



Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales



DOCTORADO EN CIENCIAS EN METALURGIA Y
CIENCIA DE LOS MATERIALES

PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE HOLLÍN DE
CARBONO, PARA SU UTILIZACIÓN COMO MATERIAL
FUNCIONAL EN SISTEMAS DE TERMOCONVERSIÓN SOLAR

T E S I S

Que para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIAS DE
LOS MATERIALES

Presenta:

M. C. LUIS BERNARDO LÓPEZ SOSA

DIRECTOR DE TESIS

DR. JUAN ZÁRATE MEDINA

CODIRECTOR

DR. MAURICIO GONZÁLEZ AVILÉS

Morelia, Michoacán, octubre de 2020

Agradecimientos

De forma general, y aunque sé que necesitaría una lista interminable para agradecer a tantos que, de alguna forma u otra, contribuyeron en mi formación y abonaron a concluir este proceso académico, quiero agradecerles:

- Al Dr. Juan Zárate Medina, Dr. Mauricio González Avilés y Dr. Luis Mariano Hernández Ramírez, por su apoyo incondicional, asesoría, y apoyo en mi formación, viaje de prácticas, estancias de investigación, salidas a congresos e impulso para siempre buscar el fortalecimiento de mi camino académico y profesional. Han sido un pilar importante en mi vida.
- Al Dr. Ariosto Medina Flores, Dr. Francisco Carlos Robles Hernández, la Dra. Mariela Sánchez Bravo y la Dra. Tzarara López-Luke, por contribuir de forma tan importante en mi formación doctoral. Además, mi agradecimiento por formar parte de mi comité tutorial.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca para el desarrollo de mi investigación y mis estancias académicas.
- Al Instituto Mexicano de la Juventud y el Gobierno de Michoacán, por su apoyo durante mi estancia académica doctoral en Madrid, España.
- A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, por albergarme entre sus aulas, laboratorios, así como por ser una segunda casa para formarme como investigador.
- A las Universidades Carlos III de Madrid en España y a la Universidad de Houston por recibirme durante mis estancias académicas de formación.
- A las comunidades indígenas del estado de Michoacán, por ser siempre un aliciente a cada uno de mis proyectos, académicos y profesionales.

Dedicatoria

If you want teach people a new way of thinking, don't bother trying to teach them. Instead, give them a tool, the use of which will lead to new ways of thinking.

Buckminster fuller

“nunca dudes que un pequeño grupo de personas comprometidas pueda cambiar el mundo, de hecho son las únicas que lo han logrado”

Margaret Meade

Al más pequeño de la casa, mi pequeño Andrés, cuando puedas leer esto debes saber que eres la razón de todo mi esfuerzo, has dado un nuevo sentido a nuestras vidas, y te convertiste en el centro de nuestro mundo y felicidad.

A mi esposa, Bernardina, por tanto apoyo y tolerancia, por construir lo que nunca imaginamos.

A mis padres, por ser siempre un pilar e inspiración en mi vida. La mejor herencia que han dado es la educación.

CONTENIDO

Índice de Figuras.....	6
Índice de Tablas.....	9
Glosario de términos.....	10
Resumen.....	11
Abstract.....	13
Capítulo 1: Introducción.....	14
1.1. Justificación.....	15
1.2. Objetivos.....	17
1.2.1. Objetivo General.....	17
1.2.2. Objetivos específicos.....	17
1.3. Hipótesis.....	18
Capítulo 2: Marco Teórico.....	19
2.1. La energía solar y sus aplicaciones.....	19
2.1.1. El espectro solar y las tecnologías solares.....	22
2.2. Materiales para el aprovechamiento de la energía solar.....	24
2.2.1. Los materiales fototérmicos.....	24
2.2.2. Materiales fototérmicos para recubrimientos absorbentes.....	27
2.2.3. Pinturas absorbentes.....	29
2.2.4. Hollín como material de absorción solar.....	30
2.2.4.1. Hollín de biomasa forestal.....	31
2.2.4.2. Hollín comercial (Soot carbon fullerence).....	32
2.2.5. Propiedades ideales de los recubrimientos absorbentes.....	32
2.2.5.1. Térmicas.....	33
2.2.5.1.1. Cuerpo negro, cuerpo gris.....	33
2.2.5.1.2. Importancia de las propiedades térmicas.....	35
2.2.5.2. Ópticas.....	35
2.2.5.3. Mecánicas.....	37
Capítulo 3: Metodología.....	38
3.1. Estructura Metodológica.....	38
3.2. Casos de Estudio: hollín comercial y hollín de biomasa forestal.....	39
3.3. Caracterización estructural del material funcional.....	39

