. En general, son agregados de un gran número de átomos o moléculas, pero normalmente son demasiado pequeños para verlos con un microscopio ordinario. Pasan a través de la mayoría de los filtros de papel, pero son detectables por dispersión de la luz, sedimentación y osmosis. El nombre dado al coloide depende de la naturaleza de las dos fases implicadas ^[34].

1.2.1.3 Tensoactivos^[34]

Los tensoactivos o surfactantes son sustancias complejas que se emplean para disminuir la tensión superficial entre la fase dispersa y la continua. Ahora cuanto menor sea la tensión superficial entre las dos fases de una emulsión más fácil es la emulsificación. Los surfactantes son pues productos químicos que producen cambios en la superficie de los líquidos y en las interfases entre dos líquidos, o entre un líquido y un gas o un sólido.

En las emulsiones y las suspensiones, el agua tiende a ser repelida por otros líquidos, o por el sólido que forma la suspensión; esto produce tensiones en las superficies, lo que se traduce en tener tensiones en las interfases. Para unir las dos superficies es necesaria una sustancia que tenga afinidad tanto con el agua como con la otra sustancia, es decir tener una molécula que se orienta entre las dos superficies para que éstas puedan unirse bien. Así, un surfactante modifica las fuerzas de las superficies (o interfases) al orientarse entre ellas, proporcionando de esta manera una unión más estrecha. Todos los surfactantes tienen la característica común en su estructura, de llevar un grupo soluble en agua (hidrofílico) unido a otro grupo constituidos por una larga cadena de hidrocarburos solubles en aceite (lipofílico). Estos son dos grupos que pueden estar directamente o indirectamente unidos por otro grupo intermedio. Pequeñas diferencias en la estructura de los surfactantes frecuentemente afectan su comportamiento. Así, por ejemplo, los surfactantes aniónicos son mejores detergentes entre más cercano esté el grupo hidrofílico al final de la cadena de hidrocarburos, mientras que químicos similares





con el mencionado grupo localizado cerca de la mitad de la cadena son excelentes agentes humectadores.

La mayoría de los tensoactivos son líquidos viscosos, suspensiones o soluciones; sin embargo, hay algunos sólidos que vienen en forma de cristales, de hojuelas y de ceras. Según sea su ionización en el agua, los tensoactivos pertenecen a los siguientes tres grupos:

- 1. lónicos
 - a) Aniónicos
 - b) Catiónicos
- 2. No iónicos
- 3. Anfotéricos

Los tensoactivos iónicos son aquellos que se ionizan cuando se mezclan con el agua, es considerado iónico si su grupo hidrofílico está cargado eléctricamente. Esto ocurre con la pérdida o ganancia de electrones; pueden clasificarse como: catiónicos si su carga es (+); es un tensoactivo catiónico y se caracteriza por poseer una carga eléctrica neta positiva en su parte hidrófila. Las sustancias que a pH altos no presentan carga neta pero a pH menos, son catiónicas, que también se incluyen en este grupo, como es el caso de las alquilaminas, y aniónicos si su carga es (-), y sus propiedades para actuar en las superficies se las deben a sus cationes o a sus aniones, respectivamente.

Los tensoactivos anfotéricos actúan como los tensoactivos aniónicos o catiónicos según sea la acidez de la solución; tienen la particularidad de que la carga eléctrica de la parte hidrofílica cambia en función del pH del medio. Los tensoactivos que son anfóteros poseen una carga positiva en ambientes fuertemente ácidos, presentan una carga negativa en ambientes fuertemente básicos y en medio neutros tienen forma intermedia híbrida.





1.2.2 Preparación de nanofluidos

En la mayoría de las aplicaciones industriales las nanopartículas se procesan en forma de suspensión y la calidad del producto final depende de las propiedades de estas suspensiones caracterizadas por el tamaño y la morfología de las partículas ^[7,36]. Por lo tanto, las nanopartículas que son suministradas normalmente en forma de polvo seco, tienen que ser dispersadas hasta alcanzar una suspensión homogénea y estable ^[32,33]. Debido a las fuerzas intensas de Van der Waals, casi todas las nanopartículas se encuentran en forma de aglomerados secos con una dimensión mucho mayor que la de las partículas primarias. Por lo tanto, durante la dispersión es esencial que los grandes agregados, presentes en el polvo seco, se rompan en las nanopartículas primarias o en agregados de tamaño determinado. El proceso por el cual las partículas son dispersadas en el líquido juega un papel importante en las propiedades finales ^[35,36]. La dispersión y desaglomeración de nanopartículas en líquidos depende de la energía y el tiempo del tratamiento y puede llevarse a cabo en baños de ultrasonidos, sondas de ultrasonidos, agitadores magnéticos, "agitadores de alta cizalla", molinos de bolas y homogeneizadores. Al comparar varios procedimientos de dispersión de nanopartículas se ha observado que el tratamiento con sondas de ultrasonidos es el más efectivo [32,33].

El tiempo necesario para alcanzar un determinado grado de dispersión depende también del tipo de tratamiento utilizado y de la energía que aplica cada uno de ellos ^[32]. Así pues, en el caso de los turbo desleidores y los agitadores magnéticos, el tamaño de partícula se modifica de forma importante durante los primeros cinco minutos. A partir de este momento dejan de producirse cambios significativos. En cambio, en el caso de las sondas de ultrasonidos altamente energéticas, el tiempo necesario para que la dispersión sea completa y reproducible es mucho menor, manteniéndose prácticamente invariable el tamaño de agregados a partir del primer minuto de tratamiento. Sin embargo, una vez cesa la aplicación del tratamiento, las partículas tienden a reaglomerarse debido a las fuerzas de Van der Waals presentes. Éstas hacen que al entrar en contacto las partículas, debido a su movimiento browniano, se unan formando aglomerados de mayor tamaño. Por lo





tanto, una vez concluido el proceso de dispersión es necesario estabilizar las suspensiones si se desea que las partículas se mantengan separadas unas de otras durante un tiempo prolongado ^[32,33].

1.2.3 Aplicaciones de los nanofluidos

Actualmente la nanotecnología es utilizada y se pretende que amplíe su uso en aplicaciones dirigidas a proporcionar suministros de energía más limpia y de manera más eficientes. Los nanofluidos se pueden usar en una gran variedad de industrias, desde transportación hasta producción de energía, en sistemas electrónicos como microprocesadores y también en la biotecnología. Se reportan las siguientes áreas específicas de aplicación para los nanofluidos ^[7]:

- Transferencia de calor
- Aplicaciones tribológicas
- Surfactante o en revestimientos
- Procesos químicos
- Procesos o extracciones
- Ambiente (aplicaciones para descontaminar)
- Bío-aplicaciones
- Aplicaciones farmacéuticas
- Aplicaciones médicas

1.2.4. Propiedades de los nanofluidos

Una de las principales ventajas que presenta el uso de nanofluidos es su elevada estabilidad, que hace que las partículas no sedimenten durante largos periodos de tiempo ^[7]. Por otra parte, existen una serie de propiedades termofísicas que se ven influenciadas y alteradas por el estado de aglomeración de las partículas ^[8,12,35]. El interés recae en las propiedades fiscas pues éstas son manipulables y permiten un rango de aplicaciones mayor que los fluidos convencionales ^[37].



Las propiedades físicas de los nanofluidos son determinadas a partir de dos enfoques. Uno de los métodos es el uso de correlaciones ajustadas a partir de datos experimentales, y este se emplea ampliamente en la determinación de sus propiedades de transporte. El segundo enfoque consiste en el uso de ecuaciones clásicas para una mezcla de dos fases y este se emplea en el cálculo de las propiedades termofísicas ^[7].

