



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

**SISTEMAS ÓPTICOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE
SISTEMAS COLOIDALES DE NANOPARTÍCULAS Y
CONSIDERACIONES TEÓRICAS CUÁNTICAS.**

**DISEÑO, MONTAJE, PRUEBA Y APLICACIÓN DE UN
SISTEMA TERMOÓPTICO (DE LENTE TÉRMICA)
RESUELTO EN FRECUENCIA.**

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICA**

ANA BELÉN TERÁN CARRILLO

anabelen.teran@epn.edu.ec

DIRECTOR: CÉSAR AUGUSTO COSTA VERA

cesar.costa@epn.edu.ec

DMQ, JULIO 2024

CERTIFICACIONES

Yo, ANA BELÉN TERÁN CARRILLO, declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

Ana Belén Terán Carrillo

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por Ana Belén Terán Carrillo, bajo mi supervisión.

César Augusto Costa Vera
DIRECTOR

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el(los) producto(s) resultante(s) del mismo, es(son) público(s) y estará(n) a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

Ana Belén Terán Carrillo

César Augusto Costa Vera

Dedicatoria

A mi padre, cuyo amor infinito me acompaña en cada paso del camino. Tu apoyo incondicional me ha permitido soñar más allá de lo convencional. Tu sacrificio ha hecho posible que yo alcance mis metas. Tu ejemplo me inspira a poner mi conocimiento al servicio de la comunidad. Tus valores incorruptibles me han formado como persona. Agradezco tu vida. Te dedico todos los logros que alcance hoy y siempre.

A mi abuelito Jorge, abuelita María y mi tío Jorge Xavier, por ser pilares fundamentales de mi formación. Porque su influencia sembró en mí amor al conocimiento y al arte. Porque me infundaron desde pequeña curiosidad científica y pensamiento crítico. Porque su amor permitió que yo desarrolle mi potencial. Porque su apoyo me inspira a no rendirme.

A mis tíos Max y Carmen, que con su inmensa generosidad transforman vidas. Que con su ejemplo me enseñaron el valor del esfuerzo y el trabajo. Que me brindaron refugio y amor en mis momentos más vulnerables. Que comparten los momentos especiales como si fueran propios. Que su sabiduría me guíe siempre.

A mi Tía Lolita, por haber creído en mí incluso cuando yo no lo hacía. Tus palabras son fuente de motivación perpetua. Gracias por hacerme saber que estabas orgullosa de mí. Dedicaré mi vida a honrar ese sentimiento.

A Momo y Kiara por su amor incondicional y su compañía en mis noches de desvelo.

“El amor es lo único que somos capaces de percibir que trasciende las dimensiones del tiempo y el espacio”.

Agradecimiento

A los Terán, que han traído hasta mí el legado de mis abuelos. Cada reunión con ustedes es un recordatorio de la importancia de la unión familiar. Les agradezco por brindarme su apoyo incondicional. Con su amor, compañía y ejemplo, me han ayudado a labrar mi camino.

A mis amigos Nata, Carlos, Ale, Sandy, Carol, Adrián y Alex. Gracias por traer luz a mis días tristes y, sobre todo, por celebrar conmigo mis alegrías. Gracias por hacer del día a día en la universidad una fuente de felicidad. Les deseo una vida de éxitos.

A mis compañeros del laboratorio de espectroscopía. Gracias por su apoyo en el desarrollo de este trabajo. Gracias por sus conocimientos y su buen humor. Finalmente, gracias al Dr. Cesar Costa que me abrió las puertas del laboratorio, permitiéndome dar mis primeros pasos en la investigación. Gracias por sus consejos, paciencia y guía, que han marcado profundamente el inicio de mi vida profesional.

RESUMEN

Este trabajo aplica el modelo de lente térmica resuelto en frecuencia (TLFR) para la caracterización térmica de nanosuspensiones. Primero, se desarrolló, calibró y automatizó un sistema óptico basado en TLFR para medir la difusividad térmica de las muestras. El sistema experimental emplea un microcontrolador para modular un láser de bombeo y registrar la señal fototérmica transportada por un láser de prueba, garantizando una toma de datos precisa.

Con estos datos se calcula la difusividad térmica y, a partir de ella, la conductividad térmica de las suspensiones. La variedad de materiales analizados permitió evaluar la efectividad del setup y realizar un análisis integral de la respuesta térmica de los nanofluidos.

Los resultados mostraron alta sensibilidad en las medidas del sistema y buena reproducibilidad. Sin embargo, se identificaron limitaciones en el modelo teórico, especialmente con nanopartículas de morfología compleja como bipyramides. Destacando la necesidad de considerar la forma y composición de las nanopartículas en los modelos. La caracterización de nanopartículas core-shell se extendió usando y el modelo de Sankar-Loeb para calcular la porosidad absoluta, dando muy buenas estimaciones. El sistema también se usó para monitorear la descarga de estas nanopartículas, analizando la evolución de la difusividad térmica en el tiempo. De aquí se concluye que el sistema es capaz de estudiar estos fenómenos en medios que simulen condiciones fisiológicas. Esta investigación demuestra que el TLFR es una herramienta valiosa para la caracterización de nanosuspensiones y tiene un potencial significativo para futuras aplicaciones.

Palabras clave: Nanosuspensión, Lente Térmica, Difusividad Térmica, Porosidad Absoluta, Nanopartículas Core-Shell, Automatización.

ABSTRACT

This work applies the frequency resolved thermal lensing (TLFR) model for the thermal characterization of nanosuspensions. First, a TLFR-based optical system was developed, calibrated and automated to measure the thermal diffusivity of samples. The experimental system employs a micro-controller to modulate a pump laser and record the photothermal signal carried by a test laser, ensuring accurate data acquisition.

These data are used to calculate the thermal diffusivity and, from this, the thermal conductivity of the suspensions. The variety of materials analyzed made it possible to evaluate the effectiveness of the setup and to perform a comprehensive analysis of the thermal response of the nanofluids.

The results showed high sensitivity in the system measurements and good reproducibility. However, limitations in the theoretical model were identified, especially with nanoparticles of complex morphology such as bipyramids. Highlighting the need to consider the shape and composition of nanoparticles in the models.

The characterization of core-shell nanoparticles was extended using the Sankar-Loeb (SL) model to calculate the absolute porosity, giving very good estimates. The system was also used to monitor the discharge of these nanoparticles, analyzing the evolution of thermal diffusivity over time. From this it is concluded that the system is capable of studying these phenomena in media simulating physiological conditions. This research demonstrates that TLFR is a valuable tool for the characterization of nanosuspensions and has significant potential for future applications.

Keywords: Nanosuspension, Thermal Lens, Thermal Diffusivity, Absolute Porosity, Core-Shell Nanoparticles, Automation.

Índice general

1. Descripción del componente desarrollado	1
1.1. Objetivo general	3
1.2. Objetivos específicos	3
1.3. Alcance	3
1.4. Marco teórico	4
1.4.1. Difusividad Térmica y Conductividad Térmica	4
1.4.2. Efecto de Lente Térmica	5
1.4.3. Método de Resolución en frecuencia	6
1.4.4. Estudio de la Porosidad absoluta en suspensiones co- loidales	9
2. Metodología	10
2.1. Diseño Ópticoelectrónico	11
2.1.1. Óptica Geométrica	11
2.1.2. Diseño Electrónico	15
2.2. Toma y Análisis de Datos	16
2.3. Muestras	22
2.3.1. Quantum Dots	23
2.3.2. Nanopartículas de Oro y Bipirámides de Au-Ag	23
2.3.3. Nanopartículas de Magnetita	24

2.3.4. Nanopartículas Core-shell $Au@SiO_2$	24
3. Resultados, conclusiones y recomendaciones	26
3.1. Resultados	26
3.1.1. Automatización de la Toma de Datos	26
3.1.2. Cálculo de Difusividad y Conductividad Térmica	29
3.1.3. Discusión	32
3.2. Conclusiones y recomendaciones	41
3.3. Conclusiones	41
3.4. Recomendaciones	43
Bibliografía	44

Índice de figuras

1.1. Perfil de temperatura en un material con simetría cilíndrica inducido por un láser de bombeo.	6
2.1. Perfil de distribución de la intensidad del haz dentro de la muestra en un setup de lente térmica. Se muestran ambos haces atravesando colinealmente la muestra.	12
2.2. Sistema experimental desarrollado con base en el método de lente térmica resuelto en frecuencia.	14
2.3. Diagrama de flujo programa de modulación de frecuencia, toma y análisis de datos.	17
2.4. Diagrama del proceso para la toma de datos.	19
2.5. Interfaz para la aplicación que controla el microcontrolador Arduino UNO® y el láser de modulación.	20
2.6. Carpeta y Archivos generados automáticamente por el programa.	21
2.7. Muestras de Quantum Dots y Coreshells.	22
3.1. Sistema de medición de lente térmica construido a partir del modelo teórico presentado.	27
3.2. Toma de Datos antes de la automatización del equipo (Izquierda). Toma de Datos después de la automatización del equipo (Derecha).	28

3.3. Ajuste de la curva de voltaje <i>versus</i> frecuencia para varias tomas de datos en el nanofluido de Quantum Dots.	29
3.4. Ajuste de la curva de voltaje <i>versus</i> frecuencia para varias tomas de datos en el nanofluido de bpirámides Rojas.	34
3.5. A la derecha la señal de respuesta fototérmica normal y a la izquierda la señal obtenida en bpirámides de Au-Ag pequeñas. Note los picos agudos en los topes superiores e inferiores en las señales del panel derecho.	35
3.6. Evolución temporal de la Difusividad Térmica para nanopartículas core-shell. UPW corresponde al sistema en agua ultrapura y LR al medio de Lactato de Ringer. Las constantes de decaimiento correspondientes son aproximadamente: $k_{UPW} \sim 0,031min^{-1}$ y $k_{LR} \sim 0,019min^{-1}$	40

Capítulo 1

Descripción del componente desarrollado

Actualmente, los nanomateriales desempeñan un papel vital en la industria debido a su amplia gama de aplicaciones. Las propiedades especiales eléctricas, térmicas, magnéticas y biológicas de estos sistemas han propiciado avances significativos en diversos sectores industriales[1, 2, 3, 4]. En consecuencia, cada vez es más necesario caracterizar de forma rentable y no invasiva sistemas coloidales para mejorar los procesos de producción industrial. La aplicación de tales métodos beneficia a sectores como el farmacéutico y el alimentario, al tiempo que contribuye al desarrollo de nuevas tecnologías de caracterización.

La lente térmica es un efecto local producido por la incidencia de un haz de luz que calienta una parte de un material absorbente. Esta distribución de temperatura genera un cambio localizado del índice de refracción de la muestra. Dicho cambio puede medirse como un desplazamiento de fase en el frente de onda del haz láser que atraviesa la muestra[5]. La modelización matemática de este fenómeno fototérmico permite determinar la difusividad térmica de un medio a partir de la resolución de la ecuación del calor. Esta puede ser calculada en el espacio de frecuencias o del tiempo[6, 7].

Las técnicas de caracterización termo-ópticas desarrolladas con esta base teórica han sido probadas y validadas para coloides y muestras líquidas en diversos estudios[5, 6, 8]. Las propiedades físicas que se pueden estudiar en un sistema coloidal utilizando este tipo de sistema óptico

no se encuentran restringidas a las propiedades térmicas. Utilizando la ecuación de Sankar-Loeb, también es posible conocer la porosidad absoluta de las nanopartículas suspendidas[9, 10].

En este trabajo se plantea la modificación, calibración y aplicación de un set-up que permita integrar estas técnicas de análisis en sistemas coloidales. El mismo constará de un microcontrolador (Arduino UNO®) que modula la frecuencia de encendido-apagado del láser de bombeo (encargado de inducir el efecto de lente térmica en el medio a 405nm) y al mismo tiempo registrar la señal fototérmica de la señal de un haz testigo (650nm) obtenida del fotodiodo detector. Como parte del software se generará una interfaz donde el usuario pueda modificar los parámetros para la toma de datos y adquirir automáticamente las series de datos obtenidos. Este programa permitirá obtener de manera automática e integral todas las características físicas del sistema analizado una vez procesadas las lecturas.

La calibración del setup consistirá en la determinación de condiciones óptimas para la toma de datos en diversas soluciones o suspensiones de nanomateriales (sintetizados por la estudiante o existentes en el laboratorio), cuyas propiedades se encuentren en la literatura y en estudios realizados previamente dentro del laboratorio. Una vez calibrado el setup, se plantea usar las variaciones del coeficiente fototérmico $a=(dn/dT)$ inducidas por los solutos o sistemas nanoparticulados suspendidos para cuantificar el coeficiente de difusión térmica (D). Una vez establecida la línea base estacionaria, se inducirán excitaciones mediante irradiación de las suspensiones con luz (LED o LD) en sistemas plasmónicos escogidos para generar cambios en el coeficiente D en la solución, que sean medibles con el método establecido. La dinámica de cambio en esta propiedad térmica se podrá asociar 1) a procesos cinéticos de carga y descarga de adsorbatos en la nanopartículas, y 2) a la porosidad de las mismas a través de esa cinética. Para estos propósitos se usarán suspensiones de NPs plasmónicas tipo core-shell ($SiO_2@Au$) e iluminación alrededor de 532 nm (resonancia plasmónica del Au). Se usarán nanopartículas preparadas existentes o se prepararán nuevas de ser necesario. Este tipo de sistema se podría eventualmente usar en el futuro para hacer transporte molecular (de fármacos, por ejemplo) usando nanopartículas compatibles

biológicamente con los seres vivos, y activación lumínica.

1.1. Objetivo general

Desarrollar y calibrar un instrumento de espectroscopía óptica basado en el efecto de lente térmica que permita obtener el coeficiente de difusión térmica de una suspensión de nanopartículas. Además de obtener la porosidad absoluta para nanopartículas core-shell.

1.2. Objetivos específicos

1. Construir un setup que permita obtener el coeficiente de difusividad térmica y, de ser el caso, la porosidad absoluta de medios líquidos y suspensiones coloidales.
2. Desarrollar un programa que controle la generación de frecuencia y la toma de datos de manera automática según los parámetros necesarios para cada suspensión.
3. Crear una interfaz donde el usuario pueda modificar los parámetros para la toma de datos (rango de frecuencias, tiempo, etc.) y dentro de la cual se puedan visualizar los resultados del análisis para cada muestra.
4. Analizar diferentes sistemas coloidales con el set up y validar por medio de la comparación con estudios previos.
5. Determinar errores y parámetros analíticos más importantes (distancia focal, concentración de las muestras, etc).
6. Evaluar las propiedades físicas de carga y descarga de core-shell con el setup armado.

1.3. Alcance

Se construirá un setup con un enfoque de lente térmica que permita obtener la difusividad térmica de suspensiones coloidales. Un láser de

bombeo modulado (405 nm) induce el efecto de lente térmica, y un láser de prueba (650 nm) genera la señal fototérmica medida en un fotodiodo dedicado en función de la modulación. El microcontrolador Arduino UNO® debidamente preparado se encargará de modular la frecuencia y registrar la intensidad de la señal fototérmica. Se desarrollará una interfaz de control que permita el ajuste de los parámetros y la toma de datos (tiempo, rango de frecuencias, etc.) para la muestra analizada. Un código especial se dedicará el análisis de los datos obtenidos con base en la resolución de la ecuación del calor y los presentará al usuario adecuadamente.

Una vez armado el set up se procederá en primera instancia a la toma de datos de suspensiones de nanopartículas conocidas y desconocidas en régimen estacionario. La preparación de las suspensiones se realizará de manera estandarizada de tal forma que los resultados se puedan comparar con resultados previos del Laboratorio.

