



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO

INSTITUTO DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS

**CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y TÉRMICA DE PELÍCULAS
DE HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA DE CU-AL
DECORADAS CON NANOPARTÍCULAS DE ORO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN EL AREA DE FÍSICA

PRESENTA:

MIGUEL ANGEL CEJA MORALES

DIRECTOR DE TESIS:

DR. PABLO GENARO MARTÍNEZ TORRES



MORELIA MICH. AGOSTO DE 2019

A mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi Asesor, el Dr. Pablo Genaro Martínez Torres, por todo el apoyo y conocimiento que me brindo, así como el tiempo que se tomó para abarcar la práctica y la teoría para que este trabajo y los que vienen se lleven a cabo. A la Dra. Nikte Gómez por ser mi maestra y compañera de laboratorio por ayudarme enseñándome también muchísimas cosas.

A mi familia, a mis padres, hermanos, mi cuñada y mi suegrita por estar siempre aquí conmigo en la buenas y malas. A mi esposa y a mi bebé que se toman el tiempo para apoyarme, estar conmigo y sobre todo para comprenderme a cada momento.

A conacyt y al IFM de la UMSNH por el apoyo económico que brindan.

RESUMEN

Los hidróxidos de doble capas son un tipo de material en capas que pertenecen a la familia de las arcillas y son consideradas como un tipo de material 2 dimensional. Este tipo de estructura es interesante debido a que es única, es relativamente fácil de síntesar, tiene una distribución uniforme de cationes metálicos y tiene aniones que están intercalados entre las capas, además de su alta estabilidad química y térmica. Las característica más sobresaliente de este material son sus aplicaciones, entre las cuales destacan las tecnologías de suministro de drogas y genes, descontaminantes de suelo y agua , catálisis, supercapacitores, nanocompuestos, entre otras.

En este trabajo se estudiarán las propiedades ópticas y térmicas del hidróxido de doble capa de cobre y aluminio (Cu-Al LDH). Durante la elaboración del Cu-Al LDH se observaron diferentes estructuras cristalinas para diferentes pH, de las cuales también se extrajeron sus propiedades ópticas y térmicas. Obtenido el compuesto de Cu-Al LDH, se trabaja con este haciendo diferentes compositos de nanopartículas de Oro (Au-NPs), de los cuales también se identifican sus propiedades.

La estructura cristalina de las muestras fueron identificadas usando difracción de rayos X, la morfología usando un análisis de SEM, las propiedades ópticas fueron analizadas empleando la técnica de espectroscopía ultra violeta visible (UV-Vis), por último, las propiedades térmicas fueron analizadas mediante la técnica de radiometría fototérmica infrarroja e implementando modelos matemáticos. Con estos modelos se lograron ajustar múltiples parámetros, logrando extraer propiedades como la difusividad y la efusividad térmica.

Palabras clave: hidróxido de doble capa, nanopartículas de Oro, radiometría fototérmica, difusividad térmica, emisividad térmica.

Abstract

Layered double hydroxides (LDH) are a type of layered materials that belong to the anionic clay family and are considered as a particular class of 2-dimensional material. This type of structure is interesting due to its unique relatively, relatively easy synthesis, it has a uniform distribution of metal cations and has anions that are intercalated between the layers, in addition to its high chemical and thermal stability. The most outstanding feature of those materials are their applications, among which the technologies of drug and gene supply, soil and water decontaminants, catalysis, supercapacitors, nanocomposites, among others.

In this work, the optical and thermal properties of copper and aluminum double layer hydroxide (Cu-Al LDH) will be studied. During the elaboration of the Cu-Al LDH different crystalline structures were observed for different pH, from which they were also extracted its optical and thermal properties. Obtained the Cu-Al LDH compound, it is worked with this making different compounds of Gold nanoparticles (Au-NPs), of which their properties are also identified.

The crystal structure of the samples were identified using X-ray diffraction, the morphology using an SEM analysis, the optical properties were analyzed using the technique of ultra violet visible spectroscopy (UV-Vis), finally the thermal properties were analyzed using the infrared photothermal radiometry technique and implementing mathematical models. With these models, multiple parameters were adjusted, managing to extract properties such as diffusivity and thermal fusivity.

Keywords: layered double hydroxides, Gold nanoparticles, photothermal radiometry, thermal diffusivity, thermal effusivity.

Índice general

1. Introducción	13
2. Teoría	17
2.1. Una dimensión	21
2.1.1. Infinito	21
2.1.2. Una Capa de material	24
2.1.3. Una Capa de material rodeada	27
2.1.4. Dos Capa con revestimiento	28
2.1.5. Absorción óptica	30
2.1.6. Una Capa con propiedades ópticas dentro de un gas	31
2.1.7. 2 Capa Delgada dentro de un gas, la primera capa con propiedades ópticas y la segunda sin propiedades ópticas	33
2.1.8. 2 Capa Delgada dentro de un gas, la primera capa sin propiedades ópticas y la segunda con propiedades ópticas	34
2.2. Tres dimensiones	36
3. Experimentación	39
3.1. Síntesis de Cu-Al LDH	39
3.2. Variación de pH	40
3.3. Variación de Au-NPs	40
3.4. Elaboración de muestras.	41
3.5. Difracción de Rayos X	43
3.6. Espectro Ultra Violeta Visible	43
3.7. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	44
3.8. Microscopio Electrónico de Barrido	44
3.9. Radiometría fototérmica infrarroja	45
4. Resultados Experimentales y discusiones	47
4.1. Difracción de Rayos X	47
4.2. Ultra Violeta Visible	48
4.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	50

4.4. Microscopio Electrónico de Barrido	51
4.5. Radiometría fototérmica infrarroja	55
5. Conclusiones	65

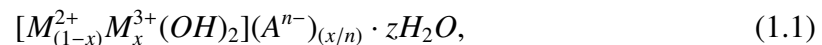
Capítulo 1

Introducción

La caracterización de materiales se refiere al establecimiento de las cualidades que presenta un material determinado a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, biológicas, etc. Este es un tema de actualidad ya que hoy en día existen una infinidad de materiales y un extenso número de técnicas y aplicaciones para ellos. En particular en este trabajo se tiene un concreto interés en los Hidróxidos de doble capa de Cobre y Aluminio y en las Nanopartículas de oro.

Hidróxido de doble capa

El Hidróxido de doble capa o LDH, por sus siglas en inglés, son un tipo de materiales en capas que pertenecen a la familia de las arcillas aniónicas y suelen considerarse como una clase de materiales en dos dimensiones [?]. Los primeros en demostrar la estructura y propiedades del LDH por medio de difracción de rayos X en polvo fueron Allmann (1968) y Taylor (1969)[?]. Ellos descubrieron que los LDH tienen una estructura muy similar al mineral hidrotalcita (HT), el cual es un carbonato de hidroxilo de magnesio y aluminio natural $(Mg_6)Al_4(OH)_16CO_3 \cdot 4H_2O$, usado comúnmente en medicamentos antiácidos. La forma general de dicha estructura química es dada por



donde M^{2+} representa metales divalentes (e.g., Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , or Zn^{2+}), M^{3+} metales trivalentes (e.g., Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Mn^{3+} o Fe^{3+}) y A^{n-} representa a los aniones (e.g., OH^{1-} , F^{1-} , NO_3^{1-} , Cl^{1-} , CO_3^{2-} o SO_4^{2-} que están anclados entre capas como se aprecia en la figura ?? en la cual también es posible nota que se forman octaédros, donde los metales divalentes o trivalentes permanecen en el centro del octaedro, mientras que en los bordes se ubican los hidróxidos y a su vez dos de estos comparten los bordes de otro octaedro que en su interior tiene otro metal divalentes o trivalentes así hasta formar una capa plana y neutra enlazada por OH [?]. Esta distribución se repite en todo el material

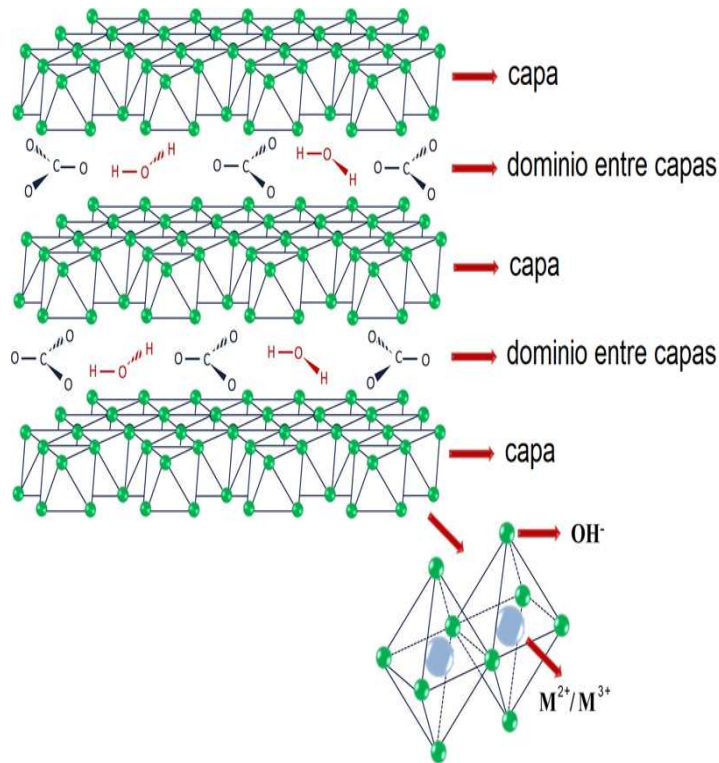


Figura 1.1: Estructura del LDH. Adaptada de [?].

formando una serie de planos paralelos cuyos bordes superior e inferior son OH y puesto que estos tienen carga -1 no pueden unirse entre sí y es aquí donde los aniones toman partido colocándose dentro de dos capas de OH para formar un LDH y es aquí también el origen del nombre.

En la literatura se reporta que la fase de composición fija (x) está limitada

$$0,10 \leq x \leq 0,33, \quad (1.2)$$

de igual modo es reportado que la razón molar entre los metales divalentes y trivalentes

$$(M^{2+}/M^{3+}) \in [1, 6]. \quad (1.3)$$

Una de sus principales características es que presenta una gran biocompatibilidad, alta estabilidad química, solubilidad dependiente de pH como veremos más adelante [?], fácil síntesis, única estructura, además del gran número de posibles combinaciones de metales que pueden ser usados para sintetizarse. Los LDH presentan muchas aplicaciones como en farmacéuticas y cosméticas como proponen en [?] para vitaminas, drogas y hebras de ADN, degradación de diferentes tintes con aplicaciones para la industria textil como lo presentan [?], además son comúnmente empleadas en catálisis como lo desarrollan en [?], en la agri-

cultura ayudando al crecimiento de plantas y como sistema para almacenar y retención más lenta de nutrientes y agroquímicos, también se aprovecha su uso en procesos de adsorción como descontaminantes del suelo y agua [?]. Además se usa en supercapacitores, sensores híbridos, purificación de agua, entre otros, como presenta [?].

Nanopartículas de Oro

Los nanopartículas (NPs) son arreglos estructurados entre 1 – 100nm, pueden clasificarse en diferentes grupos dependiendo de su tamaño, forma o propiedades. Los diferentes grupos incluyen fullerenos, NPs metálicas y NPs cerámicas [?]. Los NPs poseen propiedades físicas y químicas únicas debido a su gran área superficial y sus tamaños a nanoescala, así mismo pueden ser usados para desarrollar y mejorar otros materiales.

En esta tesis se trabajará con Nanopartículas de Oro (Au-NPs), las cuales a través de los años se han ido desarrollando en muchas áreas, como por ejemplo en la biomedicina ya que presentan buenos resultados para la detección de anticuerpos, polímeros, fármacos, entre otros como es mostrado por [?]. Las NPs presentan una baja toxicidad, es por ello que se han implementado aplicaciones como la entrega de medicamentos o de genes como lo presentan en [?]. También presentan potencial como agentes foto terapéuticos en el tratamiento del cáncer y virus de la hepatitis B [?]. Otras aplicaciones notables con las Celdas Fotovoltaicas Organicas, Sondas Sensoriales, Conductores Electrónicos, Catálisis y mejoramiento en el análisis huellas dactilares.

En la figura ?? se presentan algunas de las estructuras que pueden llegar a formar las nanopartículas de oro, las cuales como se mencionó, tienen diferentes características, donde el tamaño y forma de las NPs dependerá de la técnica empleada. En nuestro caso, se implementa la técnica propuesta por [?], dando como resultado Au-NPs esféricas.

A pesar del gran desarrollo y aplicaciones que tienen las nanopartículas, aun es posible mejorar algunos aspectos es por ello se trabaja en conjunto con los Hidróxido de Doble Capa y las Au-NPs. En específico se trabaja con Cobre (Cu) y Aluminio (Al), para formar un Hidroxido de doble capa de Cobre y Aluminio. Se opto por trabajar con estos dos materiales, ya que por si solos, presentan muy alta conductividad térmica en comparación con otros metales más comunes. Por ello es lógico pensar que tal combinación exhibe aun mejor propiedades térmicas y pensar en aplicaciones como celdas solares, calentadores solares, sensores de calor, etcétera. Para ello es conveniente determinar tales propiedades y esto se hace con la técnica de radiometría fototérmica.

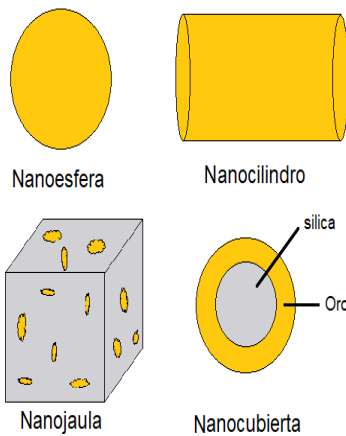


Figura 1.2: Tipos de Nanopartículas [?].

Caracterización de materiales

Se emplean diferentes técnicas para caracterizar materiales, pero en la que se enfatizará más es en la radiometría fototérmica. Esto es ya que a escala nanométrica y escalas macroscópicas, los materiales no se comportan de la misma manera. Esto es posible observarlo ya que las propiedades electromagnéticas, ópticas y térmicas difieren enormemente de las de sus correspondientes a macroscópica. Por ejemplo, como se verá más adelante, las Au-NPs presentan un color rojo como el vino mientras que el oro a escalas mayores es de color amarillo.

Para el caso de las propiedades ópticas y fototérmicas de las Au-NPs se da por las oscilaciones resonantes de los electrones libres en presencia de luz, gracias a la cual las NPs pueden radiar o absorber luz que se transforma en calor. Las nanopartículas emiten un intenso calor cuando son estimuladas con la frecuencia correcta de alguna fuente de calor, ya sea un láser, microondas, ultrasonido, o alguna otra. Es por esto que una pequeña cantidad de Au-NPs puede calentar localmente un área de mil veces su tamaño, esto da pie a muchas más aplicaciones, como un calefactor nanoscópico que se activa con luz, tratamientos contra tumores, calentadores solares, entre otros.

La Radiación Fototérmica Infrarroja es un método completamente óptico para medir propiedades térmicas y propiedades ópticas.

Se caracteriza por ser un método no invasivo y no contactivo para medir, es decir;

Se basa en gradientes de temperatura o flujos de calor. Al tener un flujo de calor...

Capítulo 2

Teoría

Como ya se menciona, el método empleado para medir propiedades térmicas como la difusividad y la efusividad es el método de radiometría fototérmica infrarroja, por ello es conveniente realizar un estudio detallado de transferencia de temperatura

Cuando existe una diferencia de temperatura en un medio o existe un cambio de temperatura entre dos o más cuerpos, ocurre una transferencia de calor. Existen tres tipos de transferencia de calor: por conducción, por convección y por radiación.

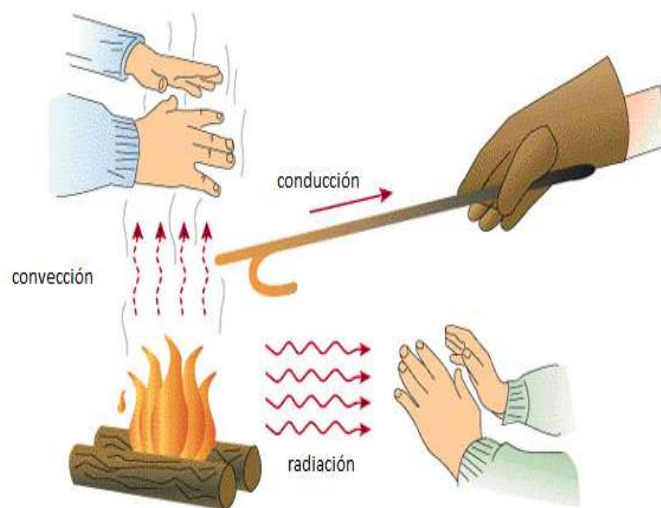


Figura 2.1: Diferentes tipos de transferencia de calor.

La transferencia de calor por **conducción** se presenta en los sólidos ya que la energía térmica es transferida por vibración, para el caso de un metal esta se da por el intercambio de electrones [?]. En este caso, la ecuación de propagación de calor es conocida como la

ley de Fourier y el flujo de calor unidimensional es:

$$q_{cond} = -k \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (2.1)$$

el signo "−" es por el hecho que el calor es transferido del cuerpo con mayor temperatura al cuerpo con menor temperatura. Este flujo, $q_{cond}(Wm^2)$, es la razón de transferencia de calor por unidad de área en dirección x , la cual es proporcional al gradiente de temperatura en esta dirección $\frac{\partial T}{\partial x}$. k se conoce como conductividad térmica, la cual mide la capacidad de conducción de los materiales, cuyas unidades son $W/(m^{\circ}K)$.

La transferencia de calor por **convección** puede darse ya sea debido a un movimiento molecular aleatorio (difusión) o por transferencia de energía por bulto, movimiento de un fluido en contacto con la superficie calentada [?]. Este tipo de transferencia de calor es determinado por la ley de enfriamiento de Newton:

$$q_{conv} = h(T_s - T_{\infty}), \quad (2.2)$$

donde h es el coeficiente de transferencia de calor convectivo. Este flujo está dado en términos de la diferencia de temperaturas de la superficie y la del fluido.

