

USO DE NANOLÁMINAS DE CALCOGENUROS PARA PREPARACIÓN DE NANOFLUIDOS CON UN FLUIDO BASE DE BAJO IMPACTO AMBIENTAL

V. Guillén¹, R. Alcántara¹, J.J. Gallardo¹

¹Departamento de Química Física, Universidad de Cádiz, 11510, Puerto Real, Cádiz, España, violeta.guillen@uca.es

Resumen: La creciente demanda de energía está impulsando la adopción de fuentes de energías renovables. Entre ellas, la energía termosolar de concentración (CSP) destaca por su capacidad de generar energía de forma ininterrumpida. Estas plantas requieren de un fluido caloportador con propiedades térmicas y de transporte que maximicen la eficiencia. En este contexto, los nanofluidos –suspensiones de nanopartículas en un fluido base– han despertado interés por sus prestaciones térmicas, aunque su estabilidad sigue siendo un desafío. En este trabajo se prepararon nanofluidos a base de nanoláminas de MoS₂ obtenidas por exfoliación en fase líquida a partir de material comercial en estado *bulk*, empleando como fluido base PDMS, un polímero siliconado lineal de baja toxicidad. Tanto las nanoláminas como los nanofluidos fueron caracterizados para garantizar la correcta exfoliación y evaluar su estabilidad, propiedades térmicas y reológicas. Además, se realizaron estudios previos orientados a garantizar la estabilidad de las dispersiones.

Palabras clave: MoS₂, nanoláminas, nanofluidos, exfoliación en fase líquida, tensión interfacial, energía termosolar de concentración.

1. INTRODUCCIÓN.

El rápido crecimiento de la población y la industrialización están impulsando el consumo global de energía y electricidad. Actualmente, alrededor del 81,5% de la energía proviene de fuentes fósiles [1], responsables en gran medida del avance del cambio climático. Ante este escenario, resulta esencial fomentar el desarrollo y la implementación de fuentes renovables, que permitan satisfacer la creciente demanda energética y reducir sustancialmente las emisiones de CO₂ [2].

Frente a otras energías renovables, como la eólica o la fotovoltaica, la energía solar de concentración (o CSP, por sus siglas en inglés *Concentrated Solar Power*) destaca por poder proporcionar energía constante durante todo el día [3], gracias al empleo de sistemas de almacenamiento térmico o configuraciones híbridas. En estas plantas, la radiación solar es concentrada mediante espejos o lentes hacia un receptor que contiene un fluido de transferencia de calor (HTF, por sus siglas en inglés *Heat Transfer Fluid*). Al absorber la energía solar, el fluido alcanza altas temperaturas, generando un vapor que es conducido a una turbina acoplada a un generador, produciendo así energía eléctrica (Figura 1). Los excedentes de energía pueden almacenarse y emplearse durante la noche o en condiciones climáticas desfavorables, asegurando un suministro energético constante. Actualmente, se distinguen cuatro configuraciones de plantas CSP, de las cuales en el presente trabajo se abordará el caso de las de tipo cilindro-parabólico, o PTC por sus siglas en inglés *Parabolic Trough Collector* [2].

Los HTF empleados en este tipo de plantas deben cumplir con propiedades específicas, entre ellas una elevada *conductividad* térmica que posibilite la transferencia eficiente del calor. No obstante, los fluidos comúnmente

utilizados presentan conductividades térmicas considerablemente inferiores a las de ciertos sólidos, como los metales. Con el objetivo de superar esta limitación, Choi y Eastman [4] introdujeron en 1995 el concepto de nanofluidos: suspensiones coloidales de nanopartículas en un fluido base, capaces de mejorar notablemente la conductividad térmica del medio

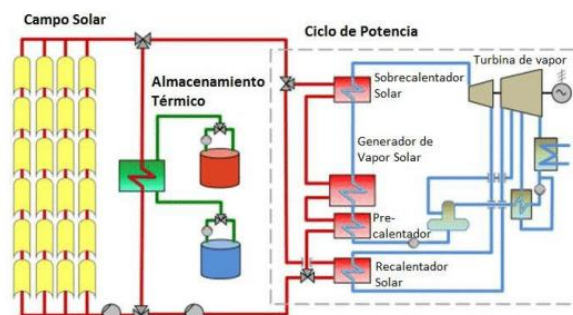


Figura 1. Esquema de funcionamiento de una planta CSP. Tomado de Romera & Santos (2017). Copyright 2017 por Elsevier.

