



Instituto Politécnico Nacional

**Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología
Avanzada Unidad Legaria**

**Aplicaciones de la Calorimetría de Hilo
Caliente y Espectroscopia de Lente Térmica
para la Caracterización de Líquidos
Complejos**

Tesis

que para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología Avanzada

Presenta:

Mtro. Salvador Alvarado Ramírez

Directores:

Dr. Ernesto Marín Moares

Dr. Arístides Marcano Olaizola



CICATA

México, D.F. Diciembre del 2014



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 12:00 horas del día 10 del mes de Diciembre del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-Legaria para examinar la tesis titulada:

Aplicaciones de la calorimetría de hilo caliente y espectroscopia de lente térmica para la
caracterización de líquidos complejos

Presentada por el alumno:

| | | |
|------------------|------------------|-----------------|
| <u>Alvarado</u> | <u>Ramírez</u> | <u>Salvador</u> |
| Apellido paterno | Apellido materno | Nombre(s) |
| Con registro: | | |
| A | 1 | 1 |
| 0 | 2 | 5 |
| 8 | | |

aspirante de:

Doctorado en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis



Dr. Ernesto Marín Moares



Dr. Arístides Marcano Olaisola



Dr. José Antonio Calderón Arenas

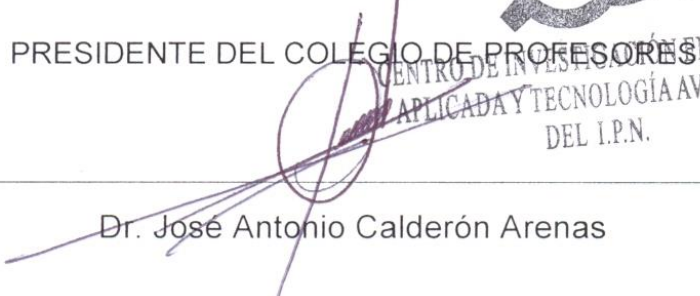


Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora

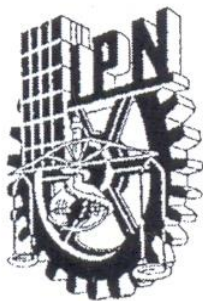


Dr. José Bruno Rojas Trigos


PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES EN CIENCIA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA
DEL I.P.N.



Dr. José Antonio Calderón Arenas



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 10 del mes de Diciembre del año 2014, el (la) que suscribe Salvador Alvarado Ramírez alumno(a) del Programa de Doctorado en Tecnología Avanzada con número de registro A110258, adscrito(a) al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada – Unidad Legaria, manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Ernesto Marín Moares y el Dr. Aristides Marcano Olaisola y cede los derechos del trabajo titulado Aplicaciones de la calorimetría de hilo caliente y espectroscopia de lente térmica para la caracterización de líquidos complejos, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección salvadoralvarado_@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Salvador Alvarado R.
Salvador Alvarado Ramírez

Agradecimientos

Al Instituto Politécnico Nacional por abrirme sus puertas para llevar a cabo mis estudios de Doctorado en el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada – Unidad Legaria.

Al Dr. Ernesto Marín Moares por su excelente asesoría, dedicación y apoyo para el desarrollo de éste trabajo de tesis, además de su apreciable amistad.

Al Dr. Arístides Marcano Olaisola por haberme abierto las puertas de su laboratorio en la Universidad del Estado de Delaware en Estados Unidos y brindarme su excelente asesoría y apoyo para el desarrollo de éste trabajo de tesis, además de su valiosa amistad.

A los profesores del CICATA- Legaria: Dr. José Antonio Calderón Arenas, Dr. José Bruno Rojas Trigos, Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora, Dr. Antonio Gustavo Juárez Gracia por el tiempo dedicado a este trabajo y su participación como sinodales.

A todos mis compañeros del laboratorio de física aplicada de CICATA-Legaria por su valiosa amistad y apoyo.

Al grupo de trabajo que conforma el Programa de Tecnología Avanzada Dr. Fernando Trejo Zarraga, C. Ana Leticia Cardona Gómez, C. Laura Yadira Vega Haro, Ing. Pablo Ruíz Sainz por su amable atención, apoyo y asesoría.

A la SIP-IPN por el apoyo a través de los proyectos 20090160, 20100780, 20100622, 20111147, 20120226, 1491 y 1638 al CONACyT por el apoyo a través de los proyectos 83289 y 205640, además del apoyo económico otorgado por medio de su programa de becas durante mis estudios de posgrado, a la NSF de Estados Unidos por su apoyo económico a través de los proyectos: NSF-CREST 1242067, NSF-OISE 1156640, NSF EPSCoR RII-2 y finalmente a la NASA por su apoyo económico a través del proyecto: NASA URC 5 NNX09AU90A.

Contenido

| | |
|-------------------|----|
| Resumen | 6 |
| Abstract..... | 7 |
| Introducción..... | 8 |
| Hipótesis | 10 |
| Objetivos..... | 11 |

Capítulo 1

| | |
|---|----|
| Calorimetría de hilo caliente | 12 |
| 1.1 Técnica del hilo caliente | 12 |
| 1.2. Conductividad térmica de muestras líquidas homogéneas | 15 |
| 1.3 Conductividad térmica de muestras compuestas por capas no miscibles. | 16 |
| 1.3.1 Nanofluidos..... | 21 |
| 1.4 Sistema de medición | 22 |
| 1.4.1 Celda de medición | 23 |
| 1.5 Resultados de conductividad térmica en muestras de dos capas | 25 |
| 1.6 Resultados de conductividad térmica en nanofluidos..... | 27 |

Capítulo 2

| | |
|--|----|
| Espectroscopia de lente térmica | 30 |
| 2.1. Medición de espectros de absorción óptica y determinación de la eficiencia cuántica para la dispersión óptica | 30 |
| 2.1.1 Técnica de lente térmica | 30 |
| 2.1.2 Fundamentos de la espectroscopia de lente térmica a modos desacoplados | 32 |
| 2.1.2.1 Distribución de temperatura inducida por la absorción de radiación óptica..... | 33 |
| 2.1.2.2 Fase inducida por la variación de temperatura | 35 |
| 2.1.2.3 Propagación del haz de prueba | 36 |
| 2.1.2.4 Cálculo de la señal de lente térmica..... | 38 |
| 2.1.2.5 Cálculo del espectro de lente térmica | 38 |
| 2.1.3 Montaje experimental | 40 |
| 2.1.4 Resultados | 41 |
| 2.2 Detección de especies absorbentes. | 46 |
| 2.2.1 Principio de funcionamiento de un sensor de reflexión de fibra óptica..... | 46 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| 2.2.2 Montaje experimental | 49 |
| 2.2.3 Resultados y discusión..... | 50 |
| Conclusiones..... | 53 |
| Trabajo a Futuro | 54 |
| Productos de la Tesis | 55 |
| Bibliografía..... | 56 |

Resumen

En este trabajo se presentan aplicaciones de la técnica del hilo caliente y espectroscopia de lente térmica para la caracterización de muestras líquidas complejas. En el primer caso se presenta un rediseño de la celda de medición del sistema experimental basado en la técnica del alambre caliente (Hot-wire) implementado anteriormente en CICATA-Legaria, con el que se redujo de 162 a 30 ml el volumen de muestra necesario para medir su conductividad térmica. También se presentan los resultados de medir muestras de dos capas no miscibles empleando dicho sistema, para lo que se propone un modelo llamado *modelo serie mejorado* que permite estimar la conductividad térmica efectiva de muestras de dos capas no miscibles. En este modelo se plantea que la conductividad térmica efectiva medida con esta técnica debe ser analizada como la resultante de un conjunto de resistencias térmicas en serie considerando una capa interfacial entre las diferentes fases. Este modelo se extrapola al caso de los nanofluidos considerando el fluido base y las nanopartículas como capas independientes y asumiendo la existencia de una interfaz de contacto entre estas, esto con la finalidad de dar una posible explicación al llamado aumento anómalo de la conductividad térmica de nanofluidos con respecto a los valores correspondientes del fluido base. Este incremento no puede ser explicado usando fórmulas empíricas para un medio efectivo, como se ha hecho antes.

Por otra parte se presenta el montaje y la puesta a punto de un espectrómetro basado en la técnica de lente térmica a modos desacoplados, en el que usando una lámpara de luz blanca y un set de filtros pasa-banda con longitudes de onda entre 400 y 700nm se obtiene un haz de excitación monocromático, el cual se enfoca en la muestra provocando el efecto fototérmico, que es a su vez detectado con un haz de prueba colimado proveniente de un láser de baja potencia. Para la calibración y la puesta a punto del espectrómetro de lente térmica las muestras utilizadas fueron soluciones de agua con malaquita verde y azul de metileno, a las cuales en algunos casos se les agregaron diferentes concentraciones de microesferas de poliestireno para hacerlas dispersoras de luz. Midiendo estas soluciones se muestra que la espectroscopia de lente térmica no se ve afectada cuando se miden muestras dispersoras de luz, confirmando que con este método sólo se mide la absorción de la luz que es transformada en calor. Comparando el espectro fototérmico con el espectro de absorción convencional medido por espectroscopia de transmisión, se calcula la eficiencia cuántica de dispersión de estas muestras. También se presentan algunas aplicaciones del sistema de medición en muestras que presentan un comportamiento complejo en su interacción con la luz como son la sangre y las nanopartículas de oro en solución. Empleando también el efecto de lente térmica se presenta la aplicación de un sensor comercial de fibra óptica para la detección de solutos a concentraciones de nivel micromolar. Esto se llevó a cabo agregando un haz de excitación a la configuración convencional. Con la incidencia de este haz de excitación en la muestra y su absorción en ella, se genera una lente cilíndrica de origen térmico que modifica la intensidad de la luz que mide el refractómetro, incrementado así su sensibilidad para detectar solutos a una concentración de hasta $0.1\mu\text{M}$.

Abstract

In this thesis, applications of the technique of the hot wire and thermal lens spectroscopy for the characterization of complex liquid samples are presented. In the first case, a redesign of the measuring cell of the experimental system based on the hot wire technique previously implemented at CICATA-Legaria is described, where the volume of sample needed to measure the thermal conductivity was reduced from 162 to 30 ml. A simple experiment is described too, which demonstrates a possible cause of misinterpretation of the experimental data of thermal conductivity obtained when using the hot-wire technique (HWT) in these systems. It has been demonstrated that the thermal conductivity of a two-layer sample of two non-miscible phase systems determined by means of the HWT must be modelled using a series thermal resistance model with consideration of the interfacial layers between different phases. This result sheds light on the thermal conductivity enhancement in nanofluids with respect to the values corresponding to the base fluid, suggesting that this increase can be explained using the above-mentioned model and not by application of empirical formulae for effective media, as done before.

On the other hand, a pump-probe photothermal lens spectrophotometer was designed, that uses a broad band arc-lamp and a set of interference filters to provide tunable nearly monochromatic radiation between 370-730 nm as pump light source. This light is focused onto an absorbing sample generating a photothermal lens of millimeter dimensions. A highly collimated monochromatic probe light from a low power laser interrogates the generated lens yielding a photothermal signal proportional to the absorption of light. We measure the absorption spectra of scattering dye solutions using the device. We show that the spectra are not affected by the presence of scattering confirming that the method only measures the absorption of light that results in generation of heat. By comparing the photothermal spectra with the usual absorption spectra determined using commercial transmission spectrophotometers we estimate the quantum yield of scattering of the sample. We discuss applications of the device for spectroscopic characterization of samples like blood and gold nanoparticles that exhibit a complex behavior upon interaction with light. The use of an optical fiber sensor for the determination of concentration of contaminants in solutions below the micromolar level is also described, which is based on the photothermal lens effect too. A pump laser beam has been added to a conventional configuration widely used as refractometer, so that the device is improved to detect tiny changes of the refractive index of a sample related to the amount of heat generated following optical absorption. In this way, concentrations as low as 0.1 μM of methylene blue in distilled water were measured.

Introducción

En la actualidad se busca de manera continua mejorar los límites de detección y la selectividad de las técnicas analíticas, debido a la necesidad de caracterizar de manera adecuada los nuevos materiales que se desarrollan como posibles soluciones a los requerimientos que demanda el desarrollo tecnológico. En este trabajo de tesis nos enfocamos en la calorimetría de hilo caliente y la espectroscopia de lente térmica aplicadas a la caracterización de líquidos que muestran un comportamiento complejo ya sea cuando interactúan con luz o cuando, debido a la presencia de otras fases, experimentan cambios en sus propiedades, particularmente las térmicas.

En el primer caso nos referimos, por ejemplo, a sustancias altamente dispersoras de luz donde pueden estar presentes procesos como fluorescencia, Raman, Brillouin o dispersión de Rayleigh, fotoacústicos, fotoquímicos entre otros. Es conocido que la luz dispersada puede falsear las mediciones de absorbancia óptica mediante técnicas espectroscópicas convencionales (ej. Espectroscopia UV-VIS). En este sentido diferentes autores han demostrado que la técnica de lente térmica posee la característica de no verse afectada en sus resultados a pesar de que las muestras sean altamente dispersoras de luz [1-3]. También se tiene documentado que esta metodología presenta una sensibilidad muy superior a la del método de transmisión para la determinación de absorción [4-7]. En la mayoría de estos trabajos los estudios se llevaron a cabo a longitudes de onda fijas. En esta Tesis se demuestra cómo el efecto de lente térmica puede ser utilizado para la medición del espectro de absorción y de dispersión, en muestras altamente dispersoras de luz, al hacer sintonizable la longitud de onda del haz de excitación en el montaje de lente térmica. Conocer la eficiencia cuántica del proceso de dispersión y el espectro de esa magnitud puede ser importante, por ejemplo, cuando se trata de diseñar sistemas con alta absorbancia y alta eficiencia de generación de calor para aplicaciones como fototerapia o eliminación de células cancerígenas.

En el caso de las propiedades térmicas tenemos que cada vez se requieren sistemas de refrigeración más eficientes y los nanofluidos son una posible solución debido a que tienen altos valores de conductividad térmica con respecto al fluido base. Esto representa una ruta atractiva de estudio para obtener sustancias que tengan una disipación eficiente del calor que puede ser generado en diferentes sistemas industriales. La técnica más utilizada para la caracterización térmica de nanofluidos es la del hilo caliente [8], con la cual se han reportado incrementos significativos de conductividad térmica que han excedido los incrementos predichos por las teorías existentes de medios efectivos [9-11], lo que ha motivado muchos trabajos que proponen nuevos mecanismos de transferencia de calor [12], sugieren correcciones a los modelos asociados con las variantes experimentales [13], y nuevos métodos de análisis y técnicas de medición [14-16]. Recientemente, un grupo internacional de autores de alrededor de 30 instituciones reportaron [17] el resultado del llamado INPBE

(International Nanofluid Property Benchmark Exercise), en el que el aumento de la conductividad térmica de muestras idénticas medido con diferentes técnicas, generalmente coincide con las predicciones de las teorías de medio efectivo. Sin embargo, hasta ahora no hay consenso general sobre este asunto y muchos trabajos experimentales están aún en progreso, no solo en nanofluidos, sino también en otros sistemas [18]. Esto deja abierto el debate sobre el aumento de la conductividad térmica, especificando que nuevos experimentos son necesarios con el fin de entender los mecanismos de transferencia de calor involucrados [19, 20]. Si bien es conocido que la técnica del hilo caliente ofrece resultados precisos en el caso de muestras homogéneas, en el caso de compuestos se hace necesario el uso de modelos teóricos con el fin de obtener la conductividad térmica del componente desconocido a partir del valor efectivo medido. Debido a la complejidad de los modelos teóricos existentes para el análisis de la conductividad térmica de muestras multicapa, el uso de fórmulas empíricas como las teorías de medios efectivos han demostrado ser aplicables. Uno de los sistemas más simples que puede ser analizado consiste de un arreglo de dos capas de fluidos no miscibles. En este trabajo de tesis se demuestra que la conductividad térmica efectiva de tales sistemas no puede ser descrita por medio de un conjunto de resistencias térmicas en paralelo, como inicialmente se creería, sino que el comportamiento de estos sistemas es el descrito por un modelo de resistencias térmicas en serie que considera una resistencia térmica de interfaz entre las dos capas, con lo que se da una posible explicación de por qué algunas teorías de medios efectivos fallan al determinar el aumento de la conductividad térmica de una suspensión coloidal de nanopartículas cuando se mide empleando la técnica del hilo caliente.

Hipótesis

Conductividad térmica de líquidos complejos medida con la técnica del hilo caliente

Se postula la existencia de una capa interfacial (interfaz que une dos capas o fases) al medir una muestra de dos capas no miscibles con la técnica del hilo caliente, la cual influye en el valor de conductividad térmica obtenida. En un experimento en que se varía la fracción de volumen de una capa, esa conductividad térmica puede ser modelada considerando un medio efectivo que relacione la resistencia eléctrica del alambre con la resistencia térmica de cada capa.

Espectroscopia de lente térmica en líquidos complejos

Se plantea la posibilidad de implementar un espectrómetro basado en la técnica de lente térmica, en el que la fuente del haz de excitación no es un láser sino una lámpara de luz blanca de la cual se puede obtener un rango mayor de longitudes de onda, además de la posibilidad de calcular la eficacia cuántica de dispersión de muestras que presentan esa característica, comparando el espectro de absorción convencional con el espectro que se obtiene en un espectrofotómetro de lente térmica.

Objetivos

Conductividad térmica de líquidos complejos medida con la técnica del hilo caliente

- Reducir el volumen de muestra necesario para determinar su conductividad térmica en el sistema de medición Hot-wire implementado durante la maestría.
- Establecer la relación existente entre la resistencia eléctrica del hilo de platino y la resistencia térmica de la muestra
- Probar las teorías de medios efectivos que se ajusten al caso en que se tiene una muestra de dos capas no miscibles con una fuente lineal de calor radial en el centro.
- Proponer un modelo físico-matemático que describa la conductividad térmica efectiva medida en muestras de dos capas considerando la formación de una capa interfacial entre ellas.
- Aplicar el modelo propuesto al caso de nanofluidos para analizar el aumento anómalo reportado de su conductividad térmica.

Espectroscopia de lente térmica en líquidos complejos

- Llevar a cabo la implementación y puesta a punto de un espectrómetro de lente térmica empleando una fuente de luz blanca.
- Mostrar las diferencias entre la espectroscopia convencional de transmisión y la de lente térmica.
- Determinar la eficiencia cuántica de dispersión en muestras altamente dispersoras de luz.
- Incrementar la sensibilidad de un refractómetro de fibra óptica para la detección de solutos a concentraciones de nivel micromolar, empleando el efecto de lente térmica.