La transferencia de calor por **radiación** es una característica del material a temperatura distinta de cero y ocurre por la emisión de energía electromagnética [?]. La radiación es transportada por ondas electromagnéticas y no requieren de un medio conductor, al contrario de la transmisión por conducción o convección. Esta transferencia de calor es determinada por la ley de Stefan-Boltzmann (S-B) que para una radiación perfecta es:

$$q_{rad} = \sigma_{SB} T_s^4, \quad (2.3)$$

con T_s la temperatura absoluta ($^{\circ}K$) de la superficie y $\sigma_{SB} = 5,67 \times 10^{-8} Wm^2 K^{-4}$ la constante de Stefan-Boltzmann. Sin embargo el flujo emitido real en la práctica es:

$$q_{rad} = \epsilon \sigma_{SB} T_s^4, \quad (2.4)$$

con ϵ la emisividad que caracteriza la propiedad radiactiva de la superficie indicando cuán eficiente es respecto a la radiación ideal.

En este trabajo nos enfocaremos sólo en la conducción de calor y no en las demás.

Suponga que se tiene un medio en el cual puede ser posible tener una diferencia de temperatura. De este modo, es posible tener una transferencia de calor y en particular una por conducción y para tener una distribución de la temperatura tanto espacial como temporal aplicamos el principio de energía a un pequeño diferencial de volumen de dicho medio.

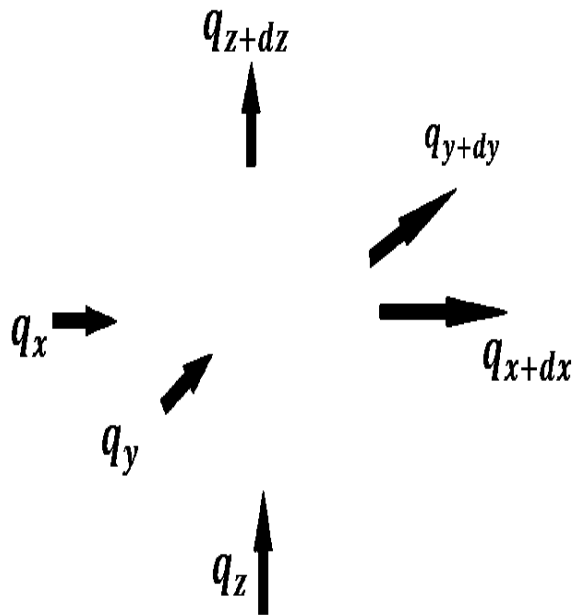


Figura 2.2: Conducción de calor en un diferencial de volumen usando coordenadas cartesianas.

Usando el principio de conservación de energía se tiene:

$$Q_{ent} + Q_{gen} - Q_{sal} = Q_{alm}. \quad (2.5)$$

Q_{ent} es la razón del flujo de energía que entra al diferencial de volumen dado por

$$Q_{den} = q_x + q_y + q_z. \quad (2.6)$$

Q_{gen} es la razón del flujo de la energía que se genera dentro del diferencial de volumen dada por

$$Q_{gen} = g(dx dy dz). \quad (2.7)$$

Q_{sal} es la razón del flujo de energía que sale del diferencial de volumen dada por

$$Q_{fue} = q_{x+dx} + q_{y+dy} + q_{z+dz}. \quad (2.8)$$

Q_{alm} es la razón del flujo de energía almacenada en el diferencial de volumen dada por

$$Q_{alm} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} (dx dy dz), \quad (2.9)$$

con ρ y c la densidad y capacidad calorífica específica del medio respectivamente, g es la razón de la generación de energía por unidad de volumen en el medio. Sustituyendo las ecuaciones (??-??) en la ecuación (??) obtenemos:

$$(q_x + q_y + q_z) + g(dxdydz) - (q_{x+dx} + q_{y+dy} + q_{z+dz}) = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dxdydz, \quad (2.10)$$

donde la transferencia de calor o el flujo de calor que entra puede ser sustituido de acuerdo a la ley de Fourier (??):

$$q_x = -kdydz \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_x, \quad q_y = -kxdz \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_y, \quad q_z = -kxdy \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_z, \quad (2.11)$$

de igual modo para el calor que sale, con la diferencia que para este caso se aplica una expansión de Taylor:

$$q_{x+dx} = q_x + \frac{\partial q_x}{\partial x} dx, \quad q_{y+dy} = q_y + \frac{\partial q_y}{\partial y} dy, \quad q_{z+dz} = q_z + \frac{\partial q_z}{\partial z} dz. \quad (2.12)$$

Sustituyendo las ecuaciones (?? y ??) en (??) tenemos:

$$-\left(\frac{\partial q_x}{\partial x} dx + \frac{\partial q_y}{\partial y} dy + \frac{\partial q_z}{\partial z} dz\right) + g dxdydz = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dxdydz \quad (2.13)$$

del cual obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k dy dz \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx + \frac{\partial}{\partial y} \left(k dx dz \frac{\partial T}{\partial y} \right) dy + \frac{\partial}{\partial z} \left(k dx dy \frac{\partial T}{\partial z} \right) dz + g dxdydz = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dxdydz, \quad (2.14)$$

la forma más general de la ecuación de difusión de calor en coordenadas cartesianas, la cual será la base de este análisis. La ecuación de difusión de calor establece que: en cualquier punto en un medio, la razón neta de conducción de calor que entra en un elemento de volumen más la razón de generación de calor dentro del elemento es igual a la razón del cambio de la energía térmica almacenada en aquel punto del medio [?].

La ecuación de calor puede simplificarse para producir 4 casos particulares:

- Conductividad térmica isotrópica (k -constante)

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{g}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.15)$$

donde $\alpha = k/\rho c$ es la **difusividad térmica** ($m^2 s^{-1}$). La difusividad térmica indica la razón a la cual el calor es distribuido en un materia.

- Sin generación de calor interna ($g = 0$)

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.16)$$

es llamada también la ecuación de Fourier o la ecuación de difusión.

- Estado estacionario con generación de calor interno ($T \neq T(t)$)

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{g}{k} = 0 \quad (2.17)$$

la cual es la ecuación de Poisson.

- Estado estacionario sin generación de calor interno ($T \neq T(t)$ y $g = 0$)

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0 \quad (2.18)$$

la cual es la ecuación de Laplace.

2.1. Una dimensión

Una vez que se tienen las bases de la propagación del calor lo primero que se implementa es el caso más simple, el caso en una dimensión (1D) y esto en la práctica se efectúa cuando se trabaja con fuentes de luz puntuales como un láser con radio de spot muy pequeño.

2.1.1. Infinito

El caso más ideal es considerar un medio infinito homogéneo e isotrópico que está sujeto a un calentamiento armónico plano en su superficie.

$$\frac{Q_0}{2} [1 + \cos \omega t] \quad (2.19)$$

que podemos reescribir en su parte real y parte imaginaria

$$\frac{Q_0}{2} + \frac{Q_0}{2} \operatorname{Re}[e^{-i\omega t}] \quad (2.20)$$

esta ecuación representa una onda, donde el término del lado izquierdo representa un desplazamiento de la onda y el término de la derecha es la parte oscilatoria de la onda, el cual es el término de interés.

Despreciando el primer término tenemos

$$\frac{Q_0}{2} \operatorname{Re}[e^{(-i\omega t)}]. \quad (2.21)$$

Si se trabaja con materiales tales que ($g = 0$), la ecuación de distribución de la temperatura que se encarga de estudiar el comportamiento de este modelo es la ecuación de difusión dada por ??:

$$\nabla^2 T - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (2.22)$$

si suponemos que la superficie calentada esta en el plano yz a $x = 0$, como en la figura podemos escribir ?? en forma unidimensional como

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad x \geq 0, t > 0, \quad (2.23)$$

la cual puede resolverse usando separación de variables proponiendo $T(x, t) = X(x)S(t)$ y sustituyendo en ??

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}[X(x)S(t)] = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t}[X(x)S(t)], \quad (2.24)$$

$$\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = \frac{1}{\alpha S(t)} \frac{\partial S(t)}{\partial t}, \quad (2.25)$$

$$\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = \frac{1}{\alpha S(t)} \frac{dS(t)}{dt} \equiv a^2, \quad (2.26)$$

donde a es constante. Resolviendo la parte de la derecha se tiene

$$\frac{dS(t)}{dt} = a^2 \alpha S(t), \quad (2.27)$$

o

$$\frac{dS(t)}{S(t)} = a^2 \alpha dt \quad (2.28)$$

usando separación de variables

$$\log(S(t)) = a^2(\alpha t) + A, \quad (2.29)$$

así

$$S(t) = B e^{a^2 \alpha t}, \quad B = e^A - \text{cons} \quad (2.30)$$

Para la parte de la derecha, se tiene:

$$\frac{d^2 X(x)}{d^2 x} = a^2 X(x) \quad (2.31)$$

la cual es una ecuación tipo oscilador armónico con solución

$$X(x) = Ce^{ax} + De^{-ax}. \quad (2.32)$$

Como estamos tratando el caso semi-infinito, imponemos condiciones de frontera. Para $x \rightarrow \infty \Rightarrow X \rightarrow 0$ y esto implica que $C = 0$. Entonces

$$X(x) = De^{-ax}, \quad x \geq 0. \quad (2.33)$$

Teniendo entonces:

$$T(x, t) = X(x)S(t) = De^{-ax}Be^{a^2at}, \quad x \geq 0. \quad (2.34)$$

Además tiene que satisfacer la condición de frontera la cual nos dice que la energía térmica periódica aplicada en la superficie se disipa por conducción como en un sólido. Para el caso de un modelo semi-infinito el flujo de calor en $x = 0, t > 0$ es dado por $-k \frac{\partial T(x)}{\partial x} = \frac{Q_0}{2} Re[e^{-i\omega t}]$. Así

$$-k \frac{\partial T(x)}{\partial x} = -k(-aDe^{-ax})|_{x=0}(Be^{a^2at}) = \frac{Q_0}{2} Re[e^{-i\omega t}] \quad (2.35)$$

$$ka(D)Be^{a^2at} = \frac{Q_0}{2} Re[e^{-i\omega t}], \quad (2.36)$$

igualando términos y definiendo $\bar{A} = BD$.

$$ka\bar{A} = \frac{Q_0}{2}, \quad y \quad a^2\alpha = -i\omega \quad (2.37)$$

$$\bar{A} = \frac{Q_0}{2ka}, \quad y \quad a = \sqrt{\frac{-i\omega}{\alpha}} = (1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} \equiv \sigma, \quad (2.38)$$

donde $Re(\sigma) \equiv \frac{1}{\mu} = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}$ se conoce como longitud de difusividad térmica, sustituyendo las variables tenemos:

$$T(x, t) = X(x)S(t) = \bar{A}e^{-\sigma x}e^{-i\omega t} = \frac{Q_0}{2k\sigma}e^{-(1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}x}e^{-i\omega t}$$

teniendo entonces:

$$T(x, t) = \frac{Q_0}{2k} \sqrt{\frac{\alpha}{\omega}} e^{-x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}} e^{i(\omega t - x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} - \frac{\pi}{4})} \quad (2.39)$$

por último y ya que es lo que en el laboratorio podemos medir, tomamos la parte real y la parte imaginaria de ?? y calculamos la amplitud y el argumento.

$$Amplitud = \frac{Q_0}{2k} \sqrt{\frac{\alpha}{\omega}} e^{-x \sqrt{\frac{\omega}{\alpha}}} \quad (2.40)$$

y

$$Fase = \left(\omega t - x \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} - \frac{\pi}{4} \right) \quad (2.41)$$

Por lo tanto

$$T(x, t) = \frac{Q_0}{2k} \sqrt{\frac{\alpha}{\omega}} e^{-x \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}} e^{i(\omega t - x \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} - \frac{\pi}{4})} \quad (2.42)$$

Es sabido que las ondas electromagnéticas al incidir en un medio pueden ser tanto reflejadas como transmitidas y lo mismo sucede en este caso. Diremos que la temperatura es reflejada cuando $T(x)$ es evaluada en $x = 0$ y similar cuando $T(x)$ es evaluado en su otro extremo, en este caso en $x = L$ se dirá que la temperatura es transmitida. El primer caso es con el que se trabajará debido al arreglo experimental que posteriormente se implementará, además del hecho que se trabaja con cambios de frecuencia y no cambios temporales ($t = 0$), es por ello que una vez que se encuentre el valor para la temperatura, se tendrá entonces:

$$T(x = 0, t = 0) = \frac{Q_0}{2k} \sqrt{\frac{\alpha}{\omega}} e^{i(-\frac{\pi}{4})} \quad (2.43)$$

2.1.2. Una Capa de material

Consideremos ahora un gas semi-infinito (convencionalmente el aire, pero funciona para cualquier gas), que esta en contacto con una capa de material homogéneo e isotrópico la cual esta sujeta a un calentamiento armónico plano, como en el caso anterior. Esto es:

$$\frac{Q_0}{2} Re[e^{-i\omega t}]. \quad (2.44)$$

Para este caso, lo que se encarga de estudiar el comportamiento de este modelo son dos ecuaciones de difusión de calor unidimensionales

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \frac{\partial T_1}{\partial t} = 0, \quad x \geq 0, t > 0, \quad (2.45)$$

$$\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \frac{\partial T_2}{\partial t} = 0, \quad x \geq 0, t > 0, \quad (2.46)$$

cuya solución general (vista anteriormente) es:

$$T_1(x, t) = (Ae^{\sigma_1 x} + Be^{-\sigma_1 x})e^{-i\omega t}, \quad \sigma_1 = (1 + i)\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_1}} \quad (2.47)$$

$$T_2(x, t) = (Ce^{\sigma_2 x} + De^{-\sigma_2 x})e^{-i\omega t}, \quad \sigma_2 = (1 + i)\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_2}}, \quad (2.48)$$

ahora usamos las condiciones de frontera siguientes para obtener la solución particular.

Para un material semi-infinito, en la frontera el flujo de temperatura se disipa por conducción como en un sólido:

$$-k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x}(x = 0, t) = \frac{Q_0}{2} e^{i\omega t}, \quad (2.49)$$

otra condición es la continuidad de la temperatura en la frontera de la capa es expresada como:

$$T_1(x = L, t) = T_2(x = L, t), \quad (2.50)$$

así mismo la continuidad del flujo de temperatura de la capa y el gas implica:

$$-k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x}(x = L, t) = -k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}(x = L, t) \quad (2.51)$$

y la condición de frontera en el infinito:

$$T_2(x \rightarrow \infty) = 0. \quad (2.52)$$

usando la ecuación (??)

$$\lim_{x \rightarrow \infty} (Ce^{\sigma_2 x} + De^{-\sigma_2 x})e^{-i\omega t} = Ce^{-i\omega t} e^\infty = 0, \quad (2.53)$$

así

$$C = 0, \quad (2.54)$$

de la ecuación (??) se obtiene

$$-k_1 \left[\sigma_1 (Ae^{\sigma_1 x} - Be^{-\sigma_1 x}) e^{i\omega t} \right]_{x=0} = -k_1 \sigma_1 (A - B) e^{i\omega t} = \frac{Q_0}{2} e^{i\omega t}, \quad (2.55)$$

así

$$A = -\frac{Q_0}{2k_1\sigma_1} + B, \quad (2.56)$$

de la ecuación (??)

$$(Ae^{\sigma_1 L} + Be^{-\sigma_1 L})e^{i\omega t} = De^{-\sigma_2 L}e^{i\omega t}, \quad (2.57)$$

así

$$Ae^{\sigma_1 L} + Be^{-\sigma_1 L} = De^{-\sigma_2 L}, \quad (2.58)$$

por último, de la ecuación (??) se tiene

$$-k_1(\sigma_1(Ae^{\sigma_1 L} - Be^{-\sigma_1 L})e^{i\omega t}) = -k_2(-\sigma_2(De^{-\sigma_2 L})e^{i\omega t}), \quad (2.59)$$

así

$$-\frac{k_1\sigma_1}{k_2\sigma_2} [Ae^{\sigma_1 L} - Be^{-\sigma_1 L}] = De^{-\sigma_2 L}. \quad (2.60)$$

Igualando la ecuación (??) y la ecuación (??)

$$Ae^{\sigma_1 L} + Be^{-\sigma_1 L} = -\frac{k_1\sigma_1}{k_2\sigma_2} [Ae^{\sigma_1 L} - Be^{-\sigma_1 L}] \quad (2.61)$$

definiendo $b = \frac{k_2\sigma_2}{k_1\sigma_1}$ y $R = \frac{1-b}{1+b}$

$$-A\left(1 + \frac{1}{b}\right)e^{\sigma_1 L} = B\left(1 - \frac{1}{b}\right)e^{-\sigma_1 L} \quad (2.62)$$

así

$$A = B \frac{\left(\frac{1}{b} - 1\right)}{\left(\frac{1}{b} + 1\right)} e^{-2\sigma_1 L} \quad (2.63)$$

sustituyendo en la ecuación (??) se tiene:

$$-\frac{Q_0}{2k_1\sigma_1} + B = B \frac{\left(\frac{1}{b} - 1\right)}{\left(\frac{1}{b} + 1\right)} e^{-2\sigma_1 L} = B(Re^{-2\sigma_1 L}) \quad (2.64)$$

$$B = \frac{Q_0}{2k_1\sigma_1} \left[\frac{1}{1 - Re^{-2\sigma_1 L}} \right] \quad (2.65)$$

$$A = \frac{Q_0}{2k_1\sigma_1} \left[\frac{Re^{-2\sigma_1 L}}{1 - Re^{-2\sigma_1 L}} \right] \quad (2.66)$$

sustituyendo ambas en la ecuación (??)

$$D = \frac{Q_0}{2k_1\sigma_1} \left[\frac{Re^{-\sigma_1 L}e^{\sigma_2 L} + e^{-\sigma_1 L}e^{-\sigma_2 L}}{1 - Re^{-2\sigma_1 L}} \right] \quad (2.67)$$

de este modo, sustituyendo A , B , C y D se tiene de las ecuaciones (??) y (??) que:

$$T_1(x, t) = \frac{Q_0}{2k_1\sigma_1} \left[\frac{Re^{-2\sigma_1 L}}{1 - Re^{-2\sigma_1 L}} e^{\sigma_1 x} + \frac{1}{1 - Re^{-2\sigma_1 L}} e^{-\sigma_1 x} \right] e^{-i\omega t} \quad (2.68)$$

$$T_2(x, t) = \frac{Q_0}{2k_1\sigma_1} \left[\frac{Re^{-\sigma_1 L} e^{\sigma_2 L} + e^{-\sigma_1 L} e^{-\sigma_2 L}}{1 - Re^{-2\sigma_1 L}} e^{-\sigma_2 x} \right] e^{-i\omega t}, \quad (2.69)$$

por último como se empleará un análisis por reflexión, solo se necesita ($T_1(x = 0, t = 0)$)e tiene:

$$T_1(0, 0) = \frac{Q_0}{2k_1\sigma_1} \left[\frac{1 + Re^{-2\sigma_1 L}}{1 - Re^{-2\sigma_1 L}} \right] \quad (2.70)$$

2.1.3. Una Capa de material rodeada

Se resuelve ahora un modelo para un capa de material homogéneo e isotrópico rodeada por un lado de aire y por el otro lado, de algún otro tipo de material que se extiende de tal modo que es posible tomarlo como un semi-infinito. Se induce un calentamiento armónico plano como en el caso anterior y se aplican las respectivas condiciones de frontera como se ve a continuación.