En un paso subsecuente, se estudiarán sistemas que evolucionan en el tiempo en tiempo casi real. De forma particular se analizarán nanopartículas plasmónicas core-shell porosas (SiO₂@Au) con cargas moleculares adecuadas en los poros (adsorbatos) capaces de soltar las cargas moleculares en tiempos apropiados para el equipo. La adición de las moléculas descargadas en el solvente modificará, presumiblemente, tanto el índice de refracción cuanto las propiedades térmicas del complejo. Lo que puede ser determinado cinéticamente con el sistema desarrollado. Las cinéticas de carga/descarga y eventualmente la porosidad (con modelos adecuados) de las partículas suspendidas se determinará a partir de las curvas cinéticas.

1.4. Marco teórico

1.4.1. Difusividad Térmica y Conductividad Térmica

La difusividad térmica (D) es un concepto físico ligado a la medida del radio de transferencia de calor dentro de un material[11]. La ecuación que permite obtener este coeficiente viene dada por:

$$D = \frac{\kappa}{\rho c_p} \quad (1.1)$$

Donde κ es la conductividad térmica, ρ es la densidad del material y c_p es el calor específico a presión constante. Por ser directamente proporcional a la conductividad térmica del material, se infiere que a mayor D un material posee una mayor capacidad de transferir calor, tanto de manera interna como a los materiales a su alrededor. Por otro lado, la conductividad térmica se define como la cantidad de calor que puede transportar un material por unidad de tiempo a través de una unidad de área con una diferencia de temperatura dada[11].

El obtener la difusividad térmica de un material es más fácil y económico que calcular su conductividad térmica[12]. Esto permite optimizar procesos industriales que requieren nanopartículas o líquidos. Algunos ejemplos de procesos candidatos incluyen los refrigerantes, el transporte de fármacos en el cuerpo(medicina) y los sistemas de almacenamiento de energía.

En este trabajo, se parte de un modelo que resuelve la ecuación de difusión de calor en coordenadas radiales para obtener la difusividad térmica (D) de un medio donde se ha generado un gradiente de temperatura[5]. La ecuación de difusión de calor, Ec. 1.2, se expresa de manera general como:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \nabla^2 T \quad (1.2)$$

donde ∇^2 es el operador laplaciano, θ es la temperatura dentro de la muestra y t es el tiempo. Las unidades de D son m^2/s . Posteriormente, para una caracterización más amplia del medio, se estima un valor para la conductividad térmica con ayuda de la ecuación 1.1.

1.4.2. Efecto de Lente Térmica

El efecto de lente térmica se produce dentro de un material cuando un gradiente de temperatura cambia el índice de refracción dentro de este de manera no uniforme, fig. 1.1. El efecto fue reportado por primera vez en

1964, dando paso al planteamiento de varios modelos para la longitud focal de la lente que se genera en el medio[13].

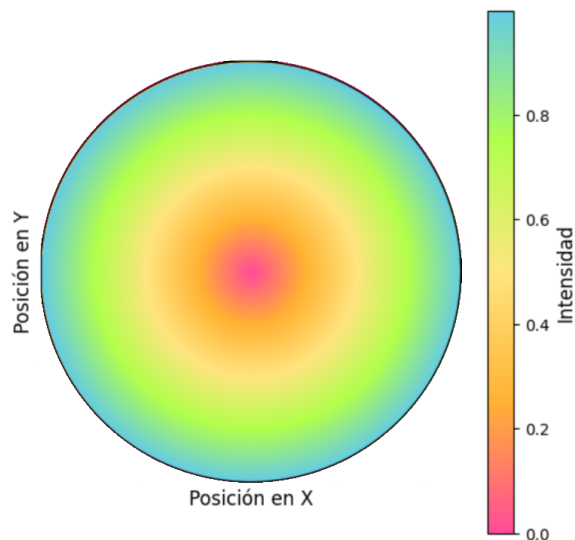


Figura 1.1: Perfil de temperatura en un material con simetría cilíndrica inducido por un láser de bombeo.

Los modelos con más precisión en sus datos toman el perfil de intensidad del láser como gaussiano, esto reduce la dependencia de la ecuación de difusión a su coordenada radial[14]. Además, se realiza una aproximación de campo lejano de la Teoría de Fresnel. La lente presenta una distribución parabólica de la variación del índice de refracción. Como resultado, la lente se comporta como una lente delgada perfecta, sin aberraciones[15].

1.4.3. Método de Resolución en frecuencia

El método de lente térmica resuelto en frecuencia presenta varias ventajas significativas en comparación con otras técnicas [5, 14, 15]. Una de las principales ventajas es su alta sensibilidad y precisión, especialmente en líquidos con muy baja difusividad térmica donde otros métodos podrían no ser tan efectivos[5]. Este método utiliza un láser para calentar la muestra y mide los cambios en el índice de refracción debido a las variaciones de temperatura, lo que permite detectar cambios muy pequeños en la difusividad térmica. Además, no requiere contacto físico con el líquido. De esta manera se evitan posibles contaminaciones o perturbaciones del sistema de medición.

El método de lente térmica utiliza un láser de alta energía, generalmente entre los 532 y 405 nm, que induce un gradiente de temperatura en la muestra. En respuesta, el índice de refracción del medio varía de acuerdo a la distribución de intensidad del láser.[16] El láser que induce el efecto lente térmica en la muestra atraviesa previamente una lente que asegura un perfil de intensidad gaussiano. De esta manera, es posible modelar la respuesta del medio a través de la ecuación de difusión del calor presentada en la forma ec. 1.3[5].

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \theta(r, t) \right) = \frac{1}{D} \frac{\partial}{\partial t} \theta(r, t) + q(r). \quad (1.3)$$

Donde

$$q(r) = \frac{\alpha I(r)}{\kappa}$$

es la ecuación de la fuente de calor, siendo κ la conductividad térmica del medio. $I(r)$ corresponde a la intensidad del perfil. Nótese, que la ecuación 1.3 sólo depende de su coordenada radial. El perfil de intensidad del haz puede ser modelado por medio de la ecuación, 1.5[5]. El resultado de la ec. (1.3) es la distribución de temperatura en la muestra, ec. 1.4.

$$\theta(r, \omega) = A_0 \eta \frac{2}{\pi \kappa} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{k^2 \omega_0^2}{8}\right) \frac{k J_0(kr)}{k^2 + j\omega/D} dk. \quad (1.4)$$

Donde A_0 es la potencia absorbida por la muestra, η es un factor que considera las pérdidas de energía por procesos radiativos, k es la variable en el espacio de Hankel, $J_0(kr)$ es la función de Bessel de primera especie de orden cero y ω_0 es el radio del haz dentro de la muestra[5]. La intensidad del láser se puede modelar por medio de la ecuación 1.5[5].

$$I(r) = \frac{2P}{\pi w_0^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{w_0^2}\right). \quad (1.5)$$

Donde P es la potencia incidente del haz del láser. El campo eléctrico del haz de prueba se puede calcular mediante la aproximación de campo lejano de la Teoría de Difracción de Fresnel por medio de la ecuación 1.6[5].

$$U_1(\omega) = \frac{2\pi j C_1}{j - V - \frac{C_1 \phi_1}{2(j-V)}} \exp\left(\frac{j\omega(w_0^2) + \frac{2jw_1}{\sqrt{j-V}}}{8D}\right) E_1\left(\frac{j\omega(w_0^2) + \frac{2jw_1}{\sqrt{j-V}}}{8D}\right). \quad (1.6)$$

En donde C_1 es una constante, j es la unidad imaginaria, $V \approx z_1/z_c$ es un parámetro que depende de la posición relativa de la muestra en relación a la posición de la cintura del haz del láser, siendo z_c el parámetro confocal[5]. Los radios de los haces de excitación y prueba dentro de la muestra están dados por w_0 y w_1 , respectivamente. Este campo es el responsable de llevar las variaciones en la señal fototérmica del haz de prueba. En la ec. 1.6 ϕ_1 es la amplitud de fase fototérmica[5]. La expresión para su cálculo corresponde a:

$$\phi_1 = \frac{2\pi A_0 \eta L}{\lambda_1 \kappa} \left(\frac{dn}{dT}\right). \quad (1.7)$$

Donde L es el camino óptico de la muestra, $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ es el parámetro termo-óptico de la muestra y λ_1 es la longitud de onda del láser de prueba[5]. La ec. (1.6) se relaciona con el coeficiente de difusividad térmica de la muestra al evaluar las variaciones de la intensidad del haz del láser de prueba como función de la frecuencia de modulación del haz del láser de bombeo. La variación de voltaje medida cumple con la ecuación 1.8.

$$\Delta V(\omega) = \Delta I(\omega) = |U(\omega)|, \quad (1.8)$$

Donde G representa el factor de amplificación del fotodiodo y es constante. Otra de las ventajas de este método es que se puede extender al análisis a muestras que presentan baja respuesta óptica en la longitud de onda del láser utilizado. Esto se logra por medio de la aplicación de un método de adición estándar es presentado como parte de los resultados de este proyecto de investigación. Por estas características, el método de lente térmica una opción eficaz para la caracterización térmica en líquidos y sistemas coloidales con una amplia gama de propiedades.

1.4.4. Estudio de la Porosidad absoluta en suspensiones coloidales

La porosidad absoluta de un material indica el volumen total de poros presentes por unidad de volumen total. Convencionalmente, la técnica usada para determinar la porosidad de una nanopartícula es el BET (Brunauer–Emmett–Teller). Sin embargo, la caracterización térmica de nanomateriales como estructuras porosas, heterogéneas, homogéneas o core-shell con este método no presenta resultados satisfactorios[9, 10]. Otros métodos se han desarrollado para este fin, y en particular, métodos basados en técnicas ópticas no invasivos prometen soluciones alternativas interesantes. Por ejemplo, un método basado en el estudio de la dispersión de luz en medios mesoporosos con la técnica GASMAS se ha introducido recientemente [17].

En nuestro caso, el modelo de Sankar-Loeb permite determinar la porosidad absoluta de nanopartículas suspendidas en un medio líquido. El planteamiento matemático considera solo los poros en estructuras cerradas de las suspensiones. Todas las estructuras abiertas, por ejemplo los espacios entre partículas ocupados por líquido, se consideran partículas irregulares. [9, 18]

$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = (1 - P)\left(\frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_s}\right) \quad (1.9)$$

La ecuación 1.9 relaciona la conductividad térmica efectiva k_{eff} de la muestra con las conductividades térmicas de la porción líquida k_l y de la porción sólida k_s , con la porosidad absoluta P de las nanopartículas. En el presente trabajo de investigación se utiliza la ecuación 1.1 para calcular la porosidad absoluta de nanopartículas core-shell de oro y sílice.

Capítulo 2

Metodología

El presente trabajo de investigación se enfoca en la construcción, validación y extensión de la técnica de lente térmica para la caracterización de nanofluidos, incluyendo su aplicación en medios que simulen condiciones fisiológicas. El enfoque de este estudio es mixto, combina métodos cuantitativos y cualitativos para ofrecer una caracterización integral de las sustancias analizadas.

El trabajo realizado tiene un enfoque experimental ya que implica la construcción y validación de un setup para medir la difusividad térmica en sistemas coloidales. De manera complementaria se añaden los componentes exploratorio y descriptivo. El componente exploratorio viene dado por la extensión de la técnica de lente térmica al estudio de biofluidos. El enfoque descriptivo permite estudiar la respuesta térmica de estos sistemas a fondo. Aquí, se analiza la evolución estos sistemas en el tiempo, la conductividad térmica y, para nanopartículas core-shells, la porosidad absoluta.

En este estudio, se emplearon herramientas estadísticas para analizar los datos cuantitativos obtenidos del setup experimental. Con esto se validaron la precisión y repetibilidad de las mediciones. También se realizó un análisis comparativo con estudios previos y datos existentes en la literatura científica. Finalmente, se aplicó un análisis cualitativo para explicar las posibles causas y efectos de las variaciones térmicas en las muestras analizadas.

Por medio del método hipotético-deductivo se formularon hipótesis sobre el comportamiento de los nanofluidos. Esta metodología permitió no solo validar el funcionamiento del setup construido.

2.1. Diseño Ópticoelectrónico

2.1.1. Óptica Geométrica

Esta rama de la óptica se basa en la aproximación de que la luz viaja en líneas rectas, conocidas como rayos[19]. Esta aproximación es válida cuando las dimensiones de los objetos con los que interactúa la luz son mucho mayores que la longitud de onda de la propia luz[20]. El diseño de sistemas ópticos, como el presentado en este trabajo, aplica de manera directa los principios de la óptica geométrica para asegurar un funcionamiento adecuado.[21, 22, 23, 24].

Tomando en cuenta esto, para armar el setup se determinaron de manera precisa parámetros como la trayectoria de los rayos de luz, los puntos focales, y la distribución de intensidad en el medio. De esta manera se logró optimizar el diseño del dispositivo óptico. Lo que a su vez mejoró la resolución y exactitud de las mediciones de propiedades térmicas y ópticas del material bajo estudio.

El modelo matemático presentado en la Sección 1.4.3 establece que, al irradiar el medio, se genera un gradiente de temperatura en el material. Este gradiente provoca cambios en la densidad del medio, lo que a su vez produce variaciones locales en el índice de refracción. Estas variaciones se describen matemáticamente mediante la ecuación 2.1[16, 25].

$$\Delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial \theta}\right)_{\rho} + \left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_{\theta} \quad (2.1)$$

Aquí, el primer término describe la variación del índice de refracción n en función de la temperatura θ , y el segundo la variación por cambios en la densidad del medio ρ . Como resultado de estas variaciones el medio actúa como una lente que refracta la luz que lo atraviesa y causa el enfoque o divergencia del haz, lo que es directamente detectable en variaciones de

la intensidad del haz registrado en el detector. Para que el modelo teórico que se usa aquí, el perfil de intensidad del láser debe seguir una distribución gaussiana[26]. Esto se logra con alta fiabilidad al alinear el láser de bombeo (405 nm) y el de prueba (650 nm) a través de una lente común. Esto se ilustra en la Figura 2.1.

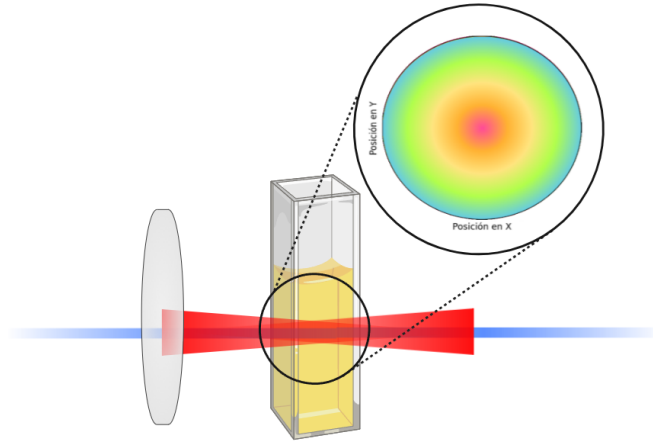


Figura 2.1: Perfil de distribución de la intensidad del haz dentro de la muestra en un setup de lente térmica. Se muestran ambos haces atravesando colinealmente la muestra.