Capítulo 1

Calorimetría de hilo caliente

1.1 Técnica del hilo caliente

Esta técnica es parte de un grupo de métodos que emplean un flujo transitorio de calor para determinar la conductividad térmica. Estos métodos se basan en la transferencia de calor de una fuente controlada hacia un material y la medición del cambio de temperatura provocado por la disipación del calor a través de la muestra para determinar las propiedades térmicas del material.

El modelo matemático desarrollado para la técnica del hilo caliente [17], considera una fuente lineal de calor, delgada, infinitamente larga y con una distribución de temperatura uniforme, que disipa un flujo de calor por conducción en un medio homogéneo e infinito. Por lo que esta técnica es, en particular, un buen método para determinar la conductividad térmica de materiales que pueden amoldarse alrededor de un hilo delgado, como es el caso de los líquidos.

En la realidad se hace una aproximación de estas condiciones empleando un hilo delgado, de longitud finita inmerso en un medio de prueba de dimensiones conocidas. Mientras que el hilo es eléctricamente calentado por efecto Joule, el cambio en su resistencia eléctrica es medido en función del tiempo. Así, el mismo hilo funciona como fuente de calor y sensor de temperatura en las mediciones.

La ecuación que gobierna este fenómeno se deriva de la ecuación general de difusión de calor de Fourier, que en coordenadas cilíndricas para la componente radial, r , se expresa:

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

donde, $T = T_0 + \Delta T$ es la temperatura del medio a cualquier tiempo t , T_0 es la temperatura inicial de la fuente y el medio y ΔT es la diferencia de temperatura entre el medio y la temperatura inicial. Las condiciones de frontera a las que está sujeta la solución de la ecuación (1) en este caso son:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left\{ r \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) \right\} = -\frac{q}{2\pi k} \quad \text{para } t = 0 \text{ y } r = 0 \quad (2)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \{ \Delta T(r, t) \} = 0 \quad \text{para } t \geq 0 \text{ y } r = \infty \quad (3)$$

Carslaw y Jaeger [17] muestran que la solución de la ecuación (1) es:

$$\Delta T = T(r, t) - T_0 = \frac{q}{4\pi k} \int_{\frac{r^2}{4\alpha t}}^{\infty} \frac{e^{-u} du}{u} \quad (4)$$

Donde k y α son la conductividad y la difusividad térmica del medio respectivamente y q es el flujo de calor por unidad de longitud de la fuente. La integral que aparece en la ecuación (4), es la función integral exponencial que está dada por:

$$-Ei(-x) = \int_x^{\infty} \frac{e^{-u} du}{u} = -\gamma - \ln x + x - \frac{1}{4}x^2 + \dots \quad (5)$$

donde $x = r^2/4\alpha t$ y γ es la constante de Euler ($\gamma=0.5772$). Para tiempos suficientemente grandes ($t \gg r^2/4\alpha$) los términos de orden superior de la ecuación (5) se consideran despreciables con respecto a los primeros dos. Por lo tanto sustituyendo la ecuación (5) en (4) se obtiene:

$$\Delta T = \frac{q}{4\pi k} \left[-\gamma + \ln \frac{4\alpha t}{r^2} \right] \quad (6)$$

simplificando la ecuación (6) se obtiene:

$$\Delta T = \frac{q}{4\pi k} \ln t + \frac{q}{4\pi k} \ln \frac{4\alpha}{r^2} - \frac{q}{4\pi k} \gamma \quad (7)$$

Derivando la ecuación (7) con respecto a $\ln t$:

$$\frac{d\Delta T}{d(\ln t)} = m = \frac{q}{4\pi k} \quad (8)$$

Despejando de la ecuación (8) obtenemos la conductividad térmica k :

$$k = \frac{q}{4\pi m} \quad (9)$$

Por lo tanto, si la temperatura del medio se mide en función del tiempo en cualquier posición radial fija, incluso en contacto con la fuente, la conductividad térmica del medio (k) es proporcional al flujo de calor de la fuente e inversamente proporcional a la pendiente (m) del gradiente de temperatura en relación con el logaritmo natural del tiempo, como se muestra en la ecuación (9).

Como ya se mencionó anteriormente, en realidad la fuente de calor es un hilo de dimensiones finitas. Por lo tanto si consideramos que su radio es igual a a y su longitud $2b$ y que está

inmerso en un medio cilíndrico de radio r (figura 1), entonces, la solución de la ecuación de difusión de calor sería [18]:

$$\Delta T = \frac{q}{4\pi k} \int_{r^2/4\alpha t}^{\infty} u^{-1} e^{-u} e^{-(q/r)^2 u} I_0 \frac{2au}{r} \operatorname{erf} \left(\frac{b}{r} \sqrt{u} \right) du \quad (10)$$

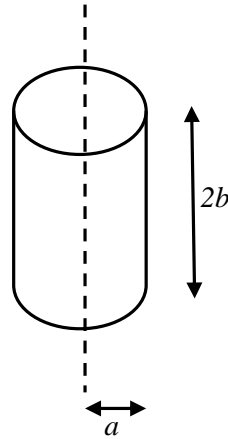


Figura 1. Dimensiones del alambre.

donde $I_0(x)$ es la función de Bessel modificada de orden 0, y $\operatorname{erf}(x)$ es la función error.

Suponiendo que el medio que rodea al alambre tiene dimensiones mucho más grandes que éste, entonces se cumple que:

$$\exp \left[\left(-\frac{a}{r} \right)^2 u \right] I_0 \frac{2au}{r} \rightarrow 1 \text{ cuando } \frac{a}{r} \rightarrow 0 \quad (11)$$

$$\operatorname{erf} \left[\frac{b}{r} \sqrt{u} \right] \rightarrow 1 \text{ cuando } \frac{b}{r} \rightarrow \infty \quad (12)$$

obteniéndose nuevamente la ecuación (6).

1.2. Conductividad térmica de muestras líquidas homogéneas

La conductividad térmica de un líquido puede ser calculada a partir de la ecuación (9), si se conoce la potencia disipada por unidad de longitud (q) del hilo de platino y sus incrementos de temperatura con respecto al logaritmo natural del tiempo (m). Experimentalmente para conocer estos parámetros se hace pasar un pulso de corriente (I) a través del hilo de platino, en el cual por efecto Joule la energía eléctrica se convierte en calor, estableciendo así un flujo constante de calor hacia la muestra que incrementa su temperatura.

Como consecuencia de este incremento de temperatura la resistencia eléctrica (R) del hilo de platino aumenta y debido a que la temperatura se mide a partir de estas variaciones de resistencia es conveniente obtener la ecuación (9) en términos de las variables eléctricas involucradas. Esto es posible debido a que para los metales existe la siguiente relación entre su resistencia eléctrica y su temperatura (en este caso los términos de orden superior han sido descartados):

$$R(t) = R_0(1 + \sigma\Delta T(t)) \quad (13)$$

donde σ es el coeficiente térmico resistivo del alambre de platino en este caso.

En este caso lo que medimos directamente con el nano voltímetro es la diferencia de potencial en el hilo de platino debido al calentamiento por efecto Joule al hacer pasar una corriente (I) constante. Considerando la ecuación (13) obtenemos la siguiente relación:

$$V(t) = R(t)I = R_0(1 + \sigma\Delta T(t))I = V_0 + R_0I\sigma\Delta T(t) \quad (14)$$

donde $V_0 = R_0I$ y R_0 es la resistencia inicial del hilo de platino. Por lo tanto sustituyendo la ecuación (7) en (14), tenemos que para un hilo cilíndrico, recto e infinito, la diferencia de potencial entre dos puntos separados una distancia L , es [19]:

$$\Delta V(t) = V(t) - V_0 = IR_0\sigma \frac{q}{4\pi k} \left[\ln\left(\frac{4\alpha t}{r^2}\right) - \gamma \right] \quad (15)$$

donde $q = I^2R_0/L$. A partir de la ecuación (15) se obtiene que la pendiente de la región lineal de la curva ΔV versus $\ln(t)$ es:

$$m = \frac{I^3 R_0^2 \sigma}{4\pi L k} \quad (16)$$

de donde se puede obtener fácilmente la conductividad térmica ya que los parámetros I , R_0 , σ y la longitud del alambre L son conocidos.

1.3 Conductividad térmica de muestras compuestas por capas no miscibles.

Si bien, está claro que la técnica del hilo caliente es un método que ofrece resultados con buena exactitud en muestras homogéneas, en el caso de materiales compuestos es necesario el uso de modelos teóricos que permitan determinar la conductividad térmica del material desconocido a partir del valor medido que llamaremos en lo subsecuente conductividad térmica efectiva. Debido a la complejidad de los modelos teóricos existentes el uso de fórmulas empíricas, tales como las teorías de medios efectivos, han demostrado ser útiles, sin embargo no siempre se obtienen resultados convincentes como es el caso de los nanofluidos, mencionados anteriormente.

El uso de analogías entre problemas de electrónica y cuestiones térmicas es muy común. Por lo que considerando el flujo radial de calor emitido por el hilo de platino, una muestra de dos capas se puede plantear como un arreglo de resistencias térmicas. Para definir el concepto de resistencia térmica, consideremos una placa de un material homogéneo, espesor L , área transversal A y conductividad térmica k , en la cual se establece un flujo de calor unidimensional en la dirección x debido a la diferencia de temperaturas entre dos de sus caras ($T_1 > T_2$), como se ilustra en la siguiente figura.

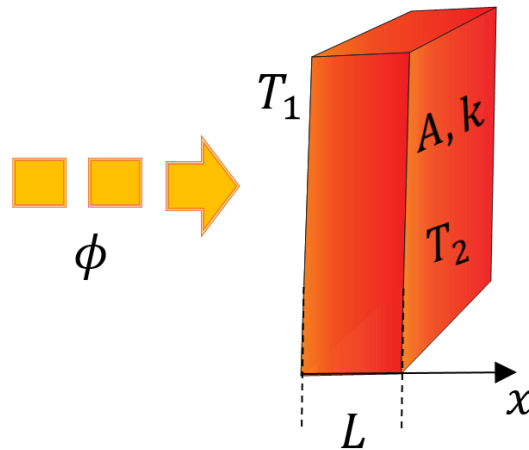


Figura 2. Flujo de calor en estado estacionario para una placa plana de material homogéneo.

En este caso el flujo de calor (ϕ) está dado por la ley de Fourier de la siguiente manera:

$$\phi_x = -Ak \frac{\Delta T}{L} \quad (17)$$

y haciendo una analogía, entre la conocida ley de Ohm ($V = IR$) y la ecuación (17) tenemos que si el flujo de calor corresponde a la corriente eléctrica y la diferencia de temperatura a la diferencia de potencial tenemos que la resistencia térmica está dada por [20]:

$$R_{Term} = \frac{L}{kA} \quad (18)$$

Por lo tanto, tenemos que la resistencia térmica es la oposición de un medio al flujo de calor y depende de sus dimensiones y sus propiedades térmicas. Dada la analogía de resistencia térmica y eléctrica, al tener un arreglo de múltiples placas consecutivas estas se pueden ver como un circuito serie o paralelo cuyas soluciones en el caso eléctrico son ampliamente conocidas. En el caso térmico la resistencia efectiva de un conjunto de n placas dispuestas en serie o paralelo, como se ilustra en la figura 3, está dada por:

$$R_{\text{serie}} = \frac{L_1}{k_1 A_1} + \frac{L_2}{k_2 A_2} + \dots + \frac{L_n}{k_n A_n} = \frac{L_T}{A_T k_{\text{eff}}} \quad (19)$$

$$\frac{1}{R_{\text{paralelo}}} = \frac{k_1 A_1}{L_1} + \frac{k_2 A_2}{L_2} + \dots + \frac{k_n A_n}{L_n} = \frac{A_T k_{\text{eff}}}{L_T} \quad (20)$$

donde L_T y A_T son la longitud y área total de las n placas y k_{eff} es la conductividad térmica efectiva.

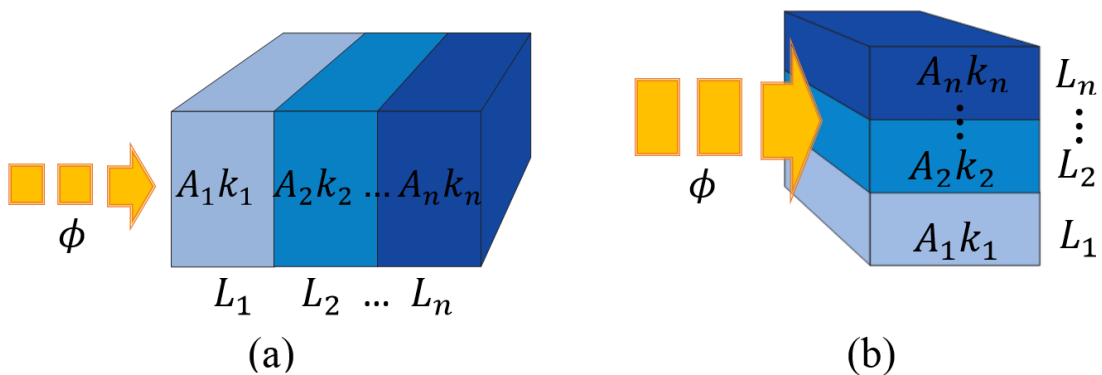


Figura 3. De acuerdo al flujo de calor incidente en (a) se representa un arreglo de placas en serie y en (b) un arreglo de placas en paralelo.

Retomando la ecuación (16) tenemos que esta se puede reescribir de la siguiente manera:

$$m = \frac{I^3 \sigma \rho^2 R_T}{4\pi A} \quad (21)$$

donde $\rho = AR_o/L$ es la resistividad térmica del hilo de platino, A es el área de la sección transversal de la muestra y R_T es la resistencia térmica de la muestra. Como se ilustra en la figura 4(a).

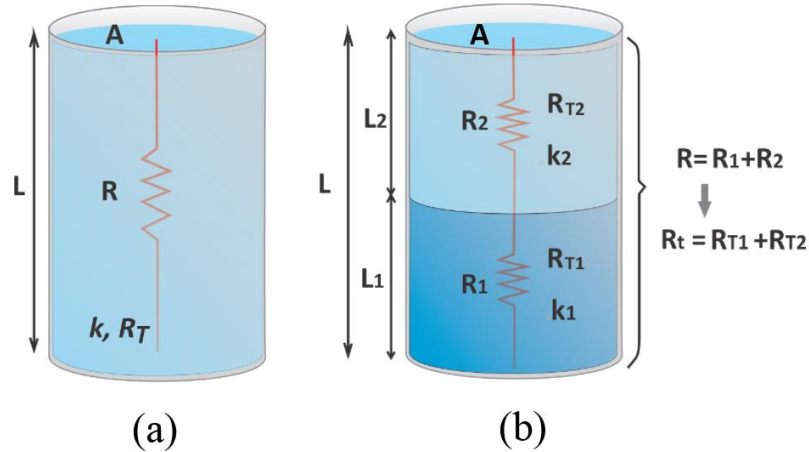


Figura 4. (a) Hilo de platino con resistencia eléctrica R inmerso en una muestra líquida con conductividad térmica k y resistencia térmica R_T . (b) Hilo de platino inmerso en una muestra de dos capas, donde éste se comporta como un par de resistencias eléctricas en serie que son proporcionales a la resistencia térmica de los fluidos.

Tomando en cuenta que en la ecuación (21) el único parámetro que cambia durante una medición es la resistencia térmica del fluido que rodea al hilo. En el caso de muestras de dos capas, ilustrado en la figura 4(b), donde cada una de ellas tiene su propia resistencia térmica el hilo de platino se comporta como un arreglo de resistencias eléctricas en serie y el voltaje que se mide en el experimento es la suma de las variaciones de voltaje en ese par de resistencias (R_1 y R_2), por lo tanto:

$$\Delta V = \Delta V_1 + \Delta V_2 \quad (22)$$

Lo mismo ocurre con las pendientes de ΔV_1 y ΔV_2 versus $\ln(t)$

$$m = m_1 + m_2 \quad (23)$$

Debido a que la pendiente de cada capa está directamente relacionada con la resistencia térmica del fluido que la conforma. En base a la ecuación (23) la resistencia térmica total en una muestra de dos capas está dada por:

$$R_T = R_{T1} + R_{T2} \quad (24)$$

De la ecuación (24) se tiene que la resistencia térmica total de una muestra de dos capas es la suma de las resistencias de sus capas, lo cual se corresponde con la solución de un arreglo de resistencias térmicas en serie, dada por la ecuación (19). Teniendo en cuenta que el área de la sección transversal es la misma en las dos capas de la muestra, la ecuación (24) se puede reescribir en términos de la conductividad térmica, obteniendo así que la conductividad térmica efectiva de una muestra de dos capas está dada por:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_1 k_2}{k_1(1-x) + k_2 x} \quad (25)$$

Donde $x = L_1/L$, es la relación del volumen de la muestra 1 con respecto al volumen total empleado para cubrir el hilo de platino en el interior de la celda de medición. De esta manera se ha demostrado que en sistemas de dos capas la conductividad térmica efectiva obedece a una configuración en serie y no a una en paralelo como se podría considerar tomando en cuenta la dirección radial del flujo de calor emitido por el hilo de platino, en cuyo caso la conductividad térmica efectiva esta dada por [21]:

$$k_{\text{eff}} = k_1 x + k_2(1-x) \quad (26)$$

Como se puede ver más adelante en la sección de resultados, si bien el modelo serie describe el comportamiento de los datos experimentales para valores de x por debajo del 60%, para valores superiores a éste se presentan desviaciones considerables entre el modelo y los resultados experimentales. Por lo que en base a lo visto hasta este punto se plantea la presencia de una capa interfacial que introduce una nueva resistencia térmica. Se considera que esta capa interfacial se forma debido a la evaporación de los líquidos en las muestras aire-líquido y a las interacciones moleculares entre las fases, como ocurre por ejemplo en los nanofluidos entre las nanopartículas y el fluido base.

Si se considera la presencia de una delgada capa interfacial de conductividad térmica k_i y espesor L_i entre los líquidos 1 y 2, como se ilustra en la figura 5.

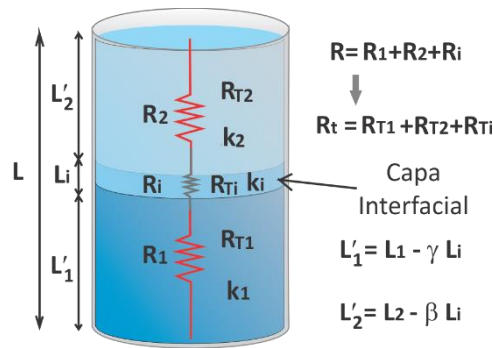


Figura 5. Hilo de platino inmerso en una muestra de dos capas donde debido a la interacción entre ellas se forma una tercera capa llamada capa interfacial.