Para modelar este problema, se usan 3 ecuaciones diferenciales unidimensionales

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \frac{\partial T_1}{\partial t} = 0, \quad x \leq 0, t > 0, \quad (2.71)$$

$$\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \frac{\partial T_2}{\partial t} = 0, \quad x \geq 0, t > 0, \quad (2.72)$$

$$\frac{\partial^2 T_3}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_3} \frac{\partial T_3}{\partial t} = 0, \quad x \geq 0, t > 0, \quad (2.73)$$

de las cuales es conocida su solución general:

$$T_1(x, t) = (Ae^{\sigma_1 x} + Be^{-\sigma_1 x})e^{-i\omega t}, \quad \sigma_1 = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_1}} \quad (2.74)$$

$$T_2(x, t) = (Ce^{\sigma_2 x} + De^{-\sigma_2 x})e^{-i\omega t}, \quad \sigma_2 = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_2}}. \quad (2.75)$$

$$T_3(x, t) = (Ee^{\sigma_3 x} + Fe^{-\sigma_3 x})e^{-i\omega t}, \quad \sigma_3 = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_3}}. \quad (2.76)$$

Se aplican las respectivas condiciones de frontera, como se muestra en la figura x .

Condición de frontera en el extremo, en menos infinito:

$$T_1(x \rightarrow -\infty) = 0. \quad (2.77)$$

Continuidad de la temperatura en la interface de la capa y el gas 1:

$$T_1(x = 0, t) = T_2(x = 0, t). \quad (2.78)$$

Continuidad del flujo de temperatura en la interface de la capa y el gas 1:

$$-k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x}(x = 0, t) = -k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}(x = 0, t). \quad (2.79)$$

Continuidad de la temperatura en la interface de la capa y el gas 2:

$$T_2(x = L, t) = T_3(x = L, t), \quad (2.80)$$

la continuidad del flujo de temperatura en la interface de la capa y el gas 2:

$$-k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}(x = L, t) = -k_3 \frac{\partial T_3}{\partial x}(x = L, t) \quad (2.81)$$

condición de frontera en el extremo, en más infinito:

$$T_3(x \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.82)$$

aplicando dichas condiciones de frontera se obtiene un sistema de 6 ecuaciones con 6 incógnitas. Resolviendo el sistema se obtiene una solución para T_1 , T_2 y T_3 . Sin embargo, solo nos interesa la solución para $x = 0$ (ya que es donde experimentalmente podemos medir), bastará mostrar la solución para T_1 .

2.1.4. Dos Capa con revestimiento

Resolvemos ahora un modelo que consta de dos capas delgadas de material homogéneas e isotrópicas rodeadas un gas que se asume aire y algún otro material, que bien puede ser otro gas. Se induce un calentamiento armónico plano por medio de la condición de frontera que cuando $x \rightarrow -\infty$, $T = 0$.

Ya que se tiene una capa que esta rodeada por un gas del lado izquierdo y un material

del lado derecho, se usan 4 ecuaciones de difusión de calor unidimensionales

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \frac{\partial T_1}{\partial t} = 0, \quad x \geq 0, t > 0, \quad (2.83)$$

$$\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \frac{\partial T_2}{\partial t} = 0, \quad x \geq 0, t > 0, \quad (2.84)$$

$$\frac{\partial^2 T_3}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_3} \frac{\partial T_3}{\partial t} = 0, \quad x \geq 0, t > 0, \quad (2.85)$$

$$\frac{\partial^2 T_4}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_4} \frac{\partial T_4}{\partial t} = 0, \quad x \geq 0, t > 0, \quad (2.86)$$

de las cuales es conocida su solución general:

$$T_1(x, t) = (Ae^{\sigma_1 x} + Be^{-\sigma_1 x})e^{-i\omega t}, \sigma_1 = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_1}} \quad (2.87)$$

$$T_2(x, t) = (Ce^{\sigma_2 x} + De^{-\sigma_2 x})e^{-i\omega t}, \sigma_2 = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_2}}. \quad (2.88)$$

$$T_3(x, t) = (Ee^{\sigma_3 x} + Fe^{-\sigma_3 x})e^{-i\omega t}, \sigma_3 = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_3}}. \quad (2.89)$$

$$T_4(x, t) = (Ee^{\sigma_4 x} + Fe^{-\sigma_4 x})e^{-i\omega t}, \sigma_4 = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_4}}. \quad (2.90)$$

Se aplican las respectivas condiciones de frontera, como se muestra en la figura 2x.

Condición de frontera en el extremo, en menos infinito:

$$T_1(x \rightarrow -\infty) = 0 \quad (2.91)$$

la continuidad de la temperatura en la interface de la capa y el gas 1:

$$T_1(x = 0, t) = T_2(x = 0, t), \quad (2.92)$$

la continuidad del flujo de temperatura en la interface de la capa y el gas 1:

$$-k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x}(x = 0, t) = -k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}(x = 0, t) \quad (2.93)$$

la continuidad de la temperatura en la interface de la capa 1 y la capa 2:

$$T_2(x = L_1, t) = T_3(x = L_1, t), \quad (2.94)$$

la continuidad del flujo de temperatura en la interface de la capa 1 y la capa 2:

$$-k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} (x = L_1, t) = -k_3 \frac{\partial T_3}{\partial x} (x = L_1, t) \quad (2.95)$$

la continuidad de la temperatura en la interface de la capa 2 y el gas 2:

$$T_3 (x = L_1 + L_2, t) = T_4 (x = L_1 + L_2, t), \quad (2.96)$$

la continuidad del flujo de temperatura en la interface de la capa 2 y el gas 2:

$$-k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} (x = L_1 + L_2, t) = -k_3 \frac{\partial T_3}{\partial x} (x = L_1 + L_2, t) \quad (2.97)$$

condición de frontera en el extremo, en más infinito:

$$T_4 (x \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.98)$$

aplicando dichas condiciones de frontera se obtiene un sistema de 8 ecuaciones con 8 incógnitas. Resolviendo el sistema es posible obtener una solución para T_1 :

2.1.5. Absorción óptica

Como ya se mencionó cuando incide radiación electromagnética en un material ésta será parcialmente reflejada y parcialmente absorbida o transmitida. Si suponemos que tal campo eléctrico incidente se propaga en una dirección a través del eje z , entonces estara dado por

$$E(z) = E_0 e^{i \frac{2\pi N z}{\lambda} + i \omega t}, \quad (2.99)$$

con E_0 la amplitud del campo electrico en $z = 0$. $N = n' + in''$ es el índice de refracción complejo, donde n' es el índice de refracción y n'' es la atenuación. λ longitud de onda de la onda electromagnética.

Con la ayuda de la ecuación (??) y el teorema de Poynting que establece que la disminución de energía electromagnética en una región se presenta por la disipación de potencia en forma de calor (por el efecto Joule) y al flujo hacia el exterior del vector de Poynting, se obtiene el decaimiento de intensidad óptico:

$$I(z) = N |E(z)|^2 = I(0) e^{\left(\frac{-4\pi n''}{\lambda} z + i \frac{4\pi n'}{\lambda} z \right)}, \quad (2.100)$$

con la reflectancia superficial dada por

$$R(\lambda) = \left| \frac{1 - N(\lambda)}{1 + N(\lambda)} \right|^2 \quad (2.101)$$

y la transmitancia superficial por

$$T(\lambda) = \left| \frac{2N(\lambda)}{1 + N(\lambda)} \right|^2 \quad (2.102)$$

De la ecuación (??) se observa el decaimiento exponencial en un medio conductor, así como en los metales, por ello es usual definir un coeficiente de absorción: $\beta = \frac{4\pi n''}{\lambda}$, y su inverso como la profundidad de absorción óptica que es la distancia sobre la cual el campo de luz incidente decae a $1/e$ de su amplitud superficial. El valor de β es una propiedad óptica característica de cada material, es posible determinarla mediante radiometría fototérmica infrarroja con ayuda de la Ley de Beer-Lambert (B-L). La Ley de (B-L) es una relación empírica que relaciona la absorción de luz con las propiedades del material que atraviesa la misma por medio de la luz entrante y la luz saliente.

Una vez analizado lo anterior, es posible resolver los casos anteriores con un panorama más amplio, ya que ahora podemos pensar que tales materiales presentan absorción óptica, una característica que presentan muchos materiales.

2.1.6. Una Capa con propiedades ópticas dentro de un gas

Resolvemos ahora el modelo de un capa delgada de material homogéneo e isotrópico con propiedades ópticas rodeada que por un lado esta rodeado de aire y por el otro de algún otro material semi-infinito. Se usan 3 ecuaciones unidimensionales para modelar la difusión de calor

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \frac{\partial T_1}{\partial t} = 0, \quad x \geq 0, t > 0, \quad (2.103)$$

$$\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \frac{\partial T_2}{\partial t} = -\frac{G}{k_2}, \quad x \geq 0, t > 0, \quad (2.104)$$

con $G = \eta(1 - R)I_0\beta e^{-\beta x} e^{i\omega t}$.

$$\frac{\partial^2 T_3}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_3} \frac{\partial T_3}{\partial t} = 0, \quad x \geq 0, t > 0, \quad (2.105)$$

las cuales tienen como solución general:

$$T_1(x, t) = (Ae^{\sigma_1 x} + Be^{-\sigma_1 x})e^{-i\omega t}, \quad \sigma_1 = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_1}} \quad (2.106)$$

$$T_2(x, t) = \left(C e^{\sigma_2 x} + D e^{-\sigma_2 x} + H \frac{\beta}{\beta^2 - \sigma_2^2} \right) e^{-i\omega t}, \quad \sigma_2 = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_2}}. \quad (2.107)$$

$$T_3(x, t) = (E e^{\sigma_3 x} + F e^{-\sigma_3 x}) e^{-i\omega t}, \quad \sigma_3 = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_3}}. \quad (2.108)$$

Se aplican las respectivas condiciones de frontera, como se muestra en la figura x .

Condición de frontera en el extremo, en menos infinito:

$$T_1(x \rightarrow -\infty) = 0 \quad (2.109)$$

la continuidad de la temperatura en la interface de la capa y el gas 1:

$$T_1(x = 0, t) = T_2(x = 0, t), \quad (2.110)$$

la continuidad del flujo de temperatura en la interface de la capa y el gas 1:

$$-k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x}(x = 0, t) = -k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}(x = 0, t) \quad (2.111)$$

la continuidad de la temperatura en la interface de la capa y el gas 2:

$$T_2(x = L, t) = T_3(x = L, t), \quad (2.112)$$

la continuidad del flujo de temperatura en la interface de la capa y el gas 2:

$$-k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}(x = L, t) = -k_3 \frac{\partial T_3}{\partial x}(x = L, t) \quad (2.113)$$

condición de frontera en el extremo, en más infinito:

$$T_3(x \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.114)$$

aplicando dichas condiciones de frontera se obtiene un sistema de 6 ecuaciones con 6 incógnitas. Resolviendo el sistema se obtiene una solución para T_1 , T_2 y T_3 . Sin embargo, solo nos interesa la solución para $x = 0$ (ya que es donde experimentalmente podemos medir), bastará mostrar la solución para T_1 .

2.1.7. 2 Capa Delgada dentro de un gas, la primera capa con propiedades ópticas y la segunda sin propiedades ópticas

Se resuelve un modelo de dos capas delgadas de material homogéneas e isotrópicas rodeadas por gas que se asume aire en ambos lados. Se induce un calentamiento armónico plano por medio de la condición de frontera que cuando $x \rightarrow -\infty$, $T = 0$.

Ya que se tiene una capa que esta rodeada por un gas del lado izquierdo y un gas del lado derecho, se usan tres ecuaciones de difusión de calor unidimensionales

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \frac{\partial T_1}{\partial t} = 0, \quad x \geq 0, t > 0, \quad (2.115)$$

$$\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \frac{\partial T_2}{\partial t} = -\frac{G}{k}, \quad x \geq 0, t > 0, \quad (2.116)$$

con $G = \eta(1 - R)I_0\beta e^{-\beta x} e^{i\omega t}$.

$$\frac{\partial^2 T_3}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_3} \frac{\partial T_3}{\partial t} = 0, \quad x \geq 0, t > 0, \quad (2.117)$$

$$\frac{\partial^2 T_4}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_4} \frac{\partial T_4}{\partial t} = 0, \quad x \geq 0, t > 0, \quad (2.118)$$

de las cuales es conocida su solución general:

$$T_1(x, t) = (Ae^{\sigma_1 x} + Be^{-\sigma_1 x})e^{-i\omega t}, \quad \sigma_1 = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_1}} \quad (2.119)$$

$$T_2(x, t) = \left(Ce^{\sigma_2 x} + De^{-\sigma_2 x} + H \frac{\beta}{\beta^2 - \sigma_2^2} \right) e^{-i\omega t}, \quad \sigma_2 = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_2}}. \quad (2.120)$$

$$T_3(x, t) = (Ee^{\sigma_3 x} + Fe^{-\sigma_3 x})e^{-i\omega t}, \quad \sigma_3 = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_3}}. \quad (2.121)$$

$$T_4(x, t) = (Ee^{\sigma_4 x} + Fe^{-\sigma_4 x})e^{-i\omega t}, \quad \sigma_4 = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_4}}. \quad (2.122)$$

Se aplican las respectivas condiciones de frontera, como se muestra en la figura 2x.

Condición de frontera en el extremo, en menos infinito:

$$T_1(x \rightarrow -\infty) = 0 \quad (2.123)$$

la continuidad de la temperatura en la interface de la capa y el gas 1:

$$T_1(x = 0, t) = T_2(x = 0, t), \quad (2.124)$$

la continuidad del flujo de temperatura en la interface de la capa y el gas 1:

$$-k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x}(x = 0, t) = -k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}(x = 0, t) \quad (2.125)$$

la continuidad de la temperatura en la interface de la capa 1 y la capa 2:

$$T_2(x = L_1, t) = T_3(x = L_1, t), \quad (2.126)$$

la continuidad del flujo de temperatura en la interface de la capa 1 y la capa 2:

$$-k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}(x = L_1, t) = -k_3 \frac{\partial T_3}{\partial x}(x = L_1, t) \quad (2.127)$$

la continuidad de la temperatura en la interface de la capa 2 y el gas 2:

$$T_3(x = L_1 + L_2, t) = T_4(x = L_1 + L_2, t), \quad (2.128)$$

la continuidad del flujo de temperatura en la interface de la capa 2 y el gas 2:

$$-k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}(x = L_1 + L_2, t) = -k_3 \frac{\partial T_3}{\partial x}(x = L_1 + L_2, t) \quad (2.129)$$

condición de frontera en el extremo, en más infinito:

$$T_4(x \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.130)$$

aplicando dichas condiciones de frontera se obtiene un sistema de 8 ecuaciones con 8 incógnitas. Resolviendo el sistema es posible obtener una solución para T_1 :

2.1.8. 2 Capa Delgada dentro de un gas, la primera capa sin propiedades ópticas y la segunda con propiedades ópticas

Se resuelve un modelo de dos capas delgadas de material homogéneas e isotrópicas rodeadas por gas que se asume aire en ambos lados. Se induce un calentamiento armónico plano por medio de la condición de frontera que cuando $x \rightarrow -\infty$, $T = 0$.

Ya que se tiene una capa que esta rodeada por un gas del lado izquierdo y un gas del

lado derecho, se usan tres ecuaciones de difusión de calor unidimensionales

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \frac{\partial T_1}{\partial t} = 0, \quad x \geq 0, t > 0, \quad (2.131)$$

$$\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \frac{\partial T_2}{\partial t} = 0, \quad x \geq 0, t > 0, \quad (2.132)$$

$$\frac{\partial^2 T_3}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_3} \frac{\partial T_3}{\partial t} = -\frac{G}{k_3}, \quad x \geq 0, t > 0, \quad (2.133)$$

con $G = \eta(1 - R)I_0\beta e^{-\beta x} e^{i\omega t}$.

$$\frac{\partial^2 T_4}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_4} \frac{\partial T_4}{\partial t} = 0, \quad x \geq 0, t > 0, \quad (2.134)$$

de las cuales es conocida su solución general:

$$T_1(x, t) = (Ae^{\sigma_1 x} + Be^{-\sigma_1 x})e^{-i\omega t}, \quad \sigma_1 = (1 + i)\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_1}} \quad (2.135)$$

$$T_2(x, t) = (Ee^{\sigma_2 x} + Fe^{-\sigma_2 x})e^{-i\omega t}, \quad \sigma_2 = (1 + i)\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_2}}. \quad (2.136)$$

$$T_3(x, t) = \left(Ce^{\sigma_3 x} + De^{-\sigma_3 x} + H \frac{\beta}{\beta^3 - \sigma_3^3} \right) e^{-i\omega t}, \quad \sigma_3 = (1 + i)\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_3}}. \quad (2.137)$$

$$T_4(x, t) = (Ee^{\sigma_4 x} + Fe^{-\sigma_4 x})e^{-i\omega t}, \quad \sigma_4 = (1 + i)\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_4}}. \quad (2.138)$$

Se aplican las respectivas condiciones de frontera, como se muestra en la figura 2x.