1.2.4.1 Densidad

La densidad, simbolizada con la letra ρ , es una magnitud escalar referida a la cantidad de masa de una sustancia contenida en un determinado volumen. La densidad media es la razón entre la masa de un cuerpo y el volumen que ocupa. En el SI sus unidades son kg/m³. En los nanofluidos mediante la teoría de mezclas ideales ^[22] se puede deducir fácilmente una expresión para su cálculo, para ello se deben asumir volúmenes aditivos entre partículas y el fluido base, esto implica partículas no porosas.

$$\rho_{\rm eff} = \phi \rho_{np} + (1 - \phi) \rho_{bf} \tag{5}$$

Donde ϕ es la fracción volumétrica de nanopartículas contenidas en el fluido base y ρ_{eff} , ρ_{np} y ρ_{bf} son la densidad efectiva de la suspensión, de la nanopartícula y del fluido base, respectivamente.

1.2.4.2 Viscosidad

La viscosidad es la oposición de un fluido a las deformaciones tangenciales, es decir resistencia al flujo. Esta propiedad sólo se manifiesta en fluidos en movimiento. Un fluido sin viscosidad se llama fluido ideal ^[38]. La viscosidad de un líquido puede medirse por un parámetro dependiente de la temperatura llamado coeficiente de viscosidad. En el SI sus unidades son [Pa·s] y se simboliza con la letra griega $\eta \circ \mu$.

La viscosidad aumenta con la concentración para las dispersiones y disminuye con la temperatura ^[12,35]. La influencia del tamaño de partícula es





importante para las propiedades medidas, especialmente sobre la viscosidad ^[39]. Al añadir las nanopartículas al fluido base se está incrementando tanto su conductividad térmica como su viscosidad. Para cualquier aplicación práctica, es importante controlar el aumento de la viscosidad, pues supone un aumento paralelo en la potencia de bombeo necesaria para mover el nanofluido ^[8]. Por ejemplo, usando copos de grafito en un volumen cercano al 1% podemos aumentar al doble la conductividad térmica del agua y otros líquidos, la mejora es impresionante. Sin embargo, hay que ser conscientes de que el 1% de volumen de nanopartículas hace el fluido base muy viscoso y, por lo tanto podría no ser adecuado para aplicaciones de convección ^[40]. A medida que se vayan despejando las principales incógnitas y superando las barreras que todavía separan a esta nueva tecnología de su aplicación industrial, los expertos creen que los nanofluidos pueden representar el cambio de paradigma largamente anhelado para muchas tecnologías que viven constreñidas por la dificultad para tratar con el calor ^[7,8,40].

Said et al ^[36] realizaron una búsqueda de las correlaciones más citadas para la viscosidad de nanofluidos, entre estos se encuentran el de Einstein ^[20], que es válido para concentraciones de volumen muy bajas ($\eta \le 0.02$) y partículas esféricas, y se representa por medio del siguiente modelo:

$$\eta_{nf} = \eta_{bf} * (1 + 2.5\phi) \tag{6}$$

Brinkman ^[21] formuló un modelo realizando dos correcciones del modelo de Einstein, y que se describe como:

$$\eta_{nf} = \eta_{bf} \left(\frac{1}{(1-\phi)^{2.5}} \right) \tag{7}$$

Batchelor^[41] consideró el efecto del movimiento browniano, haciendo una extensión del modelo de Einstein:

$$\eta_{nf} = \eta_{bf} (1 + 2.5\phi + 6.5\phi^2) \tag{8}$$

Ruth Hernández Regules





Nguyen et al ^[39], basados en mediciones de viscosidad de nanofluidos Al_2O_3 + agua y CuO + agua, propusieron las siguientes correlaciones, para el caso Al_2O_3 + agua propusieron:

$$\eta_r = \frac{\eta_{nf}}{\eta_{bf}} = 0.904 e^{0.148\phi} \tag{9}$$

Para tamaño de partículas de 47 nm, propusieron:

$$\mu_{nf} = (0.904e^{0.1483\phi})\mu_{fb} \tag{10}$$

y para tamaño de 36 nm:

$$\eta_{nf} = 1 + 0.025\phi + 0.015\phi^2 \tag{11}$$

Para el caso de nanofluido CuO-agua, propusieron la siguiente correlación:

$$\eta_{nf} = 1.475 - 0.319\phi + 0.051\phi^2 + 0.009\phi^3$$
⁽¹²⁾

Abu-Nada et al ^[42], modificó el modelo de Nguyen et al ^[39] e incluyeron el efecto de la temperatura y la fracción del volumen (ϕ), para alúmina y agua, la viscosidad se puede calcular por medio de la siguientes expresiones:

$$\eta_{Al_2O_3} = e(3.003 - 0.04203T - 0.5445 + 0.0002553T^2 - 0.0534\phi^2 - 1.622\phi^{-1})$$
(13)

$$\eta_{H_20} = -81.1 + 98.75 \ln(T) - 45.23 \ln^2(T) + 9.71 \ln^3(T)$$

-0.946 ln⁴(T) + 0.03 ln⁵(T) (14)

Al igual que el modelo Nguyen et al ^[39], las ecuaciones anteriores son exclusivamente para sistemas alúmina/agua.





Propusieron el siguiente modelo:

$$\eta_{nf} = \eta_{bf} e \left[m + \alpha \left(\frac{T}{T_0} \right) + \beta(\phi) + \gamma \left(\frac{d_p}{1+K} \right) \right]$$

$$Con \ \alpha = -0.485, \beta = 14.94, \gamma = 0.0105, m = 0.72, To = 20^{\circ}C, R = 1 nm$$
(15)

Ward ^[44] propuso un modelo exponencial para ϕ hasta de 35% de partículas esféricas.

$$\eta_{nf} = \eta_{bf} * (1 + (2.5\phi) + (2.5\phi)^2 + (2.5\phi)^3 + (2.5\phi)^4 + \cdots)$$
(16)

y derivado de nanofluidos Al_2O_3 + agua. Maiga ^[45] propuso el siguiente modelo:

$$\eta_{nf} = \eta_{bf} * (123\phi^2 + 7.3\phi + 1)$$
⁽¹⁷⁾

Adicionalmente existe el modelo propuesto por Frankel y Acrivos ^[46]:

$$\frac{\eta_{nf}}{\eta_{bf}} = \frac{9}{8} * \left[\frac{(\phi/\phi_m)^{1/3}}{1 - (\phi/\phi_m)^{1/3}} \right]$$
(18)

Donde ϕ_m es la fracción volumen máxima de partícula determinada experimentalmente.

Por otro lado Lundgren ^[47] ha propuesto la siguiente ecuación bajo la forma de una serie de Taylor en ϕ :

$$\frac{\eta_{nf}}{\eta_{bf}} = 1 + 2.5\phi + \frac{25}{4}\phi^2 + O(\phi^3)$$
(19)

Si los términos (ϕ^2) o mayores son descartados, la fórmula anterior se reduce al modelo de Einstein^[20].





1.2.4.3 Conductividad Térmica

Los nanofluidos, al ser más eficientes porque tienen mejores conductividades y propiedades térmicas, pueden suponer una mejora en lo que supone al ahorro energético ^[1,7]. La conductividad térmica de nanofluidos se sabe que es una función de la concentración de nanopartículas y el tamaño de partícula y además que varía con el tiempo debido a la sedimentación y la agregación inducida por la interacción partícula-partícula ^[8,12,32]. La conductividad térmica aumenta de forma no lineal con la concentración y la temperatura. La idea de emplear nanofluidos, es aumentar la limitada conductividad térmica de los principales fluidos de intercambio térmico (agua, aceites y etilenglicol) mediante la dispersión en ellos de pequeñas cantidades de partículas metálicas de tamaño nanométrico ^[1,7]. Los materiales que se emplean más comúnmente son metales estables (oro, cobre), óxidos metálicos (alúmina, sílice, zirconia) y carbono en diferentes formas (nanotubos, grafeno, nanopartículas de grafito) ^[3,12,35,40].