Haciendo extensivo el análisis anterior, tenemos que la resistencia eléctrica del hilo de platino es proporcional al arreglo en serie de las resistencias térmicas de la muestra y su resistencia térmica total es:

$$R_T = R_{T1} + R_{T2} + R_{Ti} \quad (27)$$

Nótese que la resistencia térmica interfacial aparece debido a la variación de la fracción de volumen de las capas 1 y 2 que conforman la muestra. Considerando que los espesores de las capas 1 y 2 son $L'_1 = L_1 - \gamma L_i$ y $L'_2 = L_2 \pm \beta L_i$, donde γ y β son tales que $|\gamma L_i| \ll L_1$ y

$|\beta L_i| \ll L_2$. Debido a que el espesor total de la muestra es constante, $L' = L'_1 + L'_2 = L_1 + L_2 = L$ y por lo tanto $\gamma = \pm\beta$.

Ahora tomando en cuenta que las tres capas tienen la misma área transversal y usando la definición de la ecuación (19), a partir de la ecuación (27) se obtiene:

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{x}{k_1} + \frac{(1-x)}{k_2} + \frac{L_i}{Lk_i}u \quad (28)$$

donde:

$$u = \gamma k_i \frac{k_2 - k_1}{k_1 k_2} - 1 \quad (29)$$

El término $\frac{L_i}{L} = x_i$, es la fracción de volumen que ocupa la capa interfacial. Con el fin de encontrar una función que describa su comportamiento en función de la fracción de volumen x , como ocurre con las capas 1 y 2, se establece que esta función debe ser tal que $x_i = 0$ cuando la celda este sin muestra 1 ($x = 0$) y cuando la celda está llena de muestra 1 ($x = 1$).

Ahora, teniendo en cuenta el comportamiento lineal entre los espesores de los fluidos que constituyente la muestra (L_1 y L_2) y la concentración de la muestra 1 (x), se puede asumir que también existe una relación lineal entre x y el espesor L_i de la capa interfacial, dada por:

$$\frac{1}{L} \frac{dL_i}{dx} = ax + p \quad (30)$$

donde a y p son constantes. Integrando esta ecuación usando x' como nueva variable de integración, tenemos:

$$\frac{1}{L} \int_0^{L_i} dL_i = \int_0^x (ax' + p) dx' \quad (31)$$

Resolviendo la integral definida obtenemos:

$$\frac{L_i}{L} = \frac{ax^2}{2} + px = x_i \quad (32)$$

Aplicando las condiciones de frontera de $x_i = 0$ cuando $x = 0$ y $x = 1$, se obtiene $p = -a/2$. Sustituyendo en la ecuación (32):

$$x_i = \frac{L_i}{L} = px(1-x) \quad (33)$$

donde p es un factor de proporcionalidad. Finalmente, sustituyendo (33) en (28) y despejando la conductividad térmica efectiva se obtiene:

$$k_{eff} = \frac{k_1 k_2}{k_1(1-x) + k_2 x - k_1 k_2 P x(1-x)} \quad (34)$$

donde $P = pu/k_i$ [m·K/W] y al momento de hacer el ajuste de los datos experimentales es el único parámetro de ajuste, ya que k_1 , k_2 y x son parámetros conocidos.

1.3.1 Nanofluidos

Se propuso hacer extensivo el modelo de la ecuación (34) al caso de nanofluidos (figura 6(a)), para dar una posible explicación al llamado “*aumento anómalo*” de la conductividad térmica que ha sido descrito de manera insuficiente por las teorías de medios efectivos. Para aplicar el modelo se considera al nanofluido como una muestra de dos capas, una formada por las nanopartículas y otra por el fluido base, con una capa interfacial entre ellas y que debido a esto el hilo de platino se comporta como un arreglo de resistencias en serie. Esta resistencia eléctrica está fuertemente influenciada no solo por las resistencias interfaciales partícula-fluido [22], sino también por movimiento Browniano [23], agrupamiento [24], infiltración y agregación [25], entre otros. En la figura 6(b) se muestra la idealización del nanofluido.

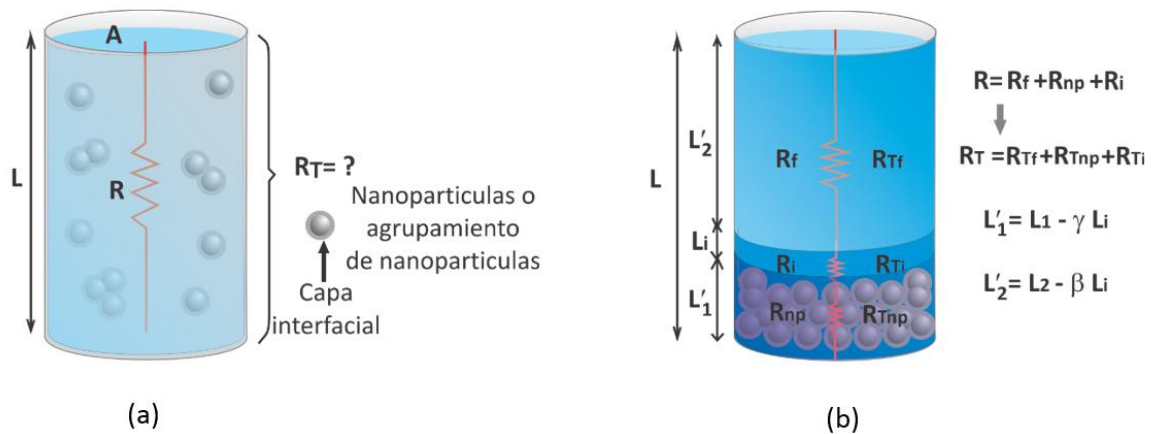


Figura 6. (a) Hilo de platino inmerso en un nanofluido. (b) Idealización del inciso (a), ahora el nanofluido se plantea como un sistema en capas.

1.4 Sistema de medición

En la figura 7 se muestra un esquema del sistema de medición montado para la técnica del hilo caliente. Este está conformado por una fuente de alimentación (Keithley, 2400), un nanovoltímetro (Keithley, 2182A), una celda de medición y una PC que se conecta a la fuente y al nanovoltímetro a través de una interface GPIB (NI, GPIB-USB-HS).

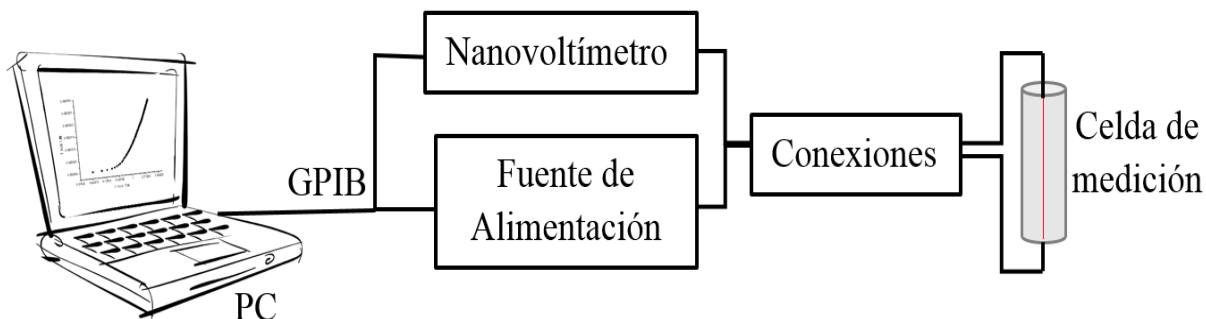


Figura 7. Esquema del sistema de medición del instrumento Hot-wire.

La PC cuenta con un software desarrollado en LabView (NI) con el que se lleva a cabo la adquisición y almacenamiento de los datos obtenidos así como el control de los distintos parámetros involucrados en las mediciones, como son: la corriente que se le suministra al hilo de platino, la velocidad de muestreo y la cantidad de datos que se toman en una medición. En la figura 8 se muestra la pantalla de interface del software con el usuario.



Figura 8. Pantalla principal del software Hot-Wire.

La precisión de este sistema de medición fue evaluada midiendo la conductividad térmica de agua destilada, glicerina, etilenglicol, metanol y aceite de motor y la incertidumbre de las medidas es menor al 3% [26].

1.4.1 Celda de medición

Es importante mencionar que la implementación de esta técnica fue el trabajo de Maestría del autor de esta Tesis y como parte del trabajo de Doctorado se llevaron a cabo algunas modificaciones en la celda de medición, con el objetivo de reducir el volumen de muestra necesaria en las mediciones, debido a que por lo general las muestras que se obtienen a nivel de laboratorio para su análisis, por ejemplo nanofluidos o emulsiones, son de volúmenes reducidos.

La celda está conformada básicamente por tres componentes que son un hilo de platino, un soporte para sujetar y mantener la tensión del hilo y un recipiente cilíndrico de cobre donde se vierte la muestra a analizar. En el diseño anterior el soporte del hilo de platino era de Nylamid M y como parte de las mejoras ahora se empleó Teflón para la fabricación del soporte, debido a que este material presenta la combinación de propiedades mecánicas y eléctricas adecuada así como resistencia a la abrasión, ligereza, facilidad de maquinado y se mantiene estable a altas temperaturas (600 K). En la figura 9 se muestra dibujo del nuevo soporte donde P2 es el punto inferior de fijación del hilo, P3 es el otro punto de fijación del hilo y su altura se regula con un par de resortes que permiten mantener una tensión constante del hilo, P4 es un punto de fijación donde se controla la tensión de los resortes que regulan la altura de P3, P5 es una ranura por donde pasa una de las conexiones eléctricas del dispositivo. El corte A de la figura 9 muestra el sistema de fijación mecánica del hilo, el cual está conformado por un par de placas, una de cobre (P7) para el contacto eléctrico y otra de teflón (P6) que es empujada hacia la de cobre por un opresor, sujetando así de forma mecánica al hilo de platino.

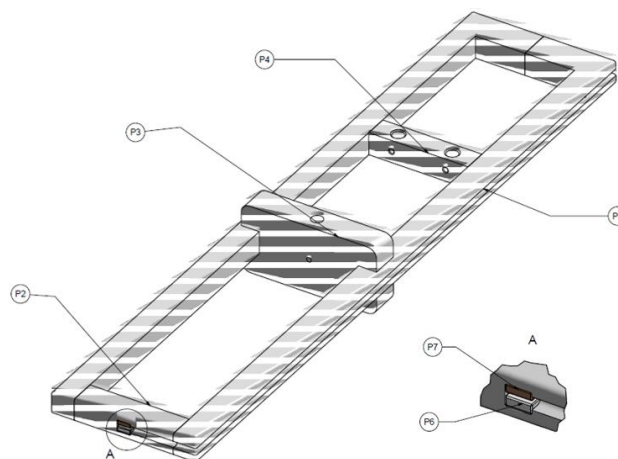


Figura 9. Dibujo del soporte del hilo de platino rediseñado

En la figura 10 se muestran diferentes vistas del componente P3 del soporte del hilo de platino y sus dimensiones. La figura 10(a) ilustra la vista superior del componente P3 donde se

detallan la mayoría de sus dimensiones y se da la ubicación de un orificio de 1mm de diámetro por donde se introduce un cable para la conexión eléctrica del hilo. En 10(b) se muestra la cara inferior del componente P3 donde se ubica a un cuadrado de 3mm en el que se fija por opresión mecánica el hilo de platino, de manera similar a como se describe en el corte A de la figura 9. En 10(c) se muestra la vista frontal del componente P3 donde se da la ubicación de la cuerda de entrada para un opresor de 3mm de diámetro que ejerce presión sobre las placas que aprisionan al hilo y en 10(d) se muestra una vista de perfil del componte P3.

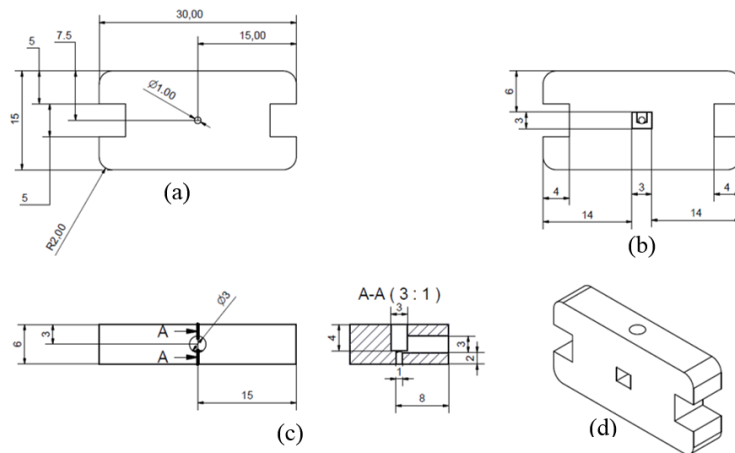


Figura 10. Diferentes vistas del componte P3 del soporte del hilo de platino con sus dimensiones.

En la figura 11 se muestran diferentes vistas del componte P4 del soporte del hilo de platino y sus dimensiones. En 11(a) se muestra la vista superior e inferior del componente P4 donde se dan sus dimensiones y la ubicación de un par de orificios en los que se introducen las extensiones de los resortes, que regulan la altura del componente P3. En 11(b) se muestra la vista frontal de P4 donde se da la ubicación de un par de cuerdas de 3mm de diámetro, donde entran dos opresores que fijan la posición de las extensiones de los resortes. En 11(c) se muestra un corte de 11(b) donde se indica la profundidad de las cuerdas de los opresores.

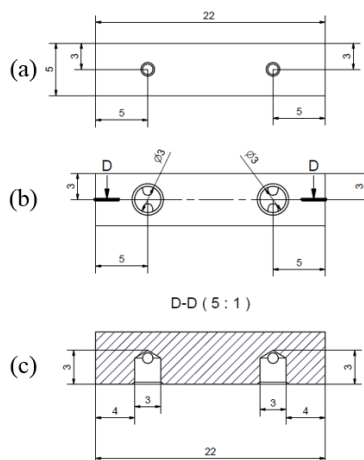


Figura 11. Diferentes vistas del componte P4 del soporte del hilo de platino con sus dimensiones.

Con este nuevo soporte del hilo de platino se puede ajustar su altura lo fue de gran utilidad para determinar experimentalmente que si se emplea un hilo de $76.2\mu\text{m}$ de diámetro, su longitud mínima debe ser de 6cm para que este pueda seguir siendo considerado un hilo de radio cero y longitud infinita, cumpliendo así con las condiciones (11) y (12) del modelo [27].

El recipiente cilíndrico de la celda, donde se deposita el líquido a analizar, está construido de cobre, debido a que este material tiene una buena conductividad térmica, que permite lograr fácilmente una temperatura uniforme en la muestra a analizar. Esta es una característica importante debido a que por lo general la celda se coloca en un control de temperatura para mantener la muestra a una temperatura estable. En la tapa superior de este recipiente se encuentran un par de bornes que permiten conectar la celda al nanovotímetro y la fuente de alimentación. En este diseño mejorado el contenedor tiene un diámetro de 3.2cm y 15cm de altura por lo tanto el volumen de muestra que se requiere para cubrir completamente al hilo de platino es de 30 ml, el cual en el diseño inicial era de 162 ml.

En resumen las modificaciones a la celda de medición fueron las siguientes: la longitud del hilo de platino se redujo de 12 a 6cm, el diámetro del recipiente cilíndrico se redujo de 3.8 a 3.2cm y el soporte del hilo de platino que anteriormente era de Nylamid M se rediseño reduciendo sus dimensiones, empleando nuevos mecanismos de sujeción y tensión del hilo y se maquinó en Teflón. Con estas modificaciones se obtuvo una celda en la que remplazar el hilo de platino es mucho más sencillo, es fácil de limpiar y principalmente el volumen de muestra se redujo un poco más del 80%.

1.5 Resultados de conductividad térmica en muestras de dos capas

Se ha medido la conductividad térmica efectiva (k_{eff}) de muestras de dos capas no miscibles. Las muestras estuvieron conformadas por aire en la capa 2 y uno de los siguientes líquidos en la capa 1: agua destilada, glicerina, aceite para motor, metanol y etilenglicol. Todos ellos, a excepción del aceite para motor, de la marca J.T. Baker y un 99.9% de pureza. También se midió una muestra compuesta por agua en la capa 1 y aceite para motor (Quaker State, SAE-50) en la capa 2. Se determinó previamente el valor de la conductividad térmica (k) de cada líquido incluida la del aire ($k_{Aire} = 0.027\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$).

En las gráficas de la figura 12 se muestran los resultados de k_{eff} en función de x para cada una de las muestras y el mejor ajuste de mínimos cuadrados de estos resultados con las teorías de medio efectivo *paralelo* y *serie* y el modelo *serie mejorado* propuesto. El ajuste con el *modelo paralelo*, dado por la ecuación (26), son las curvas de color rojo que se muestran en las gráficas de la figura 12, las cuales evidentemente no describen el comportamiento de los resultados experimentales. Las curvas de color negro representan el ajuste de mínimos cuadrados de los datos experimentales con el *modelo serie*, dado por la ecuación (25), las cuales describen el comportamiento de los resultados experimentales para valores de x entre 0 y 50% pero para valores mayores de x se observan desviaciones considerables entre el modelo y los datos experimentales.