Condición de frontera en el extremo, en menos infinito:

$$T_1(x \rightarrow -\infty) = 0 \quad (2.139)$$

la continuidad de la temperatura en la interface de la capa y el gas 1:

$$T_1(x = 0, t) = T_2(x = 0, t), \quad (2.140)$$

la continuidad del flujo de temperatura en la interface de la capa y el gas 1:

$$-k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x}(x = 0, t) = -k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}(x = 0, t) \quad (2.141)$$

la continuidad de la temperatura en la interface de la capa 1 y la capa 2:

$$T_2(x = L_1, t) = T_3(x = L_1, t), \quad (2.142)$$

la continuidad del flujo de temperatura en la interface de la capa 1 y la capa 2:

$$-k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}(x = L_1, t) = -k_3 \frac{\partial T_3}{\partial x}(x = L_1, t) \quad (2.143)$$

la continuidad de la temperatura en la interface de la capa 2 y el gas 2:

$$T_3(x = L_1 + L_2, t) = T_4(x = L_1 + L_2, t), \quad (2.144)$$

la continuidad del flujo de temperatura en la interface de la capa 2 y el gas 2:

$$-k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}(x = L_1 + L_2, t) = -k_3 \frac{\partial T_3}{\partial x}(x = L_1 + L_2, t) \quad (2.145)$$

condición de frontera en el extremo, en más infinito:

$$T_4(x \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.146)$$

aplicando dichas condiciones de frontera se obtiene un sistema de 8 ecuaciones con 8 incógnitas. Resolviendo el sistema es posible obtener una solución para T_1 :

2.2. Tres dimensiones

Una vez que se resuelven los casos en una dimensión, se procede a seguir en un panorama más general como es el caso en tres dimensiones (3D). Para resolver este tipo de modelos se asume que el calor que se hace incidir sobre la muestra no es puntual, sino que sera tipo circular, es decir; tendrá radio que lo caracterizara haciendo que el calor penetre y forme así una simetría cilíndrica.

Para el estudio de estos modelos bastarón tomar la solución calculada anteriormente en 1D y después aplicar el siguiente teorema el cual se presenta en [?]

Teorema 1 *El campo de ondas térmicas en tres dimensiones para un dominio cilíndrico de dimensión lateral infinita, con un radio de Spot W , es dado por la solución uno dimensional del campo de ondas térmicas generado por una fuente uniforme la cual produce un flujo fototérmico incidente y bajo las mismas condiciones, de acuerdo a la siguiente operación de transformación.*

$$T_{3D}(r, z, \omega) = 2W^2 \int_0^\infty T_{1D}[z, \sigma(\omega) \rightarrow s(\lambda, \omega)] e^{(\lambda W/2)^2} J_0(\lambda r) \lambda d\lambda. \quad (2.147)$$

para los casos aquí presentes, el eje z es el eje de propagación del calor y se toma al igual que el uno dimensional ($x = 0$), el valor de $\sigma(\omega)$ será sustituido por el análogo en tres dimensiones $s(\lambda, \omega) = \sqrt{\lambda^2 + \sigma^2}$, con λ la variable independiente, de la cual dependerán las funciones de Bessel $J_0(\lambda r)$ y el integrando, por último se tiene la variable $r = -\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, pero al igual que x , en la práctica se toma como el origen ($r = 0$).

Una vez que se conoce la forma de resolver un problema en una dimensión a uno en tres dimensiones, bastará aplicar el teorema ?? para los casos antes vistos y se tendrán los modelos necesarios para este trabajo.

Capítulo 3

Experimentación

3.1. Síntesis de Cu-Al LDH

Para lograr una estructura LDH se emplea el método de co-precipitado basado en la metodología propuesta por [?], con la variante que en este caso se busca obtener un compuesto Cu-Al LDH. Se trabaja con una razón molar ($\text{Cu}^{2+}/\text{Al}^{3+}$) = 2, usando una solución acuosa de 100 ml de Nitrato de Aluminio nano-Hidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) y una solución acuosa de Nitrato de Cobre hexa-Hidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) ambas a temperatura ambiente y se mezclan. Por otro lado, se prepara una solución acuosa 1 M de Hidróxido de Sodio ($\text{Na}(\text{OH})$) y se le agrega por goteo al compuesto de cobre y aluminio la cantidad de aproximadamente 34 ml, hasta llegar a una concentración de $\text{pH} = 9,85$. Se deja mezclando la solución por 30 min y después se centrifuga 3 veces a 5 min a 3500 rps para lavar la solución y obtener una pasta como solución final.

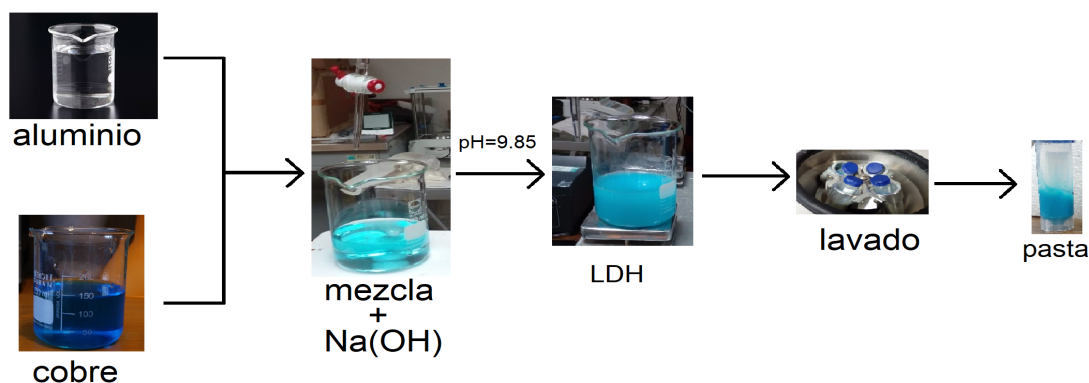


Figura 3.1: Ilustración esquematizada de la preparación del compuesto de Cu-Al LHD.

Una vez elaborado el compuesto de Cu-Al LDH se preparan las Au-NPs que se van a

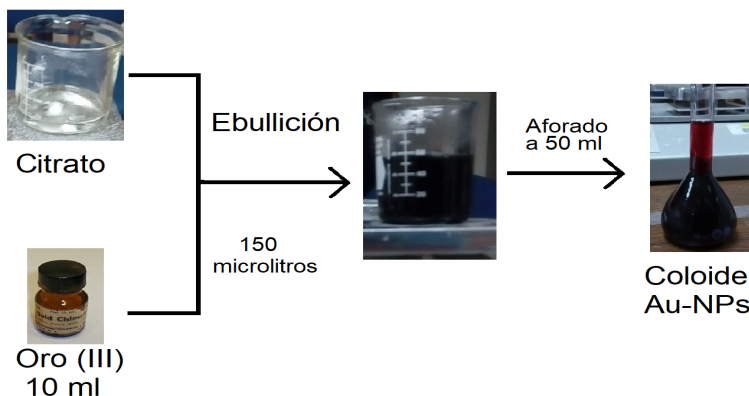


Figura 3.2: Ilustración esquematizada de la elaboración de las Au-NPs.

incorporar al Cu-Al LDH. Para ello se toma 1 g de cloruro de oro (III) Tri-hidratado ($\text{H Au}(\text{Cl}_4) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), y se prepara una solución acuosa de 10 ml. Por otra parte, se prepara una solución acuosa 1 M de una solución concentrada de Citrato Hidratada ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y se calienta hasta la ebullición. Una vez que se encuentra en ebullición, se agregan $150 \mu\text{l}$ del compuesto de Oro, se deja agitar hasta temperatura ambiente y se afora a 50 ml, teniendo como resultado las Au-NPs.

3.2. Variación de pH

Se aplica el método de co-precipitado para diferentes concentraciones de $\text{Na}(\text{OH})$, para tener varias soluciones a diferente concentración de pH: 7.5, 8, 8.45, 9.2, 9.85, 9.95, 10, 11, 12.2 y 13. Esto para determinar las propiedades ópticas y térmicas como función del pH hasta obtener el material Cu-Al LDH. La figura ?? (a) muestra algunos de los compuestos ya finalizados, en forma de pasta a diferentes pH, donde a simple vista se observan diferentes coloraciones, análisis que se presenta más adelante.

3.3. Variación de Au-NPs

Lo que se hace después es preparar 4 soluciones de Cu-Al LDH con 34 ml de $\text{Na}(\text{OH})$ y a cada una se le agrega una concentración diferente de Au-NPs, dichas concentraciones se toman del coloide de NPs y son tres diferentes: 10 ml, 30 ml y 60 ml. Estas concentraciones se agregan a la pasta, se mezclan durante 5 minutos, se deja reposar 24 horas para que el compuesto adsorba las NPs y por último se centrifuga 10 min a 4000 rps obteniendo una

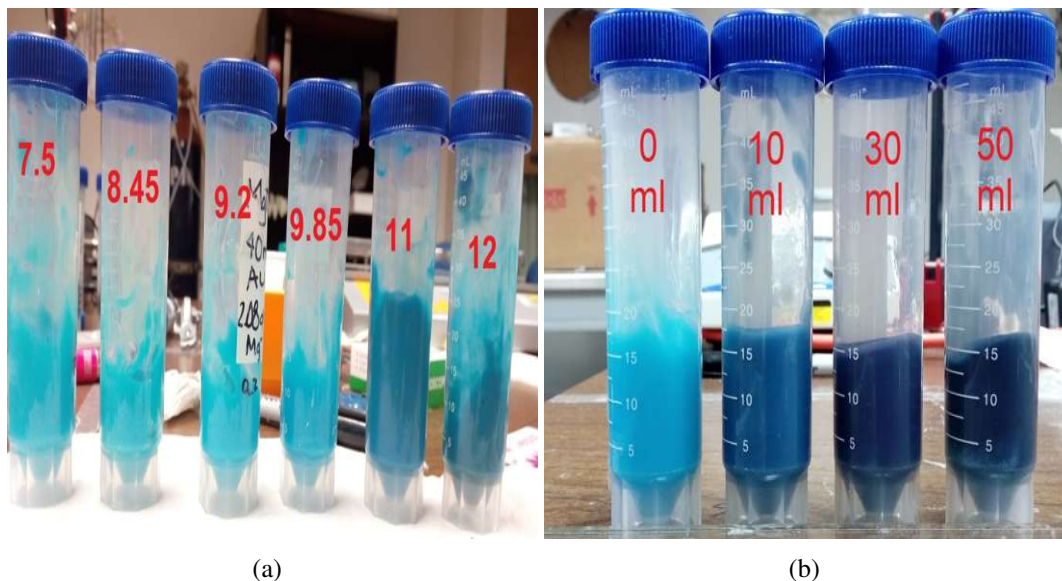


Figura 3.3: (a) Muestras a diferentes concentraciones de pH. (b) Muestras de Cu-Al LDH con diferentes concentraciones de Au-NPs, mientras se aumenta la concentración de NPs, las muestras se van tornando más oscuras.

nueva pasta, los compuestos de Cu-Al LDH con Au-NPs como se muestra en la figura ?? (b), donde la concentración de 0 ml representa el Cu-Al LDH.

3.4. Elaboración de muestras.

Para medir las propiedades ópticas y térmicas del material aquí presentes es necesario que estas sean delgadas, entre 10 y 200 μm igual que una película delgada, por ello se coloca el compuesto en una lamina delgada de aluminio o acero para tener una mejor adherencia, secado y posteriormente una buena medición de las propiedades del material. Para colocar la película se emplea la técnica del Dr. Blade, la cual consiste en poner un poco de material sobre la lamina y distribuirlo lo más uniformemente posible con ayuda de un rodillo, haciéndolo pasar por encima, ejerciendo un poco de presión y sin despegarlo de la muestra. Se realizan estos mismos pasos para lograr un mayor grosor, hasta alcanzar uno que haga que a simple vista ya no se aprecie el color metálico del acero, dejando secar entre cada capa de 1 a 2 horas. En la figura ?? se presenta una esquematización de lo antes mencionado. Una vez que las muestras estan secas, se procederá a medir sus propiedades como se verá en el capítulo siguiente.

Para la caracterización del material se emplearon las siguientes técnicas.

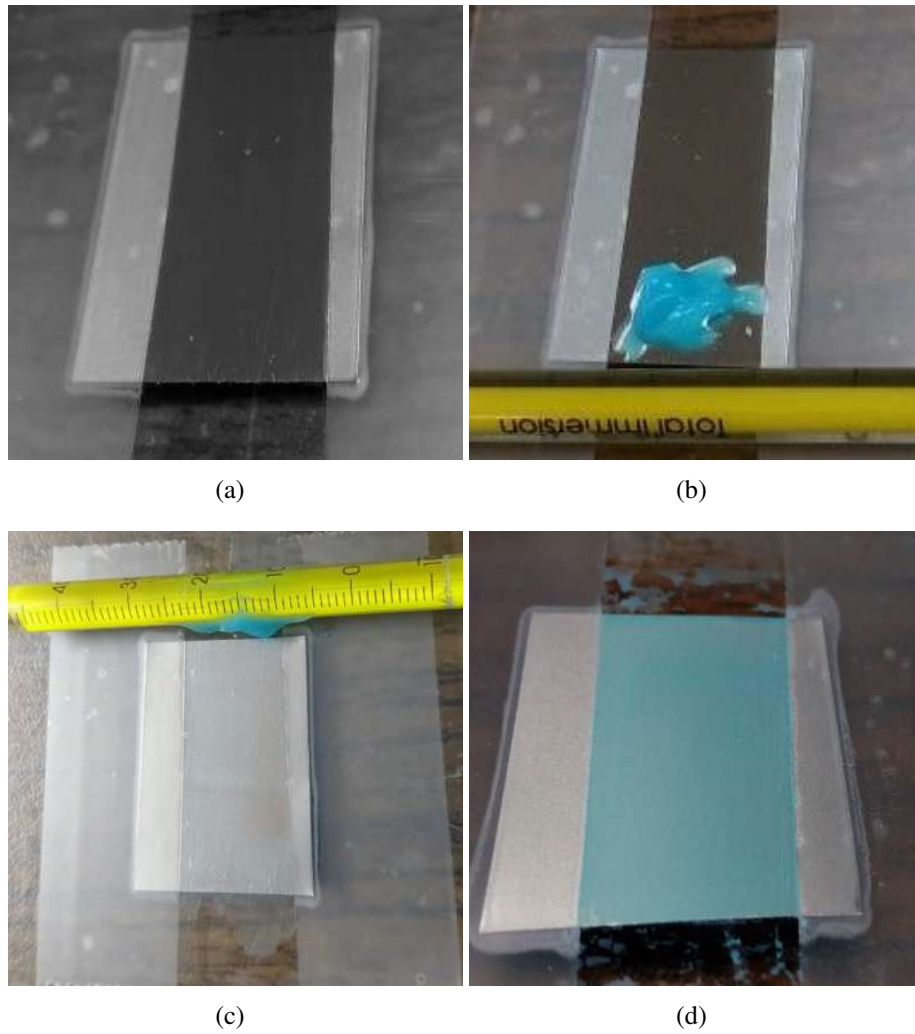


Figura 3.4: Elaboración de películas delgadas. (a) Lamina de acero pegada a una superficie plana con cinta para evitar que se mueva y sirva de guía, (b) se coloca un poco de material, (c) se distribuye el material sobre la lamina con ayuda de un rodillo, (d) película terminada.

3.5. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X o XRD, por sus siglas en inglés, se basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor similar a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al hacer incidir Rayos X sobre la muestra a analizar, estos se difractan a un cierto ángulo el cual depende de las distancias interatómicas. El método analítico se conoce como de Polvo al Azar y consiste en irradiar con rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales y como existe una interferencia es posible usar la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (3.1)$$

donde n es un número entero que representa el orden de la difracción, λ la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina (distancia interatómica) y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Se utiliza esta técnica para identificar las diferentes fases presentes en polvos y de este modo verificar si el material formado es el deseado. Para las mediciones se empleo un sistema de XRD modelo D8 ADAVANCE DAVINCI a pasos de $0,01^\circ$, $t = 0,5s$ y en un rango de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

3.6. Espectro Ultra Violeta Visible

El espectro Ultra Violeta visible o (UV-Vis) se refiere a la espectroscopía de absorción o espectroscopía de reflectancia que utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 380nm y 780nm. La espectroscopia UV-visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas. El espectrometro implementado fue elaborado usando una fuente de luz en un rango de 350-800 nm.

Cuando se hace incidir la luz a través de un medio difusor una parte de la radiación incidente no se propaga, sino que es difundida o es absorbida. Como resultado de ello, una parte de la luz que incide puede emerger por la superficie de entrada y a esta fracción de la luz se llama reflectancia (R). Existen 2 tipos de reflectancia: difusa o especular. La reflectancia especular (o superficial) brinda poca información sobre la composición de la muestra, mientras que la reflectancia difusa corresponde a aquella que es absorbida temporalmente por la muestra antes de ser emitida.