3.3.1. Microscopía electrónica de barrido.....	40
3.3.2. Microscopía electrónica de Transmisión.....	40
3.3.3. Difracción de Rayos X.....	41
3.4. Caracterización fisicoquímica.....	42
3.4.1. Espectroscopía Infrarrojo.....	42
3.4.2. Espectroscopía Raman.....	42
3.4.3. Espectroscopía de fotoelectrones irradiados con rayos X (XPS).	43
3.5. Formulación y Caracterización funcional del recubrimiento.....	44
3.5.1. Formulación.....	44
3.5.2. Morfología de superficie: Microscopía de fuerza atómica y Microscopía electrónica de barrido.....	48
3.5.3. Espectrofotometría UV-VIS-NIR.....	49
3.5.4. Conductividad térmica.....	50
3.5.5. Emisividad infrarroja.....	51
3.5.6. Termogravimetría y análisis térmico.....	52
3.5.7. Análisis de envejecimiento acelerado.....	53
3.6. Análisis económico.....	55
3.7. Procesamiento por molienda mecánica.....	56
3.8. Evaluación de la aplicación del hollín en tecnologías solares.....	60
3.8.1. Aplicación en cocina solar.....	60
3.8.2. Aplicación en secador solar para madera.....	62
3.8.3. Aplicación en calentador de aire.....	62
Capítulo 4: Resultados y Discusión.....	64
4.1. Molienda Mecánica.....	64
4.2. Caracterización estructural del material funcional.....	66
4.2.1. Difracción de Rayos X.....	66
4.2.2. Microscopía Electrónica.....	68
4.3. Caracterización fisicoquímica.....	72
4.3.1. Espectroscopía Raman e Infrarrojo.....	72
4.3.2. Espectroscopía de fotoelectrones irradiados con rayos X (XPS).	77
4.4. Caracterización funcional del recubrimiento.....	81
4.4.1. Caracterización del aglutinante.....	81

4.4.2. Formulación del recubrimiento.....	83
4.4.3. Análisis de la morfología: SEM y AFM.	85
4.4.4. Propiedades fototérmicas.....	86
4.4.5. Propiedades térmicas.....	91
4.4.6. Propiedades Mecánicas de los recubrimientos.....	96
4.5. Evaluación de la aplicación del hollín en tecnologías solares.....	98
4.6. Discusión general y comentarios finales.....	103
Capítulo 5: Conclusiones.	111
5.1. Conclusiones y trabajo futuro.	111
5.2. Alcance, recomendaciones y trabajo complementario.	114
Referencias	116
Anexos	129
Artículos Publicados.....	130

Índice de Figuras.