En nuestro setup se utilizó una lente biconvexa de Thorlabs[®] con distancia focal de 25cm. Además, el modelo matemático presentado en la Sección 1.4.3 utiliza la óptica paraxial y la aproximación de campo lejano de Fresnel para simplificar sus ecuaciones. La aproximación de campo lejano consiste en una simplificación utilizada en la óptica y la teoría de la difracción, que es válida cuando las ondas de luz han viajado una distancia suficiente desde una apertura o un objeto difractante[27]. En este régimen, las ondas de luz se han propagado lo suficientemente lejos para que las variaciones angulares en la fase de las ondas sean pequeñas[28].

La óptica paraxial es un enfoque que simplifica el análisis de sistemas ópticos al considerar que los rayos de luz se desvían solo ligeramente de la dirección óptica principal[29]. Esta aproximación es válida cuando los ángulos de desviación de los rayos son pequeños y las distancias involucradas son pequeñas comparadas con las distancias focales de las lentes y espejos[29, 30].

Cada ecuación simplificada tiene una implicación física específica que fue considerada al momento de montar el sistema óptico. En particular,

la ecuación 1.6 implica que las variaciones en la fase de la onda son aproximadamente lineales. De donde el perfil de intensidad del haz después de atravesar el medio tiene la forma 1.5.

Además, la solución a la transferencia de calor en el medio, ec. 1.3, puede ser aproximada con esta forma considerando la distribución de intensidad simplificada del haz del láser y los efectos térmicos sobre su propagación. Esto facilita el análisis y la interpretación de los datos experimentales.

A fin de que la aplicación de estas aproximaciones sea posible los elementos del setup final, presentado en la figura 2.2, se colocan de manera estratégica. La validez de la aproximación de campo lejano está sujeta al cumplimiento de la Condición de Fresnel. Esta indica que la distancia z desde la apertura al punto de observación debe ser mucho mayor que el tamaño de la apertura a y la longitud de onda λ de la luz. Matemáticamente, esto se expresa con la ecuación 2.2.

$$\frac{a^2}{\lambda} \ll z \ll \frac{a^2}{\lambda^2} \quad (2.2)$$

Para el setup construido $z = 25cm$ y $a = 2,22mm$. De dónde,

$$7,58 \ll 25 \ll 11,66 \times 10^6$$

Los elementos seleccionados también están diseñados para contribuir a la reducción de efectos de segundo orden o no deseados. En nuestro setup, utilizamos filtros de densidad neutra (ND, Newport[®], 50G02AV), que permiten ajustar la densidad óptica para variar la cantidad de luz transmitida. Estos filtros nos permiten modular la intensidad del láser, controlando así la exposición de la muestra y evitando la saturación del detector[31, 32].

La configuración final elegida se denomina paraxial de doble haz y su esquema es presentado en la Figura 2.2. El sistema óptico construido permite regular la intensidad del láser de bombeo sin afectar de manera significativa la intensidad de la señal que recibe el detector. Así, se induce el efecto en muestras de mayor capacidad calorífica sin generar daños al detector de colección de datos.

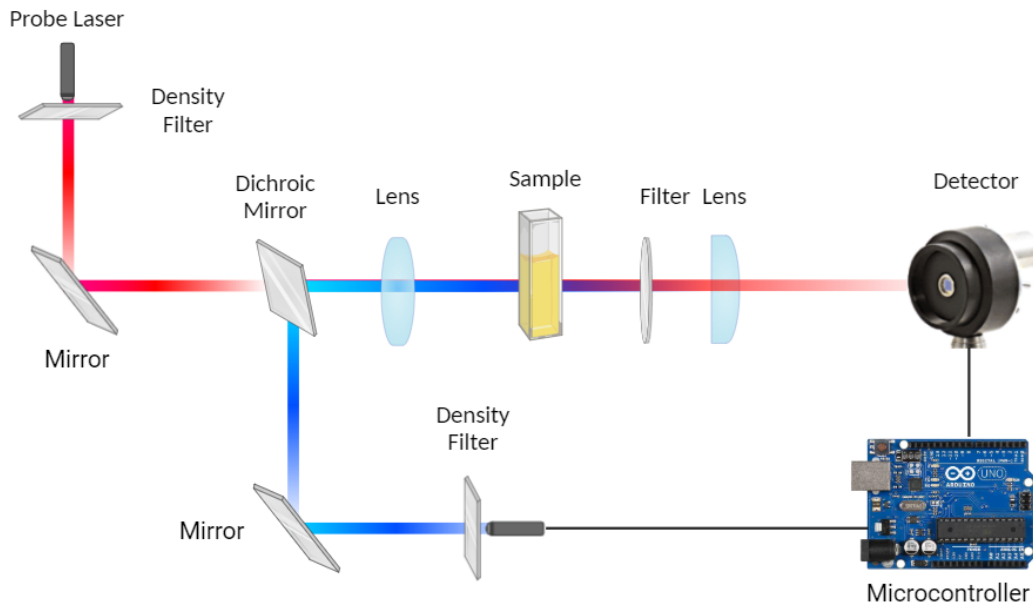


Figura 2.2: Sistema experimental desarrollado con base en el método de lente térmica resuelto en frecuencia.

Para aplicar el modelo en este sistema, es necesario conocer los valores de los radios de cintura de los haces. El láser de bombeo tiene un radio de cintura $\omega_0 = 70 \times 10^{-6} \text{ m}$, mientras que el láser de prueba tiene un radio de cintura $\omega_1 = 60 \times 10^{-6} \text{ m}$. Ambos láseres son redirigidos con espejos, entre ellos un espejo dicróico, y alineados antes de entrar en la muestra. La lente se encarga de que la intensidad de los láseres presente un perfil gaussiano en correspondencia con el modelo teórico. La configuración elegida ofrece sensibilidad y minimiza variaciones térmicas en los elementos del sistema que no son la muestra, y permite minimizar las aberraciones ópticas y la aparición de fenómenos no lineales.

Para alinear adecuadamente los dos láseres se utiliza un espejo dicróico. Este espejo refleja con alta eficiencia el haz de 405nm de luz, pero transmite completamente el haz de prueba de 650nm. En este espejo dicróico varias capas delgadas de materiales dieléctricos crean interferencias constructivas y destructivas para seleccionar las longitudes de onda específicas que serán reflejadas y transmitidas[33].

El láser de bombeo de 405nm induce un gradiente de temperatura en la muestra gracias a su absorción en el medio líquido. Esto se realiza de manera modulada encendiendo y apagando sucesivamente el láser con

una frecuencia dada. El láser de prueba de 650nm es el encargado de registrar las variaciones en la señal fototérmica debido al cambio en el índice de refracción del medio causado por la absorción modulada. Después de la muestra, se usa un filtro de bloqueo para el láser de bombeo que evita que la señal de este haz pase al detector y lo sature. De esta manera también se evitan daños por sobrecarga.

2.1.2. Diseño Electrónico

Una de las piezas claves del sistema corresponde al fotodiodo encargado de la recolección de datos. Los fotodiodos son dispositivos semiconductores que convierten la luz en una corriente eléctrica. La estructura básica de un fotodiodo incluye una unión $p-n$, similar a un diodo, pero optimizada para la detección de luz[34, 35, 36].

En el sistema óptico se usa el detector DET110, de la marca Thorlabs®. Este fue elegido por su tiempo de respuesta rápido, menor a 20 [ns][37]. El rango de sensibilidad para la longitud de onda está entre los 350 a 1100nm[37]. Este fotodiodo de silicio es el candidato ideal para registrar prácticamente en tiempo real los cambios en la intensidad de la luz que atraviesa la muestra. Adicionalmente, el detector aísla el ruido y las mediciones no se ven afectadas por fuentes de luz externas, especialmente los focos de luz. En la longitud de onda de detección el detector tiene una responsividad de 0.4 [A/W].

El láser de prueba encargado de registrar la fototérmica al detector se alimenta con una fuente de alimentación LDCU5-120 (5V DC), y emite una luz visible de color rojo intenso a 650nm[38].

El láser de bombeo es el encargado de inducir el efecto de lente térmica en la muestra y tiene una potencia óptica 350mW, con emisión en 405nm. Este láser FB03 es un módulo láser de alta precisión, diseñado para aplicaciones de grabado láser y cuenta con un control tipo TTL y PWM. Un puerto HX4P facilita la conexión y el control del dispositivo[39].

El diseño implementa el uso de un microcontrolador Arduino UNO®. La elección de este se debe a su relación efectividad-costo. De esta manera se logró regular la modulación de bombeo y automatizar el proceso de toma de datos por medio de un solo dispositivo. El diagrama de flujo del

programa desarrollado en MATLAB[®] para este fin se observa de manera clara en la Figura 2.3.

Se eligió trabajar en MATLAB[®] debido a su alta compatibilidad con Arduino[®] y por la existencia del MATLAB Support Package for Arduino Hardware. Este paquete facilita la comunicación serial entre MATLAB[®] y Arduino[®], permitiendo a los usuarios controlar pines, adquirir datos en tiempo real y ejecutar algoritmos avanzados directamente desde MATLAB[®]. La interfaz intuitiva de MATLAB[®] y sus herramientas de análisis complementan la flexibilidad del hardware de Arduino[®] [40, 41].

El programa cargado en el microcontrolador¹ está diseñado para facilitar la comunicación serial con MATLAB[®], permitiendo que MATLAB[®] genere señales y adquiera datos. Este programa también configura los pines digitales y analógicos del Arduino[®] que se utilizarán.

El pin digital controla la modulación de la señal TTL del láser de bombeo. En nuestro sistema es ideal operar en un rango de frecuencias que va de 1 - 100 [Hz], ya que permite capturar con precisión tanto los efectos térmicos lentos como los rápidos. El pin análogo en el Arduino[®] es el encargado de registrar la señal fototérmica para posterior almacenamiento y tratamiento de datos. En un experimento típico de lente térmica se obtiene una señal que se expande y contrae sucesivamente a la misma frecuencia del láser de bombeo. Antes de iniciar con la toma de datos es necesario asegurarse de que ambas señales se encuentren sincronizadas.

2.2. Toma y Análisis de Datos

El diagrama de flujo del programa que controla la modulación del láser, la adquisición y el posterior tratamiento de datos se presenta en la Figura 2.3. La adquisición de datos se realiza mediante el ADC (Convertidor Analógico-Digital) del Arduino UNO[®]. Este dispositivo tiene una resolución de 10 bits y puede operar a una velocidad máxima de aproximadamente 10,000 muestras por segundo [10 kS/s] bajo condiciones estándar [42]. Sin embargo, la velocidad real de adquisición puede variar según la configuración, el código ejecutado en el microcontrolador y el

¹Disponible en: <https://github.com/Any-T/TIC>

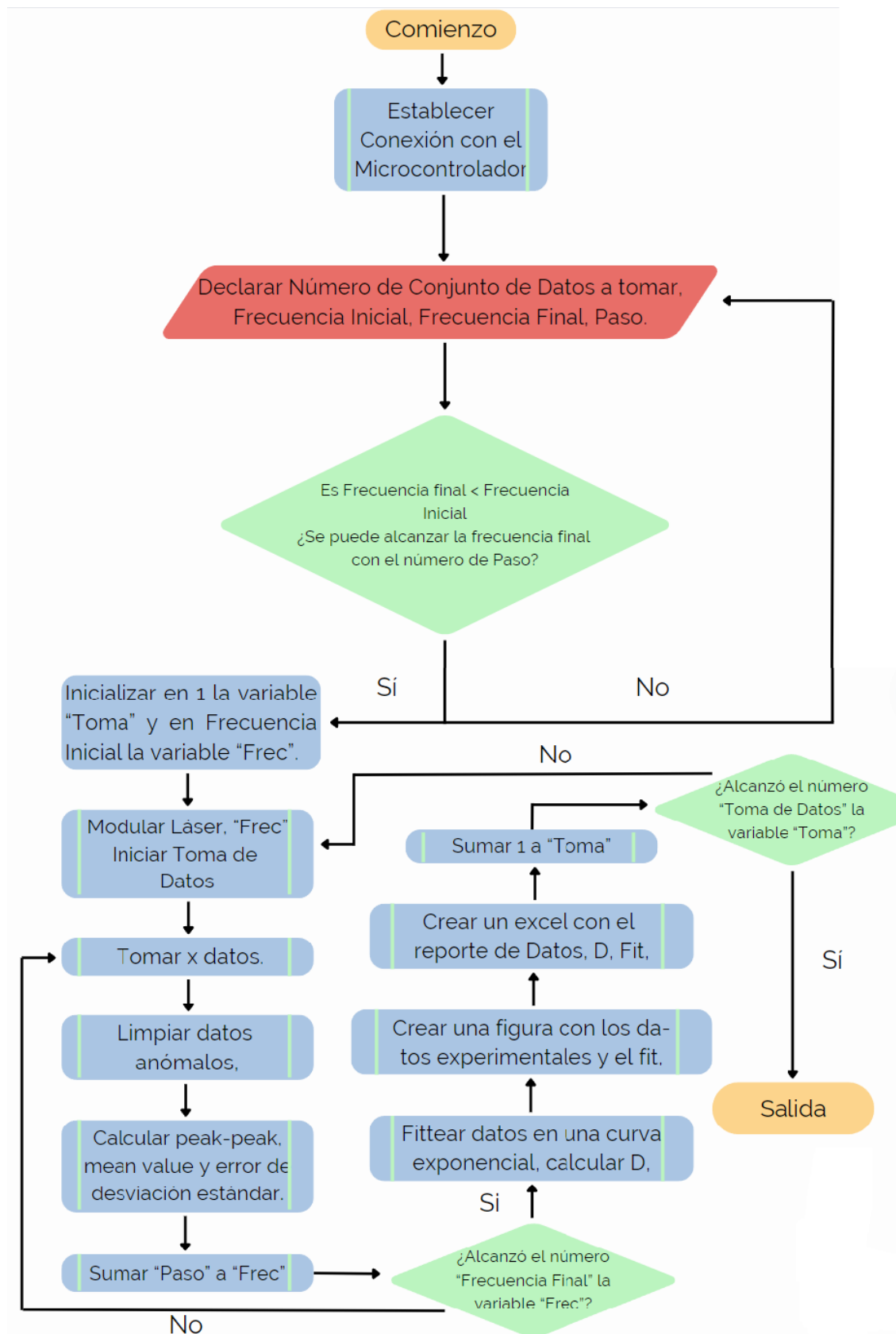


Figura 2.3: Diagrama de flujo programa de modulación de frecuencia, toma y análisis de datos.

uso de otras funciones y periféricos.

Por este motivo, la toma de datos se regula de acuerdo a la frecuencia de modulación del láser. Considerando el criterio de Nyquist, también conocido como teorema de muestreo de Nyquist-Shannon, se establece que para reconstruir una señal continua a partir de sus muestras discretas sin pérdida de información, la frecuencia de muestreo debe ser al menos el doble de la frecuencia máxima presente en la señal original[43]. Matemáticamente, si una señal contiene componentes de frecuencia hasta f_{\max} , entonces la frecuencia de muestreo f_s debe satisfacer:

$$f_s \geq 2f_{\max}$$

Dado que por los impedimentos del microcontrolador para ciertas frecuencias no es posible definir una velocidad de muestreo acorde con el principio, se adoptó el criterio de tomar $\frac{f_{\text{periodo}}}{0.000016}$ datos[44, 45]. De esta manera, las frecuencias más bajas requieren más tiempo de adquisición pero proporcionan buenas reconstrucciones de la señal, como lo demuestran los bajos porcentajes de error en los resultados.