Los materiales aquí presentados fueron medidos por reflectancia difusa en polvo y de esta misma medición se realiza un tratamiento usando una versión simplificada de la teoría de Kubelka-Munk [?], la cual es valida para analizar el caso en que se tiene una reflectan-

cia para una capa de espesor infinita o suficientemente grande para acaparar todo el flujo incidente, lo cual concuerda con nuestro caso. A través de R , es posible conocer la Función de Kubelka-Munk dada por:

$$F(R) \equiv \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3.2)$$

donde K es el coeficiente de absorción y S el coeficiente de dispersión cuyas dimensiones son (longitud^{-1}), dando como resultado una función adimensional.

3.7. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier o FT-IR, por sus siglas en inglés, es una técnica usada para obtener un espectro infrarrojo de absorción o emisión. El principio básico de la espectroscopía es que las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de ondas específicas, conocidas como frecuencias de resonancia o vibraciones y estas vibraciones se deben a la presencia de grupos funcionales moleculares, con lo cual es posible identificar a un material. Es por ello que la espectroscopía FT-IR revela la composición y tipos de enlaces de sólidos, líquidos y gases.

El presente estudio se desarrolló con un espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier Marca: Bruker, modelo Tensor 27. No. Serie T27 0680 04, haciendo un barrido de longitud de onda desde 400 hasta 4000 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y un tiempo de escaneo de la muestra de 32 scanners.

3.8. Microscopio Electrónico de Barrido

El microscopio electrónico de barrido o SEM, por sus siglas en inglés, es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, otorgando información morfológica del material analizado.

Para realizar dicho barrido hay dos técnicas, la primera es colocar un poco de material en polvo en un porta muestras y realizar el barrido. En la segunda técnica se toma una pequeña porción de muestra y se diluye en una solución acuosa, se toma una gota y se coloca sobre un porta muestras, se deja secar y se realiza el barrido. El barrido del microscopio se realiza a diferentes resoluciones, dependiendo del tamaño de la muestra y para poder apreciar un panorama general de las propiedades morfológicas del material.

3.9. Radiometría fototérmica infrarroja

Se trabaja con un láser rojo 808 nm cuyo radio de spot es de 0,23 cm el cual es programado para realizar oscilaciones sinusoidales yendo desde 1000 - 2000 V y se realiza un barrido en frecuencia de 3-2003 Hz, para este último rango se realiza una partición de 50 puntos aplicando la función logaritmo para tener una mejor distribución en los datos. Se trabaja con un detector Modelo PVI-4TE adicionado con una ventana de Germanio para disminuir el ruido, un amplificador Lock-In Modelo SR830 DSP el cual sirve para procesar y analizar los datos capturados mediante el detector y los manda a una computadora de donde se extraen los datos para posteriormente tratarlos con la ayuda de Wolfram Mathematica, un software que es empleado para resolver problemas matemáticos. En la figura ?? se presenta el arreglo experimental de esta técnica.

Para el tratamiento de los datos se toma alguno de los modelos teóricos propuestos en el capítulo (??), acorde al experimento realizado y se minimiza el error que existe entre la curva experimental y el modelo teórico respecto a los parámetros que se desean obtener, esto con ayuda de la función MINIMIZE[]. Lo que se obtiene de esto, son los parámetros óptimos para que el modelo se ajuste al experimento y a así conocer el valor numérico de las propiedades ópticas y térmicas del material.

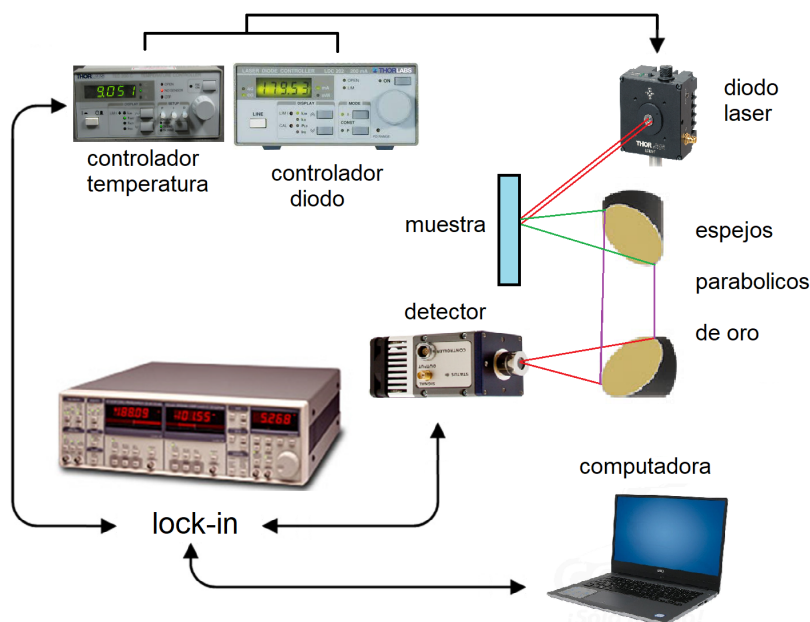


Figura 3.5: Arreglo experimental.

Capítulo 4

Resultados Experimentales y discusiones

4.1. Difracción de Rayos X

Usando difracción de rayos X es posible identificar los diferentes planos cristalográficos que se tienen antes, durante y después de la obtención de Cu-Al LDH. De acuerdo con el comité conjunto estandarizado de difracción de polvos o JCPDS, por sus siglas en inglés, se obtuvieron los siguiente números de referencia los cuales identifican al material.

La figura ?? (a) muestra diferentes curvas, donde cada curva representa un patrón de rayos X diferente, mostrando así la evolución del material hasta la formación del Cu-Al LDH con respecto al pH . De acuerdo a esto, podemos determinar que el Cu-Al LDH se forma cuando se tiene un $pH = 9,85$ y se pierde al aumentar el pH en 0,1. Se identifican múltiples fases, la primera de ellas se observa mediante 012-0626 en el curva de $pH = 7,5$ los picos etiquetados por (*) la cual corresponde al carbonato de hidróxido de aluminio hidratado ($Al_5(OH)_{13}(CO_3) \cdot X H_2O$). Se observa también mediante 077-0148 en la curva con $pH = 8$ los picos etiquetados por (l) que corresponden al hidróxido de nitrato de cobre conocido como Gerhardtite ($Cu_4(NO_3)_2(OH)_6$). Entonces es posible afirmar que desde $pH = 7,5$ hasta un $pH = 9,2$ se tiene este mismo comportamiento dicho de otra manera, en este rango se tienen ambos compuestos.

Cuando se tiene un $pH = 9.85$ se observa mediante 037-0630 los picos etiquetados por (X) que corresponde al Cu-Al LDH ($Cu_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$). Por último, cuando se aumenta el pH se notan un cambio con respecto al Cu-Al LDH ya que comienzan a formarse otros picos, los cuales se aprecian mejor cuando el $pH = 12.2$ y $pH = 13$ mediante 080-0656 por los picos etiquetados por (+) que corresponden a la formación de hidróxido de cobre II ($Cu(OH)_2$). Notando entonces que entre $pH = 9.95$ y 12.2 se tiene una combinación entre el Cu-Al LDH y el hidróxido de cobre II.

En la figura ?? (b) se muestra la difracción de rayos X para observar el cambio en el Cu-Al LDH, para el caso que se dopan con Au-NPs y en el caso que no se tienen Au-NPs. La curva negra muestra el caso cuando sólo se tienen el Cu-Al LDH, donde pueden observarse los mismos picos que en ?? (a) etiquetados por (X). Por otro lado, la curva roja muestra los picos característicos del Oro etiquetados por (O).

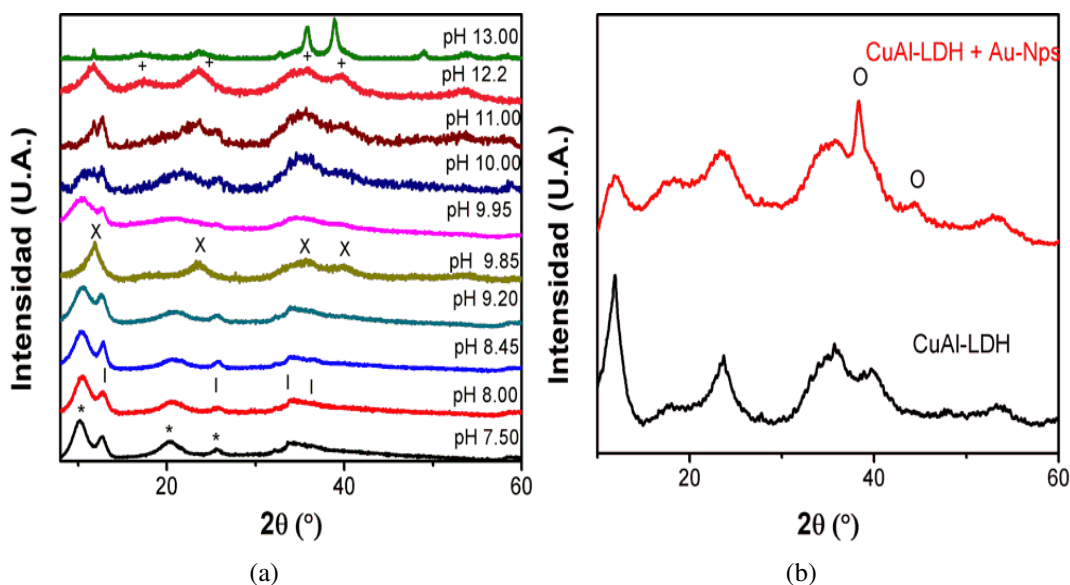


Figura 4.1: Patrón de difracción de rayos X, (a) muestra el Cu-Al LDH variando la concentración de pH., (b) muestra el Cu-Al LDH sólo y el Cu-Al LDH dopado con Au-NPs

4.2. Ultra Violeta Visible

El espectro UV-Vis se implementa usando la función Kubelka-Munk dada por la ecuación (??) mediante la cual es posible observar la región en la cual la muestra absorbe, la cual comprende desde 500 hasta 850 nm. Estas pruebas se presentan para cada una de las muestras a distinto pH como lo muestra la figura ?? (a). Otra cosa notable es el comportamiento del máximo de absorbancia, donde se observa que conforme aumenta el pH la absorbancia disminuye, esto se observa mediante la figura ?? (b) donde se toma el valor máximo de la absorbancia para cada una de las muestras y se observa que para $pH = 9.85$ el comportamiento de la curva de absorbancia cambia haciendo notorio cuándo se obtiene el Cu-Al LDH, lo cual se atribuye al hecho que en este caso se tiene una transición de fase, como ya se observó mediante la difracción de rayos X.

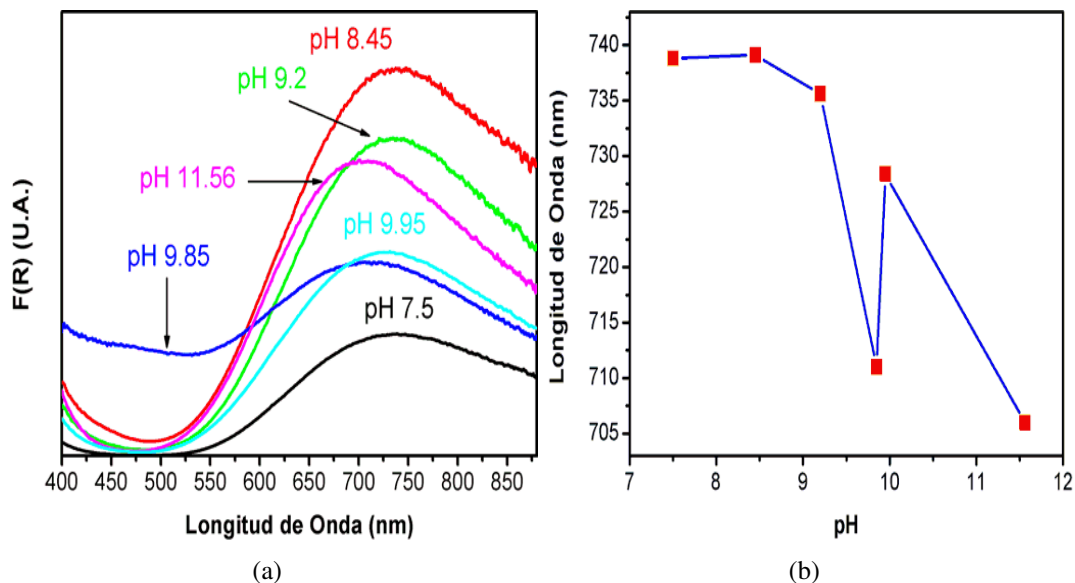


Figura 4.2: (a) Espectro de reflectancia difusa usando la función Kubelka-Munk para diferentes pH . (b) Comportamiento del máximo del espectro de reflectancia UV-Vis.

Por otro lado, la figura ?? se presentan el Cu-Al LDH a diferentes concentraciones de Au NPs junto al coloide de nanopartículas solo, donde (a) muestra la región donde absorben, haciendo notar además que en el rango de 480-580 nm se observa el coloide de NPs. De este modo, se analiza cada espectro y se verifica que en cada uno de ellos existe un comportamiento asociado al Oro. Para tener una mejor visualización de ello, se aplica una deconvolución de funciones gaussianas, la cual consiste en descomponer una curva en dos o más curvas. Caso contrario a la convolución de funciones, la cual al tener dos o más curvas las une formando una sola curva (una superposición). Esto lo podemos ver, para el caso de 30 ml de Au-NPs mediante ?? (b), donde la curva verde son los datos capturados y la curva azul la deconvolución de los mismos. Se muestra solo para este caso, ya que en este se aprecia mejor el comportamiento del coloide. Esto se debe a que en un principio se tienen muy pocas NPs (10 ml) para tener una buena detección y en el caso de 60 ml de Au-NPs no se observa tan definido debido a que el rango donde se observa el LDH es más amplio y esto domina al comportamiento del coloide, haciendo que a simple vista no se note demasiado, sin embargo con un análisis detallado si se observa.

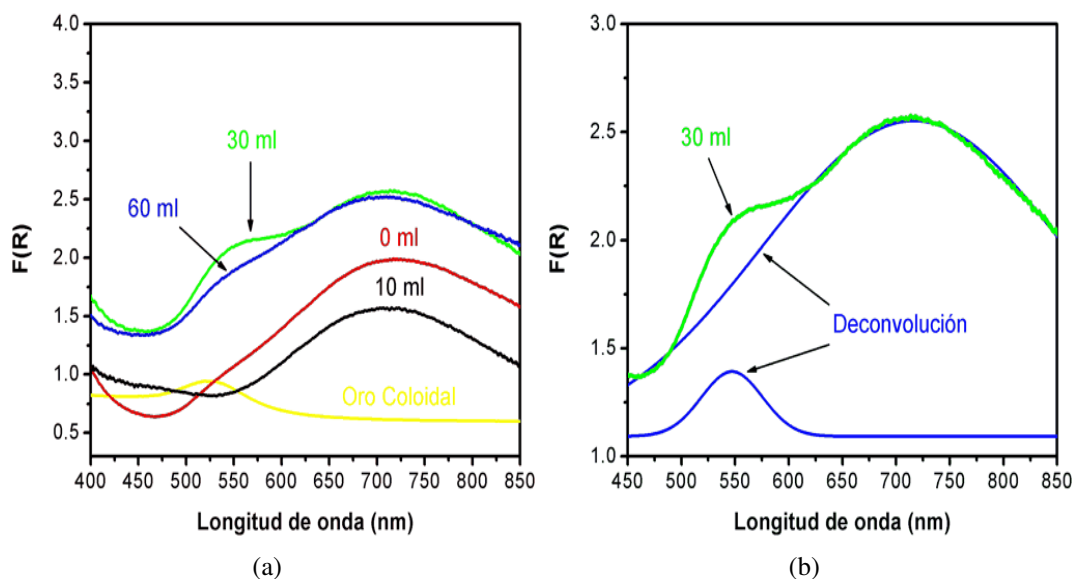


Figura 4.3: Espectro de reflectancia difusa usando la función Kubelka-Munk para diferentes concentraciones de Au-NPs y el coloide de Oro. (b) Desconvolución de funciones para la concentración de 30 ml de Au-NPs.

4.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La técnica de espectroscopía FT-IR se emplea para revelar la composición y tipos de enlace de la muestra de Cu-Al LDH junto con la muestra de Cu-Al LDH adicionada con Au-NPs con una concentración de 60 ml. En la figura ?? se presenta dicho estudio de ambos compuestos, donde se pueden identificar varios picos característicos del material para diferentes longitudes de onda. En primer lugar, para ambas curvas en 3450 cm^{-1} , se tienen las bandas relacionadas a H_2O y a los OH. Para la curva negra en 1639 cm^{-1} se tiene un modo de torsión de las moléculas de agua en la capa intermedia, mientras que la curva roja muestra esto mismo, pero desplazado hasta 1630 cm^{-1} . Después se tiene un pico característico del estiramiento en 1384 cm^{-1} , en el intervalo entre 1045 cm^{-1} - 840 cm^{-1} (850 para el caso de la curva roja) se tienen las bandas debido a la vibración de iones de CO_3^{2-} . Para el intervalo 723 cm^{-1} (700 cm^{-1} en la curva roja) a 400 cm^{-1} se tienen vibraciones debido a interacciones M-O, M-O-M y O-M-O [?]. Por otro lado, en la curva roja además es posible notar otras diferencias y estas se atribuyen al anclaje del citrato que se mezcla con el Cu-Al LDH, por ejemplo en 1490 cm^{-1} y entre 1045 cm^{-1} - 890 cm^{-1} [?].