Según los resultados experimentales, los nanofluidos permiten incrementar notablemente la conductividad térmica del líquido base; sin embargo, el porcentaje de mejora parece que depende fuertemente del tamaño, forma (nanotubos o esferas) y el material utilizado para las nanopartículas, así como del líquido base. Los resultados que han ido arrojando los diferentes ensayos con cada una de esas diversas combinaciones posibles proporcionan valores bastante dispares, que se mueven entre el 15% y el 40% de aumento de la conductividad térmica ^[8,12].

Los científicos todavía no conocen con precisión los mecanismos por los cuales la adición de nanopartículas en los fluidos base aumentan su conductividad térmica ^[8]. Es la estructura de las partículas nanométricas y sus interacciones las que determinan las propiedades de los nanofluidos. Las partículas menores de 100 nanómetros presentan propiedades diferentes de las de los sólidos convencionales ^[1]. Las propiedades de los nuevos materiales en la nanoescala provienen de su relativa elevada relación entre superficie y volumen, lo cual se debe a la alta proporción de átomos constituyentes que residen en los límites de grano ^[1].



Si se incluye el efecto estructural (agrupación y percolación de nanopartículas, etc.) se puede explicar la elevada conductividad térmica observada, al menos cualitativamente. Lo que todavía no se conoce bien es cómo se forman esas estructuras y cuál es la relación entre la estructura y la propiedad exhibida por el nanofluido ^[7,8]. Sin este conocimiento resulta difícil dirigir los esfuerzos hacia el diseño de soluciones eficientes directamente aplicables a nivel industrial.

Para asegurar el correcto funcionamiento de un nanofluido resulta fundamental evitar que las nanopartículas o sus cúmulos se queden adheridos cuando choquen, porque esto haría que aumentara el tamaño de los cúmulos y afectaría a su estabilidad ^[33]. Los nanofluidos se pueden estabilizar mediante el uso sistemas de repulsión entre nanopartículas.

Pastoriza-Gallego et al ^[3] realizaron una revisión de los modelos para calcular la conductividad térmica de nanofluidos. Maxwell ^[19] fue el primero en proponer una ecuación para estimar la conductividad térmica de coloides compuestos por partículas esféricas sólidas suspendidas en un fluido, de acuerdo a la siguiente expresión.

$$K_{nf} = \frac{K_p + 2K_0 + 2(K_p - K_0)\phi}{K_p + 2K_0 - (K_p - K_0)\phi} K_0$$
⁽²⁰⁾

Donde $K_{nf_{,}} K_{p} y K_{0}$ representan las conductividades térmicas del coloide, de las partículas sólidas suspendidas y del fluido base, respectivamente y ϕ es el por ciento en volumen de la concentración de partículas sólidas.

Posteriormente Hamilton y Crosser ^[48] modificaron el modelo de Maxwell ^[19] tomando en consideración la forma de la partícula. Este modelo ha sido utilizado para la descripción de la conductividad térmica mejorada de suspensiones diluidas de diferentes formas de partículas en un líquido o en un sólido ^[3]. Este modelo se representa de la siguiente manera:

$$\frac{K_{nf}}{K_0} = \frac{K_p + (n-1)K_0 + (n-1)(K_p - K_0)\phi}{K_p + (n-1)K_0 - (K_p - K_0)\phi}$$
(21)

Ruth Hernández Regules



En esta expresión *n* se refiere al factor empírico de forma, y es determinado como *n* = $3/\Psi$, donde Ψ es la esfericidad, calculada como la relación de la superficie de una esfera hipotética la cual pudiera tener el mismo volumen de la partícula, dividido por la área superficial real de la partícula.

Jeffrey ^[49] modificó el modelo de Hamilton-Crosser ^[48] tomando en consideración los pares de interacciones de esferas dispersas aleatorias, el cual puede ser expresado como:

$$\frac{K_{nf}}{K_0} = 1 + 3\beta\phi + (3\beta^2 + \frac{3\beta^2}{4} + \frac{9\beta^3}{16}\frac{\alpha+2}{2\alpha+3} + \frac{3\beta^4}{64} + \cdots)\phi^2$$
(22)

Donde $\beta = \frac{\alpha - 1}{\alpha + 2}$, y $\propto = \frac{K_p}{K_0}$ es la relación de conductividades térmicas. Este modelo es preciso para un orden de $[\phi^2]$. Y estos últimos términos representan las contribuciones debidas a las interacciones de pares para esferas dispersas homogéneas.

Para el caso de mezclas binarias de esferas, Bruggeman ^[50] propuso la siguiente ecuación:

$$K_{nf} = \frac{1}{4} \left[(3\phi - 1)K_p + (2 - 3\phi)K_0 \right] + \frac{K_0}{4} (\Delta)^{1/2}$$
(23)

Con
$$\Delta = \left[(3\phi - 1)^2 \left(\frac{K_p}{K_0} \right)^2 + (2 - 3\phi)^2 + 2(2 + 9\phi - 9\phi^2) \left(\frac{K_p}{K_0} \right) \right]$$
 (24)

Turian et al ^[51] evaluaron diferentes modelos usando datos de conductividad térmica de dispersiones de silica, alúmina, carbón y otras partículas, encontraron que el modelo de Maxwell ^[19] proporciona estimaciones precisas de la conductividad térmica mejorada de los fluidos base para dispersiones cuando $K_P/K_0 \sim 1$, pero su desempeño se deteriora conforme esta relación se incrementa. Para dispersiones donde $K_P/K_0 > 4$, ellos concluyeron que una media geométrica del volumen promedio de las conductividades térmicas de ambas la partícula y el fluido base produce las mejores estimaciones de la conductividad térmica efectiva.





Se han utilizado reglas de mezclado logarítmicas satisfactoriamente para describir muchas propiedades de materiales que comprenden inclusiones incrustadas o dispersas en un medio ^[7]. Tales reglas de mezclado tratan las propiedades de las inclusiones y de la matriz separadamente para obtener la propiedad efectiva del compuesto, como se muestra a continuación:

$$K_{nf} = K_p^{\phi} K_0^{1-\phi}$$
 (25)

1.2.4.4 Capacidad calorífica

El calor específico es una magnitud física que se define como la cantidad de calor que hay que suministrar a la unidad de masa de una sustancia o sistema termodinámico para elevar su temperatura en una unidad (kelvin). Habitualmente se simboliza con Cp, y en el SI sus unidades son J·kg⁻¹·K^{-1 [52]}. En los nanofluidos es posible calcular el calor específico mediante la teoría de mezclas ^[22], es decir, mediante un balance de energía en estado estacionario y suponiendo el calor específico constante con la temperatura, se llega a una expresión de la forma:

$$(\rho Cp)_{eff} = (1-\varphi)(\rho Cp)_{bf} + \varphi(\rho Cp)_{np}$$
(26)

La conservación térmica de la energía de dos especies en un volumen de control finito producirá el calor específico global (Cp_{nf}) de un nanofluido como ^[6]:

$$Cp_{nf} = \frac{(1-\phi)(\rho Cp)_{bf} + \phi(\rho Cp)_{np}}{(1-\phi)\rho_{bf} + \phi\rho_{np}}$$
(27)

Las fracciones de volumen de los nanofluidos se calculan a partir de ^[3,8,12]:

$$\phi = \frac{\frac{PM_{np}}{\rho_{np}}}{\frac{PM_{np}}{\rho_{np}} + \frac{PM_{bf}}{\rho_{bf}}}$$
(28)

Ruth Hernández Regules



1.2 Corolario

En este capítulo se han presentado conceptos básicos relacionados con los nanofluidos, sus propiedades termofísicas y los modelos que se utilizan para representarlas. Con respecto a esto último, la revisión bibliográfica nos permitió identificar los modelos que se emplean para calcular o representar propiedades termofísicas de los nanofluidos como densidad, viscosidad y conductividad térmica, identificando el uso de propiedades de disoluciones ideales (ecuaciones (5), (25) y (26)). En este trabajo se propone la utilización de propiedades de mezclado ^[22,23] para representar las propiedades termofísicas de nanofluidos. Esta propuesta considera además de la parte ideal, la propiedad "real" del nanofluido (propiedad de una mezcla).