Figura 2.1. Distribución de la energía solar en el mundo(Solargis, 2017).	20
Figura 2.2. Distribución de la energía solar en México(Solargis, 2017).....	21
Figura 2.3. Espectro Solar (Duffie et al., 2003).....	23
Figura 2. 4. Mecanismo de generación del fenómeno fototérmico. Extraído de (Gao et al., 2019b)	26
Figura 2.5. Clasificación de los recubrimientos absorbentes. Adaptado de(Xu et al., 2020)	28
Figura 2. 6. (a) desprendimiento de hollín en el sector rural (b) Estufa ecológica Patsari ® que redirige el hollín a través de tubo	31
Figura 3. 1 Diagrama metodológico.....	38
Figura 3.2. MEB Jeol JSM 7600	40
Figura 3.3. MET-Tecai-F20.....	41
Figura 3. 4. Difractómetro de Rayos X.....	41
Figura 3.5. Tensor Bruker FTIR.	42
Figura 3. 6. Raman Senterra Bruker.....	43
Figura 3.7. Equipo para análisis XPS.	43
Figura 3. 8. Flow coating: (a) descripción del experimento de deposición (b) esquema de deposición (c) superficie generada.....	45
Figura 3.9. Aceite esencial por arrastre de vapor.	46
Figura 3. 10. Tabla comparativa de análisis de pruebas mecánicas. Tomado de (ASTMD3359, 2012).	48
Figura 3. 11. AFMJEOL JSPM-5200.	49
Figura 3.12. Espectrofotómetro UV-VIR-NIR.....	49
Figura 3. 13. Láser Flash FLA1000	51
Figura 3.14. Espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR.....	51
Figura 3.15. (a) TGA-500-TA Instrument (b) disco multicrisoles.....	52
Figura 3.16 Diseño experimental de evaluación real del recubrimientos solares	53
Figura 3.17. Cámara de intemperismo acelerado.....	54
Figura 3.18. Molino Planetario PM100.....	56
Figura 3.19. Quantasorb Jr para área superficial.....	58
Figura 3.20. Molino Spex-8000.....	59
Figura 3.21. Cocina Solar Rural.....	60
Figura 3.22. Secador solar de geometría compuesta (Luis Bernardo López-Sosa et al., 2019).	62

Figura 3.23. Sistema Solar para calentamiento de aire: (a) reservorio térmico con piedra caliza y hollín (b) sistema completo para calefacción de aire (Carrión, 2019).	63
Figura 4.1. MEB después de la matriz de molienda: a) HM1 b) HM2 c) HM3 d) MH4 e) HM5 f) HM6	65
Figura 4.2. DRX HBF	67
Figura 4.3. DRX SCF con y sin moler	68
Figura 4.4. MEB. Hollín de sin moler: (a) aglomerados (b) partículas de los subaglomerados. Hollín molido: (c) aglomerados (d) partículas de los subaglomerados	69
Figura 4.5. MEB: Soot Carbon Fullerene	69
Figura 4.6. TEM. Hollín de biomasa forestal HM6	70
Figura 4.7. MET (a) alta resolución (b) patrón de difracción (c) área de alta resolución filtrada	71
Figura 4.8. MET: (a) SCF (b) Morphed Graphenes. Adaptado de (Calderon, Estrada-Guel, et al., 2016).	72
Figura 4.9. Raman HBF	73
Figura 4.10. Raman SCF y MG	74
Figura 4.11. FTIR HBF	75
Figura 4.12. FTIR SCF	76
Figura 4.13. Caracterización de XPS del hollín de biomasa forestal: (a) Escaneo topográfico (b) espectros de alta resolución C1s (c) espectros de alta resolución O1s	78
Figura 4.14. FTIR Aceite esencial	81
Figura 4.15. Raman de aceite esencial	82
Figura 4.16. FTIR poliestireno expandido	83
Figura 4.17. Elaboración de la pintura (a) aceite esencial de toronja (b) aglutinante con aceite y poliestireno disuelto (c) incorporación de hollín y aglutinante (d) pintura homogénea	83
Figura 4.18. FTIR comparativo de la pintura desarrollada	84
Figura 4.19. AFM en superficies: (a) recubrimiento hollín (b) recubrimiento de pintura alta temperatura. SEM: (c) recubrimiento hollín y (d) recubrimiento pintura para alta temperatura	85
Figura 4.20. Análisis de reflectancia en HBF	86
Figura 4.21. Análisis comparativo de reflectancia en el espectro solar de HBF y SCF	87
Figura 4.22. Análisis comparativo de reflectancias en los recubrimientos desarrollados	88
Figura 4.23. Análisis de reflectancia en muestras con mejores propiedades	89
Figura 4.24. Evaluación térmica con radiación real	91
Figura 4.25. (a) Análisis de la conductividad térmica (b) diagrama de la transferencia de calor asociada a la conductividad térmica	92
Figura 4.26. Análisis TGA a diferentes incrementos de temperatura	93