Este aumento de la conductividad térmica se puede atribuir a diferentes propiedades de las nanopartículas: una elevada relación superficie-volumen, el movimiento browniano y sus altos coeficientes de extinción, entre otros. Sin embargo, pese a sus ventajas, estos fluidos presentan problemas asociados a su estabilidad, principalmente por la tendencia a la aglomeración de partículas, lo que puede conducir a su sedimentación y a la obstrucción de los canales del sistema. Este problema se minimiza al emplear partículas de tamaño nanométrico, en comparación con las de tamaño milimétrico o nanométrico [5].

Por otro lado, la elección del fluido base también resulta crucial para la optimización de las propiedades térmicas.

En el presente trabajo se ha optado por utilizar PDMS, un polímero siliconado lineal, el cual presenta prestaciones térmicas comparables al Dowtherm A —fluido utilizado comercialmente en este tipo de plantas— con la ventaja de presentar una toxicidad significativamente menor [6]. Como nanomaterial, se emplearán nanoláminas de MoS₂, obtenidas mediante un método de exfoliación en fase líquida. Este método se basa en la propagación de ondas de ultrasonidos a través del disolvente, lo que provoca fluctuaciones de presión que conducen a la formación de burbujas. Una vez alcanzado su tamaño crítico, estas burbujas colapsan generando ondas de choque capaces de superar las fuerzas de Van der Waals responsables de mantener unidas las nanoláminas [7].

Tal como se ha señalado previamente, los nanofluidos tienden a presentar problemas de desestabilización debido a la formación de sedimentos. Con el fin de garantizar su estabilidad, en este trabajo se adopta un enfoque termodinámico que consiste en minimizar la tensión interfacial sólido-líquido (γ_{SL}), definida por Fowkes [8] y Owen-Wendt [9] a partir de la siguiente expresión:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S^p + \gamma_S^d + \gamma_L^p - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde los subíndices *S* y *L* hacen referencia a sólido y líquido, respectivamente, y los superíndices *p* y *d* corresponden a las componentes polar y dispersiva. De la ecuación se deduce que, para minimizar la tensión interfacial sólido-líquido, las magnitudes γ_S^p y γ_S^d y las magnitudes γ_L^p y γ_L^d deben ser lo más similares posible.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1. Optimización de la estabilidad de los nanofluidos.

Para evitar la formación de aglomerados y sedimento, se optimizó la relación polar/dispersiva del PDMS con respecto al MoS₂, minimizando así la tensión interfacial sólido-líquido (Ecuación 1). Esta modificación de componentes se ha llevado a cabo mediante la adición de tensioactivos iónicos. El objetivo de este estudio es encontrar el tensioactivo y concentración adecuados que permitan minimizar la tensión interfacial sólido-líquido del PDMS. Para ello, en primer lugar, se ha caracterizado una lámina de PTFE, a partir de diferentes líquidos de componentes polar y dispersiva conocidas, y posteriormente se ha determinado dichas componentes para el PDMS.

Asimismo, se han optimizado dos de las condiciones del método de preparación de los nanofluidos: la concentración inicial de nanomaterial y el tiempo de ultrasonidos. Para el primero, se ha realizado un seguimiento del coeficiente de extinción y del tamaño de partícula para tres nanofluidos, de concentraciones 0,1; 0,3 y 0,5 wt%, todos ellos preparados con una hora de ultrasonidos, y monitorizados durante una semana. Para el segundo, se han medido estas dos mismas propiedades para un nanofluido, de concentración 0,1 %p, realizando una medida por cada hora de ultrasonidos.

2.2. Preparación de los nanofluidos.

Con base a los resultados previos, se han preparado tres nanofluidos con nanoláminas de MoS₂ en PDMS obtenidas mediante exfoliación en fase líquida, de concentraciones 0,05; 0,1 y 0,2 wt%, todos ellos preparados con 6 horas de ultrasonidos.

2.3 Caracterización del nanomaterial.

Para garantizar que se ha producido una exfoliación efectiva del nanomaterial, se han obtenido imágenes mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), a partir de las cuales, además de ha realizado una distribución del tamaño de partícula.

Por otra parte, se ha realizado una caracterización química y estructural mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman. Estas técnicas servirán para determinar si se han producido cambios estructurales durante el proceso de exfoliación y para estimar de forma cualitativa el espesor de las nanoláminas.