Los datos recolectados se someten a un análisis estadístico. Para cada frecuencia, se obtienen 10 valores de voltaje pico-pico y medio, junto con sus respectivos errores estándar. Luego, se promedian cada uno de ellos, obteniendo un voltaje pico-pico promedio y un voltaje medio promedio. Para cada conjunto de datos además se calcula el error estándar. Finalmente, se suman los promedios obtenidos en el paso anterior y se realiza propagación de errores, Ec. 2.3, para calcular el error estándar final ΔF .

$$\Delta F = \sqrt{(ErrorPico - Pico)^2 + (ErrorMedio)^2} \quad (2.3)$$

Este tratamiento estadístico se realiza para un conjunto de datos correspondiente a una sola frecuencia, resultando en un valor único de voltaje y el correspondiente error estándar de esa frecuencia. En la Figura 2.4 se ilustra este proceso de manera secuencial.

El análisis se repite sobre el conjunto de frecuencias previamente definido por el usuario del programa para completar una toma de datos. Al finalizar cada toma de datos el programa realiza un fit con la función

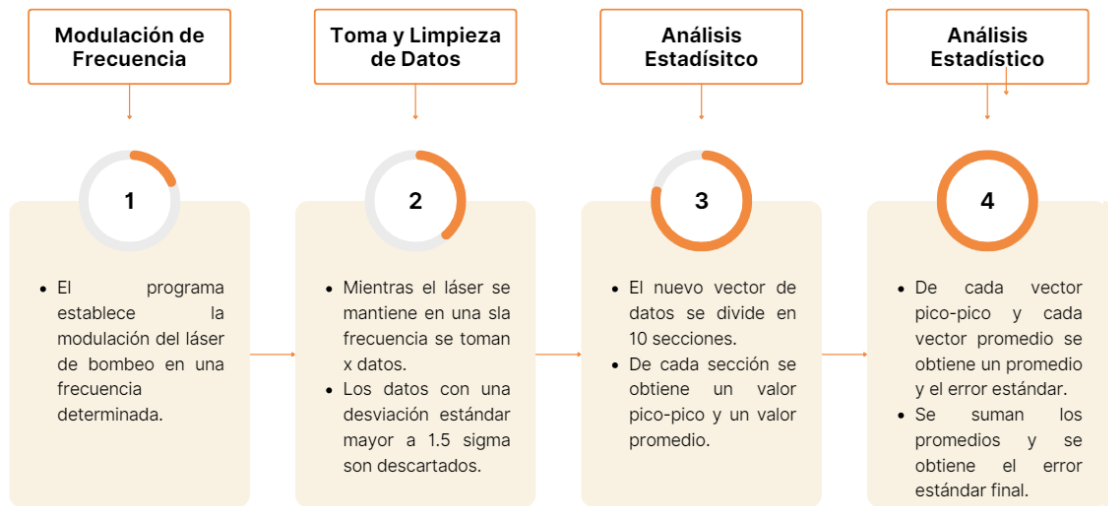


Figura 2.4: Diagrama del proceso para la toma de datos.

integral exponencial de la forma 2.4[46].

$$E_n(x) = \int_1^{\infty} \frac{e^{-xt}}{t^n} dt \quad (2.4)$$

Posteriormente, se grafican los datos Frecuencia *vs.* Voltaje con su respectiva barra de error y con el fit. La siguiente sección del código se encarga del cálculo de la difusividad térmica de la muestra por medio del ajuste de datos al modelo teórico presentado en la Sección 1.4.3, en particular a la ecuación 1.5. Para proceder a aplicar la relación $I(\omega) = |U_1(\omega)|^2$.

De ser necesario, con el fin de analizar la evolución del sistema en el tiempo, este proceso de toma de datos se debe repetir en intervalos adecuados. Además, la reproducción de la toma permite asegurar que el comportamiento del sistema bajo diferentes condiciones de modulación del láser sea comprendido y que los resultados obtenidos son fiables y reproducibles. Cada iteración completa toma entre 10 y 35 minutos dependiendo del rango y resolución en el rango de frecuencias explorado.

Con el fin de facilitar el manejo del programa se diseñó una interfaz gráfica² a través del AppDesigner de MATLAB®. La estructura general de la misma puede ser observada a detalle en la Figura 2.5. De esta manera, se logró facilitar la comunicación y sincronización de las señales enviadas

²Disponible en: <https://github.com/Any-T/TIC>

y recibidas. La aplicación gestiona y controla de manera eficiente ambas operaciones en el microcontrolador. La interfaz gráfica proporciona una visualización intuitiva y amigable para el usuario, permitiendo ajustar parámetros, iniciar y detener la adquisición de datos, y monitorizar en tiempo real el estado del sistema.

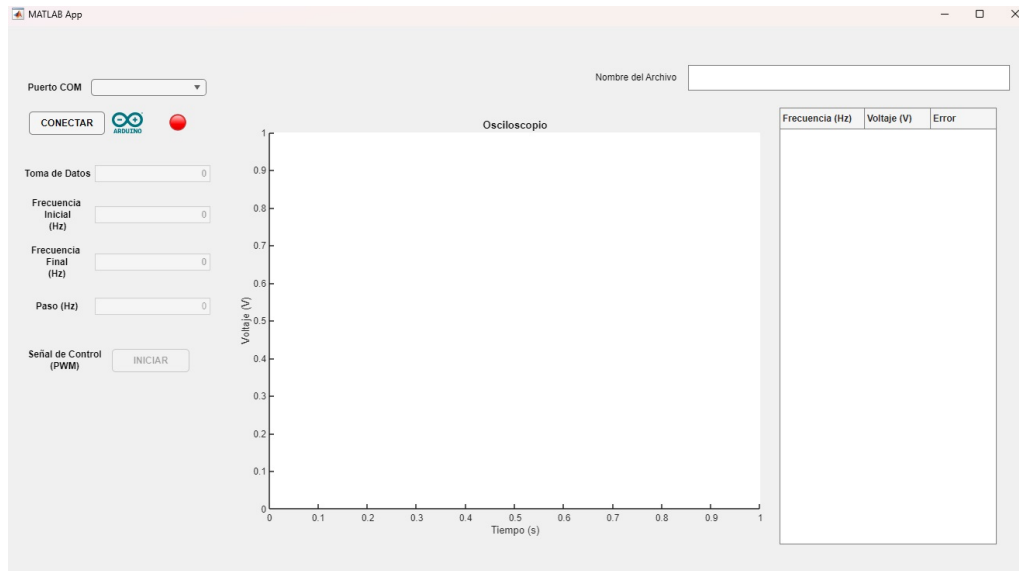


Figura 2.5: Interfaz para la aplicación que controla el microcontrolador Arduino UNO® y el láser de modulación.

La interfaz del programa está organizada en tres paneles principales. El panel izquierdo incluye un indicador que muestra el estado de la comunicación serial, proporcionando información en tiempo real sobre la conexión al puerto específico. A continuación, se encuentra el botón “Conectar”, cuya función es establecer comunicación serial entre el microcontrolador y la aplicación.

En la parte de abajo de la pantalla, tenemos la sección de "Toma de Datos", que incluye los campos "Frecuencia Inicial [Hz]", "Frecuencia Final [Hz]" y "Paso [Hz]". Estos campos de entrada se habilitan una vez que se establece la comunicación serial entre el programa y el puerto correspondiente. En ellos, el usuario puede ingresar el rango de frecuencias de modulación del láser de bombeo y el paso incremental entre la frecuencia inicial y final. Debajo de esta sección se encuentra el botón “Iniciar”, que comienza la adquisición de datos una vez que todos los campos están completos, incluido el "Nombre del Archivo". Este botón activa la toma y el procesamiento automático de datos. La única restricción programa-

da es verificar que la frecuencia final sea mayor que la inicial y que el número de frecuencias alcanzable esté definido por el "Paso".

En el panel central se observan un plano cartesiano titulado "Osciloscopio". En esta sección se visualiza en tiempo real la toma de datos en términos de voltaje, Volts, versus tiempo, segundos. Los datos graficados en esta área son pre-procesamiento.

El último panel posee un campo para ingresar el "Nombre del Archivo". Este nombre se utiliza para crear una carpeta que almacenará el archivo CSV final con los datos recolectados, el ajuste de la función integral exponencial, el valor calculado para la difusividad térmica, y la fecha y hora de la toma de datos. Esto se puede ver de manera clara en la Figura 2.6.

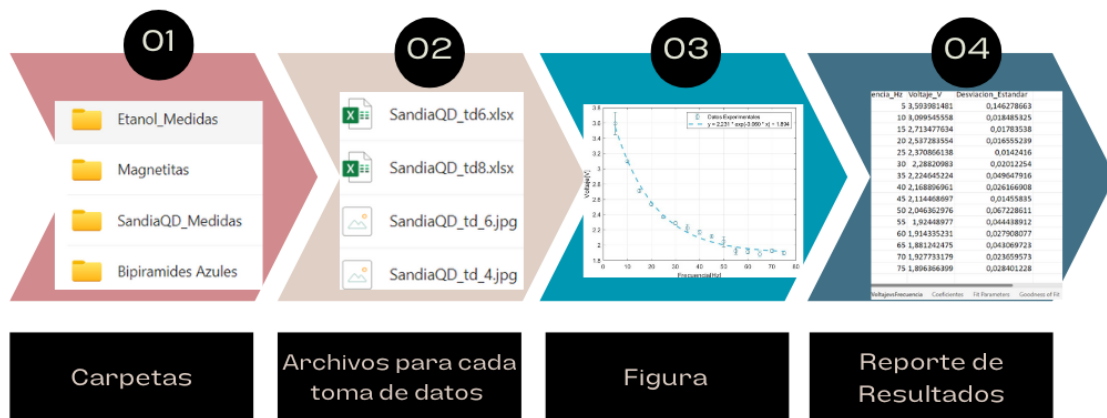


Figura 2.6: Carpeta y Archivos generados automáticamente por el programa.

Adicionalmente, se guarda para cada toma una figura donde se ilustra la relación frecuencia *vs.* voltaje, con sus respectiva barra de error. Debajo de este campo de entrada, se encuentra una tabla que reporta los valores de "Frecuencia [Hz]", "Voltaje [V]" y "Error Estándar [V]" para cada conjunto de datos. Como resultado, se asegura que el detector y el láser de bombeo operen de manera coordinada.

Esta automatización de la toma de datos permite ajustar parámetros operativos, optimiza el tiempo de recolección de datos, facilita la supervisión del rendimiento del sistema y realiza el posterior análisis. El uso correcto del programa para programar la toma de datos se encuentra disponible en overleaf ³.

³Link de acceso: <https://es.overleaf.com/read/jsjqztjfspcw#66c528>

2.3. Muestras

Con el fin de validar la aplicación del modelo y la efectividad del sistema armado, se utilizaron una amplia variedad de solventes y nanopartículas. Los resultados obtenidos fueron muy interesantes ya que se exploraron materiales en los cuales la técnica de lente térmica aún no había sido aplicada de manera documentada. Por ejemplo, se investigaron quantum dots, nanopartículas de bipirámides de Au-Ag, de magnetita y de estructura core-shell (C-S NPs) $Au@SiO_2$. Los reactivos usados en las síntesis realizadas por nosotros y su origen se presentan en el Cuadro 2.1.

Cuadro 2.1: Reactivos y Proveedores

Reactivo	Proveedor	Reactivo	Proveedor
CTAC	Sigma Aldrich [®]	Ácido Cítrico	Fisher Scientific [®]
CTAB	Fisher Scientific [®]	NaBH ₄	Sigma Aldrich [®]
AgNO ₃	Sigma Aldrich [®]	HCl	Fisher Scientific [®]
AA	Sigma Aldrich [®]	NH ₄ OH	Fisher Scientific [®]
N ₂	Sigma Aldrich [®]	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Sigma Aldrich [®]
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Fisher Scientific [®]	HAuCl ₄	Sigma Aldrich [®]
Cl ₄ AuH	Fisher Scientific [®]	H ₂ SO ₄	Sigma Aldrich [®]
NaOH	Fisher Scientific [®]	TEOS	Sigma Aldrich [®]
NH ₄ NO ₃	Sigma Aldrich [®]	Etanol	Fisher Scientific [®]
Agua Ultrapura	Sigma Aldrich [®]	Azul de Metileno	Sigma Aldrich [®]
Lactato de Ringer	Laboratorios LIFE [®]		

La preparación de muestras consiste en hacer la disolución adecuada y colocar la suspensión de densidad conocida en una cubeta. Este proceso se puede observar mejor en la Figura 2.7.

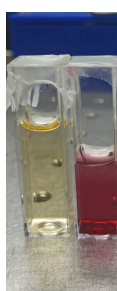


Figura 2.7: Muestras de Quantum Dots y Coreshells.

La caracterización y concentración de cada muestra utilizada se detallan a continuación.

2.3.1. Quantum Dots

Los quantum dots se obtuvieron de colaboradores del Laboratorio (Ing. Marlene Puchaicela, Yachay Tech). El tamaño de los QD de acuerdo con los fabricantes es de 10nm en promedio, con un rango entre 1 y 10 nanómetros. La concentración de esta suspensión es de 2.81mg/mL.

2.3.2. Nanopartículas de Oro y Bipirámides de Au-Ag

El protocolo de síntesis de las semillas de Au y de las bipirámides es el detallado por Rogolino en [47]. Estas nanoestructuras se fabricaron en el laboratorio para este trabajo. Se describe el método brevemente abajo.

Semillas de Oro

En una mezcla acuosa que contiene CTAC (50 mM, 10 mL), HAuCl_4 (50 mM, 0.05 mL) y ácido cítrico (1 M, 0.05 mL), se añade NaBH_4 fresco (25 mM, 0.25 mL) bajo agitación vigorosa a 20°C. La solución cambia de color de amarilla a pardo. Dos minutos después, se fija la solución de semillas cerrando el frasco (20 mL) con una tapa roscada y se calienta a 80°C durante 90 minutos en un baño de agua bajo agitación suave. El color de la solución cambia de pardo a rojo.

Bipirámides de Oro

Se añade una alícuota de las semillas de oro (1.1 mL) bajo agitación vigorosa a una solución de crecimiento que contiene CTAB (100 mL, 100 mM), HAuCl_4 (5 mL, 10 mM), AgNO_3 (1 mL, 10 mM), HCl (2 mL, 1 M) y AA (0.8 mL, 100 mM), a 30°C. Se deja la mezcla sin perturbaciones a 30°C durante 2 horas. Se lava la muestra mediante dos rondas de centrifugación (8,000 rpm, 30 min) y se retira el exceso de sobrenadante. Las nanopartículas finales deben presentar el máximo de la banda de plasmones superficiales longitudinales en el rango de 700 a 800 nm.

2.3.3. Nanopartículas de Magnetita

La síntesis de nanopartículas de magnetita utilizó el método de coprecipitación, detallado por Mirabdullah, 2011[48]. Se preparan soluciones de sales de hierro, , y con una relación másica 3:2. Además, se usó una base fuerte, hidróxido de Amonio al 10%, para inducir la precipitación de magnetita al ajustar el pH. Posteriormente, la magnetita precipitada se separó, lavó con etanol y secó en una plancha para obtener el producto final. La caracterización por XRD arrojó que el tamaño de las magnetitas está en un rango de 13-16 nm.

2.3.4. Nanopartículas Core-shell $Au@SiO_2$

Las nanopartículas de tipo Coreshell $Au@SiO_2$ utilizadas se fabricaron para este estudio son nanósferas con un diámetro total aproximado de 130 nm que tienen un núcleo de aproximadamente 15 nm de oro y poros en el rango de 3 a 15 nm en la capa externa de sílica. Estas estructuras tienen un fuerte pico de absorbancia en 520 nm correspondiente a la NP de oro. Dado que estas nanopartículas están destinadas para aplicaciones de liberación controlada de fármacos (drug delivery), se suspendieron en agua ultrapura y en solución de lactato de Ringer para simular condiciones fisiológicas y evaluar su comportamiento en diferentes medios.