En el siguiente capítulo se presenta la metodología implementada en el presente trabajo.





CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

Para lograr los objetivos planteados se siguió una metodología, la cual será descrita en el presente capítulo.

Primero se realizó un trabajo de investigación bibliográfica para conocer lo relacionado a los nanofluidos, desde describir qué es la nanociencia y la nanotecnología hasta conocer la definición de un nanofluido y sus aplicaciones y propiedades termofísicas. Esta información se presentó en el capítulo anterior.

Posteriormente se realizó una búsqueda bibliográfica sobre las propiedades de los nanofluidos, con la finalidad de identificar las propiedades termofísicas, tipos y tamaños de partículas, fluidos bases, intervalos de temperatura, presión y composición que han sido estudiadas.

Con lo realizado en la parte anterior se logró identificar los tipos de partículas que se considerarán en este trabajo. Posteriormente se generó un banco de datos con los datos experimentales reportados en la literatura de las propiedades termofísicas de los nanofluidos.

Con los datos anteriores se procedió a correlacionarlos utilizando el concepto de propiedad de mezclado.

Una vez realizadas las correlaciones se analizó la confiabilidad de las mismas, en base a parámetros estadísticos.

La metodología que se siguió se esquematiza en la figura 5.











CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta los resultados del presente trabajo. Se divide en cuatro secciones. En la primera se presentan las características de los datos de literatura, en las siguientes tres secciones se presentan y discuten los resultados de las correlaciones de densidad, viscosidad, y conductividad térmica, respectivamente.

3.1 Características de los Datos de la Literatura

Se realizó una búsqueda sobre datos de densidad, viscosidad y conductividad térmica de nanofluidos reportados en la literatura. La información se encuentra resumida en la Tabla 1. Existen pocos datos reportados en la literatura, los compuestos sólidos incluyen Al₂O₃, Co₃O₄, CuO, grafeno, nanotubos de carbono, SnO₂, TiO₂, y ZnO, siendo el Al₂O₃ el sólido más frecuentemente estudiado como se puede ver en la Tabla 1. Los fluidos base utilizados son agua, metanol, etilenglicol, refrigerantes R134a y 141b, líquidos iónicos y mezclas agua-etilenglicol. La mayoría de los datos son reportados a una presión de P = 0.1 MPa (presión atmosférica) y a composiciones bajas de la nanopartícula. Sobre los datos de viscosidad, la mayoría de los datos encontrados se refieren a viscosidades de fluidos no newtonianos, para los fines de este trabajo solo se consideró aquellos casos donde el nanofluido se comporta de acuerdo a un fluido newtoniano. También identificamos que en algunas referencias no se reportan tablas con los datos experimentales y solamente se reportan gráficas con el comportamiento de los datos experimentales, por lo que el acceso a los valores numéricos es limitado, por esta razón los sistemas seleccionados para probar los modelos propuestos son limitados. En la Tabla 1 se reportan los intervalos de temperatura, presión, composición y el tamaño de la partícula de los datos reportado la literatura. en



		reportatios en la liter	<u>atura 50010</u>	- propiedade		isicas de liano	101005.
Dronieded	Nenemertieule		4 (0/)	T (1/)		Diámetro	Deferencia
Propiedad	Nanoparticula	Fluido base	φ (%)	I (K)	Р (МРа)	de particula (nm)	Referencia
<i>Cp_{nf}</i>	Al ₂ O ₃	Agua-etilenglicol (50:50)	0.2-1	283.15-323.15	0.1	13	[30]
Cp _{nf}	Al ₂ O ₃	Metanol	0.005-0.25	278.15-298.15	0.1	50 (I), 8 (D)	[5]
Cp _{nf}	Al ₂ O ₃	R-134 ^a	5	283.15-308.15	0.1	30	[11]
k _{nf}	Al ₂ O ₃	Agua-etilenglicol (50:50)	0.2-1	283.15-323.15	0.1		[30]
k _{nf}	Al ₂ O ₃ (gama)	Agua-etilenglicol (40:60)	0-0.01	298.15	0.1	13	[35]
k _{nf}	Al ₂ O ₃	Agua	0-0.08	298.15	0.1	109.4-196.4	[37]
k _{nf}	Al ₂ O ₃	Metanol	0.005-0.25	278.15-298.15	0.1	50 (l), 8 (D)	[5]
k _{nf}	Al ₂ O ₃	R-134 ^a	5	283.15-308.15	0.1	30	[11]
k _{nf}	Al ₂ O ₃	R141b	0.1-0.4	278.15-293.15	0.1	13	[16]
k _{nf}	Co ₃ O ₄	Etilenglicol	0-0.0567	283.15-323.15	0.1	17±7	[4]
k _{nf}	Grafeno	[HMIM]BF ₄	0.06% wt	298.15-473.15	0.1	NR	[40]
k _{nf}	Nanotubos de carbón	Agua-etilenglicol	0.15-0.45	273.15-313.15	0.1	30-50	[53]
k _{nf}	SnO ₂	Etilenglicol	0-25% wt	283.15-323.15	0.1	17±9	[8]
k _{nf}	TiO ₂	Agua	0.1-0.3	293.15-353.15	0.1	126.9-225.9	[36]
k _{nf}	ZnO	Etilenglicol	0-0.047	283.15-343.15	0.1	40-100, 4.6±0.7	[3]
ρ_{nf}	Al ₂ O ₃	Agua-etilenglicol (50:50)	0.2-1	283.15-323.15	0.1	13	[30]
ρ_{nf}	Al ₂ O ₃	Agua	0.05-7% wt	283.15-333.15	0.1	40-50, <50, <20	[13]
ρ_{nf}	Al ₂ O ₃	Metanol	0.005-0.25	278.15-298.15	0.1	50 (l), 8 (D)	[5]
ρ_{nf}	Al ₂ O ₃	R-134a	5	283.15-308.15	0.1	30	[11]
ρ_{nf}	Al ₂ O ₃	R141b	0.0-0.4	278.15-293.15	0.1	13	[16]
$ ho_{nf}$	Co ₃ O ₄	Etilenglicol	1-5% wt	283.15-323.15	0.1-45	17±7	[4]
$ ho_{nf}$	Grafeno	[HMIM]BF ₄	0.06% wt	298.15-483.15	0.1	NR	[40]
$ ho_{nf}$	Nanotubos de carbón	Agua-etilenglicol	0.15-0.45	273.15-313.15	0.1	30-50	[53]
ρ_{nf}	SnO ₂	Etilenglicol	1-5% wt	283.15-323.15	0.1-45	17±9	[8]
ρ_{nf}	TiO ₂ (Rutilo)	Etilenglicol	1.75, 5% wt	283.15-343.15	0.1-45	47±18	[12]

Tabla 1. Características de los datos reportados en la literatura sobre propiedades termofísicas de nanofluidos.