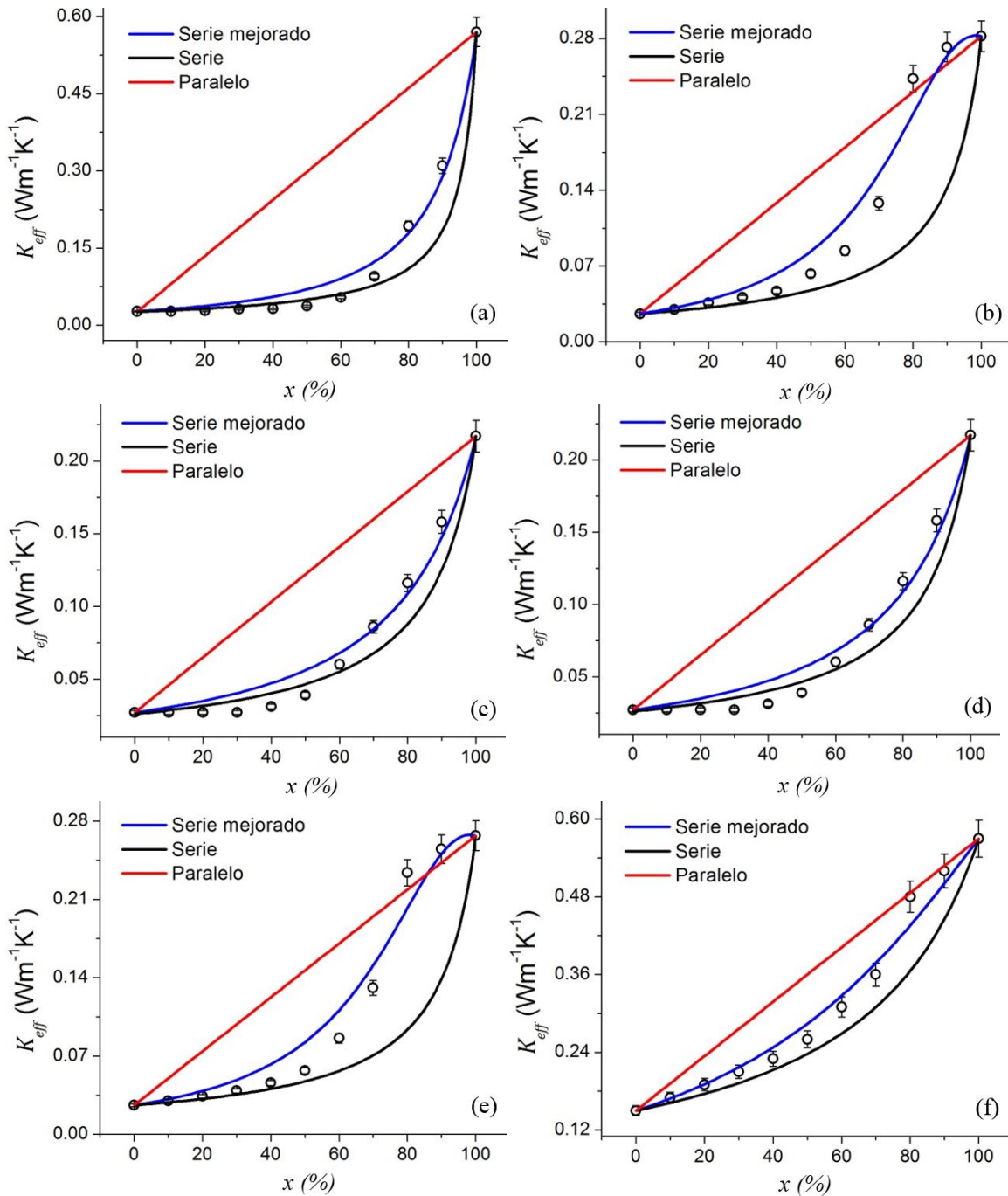


Figura 12. Graficas de los valores medidos de conductividad térmica efectiva en función de la fracción de volumen de (a) agua destilada, (b) glicerina, (c) aceite de motor, (d) metanol, (e) etilenglicol y (f) agua destilada-aceite de motor.

Finalmente las curvas de color azul en la figura 12 corresponden al ajuste con el *modelo serie mejorado*, dado por la ecuación (34), usando como único parámetro de ajuste a P . Este último modelo es el que más se aproxima al comportamiento de los datos experimentales. En la tabla 1 se muestran los valores obtenidos de P .

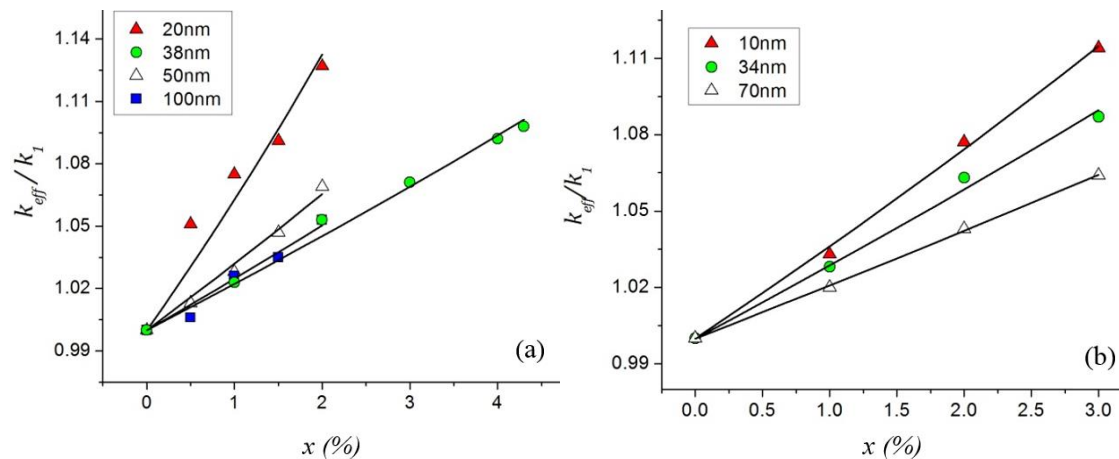
Tabla 1. Valores de conductividad térmica reportados en literatura [28] usados para cálculos y valores del parámetro P , relacionado con los efectos de la capa interfacial obtenidos a partir del ajuste de mínimos cuadrados de los datos experimentales con el modelo serie mejorado.

| Muestra | k ($W \cdot m \cdot K^{-1}$) | P ($m \cdot K \cdot W^{-1}$) |
|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Agua | 0.57 | 20 ± 2 |
| Aceite de motor | 0.158 | 29 ± 2 |
| Glicerina | 0.28 | 36 ± 2 |
| Etilenglicol | 0.227 | 36 ± 2 |
| Metanol | 0.217 | 12 ± 3 |
| Agua/Aceite | 0.57/0.158 | 2.7 ± 0.3 |

Adicionalmente, aunque no se muestra en la figura 12, se demostró que los modelos clásicos para mezclas tales como la formula empírica logarítmica no reproducen los resultados experimentales aquí obtenidos.

1.6 Resultados de conductividad térmica en nanofluidos

La relación de conductividad térmica k_{eff}/k_1 como función de la concentración de nanopartículas para diferentes nanofluidos ha sido reportada por otros autores, empleando sistemas de medición basados en la técnica del hilo caliente [29-34]. Aquí, se han retomado sus resultados con el fin de probar el modelo serie mejorado dado por la ecuación (34). En la figura 13, las líneas continuas de color negro son el mejor ajuste a esta ecuación para un conjunto de nanofluidos con diferentes tamaños de partícula.



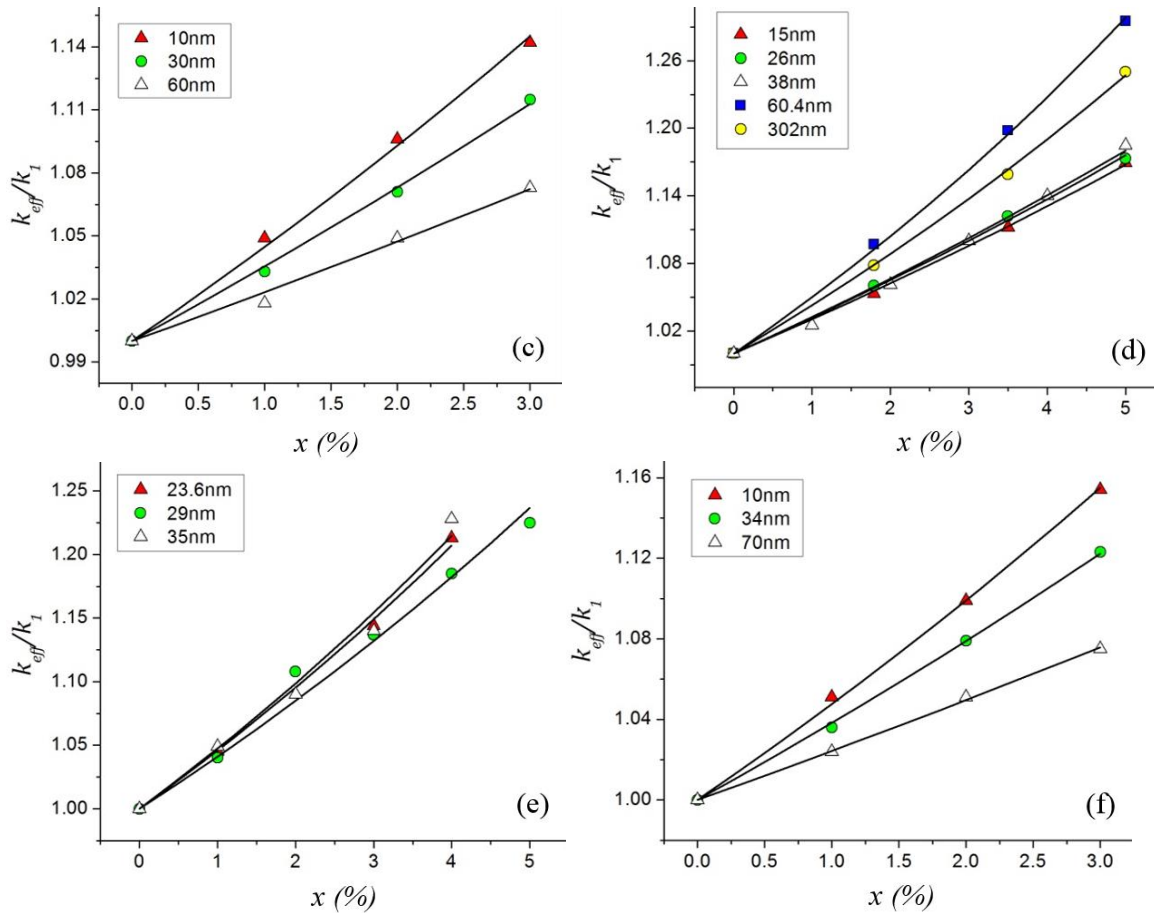


Figura 13. Aumento de la conductividad térmica en función de la fracción de volumen de diferentes nanofluidos: (a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Agua}$, (b) TiO_2/Agua , (c) ZnO/Agua , (d) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Etilenglicol}$, (e) $\text{CuO}/\text{Etilenglicol}$ y f) $\text{TiO}_2/\text{etilenglicol}$. El tamaño de la partícula se muestra en los recuadros internos.

Los valores obtenidos de P en los ajustes de la figura 13 se muestran en la tabla 2, al igual que los valores de conductividad térmica del material de las nanopartículas (k_1) y del fluido base (k_2) que conforman cada uno de los nanofluidos. En estos resultados se aprecia que el valor de P cambia con respecto al tamaño de las nanopartículas, sin embargo no se ha podido determinar en qué sentido debido a que los resultados con que se trabaja fueron obtenidos con diferentes sistemas de medición. Cabe mencionar que los modelos existentes [22] que consideran la influencia de la capa interfacial en la determinación de la conductividad térmica de nanofluidos no toman en cuenta que el espesor de la capa interfacial depende del tamaño de las nanopartículas. Este es un punto de interés a aclarar en trabajos futuros.

Tabla 2. Resultados del ajuste a la ecuación (34) de las curvas mostradas en la figura 13. Se muestran los valores obtenidos para el parámetro de ajuste P y la conductividad térmica del material de las nanopartículas (k_1) y el fluido base (k_2).

| Nanofluido | Tamaño de partícula (nm) | k_1 (W/m·K) | k_2 (W/m·K) | P (m·K/W) |
|--|--------------------------|------------------|------------------|----------------|
| Al ₂ O ₃ /Agua | 20 | 46 | 0,607 | 8,2±0,6 |
| | 38 | 46 | 0,607 | 1,99±0,08 |
| | 50 | 46 | 0,607 | 3,5±0,2 |
| | 100 | 46 | 0,607 | 2,4±0,2 |
| TiO ₂ /Agua | 10 | 8 | 0,607 | 4,25±0,09 |
| | 34 | 8 | 0,607 | 3,1±0,1 |
| | 70 | 8 | 0,607 | 1,84±0,03 |
| Al ₂ O ₃ /Etilenglicol | 15 | 46 | 0,253 | 7,66±0,08 |
| | 26 | 46 | 0,253 | 8,2±0,1 |
| | 38 | 46 | 0,253 | 8,4±0,2 |
| | 60,4 | 46 | 0,253 | 14,7±0,2 |
| | 302 | 46 | 0,253 | 12,2±0,1 |
| CuO/Etilenglicol | 23,6 | 20 | 0,253 | 13,7±0,3 |
| | 29 | 20 | 0,253 | 11,9±0,5 |
| | 35 | 20 | 0,253 | 14,3±0,6 |
| ZnO/Agua | 10 | 29 | 0,607 | 5,5±0,1 |
| | 30 | 29 | 0,607 | 4,08±0,09 |
| | 60 | 29 | 0,607 | 2,2±0,1 |
| TiO ₂ /Etilenglicol | 10 | 8 | 0,253 | 14,3±0,2 |
| | 34 | 8 | 0,253 | 10,9±0,1 |
| | 70 | 8 | 0,253 | 5,64±0,09 |

En muchos trabajos se ha discutido la importancia que tiene la resistencia térmica interfacial [35] y de los procesos físicos que ocurren en la interfaz de las partículas y el fluido que las rodea [36], y en otros se ha considerado la conducción en serie y paralelo entre agrupaciones de nanopartículas y átomos del fluido base [37] para describir el transporte de calor en los nanofluidos. En muchos casos las teorías de medios efectivos (como el modelo de Maxwell) han sido usadas para calcular la conductividad térmica efectiva cuando los datos experimentales no están disponibles [38, 39].

Las contribuciones de este capítulo se centran en la reducción de un 80% de la cantidad de muestra necesaria para medir en el sistema basado en la técnica del hilo caliente, implementado en CICATA-Legaria, así como, en analizar las posibles causas de las discrepancias entre las teorías mencionadas y los datos experimentales de conductividad térmica efectiva que se miden empleando la técnica del hilo caliente. Las cuales posiblemente se deben a la mala interpretación de los modelos asociados a la configuración experimental de esta técnica. Como se puede apreciar en los resultados aquí mostrados existe una buena correlación entre el modelo propuesto “serie mejorado” y los datos experimentales lo que significa un avance en esta área y da pie para seguir trabajando en esta dirección.

Capítulo 2

Espectroscopia de lente térmica

La espectroscopia óptica tiene como finalidad la medición del espectro de absorción de una sustancia y su uso para la detección de las especies absorbentes presentes en ella. En el caso de muestras muy opacas o altamente dispersoras de luz, las espectroscopias basadas en el efecto fototérmico han demostrado ser una alternativa viable [2]. En esas técnicas se hace incidir sobre la muestra radiación modulada periódicamente en intensidad. Parte de la energía luminosa es absorbida y parcialmente convertida en calor. Como consecuencia se generan oscilaciones de temperatura conocidas como ondas térmicas, cuya amplitud es proporcional a la absorción óptica de la muestra. La detección de ondas térmicas puede realizarse directamente, o midiendo los cambios que experimentan algunos parámetros del material o del medio circundante. Por ejemplo, la detección del cambio periódico del índice de refracción inducido por las ondas térmicas es la base de la técnica de lente térmica empleada en este trabajo. Este capítulo trata de dos aplicaciones particulares: el montaje, puesta a punto y aplicación de un espectrómetro de lente térmica y el uso del efecto fototérmico para la detección de solutos a nivel micromolar usando un sensor de fibra óptica.

2.1. Medición de espectros de absorción óptica y determinación de la eficiencia cuántica para la dispersión óptica

2.1.1 Técnica de lente térmica

Es una técnica fototérmica altamente sensible basada en la medición de la energía térmica depositada en un medio que previamente ha sido excitado con radiación óptica. En esta técnica un haz de luz periódico y de perfil gaussiano se enfoca sobre una región de la muestra a analizar. La parte de la energía absorbida que es convertida en calor, mediante procesos no radiativos, da lugar a una distribución de temperatura no uniforme y con un perfil semejante al del haz incidente. Dada la dependencia del índice de refracción con la temperatura, en la muestra se genera un gradiente de este índice, el cual se interpreta como la presencia de una lente transiente de origen térmico. La presencia de esta lente térmica modifica la propagación del mismo haz de luz, alterando su perfil de onda en el campo lejano donde estas variaciones se miden con un detector que posee un pequeño orificio en el centro. Estos cambios en el perfil del haz, son utilizados para medir la dependencia en magnitud y tiempo de la señal de lente térmica, permitiendo así el estudio de las propiedades ópticas y térmicas de la muestra.

El efecto de lente térmica fue reportado por primera vez por Gordon y colaboradores en el año 1964 [44]. En sus primeras etapas los experimentos se realizaron dentro de las cavidades de láseres. Posteriormente se implementaron diseños experimentales fuera de la cavidad con

un solo láser [45] y después se desarrollaron los sistemas duales en los que se utilizan dos láseres, uno de excitación para generar la lente y otro de menor potencia como haz de prueba [46]. La utilización de dos haces ha permitido realizar estudios temporales y espectroscópicos con mayor versatilidad puesto que la señal de referencia queda automáticamente definida como el valor del perfil del haz de prueba en ausencia del haz de excitación. Por otro lado, el experimento fototérmico a dos haces exhibe una mayor sensibilidad y una mayor facilidad de interpretación. Experimentos posteriores con el mismo sistema mostraron que la mayor sensibilidad se obtiene cuando la muestra se coloca en el radio mínimo del haz de excitación y en las cercanías de la distancia de Rayleigh del haz de prueba z_p (distancia a la que el radio del haz crece en $\sqrt{2}$ respecto a su valor en la cintura, o lo que es igual, el área aumenta al doble) [47].

La variante a dos haces ha dado origen a su vez, a dos diseños experimentales fundamentalmente diferentes para la realización del experimento de lente térmica, que son el de modos acoplados [48-51] y modos desacoplados [7,52-55].

En el esquema a modos acoplados tanto el haz de prueba como el haz de excitación se enfocan de tal forma que los volúmenes ocupados por ambos haces en su propagación a través de la muestra son similares, esto implica que sus distancias de Rayleigh y posiciones de sus cinturas son aproximadamente iguales. Este tipo de esquema es más apropiado para el estudio de efectos ópticos no lineales rápidos que se desarrollan en escalas de tiempo de nano y picosegundos, tal como el efecto Kerr [49, 50], ya que el volumen de la lente no lineal generada, es similar al volumen de interacción definido por el haz de excitación en el medio no lineal.

Sin embargo, el fenómeno fototérmico es un efecto acumulativo de lenta evolución debido fundamentalmente a la lentitud del proceso de difusión térmica que tiene lugar en intervalos de tiempo del orden de milisegundos. Como consecuencia de esta lenta difusión, la propia lente térmica llega a ocupar volúmenes varias veces mayor que el volumen definido por el haz de excitación. En este caso el uso de un haz de prueba que cubra un volumen en la muestra muchas veces mayor, que el definido por el haz de excitación, da la posibilidad para un mejor aprovechamiento del fenómeno fototérmico. Este diseño experimental recibe el nombre de esquema a modos desacoplados.

Empleando este último esquema Marcano y colaboradores demostraron la factibilidad de su uso con una sensibilidad límite de 10^{-9} cm^{-1} en la medición de absorción en medios que no poseen parámetros fototérmicos óptimos (alta conductividad térmica y pequeños valores del coeficiente térmico del índice de refracción), tales como el agua destilada y el vidrio óptico (BK7) [53, 54]. Además empleando el esquema de haces desacoplados se facilita el montaje de la técnica debido a que no es necesario enfocar en un mismo punto dos haces de diferentes longitudes de onda provenientes de diferentes fuentes y con diferentes sistemas ópticos y tampoco es necesario enfocar demasiado el haz de excitación para obtener una buena señal [56]

2.1.2 Fundamentos de la espectroscopia de lente térmica a modos desacoplados

Los principales procesos involucrados en la generación de la señal de lente térmica son [57]:

- Absorción de la radiación óptica en la muestra.
- Transformación de la energía óptica absorbida en calor.
- Formación de un gradiente en el índice de refracción de la muestra debido a la difusión de calor.
- Influencia del elemento termo-óptico (lente térmica) sobre la radiación transmitida.