El lactato de Ringer simula condiciones fisiológicas debido a su composición, que incluye electrolitos esenciales similares a los que se encuentran en los fluidos corporales humanos [49]. Este solvente contiene 130 mM de cloruro de sodio (NaCl), 4 mM de cloruro de potasio (KCl), 1.5 mM de cloruro de calcio ($CaCl_2$) y 28 mM de lactato de sodio, y ayuda a mantener el equilibrio de electrolitos y la osmolaridad en el entorno experimental. Esta solución isotónica es especialmente útil en estudios biológicos y médicos, ya que proporciona un medio que replica las condiciones iónicas y de pH del cuerpo humano, permitiendo una evaluación más precisa de cómo las nanopartículas y otros materiales interactúan en un ambiente similar al fisiológico[49, 50, 51]. Este medio tiene una osmolaridad de aproximadamente 273 mOsm/L[49, 50, 51]. En comparación, los fluidos corporales humanos típicos tienen una osmolaridad de alrededor de 275-295 mOsm/L, y concentraciones de sodio, potasio y calcio en el rango de

135-145 mM, 3.5-5 mM y 1.1-1.3 mM, respectivamente[49, 50, 51].

Las nanopartículas fueron sometidas a un proceso de carga utilizando una solución de azul de metileno a 0.5 mM, con el objetivo de adsorber el tinte en la superficie y los poros de las C-S. La carga se realizó en la noche por 12 horas. Posteriormente, se realizaron varios lavados con agua ultrapura, sonicando y luego utilizando una centrifugadora a 18,000 RPM durante 20 minutos en cada ciclo. Con este procedimiento se eliminó las moléculas débilmente adsorbidas en la superficie, quedando idealmente solamente aquellas encerradas en los poros. Esto se evaluó a través del seguimiento lavada tras lavada del pico de absorbancia del sobrenadante. Se evidenció que las partículas permanecían cargadas observando que mantenían un color azulado, mientras que el sobrenadante quedaba transparente. Para el análisis con lactato de Ringer, se preparó una solución en la que las nanopartículas, previamente suspendidas en agua ultrapura, se mezclaron con Lactato de Ringer en una relación de 7:1. Las disoluciones se analizaron en diferentes momentos del tiempo secuencialmente para evaluar la posibilidad de medir la descarga del azul de metileno con nuestro método.

A todas las muestras se les realizaron al menos cinco tomas de datos consecutivas. Esto con el fin de analizar la evolución de los sistemas en el tiempo y poder comparar. Las caracterizaciones detalladas de cada suspensión utilizada se pueden encontrar en el repositorio correspondiente⁴.

⁴Repositorio: https://drive.google.com/drive/folders/1u4AIxptX7g7M9jSv_LnXF5vkY91gA7y5?usp=sharing

Capítulo 3

Resultados, conclusiones y recomendaciones

3.1. Resultados

Los resultados se dividen en cuatro secciones principales. En primer lugar, se evalúa la eficacia del sistema óptico una vez finalizada la automatización de la adquisición y análisis de datos. La siguiente sección presenta los resultados de la caracterización térmica de los diferentes tipos de nanopartículas y solventes. En esta sección, se aborda el cálculo de la difusividad térmica, el cálculo de la conductividad térmica y las implicaciones físicas de los valores resultantes.

De manera subsecuente, se estudia el caso particular de las bipirámides de Au-Ag, las cuales exhiben un comportamiento anómalo durante la toma de datos. A continuación, se explora el potencial del método de lente térmica para estudiar la carga y descarga de nanopartículas porosas en el tiempo. Finalmente, se extiende la caracterización de las nanopartículas core-shell calculando la porosidad absoluta.

3.1.1. Automatización de la Toma de Datos

El sistema construido con base a lo explicado previamente se muestra en la Figura 3.1. Como se mencionó, el proceso de medición completo de una serie para una muestra dada, después de la automatización del sis-

tema de toma de datos puede durar entre 10 - 35 minutos. Esto depende del rango de frecuencias establecido. Mientras se empieza con frecuencias más altas menos tiempo dura la toma de datos.

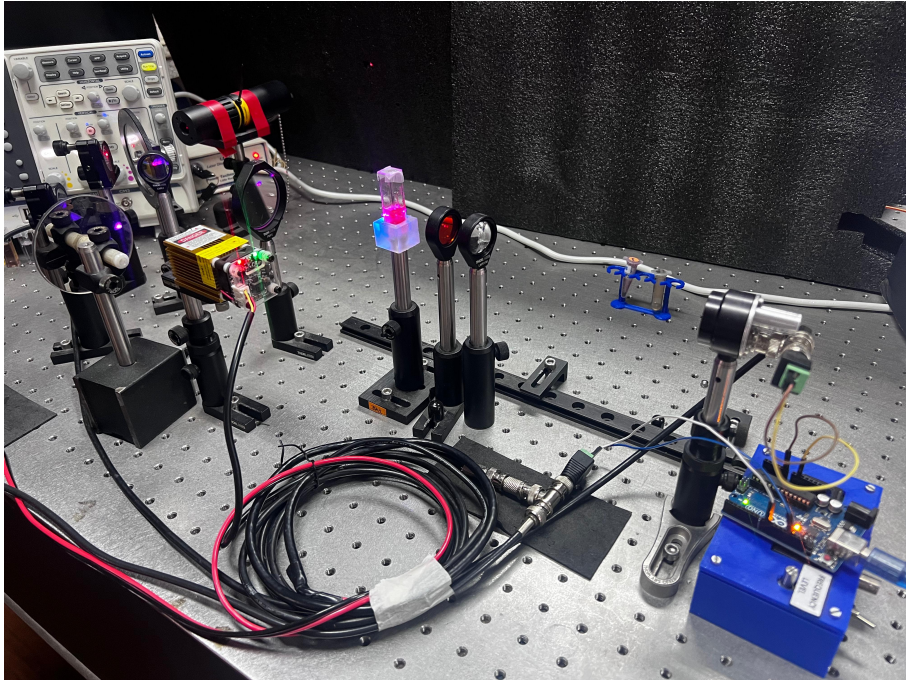


Figura 3.1: Sistema de medición de lente térmica construido a partir del modelo teórico presentado.

La automatización en el proceso de toma de datos mejoró significativamente la eficiencia y la precisión de las mediciones. Antes de incorporar el Arduino UNO[®], solo era posible realizar dos tomas de datos por día. El registro de voltaje medio y voltaje pico-pico se hacía manualmente con un osciloscopio. Este sistema presentaba dificultades para reproducir los resultados, ya que el cálculo de la difusividad térmica depende esencialmente del decaimiento exponencial que presentan los datos. Cualquier variación en esta tendencia, como una pendiente más pronunciada, resulta en el cálculo de un valor significativamente diferente.

La actualización del sistema permite realizar numerosas tomas de datos consecutivas en un día. El nuevo setup no solo ha acelerado el proceso de adquisición de datos, sino que también ha mejorado la calidad y confiabilidad de los mismos. La precisión en el registro de datos abrió la posibilidad de realizar un análisis estandarizado de la propagación de errores, algo que era muy difícil de estimar correctamente con la toma de datos manual.

En la Figura 3.2 se puede observar la diferencia entre datos obtenidos de manera manual y datos obtenidos luego de la actualización del setup. Es importante recalcar que gran parte del análisis de datos también está incorporado en el programa, lo cual previamente requería una cantidad considerable de tiempo adicional.

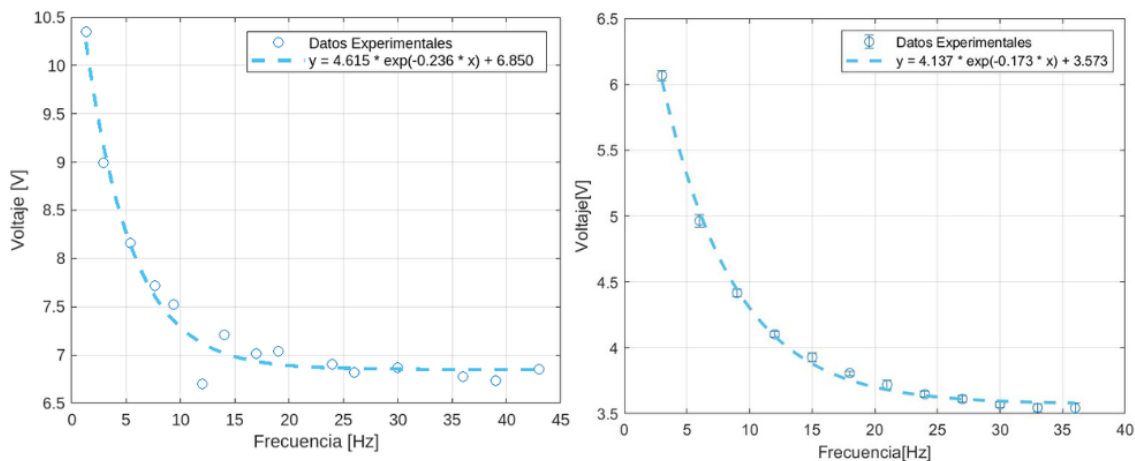


Figura 3.2: Toma de Datos antes de la automatización del equipo (Izquierda). Toma de Datos después de la automatización del equipo (Derecha).

La figura presentada compara la toma de datos manual y automatizada para nanopartículas de magnetita. Es notorio el hecho de que los datos tomados a mano presentan un comportamiento con una alta dispersión de datos. Incluso se registran datos extremadamente anómalos que no necesariamente reflejan la naturaleza de la suspensión analizada. La toma de datos a mano implica la constante injerencia del investigador en el sistema. Por este motivo, en el método manual es muy difícil realizar una correcta cuantificación del error humano al momento de obtener las medidas. La mejora en la calidad de los datos es visible.

El programa integra la obtención de la difusividad térmica, el análisis estadístico de los resultados, la gráfica de los datos obtenidos y el ajuste para confirmar que siguen la tendencia exponencial esperada. Además, como se ha mencionado en secciones previas, el programa genera un informe que contiene todos los datos relevantes de la toma de datos para cualquier análisis posterior. La construcción y automatización del setup demostraron la posibilidad de estandarizar el método para obtener resultados fiables.

3.1.2. Cálculo de Difusividad y Conductividad Térmica

El cálculo de la difusividad térmica, como se mencionó previamente, se lleva a cabo utilizando el programa diseñado para la adquisición y tratamiento de datos. En este proceso, las curvas de decaimiento exponencial se ajustan a la ecuación 1.5, que describe el perfil de intensidad del láser. De manera consecuente, también modela el gradiente de temperatura dentro del medio. La precisión de este ajuste es crucial dentro de nuestra investigación.

Las curvas de voltaje en función de la frecuencia siguen, en general, la tendencia mostrada en la Figura 3.3. Esta tendencia proporciona información sobre la efectividad del sistema para realizar tomas de datos que se ajusten al modelo teórico. Además, permite evaluar cómo el sistema responde térmicamente en casos específicos, facilitando la identificación de coloides en los que el sistema se desvía del modelo teórico o que requieren ajustes en el modelo para su correcta aplicación.

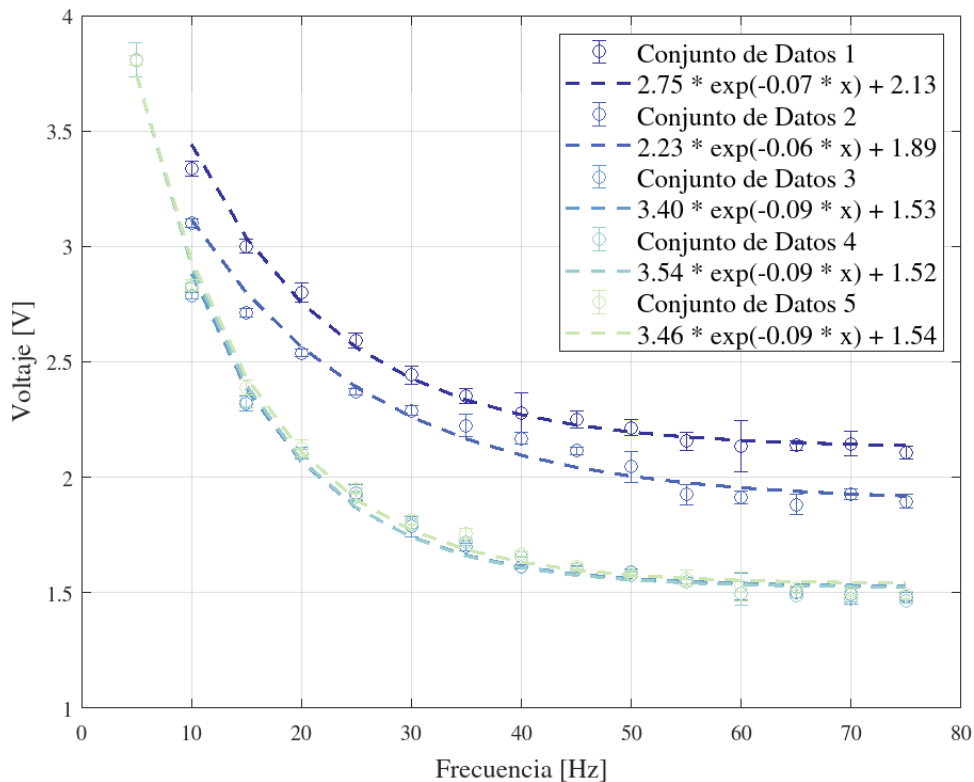


Figura 3.3: Ajuste de la curva de voltaje *versus* frecuencia para varias tomas de datos en el nanofluido de Quantum Dots.

Las tomas de datos para todos los fluidos se realizaron entre 5 y 15

veces consecutivas con el objetivo de monitorear la evolución del comportamiento de la muestra a lo largo del tiempo. Este enfoque también permitió verificar la reproducibilidad de los resultados obtenidos.

La mayoría de las muestras mostraron una estabilización en su comportamiento térmico a partir de la segunda toma de datos, como se puede observar en la Figura 3.3. Donde, partir de la tercera toma de datos, las curvas de decaimiento prácticamente se superponen. Este comportamiento sugiere que, a partir de esta toma de datos, la muestra entra en un estado de equilibrio por primera vez desde que comenzó a ser irradiada.

Las curvas superpuestas dan como resultado valores muy similares para la difusividad térmica. A partir de este hecho podemos asumir que la consistencia de las curvas de decaimiento exponencial refleja el estado de equilibrio térmico de la muestra. Sin embargo, aproximadamente a partir de la séptima toma de datos, algunos sistemas comenzaron a mostrar un comportamiento errático nuevamente. Este fenómeno se atribuye a que el sistema, al ser irradiado constantemente, vuelve a salir del equilibrio.

Las curvas tomadas para todos los sistemas se pueden observar en los Anexos, donde se evidencia tanto la estabilización inicial como el comportamiento errático posterior que si bien son similares pueden variar en cada caso. Este hecho también nos permite tener una mejor idea de cual es la respuesta térmica del sistema a variaciones de temperatura bajo condiciones normales.

Al realizar el análisis de datos se encontraron casos particulares que permitieron explorar el potencial y los límites del setup. Los sistemas coloidales que presentan respuestas anómalas son aquellos que contienen nanopartículas core-shell y bipirámides de Au-Ag. Estos casos se tratarán de manera específica más adelante. En el Cuadro 3.1 se presentan los valores promedio de difusividad térmica para los nanofluidos analizados, calculados a partir de las tomas de datos donde se alcanzó el equilibrio térmico.