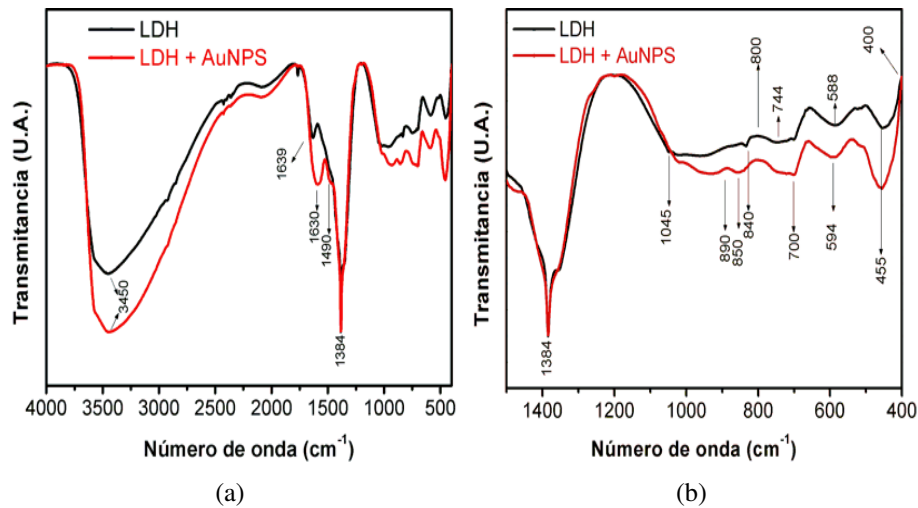


Figura 4.4: Caracterización del espectro FT-IR del Cu-Al LDH con y sin Au-NPs. (a) FT-IR de todo el espectro ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$), (b) Análisis más detallado del espectroscopía FT-IR comprendido entre $2000-500 \text{ cm}^{-1}$.

4.4. Microscopio Electrónico de Barrido

Se emplea un análisis de SEM para conocer el tamaño y la morfología de los materiales. En la figura ?? se presentan las imágenes de SEM, donde la barra inferior representa una distancia de 100 nm . El inciso (a) muestra las Au-NPs, el inciso (b) muestra el Cu-Al LDH con 10 ml de Au-NPs y se observa la incorporación de las Au-NPs, de igual modo, el inciso (c) y (d) muestran el caso para 30 y 60 ml de Au-NPs respectivamente. De esas imágenes de SEM se puede observar la morfología de las muestras. Además de que se observan la incorporación de las Au-NPs en cada imagen y de estas es posible estimar el tamaño de las nanopartículas. Cabe señalar también que en el caso del coloide de Au-NPs se observó que menos del 5% se aglomeran, al igual que el LDH ya que a pesar que este sí se aglomera, las NPs adheridas no. Sin embargo esto es normal ya que las muestras de Cu-Al se midieron en polvo y esto no influye en la adherencia de las NPs. Para medir se toma un promedio de aproximadamente 100 NPs y se emplea la desviación estándar dada por:

$$\sqrt{\frac{\sum(\bar{x} - x_i)^2}{n}}, \quad (4.1)$$

donde \bar{x} es el promedio del tamaño de las nanopartículas, x_i es el tamaño de la i -ésima nanopartícula y N el número total de NPs. El tamaño de las NPs solas es $21 \pm 4 \text{ nm}$, para la concentración de 10 ml de Au-NPs el tamaño es de $21 \pm 3 \text{ nm}$, para la concentración de 30 ml de Au-NPs el tamaño es de $20 \pm 4 \text{ nm}$ y para la concentración de 60 ml de Au-NPs el tamaño es de $20 \pm 4 \text{ nm}$. De donde se afirma que el tamaño de las NPs se mantiene

a pesar de las diferentes concentraciones de Au-NPs en el Cu-Al LDH. Una visualización esquematizada de esto se muestra en la figura ?? mediante histogramas, donde se le ajusta un función gaussiana para tener un mejor análisis.

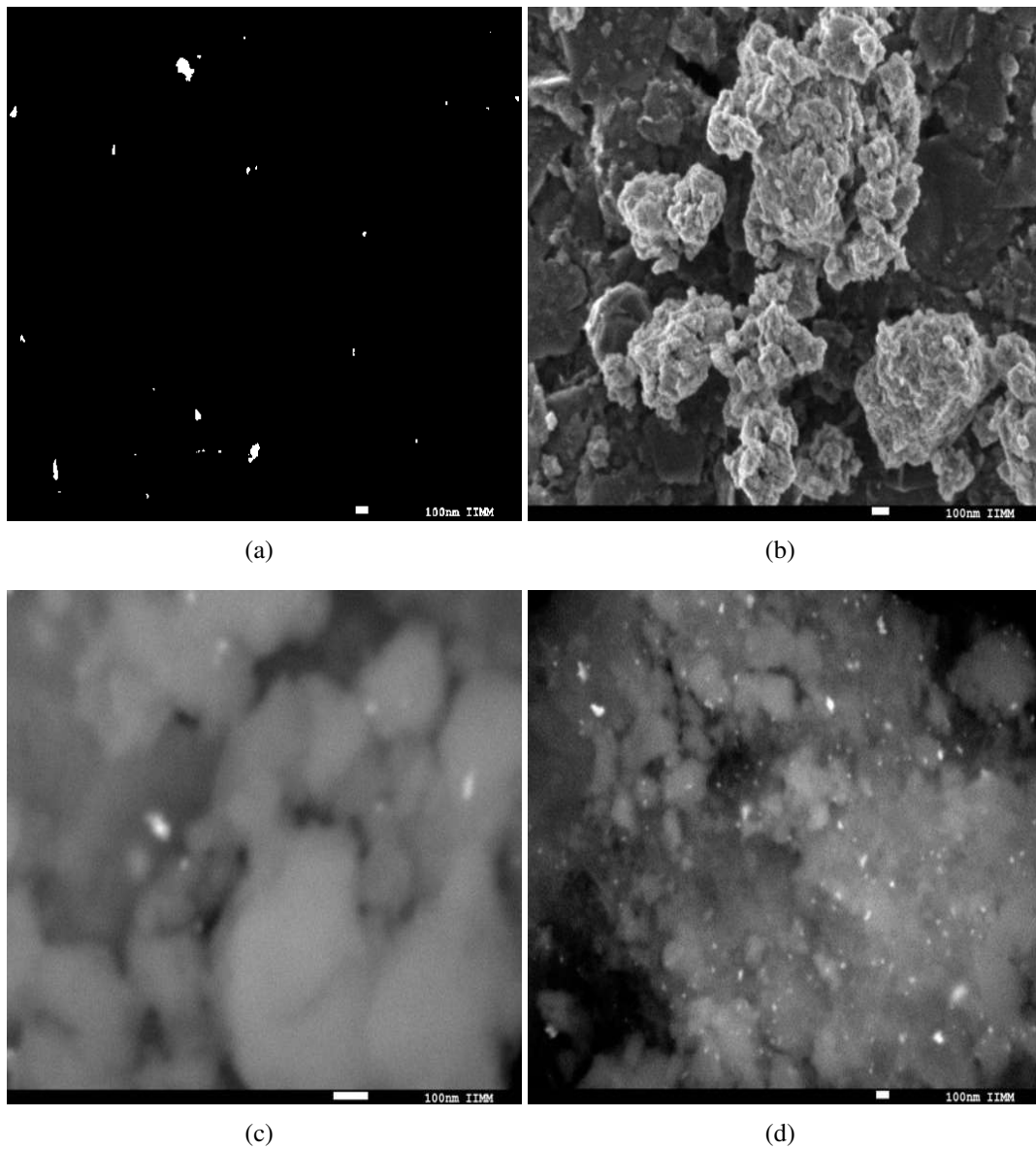


Figura 4.5: Imágenes de SEM para diferentes concentraciones de Au-Nps: (a) Coloide de nanopartículas de oro, (b) concentración de 10 % de Au-NPs, (c) concentración de 30 % de Au-NPs y (d) concentración de 60 % de Au-NPs.

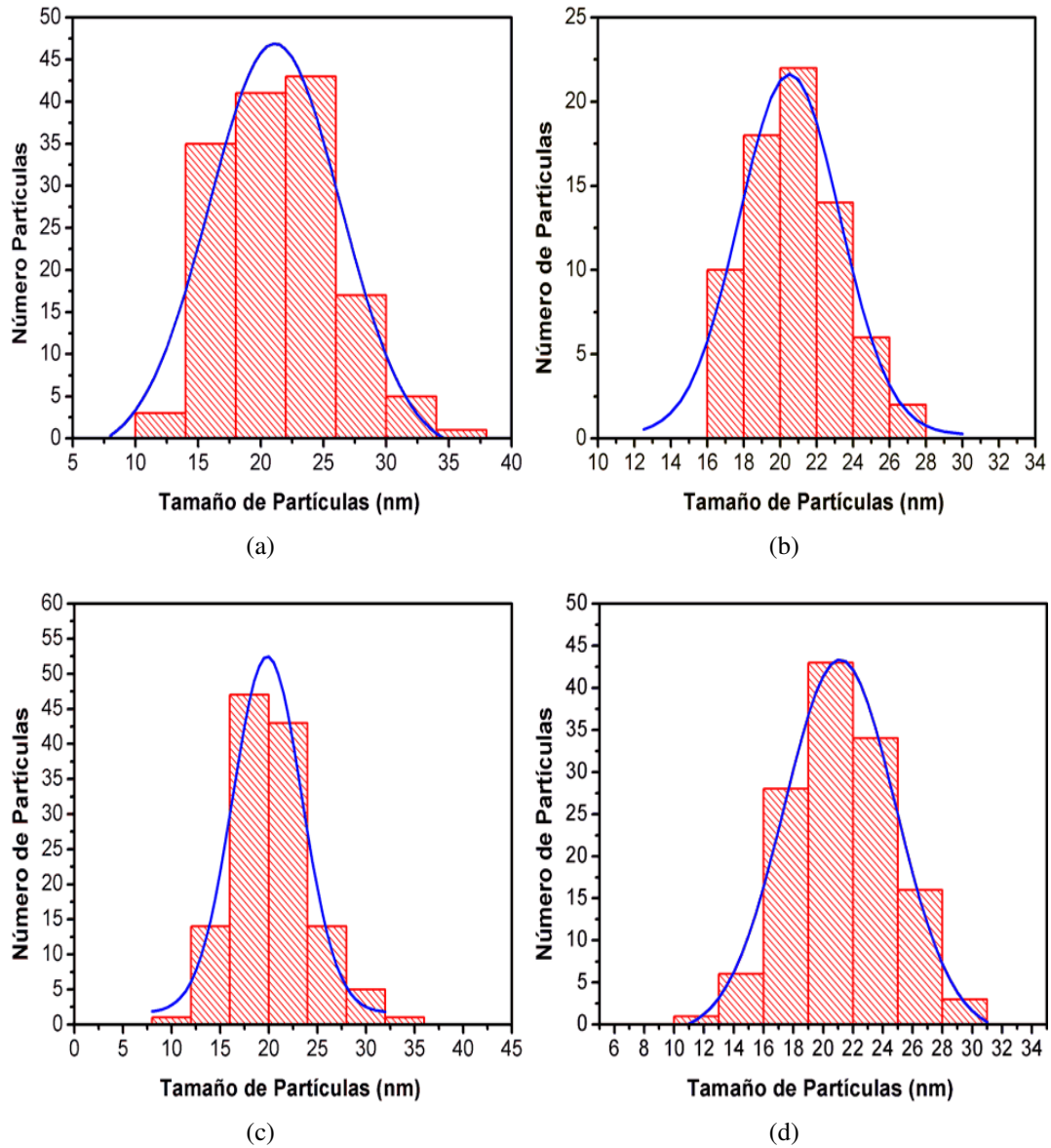


Figura 4.6: Tamaño de partículas para diferentes concentraciones de Au-NPs incorporadas al LHD: (a) Coloide de nanopartículas de oro, (b) concentración de 10 % de Au-NPs, (c) concentración de 30 % de Au-NPs, (d) concentración de 60 % de Au-NPs.

4.5. Radiometría fototérmica infrarroja

Se trabajaran con modelos tridimensionales ya que el radio del spot del láser al ser 100 veces más grande que las muestras implica ese escenario. Se realizaron diferentes pruebas para verificar la calidad de los modelos matemáticos, teniendo materiales cuya caracterización ya es conocida en la literatura como el acero #314 de 50 μm , 100 μm , 1,2 cm de grueso, así como el aluminio de cocina de 25 μm y el acero #304 de 75 μm .

En primer lugar se trabaja con el acero de 1,2 cm se toma como si fuese un material semi-infinito. Con este se realizara una normalización, ya que los datos que arroja el detector no son exactos puesto que contienen lo que se llama **respuesta del sistema**. Esto es, que el sistema tiene un determinado ruido que proviene de todos los aparatos electrónicos como el detector, el amplificador Lock-In, el láser, etcétera. Por tal motivo se deben normalizar los datos. Para calcular la respuesta del sistema se toma la razón entre el experimento y el modelo. De este modo, si

$$T_{mod} = A_{mod}e^{i\varphi_{mod}} \quad \& \quad T_{exp} = A_{exp}e^{i\varphi_{exp}}, \quad (4.2)$$

son la temperatura del modelo y la temperatura de los datos experimentales en forma compleja respectivamente, donde A es la Amplitud y φ es la fase, al tomar la razón se tiene que

$$\frac{T_{exp}}{T_{mod}} = \frac{A_{exp}e^{i\varphi_{exp}}}{A_{mod}e^{i\varphi_{mod}}} = \left(\frac{A_{exp}}{A_{mod}} \right) \frac{e^{i\varphi_{exp}}}{e^{i\varphi_{mod}}} = \bar{A}e^{i(\varphi_{exp})-\varphi_{mod}} \quad (4.3)$$

y como solo se estudia la fase, se define la respuesta del sistema (φ_{R-S}) como

$$\varphi_{R-S} \equiv \varphi_{exp} - \varphi_{mod} \quad (4.4)$$

y esta será la función con la cual se normalizara.

Los resultados del caso semi-infinito se presenta en la figura ??, donde (a) muestra el modelo y los datos experimentales mediante la curva roja y los puntos azules respectivamente. El modelo implementado no es el de un modelo infinito, ya que como podemos ver mediante la ecuación (??) este valor sería $\frac{\pi}{4}$, además de que no es posible obtenerlo experimentalmente. Sin embargo, lo que si es posible hacer es tomar el modelo de una capa de la ecuación (??) imponiendo la condición que el material es muy grande. Así mismo la figura ?? (b) muestra la respuesta del sistema dada por la ecuación (??)

$$\varphi_{R-S} \equiv \varphi_{SI-exp} - \varphi_{SI-mod}, \quad (4.5)$$

donde φ_{SI-mod} es el argumento del modelo semi-infinito y φ_{SI-exp} al argumento obtenido del experimento del metal semi-infinito. Por último, para normalizar los datos solamente se toma la fase de los datos originales y se le resta la respuesta del sistema.

Una vez que se tiene la forma de normalizar se emplea este mismo criterio para los

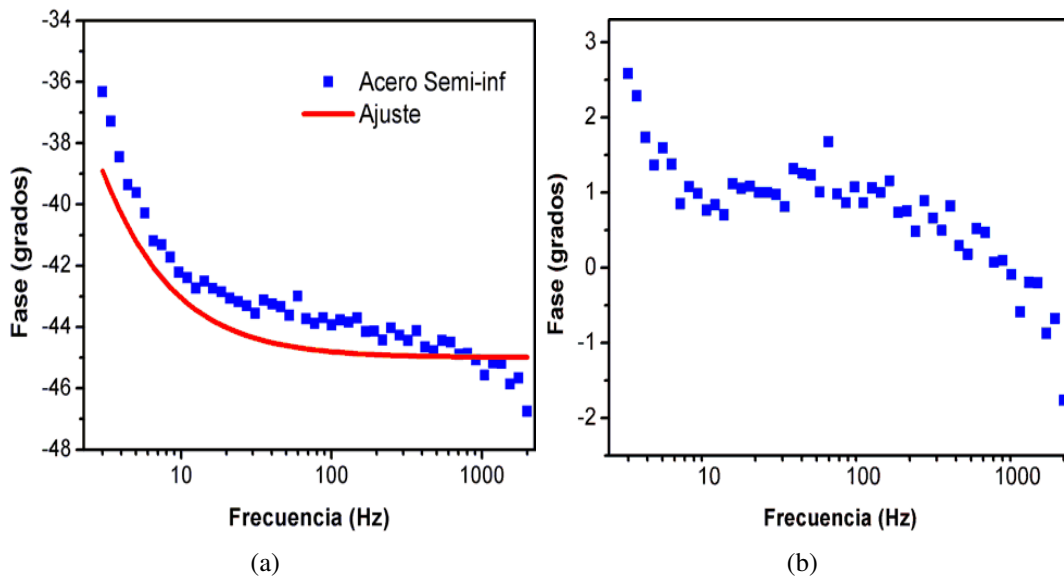


Figura 4.7: Pruebas de radiometría fototérmica infrarroja. (a) Muestran los datos experimentales y el ajuste del modelo para el acero semi-infinito. (b) Muestra la respuesta del sistema empleando el acero semi-infinito.

demás casos: acero #314 de $50 \mu\text{m}$ y $100 \mu\text{m}$, el aluminio de $25 \mu\text{m}$ y el acero #304 de $75 \mu\text{m}$. Ahora que las muestras están normalizadas, se les ajusta el modelo tridimensional de una capa para así extraer la difusividad térmica y compararla con los datos ya conocidos en la literatura. Para determinar los valores de la difusividad se minimiza el error del modelo y el experimento respecto a α y se presentan los resultados en el cuadro ??, mientras que los datos experimentales y el ajuste empleando dichos parámetros para cada uno de los casos se muestran en la figura ??, donde las curvas rojas representan a los modelos matemáticos mientras que los puntos azules representan los datos experimentales.

Cuadro 4.1: Valores de la difusividad térmica (α), los sib-índices *calc* y *lit* son los valores calculados mediante los modelos y los la literatura conocidos respectivamente [?].