En el modelo físico se consideran las siguientes condiciones [52]:

- Los haces de excitación y prueba son gaussianos y se propagan colinealmente en la dirección z .
- La longitud de la muestra es corta comparada con la distancia de Rayleigh del haz de excitación, por lo tanto el diámetro del haz es constante a través de la celda.
- Las dimensiones de la celda son grandes comparadas con el radio del haz de excitación (w_e), por lo tanto se puede considerar como un medio infinito.
- La muestra es homogénea y poco absorbente, por lo tanto las variaciones de temperatura respecto a la temperatura inicial son pequeñas ($\sim 0.1 \pm C$) y el coeficiente térmico del índice de refracción (dn/dT) se puede considerar constante [44].
- La conducción térmica es el principal mecanismo transporte de calor, no se producen efectos de convección térmica.

El punto de partida del modelo de la técnica de lente térmica es la determinación del campo de temperatura, el cual depende de los parámetros termo-ópticos de la muestra y del haz de excitación. En el esquema de la figura 14, se definen los parámetros utilizados en la derivación de la expresión analítica de la señal de lente térmica. Se considera que los haces de prueba y de excitación son espacialmente gaussianos, caracterizados por sus distancias de Rayleigh z_p y z_e , sus longitudes de onda λ_p y λ_e , sus radios mínimos (cinturas) w_{0p} y w_{0e} y sus posiciones a_p y a_e respectivamente. El origen del sistema de referencia $z = 0$ es en el plano a_p , la muestra se localiza a la distancia z_1 y el orificio de radio r_0 a la distancia L .

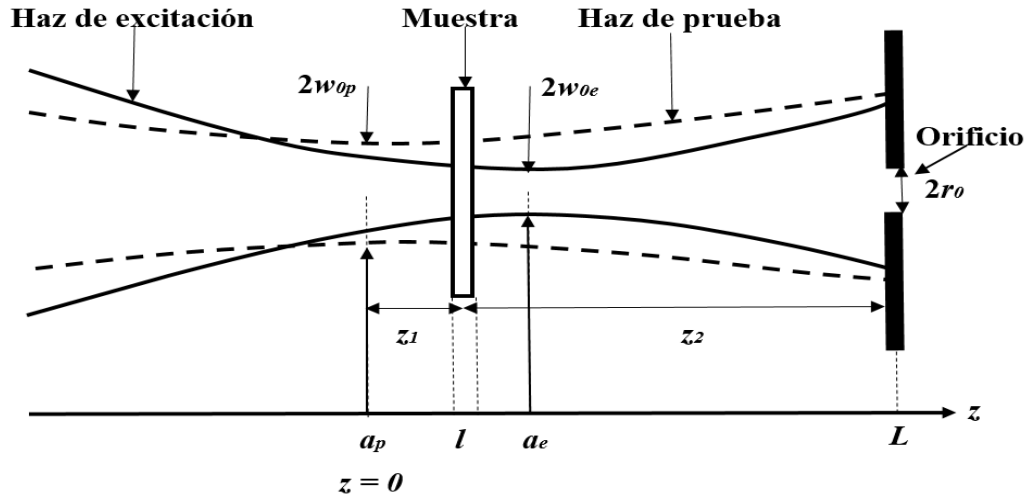


Figura 14. Esquema del experimento de lente térmica a modos desacoplados. El origen se ubica en la cintura del haz de prueba a_p y la cintura del haz de excitación a la distancia a_e . La muestra tiene un espesor l y está a la distancia z_1 , el plano de detección está a la distancia L y a z_2 de la muestra.

2.1.2.1 Distribución de temperatura inducida por la absorción de radiación óptica

Si $\Delta T(r, t)$ es la variación de temperatura debido a la absorción del haz de excitación en la muestra, tomando en cuenta las condiciones del modelo físico, la ecuación de la difusión de calor y sus condiciones de frontera son [44, 21, 58]:

$$C_p \rho \frac{\partial [\Delta T(r, t)]}{\partial t} - k \nabla^2 [\Delta T(r, t)] = Q(r) \quad (35)$$

$$\Delta T(r, 0) = 0 \quad (36)$$

$$\Delta T(\infty, t) = 0, \quad (t > 0) \quad (37)$$

donde C_p es la capacidad calorífica [$J/Kg \cdot K$], ρ es la densidad del medio [Kg/m^3], k es la conductividad térmica [$W/m \cdot K$], $\Delta T(r, t)$ es la variación de la temperatura de la muestra con respecto a su valor inicial [K], r es la coordenada espacial [m], t es el tiempo [s], $Q(r)$ es el calor generado por unidad de volumen y de tiempo entre r y $r + dr$ [W/m^3] debido a la absorción del haz gaussiano de excitación. Al considerarse el medio infinito y la longitud de la muestra menor que la distancia de Rayleigh del haz de excitación, se tiene una fuente de calor lineal infinita en la dirección z y con variación radial solamente, que está dada por [59, 60, 44, 61-64]:

$$Q(r) = 2\pi \alpha I(r) r dr \quad (38)$$

donde $\alpha = \epsilon C$, es la absorción de la muestra [m^{-1}], ϵ es el coeficiente de absorción molar [$m^{-1} \cdot (mol/L)^{-1}$], C es la concentración [mol/L] e $I(r)$ es la irradiancia del haz de excitación [W/m^2].

Si la onda electromagnética que irradia a la muestra corresponde a un campo continuo en el tiempo y gaussiano en el espacio (modo fundamental TEM₀₀), entonces su irradiancia está dada por [6, 65]:

$$I(r) = \frac{2P_e}{\pi w_e^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{w_e^2}\right) \quad (39)$$

donde P_e es la potencia del haz de excitación y w_e es su radio, el cual en este caso es constante sobre la muestra, debido a que su distancia de Rayleigh es mayor a la longitud l de la muestra. Generalmente el radio del haz depende de la coordenada z , por lo que para no perder generalidad se escribirá en esa forma y sólo se tomará en cuenta en el caso de un desplazamiento de la muestra, donde su radio si varía [4]. Por lo tanto [65]:

$$w_e(z) = w_{0e}(1 + (z - a_e)^2/z_e^2)^{1/2} \quad (40)$$

donde $w_{0e} = (\lambda_e z_e/\pi)^{1/2}$ es el radio mínimo o cintura del haz en la posición $z = a_e$. Si se sustituye la ecuación (39) en la (38), se obtiene la siguiente expresión para la fuente de calor:

$$Q(r, z) = 2\pi\alpha \frac{2P_e}{\pi w_e^2(z)} \exp\left(-\frac{2r^2}{w_e^2(z)}\right) r dr \quad (41)$$

Teniendo en cuenta las condiciones de frontera (36) y (37) y sustituyendo la ecuación de la fuente de calor (41) en la ecuación de la difusión de calor (35), se obtiene la ecuación para determinar el aumento de temperatura. La solución de esta ecuación se expresa en términos del formalismo de la función de Green, la cual describe el perfil temporal y espacial del aumento de temperatura producido por un pulso de calor en un material. Finalmente se obtiene que el aumento de temperatura está dado por [52, 44, 66]:

$$\Delta T(r, z, t) = \frac{2P_e\alpha}{\pi\rho C_p w_e^2(z)} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c(z)} \exp\left(\frac{2r^2}{w_e^2(z)(1 + 2t'/t_c(z))}\right) dt' \quad (42)$$

donde $t_c(z) = w_e^2(z)/4D$, es el tiempo característico de evolución de la lente térmica e involucra a la difusividad térmica del medio, $D = k/\rho C_p$ [m^2/s] [44].

A partir de la ecuación (42), se infiere que si el haz de excitación tiene una distribución gaussiana, el calentamiento de la muestra será mayor en la región irradiada por el centro del haz y que la temperatura aumenta hasta alcanza un valor estacionario en un tiempo que depende del tiempo característico de respuesta de la lente térmica (t_c).

2.1.2.2 Fase inducida por la variación de temperatura

La distribución del índice refracción en presencia de una variación de temperatura, en una muestra líquida está dada por [44, 67, 68]:

$$n(r, z, t) \approx n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, z, t) \quad (43)$$

donde n_0 es el índice de refracción de la muestra sin excitación y dn/dT es el coeficiente térmico de su índice de refracción. La variación del índice de refracción de la muestra provoca un cambio de fase en el haz de prueba que pasa por la región excitada. Este cambio de fase, entre un punto del frente de onda situado a una distancia r del centro del haz y otro ubicado en el centro del haz, está dado por:

$$\Delta\Phi(r, z, t) = \left(\frac{2\pi}{\lambda_p}\right) l [n(r, z, t) - n(0, z, t)] \quad (44)$$

donde l es la longitud de la muestra. Sustituyendo la ecuación (43) en la (44) se obtiene:

$$\Delta\Phi(r, z, t) = \left(\frac{2\pi}{\lambda_p}\right) l \left(\frac{dn}{dT}\right) [\Delta T(r, z, t) - \Delta T(0, z, t)] \quad (45)$$

y sustituyendo la función de distribución de temperatura (42) en la ecuación (45), se obtiene para el cambio de fase inducido [52]:

$$\Delta\Phi(r, z, t) = -\frac{\Phi_0}{t_c(z)} \int_0^t \frac{dt'}{1 + 2t'/t_c(z)} \left[1 - \exp\left(-\frac{2r^2}{w_e^2(z)(1 + 2t'/t_c(z))}\right) \right] \quad (46)$$

donde:

$$\Phi_0 = \left(\frac{dn}{dT}\right) \frac{P_e \alpha l}{k \lambda_p} \quad (47)$$

es la amplitud de fase térmica inducida. La ecuación (46) se puede simplificar empleando la siguiente notación [52]:

$$g(z) \equiv \left(\frac{r}{w_p(z)}\right)^2 \quad (48)$$

denominado radio normalizado y

$$m(z) \equiv \left(\frac{w_p(z)}{w_e(z)}\right)^2 \quad (49)$$

que representa el grado de acoplamiento entre los haces de prueba y excitación. Valores de $m(z)$ mayores a 1 indican una situación de modos desacoplados e igual a 1 de modos acoplados. Si también se define el parámetro temporal [52]:

$$\tau \equiv \frac{1}{1 + 2t'/t_c(z)} \quad (50)$$

entonces, la ecuación que define la variación de fase, está dada por [52]:

$$\Delta\Phi(g, z, t) = -\frac{\Phi_0}{2} \int_{1/[1+2t'/t_c(z)]}^1 \frac{[1 - \exp(-2m(z)g(z)\tau)]}{\tau} d\tau \quad (51)$$

2.1.2.3 Propagación del haz de prueba

La amplitud compleja del campo eléctrico del modo fundamental TEM₀₀ del haz gaussiano de prueba, al llegar a la muestra, se expresa en la forma [6, 65]:

$$E_p(r_1, z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{w_{1p}} \times \exp \left[-i \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2z_1 + \frac{r_1^2}{R_{1p}} \right) + i\psi(z_1) - \frac{r_1^2}{w_{1p}^2} \right] \quad (52)$$

donde P_p es la potencia del haz de prueba y w_{1p} su radio sobre la muestra, que está dado por:

$$w_{1p}^2(z) = w_{0p}^2 \left(1 + \frac{(z - a_p)^2}{z_p^2} \right) \quad (53)$$

donde $z_p = \pi w_{0p}^2 / \lambda_p$, es su distancia de Rayleigh. La variación de fase longitudinal está implícita en el primer y tercer términos de la exponencial de la ecuación (52), donde:

$$\psi(z_1) = \tan^{-1} \frac{z_1}{z_p} \quad (54)$$

y la variación de fase radial está en el segundo término de la exponencial donde aparece el radio de curvatura R_{1p} del haz en el plano de la muestra z_1 :

$$R_{1p}(z_1) = z_1 \left(1 + \frac{z_p^2}{z_1^2} \right) \quad (55)$$

A la salida de la muestra el campo eléctrico complejo del haz de prueba está afectado por una variación de fase adicional, la cual es producto del efecto de lente térmica, por lo tanto su vector eléctrico queda de la forma [52, 6]:

$$E_p(r_1, z_1) = B \exp \left[-i \left(\frac{\pi}{\lambda_p R_{1p}} + \Delta\Phi - \psi(z_1) \right) - \frac{r_1^2}{w_{1p}^2} \right] \quad (56)$$

donde:

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{w_{1p}} \exp \left[-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_1 \right] \quad (57)$$

considerado que la energía del haz de prueba absorbida por la muestra es despreciable en comparación con la absorbida del haz de excitación.

Empleando los principios de la teoría de difracción de Fresnel, el cálculo de la amplitud del campo en la posición de detección está dado por [77]:

$$E_p(r_2, z_2) = \frac{2\pi i}{\lambda_p z_2} \exp \left[-ik \left(z_2 + \frac{r_2^2}{2z_2} \right) \right] \int_0^\infty r_1 dr_1 E_p(r_1, z_1) \times \exp \left[-ik \left(\frac{r_1^2 + r_2^2}{2z_2} \right) \right] J_0 \left(\frac{2\pi r_1 r_2}{\lambda_p z_2} \right) \quad (58)$$

donde J_0 es la función de Bessel de orden cero. Si tomamos el campo a la salida de la muestra dado por (56) y sustituimos en (58) se llega a la expresión que describe el comportamiento de la amplitud del campo eléctrico en el plano de detección [7].

$$E(r, z, t) = C(r, z) \int_0^\infty \exp(-g[1 + iv(z)] - i\Delta\Phi(g, z, t)) J_0[Y(z)r\sqrt{g}] dg \quad (59)$$

donde:

$$C(r, z) = iw_p(z) \frac{\sqrt{2\pi P_p}}{\lambda_p L} \exp \left[-i \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2L + \frac{r^2}{L-z} \right) + i\psi(z) \right] \quad (60)$$

$$v(z) \equiv \frac{z - a_p}{z_p} + \frac{z_p}{L-z} \left[1 + \frac{z - a_p^2}{z_p^2} \right] \quad (61)$$

$$\psi(z) = \arctan \left(\frac{z - a_p}{z_p} \right) \quad (62)$$

$$Y(z) = \frac{2\pi w_p(z)}{\lambda_p L} \quad (63)$$

2.1.2.4 Cálculo de la señal de lente térmica

Con el valor del campo en el plano del detector, la señal fototérmica puede definirse como el cambio relativo de la potencia transmitida a través de un pequeño orificio localizado en un campo lejano y centrado en el eje del haz, lo que matemáticamente expresa de la siguiente manera [52, 69]:

$$S(z, t) = \frac{T(z, t) - T_0}{T_0} \quad (64)$$

donde $T(z, t) = 2\pi \int_0^{r_0} |E(z, r, t)|^2 r dr$ es la potencia transmitida a través del orificio de radio r_0 en presencia de la variación de fase $\Delta\Phi$ provocada por la lente térmica y T_0 es la transmitida en ausencia de la lente térmica. Si se considera que el orificio es pequeño ($\sim 0.1 - 1mm$) respecto a la distancia z_2 que separa a la muestra del detector, entonces es válida la aproximación de Fresnel en la aproximación $r_0 \rightarrow 0$, y se obtiene que la señal de lente térmica es [7]:

$$S(z, t) = \Phi_0 \arctan \left\{ \frac{4m(z)v(z)t/t_c(z)}{v^2(z) + [1 + 2m(z)]^2 + [1 + 2m(z) + v^2(z)]2t/t_c(z)} \right\} \quad (65)$$

2.1.2.5 Cálculo del espectro de lente térmica

Considerando que las muestras con que se trabaja solo presentan absorción y dispersión en su interacción con la luz y que la radiación absorbida se convierte en calor en su totalidad. Si $P_e(\lambda)$ es la potencia de excitación que incide en la muestra, basados en el principio de conservación de la energía podemos escribir la siguiente ecuación:

$$P_e(\lambda) = P_T(\lambda) + P_H(\lambda) + P_S(\lambda) \quad (66)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz, $P_T(\lambda)$ es la potencia transmitida, $P_H(\lambda)$ es la potencia empleada en calentamiento y $P_S(\lambda)$ es la potencia dispersada. El espectro de absorción medido por un espectrómetro basado en la potencia transmitida está dado por:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{l} \ln(T(\lambda)) \quad (67)$$

donde $T(\lambda) = P_T(\lambda)/P_e(\lambda)$, es la transmitancia de la muestra y l su espesor. El coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ incluye las pérdidas por calentamiento y dispersión. En una primera aproximación, se puede considerar que estas contribuciones son independientes entre ellas y podemos escribir que:

$$\alpha(\lambda) = \alpha_H(\lambda) + \alpha_S(\lambda) \quad (68)$$

donde $\alpha_H(\lambda)$ representa las pérdidas por calentamiento en la muestra y $\alpha_S(\lambda)$ son las pérdidas por dispersión de la luz. En el caso de lente térmica $\alpha_H(\lambda)$ representa el coeficiente de absorción térmica y cuando las pérdidas son menores a partir de las ecuaciones (36-38), obtenemos:

$$\alpha_H(\lambda) = \frac{1 P_H(\lambda)}{l P_e(\lambda)} \quad (69)$$

y

$$\alpha_S(\lambda) = \frac{1 P_S(\lambda)}{l P_e(\lambda)} \quad (70)$$

El coeficiente de dispersión $\alpha_S(\lambda)$ integra las pérdidas por dispersión en todas las direcciones y para todos los estados de polarización por lo que es muy complicado determinar directamente su valor, sin embargo empleando la ecuación (68) se puede conocer calculando la diferencia entre el coeficiente de absorción y el de absorción térmica.

El coeficiente de absorción térmica $\alpha_H(\lambda)$ se determina midiendo la señal de lente térmica de la ecuación (64), la cual reescribiremos como:

$$S_H(\lambda) = \frac{W_p(\lambda)}{W_{po}(\lambda)} - 1 \quad (71)$$

donde $W_p(\lambda)$ es la potencia del haz de prueba transmitida a través de la apertura en presencia del haz de excitación y $W_{po}(\lambda)$ es la potencia del haz de prueba transmitida a través de la apertura en ausencia del haz de excitación. Haciendo una aproximación por difracción de Fresnel se obtiene un modelo sencillo que describe la señal de lente térmica como una función del coeficiente $\alpha_H(\lambda)$ [70, 71]. Por lo tanto para valores pequeños de la señal de lente térmica, se tiene la siguiente relación [7, 72]:

$$\alpha_H(\lambda) = \frac{S_H(\lambda)\alpha(\lambda)\lambda_p k}{K P_e(\lambda)(dn/dT)(1 - \exp(-\alpha(\lambda)l))} \quad (72)$$

donde λ_p es la longitud de onda del haz de prueba, k es la conductividad térmica de la muestra, dn/dT es el coeficiente térmico del índice de refracción de la muestra y K es un coeficiente adimensional que depende de los parámetros de Rayleigh, que casos como este en que el haz de excitación está enfocado y el haz de prueba está altamente colimado, el valor de K es aproximadamente $\pi/2$.