Los valores calculados para la conductividad térmica fueron estimados a partir de la difusividad térmica obtenida en nuestro setup. El cálculo se realizó con la ecuación 1.1.

Cuadro 3.1: Propiedades Térmicas de Nanofluidos Medidas en este Trabajo

Suspensión	Concentración [mg/mL]	Difusividad Térmica [m^2/s]	Conductividad Térmica [W/mK]
Quantum Dots	2,81	7,36E-08	0,402
Au-Ag Bipirámides	0,5	1,47E-08	0,0801
Magnetitas I	0,2	9,80E-11	6,18E-04
Magnetitas II	0,6	2,25E-08	0,142
Au@Si Core-shells UPW	0,85	3,92E-07	2,14
Au@Si Core-shells LR 1	0,5	3,60E-07	1,83
Au@Si Core-shells LR 2	0,5	3,04E-07	1,55

Los valores de calor específico a presión constante se estimaron de manera teórica de acuerdo a la ecuación 3.1 [52, 53]. En los casos de nanopartículas de bipirámides y core-shells se adaptaron las estimaciones de acuerdo a la ecuación 3.3.

$$C_{p(susp)} = (1 - \phi)C_{p(fb)} + \phi C_{p(nps)} \quad (3.1)$$

Donde $C_{p,susp}$ es el calor específico de la suspensión. ϕ es la fracción volumétrica de las nanopartículas en la suspensión. $C_{p(fb)}$ es el calor específico del fluido base, agua o lactato de Ringer en este caso. $C_{p(nps)}$ es el calor específico de las nanopartículas. La fracción volumétrica ϕ puede calcularse a partir de la concentración de las nanopartículas en el líquido (c) en mg/mL:

$$\phi = \frac{c}{\rho_{nanopartículas}} \quad (3.2)$$

donde $\rho_{nanopartículas}$ es la densidad de las nanopartículas en mg/mL. Para nanopartículas core-shell de $Au@SiO_2$, el calor específico efectivo de las nanopartículas puede ser calculado como una combinación de los calores específicos de los componentes core (Au) y shell (SiO_2) [53].

$$C_{p,NPS} = \frac{V_{core}C_{p,core} + V_{shell}C_{p,shell}}{V_{total}} \quad (3.3)$$

Donde $C_{p,core}$ es el calor específico del core de Au. $C_{p,shell}$ es el calor específico del shell de SiO_2 . V_{core} es el volumen del core de Au. V_{shell} es el

volumen del shell de SiO_2 . V_{total} es el volumen total de la nanopartícula (core + shell). El volumen del core y el shell se pueden calcular a partir de sus respectivos radios (r_{core} y r_{shell}).

$$V_{core} = \frac{4}{3}\pi r_{core}^3 \quad (3.4)$$

$$V_{shell} = \frac{4}{3}\pi(r_{shell}^3 - r_{core}^3) \quad (3.5)$$

Finalmente, el calor específico a presión constante de la suspensión con nanopartículas core-shell de Au@SiO₂ se puede calcular sustituyendo $C_{p,NPs}$ en la fórmula general. Un enfoque similar se realiza para las bipirámides de Au-Ag.

Los valores estimados no variaron significativamente respecto al calor específico del líquido base. Esto se debe a la gran cantidad de líquido presente en comparación con la cantidad de nanopartículas. Sin embargo, estudios han demostrado que las nanopartículas suspendidas aumentan el calor específico de un nanofluido en comparación con su fluido base[54, 55, 56, 57]. Por lo que, de acuerdo a cada material, se realizó una estimación del aumento del calor específico calculado hasta en un 50%.

3.1.3. Discusión

Los valores registrados para difusividad térmica están acorde con la literatura[5, 58, 59, 60, 61, 62]. Como se ha explicado hasta ahora, la difusividad térmica cuantifica la rapidez con la que un material responde a los cambios de temperatura. Por otro lado, la conductividad térmica está relacionada con la capacidad de un material para transferir calor. Con el objetivo de interpretar los resultados de manera correcta es indispensable tener en claro esta diferencia.

Esto se vuelve relevante al momento de analizar los valores de difusividad presentados en el Cuadro 3.1. Los valores de difusividad térmica son muy parecidos ente sí, exceptuando por el de las magnetitas, que es significativamente menor. Considerando que para cada toma de datos se

utilizó un rango de frecuencias muy parecido , entre los 3 y 75 Hz, y las concentraciones de las soluciones son similares los valores se encuentran acorde al orden de magnitud esperados.

Suspensión de Quantum Dots

En el caso de la suspensión de quantum dots, la difusividad térmica puede considerarse, relativamente, alta. Esto, a pesar de que la concentración de nanopartículas no es muy elevada. El motivo radica en que los puntos cuánticos suelen tener una alta conductividad térmica debido a sus propiedades nanoscópicas. Como resultado, los nanofluidos que contienen QD presentan una alta capacidad para transmitir energía térmica de manera eficiente.

Este comportamiento es coherente los valores calculados en la tabla, donde la suspensión de QD exhibe una conductividad térmica relativamente alta en comparación con las muestras de composición más sencilla, incluso tomando en cuenta el hecho de que la concentración es mayor. Este valor, solo es superado por el de las suspensiones de nanopartículas core-shell. En estos últimos, la presencia de múltiples materiales con alta capacidad de conducción térmica contribuye a un aumento significativo de la conductividad térmica en comparación con los otros materiales.

Suspensión de Magnetita

El análisis del sistema coloidal de magnetitas, que son óxidos de hierro, resulta interesante por el comportamiento térmico presentado. Las magnetitas suelen exhibir una alta conductividad térmica, aunque esta no es superior a la de los puntos cuánticos (Quantum Dots), como se refleja en la tabla de resultados. Sin embargo, el valor de conductividad térmica para el primer conjunto de magnetitas analizado es relativamente bajo. Esto puede atribuirse a la baja concentración de la muestra y al tamaño reducido de las nanopartículas.

El valor de la difusividad térmica obtenido está en línea con los resultados encontrados en estudios similares para este tipo de nanofluidos [58, 60, 61]. En este punto se vuelve importante destacar el papel de la concentración del nanofluido en este estudio. Para las mismas magne-

titas, se observan valores mucho mayores tanto en difusividad como en conductividad térmica efectivas al triplicar la concentración de las nanopartículas. Este aumento en los valores se debe a la alta capacidad inherente de las magnetitas para conducir calor.

Los hallazgos son consistentes con la literatura existente, lo que confirma que los valores encontrados no son anómalos. Más bien, siguen la tendencia general observada en el comportamiento térmico de los nanofluidos, en particular los compuestos por magnetitas. Respecto al límite del sistema óptico empleado, es importante mencionar que para magnetitas y magemitas no se recomienda usar una muestra con una concentración superior a 0.5 mg/mL. A concentraciones mayores, la toma de datos se vuelve caótica muy fácilmente.

Bipirámides de Au-Ag

Las suspensiones de bipirámides presentan un comportamiento extremadamente anómalo para tamaños inferiores.

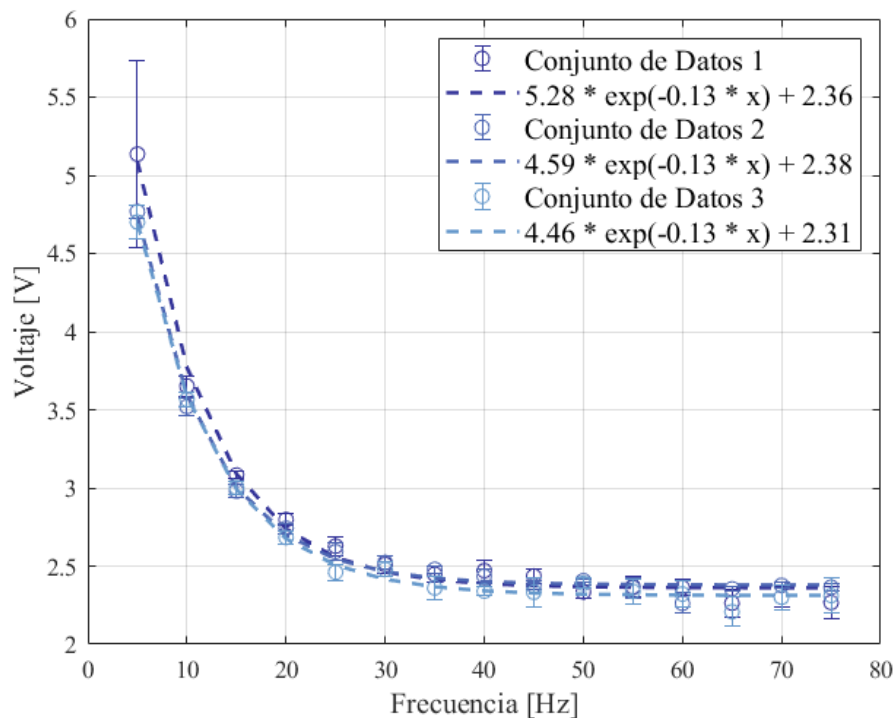


Figura 3.4: Ajuste de la curva de voltaje *versus* frecuencia para varias tomas de datos en el nanofluido de bipirámides Rojas.

En este estudio se analizaron dos tipos de bipirámides, ambas de alta concentración y suspendidas en una solución 15 mM de CTAB. La primera muestra consiste en bipirámides rojas, con un pico de absorción longitudinal a 746.46 nm. La respuesta térmica de este nanofluido mostró resultados típicos y una estabilización térmica del sistema excepcionalmente rápida. En la Figura 3.4, se remarca que solo se necesitaron tres tomas de datos, todas las cuales resultaron en medidas con errores mínimos.

La segunda muestra consiste en un grupo de bipirámides de menor tamaño, con un pico de absorción longitudinal a 649.71 nm. En este caso, la transferencia de calor en las nanopartículas difiere significativamente del decaimiento térmico esperado. La Figura 3.5 muestra la diferencia entre la señal fototérmica registrada en una muestra normal y la obtenida para estas bipirámides. El comportamiento de la señal recibida revela información de cómo la muestra responde al gradiente de temperatura inducido.

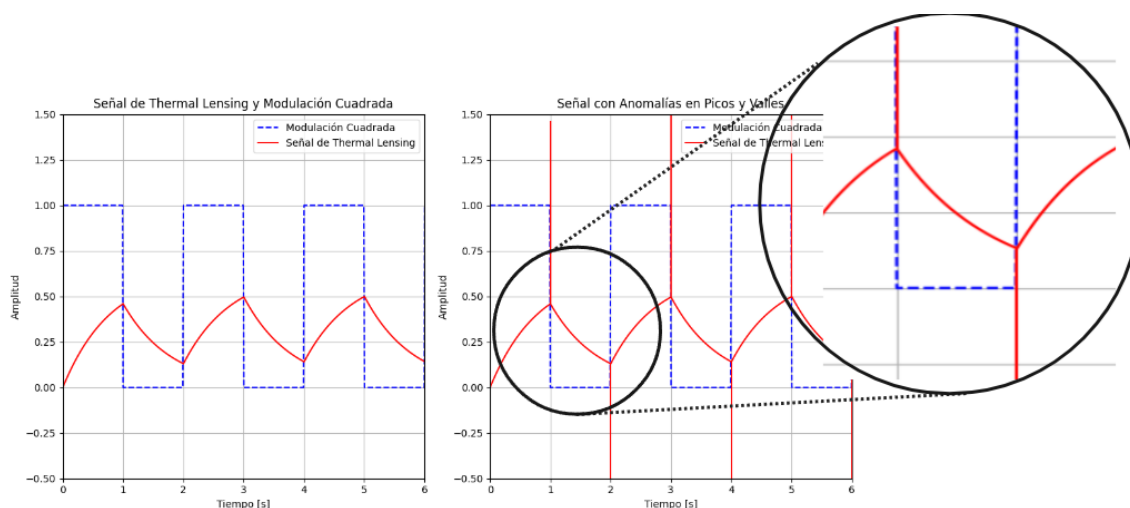


Figura 3.5: A la derecha la señal de respuesta fototérmica normal y a la izquierda la señal obtenida en bipirámides de Au-Ag pequeñas. Note los picos agudos en los toques superiores e inferiores en las señales del panel derecho.

En otras palabras, la muestra se calienta y se enfría a la frecuencia de modulación del láser de bombeo. La respuesta atípica observada en este caso sugiere que el comportamiento térmico del sistema es influenciado por la estructura geométrica de las nanopartículas. Es posible afirmar esto ya que el comportamiento es observado solo en las bipirámides de

menor tamaño, a pesar de haber analizado una amplia variedad de materiales. Cabe aclarar, que también se realizaron varios ajustes en las condiciones del sistema óptico, como reducir la potencia del láser, para evitar una respuesta tan abrupta y descartar que el efecto sea resultado de una mala calibración para esta muestra.

Como resultado, la toma de datos fue particularmente difícil. A pesar de realizar el doble de mediciones en comparación con las bipirámides rojas, solo se obtuvo una medición que se ajusta al modelo esperado. Debido a la falta de viabilidad en la repetición, se optó por no reportar un valor para la difusividad térmica de la suspensión. Se consideró que el modelo utilizado no es adecuado para describir su comportamiento térmico.

Es preciso destacar cómo la estructura de las nanopartículas puede influir en la aplicabilidad del modelo y en los valores observados de difusividad y conductividad térmica. Aunque se ha observado que la conductividad térmica puede aumentar [62, 63, 64], existe una limitada cantidad de literatura sobre cómo la morfología específica de estas nanopartículas influye en este fenómeno.

Nanopartículas Coreshell $Au@SiO_2$

Como una introducción al uso de esta metodología en una área de potencial interés biológico y médico, se evaluó la posibilidad de medir los procesos de carga-descarga molecular de NPs mesoporosas. Estos sistemas pueden llegar a usarse para el transporte y depósito de principios farmacológicos de manera controlada. En particular, el uso de sistemas core-shell con un núcleo fotosensible plasmónico (de oro, por ejemplo) y una capa externa biocompatible (de sílica, por ejemplo), dotada de poros relativamente grandes y capaces de admitir una carga molecular y transportarla, se ha propuesto en la literatura [65, 66, 67, 68].

La propuesta es medir con el método de lente térmica potenciales cambios en el índice de refracción en una nanosuspensión debidos a la descarga molecular desde las nanoestructuras en el solvente. Para forzar la desacarga molecular una opción es calentar los núcleos metálicos en resonancia plasmónica con una fuente de luz adecuada [4]. En el caso de

las C.S de $Au@SiO_2$ esto se puede lograr con un láser verde emitiendo en 532nm, debido a que esta es la longitud de absorción de este material [4]. El análisis se realizó con estas nanopartículas en agua y en Lactato de Ringer, que simula condiciones fisiológicas. Asegurando la descarga de las nanopartículas en el proceso debido a que la energía absorbida por las nanopartículas se convierte en calor. Este calentamiento causa un aumento significativo en la temperatura local que a su vez genera una expansión térmica[69, 70].

Esta la medición permitire determinar las características cinéticas de la descarga de azul de metileno en el líquido por medio de la variación relativa de la difusividad térmica total del complejo C-S/Solvente. En este contexto, un parámetro importante es la *porosidad* de las partículas, necesaria en modelos validados, como se describe a continuación. Se utilizó el modelo teórico de Sankar-Loeb para calcular la porosidad absoluta de la muestra[9]. Este aspecto es fundamental para una estructura core-shell, ya que determina la cantidad de material que podrá transportar, eventualmente.