2.4. Caracterización de los nanofluidos.

El primer paso para la caracterización de los nanofluidos fue realizar un seguimiento temporal de su estabilidad. Para ello, se ha realizado un seguimiento del coeficiente de extinción a 638 nm mediante espectroscopía UV-Vis, y de tamaño de partícula mediante dispersión dinámica de la luz. Esta longitud de onda ha sido escogida por la presencia de una banda característica del MoS₂ en esta región.

Posteriormente, se midieron propiedades reológicas relevantes para el transporte del fluido: densidad, viscosidad dinámica y tensión superficial. Finalmente, se determinaron la capacidad calorífica isobárica y la conductividad térmica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Optimización de la estabilidad.

Para optimizar la estabilidad de los nanofluidos desde un enfoque termodinámico, el primer paso fue caracterizar una lámina de PTFE, a partir de la cual se pueden calcular las componentes polar y dispersiva de cualquier líquido de interés, en este caso el PDMS y la combinación de este con diferentes tensioactivos iónicos.

En la Figura 2 se presenta la recta obtenida para la caracterización de la lámina de PTFE. Se determinaron sus componentes polar y dispersiva, con valores de 24,70 y 1,85 mN/m, respectivamente. Al intentar calcular dichas componentes para el PDMS, los ángulos de contacto resultaron demasiado bajos para una medición fiable. Este comportamiento, además de impedir una correcta determinación experimental, indica que la relación entre las componentes polar y dispersiva (γ_L^p/γ_L^d) es muy reducida, incluso menor que la correspondiente al MoS₂. En consecuencia, la adición de tensioactivos iónicos no sería favorable para la estabilidad de los nanofluidos.

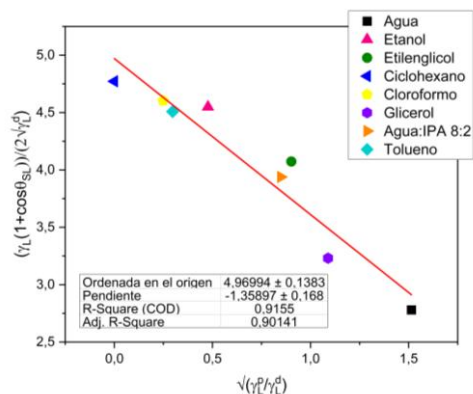


Figura 2. Representación gráfica de la forma linealizada de la ecuación OWRK, utilizando diferentes líquidos sobre una lámina de PTFE.

Por otra parte, se optimizaron la concentración inicial de nanomaterial (Figura 3a-c) y tiempo de ultrasonidos (Figura 3d), mediante el seguimiento temporal de coeficiente de extinción y tamaño de partícula. De estos estudios se concluye que la concentración óptima se sitúa entre 0,1 y 0,3 wt%, con un tiempo de ultrasonidos de 6 horas. Con base en ello, se prepararon tres nanofluidos de 0,05; 0,1 y 0,2 wt%, todos ellos tratados durante 6 horas, cuya caracterización se presenta en los apartados siguientes.

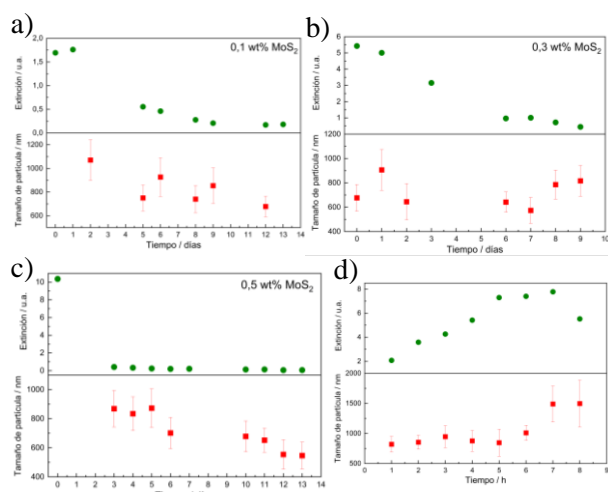


Figura 3. Seguimiento UV-Vis y de tamaño de partícula de nanofluidos para el estudio de concentración inicial de nanomaterial (a,b,c) y del tiempo de ultrasonidos (d).

3.2 Caracterización del nanomaterial

La primera técnica empleada para la caracterización del nanomaterial es la Microscopía Electrónica de Transmisión. En las Figuras 4a se muestra una imagen obtenida para material comercial de partida, mientras que las nanoláminas obtenidas tras la exfoliación se presentan en las Figuras 4b-4d. A partir de estas imágenes se realizó un análisis de distribución de tamaño de partícula mediante el software *ImageJ*, tanto para la muestra comercial (Figura 4e) como para las nanoláminas (Figura 4f).