Figura 4.27. Probetas antes de la exposición a la cámara: (a) SCF (b) HBF. Probetas después de la exposición a la cámara: (c) SCF (d) HBF.....	94
Figura 4.28. Análisis de reflectancia antes y después del proceso de envejecimiento acelerado.	95
Figura 4.29. Pruebas cualitativas de resistencia mecánica y adhesión a diferente concentración de aceite esencial y poliestireno: (1) 3:1 (2) 2:1 (3) 1:1 (4) 1:2 (5) 1:3.....	96
Figura 4.30. Pruebas cualitativas de resistencia mecánica y adhesión con aglutinante de aceite esencial/poliestireno 3:1, a diferente concentración de hollín y aglutinante: (A) 80-20% (B) 60-40% (C) 40-60%.....	97
Figura 4.31. Aplicación del recubrimiento de hollín en una olla de presión.	98
Figura 4.32. Análisis de la variación de espesor en la olla de presión.....	99
Figura 4.33. Gráfica de la potencia de cocción con recubrimiento de hollín: (a) utilizando pintura comex (b) utilizando pintura de HBF.....	99
Figura 4.34. Análisis del calentamiento del secador con recubrimiento de hollín.....	100
Figura 4.35. Análisis termográfico del colector del secador solar, con recubrimiento de hollín.	100
Figura 4.36. Análisis térmico del calentador de aire.	101
Figura 4.37. Análisis termográfico del acumulador térmico con hollín, para calentamiento de aire.....	102
Figura 4.38. Análisis de Eficiencia del acumulador térmico con hollín para calentamiento de aire.	102
Figura 4.39. Movimiento de fonones en la red cristalina: (a) transversal (b) longitudinal. Adaptado de (D. P. Baldwin, R. W. Jones, 1991; Razeghi, 2018; Ziman, 1960).....	105
Figura 4.40. Esquema de partícula primaria de negro de humo que consiste en dominios gráficos concéntricamente (Heidenreich et al., 1968; Pawlyta et al., 2015).	107

Índice de Tablas.

<i>Tabla 3. 1. Variación de concentración del aglutinante.</i>	47
<i>Tabla 3. 2. Variación de concentración aglutinante material funcional</i>	47
<i>Tabla 3. 3. Matriz de molienda mecánica para hollín de biomasa forestal</i>	57
<i>Tabla 4. 1. Descripción del análisis XPS del hollín de biomasa forestal</i>	79
<i>Tabla 4. 2. Análisis Químico por XPS para SCF. Extraído de (Calderon, Estrada-Guel, et al., 2016)</i>	80
<i>Tabla 4. 3. Análisis mecánico de recubrimientos con variación de aceite y poliestireno</i>	97

Índice de ecuaciones.

<i>Ecuación 2. 1.</i>	34
<i>Ecuación 2. 2.</i>	34
<i>Ecuación 2. 3.</i>	35
<i>Ecuación 2. 4.</i>	36
<i>Ecuación 2. 5.</i>	36
<i>Ecuación 3. 1.</i>	50
<i>Ecuación 3.2.</i>	52
<i>Ecuación 3.3.</i>	61
<i>Ecuación 3. 4.</i>	61
<i>Ecuación 3. 5.</i>	61
<i>Ecuación 3. 6.</i>	62

Glosario de términos.