Una manera de medir las propiedades dispersoras de luz de una muestra $\alpha_S(\lambda)$, puede ser conociendo su eficiencia cuántica de dispersión (Ω_S), la cual se define como la cantidad de

fotones dispersados dividido por el número de fotones perdidos durante la propagación del haz de excitación y empleando las ecuaciones (66-70) tenemos que:

$$\Omega_s = 1 - \frac{\alpha_H(\lambda)}{\alpha(\lambda)} \quad (73)$$

2.1.3 Montaje experimental

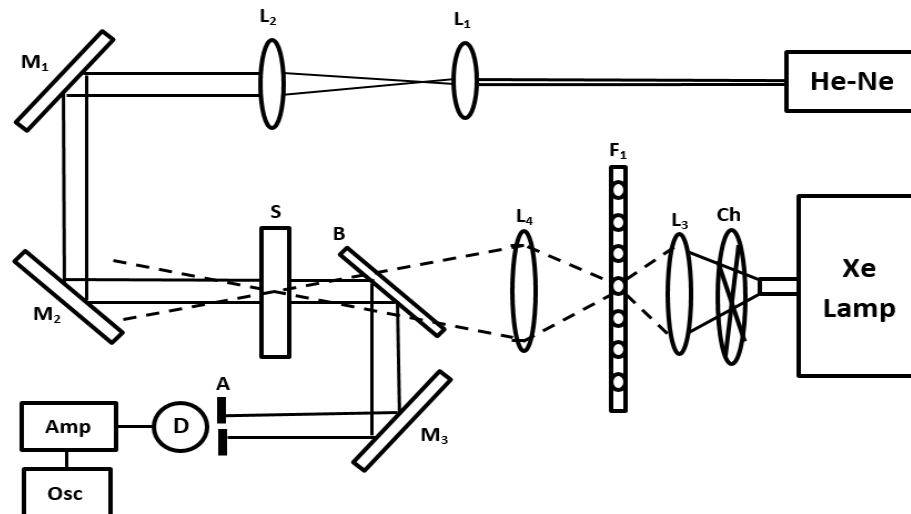


Figura 15. Esquema del espectrómetro de lente térmica a modos desacoplados.

En la figura 15 se muestra el esquema del espectrómetro de lente térmica a modos desacoplados implementado durante el desarrollo de este trabajo de tesis, el cual consta de un haz de prueba y uno de excitación. El haz de excitación se genera a partir de una fuente de luz blanca de 150 W (Ozone Free Xenon Arc Lamp), esta luz se hace pasar a través de un chopper óptico (Ch) (Thorlabs, Inc. MC2000) que lo modula a una frecuencia de 2 Hz, frecuencia a la cual se cumplen las condiciones para que la señal de lente térmica alcance valores máximos estacionarios. Posteriormente este haz de luz blanca modulado se enfoca (L₃) y se hace pasar a través de un set de filtros de interferencia (F₁) (Thorlabs, Inc., UV-Vis bandpass filters) de diferentes longitudes de onda, obteniendo así un haz de luz semi-monocromático en un rango del espectro que va de 400 a 700 nm con una resolución espectral de ± 10 nm. Finalmente el haz filtrado es enfocado con una lente óptica (L₄) hacia la muestra donde se tiene un spot rectangular de 2×4 mm. Por otra parte el haz de prueba proviene de un láser de He-Ne de 4 mW (Melles Griot, 632.8 nm), que se colima usando un par de lentes ópticas (L₁ y L₂) para obtener un haz de 1 cm de diámetro el cual a con ayuda de un par de espejos (M₁ y M₂) es dirigido hacia la muestra en la que incide de forma colineal con el haz de excitación, propagándose en la dirección opuesta. El haz de excitación y el de prueba se centran iluminando la misma región de la muestra, detrás de la cual se encuentra un beam-splitter (B) que desvía parte del haz de prueba hacia un espejo (M₃) que lo redirige hacia un fotodetector (D) (Thorlabs, Inc. DET 110) haciéndolo pasar a través de un pequeño orificio

(A) que se encuentra delante del detector. A la entrada del fotodetector se coloca un filtro de interferencia de línea laser (Thorlabs, Inc., laser line filter) con el que sólo permite el paso de la longitud de onda del haz de prueba. La señal medida en el fotodetector es amplificada en un preamplificador (Stanford Research, SR570) y finalmente promediada y media en un osciloscopio digital (Tektronix, TDS 3052). La muestra (S) se deposita en una celda de cuarzo de 1mm de espesor.

2.1.4 Resultados

Mediciones de calibración y puesta a punto

Partiendo de la ecuación (72) tenemos que para la obtención del espectro de lente térmica se debe conocer la potencia del haz de excitación $P_e(\lambda)$ para cada una de las longitudes de onda disponibles, la cual se midió usando un fotodetector calibrado (Thorlabs, Inc., S121B) y un medidor de potencia (Thorlabs, Inc., PM100). Con estas mediciones se determinó que la densidad de potencia espectral del haz de excitación en este sistema de medición es casi plana y tiene un valor de 0.2 mW/nm en la región de 400 a 700nm. Otro de los parámetros que se deben conocer es el coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ de la muestra, para las distintas longitudes de onda, el cual se mide en un espectrofotómetro comercial (Varian, Cary 100 UV-Vis). También se debe conocer la señal de lente térmica en función de la longitud de onda $S_H(\lambda)$, la cual se mide en el espectrómetro de lente térmica descrito en la sección anterior. Otros parámetros como el coeficiente K , la conductividad térmica de la muestra k y el coeficiente térmico de su índice refracción dn/dT no necesitan ser conocidos para la obtención del espectro ya que permanecen constantes durante las mediciones y por último el espesor de la muestra l y la longitud de onda del haz de prueba λ_p son conocidos.

Las muestras empleadas para la calibración y puesta a punto del espectrómetro de lente térmica fueron soluciones, preparadas con agua destilada, de colorantes no fluorescentes como son la malaquita verde y el azul de metileno ambos de la marca ACROS. Posteriormente para hacer que las muestras fueran dispersoras de luz se les agregaron gotas de 0.5 μ L de una suspensión acuosa de microesferas de poliestireno con una concentración del 2.5% (p/v) (Polybead® Microspheres, 0.20 μ m de diámetro). El volumen de muestra empleado en estas mediciones fue de 300 μ L.

En la figura 16 se muestran los espectros de absorbancia y lente térmica de una muestra de malaquita verde a una concentración de 1.06×10^{-4} mol/L y una muestra de azul de metileno a una concentración de 1.79×10^{-4} mol/L. Para las dos muestras ambos espectros son muy similares lo que nos indica que en estas muestras el proceso de conversión de la radiación electromagnética en calor es el dominante. La calibración de los valores absolutos del espectro de lente térmica ($\alpha_H(\lambda)$) se realiza considerando el factor de correlación entre los valores de este y los del espectro de absorbancia medido en el espectrofotómetro comercial Varian.

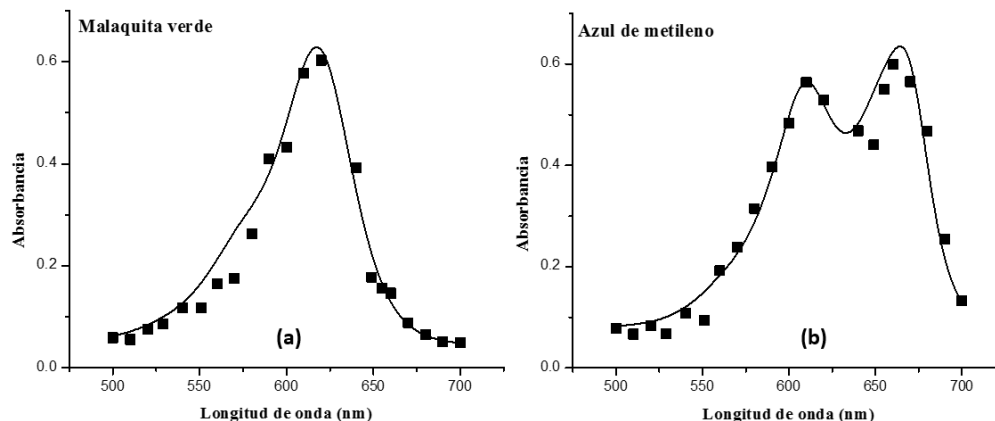


Figura 16 (a). Espectro de absorbancia (línea continua) y espectro de lente térmica (cuadros) de una solución de malaquita verde a una concentración de 1.06×10^{-4} mol/L. **(b).** Espectro de absorbancia (línea continua) y espectro de lente térmica (cuadros) de una solución de azul de metileno a una concentración de 1.79×10^{-4} mol/L.

En la figura 17 se muestra cómo cambian los espectros de absorbancia de la malaquita verde y el azul de metileno cuando tienen 0, 0.5 y 1.5 μL de una solución acuosa de microesferas de poliestireno que inducen dispersión de la luz incidente sobre las muestras. Estos espectros se midieron en un espectrofotómetro comercial Varian.

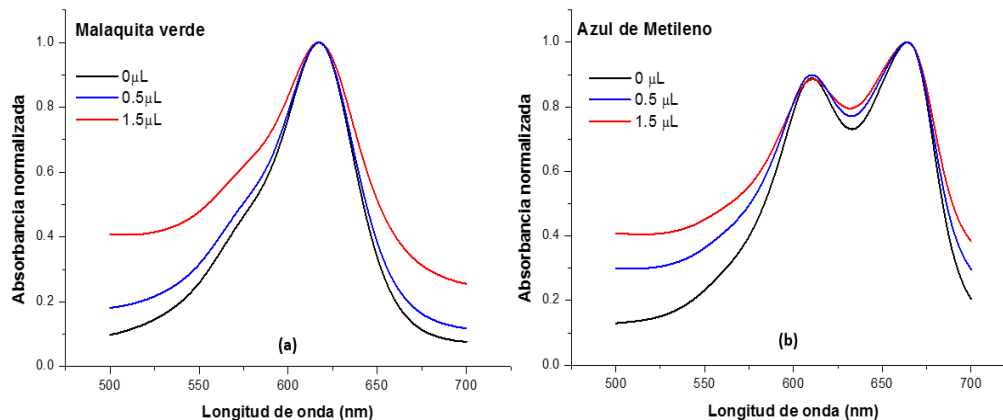


Figure 17 (a). Espectros de absorbancia de una solución de malaquita verde a una concentración de 1.06×10^{-4} mol/L con 0, 0.5 y 1.5 μL de microesferas de poliestireno. **(b).** Espectros de absorbancia de una solución de azul de metileno a una concentración de 1.79×10^{-4} mol/L con 0, 0.5 y 1.5 μL de microesferas de poliestireno. Espectros medidos en un espectrofotómetro Varian.

En la figura 18 se muestran los espectros de lente térmica de la malaquita verde y el azul de metileno cuando tienen 0, 0.5 y 1.5 μL de una solución acuosa de microesferas de poliestireno. Como se puede apreciar en las imágenes de la figura 4 el comportamiento de los espectros no cambia a pesar de que se induzca dispersión en la muestra. Esto comprueba

que la señal de lente térmica sólo depende la energía absorbida en forma de calor como ya se había mencionado anteriormente.

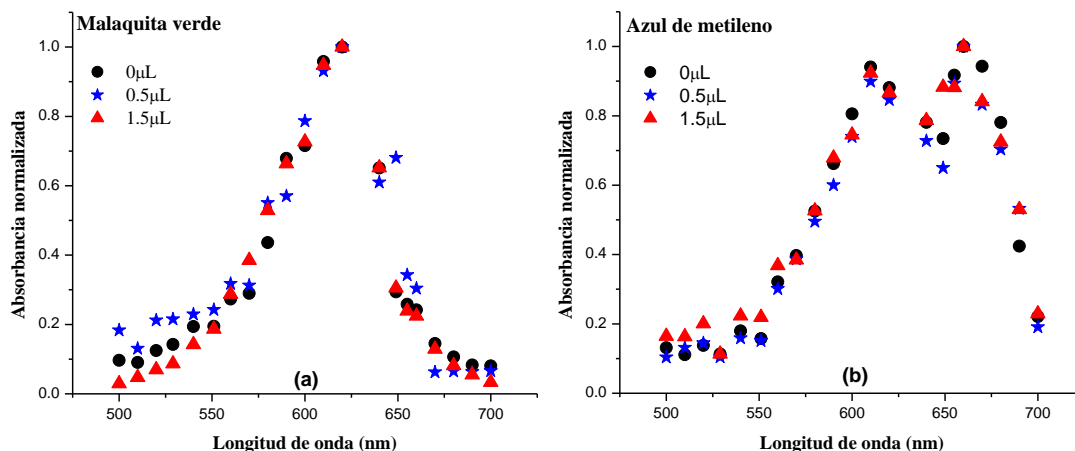


Figura 18 (a). Espectros de lente térmica normalizados de una solución de malaquita verde a una concentración de 1.06×10^{-4} mol/L con 0, 0.5 y $1.5 \mu\text{L}$ de microesferas de poliestireno. **(b).** Espectros de lente térmica normalizados de una solución de azul de metileno a una concentración de 1.79×10^{-4} mol/L con 0, 0.5 y $1.5 \mu\text{L}$ de microesferas de poliestireno.

Como se ha podido ver hasta ahora, las diferencias entre en el espectro de absorbancia y el de lente térmica son evidentes cuando se analizan muestras dispersoras de luz. En la figura 19 se muestra una comparación directa entre los espectros de lente térmica y absorbancia de una muestra de malaquita verde a una concentración de 1.06×10^{-4} mol/L con $1.5 \mu\text{L}$ de microesferas de poliestireno y otra de azul de metileno a una concentración de 1.79×10^{-4} mol/L con $1.5 \mu\text{L}$ de microesferas de poliestireno. La razón principal de las diferencias entre los espectros de absorbancia y lente térmica, es que cuando una muestra es dispersora de luz su transmitancia decrece debido a que una parte de la luz incidente es dispersada en diferentes direcciones por lo que las pérdidas totales se incrementan y esto altera los resultados en los espectrómetros convencionales que miden la cantidad de luz transmitida. Por otra parte el espectro de lente térmica no se ve considerablemente afectado debido a que este tipo de espectroscopia sólo toma en cuenta la porción de luz absorbida que es convertida en calor, el cual induce el efecto de lente térmica en la muestra que provoca un cambio relativo en el haz de prueba, que si bien es afectado por la dispersión de la muestra, lo es de manera constante ya sea en presencia o ausencia del haz de excitación.

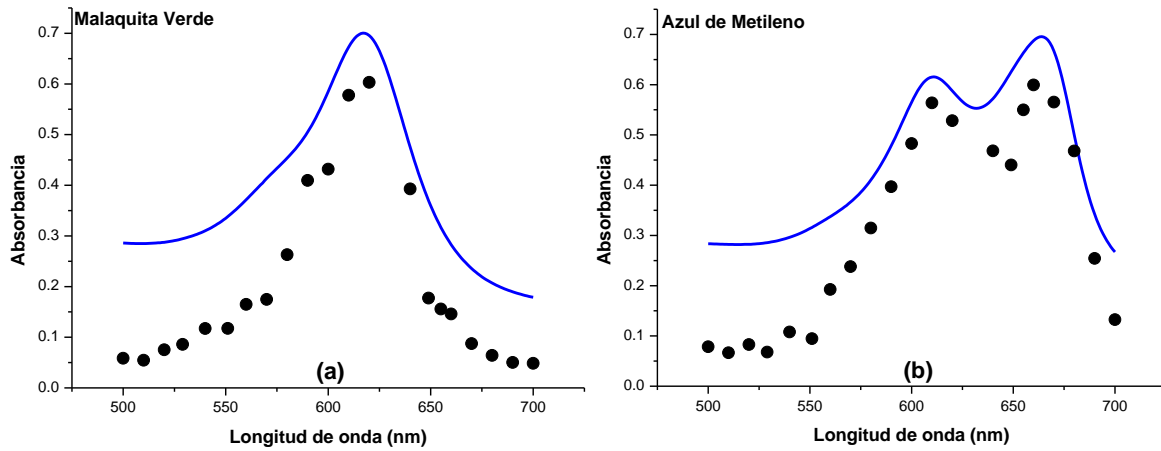


Figura 19 (a). Espectro de lente térmica (círculos negros) y absorbancia (línea continua), en términos del coeficiente de extinción de una solución de malaquita verde a una concentración de 1.06×10^{-4} mol/L con $1.5\mu\text{L}$ de microesferas de poliestireno. **(b).** Espectro de lente térmica (círculos negros) y extinción (línea continua) de una solución de azul de metileno a una concentración de 1.79×10^{-4} mol/L con $1.5\mu\text{L}$ de microesferas de poliestireno.

Usando la ecuación (73) se calculó la eficiencia cuántica de dispersión en función de la longitud de onda de excitación para las soluciones de malaquita verde y azul de metileno cuando se les han agregado $1.5\mu\text{L}$ de microesferas de poliestireno. Los resultados se muestran en la figura 20.

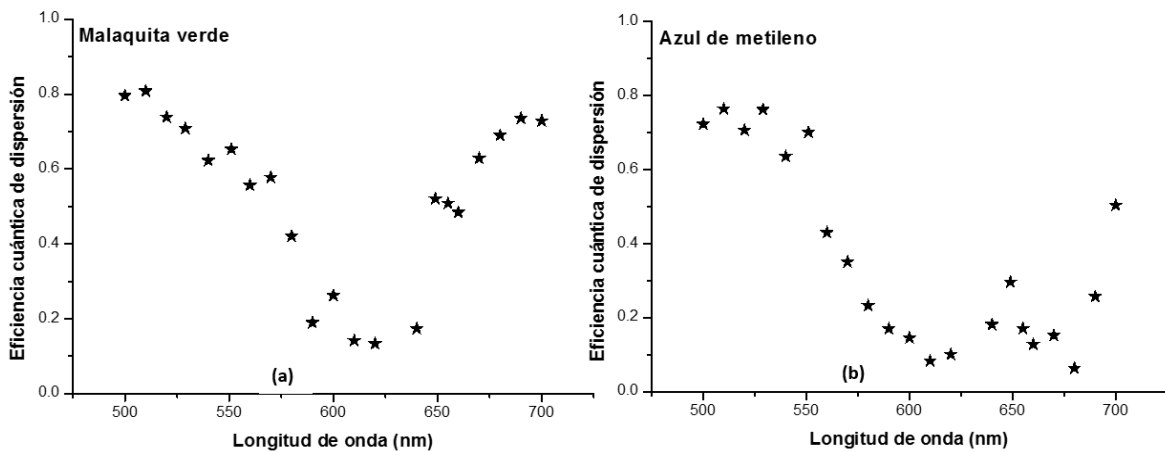


Figura 20 (a). Eficiencia cuántica de dispersión de una solución de malaquita verde a una concentración de 1.06×10^{-4} mol/L con $1.5\mu\text{L}$ de microesferas de poliestireno. **(b).** Eficiencia cuántica de dispersión de una solución de azul de metileno a una concentración de 1.79×10^{-4} mol/L con $1.5\mu\text{L}$ de microesferas de poliestireno.