En el caso del producto comercial, las imágenes obtenidas a mayor aumento revelan la presencia de nanopartículas

esféricas de menor tamaño, mientras que a menores aumentos se observa una morfología más alargada y de mayor dimensión. El tamaño medio calculado es de $6,3 \pm 0,8$ nm, con un rango de 2 a 50 nm. Para las nanoláminas exfoliadas, el análisis mostró un diámetro promedio de $269,8 \pm 22,0$ nm, con láminas que incluso superan los 2000 nm.

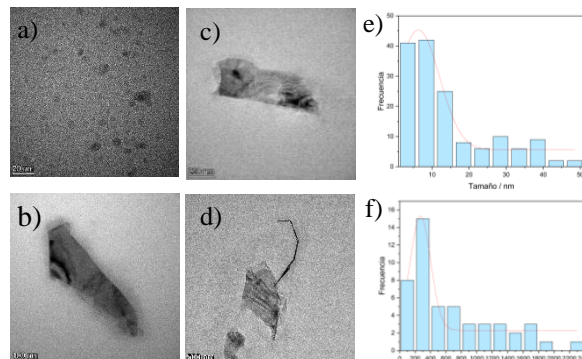


Figura 4. Imágenes TEM tomadas del producto comercial de MoS_2 (a) y de las láminas obtenidas tras la exfoliación (b,c,d), junto con las respectivas distribuciones de tamaño del producto comercial (e) y del producto tras la exfoliación (f).

La caracterización estructural se completó mediante difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía Raman. En la Figura 5a se muestran los difractogramas de la muestra comercial y de las nanoláminas exfoliadas, respectivamente. El análisis de Rietveld confirmó que ambas corresponden a la fase cristalina molibdenita-2H (patrón JCPDS n°37-1492), observándose picos en las mismas posiciones, lo que indica ausencia de cambios estructurales significativos tras la sonicación. Por su parte, los espectros Raman (Figura 5b) evidencian las bandas características E_{2g}^1 y A_{1g} . En la muestra exfoliada se observa un ligero desplazamiento respecto a la comercial, atribuible a un menor espesor de las láminas frente a las nanopartículas esféricas, lo cual confirma la correcta exfoliación del material.

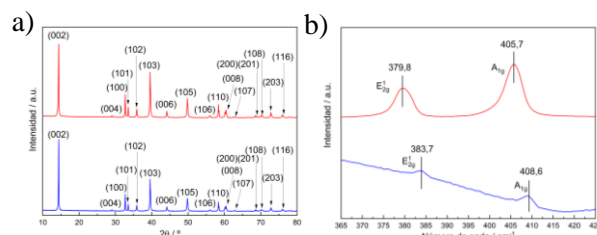


Figura 5. a) Patrón de XRD: muestra comercial (rojo) y nanoláminas exfoliadas (azul). b) Espectro Raman: muestra comercial (rojo) y nanoláminas exfoliadas (azul).

3.3. Caracterización de los nanofluidos.

Con el fin de garantizar la suspensión coloidal de las nanopartículas en el fluido base, se realizó un estudio de estabilidad mediante el seguimiento del coeficiente de extinción a 638 nm mediante espectroscopía UV-Vis, y del tamaño de partícula mediante dispersión dinámica de la luz. De ambos análisis se deduce que el nanofluido con

concentración 0,2 wt% mantiene la mayor fracción de nanomaterial en suspensión. Este comportamiento podría deberse a la formación de aglomerados de mayor tamaño, que incrementan la viscosidad y limitan la sedimentación. Tal hipótesis se confirma en el estudio de viscosidad dinámica, donde dicho nanofluido muestra un aumento de hasta un 30 % respecto al fluido base a 150 °C.

Además de la viscosidad, se evaluaron otras dos propiedades reológicas: la densidad y la tensión superficial. En ambos casos, las diferencias con respecto al fluido base fueron mínimas (Tabla 1), por lo que no se espera que tengan un impacto significativo en el bombeo del fluido en plantas CSP-PTC.

Tabla 1. Diferencias de densidad y tensión superficial.