En primer lugar, los coeficientes calculados para la difusividad y conductividad térmica del medio presentan valores esperables. El lactato de Ringer presenta valores menores lo que coincide con el hecho de que la conductividad térmica del lactato, debido a su composición, es ligeramente menor que la del agua, 0.606[W/mK][71, 72]. Tanto en la muestra donde el solvente es el Lactato de Ringer, como la muestra donde es agua ultrapura, es crucial considerar cómo la presencia de nanopartículas compuestas por diferentes materiales y el uso de tintes han aumentado significativamente los valores de los parámetros medidos. El resultado es sustancialmente superior a comparación de la difusividad y conductividad obtenidos para muestras previamente analizadas, esto pese a que las concentraciones de las nanopartículas y el tinte en ambos sistemas son muy similares.

Los factores que pueden interferir en el aumento de los coeficientes para estos coloides son varios. Las nanopartículas, a pesar de tener estructura esférica, presentan una composición singular. Con ello, pueden alterar la interacción de las moléculas en el medio y por tanto la transferencia de calor. Además, la adhesión de tintes modifica la respuesta

térmica del sistema[73, 74, 75, 31].

Cuadro 3.2: Porosidad Absoluta en Suspensiones Core-shell

Suspensión	Concentración [mg/mL]	Porosidad Absoluta
Au@Si Core-shells UPW	0,5	0,727946397
Au@Si Core-shells LR 1	0,5	0,677360611
Au@Si Core-shells LR 2	0,5	0,618331307

Los valores de porosidad obtenidos, Cuadro 3.2, son bastante altos. Sin embargo, no difieren de aquellos reportados en la literatura para este tipo de nanomateriales[76, 77, 65, 78, 79]. Es necesario realizar un estudio más profundo de estos nanomateriales. Sin embargo, no existe motivo para afirmar que los resultados actuales están alejados de la realidad. Por el contrario, se interpretan como un indicio de que las nanopartículas poseen alta capacidad de carga y mayor área superficial interna.

Cuadro 3.3: Thermal Properties and Absolute Porosity of Core-Shell Nanofluids Measured in this Work

Suspension	Concentration [mg/mL]	Thermal Diffusivity [m^2/s]	Thermal Conductivity [W/mK]	Absolute Porosity
Au@Si Core-shells UPW	0.85	3.92E-07	2.14	0.7279
Au@Si Core-shells LR 1	0.50	3.60E-07	1.83	0.6774
Au@Si Core-shells LR 2	0.50	3.04E-07	1.55	0.6183

La capacidad de carga elevada permite que las nanopartículas transporten una cantidad significativa de fármacos o agentes terapéuticos, mientras que una mayor área superficial interna mejora la interacción con los medios circundantes, optimizando así la eficiencia del transporte o liberación de las sustancias. [65, 80]

En segundo lugar, con el fin de monitorizar la descarga del tinte en el medio, se realizaron de 10 a 15 tomas de datos sucesivas en el tiempo para este sistema. Se observó que incluso en la toma más larga de datos a evolución del sistema, y por tanto de su difusividad térmica, no llegó a estabilizarse finalizando la descarga.

La evolución temporal de la difusividad térmica para los sistemas, tanto en agua ultrapura (UPW) como en Lactato de Ringer (LR), es presentado en la Fig. 3.6. Las curvas son compatibles con un proceso cinético

de primer orden, esto es con un decaimiento exponencial simple, Las constantes de decaimiento (en este caso, descarga de azul de metileno en el líquido desde las nanoestructuras) correspondientes en estos casos son aproximadamente $k_{UPW} \sim 0,031 \text{min}^{-1}$ y $k_{LR} \sim 0,019 \text{min}^{-1}$, equivalentes a $132,21 \text{ min}$ y 52.7 min . Esto muestra una capacidad de almacenamiento de la carga molecular durante decenas de minutos lo que compatible con su uso como transportes de fármacos en condiciones fisiológicas en organismos vivos, como se desea. La metodología presentada aquí así, es potencialmente compatible con el seguimiento de estos procesos en condiciones reales. El sistema en Lactato de Ringer muestra un decaimiento un poco más rápido en el agua ultrapura.

El análisis de estos resultados se realiza tomando en consideración que la difusividad térmica mide la capacidad de un material para dispersar el calor y que la respuesta térmica de un material depende de su estructura. Inicialmente, las core-shells están distribuidas de manera uniforme en el medio, y, al estar cargadas, su estructura tiende a ser cuasi-esférica. Bajo estas condiciones, la transferencia de calor a través de la suspensión es relativamente eficiente.

Sin embargo, durante el proceso de descarga de las core-shells, la estructura del nanofluido experimenta cambios significativos. La dinámica del medio se ve afectada, la densidad del sistema aumenta y el medio deja de ser isotrópico. Estos cambios estructurales pueden interferir con la transferencia de calor, resultando en una reducción de la difusividad térmica.

Debe anotarse que estos procesos pueden estar influenciados por la presencia de iones y sales en la solución, lo que no ha sido explorado sistemáticamente en este trabajo. Sin embargo, estos resultados muestran la capacidad del sistema óptico para trabajar con fluidos que simulan condiciones fisiológicas.

Los errores asociados a las mediciones se encuentran reportados en el repositorio de este trabajo¹. Sin embargo, es de suma importancia destacar que todas las conclusiones derivadas de este trabajo de investigación son apoyadas por el hecho de que ningún dato usado en el análisis su-

¹Repositorio: https://drive.google.com/drive/folders/1u4AIxptX7g7M9jSv_LnXF5vkY91gA7y5?usp=sharing

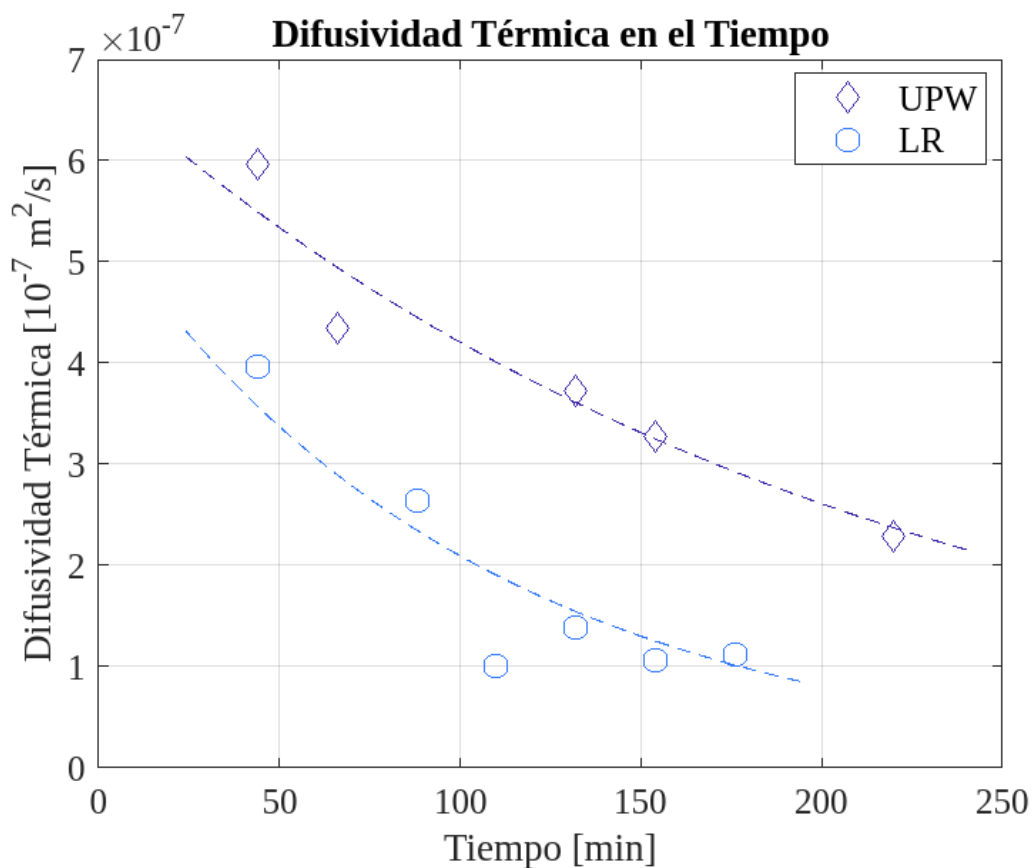


Figura 3.6: Evolución temporal de la Difusividad Térmica para nanopartículas core-shell. UPW corresponde al sistema en agua ultrapura y LR al medio de Lactato de Ringer. Las constantes de decaimiento correspondientes son aproximadamente: $k_{UPW} \sim 0,031 \text{ min}^{-1}$ y $k_{LR} \sim 0,019 \text{ min}^{-1}$

para un error estándar de 0,2. Este error corresponde al calculado de manera experimental detallado en la Sección 2.2. Con esto se pretende garantizar la fiabilidad de los resultados y la validez de las conclusiones.

3.2. Conclusiones y recomendaciones

3.3. Conclusiones

- En este trabajo se implementó un sistema de medición de propiedades térmicas de nanosuspensiones y fluidos basado en el efecto de lente térmica. El sistema óptico construido muestra una alta sensibilidad a la medición de cambios térmicos en las muestras, permitiendo una reconstrucción precisa de la señal fototérmica con la que se realiza el ajuste de datos, lo que es crucial para realizar una caracterización adecuada. También se ha confirmado que el sistema tiene alta reproducibilidad gracias a la precisión en el montaje y la calibración correcta del sistema.
- La automatización de la toma de datos mediante el uso de un microcontrolador Arduino UNO® facilita significativamente el proceso de adquisición de datos, reduciendo el tiempo de registro de datos. Esto ha permitido aumentar la exactitud de los valores medidos y ha asegurado la reproducibilidad de los resultados. El uso de un microcontrolador para la adquisición de datos también facilita la minimización y estandarización del cálculo del error. La capacidad de realizar un análisis estadístico más riguroso asegura resultados confiables.
- La validez del modelo teórico de la lente térmica aplicado presenta resultados especialmente buenos con nanopartículas de estructura esférica de cualquier tamaño, dentro de los tamaños analizados en este trabajo de investigación, que alcanzan aproximadamente los 135 nm de diámetro. Sin embargo, el modelo presenta limitaciones con estructuras como las bipirámides muy pequeñas, donde se observan características anómalas, difíciles de explicar al momento.

La difusividad y la conductividad térmica de un nanofluido dependen de la concentración de nanopartículas, su tamaño, la densidad del líquido, la composición homogénea o heterogénea del material y su morfología. En este estudio, se observó que la forma de las nanopartículas induce un comportamiento complejo dentro de la muestra. La respuesta térmica errática del sistema, observada en las mediciones con bipirámides de Au-Ag y core-shells en descarga, sugiere que la anisotropía del medio, provocada por la presencia de diferentes materiales y estructuras complejas, genera una respuesta poco estudiada hasta ahora. Este fenómeno destaca la importancia de considerar la forma y composición de las nanopartículas al analizar sus propiedades térmicas.

- Cada material con el que se sintetizaron las nanopartículas en este estudio tiene diferentes definiciones de lo que se considera un valor alto o bajo, tanto en tamaño de la nanopartícula como en la concentración de la nanosuspensión. Por ejemplo, en el caso de las bipirámides, una nanopartícula "muy pequeña" tiene un pico de absorción en 650 nm, aproximadamente 80 nm de tamaño. Mientras que una nanopartícula grande tiene un tamaño aproximado de 110 nm. Este aspecto debe ser tomado en cuenta tanto al momento de realizar tomas de datos y al momento de realizar el análisis de resultados. De esta manera se garantiza una correcta interpretación de los resultados.
- Los resultados de este trabajo muestra que el método de lente térmica es interesante para caracterizar la porosidad en nanoestructuras, lo que es una contribución de este trabajo.
- El sistema óptico desarrollado también ofrece la posibilidad de estudiar la descarga de nanopartículas mesoporosas utilizando la técnica de lente térmica. Los resultados indican que el sistema posee la sensibilidad necesaria para monitorear la descarga a lo largo del tiempo.

3.4. Recomendaciones

- Utilizar un ADC externo de mayor calidad puede optimizar significativamente la toma de datos, especialmente el tiempo de recolección. Además, un ADC de mejor resolución y menor ruido puede proporcionar mediciones aún más exactas. Lo cual podría resultar particularmente útil en muestras más susceptibles a los cambios de temperatura. Adicionalmente, un ADC externo puede ofrecer una mayor flexibilidad en la configuración del proceso de adquisición de datos, adaptándose mejor a las necesidades específicas del experimento.
- Para mejorar la comprensión y el control de los parámetros en el estudio, se sugiere considerar la inclusión de variables adicionales como la temperatura dentro de la muestra y la presión. Estos factores pueden tener un impacto significativo en los resultados obtenidos, generando así un análisis más completo de la respuesta del medio a cambios térmicos.
- Se recomienda realizar una investigación sobre la adaptación del modelo teórico de lente térmica para medios de composición anisotrópica. Este estudio permitirá modelar con precisión la variación del índice de refracción en presencia de nanofluidos que contienen diversos materiales o presentan morfologías particulares. Este enfoque promoverá una comprensión más profunda de las propiedades ópticas de estos materiales y facilitará avances en el diseño y la optimización de dispositivos ópticos basados en nanotecnología.

Referencias bibliográficas

- [1] Debasmita Das. Applications of nanofluidics in drug delivery science and technology. 2024.
- [2] L. Samylingam, Navid Aslfattahi, Chee Kuang Kok, K. Kadirgama, Norazlianie Sazali, Michal Schmirler, D. Ramasamy, Wan Sharuzi Wan Harun, Samykano Mahendran, Arigela Satya Veerendra, and Semin Semin. Green engineering with nanofluids: Elevating energy efficiency and sustainability, 2024.
- [3] P. Adarsh Varma, Ch. SatyaPriya, M. Prashanth, P. Mukesh, Bhanu Nandan, G. Srinivas, Mechiri Sandeep Kumar, and T. Srinivas. Nanofluids for heat transfer augmentation in heat exchangers—an overview of current research. 2023.
- [4] Ricardo Araguillin, Ángel Méndez, José González, and César Costa-Vera. Comparative evaluation of wavelength-scanning otto and kretschmann configurations of spr biosensors for low analyte concentration measurement. *Journal of Physics: Conference Series*, 2796:012009, 7 2024.
- [5] Luis G Rodríguez, LP Cantini, E Granizo, DP Guanga, A Díaz-Barrios, A Debut, JL Paz, and C Costa Vera. Método de lente térmica resuelta en frecuencia para medir coeficientes de difusión térmica en muestras líquidas. *Revista mexicana de física*, 61(4):301–306, 2015.
- [6] Luis Rodríguez, Galo Paez, Evelyn Granizo, Jose Paz, Jaime Cárdenas-García, and Cesar Costa Vera. Single beam thermal diffusivity measurements in liquid samples by means of frequency-

resolved thermal lensing approach. *Latin America Optics and Photonics Conference, LAOP 2014*, 11 2014.