Material	Grosor	$\alpha_{calc} (\times 10^{-6} m^2 s^{-1})$	$\alpha_{lit} (\times 10^{-6} m^2 s^{-1})$
Acero #316	$50 \mu\text{m}$	3,87	3,5
Acero #316	$100 \mu\text{m}$	3,78	3,5
Acero #304	$75 \mu\text{m}$	3,93	4
Aluminio	$25 \mu\text{m}$	81,0	93,3

De la figura ?? se observa que para el caso del aluminio a frecuencias superiores a 200 cm^{-1} los datos se vuelven más ruidosos y esto es debido a que la longitud de difusividad térmica para el caso tridimensional es mucho más grande que el grosor de la muestra, es

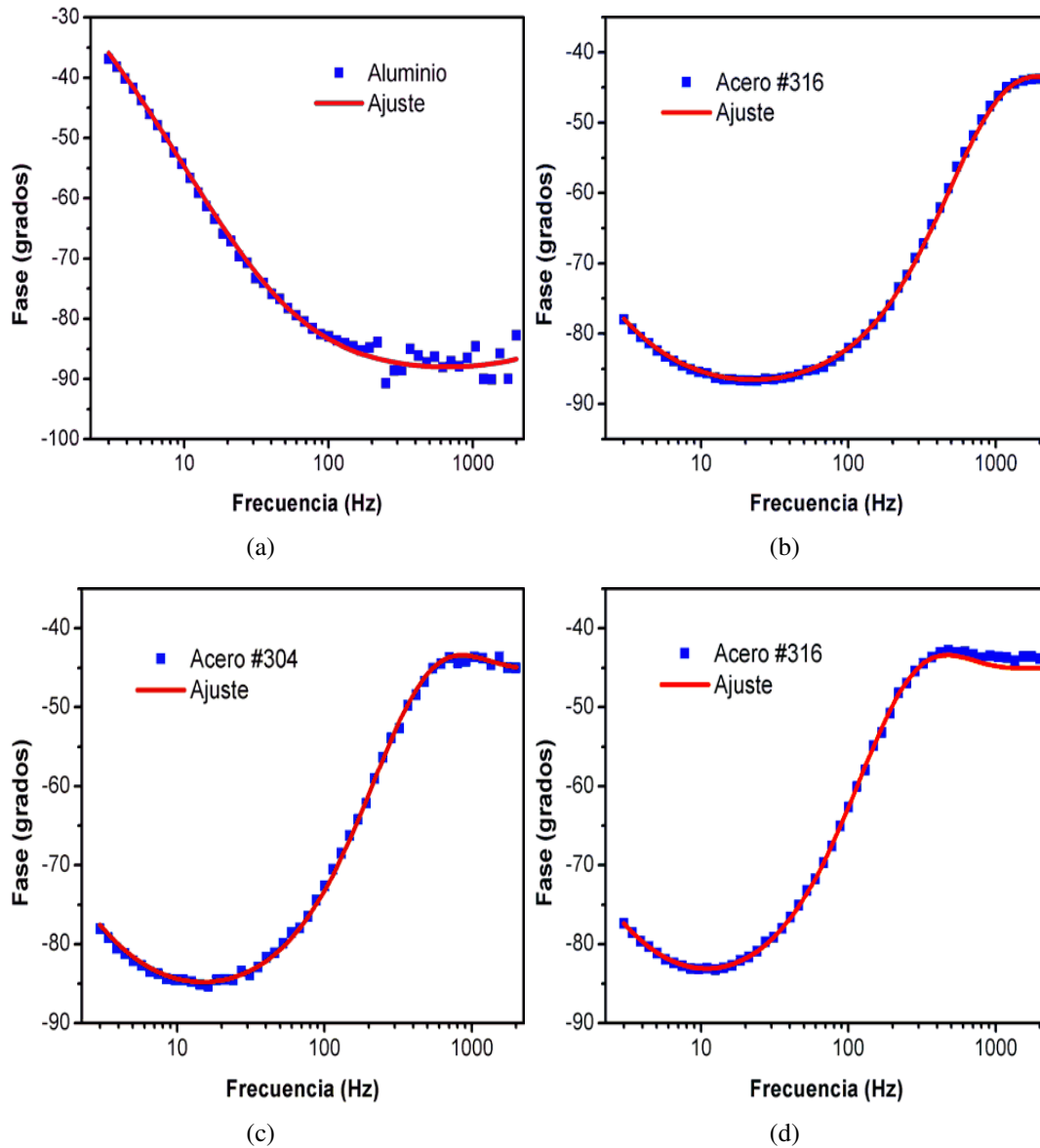


Figura 4.8: Pruebas de los datos experimentales usando el modelo matemático de una capa. (a) Aluminio 25 μm , (b) Acero #316 de 50 μm de grueso, (c) Acero #304 de 75 μm de grueso y (d) Acero #316 100 μm

por ello que para elaborar las películas de los materiales desarrollados se trabajará con el acero #304, además de que no se tenían suficientes de los otros aceros.

Como se trabajará con el acero #304 es conveniente conocer sus propiedades, una de ellas ya fue determinada mediante el modelo tridimensional de una capa, su difusividad. Sin embargo, esto no es suficiente, es por ello que se prosigue calculando ahora su efusividad térmica (ϵ). Para esto se implementa un sistema que consiste en elaborar una caja con tres paredes de plástico y la cuarta pared del acero #304, la caja debe de ser suficientemente gruesa para tomarse como un semi-infinito. De este modo es posible por medio del modelo tridimensional de una capa con revestimiento (visto en el capítulo ??) extraer ϵ y a su vez corroborar α . Se toman dos mediciones, la caja vacía (llena de aire) y la caja llena con algún otro material cuyas propiedades térmicas sean conocidas. En este caso se usa agua desionizada, cuyos parámetros $\alpha = 0.15 \times 10^{-6} m^2 s^{-1}$ y $\epsilon = 1500 W s^{1/2} m^{-1} K^{-1}$ son conocidos[?]. Después se minimiza el error que existe entre las dos curvas (el modelo y el experimento), se obtiene un valor para $\alpha = 3.928 \times 10^{-6} m^2 s^{-1}$ y $\epsilon = 7700 W s^{1/2} m^{-1} K^{-1}$ los cuales concuerda con mediciones encontradas en la literatura [?].

En la figura ?? (a) se muestran los datos experimentales para el acero-aire y el acero-agua, donde se aprecia muy bien el comportamiento de ambos para frecuencias menores a 200 cm^{-1} . En la figura ?? (b) se usan los parámetros encontrados y se muestra el ajuste del modelo al experimento.

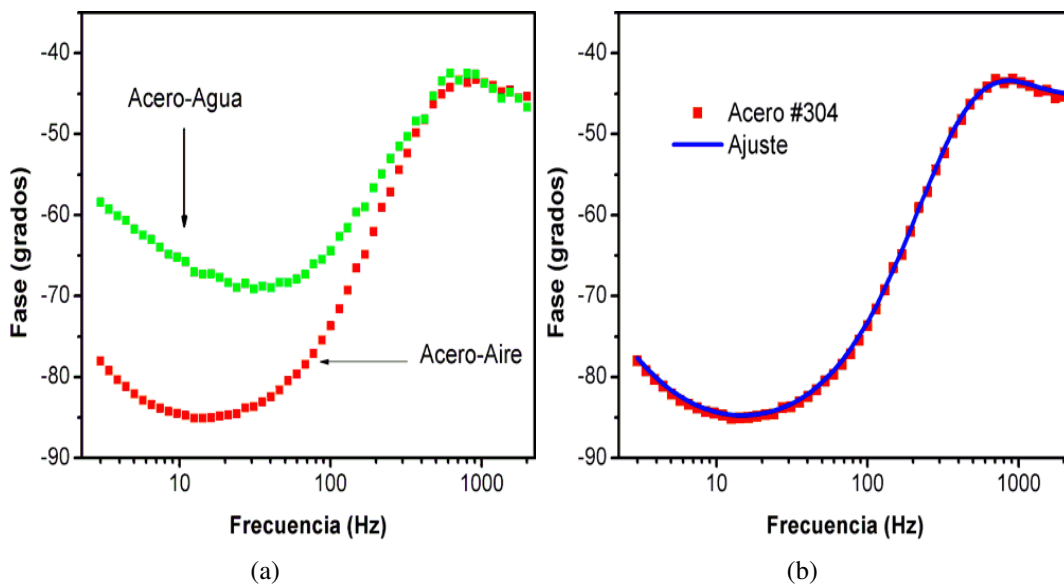


Figura 4.9: Pruebas del acero #304, (a) Experimento de una capa con revestimiento, como revestimiento se usa el aire y se usa agua desionizada. (b) Datos experimentales y ajuste del modelo para el acero #304

Puesto que ya se definió que se trabajará con el acero #304, es conveniente generar una nueva respuesta del sistema a la que llamaremos **función de transferencia** con la cual se normalizaran todas las mediciones posteriores. La función de transferencia se emplea siguiendo el mismo criterio que la ecuación (??):

$$\varphi_{FunTrans} = \varphi_{aceroExp} - \varphi_{aceroMod} \quad (4.6)$$

donde *aceroExp* y *aceroMod* representan el experimento y el modelo del acero de $75\mu m$ respectivamente.

Una vez que se tienen caracterizadas las propiedades del acero se realizan las películas para $pH = 9,2$, $pH = 9,85$, $pH = 10$ y $pH = 11$, con el método del Dr. Blade como ya se mostró en la sección anterior. Se presentan las mediciones experimentales normalizadas junto con el modelo matemático de 2 capas sin absorción óptica mediante la figura ??, donde las curvas rojas representan a los modelos matemáticos mientras que los puntos azules representan los datos experimentales.

Es preciso señalar que a simple vista todas las mediciones tienen el mismo comportamiento debido a que el calor se incide sobre la lamina de acero y el grosor de las películas es menor que el de de acero, haciendo que el comportamiento del acero sea el que domina el comportamiento de la curva. Sin embargo, al tomar un estudio más detallado si es posible observar un cambio, esto se observa en los resultados de los parámetros que se lograrán determinar para α y ϵ , los que se presentan en la figura ??, con sus respectivas barras de errores. Es evidente que la difusividad aumenta conforme incrementa el valor pH. Podría pensarse que el comportamiento es lineal, pero esto es descartable, ya que para $pH = 9.85$ y $pH = 10$ hay una variación muy pequeña en el pH y se tiene un cambio considerable en la difusividad y la conductividad térmica. Es por ello que se piensa que entre estos dos valores se tiene una discontinuidad, esto debido a la posible existencia de una transición de fase. Es por ello que se presenta un ajuste esquemático de una función sigmoidea, sin embargo para tener mayor certeza de ello, se necesitan realizar más mediciones para muestra a diferentes pH.

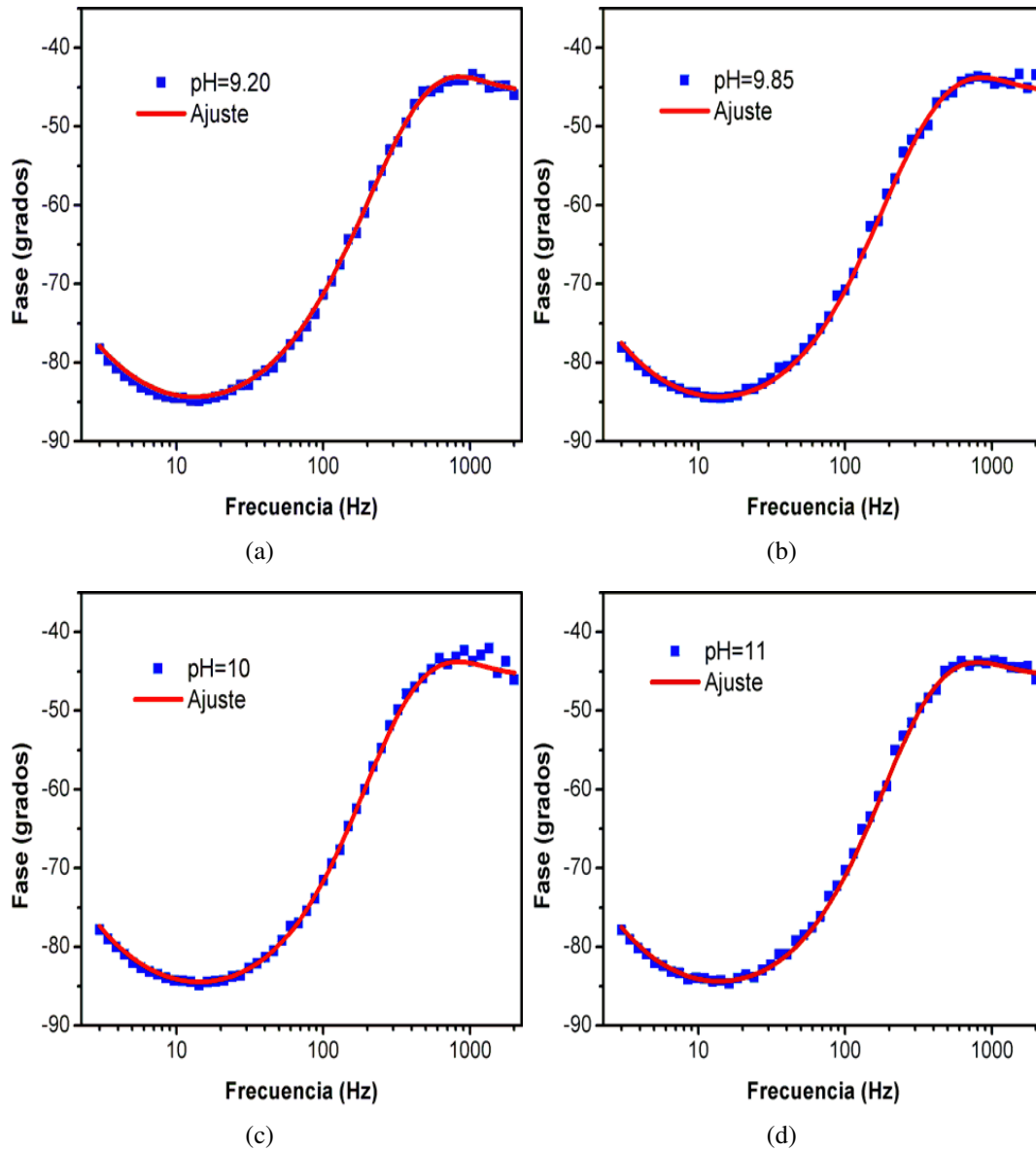


Figura 4.10: Experimentos y ajuste de las muestras a diferentes pH. (a) Muestra a $pH = 9,20$, (b) muestra a $pH = 9,85$, (c) muestra a $pH = 10$, (d) muestra a $pH = 11$.

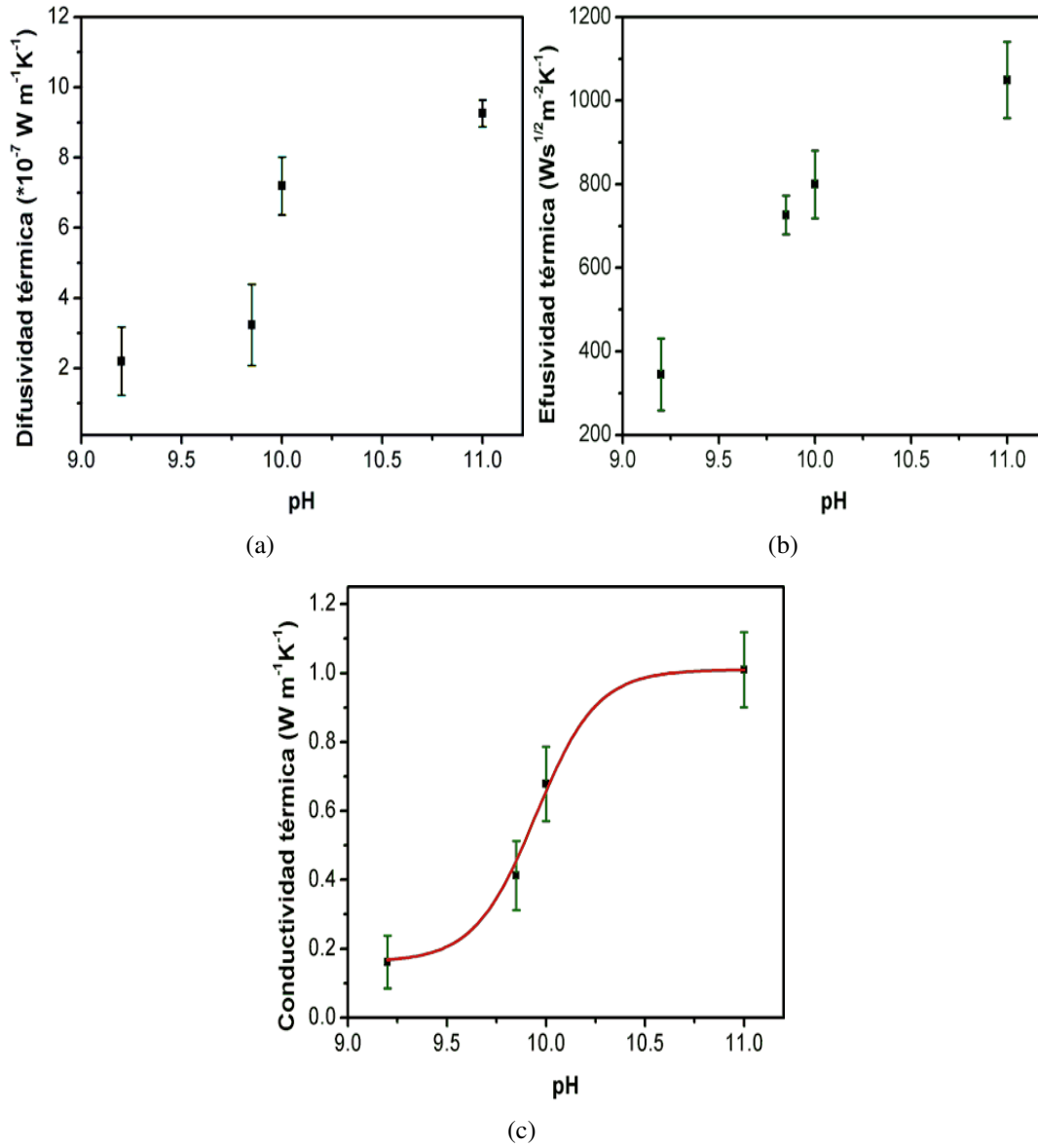


Figura 4.11: (a) Difusividad vs pH, (b) efusividad vs pH y (c) conductividad térmica vs pH.