Fluido	Diferencia de densidad con respecto al fluido base / %	Diferencia e tensión superficial con respecto al fluido base / %
0,05 wt%	0,11	-0,30
0,1 wt%	0,07	-0,78
0,2 wt%	0,15	-1,31

Por último, se evaluaron dos propiedades térmicas fundamentales: la conductividad térmica (Figura 6a) y la capacidad calorífica (Figura 6b).

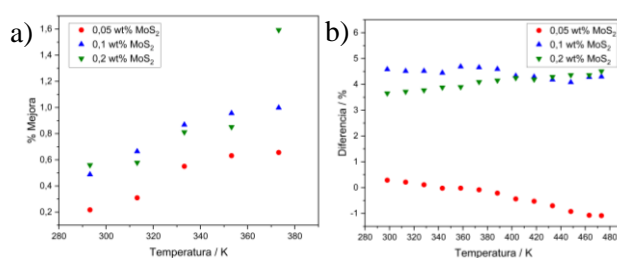


Figura 6. Incremento de (a) la conductividad térmica (b) la capacidad calorífica de los nanofluidos con respecto al fluido base en función de la temperatura.

En cuanto a la conductividad térmica, se observa un ligero incremento de la mejora que se acentúa con la temperatura. El nanofluido de 0,2 wt% mostró la mayor mejora, con un aumento del 1,6 % a 100 °C. Aunque las limitaciones del equipo impidieron mediciones a temperaturas superiores, es razonable esperar incrementos mayores a condiciones más elevadas. Por su parte, la capacidad calorífica de los nanofluidos de 0,1 y 0,2 wt% aumentó hasta un 4,5 %, manteniéndose prácticamente constante a lo largo del rango de temperaturas estudiado.

4. CONCLUSIONES.

En este trabajo se han preparado nanofluidos con nanoláminas de MoS₂ en PDMS, obtenidas mediante un método de exfoliación en fase líquida, previa optimización de su estabilidad mediante estudios termodinámicos y ajuste de parámetros de preparación. La eficacia de la exfoliación se ha confirmado mediante microscopía electrónica de transmisión, así como otras técnicas de

caracterización química y estructural.

En lo referente a la estabilidad coloidal, los resultados de coeficiente de extinción y tamaño de partícula indican que el nanofluido de concentración 0,2 wt% mantiene la mayor fracción de material en suspensión frente a concentraciones inferiores. Esta tendencia se refleja en sus propiedades reológicas: presenta un aumento notable de la viscosidad respecto al fluido base, mientras que las diferencias en densidad y tensión superficial son mínimas, sin afectar su aplicabilidad en plantas CSP. Por otro lado, aunque la mejora en conductividad térmica es moderada, los nanofluidos de 0,1 y 0,2 wt% muestran un incremento significativo de la capacidad calorífica.

Finalmente, puede concluirse que los nanofluidos preparados suponen una mejora de las propiedades térmicas del fluido calorportador, por lo que representan una alternativa viable para incrementar la eficiencia en plantas CSP.

5. REFERENCIAS.

- [1] “News: Energy Institute releases 2024 Statistical Review of World Energy.” Available: <https://dieselnet.com/news/2024/06energyreview.php>.
- [2] M. T. Islam, N. Huda, A. B. Abdullah, and R. Saidur, “A comprehensive review of state-of-the-art concentrating solar power (CSP) technologies: Current status and research trends” Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018.
- [3] M. I. Khan, F. Asfand, and S. G. Al-Ghamdi, “Progress in research and technological advancements of thermal energy storage systems for concentrated solar power”, Journal of Energy Storage, 2022.
- [4] S. U. S. Choi and J. A. Eastman, “Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles”, ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, 1995.
- [5] B. Mehta, D. Subhedar, H. Panchal, and Z. Said, “Synthesis, stability, thermophysical properties and heat transfer applications of nanofluid – A review”, Journal of Molecular Liquids, 2022.
- [6] D. D. los Santos et al., “NiO nanowires in nanofluids based on a PDMS-type fluid” Mater Chem Front, 2025.
- [7] R. Rafi, K. Mani Rahulan, N. A. Little Flower, M. Abith, S. G. T Chidambaram, and A. S. Rajendran, “Optical Limiting Performance of MoS₂ Nanosheets Exfoliated via Liquid-Phase Sonication: Implications for Laser Shielding” ACS Applied Nano Materials, 2024.
- [8] F. M. Fowkes, “Attractive Forces at Interfaces” The Interface Symposium, 1964.
- [9] D. K. Owens and R. C. Wendt, “Estimation of the Surface Free Energy of Polymers,” Journal of Applied Polymer Science, 1969.