Tabla 1. Continua	ción						
ρ_{nf}	TiO ₂ (Anatasa)	Etilenglicol	1.75, 5% wt	283.15-343.15	0.1-45	35±17	[12]
ρ_{nf}	ZnO	Polietilenglicol	0.001-0.34	293.15-318.15	0.1	20	[54]
$ ho_{nf}$	ZnO	Polietilenglicol/agua	0.001-0.34	293.15-318.15	0.1	20	[54]
η_{nf}	Al ₂ O ₃	Agua	0.5-4	283.15-293.15	0.1	25 (D)	[2]
η_{nf}	Al ₂ O ₃	Agua-etilenglicol (50:50)	0.2-1	283.15-323.15	0.1	13	[30]
η_{nf}	Al ₂ O ₃	Agua	0.0-0.5	298.15-353.15	0.1	109.4-196.4	[36]
η_{nf}	Al ₂ O ₃	Agua	1-9.4	295.15-343.15	0.1	36-47	[39]
η_{nf}	Al ₂ O ₃	metanol	0.005-0.25	278.15-298.15	0.1	50 (I), 8 (D)	[5]
η_{nf}	Al ₂ O ₃	R-134a	5	283.15-308.15	0.1	30	[11]
η_{nf}	Al ₂ O ₃	Agua	0.05-10	283.15-333.15	0.1	40-50, <50, <20	[13]
η_{nf}	Al ₂ O ₃	R141b	0.1-0.4	278.15-293.15	0.1	13	[16]
η_{nf}	Al ₂ O ₃ (gama)	Agua-etilenglicol (40:60)	0.05-0.1	298.15-348.15	0.1	13	[35]
η_{nf}	CuO	Agua	1-9	295.15-343.15	0.1	29	[39]
η_{nf}	Co ₃ O ₄	etilenglicol	0.009-0.057	283.15-323.15	0.1	29	[39]
η_{nf}	Grafeno	[HMIM]BF ₄	0.06% wt	298.15-483.15	0.1	NR	[40]
η_{nf}	Nanotubos de carbón	Agua-etilenglicol	0.15-0.45	273.15-313.15	0.1	30-50	[53]
η_{nf}	SnO ₂	Etilenglicol	0-25% wt	303.15	0.1	17±9	[8]
η_{nf}	TiO ₂	Agua	0.0-0.5	298.15-353.15	0.1	126.9-225.9	[36]
η_{nf}	ZnO	Etilenglicol	0-0.047	283.15-343.15	0.1	40-100, 4.6±0.7	[3]





Para correlacionar los datos de densidad de nanofluidos se propuso utilizar una expresión basada en un volumen de mezclado definida de la siguiente manera.

$$\Delta V = V_{nf} - (x_{np}V_{np} + x_{fb}V_{fb})$$
⁽²⁹⁾

Donde ΔV representa el volumen molar de mezclado, V_{nf} es el volumen molar del nanofluido, V_{np} es el volumen molar del sólido y se considera como un valor constante, es decir que no cambia por efecto de la temperatura y presión, V_{fb} es el volumen molar del fluido base y el x_{np} y x_{fb} son las fracciones mol de la nanoparticula y el fluido base que componen el nanofluido.

Para probar la ecuación 29 se utilizaron los sistemas medidos por Cabaleiro et al ^[12], TiO₂ (R) + etilenglicol y TiO₂ (A) + etilenglicol, donde la R y la A se refiere a que el TiO₂ se encuentra en fase rutilo y fase anatasa, respectivamente. El comportamiento de la densidad del sistema TiO₂ (R) + etilenglicol como función de la presión y la temperatura se presenta en la Figura 6. Similar comportamiento presenta el sistema TiO₂ (A) + etilenglicol.



Figura 6. Comportamiento de las densidades del nanofluido TiO₂ (R)
 + etilenglicol como función de: (a) presión y (b) temperatura para diferentes fracciones mol (x₁).



El volumen molar del nanofluido se calculó a partir de la densidad reportada en la literatura y un peso molecular promedio (PM_m) del nanofluido, de la siguiente manera:

$$V_{nf} = \frac{PMm}{\rho_{nf}} = \frac{x_{np}PM_{np} + x_{fb}PM_{fb}}{\rho_{nf}}$$
(30)

Los pesos moleculares de TiO₂ (PM_{np}) y del etilenglicol (PM_{fb}) son 79.866 y 62.068. El valor de V_{np} requerido en la ecuación (29) se calcula a partir de la densidad reportada por Zhang et al ^[12,55] para TiO₂ ($\rho_{TiO_2} = 4.204 \text{ g/cm}^3$), por lo tanto:

$$V_{TiO2} = \frac{79.866 \text{ g/mol}}{4.204 \text{ g/cm}^3} = 0.0190 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Los valores de densidad del fluido base fueron tomados de acuerdo a lo reportado por Cabaleiro et al ^[12]. Con los datos anteriores se calcularon los volúmenes molares de mezclado para los TiO₂ (R) + etilenglicol y TiO₂ (A) + etilenglicol. Al graficar ΔV como función de la fracción mol de la nanopartícula, se obtuvo un comportamiento lineal como se puede observar en las gráficas de la Figura 7 para el caso del sistema TiO₂ (R) + etilenglicol (similar comportamiento fue obtenido para el sistema TiO₂ (A) + etilenglicol). El comportamiento descrito en esta Figura 7 puede ser ajustado a la siguiente ecuación lineal:

$$\Delta V = a + b x_{np} \tag{31}$$

Utilizando un paquete comercial como Excel® se pueden obtener los valores de *a* y *b* para cada conjunto de datos a cierta temperatura y presión. Los valores ajustados de a y b se encuentran reportadas en las Tablas 2 y 3, para TiO_2 (R) + etilenglicol y TiO_2 (A) + etilenglicol, respectivamente. El valor del factor de regresión reportado en las tablas indica un estimado de la calidad del ajuste. Combinando las ecuaciones (29) a la (31) se puede calcular la densidad del nanofluido como función de la fracción mol de la nanopartícula, como se ilustra a continuación:



(32)



Figura 7. Volúmenes molares de mezclado del nanofluido TiO_2 (R) + etilenglicol como función de la fracción mol de la nanopartícula a diferentes temperaturas y a las presiones: (a) 0.1 MPa; (b) 1 MPa. (c) 20 MPa, (d) 40 MPa, (e) 44 MPa.



<i>T</i> (K)	P (MPa)	а	b	R
283.15	0.1	19.5885	0.0133	0.9979
313.15	0.1	19.5111	0.0108	0.9986
343.15	0.1	19.4267	0.0060	0.9996
283.15	1.0	19.5992	0.0133	0.9979
313.15	1.0	19.4974	0.0130	0.9980
343.15	1.0	19.4389	0.0060	0.9996
283.15	20.0	18.8715	0.0219	0.9939
313.15	20.0	19.7231	0.0128	0.9981
343.15	20.0	20.0152	0.0001	1.0000
283.15	40.0	19.2660	0.0150	0.9972
313.15	40.0	19.7319	0.0099	0.9988
343.15	40.0	20.7930	-0.0048	0.9997
283.15	45.0	18.9978	0.0130	0.9979
313.15	45.0	19.8400	0.0058	0.9996
343.15	45.0	20.4267	-0.0005	1.0000

Tabla 2. Parámetros de las correlaciones de las densidades de nanofluidos
TiO ₂ (R) + etilenglicol.

Tabla 3. Parámetros	de las	correlaciones	de la	densidades	de nanofluidos
TiO ₂ (A) + etilenglicol.					