W	watt	Q	Energía Radiante
m ²	Metro cuadrado	g	Espesor
kwh	Kilowatt hora	<i>l</i>	Longitud posterior
m	Masa (Kg)	t	Tiempo
CPC	Concentrador Parabólico Compuesto	η	Eficiencia
<i>T</i>	Temperatura (°C)	A	Área (m ²)
<i>T_{agua}</i>	Temperatura de agua (°C)	<i>T_{w1}</i>	Temperatura inicial del agua (°C)
<i>T_{amb}</i>	Temperatura ambiente (°C)	<i>T_{w2}</i>	Temperatura final del agua (°C)
<i>C_p</i>	Capacidad calorífica (J/kg°C)	η	Rendimiento térmico
J	Joule	R ²	Correlación
Kg	Kilogramo	Θ	Ángulo de incidencia
<i>α_s</i>	Absortancia solar	hkl	Índices de miller para planos cristalográficos
K	Grado Kelvin	<i>α_s(λ, θ_i, T_s)</i>	absorbancia espectral
t	Tiempo	ρ	Densidad
S	Segundo	<i>V</i>	Volumen
<i>P_c</i>	Potencia de cocción	<i>ρ_λ(λ)</i>	reflectancia semiesférica espectral
<i>I</i>	Insolación promedio	<i>A</i>	Área
<i>P_s</i>	Potencia de cocción estandarizada	K	Conductividad Térmica
<i>α</i>	Absortancia/difusividad térmica	$(\frac{W}{m^2C})/constante$	de elasticidad
<i>ε</i>	Emitancia	<i>G_b(λ)</i>	Irradiancia solar espectral
<i>I</i>	Irradiación	<i>L</i>	Longitud característica
<i>h</i>	Constante de plank	<i>i_{λ,bb}</i>	La intensidad de emisión de un cuerpo negro para cada longitud de onda a una temperatura dada
<i>λ</i>	Longitud de onda	W	Pérdida de masa de la madera
<i>τ</i>	Transmitancia	<i>T_i</i>	Temperatura inicial
<i>ν</i>	Frecuencia	<i>T_∞</i>	Temperatura de equilibrio térmico
<i>E_B</i>	Energía de Ligadura	L	Longitud característica [m]/calor latente de vaporización del agua
<i>E_k</i>	Energía Cinética		
F	Fuerza		
<i>X₀</i>	Longitud cero		
<i>X</i>	Longitud		

Resumen

Se presenta el procesamiento y caracterización de hollín de carbono, comercial (Soot Carbon Fullerene) y de biomasa forestal, para identificar sus propiedades funcionales, y aplicarlo como recubrimiento en tecnologías solares térmicas. Se pretende que el material identificado con mejores propiedades funcionales sea de bajo impacto ambiental, y bajo costo. El desarrollo de los recubrimientos se muestra en cuatro fases: (a) la recolección y procesamiento del material mediante molienda mecánica de baja y alta energía (b) la caracterización del material funcional del material (hollín), mediante técnicas de difracción de rayos x, microscopía electrónica de barrido y transmisión, espectroscopía de electrones foto emitidos por rayos-X (XPS), espectroscopía raman e infrarrojo, (c) evaluación del recubrimiento: mediante la caracterización óptica, evaluando la absorción solar; evaluación térmica, a través de pruebas termo-gravimétricas para determinar la temperatura máxima de operación del recubrimiento, y análisis láser flash para determinar la conductividad térmica; además, análisis de la morfología de la superficie a través de microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido, y (d) la evaluación del recubrimiento en tres tecnologías termosolares, evaluando los parámetros térmicos de estas tecnologías. El recubrimiento absorbente solar resultante, está elaborado a partir de un aglutinante formado por aceite esencial de cáscara de toronja y poliestireno expandido, ambos obtenidos de materiales de desecho; posee también hollín (variante, en algunos casos de biomasa forestal y en otros comercial), éste último como material funcional fototérmico; el resultado de esta combinación es una pintura que se aplicó en sustratos metálicos, para formar superficies absorbentes de energía solar. Los resultados, muestran que el recubrimiento desarrollado con ambos tipos de hollín puede ser utilizado en tecnologías termosolares de más de 250 °C de operación; posee también una alta absorción solar mayor al 94 %. El hollín de biomasa forestal presenta mejores propiedades fototérmicas que el hollín comercial y también que la fase resultante de la molienda mecánica de éste (morphed graphenes), 96%, 95 y 94%, respectivamente. Además, los resultados del hollín de biomasa forestal favorables

en las tres tecnologías en las que se evaluó: sistema de cocción solar, sistema de acumulación térmica y secador solar de biomasa; por lo que se vislumbra su aplicación en otras tecnologías termosolares, así como su replicabilidad por ser un material de bajo impacto ambiental y bajo costo económico.