Mediciones en muestras de interés

Se midieron los espectros de lente térmica y absorbancia de una solución coloidal de nanopartículas de oro de 50nm de diámetro en agua a una concentración de 1mg/ml. En la figura 21 se muestran ambos espectros y como se puede apreciar que estos coinciden ampliamente, lo que nos indica que la mayor parte de la radiación absorbida por la solución coloidal es debido a la excelente absorción térmica de las nanopartículas de oro, ya conocida.

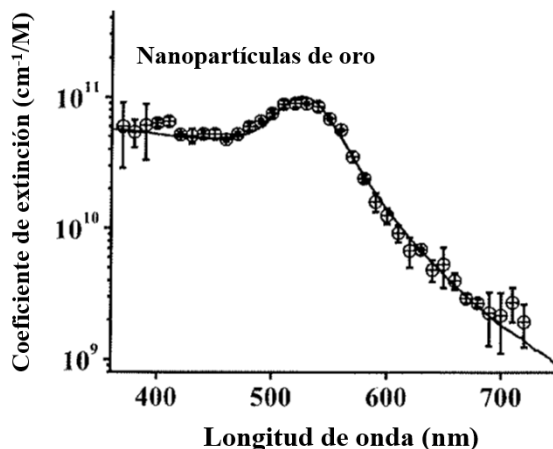


Figura 21. Espectro de absorción (línea continua) y espectro de lente térmica (círculos) de una solución de nanopartículas de oro a una concentración de 1mg/ml.

También se midieron los espectros de lente térmica y absorbancia de una muestra de sangre tomada de un pedazo de carne. En la figura 22(a) se muestran los espectros de lente térmica y absorbancia medidos para esta muestra los cuales presentan diferencias considerables principalmente en los rangos de longitudes de onda entre 420-500nm y 600-730nm, que se atribuyen a que la muestra presenta dispersión de luz en esas longitudes de onda. En la figura 22(b) se muestra gráficamente la eficiencia cuántica de dispersión de la muestra de sangre donde se puede ver claramente las regiones donde la dispersión de luz es el fenómeno dominante.

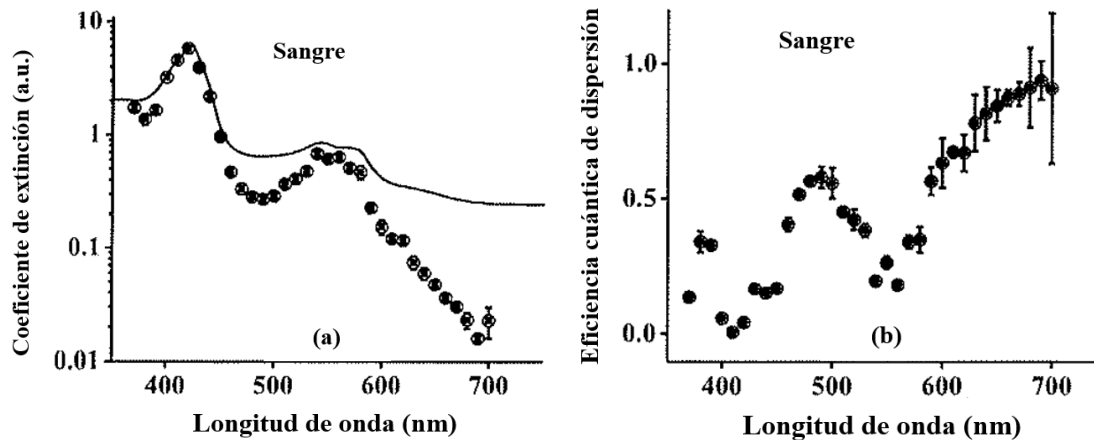


Figura 22 (a). Espectro de absorbancia (línea continua) y espectro de lente térmica (círculos negros) de una muestra de sangre, obtenida de un trozo de carne. **(b).** Eficiencia cuántica de dispersión de una muestra de sangre, obtenida de un trozo de carne.

Las contribuciones en esta primera parte del capítulo dos se centran en el montaje y puesta a punto de un espectrómetro de lente térmica a modos desacoplados usando como fuente del haz de excitación una lámpara de luz blanca. Empleando este espectrómetro se demuestra que la espectroscopia de lente térmica y la comúnmente usada espectroscopia de transmisión proveen espectros distintos cuando la muestra es dispersora de luz y a partir de las diferencias entre estos espectros se determina la eficiencia cuántica de dispersión de este tipo de muestras.

2.2 Detección de especies absorbentes.

Hemos visto que la señal de lente térmica es proporcional a la concentración de especies absorbentes en la muestra, lo cual ha sido utilizado por varios autores para la detección de dichas especies en diferentes sistemas [71,72]. En la presente sección se muestra cómo el efecto fototérmico puede ser utilizado para aumentar la sensibilidad de un refractómetro de fibra óptica para la detección de solutos a concentraciones micromolares.

2.2.1 Principio de funcionamiento de un sensor de reflexión de fibra óptica

El esquema básico de un sensor de reflexión de fibra óptica incluye dos fibras multimodo, una por donde se emite una radiación y otra por donde entra la radiación reflejada como se muestra en la figura 1. Un espejo móvil se coloca a una distancia h frente a la punta del sensor, donde se encuentran los extremos de las fibras. En el modelo teórico se asume que las pérdidas en la fibra óptica son despreciables y la potencia óptica transmitida P_t a través de la fibra de entrada se reduce debido a la reflexión de Fresnel, dada por $P_i = T_i(n_0)P_t$, donde $T_i(n_0)$ es el coeficiente de transmitancia de Fresnel, P_i la potencia a través de la fibra de entrada y n_0 el índice de refracción del medio circundante.

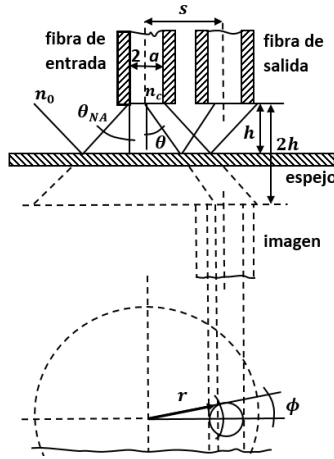


Figura 23. Sensor de reflexión de fibra óptica.

La luz transmitida a través de la fibra de entrada sale de ella dentro de un ángulo máximo θ_{NA} , dado por:

$$\theta_{NA} = \arcsen\left(\frac{NA}{n_0}\right) \quad (74)$$

donde NA es la apertura numérica de la fibra de entrada y n_0 el índice de refracción del medio circundante. La potencia emitida P_i es función de la distribución de intensidad $I(r, 2h)$ sobre el plano de la superficie que está a una distancia $2h$ de la punta del sensor y está dada por:

$$P_i = \int_0^R \int_0^{2\pi} I(r, 2h) r \, d\phi \, dr \quad (75)$$

donde r es la distancia al eje de la fibra de entrada, ϕ el ángulo azimutal, y R el radio del cono de luz a la distancia $2h$ dado por: $R = a + 2h \tan(\theta_{NA})$, donde a es el radio del núcleo de la fibra.

La distribución de intensidad $I(r, 2h)$ no depende del ángulo azimutal ϕ . Esta intensidad tiene una distribución parabólica, $I(r, 2h) = A(1 - r^2/B^2)$ por lo que depende de los parámetros A y B . Expresando los parámetros A y B en términos de la ecuación (2) la distribución de intensidad está dada por:

$$I(r, 2h) = \frac{2P_i}{\pi R^2(h)} \left(1 - \frac{r^2}{R^2(h)}\right) \quad (76)$$

El factor de eficiencia $\eta(2h, n_0)$ esta dado por la relación entre la potencia de luz emitida a través de la fibra de salida, $P_0(2h, n_0)$ y la potencia transmitida P_t a través de la fibra de entrada, por la siguiente ecuación:

$$\eta(2h, n_0) = \frac{P_0(2h, n_0)}{P_t} = 2 \int_{R_1}^{R_2} \int_0^{\phi_c} R_m T_i(n_0) T_0(r, 2h, n_0) \times \frac{2}{\pi R^2(h)} \left(1 - \frac{r^2}{R^2(h)}\right) r d\phi dr \quad (77)$$

Asumiendo que $\phi_c = \arccos[(s^2 + r^2 - a^2)/2as]$, donde s es la distancia entre los ejes de las fibras y R_m el coeficiente de reflexión del espejo. La potencia $P_0(2h, n_0)$ emitida a través de la fibra de salida decrece de acuerdo al coeficiente de transmitancia de Fresnel $T_0(r, 2h, n_0)$ debido a la reflexión en salida de la fibra. El coeficiente de Fresnel para la fibra de entrada se aproxima al de un haz con incidencia normal, mientras que el de la fibra de salida incluye una corrección debido al ángulo de inclinación del haz con respecto a la punta de la fibra [73]:

$$T_i(n_0) = \frac{4n_c n_0}{(n_c + n_0)^2} \quad (78)$$

$$T_0(r, 2h, n_0) = \frac{1}{2} \frac{\text{sen}(2U)\text{sen}(2V)}{\text{sen}^2(U+V)\text{cos}^2(U-V)} + \frac{1}{2} \frac{\text{sen}(2U)\text{sen}(2V)}{\text{sen}^2(U+V)} \quad (79)$$

donde n_c es el índice de refracción del núcleo de la fibra, $U = \arctan(r/2h)$ y $V = \arcsen(\text{sen}(U) n_0/n_c)$ de acuerdo con la ley de Snell. Los límites de integración R_1 y R_2 son:

$$R \leq s - a \Rightarrow R_1 = 0, \quad R_2 = 0$$

$$s - a < R < s + a \Rightarrow R_1 = s - a, \quad R_2 = R \quad (80)$$

$$R \geq s + a \Rightarrow R_1 = s - a, \quad R_2 = s + a$$

donde s es la distancia entre los núcleos de las fibras. Calculando el factor de eficiencia, empleando la ecuación (77), para diferentes distancias entre la punta del sensor y el espejo así como distintos índices de refracción ($n_0 = 1$, $n_0 = 1.33$ y $n_0 = 1.6$) y los parámetros $a = 0.5\text{mm}$, $s = 2.2\text{mm}$, $NA = 0.47$ y $n_c = 1.495$ se obtienen las curvas teóricas que se muestran en la figura 24 [74].

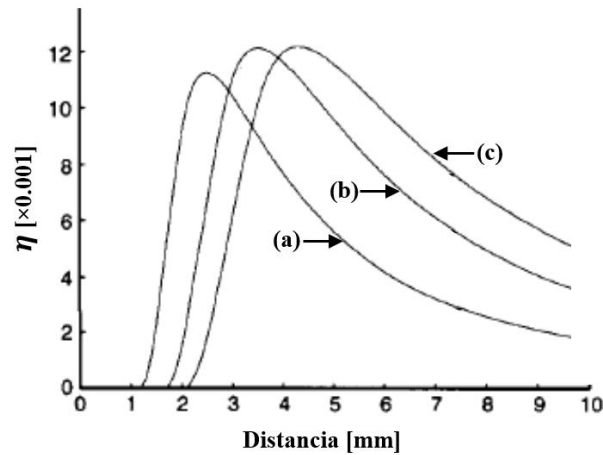


Figura 24. Cálculo del factor de eficiencia para: (a) $n_0 = 1$, (aire) (b) $n_0 = 1.33$ (agua) y (c) $n_0 = 1.6$

Las curvas que se muestran en la figura 24 son la respuesta característica de este tipo de dispositivos, cuando se grafica su señal en función de la distancia entre la punta del sensor y la muestra. Dada la dependencia de su respuesta con el índice de refracción estos sensores se han desarrollado no sólo para la medición de distancia, desplazamiento o vibración, sino también como refractómetros de reflexión y para la medición de la concentración en soluciones.

2.2.2 Montaje experimental

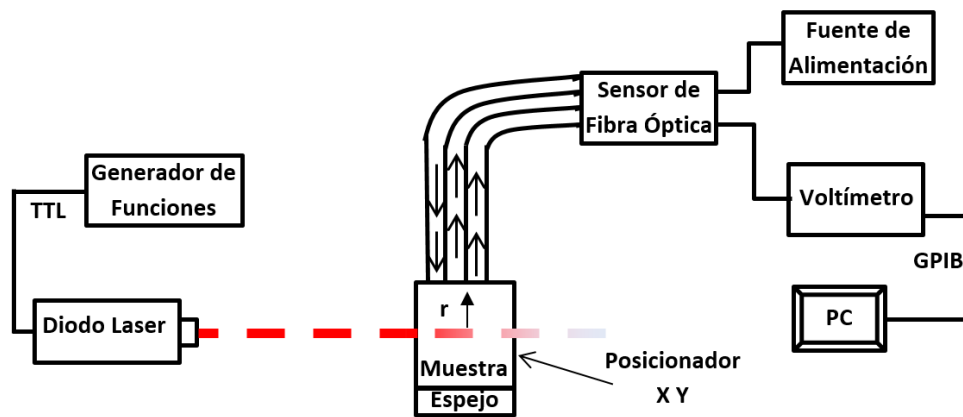


Figura 25. Esquema del montaje experimental de un refractómetro de fibra óptica con haz de excitación.

En la figura 25 se muestra el esquema del refractómetro de fibra óptica modificado. El diseño básico es similar a otros desarrollados anteriormente [74-76]. El sensor de fibra óptica Philtec, Inc., RC62 [75] es un transductor basado en la medición de la intensidad de la luz reflejada. Este dispositivo tiene una punta en la que hay tres fibras ópticas, a través de una de ellas emite un haz de prueba de 880 nm que incide en la muestra a analizar y las otras dos fibras captan la parte del haz de prueba reflejada y la guían hacia un par de fotodetectores en

el interior del sensor. La muestra a analizar se deposita en una celda de vidrio óptico de un centímetro de espesor, un espejo cubre una de sus paredes y la punta del sensor de fibra óptica se ubica en la pared opuesta permitiendo que el haz de prueba atraviese la muestra siguiendo una trayectoria perpendicular a la del haz de excitación que en este caso es un diodo laser de 650 nm (Lasever Inc., LSR650NL) y ambos haces se intersectan en el centro de la muestra. La celda que contiene a la muestra está sobre un posicionador micrométrico XY (Newport, 561D). El sensor de fibra óptica es alimentado por una fuente de voltaje (Matrix, MPS-33 LK-3) y su señal de respuesta es medida con un voltímetro (Keithley, 2182A). La adquisición de los datos se hace a través de un software desarrollado en Lab-View (NI) instalado en una PC que se comunica con el voltímetro por medio de una interface GPIB (NI GPIB-USB-HS). La punta del sensor, el diodo laser y la muestra se cubren con una caja negra (que no se muestra en el esquema) para evitar señales parasitas.

El láser de excitación empleado en este montaje experimental emite un haz Gaussiano y su intensidad en la dirección radial está dada por:

$$I(r) = I_0 \exp\left[-\frac{2r^2}{r_0^2}\right] \quad (81)$$

donde r es la distancia en la dirección radial y r_0 es el radio de la cintura del haz.

2.2.3 Resultados y discusión

La grafica de la figura 26 muestra la señal normalizada del refractómetro de fibra óptica implementado en función de la distancia, entre la punta del sensor y la muestra que en este caso es agua destilada. Como se puede ver la curva de respuesta coincide con la curva característica (figura 24) de este tipo de dispositivos.

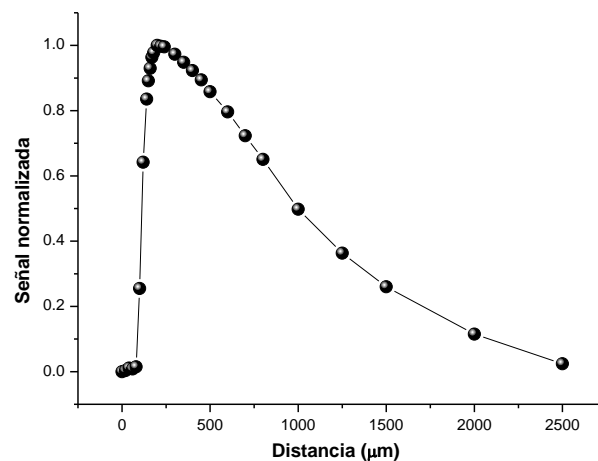


Figura 26. Señal normalizada del refractómetro de fibra óptica implementado en función de la distancia para una muestra de agua destilada.

En la figura 27 se muestra la amplitud de la señal del refractómetro para muestras con distintas concentraciones de azul de metileno a una distancia fija de 200 μ m entre la muestra y la punta del sensor. Se eligió esa distancia debido a que en ese punto la respuesta del sensor tiene su valor máximo (figura 26). Estos resultados se obtuvieron con el haz de excitación incidiendo sobre la muestra, a una frecuencia de 0.5Hz. Si no se usa el haz de excitación la amplitud de la señal, para este rango de concentraciones, no cambia con respecto a la amplitud medida para una muestra de agua pura. Esta considerable mejora en la sensibilidad del refractómetro se debe a que con la absorción del haz de excitación se forma un gradiente local de temperatura que induce un cambio en el índice de refracción de la muestra y como resultado se tiene la formación de una lente cilíndrica de origen térmico que afecta la cantidad de luz reflejada hacia las fibras ópticas de entrada del detector.

A partir de los resultados de la figura 27 tenemos que la máxima concentración de azul de metileno que se puede medir con el sistema experimental aquí propuesto es 9.5 μ M, ya que para concentraciones mayores la señal se satura debido a la alta absorción óptica de la muestra. Y por otra parte la concentración más baja que se puede medir es 0.1 μ M debido a la incertidumbre en las mediciones, ya que para concentraciones menores las barras de error se superponen. El comportamiento creciente en la curva de la figura 27 se debe a que la amplitud de la señal del refractómetro es inversamente proporcional al índice de refracción de la muestra, el cual en los líquidos disminuye al aumentar su temperatura y en este caso la temperatura inducida por el haz de excitación es mayor conforme aumenta la concentración de azul de metileno en la muestra.