Т	Р	а	b	R
283.15	0.1	24.1138	0.0119	0.9989
313.15	0.1	24.4186	0.0023	1.0000
343.15	0.1	24.2555	-0.0014	1.0000
283.15	1.0	24.0187	0.0105	0.9991
313.15	1.0	24.4266	0.0023	1.0000
343.15	1.0	24.4016	-0.0022	1.0000
283.15	20.0	23.5776	0.0098	0.9992
313.15	20.0	24.5589	0.0044	0.9999
343.15	20.0	23.9905	0.0052	0.9998
283.15	40.0	23.2473	0.0103	0.9991
313.15	40.0	23.9624	0.0065	0.9997
343.15	40.0	24.6874	0.0044	0.9999
283.15	45.0	23.1865	0.0090	0.9993
313.15	45.0	23.8288	0.0112	0.9990
343.15	45.0	24.4933	0.0037	0.9999

Con la ecuación 32 y los parámetros a y b reportados en las Tablas 2 y 3 se pueden calcular las densidades del nanofluido. En las Figuras 8 y 9 se presentan los residuales porcentuales entre el valor experimental y el calculado por la ecuación



(32). Los residuales están dentro de un intervalo de ±0.07 % para el sistema TiO₂ (R) + etilenglicol y de ±0.04 % para el sistema TiO₂ (A) + etilenglicol. Estos valores residuales muestran que la propuesta de correlación representa adecuadamente los valores experimentales de la densidad del nanofluido para los sistemas TiO₂ (R) + etilenglicol y TiO₂ (A) + etilenglicol.













3.3 Correlación de la Viscosidad de Nanofluidos

La revisión de la bibliografía nos permitió conocer que la mayoría de los nanofluidos se comportan como fluidos no newtonianos, por lo que la viscosidad depende del esfuerzo cortante que se aplica al fluido. El tratamiento de las propiedades termofísicas, en específico para la viscosidad, que se ha propuesto en este trabajo, no se adecua a fluidos no newtonianos. Sin embargo, se encontró que el sistema ZnO + etilenglicol ^[3] presenta un comportamiento como fluido newtoniano. En la figura 10 se presenta el comportamiento de la viscosidad de este nanofluido como función de la temperatura a diferentes composiciones del nanofluido. En la figura 10 se observa que la viscosidad del nanofluido disminuye conforme la temperatura aumenta.



Figura 10. Viscosidades del nanofluido ZnO + etilenglicol como función de la temperatura ^[3].

Por otro lado en la figura 11, se puede observar el efecto de la composición sobre la viscosidad del nanofluido. El aumento de la cantidad de nanopartículas contenidas en el nanofluido ocasiona que la viscosidad del nanofluido aumente.





Figura 11. Viscosidades del nanofluido ZnO + etilenglicol como función de la fracción mol de la nanopartícula ^[3].

Para correlacionar las viscosidades se puede utilizar una expresión similar a la utilizada para la densidad, basada en una propiedad de mezclado como se muestra a continuación:

$$\Delta \eta = \eta_{nf} - \left(\phi_{np}\eta_{np} + (1 - \phi_{np})\eta_{fb}\right)$$
(33)

Donde $\Delta \eta$ es una viscosidad de mezclado, η_{nf} , η_{np} y η_{fb} son las viscosidades térmicas del nanofluido, la nanopartícula y el fluido base, respectivamente y ϕ_{np} es las fracción volumétrica de la nanopartícula contenida en el fluido (que es equivalente a la fracción mol de la nanopartícula). La limitante de la ecuación (33) es el conocimiento de la viscosidad de la nanopartícula, debido a que es una componente que se encuentra en fase sólida, este valor no es susceptible de determinarse. La viscosidad de un sólido puede ser tratada desde dos puntos de vista, el primero que el material resiste a la deformación por lo que un sólido tendrá una viscosidad muy grande, y el segundo que el sólido se puede comportar como un





material elástico y por lo tanto aplicando esfuerzos pequeños sobre él, este puede llegar a fluir ^[56].

Ante esta limitante, se tenían dos opciones eliminar $\phi_{np} \eta_{np}$ de la ecuación 33 (lo que implica que $\eta_{np} = 0$) o tratar a la viscosidad de la nanopartícula como un valor constante, obteniéndolo por ejemplo por prueba y error o bien considerándolo un término ajustable. Para efectos prácticos se utilizó la primera opción, por lo que la viscosidad de mezclado se calculó a partir de la siguiente expresión.

$$\Delta \eta = \eta_{nf} - (1 - \phi_{np})\eta_{fb} \tag{34}$$

Los resultados obtenidos se presentan en la figura 12. Las viscosidades de mezclado del nanofluido ZnO + etilenglicol se comportan de manera lineal como función de la composición de la nanopartícula en el nanofluido.









El comportamiento observado en la figura 12, puede ser adaptado a la siguiente ecuación:

$$\Delta \eta = \eta_1 + \eta_2 \phi_{np} \tag{35}$$

Donde η_1 y η_2 son parámetros ajustables. Los parámetros obtenidos de la ecuación (35) se presentan en la Tabla 4.

Tanoion de φ_{np} d'anoiontee temperatarde.					
Т (К)	η_1	η_2	R		
283.15	-0.0713	330.0600	0.9994		
288.15	0.2637	224.1700	0.9979		
293.15	0.0787	172.1900	0.9990		
298.15	0.0129	142.2500	0.9995		
303.15	-0.0691	119.1200	0.9978		
308.15	-0.0058	89.6770	0.9938		
313.15	0.0084	77.5860	0.9893		
323.15	0.0380	64.5430	0.9888		

Tabla 4. Parámetros de la correlación de las viscosidades de mezclado como función de ϕ_{np} a diferentes temperaturas.

Combinando las ecuaciones (34) y (35) se obtiene una ecuación para calcular las viscosidades del nanofluido:

$$\eta_{nf} = \eta_1 + \phi_{np} (\eta_2 - \eta_{fb}) + \eta_{fb}$$
(36)

Al igual que para el caso de la densidad, se calcularon los residuales entre el valor experimental de viscosidad y el calculado por la ecuación (36). Estos residuales se presentan en la figura 13 para las diferentes temperaturas. Los residuales se encuentran en un intervalo de $\pm 0.4\%$, lo cual es un valor aceptable cuando se correlacionan datos de viscosidad.







Figura 13. Residuales porcentuales entre el valor de viscosidad experimental y el calculado para el sistema ZnO + etilenglicol a diferentes temperaturas.





3.4 Correlación de la Conductividad Térmica de Nanofluidos

Similar tratamiento al de la densidad se puede aplicar a la conductividad térmica, se propone la siguiente conductividad térmica de mezclado:

$$\Delta k = k_{nf} - \left(\phi_{np}k_{np} + (1 - \phi_{np})k_{fb}\right)$$
(37)

Donde Δk es una conductividad térmica de mezclado, k_{nf} , k_{np} y k_{fb} son las conductividades térmicas del nanofluido, la nanopartícula y el fluido base, respectivamente y ϕ_{np} es las fracción volumétrica de la nanopartícula (que es equivalente a la fracción mol de la nanopartícula).

Los sistemas que se utilizaron para probar el cálculo de las conductividades térmicas fueron los formados por Co_3O_4 + etilenglicol ^[4], SnO_2 + etilenglicol ^[8] y ZnO + etilenglicol ^[3]. Al calcular la conductividad térmica de mezclado y graficarlo como función de la fracción volumétrica de la nanopartícula, se encontró una tendencia lineal para los tres sistemas como se puede observar en la Figura 14 a la 16. Estas líneas se pueden correlacionar usando la siguiente ecuación:

$$\Delta k = k_0 + k_1 \phi_{np} \tag{38}$$

Donde $k_0 y k_1$ son parámetros ajustables. Los parámetros $k_0 y k_1$ para los tres diferentes sistemas estudiados se resumen en la Tabla 5.

