Palabras Clave: absorbedores solares, selectividad espectral, sostenibilidad.

Abstract

The processing and characterization of carbon soot, commercial (Soot Carbon Fullerene) and forest biomass, is presented to identify its functional properties and apply it as a coating in solar thermal technologies. The material identified with the best functional properties is intended to be of low environmental impact, and low cost. The development of the coatings is shown in four phases: (a) the collection and processing of the material by means of low and high energy mechanical grinding (b) the characterization of the functional material of the material (soot), by means of ray diffraction techniques, scanning and transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), raman and infrared spectroscopy, (c) evaluation of the coating: by optical characterization, evaluating solar absorption; thermal evaluation, through thermogravimetric tests to determine the maximum operating temperature of the coating, and flash laser analysis to determine thermal conductivity; in addition, analysis of surface morphology through atomic force microscopy and scanning electron microscopy, and (d) the evaluation of the coating in three solar thermal technologies, evaluating the thermal parameters of these technologies. The resulting solar absorbent coating is made from a binder consisting of grapefruit peel essential oil and expanded polystyrene, both obtained from waste materials; it also has soot (variant, in some cases of forest biomass and in others commercial), the latter as a photothermal functional material; The result of this combination is a paint that can be applied on metallic substrates, to form absorbent surfaces of solar energy. The results show that the coating developed with both types of soot can be used in solar thermal technologies with more than 250 ° C of operation; it also has a high solar absorption greater than 94%, as well as thermally efficient properties; forest biomass soot has better photothermic properties than commercial soot and also the phase resulting from its mechanical grinding (morphed graphenes). In addition, the favorable results of the forest biomass soot in the three technologies in which it was evaluated, therefore its application in other thermosolar technologies, as well as its replicability for being a material with low environmental impact and low economic cost

Capítulo 1: Introducción.

En México, el uso de Fuentes Renovables de Energías (FRE) para satisfacer necesidades básicas, no representa un porcentaje significativo en el sector residencial, comparado con el consumo de los combustibles convencionales. De acuerdo al balance nacional de energía (Secretaría de Energía, 2019), aproximadamente el 1.2% de la energía que se consume en el sector residencial proviene de la energía solar, lo que evidencia el bajo aprovechamiento de FRE en nuestro país, y, principalmente la nula participación en la matriz de consumo de energía.

La energía de la biomasa y la energía solar, representan dos de las fuentes de energía con mayor potencial y mayor diversidad de escalabilidad y aplicación. Además, son de las que más investigación aplicada se ha realizado en los últimos años (Manzano-Agugliaro, Alcayde, Montoya, Zapata-Sierra, & Gil, 2013).

Respecto a la energía solar, actualmente existen tecnologías que permiten el aprovechamiento a distintas escalas y su carácter funcional es multisectorial. Las tecnologías fotovoltaicas tienen un nicho de aplicación específico, que ha crecido de forma importante en los últimos años; en comparación con las tecnologías termosolares, cuya aplicación masiva sigue siendo insipiente en México, pero que en otras latitudes ha cobrado importancia, implementación y contribuye de forma real en la matriz de consumo de energía en diversos sectores.

Aunado a las políticas públicas que fomenten una transición energética hacia el aprovechamiento de la energía solar, el desarrollo científico y tecnológico desde las universidades y centros de investigación es una tarea que no cesa; y que continuamente se incrementa, para proporcionar avances en este ámbito, que faciliten la implementación, y el uso de dispositivos tecnológicos eficientes para que usar la energía solar no represente sólo un acto discursivo.