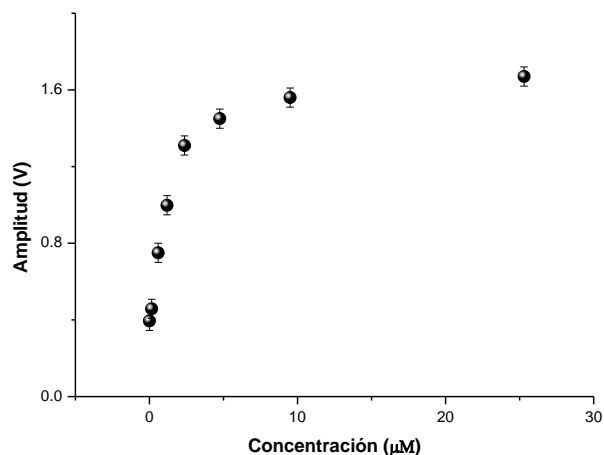


Figura 27. Amplitudes medidas para soluciones de azul de metileno a diferentes concentraciones a una distancia fija de 200 μ m entre la punta del sensor y la muestra. Las líneas verticales son las barras de error.

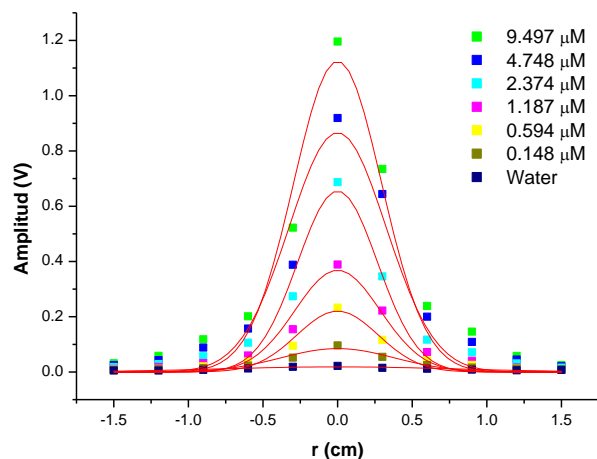


Figura 28. Señal en función de la distancia radial del haz de excitación para soluciones de azul de metileno a distintas concentraciones. Los puntos cuadrados son los datos experimentales y las líneas continuas son el mejor ajuste a la función Gaussiana de la ecuación (81).

En la figura 28 se muestran las amplitudes de la señal del refractómetro en función de la distancia radial del haz de excitación, para muestras con distintas concentraciones de azul de metileno. Los puntos experimentales describen un comportamiento Gaussiano, que se corresponde con el perfil del haz de excitación que da origen a la formación de una lente cilíndrica de origen térmico en la muestra. Haciendo el mejor ajuste de mínimos cuadrados de los datos experimentales con la ecuación (81) se determinó que el radio promedio del haz de excitación es $r_0 = 0.36 \pm 0.04 \text{ cm}$, valor que coincide con el reportado por el fabricante.

La contribución en esta segunda parte del capítulo dos se centra en la mejora de un refractómetro de fibra óptica para la detección de solutos a bajas concentraciones. Esto se logró incorporando al montaje convencional de un refractómetro de fibra óptica un haz de excitación que genera cambios en el índice de refracción de la muestra a través del efecto de lente térmica. Con esta mejora se obtuvo un sistema capaz de determinar la concentración de solutos a nivel micromolar, lo cual se demostró en soluciones de azul de metileno.

Conclusiones

- Se redujo de 162 a 30ml la cantidad de muestra necesaria para medir en el sistema basado en la técnica del hilo caliente. Esto debido al rediseño y la reducción en las dimensiones del soporte del hilo de platino, el contenedor y la longitud del hilo de platino.
- Se encontró que la conductividad térmica de compuestos medidos con la técnica del hilo caliente no puede ser modelada usando solo la dependencia de las conductividades térmicas de sus componentes, como se da en el caso de las teorías de medio efectivo. Para una interpretación correcta, la relación entre la resistencia eléctrica del hilo y las resistencias térmicas de los fluidos constituyentes deben ser tomadas en cuenta.
- Se midió la conductividad térmica de muestras de dos capas no miscibles y se obtuvieron resultados que deben ser interpretados como un arreglo en serie de resistencias térmicas y no en paralelo como predice la dirección del flujo de calor.
- Se propuso una modificación del modelo serie común, considerando una resistencia térmica de interfaz y los resultados demuestran que este modelo ajusta de mejor manera a los resultados experimentales que el modelo serie común.
- Se aplicó el modelo serie mejorado al caso de nanofluidos idealizando a estos como una muestra de tres capas (nanopartículas, fluidos base y una interfaz entre ellos) y los resultados demuestran que este modelo reproduce los datos experimentales del aumento de la conductividad térmica en nanofluidos con una concentración de nanopartículas conocida.
- Se llevó a cabo la implementación y puesta a punto de un espectrómetro de lente térmica, basado en el esquema a modos desacoplados, en el que el haz de excitación se enfoca sobre la muestra y el de prueba es un haz colimado con un diámetro varias veces mayor al del haz de excitación. Esta configuración ofrece la mayor sensibilidad de la técnica así como facilidad en montaje y alineación del sistema de medición.
- Se demostró que gracias a la alta sensibilidad que ofrece el esquema a modos desacoplados es posible emplear una fuente de luz blanca para generar el haz de excitación del espectrómetro de lente térmica. Ya que hasta ahora los altos costos de los láseres sintonizables y las pocas longitudes de onda disponibles habían sido una gran limitante para el desarrollo de este tipo de espectroscopia.
- Se comprobó que la espectroscopia de lente térmica y la comúnmente usada espectroscopia de transmisión proveen espectros distintos cuando la muestra es dispersora de luz y a partir de las diferencias entre estos espectros se determinó la eficiencia cuántica de dispersión de este tipo de muestras.
- Se hizo uso del efecto de lente térmica en un refractómetro de fibra óptica para incrementar su sensibilidad para la detección de solutos a bajas concentraciones. Para ello se agregó un haz de excitación al montaje convencional, el cual genera cambios en el índice de refracción de la muestra, debido a su absorción en ella, induciendo la formación de una lente cilíndrica de origen térmico que altera la cantidad de luz reflejada por la muestra hacia el detector. Con esta modificación se obtuvo un sistema capaz de detectar solutos a nivel micromolar.

Trabajo a Futuro

En la técnica del alambre caliente es importante estudiar con más detalle, tanto experimental como mediante simulación matemática, las características y origen de la capa interfacial que puede aparecer en muestras inhomogéneas.

Utilizar la técnica de alambre caliente no solo como una técnica de caracterización térmica de sustancias, sino también como un método que permita discriminarlas al considerar alguna variable física que las relacione.

Automatizar el espectrómetro de lente térmica para disminuir el tiempo de adquisición de los espectros, así como la incertidumbre en las mediciones, y adecuarlo para la medición simultánea de los espectros de lente térmica y de transmitancia óptica. La incorporación de un amplificador sincrónico podría permitir la obtención de información útil a partir de la fase de la señal fototérmica medida a diferentes frecuencias de modulación del haz de excitación.

Modificar el refractómetro de fibra óptica para monitorear no solamente la amplitud, sino también la fase de la señal, y estudiar su comportamiento en diferentes situaciones experimentales.

Productos de la Tesis

Publicaciones

- S. Alvarado, E. Marín, A. Calderón and A. Marcano. **Improvement of an optical fiber sensor for the detection of low concentrations of solutes using the photothermal effect.** Thermochemica Acta, 593, 12–15, (2014).
- Aristides Marcano, Salvador Alvarado, Junwei Meng, Daniel Caballero, Ernesto Marín and Raymond Edziah. **White light photothermal lens spectrophotometer for determination of absorption in scattering samples.** Applied Spectroscopy, Vol.68, 680-685 (2014).
- E. Marín, A. Bedoya, S. Alvarado, A. Calderon. **An explanation for anomalous thermal conductivity behavior in nanofluids as measured using the hot-wire technique.** Journal of Physics D: Applied Physics, Vol.47, 85501-85508 (2014).
- Aristides Marcano Olaisola, Salvador Alvarado Ramírez and Ernesto Marín Moares. **Detecting absorption spectra of turbid media using a White light photothermal lens spectrophotometer.** Advance photonics, Memorias de congreso (2013).
- S. Alvarado, E. Marín, A.G. Juárez, A. Calderón and R. Ivanov. **A hotwire method based thermal conductivity measurement apparatus for teaching purposes.** European Journal of Physics, Vol. 33, 897-906 (2012).
- S. Alvarado, E. Marín, A.G. Juárez, A. Calderón and R. Ivanov. **Sistema automatizado para la medición de la conductividad térmica de líquidos mediante el método del alambre caliente.** Revista Mexicana de Física, Vol. 57, 3, 259-265 (2011).

Estancia de Investigación

Delaware State University (DESU). Laboratorio de óptica cuántica. Delaware, Estados Unidos. Septiembre de 2012 a Marzo de 2013.

Participación en congresos

- **VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum.** “Optical fiber sensor application for detection of absorbing species improved by the photothermal effect”. Ensenada, México, Octubre 2014.
- **20th European Conference on the Thermophysical Properties.** “Study of the photothermal effect using an optical fiber sensor and its application for detection of absorbing species” Porto, Portugal, Septiembre 2014.
- **5to. Encuentro de investigadores de la red de nanociencia y micro-nanotecnología 2013.** “Photothermal lens spectroscopy in light scattering samples”. México D.F., Noviembre 2013.
- **V International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum.** “Characterization of a commercial pzt sensor for its use in photothermal applications”. Chiapas, México, Septiembre 2012.
- **IV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum.** “Automated system for measuring the thermal conductivity of liquids based on hot wire method”. Puerto Vallarta, México, Septiembre 2011.

Bibliografía

- [1] J. B. Thorne, D. Bobbitt, *Appl. Spectrosc.*, 47(3), 360 (1993).
- [2] J. Georges, *Talanta*, 48(3), 501 (1999).
- [3] G. Eden, W. Schröer, *Opt. Commun.*, 63(2), 135 (1987).
- [4] M. E. Long, R. L. Swofford, A.C. Albrecht, *Science*, 191(4223) 183 (1976).
- [5] R. D. Snook, R. D. Lowe, *Analyst*, 120(8), 2051 (1995).
- [6] S. E. Bialkowski, *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis* (Jhon Wiley and Sons, New York, 1996).
- [7] A. Marcano, C. Loper, N. Melikechi, *J. Opt. Soc. Am. B.*, 19(1), 119 (2002).
- [8] M. J. Assael, K. D. Antoniadis, W. H. Wakeham, *Int. J. Thermophys.*, 31, 1051 (2010).
- [9] U. S. Choi, *Nanofluid technology: current status and future research Korea–US Technical Conf. on Strategic Technologies* (Vienna, VA, 1998).
- [10] J. A. Eastman, U. S. Choi, S. Li, G. Soyeze, L. J. Thompson, R. J. Di Melfi, *Mater. Sci. Forum*, 312–314, 629 (1999).
- [11] X. Q. Wang, A. S. Mujumdar, *Int. J. Therm. Sci.*, 46, 1 (2007).
- [12] D. G. Cahill et al, *J. Appl. Phys.*, 93, 793 (2003).
- [13] J. J. Vadasz, S. Govender, P. Vadasz, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 48, 2673 (2005).
- [14] E. Marín, *Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón.*, 5, 1007 (2007).
- [15] E. Marín, A. Calderón, D. Díaz, *Anal. Sci.*, 25, 705 (2009).
- [16] R. Ivanov, E. Marín, I. Moreno, C. Araujo, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43, 225501 (2010).
- [17] J. Buongiorno, *J. Appl. Phys.*, 106, 094312 (2009).
- [18] C-W. Nan, R. Birringer, D. R. Clarke, H. Gleiter, *J. Appl. Phys.*, 81, 6692 (1997).
- [19] P. Keblinski, R. Prasher and J. Eapen, *J. Nanopart. Res.*, 10, 1089 (2008).
- [20] S. M. S. Murshed, *J. Nanopart. Res.*, 11, 511 (2009).
- [21] H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, “*Conduction of Heat in Solids*”, 2ed. (Clarendon Press, Oxford, 1959).
- [22] G. J. Kluitenberg, J. M. Ham, K. L. Bristow, *Soil Sci. soc. Am. J.*, 57, 1444 (1993).
- [23] J. Kestin, W. A. Wakeham, *Physica*, 92A, 102 (1978).
- [24] Y. A. Cengel, “*Transferencia de calor y masa*” un enfoque práctico, 3ed., (McGraw-Hill, 2007).
- [25] A. Salazar, *Eur. J. Phys.*, 24, 351 (2003).
- [26] E. V. Timofeeva, D. S. Smith, W. Yu, D. M. France, D. Singh, J. L. Routbort, *Nanotechnology*, 21, 215703 (2010).
- [27] S. P. Jang, S. U. S. Choi, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 4316 (2004).
- [28] J. W. Gao, R. T. Zheng, H. Ohtani, D. S. Zhu, G. Chen, *Nano Lett.*, 9, 4128 (2009).
- [29] R. Prasher, P. E. Phelan, P. Bhattacharya, *Nano Lett.*, 6, 1529 (2006).
- [30] S. Alvarado, E. Marín, A. G. Juárez, A. Calderón, R. Ivanov, *Eur. J. Phys.* 33, 897 (2012).
- [31] M. Khayet, J. M. Ortiz, *Int. J. Thermophysics*, 26, 3 (2005).
- [32] R. P. Tye, *Thermal Conductivity vol. 1* (Academic Press: London & New York, 1969).
- [33] T. P. Teng , Y. H. Hung, T. C. Teng, H. E. Mo, H. G. Hsu, *Appl. Therm. Eng.*, 30, 2213 (2010).
- [34] S. Lee, S. U. S. Choi, S. Li, J. A. Eastman, *J. Heat Transfer*, 121, 280 (1999).
- [35] S. H. Kim, S. R. Choi, D. Kim, *J. Heat Transfer*, 129, 298 (2007).
- [36] H. Xie, J. Wang, T. Xi, Y. Lui F. Ai, *J. Appl. Phys.*, 91, 4568 (2002).
- [37] M-S. Liu, M. C-C. Lin, I-T. Huang, C-C. Wang, *Chem.Eng. Technol.*, 29, 72 (2006).
- [38] J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu, L. J. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 718 (2001).

- [39] X. F. Zhou, L. Gao, *J. Appl. Phys.*, 100, 024913 (2006).
- [40] S. A. Angayarkanni, J. Philip, *J. Phys. Chem. C*, 117, 9009 (2013).
- [41] J. Eapen, J. Li, S. Yip, *Phys. Rev. E*, 76, 062501 (2007).
- [42] N. Prabhat, J. Buongiorno and L. W. Hu, *J. Nanofluids*, 1, 55 (2012).
- [43] P. D. Shima, J. Philip, B. Raj, *J. Phys. Chem. C*, 114, 18825 (2010).
- [44] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S Porto, J. R. Whinnery, *J. Appl. Phys.*, 36, 3 (1965).
- [45] K. E. Rieckhoff, *J. Appl. Phys. Lett.*, 9, 87 (1966).
- [46] M. E. Long, R. L. Swofford, A. C. Albrecht, *Science*, 191, 183 (1976).
- [47] K. Miyaishi, T. Imasaka, N. Ishibashi, *Anal. Chem.*, 53, 2039 (1982).
- [48] M. E. Long, R. L. Swofford, A. C. Albrecht, *Science*, 191, 183 (1976).
- [49] M. Sheik-Bahae, J. Wang, R. De Salvo, D.J. Hagan, E.W. Stryland, *Opt. Lett.*, 17, 258 (1992).
- [50] H. Ma, A. S. Gómes, C. B. Araujo, *Appl. Phys. Lett.*, 59, 2666 (1991).
- [51] J. Castillo, V. P. Kozich, A. Marcano, *Opt. Lett.*, 19, 171 (1994).
- [52] J. Shen, R. D. Lowe, R. D. Snook, *Chem. Phys.*, 165, 385 (1992).
- [53] A. Marcano, C. Loper, N. Melikechi, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 3415 (2001).
- [54] M. L. Baesso, J. Shen, R. D. Snook, *J. Appl. Phys.*, 75, 3732 (1994).
- [55] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, M. L. Baesso, *J. Non-Cryst. Sol.*, 273, 215(2000).
- [56] A. Marcano, L. Rodríguez, *Revista de la Sociedad Venezolana de Química*, 25, 17 (2002).
- [57] A. Rosencwaig, Y. H. Pao, *Opto-acoustic Spectroscopy and Detection* (Academic Press, New York, 1977).
- [58] R. Dennemeyer, *Introduction to Partial Differential Equations and Boundary Value Problems* (McGraw-Hill, New York, 1968).
- [59] J. Stone, *J. Opt. Soc. Am.*, 62, 327 (1972).
- [60] C. Hu, J. R. Whinnery, *Appl. Opt.*, 12, 72 (1973).
- [61] S. Wu, N. J. Dovichi, *J. Appl. Phys.*, 67, 1170 (1990).
- [62] F. W. Dabby, R. W. Boyko, C. Shank, J. R. Whinnery, *IEEE J. Quantum Electron*, 5, 516 (1969).
- [63] J. R. Whinnery, *Acc. Chem. Res.*, 7, 225 (1974).
- [64] R. D. Snook, R. D. Lowe, M. L. Baesso, *Analyst*, 123, 587 (1998).
- [65] A. E. Siegman, *An Introduction to Lasers and Masers*, 2ed. (McGraw-Hill, 1971).
- [66] S. J. Sheldon, L. V. Knight, J. M Thorne, *Appl. Opt.*, 36, 8710 (1997).
- [67] S. J. Sheldon, L. V. Knight, J. M, Thorne, *Appl. Opt.*, 21, 1663 (1982).
- [68] A. J. Twarowski, D. S. Kliger, *Chem. Phys.*, 20(2), 253 (1977).
- [69] J. F. Power, *Appl. Opt.* 29, 52 (1990).
- [70] A. Marcano, N. Melikechi. *Appl. Spectrosc.*, 61(6), 659 (2007).
- [71] X. Liu, M. Atwater, J. Wang, Q. Huo. *Colloids Surf. B.*, 58(1), 3 (2007).
- [72] A. Marcano, H. Cabrera, M. Guerra, L. A. Cruz, C. Jacinto, T. Catunda, *J. Opt. Soc. Am. B.* 23(7), 1408 (2006).
- [73] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon Press Inc., NewYork, 1975).
- [74] A. Suhadolnik, A. Babnik, J. Mozina, *Sens.Actuators B*, 29, 428 (1995).
- [75]<http://www.philtec.com/downloadssupport/documentlibrary/documents/datasheets/datasheetrc62.pdf>
- [76] S. Binu, V. P. Mahadevan Pillai, V. Pradeepkumar, B. B. Padhy, C. S. Joseph, N. Chandrasekaran, *Mater.Sci.Eng.C*, 29, 183 (2009).