Tabla 5. Para	ámetros de la	Correlación	de las	conductividades	térmicas	de tres
nanofluidos.						

Т (К)	K_0	<i>K</i> ₁		
Co ₃ O ₄ + etilenglicol				
283.15	-14.642	0.0058		
303.15	-14.694	0.0035		
323.15	-14.736	0.0008		
SnO ₂ + etilenglicol				
283.15	-39.029	-0.0011		
303.15	-39.040	-0.0016		
323.15	-39.070	-0.0019		
ZnO + etilenglicol				
283.15	-47.708	0.0001		
303.15	-47.535	0.0001		
323.15	-47.327	0.0002		
343.15	-47.056	0.0002		

Los valores de las conductividades de las nanopartículas sólidas fueron 15.8 ^[4], 40.0 ^[8] y $49.0^{[3]}$ W.m⁻¹.K⁻¹ para Co₃O₄, SnO₂ y ZnO, respectivamente





Combinando las ecuaciones (37) y (38) se obtiene la siguiente ecuación para el cálculo de la conductividad térmica del nanofluido.

$$k_{nf} = k_0 + \phi_{np} (k_1 + k_{np}) + (1 - \phi_{np}) k_{fb}$$
(39)

Con esta ecuación se pueden calcular las conductividades térmicas de los diferentes nanofluidos considerados. En las figuras 17-19 se muestran los residuales de la conductividad térmica. Para el caso del sistema Co_3O_4 + etilenglicol los residuales se encuentran en el intervalo de ±2.5 %, para el sistema SnO_2 + etilenglicol los residuales se encuentran el intervalo de ±1.2 %, y para el sistema ZnO + etilenglicol los residuales se encuentran el intervalo de ±0.6 %. La representación de la conductividad térmica con la ecuación (39) es adecuada para los tres sistemas.



Figura 17. Residuales porcentuales entre el valor de conductividad térmica experimental y el calculado para el sistema Co₃O₄ + etilenglicol a diferentes temperaturas.















CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los datos de propiedades termofísicas de nanofluidos son reducidos por lo que se requiere de mediciones precisas para conocer más sobre el comportamiento de sus propiedades y desarrollar modelos para su cálculo, a distintas condiciones de presión y temperatura.

La densidad, viscosidad y la conductividad térmica se correlacionaron a partir de sus propiedades de mezclado. Para probar el modelo de densidad solo se utilizaron los datos reportados para los nanofluidos formados por oxido de titanio (fase rutilo y anatasa) y etilenglicol. Las densidades se pudieron representar con un máximo error de ± 0.067 %. En el modelo de viscosidad se utilizaron datos del nanofluido formado por ZnO y etilenglicol siendo el máximo error en la representación de ± 0.4 %. Para el modelo de conductividad térmica se utilizaron los nanofluidos formados por CO₃O₄ + etilenglicol, SnO₂ + etilenglicol y ZnO + etilenglicol, los errores residuales se encuentran en el intervalo de ± 2.5 %, ± 1.2 %, y ± 0.6 %. Los modelos propuestos representan adecuadamente los datos experimentales.

Se recomienda medir experimentalmente las propiedades de los nanofluidos a diferentes temperaturas, presiones y composiciones, enfocándose principalmente a la conductividad térmica, la viscosidad, la densidad y la capacidad calorífica además de extender los modelos para aplicarlos a diferentes temperaturas y presiones.



BIBLIOGRAFÍA

[1] S.U.S. Choi, J.A. Eastman, Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles, Argonne National Laboratory Argonne, Illinois, **1995**.

[2] J. Betancourt Mena, A.A. Ubices de Moraes, Y. Roque Benito, G. Ribatski, J. A. Reis Parise. Extrapolation of Al_2O_3 -water nanofluid viscosity for temperatures and volume concentrations beyond the range of validity of existing correlations. *Appl. Thermal Eng.* 51 (**2013**) 1092–1097.

[3] M.J. Pastoriza-Gallego, L. Lugo, D. Cabaleiro, J.L. Legido, M.M. Piñeiro, Thermophysical profile of ethylene glycol-based ZnO nanofluids. *J. Chem. Thermodyn.* 73 (**2014**) 23–30.

[4] A. Mariano, M.J. Pastoriza-Gallego, L.L. Mussari, M.M. Piñeiro, Co_3O_4 ethylene glycol-based nanofluids: Thermal conductivity, viscosity and high pressure density. *Int. J. Heat Mass Transfer* 85 (**2015**) 54–60.

[5] R.M. Mostafizur, R. Saidur, A.R. Abdul Aziz, M.H.U. Bhuiyan, Thermophysical properties of methanol based Al₂O₃ nanofluids. *Int. J. Heat Mass Transfer* 85 (**2015**) 414–419.

[6] http://www.portalciencia.net/nanotecno. Consultado el 9 de mayo de 2015.

[7] S.K. Das, S.U.S. Choi, W. Yu, T. Pradeep, Nanofluids: Science and Technology, New York, **2008**.



[8] A. Mariano, M.J. Pastoriza-Gallego, L. Lugo, A. Camacho, S. Canzonieri, M.M. Piñeiro, Thermal conductivity, rheological behaviour and density of non-Newtonian ethylene glycol-based SnO₂ nanofluids. *Fluid Phase Equilib*. 337 (**2013**) 119–124.

[9] W.H. Azmi, K.V. Sharma, R. Mamat, A.B.S. Alias, I.I. Misnon, Correlations for thermal conductivity and viscosity of water based nanofluids. *IOP Conf. Series: Mat. Sci. Eng.* 36 (**2012**) 012029.

[10] D. Shin, D. Banerjee. Enhancement of specific heat capacity of high-temperature silica-nanofluids synthesized in alkali chloride salt eutectics for solar thermal-energy storage applications. *Int. J. Heat Mass Trans.* 54 (**2011)** 1064–1070.

[11] I.M. Mahbubul, A. Saadah, R. Saidur, M.A. Khairul, A. Kamyar, Thermal performance analysis of Al₂O₃/R-134a nanorefrigerant, *Int. J. Heat Mass Transfer* 85 (**2015**) 1034–1040.

[12] D. Cabaleiro, M.J. Pastoriza-Gallego, C. Gracia-Fernández, M.M. Piñeiro, L. Lugo. Rheological and volumetric properties of TiO₂-ethylene glycol nanofluids. Nanoscale Res. Letters 8 (**2013**) 286.

[13] M.J. Pastoriza-Gallego, C. Casanova, R. Páramo, B. Barbés, J.L. Legido, and M.M. Piñeiro, A study on stability and thermophysical properties (density and viscosity) of Al₂O₃ in water nanofluid, *J. App. Phys.* 106 (**2009**) 064301.

[14] M.E. Hemmat, S. Saedodin, An experimental investigation and new correlation of viscosity of ZnO-EG nanofluid at various temperatures and different solid volume fractions. *Exp. Ther. Fluid Sci.* 55, (**2014**) 1–5.

[15] H. Karimi, F. Yousefi, Application of artificial network-genetic algorithm (ANN-GA) to correlation of density in nanofluids. *Int. J. Heat and Mass Transfer.* (2012) 79–84.





[16] I.M. Mahbubul, R. Saidur, M.A. Amalina, Thermal conductivity, viscosity and density of R141b refrigerant based nanofluid, *Procedia Eng.* 56 (**2013**) 310–315.