Para el caso del Cu-Al LDH a diferentes concentraciones de Au-NPs también se presentan las mediciones experimentales normalizadas junto con el ajuste del modelo matemático de 2 capas mediante la figura ??, donde las curvas rojas representan el ajuste de los modelos matemáticos mientras que los puntos azules representan los datos experimentales. Las curvas también tienen comportamientos muy parecidos debido al acero, es por ello que al igual que en el caso anterior, se gráficán los valores obtenidos de α , ϵ y k , con sus respectivas barras de errores, los cuales se presentan en la figura ?. En estas curvas se observa conforme la concentración de Au-NPs crece, los valores de la difusividad, la efusividad y la conductividad aumentan. Esto quiere decir que conforme más NPs se tienen, el calor es más conductivo haciendo que este se propague con mayor rapidez. El comportamiento de la ?? (c) es posible determinarlo usando la teoría de medios efectivos para una conductividad térmica o EMT, por sus siglas en inglés. Estudios experimentales de materiales compuestos muestran que al añadir partículas conductoras a una matriz de metal se mejora la conductividad térmica efectiva de metal.

A través de la historia se han desarrollado varios modelos que son capaces de simular el comportamiento de la conductividad, es por ello que se intenta ajustar el modelo de ..., que nos dice que cuando ...

Cabe señalar que además se realizaron pruebas para verificar las mediciones obtenidas cambiando el acero por laminas de aluminio y se observó que al sustituir los valores obtenidos tanto para las muestras donde se varía el pH, como en las que se varía la concentración de oro el comportamiento de los modelos y los experimentos se comportan muy similares, con la desdicha que ya se menciona que para ese caso son muy ruidosos los datos.

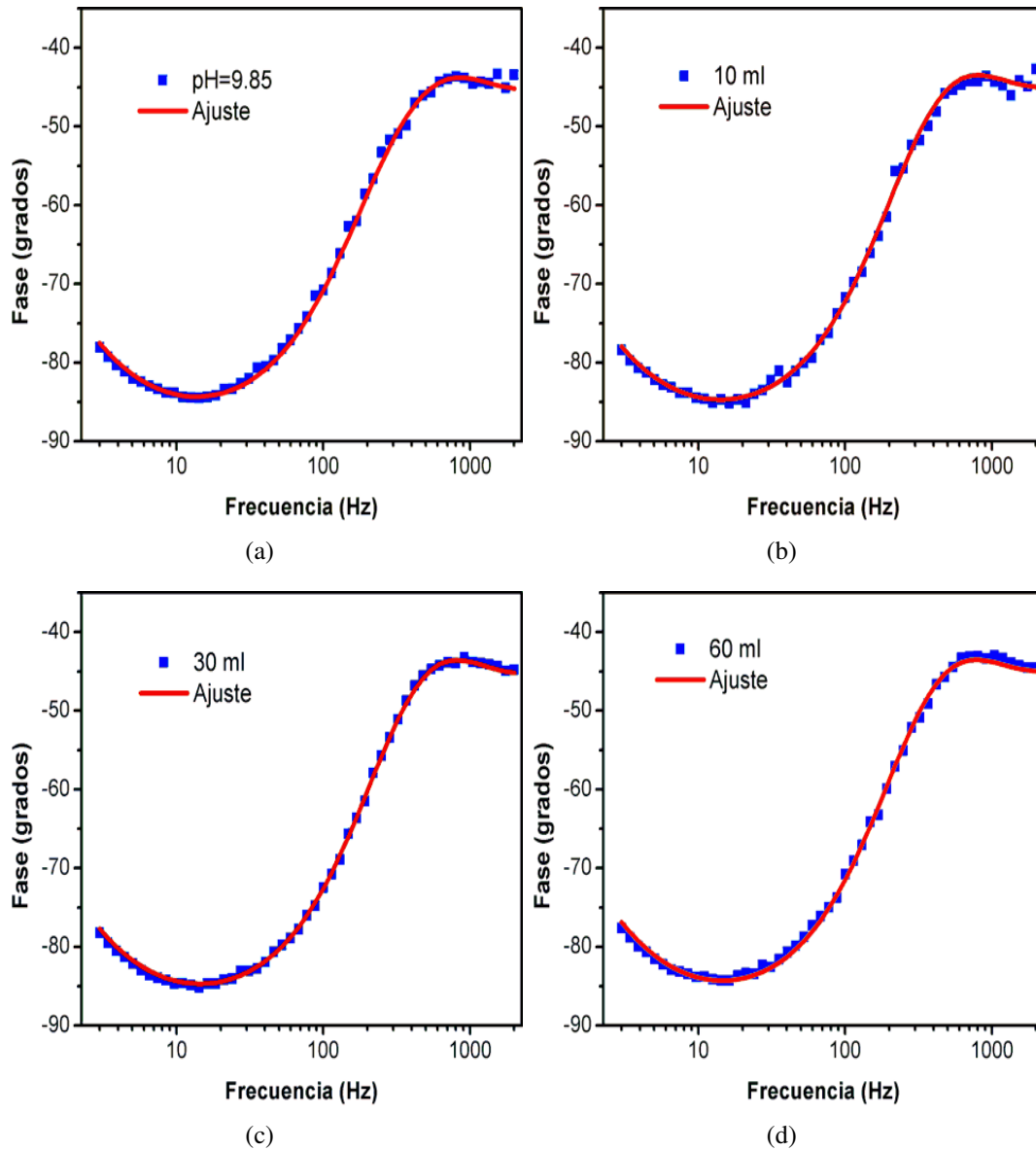


Figura 4.12: Experimentos y ajuste del material de Cu-Al LDH para diferentes concentraciones de Au-NPs. (a) 0 ml de Au-NPs, (b) 10 ml de Au-NPs(c) 30 ml de Au-NPs y (d) 60 ml de Au-NPs

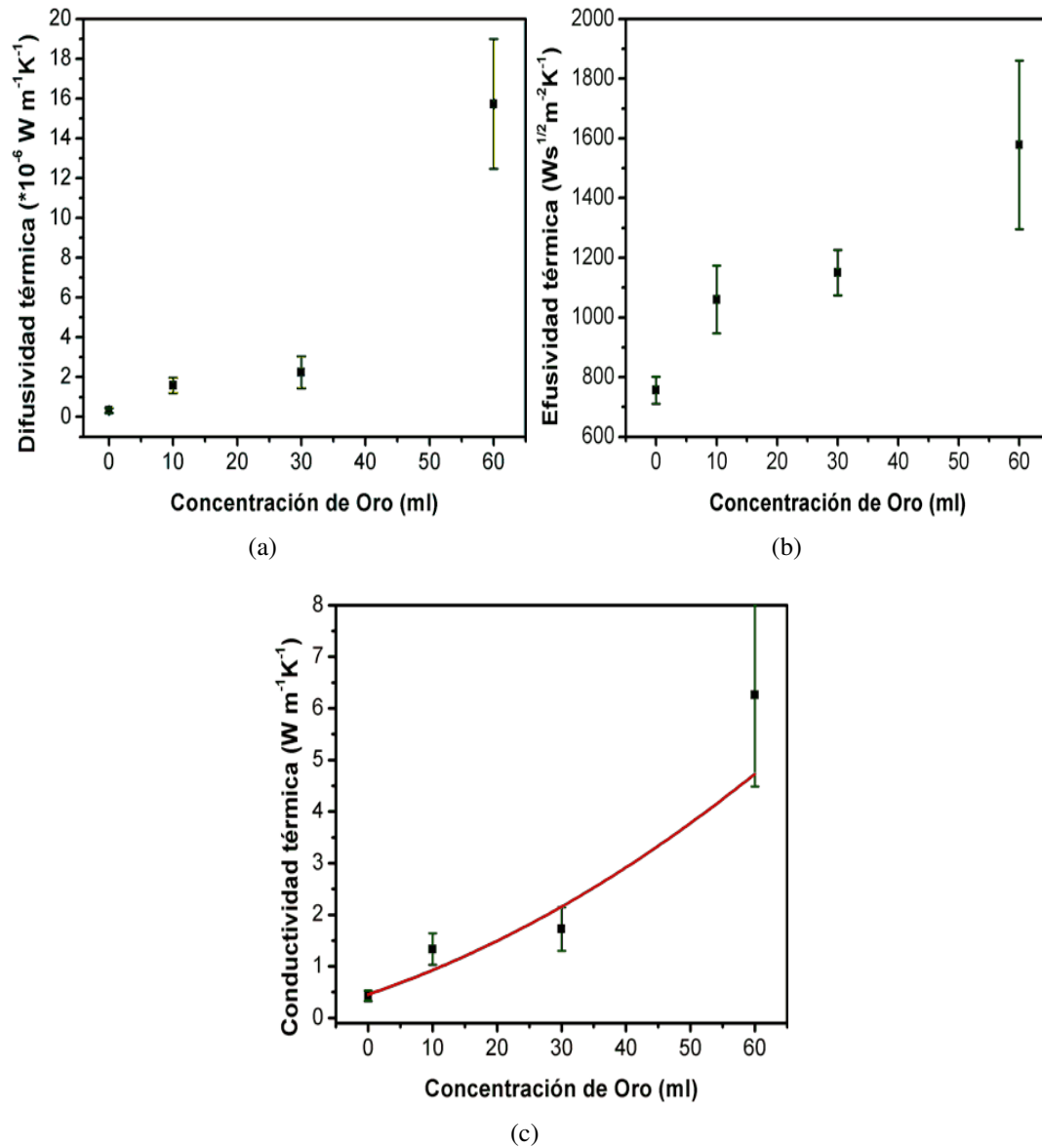


Figura 4.13: (a) Difusividad vs concentración de Cu-Al LDH, (b) efusividad vs concentración de Cu-Al LDH y (c) conductividad térmica vs concentración de Cu-Al LDH. .

Capítulo 5

Conclusiones

El objetivo principal de esta tesis fue desarrollar un compuesto de hidróxido de doble capa de cobre y aluminio, así como también elaborar diferentes compuestos para las diferentes estructuras cristalinas que se forman al variar el pH durante el proceso de desarrollo del LDH. Esto con el objetivo de caracterizar el material dado el conocimiento previo de sus buenas propiedades y aplicaciones, dichos compuestos fueron elaborados satisfactoriamente.

Logrado el primer objetivo, se trabajó con el compuesto de Cu-Al LHD, al cual se le añadieron nanopartículas de Oro (Au-NPs), haciendo así un composito Cu-Al LDH + Au-Nps, esto se realizó agregando diferentes concentraciones del coloide de Au-NPs (10, 30 y 60 ml) con el objetivo de mejorar las propiedades térmicas que presenta el Cu-Al LHD.

Una vez que se obtuvieron todos los compuestos variando el pH y todos los compositos variando las Nps, se prosiguió a caracterizarlos. Usando difracción de rayos X fue posible conocer su estructura cristalina. Las pruebas de SEM ilustraron su morfología y la adherencia de las NPs. El espectro ultra violeta visible muestra la región en la cual las muestras absorben que comprende de 500 a 850 cm^{-1} , además se observan a las Au-NPs entre 450 - 550 cm^{-1} . Mediante espectroscopía por transformada de Fourier se mostró la composición y tipos de enlace de las muestras.

Lo siguiente que se realizó fue desarrollar películas entre 10 y $50\text{ }\mu\text{m}$. Posteriormente con ayuda de la teoría de radiometría fototérmica infrarroja se implementaron modelos matemáticos tridimensionales, los cuales fueron ajustados a experimentos propuestos de donde se aplicaron criterios de minimización entre ambos para así extraer múltiples parámetros y obtener las propiedades térmicas de los materiales. Los parámetros obtenidos fueron la difusividad y efusividad térmica.

Al analizar los parámetros térmicos obtenidos, para el caso de la variación de pH se ob-

servó que el comportamiento de la conductividad térmica tiende a aumentar y se propone que existe una transición de fase ya que para los casos $pH = 9.2$, $pH = 9.89$ y $pH = 10$ el comportamiento que se presenta en los resultados tiene esa tendencia, además del análisis de los rayos X. Por otro lado, para el análisis del compuesto Cu-Al LDH + Au-NPs, también se observa un comportamiento creciente para la conductividad, con respecto al aumento de nanopartículas, es por ello que se presenta un modelo de conductividad efectiva mediante el cual se pretende corroborar dichos comportamiento.

Sin embargo, para tener certeza del comportamiento en ambos casos se necesitan realizar algunas cuantas pruebas más para diferentes concentraciones de pH y Au-NPs, además es preciso notar para el caso de Au-Nps que este comportamiento tendrá una limitación ya que se llegará al caso en que el compuesto de LDH ya no pueda absorber NPs mediante el proceso antes mencionado y sería interesante, en trabajos futuros tener un análisis de tal límite y encontrar una concentración de Au-NPs ideal que optimice las propiedades térmicas.

Cabe señalar que aun es posible mejorar las mediciones de las propiedades térmicas, esto por un lado aumentando el grosor de las películas haciendo que sean del orden o mayores que el grosor del acero o implementando un acero más delgado. Así mismo como ya se observó los comportamientos en los resultados son muy similares y al realizar las simulaciones matemáticas se observá que el comportamiento es más notorio cuanto más gruesa es la muestra. Notando que el grosor de las muestras influye significativamente, de este modo es posible tener un análisis más completo teniendo muestras con diferentes grosor.

Algo que ayudaría también a corroborar las mediciones sería implementar otro arreglo experimental tratando de que se tenga el mismo número de curvas que de parámetros a ajustar, y no como en este caso que se tiene una curva con dos parámetros a ajustar, es decir se tiene un problema con múltiples parámetros, y al realizar el análisis es posible obtener una combinación de soluciones que no sea única. Una solución que se puede implementar es un análisis por transmisión, esto es; modificar un poco el experimento y tomar las mediciones por el lado donde se ubica la muestra. Este análisis daría dos ajustes y dos curvas. Sin embargo aunque nos ayudaría a corroborar las propiedades ya medidas, es muy probable que se tenga que implementar un nuevo modelo matemático, ya que por medio de FT-IR se cree que la muestra presenta un parámetro llamado emisividad, que es la radiación térmica emitida. A pesar de ello, ahora se obtendrían 3 parámetros y dos curvas y de este modo sería interesante implementar este y otros arreglos para así obtener más propiedades de los material.

Bibliografía

- [1] HOBBS, C., JASKANIEC, S., MCCARTHY, E. K., DOWNING, C., OPELT, K., GÜTH, K., ... & NICOLSI, V. (2018). *Structural transformation of layered double hydroxides: an in situ TEM analysis. npj 2D Materials and Applications*, 2(1), 4.
- [2] MISHRA, G., DASH, B., & PANDEY, S. (2018). *Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials*, 153, 172-186.
- [3] BENÍCIO, L. P. F., SILVA, R. A., LOPES, J. A., EULÁLIO, D., SANTOS, R. M. M. D., AQUINO, L. A. D., ... & TRONTO, J. (2015). *Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture. Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, 39(1), 1-13.
- [4] CHOY, J. H., CHOI, S. J., OH, J. M., & PARK, T. (2007). *Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. Applied Clay Science*, 36(1-3), 122-132.
- [5] LI, J., ZHANG, S., CHEN, Y., LIU, T., LIU, C., ZHANG, X., ... & HAN, X. (2017). *A novel three-dimensional hierarchical CuAl layered double hydroxide with excellent catalytic activity for degradation of methyl orange. RSC advances*, 7(46), 29051-29057.
- [6] FAN, G., LI, F., EVANS, D. G., & DUAN, X. (2014). *Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. Chemical Society Reviews*, 43(20), 7040-7066.
- [7] DAUD, M., KAMAL, M. S., SHEHZAD, F., & AL-HARTHI, M. A. (2016). *Graphene/layered double hydroxides nanocomposites: a review of recent progress in synthesis and applications. Carbon*, 104, 241-252.

- [8] KHAN, I., SAEED, K., & KHAN, I. (2017). *Nanoparticles: Properties, applications and toxicities*. *Arabian Journal of Chemistry*.
- [9] AL-QADI, S., & LÓPEZ, C. R. (2009). *Nanopartículas metálicas: oro. Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia*.
- [10] GABRIELA CARJA, ELENA FLORENTINA GROSU¹, CATALINA PETRAREAN, AND NORICA NICHITA *Self-assemblies of plasmonic gold/layered double hydroxides with highly efficient antiviral effect against the hepatitis B virus, 2007*.
- [11] VEGA, F. D. C., TORRES, P. G. M., MOLINA, J. P., ORTIZ, N. M. G., HADJIEV, V. G., MEDINA, J. Z., & HERNANDEZ, F. C. R. (2017). *Gold nanoparticle SERS substrates sustainable at extremely high temperatures*. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(20), 4959-4966.
- [12] D. P. ALMOND, P. M. PATEL *Photothermal Science and Techniques*.
- [13] ANDREAS MANDELIS. *Diffusion Wave Fields Green Functions, Mathematical Methods and Green Functions*, Springer, 2001.
- [14] UNIVERSIDAD DE ALICANTE, SERVICIOS TÉCNICOS DE INVESTIGACIÓN. <https://ssti.ua.es>
- [15] JOHN R. TAYLOR, PROFESSOR OF PHYSIC UNIVERSITY OF COLORADO, 1997. *An Introduction to Error Analysis The Study of Uncertainties in Physical Measurements*, Sausalito California.
- [16] KHARAZMI, A., FARAJI, N., HUSSIN, R.M., SAION, E.B., YUNUS, W.M., & BEHZAD, K. (2015). *Structural, optical, opto-thermal and thermal properties of ZnS-PVA nano-fluids synthesized through a radiolytic approach*. *Beilstein journal of nanotechnology*.
- [17] ANDREA GARCÍA ALONSO. *Estudio de la reflectancia espectral y modelos de predicción de color en mosaicos vítreos*, universidad de Cantabria, 2016.