- [7] Luis C Malacarne, Nelson GC Astrath, Gustavo VB Lukasiewicz, Ervin K Lenzi, Mauro L Baesso, and Stephen E Bialkowski. Time-resolved thermal lens and thermal mirror spectroscopy with sample-fluid heat coupling: A complete model for material characterization. *Applied Spectroscopy*, 65(1):99–104, 2011.
- [8] Ángel Netzahual-Lopantzi, José Francisco Sánchez-Ramírez, José Luis Jiménez-Pérez, Delfino Cornejo-Monroy, Genaro López-Gamboa, and Zormy Nacary Correa-Pacheco. Study of the thermal diffusivity of nanofluids containing sio 2 decorated with au nanoparticles by thermal lens spectroscopy. *Applied Physics A*, 125:1–9, 2019.
- [9] R. Sebastian, M.S. Swapna, and S. Sankararaman. Thermal lens study of absolute porosity in ceria: A sankar-loeb model approach. *SN Appl. Sci.*, 2:1145, 2020.
- [10] Swapna Mohanachandran Nair Sindhu and Sankararaman Sankaranarayana Iyer. Generalized theory of thermal conductivity for different media: solids to nanofluids. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(37):23264–23271, 2019.
- [11] Agustín Salazar. On thermal diffusivity. *European Journal of Physics*, 24(4):351, may 2003.
- [12] Yu. I. Golovin, A. A. Samodurov, Dmitri Yu. Golovin, Alexander I. Tyurin, A G Divin, and Yuri A. Zakharov. Measurement of the thermal diffusivity of optical materials and products by a new thermographic express method that does not require cutting samples from bulk. , 2023.
- [13] SJ Sheldon, LV Knight, and JM Thorne. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. *Applied optics*, 21(9):1663–1669, 1982.
- [14] Humberto Cabrera, Fatima Matroodi, Humberto D Cabrera-Díaz, and Evelio E Ramírez-Miquet. Frequency-resolved photothermal

- lens: An alternative approach for thermal diffusivity measurements in weak absorbing thin samples. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 158:120036, 2020.
- [15] Christine A Carter and Joel M Harris. Comparison of models describing the thermal lens effect. *Applied optics*, 23(3):476–481, 1984.
- [16] KP Sandhya and S Sugunan. *Synthesis, characterization and applications of hybrid nanocomposites of TiO₂ with conducting polymers*. PhD thesis, Cochin University of Science and Technology, 2014.
- [17] Michelle Alejandra Moreno Armijos. Estudio de las características de porosidad de materiales mesoporosos mediante la espectroscopía de absorción de gas con la técnica gasmas. B.S. thesis, Quito, 2017., 2017.
- [18] Swapna Mohanachandran Nair Sindhu and Sankararaman Sankaranarayana Iyer. Generalized theory of thermal conductivity for different media: Solids to nanofluids. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(37):23264–23271, 2019.
- [19] G. Molesini. Geometrical optics. In Franco Bassani, Gerald L. Liedl, and Peter Wyder, editors, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, pages 257–267. Elsevier, Oxford, 2005.
- [20] Joaquin Garcia-Suarez, Domniki Asimaki, and Elnaz Esmailzadeh Seylabi. Geometrical optics applied to 1d site response of inhomogeneous soil deposits, 2020.
- [21] Koushik Dutta, Puneet Kumar Mishra, Spandan Manna, Alolika Pal, and Debatosh Guha. Geometrical optics-based advanced design of an open cavity resonant antenna. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 2021.
- [22] Miguel A. Alonso. Geometric phases in optics, 2018.
- [23] N. D. Milovskii and A. O. Klimin. Geometrical optics in a rotating dielectric. *Optics and Spectroscopy*, 2020.
- [24] Yue Kong, Min Li, Weimin Chen, and Boqi Kang. Accuracy of the moment-tensor inversion of far-field p waves. *Geophysical Journal International*, 2019.

- [25] Shyam Singh. Refractive index measurement and its applications. *Physica Scripta*, 65(2):167, 2002.
- [26] Mikhail A. Proskurnin, V. V. Chernysh, and V. A. Filichkina. Some metrological aspects of the optimization of thermal-lens procedures. *Journal of Analytical Chemistry*, 2004.
- [27] Fred E Lytle. An introduction to diffraction. part ii: the far field. *Applied Spectroscopy*, 53(7):262A–276A, 1999.
- [28] Ting Chen, Shou-Jong Sheih, and JF Scott. Phase modulation and far-field spatial patterns due to the transformational thermal-lens effect. *Physical Review B*, 43(1):615, 1991.
- [29] Leopoldo R. Gómez. Notas de Óptica paraxial. June 24 2015. Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur - IFISUR - CONICET, 8000 Bahía Blanca, Argentina.
- [30] Chandroth P. Jisha and Alessandro Alberucci. Paraxial light beams in structured anisotropic media. *Journal of The Optical Society of America A-optics Image Science and Vision*, 2017.
- [31] Ana Teran and Cesar Costa Vera. Study of the thermal diffusivity in low-response optical systems combining a thermal lensing approach with a standard addition method. *Journal of Physics: Conference Series*, 2796:012014, 7 2024.
- [32] Alexander V. Laskin and Joerg Volpp. On the selection of materials for high-power laser optics with reduced thermal lensing, 2022.
- [33] R. Paschotta. Dichroic mirrors. RP Photonics Encyclopedia. Available online at https://www.rp-photonics.com/dichroic_mirrors.html.
- [34] Du Jianhua, Li Chao, Qiang Chaohui, Gao Yupeng, Guan Feng, Huang Rui, Wang Zhi, Lyu Yang, and Luo Chao. Photodiode, manufacturing method thereof and electronic equipment, 2019.
- [35] Dietze Daniel, Mazzillo Massimo Cataldo, and Boescke Tim. Photodiode and read-out circuit for a photodiode, 2020.

- [36] Wang Xinyang, Zhou Quan, Li Yang, Ma Cheng, and Wu Dayou. Photodiode of image sensor and image sensor, 2018.
- [37] Thorlabs Inc. *DET110 - High Speed Silicon Detector*. Thorlabs, Inc., Newton, NJ, USA, 2005. <https://www.thorlabs.com/drawings/f1d7954a1a23462f-991F1550-C3B3-7A91-B38F93B640ACA628/DET110-SpecSheet.pdf>.
- [38] Power Technology. Ldcu data sheet, 2024. Accedido el 19 de julio de 2024.
- [39] AliExpress. Potencia Óptica 1w 405nm fb03 módulo láser, diodo de grabado láser de potencia real ttl, control pwm, puerto hx4p, 2024. Accessed: 2024-07-19.
- [40] Alexander Gurko, A. P. Plakhteev, and P. A. Plakhteev. Accuracy increase of dynamic objects state estimation by a complex matlab-arduino when cyberphysical systems designing. *Radio Electronics, Computer Science, Control*, 2015.
- [41] Maneesh Ayi, Ajay Kamal Ganti, Maheswari Adimulam, and Badi-ganti Karthik. Interfacing of matlab with arduino for face detection and tracking algorithm using serial communication, 2017.
- [42] Arduino. Arduino uno, 2024. Consultado el 19 de julio de 2024.
- [43] Awatef Rashid Al Jabri, Kazi Monowar Abedin, and S. M. Mujibur Rahman. The nyquist criterion and its relevance in phase-stepping digital shearography: a quantitative study. *Journal of Modern Optics*, 2022.
- [44] Guangjun Shan and Guangjun Shan. The study of signal reconstruction: an investigation independent of shannon-nyquist theorems. *Science in China Series F: Information Sciences*, 2020.
- [45] Deborah Cohen and Yonina C. Eldar. Cyclic spectrum reconstruction from sub-nyquist samples, 2014.
- [46] George B. Arfken. *Mathematical Methods for Physicists*. Academic Press, Orlando, FL, 3rd edition, 1985.

- [47] Andrea Rogolino, Nathalie Claes, Judit Cizaurre, Aimar Marauri, Alba Jumbo-Nogales, Zuzanna Lawera, Joscha Kruse, María Sanromán-Iglesias, Ibai Zarketa, Unai Calvo, Elisa Jimenez-Izal, Yury P. Rakovich, Sara Bals, Jon M. Matxain, and Marek Grzelczak. Supporting information metal-polymer heterojunction in colloidal-phase plasmonic catalysis. *Journal Name*, 2023.
- [48] Mirabdullah Seyed Sadjadi, F Fathi, Nazanin Farhadyar, and K Zare. Synthesize and characterization of multifunctional silica coated magnetic nanoparticles using polyvinylpyrrolidone (pvp) as a mediator. *Journal of Nano Research*, 16:43–48, 2011.
- [49] Biswajit Khatua, Jordan R. Yaron, Bara El-Kurdi, Sergiy Kostenko, Georgios I. Papachristou, and Vijay P. Singh. Ringer’s lactate prevents early organ failure by providing extracellular calcium. *Journal of Clinical Medicine*, 2020.
- [50] Maïté Chaussard, François Dépret, Oriane Saint-Aubin, Mourad Benyamina, Maxime Coutrot, Marion Jully, Haikel Oueslati, Alexandre Fratani, Alexandru Cupaciu, Alicia Poniard, Karim Asehounne, Solohaja-Faniaha Dimby, Alexandre Mebazaa, Pascal Houzé, Matthieu Legrand, and Matthieu Legrand. Physiological response to fluid resuscitation with ringer lactate versus plasmalyte in critically ill burn patients. *Journal of Applied Physiology*, 2020.
- [51] Enrique de Madaria et al. Fluid resuscitation with lactated ringer’s solution vs normal saline in acute pancreatitis: A triple-blind, randomized, controlled trial. *United European Gastroenterology Journal*, 6(1):63–72, 2018.
- [52] Y.A. Çengel. *Introduction to Thermodynamics and Heat Transfer*. Çengel series in engineering for the thermal-fluid sciences. McGraw-Hill, 2009.
- [53] Sarit K. Das, Stephen U. Choi, Wenhua Yu, and T. Pradeep. *Nanofluids: Science and Technology*. Wiley, Hoboken, NJ, 2008. Provides an overview of the thermal properties of nanofluids and methods for their calculation.

- [54] Matthias Weber. Investigation on heat transfer performance of nanofluids. 2022.
- [55] Smita Mahadevappa Nyamgoudar, Vasavi Prasuna Silaparasetti, M. Shilpa, K. S. Pavithra, Shridhar Mundinamani, K.M. Eshwarappa, Srivathsava Surabhi, Koduri Ramam, Ravikirana, A. V. Ganesha, and Sangam Chandrasekhar Gurumurthy. Analysis of shape dependency of thermal conductivity of silver-based nanofluids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022.
- [56] Anthony A. Okafor, Chinedum Ogonna Mgbemena, and B. U. Oreko. Preparation, characterization, stability and thermophysical properties of bio, non-bio (metallic and non-metallic) and hybrids nanofluids: A review. *Journal of Nanofluids*, 2022.
- [57] Introduction to nanofluids. 2022.
- [58] Siddhartha Kostli and Kavi Grover. Particle concentration effect on thermal properties of nano-fluids, 2017.
- [59] J. Tielke, M. Maas, M. Castillo, K. Rezwani, and Marc Avila. Statistical analysis of thermal conductivity experimentally measured in water-based nanofluids. *arXiv: Soft Condensed Matter*, 2021.
- [60] S. L. Krasnolutskiy and V. Ya. Rudyak. Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of nanofluids. 2018.
- [61] Abhay Kumar Singh. Thermal conductivity of nanofluids. *Defence Science Journal*, 2008.
- [62] W. V. Vicki, Mohd Zulkifly Abdullah, and Prem Gunnasegaran. Effect of volume concentration and nanofluid temperature on the thermal conductivity of mono and hybrid $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanofluid, 2021.
- [63] Farid Taherkhani, Zohreh Parviz, Hamed Akbarzadeh, and Alessandro Fortunelli. Temperature and doping effect on thermal conductivity of copper-gold icosahedral bimetallic nanoclusters and bulk structures. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015.

- [64] J. F. Sánchez-Ramírez, Javier J. Pérez, A. Cruz Orea, R. Gutiérrez Fuentes, A. Bautista-Hernández, and Umapada Pal. Thermal diffusivity of nanofluids containing au/pd bimetallic nanoparticles of different compositions. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006.
- [65] Qianqian Zhang, Zhenying Ge, Binjie Li, and Yanbao Zhao. Fabrication of a silica nanocarrier with large-pore core and mesoporous shell for ph-responsive drug delivery. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019.
- [66] Dhvani Rana, Raghav Gupta, K. Bharathi, Rupali Pardhe, Nishant Kumar Jain, Sagar Salave, Rajendra Prasad, Derajram Benival, and Nagavendra Kommineni. Porous silica nanoparticles for targeted bio-imaging and drug delivery applications. 2023.
- [67] Vishal Pande, Sachin Kothawade, Sharmila Kuskar, Sandesh Bole, and Dinesh Chakole. Fabrication of mesoporous silica nanoparticles and its applications in drug delivery. 2023.
- [68] Jiagen Li, Xiaoyi Jian, Yuqing Wang, Zhanqiong Zhong, Xiaohong Fu, Guowei Deng, and Zhonghui Li. Fabrication of poly methylacrylate acid hybrid silica core-shell microspheres with redox responsive biodegradability for drug delivery. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023.
- [69] Raul D. Rodriguez, Raul D. Rodriguez, Teresa Madeira, Evgeniya Sheremet, Evgeniya Sheremet, Eugene Bortchagovsky, Ashutosh Mukherjee, Michael Hietschold, and Dietrich R. T. Zahn. Optical absorption imaging by photothermal expansion with 4 nm resolution. *ACS Photonics*, 2018.
- [70] Feng Lu and Mikhail A. Belkin. Infrared absorption nanospectroscopy using sample photoexpansion induced by tunable quantum cascade lasers. *Optics Express*, 2011.
- [71] Engineering Toolbox. Thermal conductivity of water, 2024. Accedido: 2024-07-21.

- [72] Shashank Singh, Connor C. Kerndt, and David Davis. Ringer's lactate, 2019.
- [73] Deepak K. S. Ambast, Richarj Mondal, Palas Baran Pati, Sanjio S. Zade, Bhavtosh Bansal, and Bipul Pal. Anomalous effects of ultradi-lute impurities on heat diffusion in liquids. *Optics Communications*, 2014.
- [74] Steven M. Savoy, Cyndi A. Wells, John T. McDevitt, and Timothy Rhodes. Thermal diffusivity measurements of sub-micron organic dye thin films using a high temperature superconductor bolometer. *Applied Physics Letters*, 1998.
- [75] Kok Sheng Chan, W. Mahmood Mat Yunus, and Wan Md Zin Wan Yunus. Measurement of thermal diffusivity, optical transmis-sion and optical absorption peaks of laser dyes r6g doped in poly(methylmethacrylate) using photoacoustic technique and fibre optics spectrophotometer, 2002.
- [76] H. A. Santos, E. Mäkilä, A. J. Airaksinen, L. M. Bimbo, and J. Hir-vonen. Porous silicon nanoparticles for nanomedicine: Preparation and biomedical applications. *Nanomedicine*, 9(4):535–554, 2014.
- [77] Mohammad-Ali Shahbazi et al. Intracellular responsive dual delivery by endosomolytic polyplexes carrying dna anchored porous silicon nanoparticles. *Journal of Controlled Release*, 249:111–122, 2017.
- [78] Park Jong Oh, Choi Eun Pyo, Kim Chang Sei, Kang Byung Jeon, Jin Zhen, and Cho Sung Hoon. Porous magnetic nanoparticle-based drug carrier and method for producing same, 2019.
- [79] Yuan Gao, Ming Wei Chang, Zeeshan Ahmad, and Jing Song Li. Magnetic-responsive microparticles with customized porosity for drug delivery. *RSC Advances*, 2016.
- [80] Eva von Haartman, Hua Jiang, Andrei A. Khomich, Jixi Zhang, Ji-xi Zhang, Sergey A. Burikov, Tatiana A. Dolenko, Janne Ruokolai-nen, Hongchen Gu, Olga Shenderova, Igor I. Vlasov, and Jessica M. Rosenholm. Core-shell designs of photoluminescent nanodiamonds

with porous silica coatings for bioimaging and drug delivery i: fabrication. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013.