[17] S.-Q. Zhoua, R. Ni, Measurement of the specific heat capacity of water-based AI_2O_3 nanofluid. *App. Phys. Let.* 92, (**2008**) 093123.

[18] S. Tanvir, L. Qiao, Surface tension of Nanofluid-type fuels containing suspended nanomaterials Nanoscale Research Letters 7 (**2012**) 226-236.

[19] J.C. Maxwell, A Treatise on Electricity and Magnetism, Oxford University Press, London, **1892**.

[20] A. Einstein, Calculation of the viscosity-coefficient of a liquid in which a large number of small spheres are suspended in irregular distribution. *Ann. Phys. Leipzig* 19 (**1906**) 286–306.

[21] H. Brinkman, The viscosity of concentrated suspensions and solutions. *J. Chem. Phys.* 20 (**1952**) 571.

[22] J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. Mc Graw Hill. 7^a Ed., México., **2007**, pp. 816.

[23] G.M. Kontogeorgis, G.K. Folas, Thermodynamic models for industrial applications. From Classical and advanced mixing rules to association theries. Ed. Wiley, **2010**, pp 692.

[24] C.P. Poople, F. Owens, Introducción a la nanotecnología. Reverté. Barcelona, España, **2007**, 107-110.





[25].<u>http://www.propiedadpublica.com.co/nanofluidos-aplicados-al-petroleo</u>. Consultado el 9 de mayo de 2015.

[26] <u>http://www.encuentros-multidisciplinares.org/Revistan%BA12/Pedro%20</u> <u>Amalio%20Serena%20.pdf,</u> Consultado el 11 de mayo de 2015.

[27] <u>http://lonano.blogspot.mx/2010/01/definicion-y-caracteristicas-escala.html</u> Consultado el 23 de octubre de 2015.

[28] Monrós, G., Badenes, J. El color de la cerámica: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesos de la industria. 3^a ED. Universitat Jaume I, **2003**, 132-136.

[29] K. Byrappa, S. Ohara, T. Adschiri, Nanoparticles synthesis using supercritical fluid technology – towards biomedical applications. *Adv. Drug Delivery Rev.* 60 (**2008**) 299–327.

[30] M.M. Elias, I.M. Mahbubul, R. Saidur, M.R. Sohel, I.M. Shahrul, S.S. Khaleduzzaman, S. Sadeghipour, Experimental investigation on the thermo-physical properties of Al_2O_3 nanoparticles suspended in car radiator coolant. *Int. Commun. Heat Mass Trans.* 54 (**2014**) 48–53.

[31] <u>http://www.tecnicaindustrial.es/tifrontal/a-5727-La-nanotecnologia-liquida.aspx</u>, Consultado el 3 de junio de 2015.

[32] R. Mondragón, J.E. Juliá, A. Barba, J.C. Jarque, Preparación y caracterización de nanofluidos: Influencia de variables sobre su estabilidad, estado de aglomeración y propiedades físicas. Bol. Soc. Española Cerámica Vidrio 53, (2014) 101-110.

[33] J. Lee, A novel method to evaluate dispersion stability of nanofluids. . *Int. J. Heat Mass Transfer.* 72 (**2013**) 421-426.





[34] C.L. Fuentes, Los surfactantes: clases, propiedades y uso con herbicidas. CIAT. Colombia, **1980**, 7-10.

[35] Z. Said, M.H. Sajid, M.A. Alim, R. Saidur, N.A. Rahim, Experimental investigation of the thermophysical properties of Al₂O₃-nanofluid and its effect on a flat plate solar collector. *Int. Commun. Heat Mass Transfer.* 48 (**2013**) 99–107.

[36] Z. Said, R. Saidur, A. Hepbasli, N.A. Rahim, New thermophysical properties of water based TiO₂ nanofluid: The hysteresis phenomenon revisited. *Int. Commun. Heat Mass Transfer.* 58 (**2014**) 85–95.

[37] J. Philip, P.D. Shima, B. Raj, Nanofluid with tunable thermal properties. Applied physics letters, 92 **(2008)** 043108-043108-3.

[38] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, Fenómenos de Transporte, ed. Limusa-Wiley, Ed. 2, **2007**, 1045 pp.

[39] C.T. Nguyen, F. Desgranges, G. Roy, N. Galanis, T. Maré, S. Boucher, H. Angue Mintsa, Temperature and particle-size dependent viscosity data for water-based nanofluids: Hysteresis phenomenon. *Int. J. Heat Fluid Flow* 28 (**2007**) 1492-1506.

[40] J. Liu, F. Wang, L. Zhang, X. Fang, Z. Zhang, Thermodynamic properties and thermal stability of ionic liquid-based nanofluids containing graphene as advanced heat transfer fluids for medium-to-high-temperature applications, Renew. Energy 63 (**2014**) 519e523.

[41] G. Batchelor, The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. *J. Fluid Mech.* 83 (**1977**) 97–117.





[42] E. Abu-Nada, Z. Masoud, H.F. Oztopd, A. Campo. Effect of nanofluid variable properties on natural convection in enclosures. *Int. J. Therm. Sci.* 49 (**2010**) 479–491.

[43] S.M. Hosseini, A. Moghadassi, D.E. Henneke, A new dimensionless group model for determining the viscosity of nanofluids. *J. Therm. Anal. Calorim.* 100 (**2010**) 873–877.

[44] S. Ward, Properties of well-defined suspensions of solids in liquids, *Symp. Rheology Settlement Pigmented Syst.*, **1955**.

[45] S.E.B. Maïga, et al., Heat transfer behaviours of nanofluids in a uniformly heated tube. *Superlattice. Microst.* 35 (**2004**) 543–557.

[46] N.A. Frankel, A. Acrivos, On the viscosity of a concentrate suspension of solid spheres. *Eng. Sci.* 22 (**1967**) 847–853.

[47] T.S. Lundgren, Slow flow through stationary random beds and suspensions of spheres. J. Fluid Mech. 51 (**1972**) 273–299.

[48] R.L. Hamilton, O.K. Crosser, Thermal conductivity of heterogeneous twocomponent systems. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1 (1962) 187–191.

[49] D.J. Jeffrey, Conduction through a random suspension of spheres. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 335 (1973) 355.

[50] D.A.G. Bruggeman, Calculation of various physical constants of heterogeneous substances. I. dielectric constants and conductivities of the mixed body of isotropic substances. *Ann. Phys. Leipzig* 24 (**1935**) 636-664.

[51] R.M. Turian, D.J. Sung, F.L. Hsu, Thermal conductivity of granular coals, coalwater mixtures and multi-solid/liquid suspensions. *Fuel* 70 (1991) 1157-1172.





[52] G.J. van Wylen, R.E. Sonntag, Fundamentos de termodinámica, ed. Limusa, 1986, pp 734.

[53] V. Kumaresan, R. Velraj, Experimental investigation of the thermo-physical properties of water–ethylene glycol mixture based CNT nanofluids. *Thermoch. Acta* 545 (**2012**) 180–186.

[54] M.T. Zafarani-Moattar, R. Majdan-Cegincara, Effect of temperature on volumetric and transport properties of nanofluids containing ZnO nanoparticles poly(ethylene glycol) and water. *J. Chem. Thermodyn.* 54 (**2012**) 55–67.

[55] Hu C, Duo S, Zhang R, Li M, Xiang J, Li W: Nanocrystalline anatase TiO_2 prepared via a facile low temperature route. Mater. Lett. 64 (2010) 2040–2042.

[56] <u>http://www.geociencias.unam.mx/~mcerca/MecSol/sesions/023.pdf</u>, Consultado el 26 de Febrero de 2016.