En ese sentido, la presente investigación, proporciona continuidad al trabajo de desarrollo e implementación de tecnologías sustentables de aprovechamiento termosolar (M. González-Avilés, López-Sosa, Servín-Campuzano, & González-Pérez, 2017; Mauricio González-Avilés, Bernardo López Sosa, & Servín

Campuzano, 2017; L. B. López-Sosa et al., 2019; Luis Bernardo López-Sosa et al., 2019; López, 2018; Luis Bernardo López-Sosa, Mauricio González Avilés, 2014; L.B.L. Sosa, Avilés, Pérez, & Gutiérrez, 2014). Que ahora versa en el desarrollo y caracterización de nuevos materiales para la conversión de energía solar, a partir de materiales funcionales como son el hollín de biomasa forestal y el hollín comercial (conocido en la literatura científica como soot carbón fullerene), así como residuos sólidos sin valor agregado.

1.1. Justificación.

Las tecnologías solares térmicas son termoconvertidores que aprovechan la energía del sol y la transforman en poder calorífico suficiente para determinadas tareas de uso primario y final.

En los colectores solares para diversas aplicaciones, el principal problema que se presenta es disponer de superficies que tengan una alta absorptancia para la radiación solar visible y una baja emitancia para las radiaciones de onda larga (infrarrojo), lo cual se consigue haciendo negra la superficie, de ahí la importancia de que los recubrimientos absorbentes solares tienen cierta pigmentación de tonalidad oscura.

Los colectores solares en un sistema de conversión de energía solar, por lo general, constituyen la parte más costosa de todo el sistema; para que un colector sea eficiente, desde el punto de vista térmico, se requiere que absorba la máxima cantidad posible de radiación en el espectro solar y emita la mínima posible a mayores longitudes de onda. Esta combinación es posible de alcanzar puesto que aproximadamente 96% de la radiación solar incidente se encuentra distribuida en longitudes de onda menores a $2.5 \mu m$, mientras que un 99% de la radiación emitida por un cuerpo negro o gris, que opera a temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, se encuentra distribuida en longitudes de onda mayores que $2.5 \mu m$ (Duffie, Beckman, & Worek, 2003; Manrique, 1984).

Así, el problema estriba en la generación en primera instancia de un recubrimiento absorbente y reflector de bajo costo que aminore el gasto de materias primas empleados en la producción de tecnología termosolar.

Los absorbedores solares sobre los que se depositan los recubrimientos, por lo general, son recipientes metálicos, dado que las superficies con alta conductividad térmica tienen una emitancia térmica baja, la base para cualquier superficie selectiva absorbidora de baja emitancia en el infrarrojo debe ser usualmente metálica (Duffie et al., 2003; Manrique, 1984); y, debido a estos recubrimientos solares, generan superficies fototérmicas.

En los últimos años las investigaciones sobre recubrimientos absorbentes selectivos para aplicaciones de media y alta temperatura se han diversificado. Incluyendo diferentes materiales y varias técnicas de síntesis y deposición (Atchuta, Sakthivel, & Barshilia, 2019b, 2019a; Bilokur, Gentle, Arnold, Cortie, & Smith, 2019; Cao, McEnaney, Chen, & Ren, 2014; Thappa, Chauhan, Sawhney, Anand, & Anand, 2020; Xu et al., 2020). Sin embargo, los valores de absorptancia real, considerando su desempeño en las tecnologías solares de uso final, no rebasan el 96%, son costosos en su fabricación, y sofisticados en los procesos de deposición. En pocos casos el recubrimiento es de bajo impacto ambiental y en la mayoría de las veces este parámetro no se evalúa (Altun-Çiftçioğlu, Gökulu, Kadirgan, & Kadirgan, 2016; Gökulu, Altun, Lu, & Ne, 2011).

Esta investigación sugiere aspectos innovadores que resaltan el alcance del proyecto. Con base en el trabajo de hollín para aplicaciones solares previamente realizado, pero que presentan algunas limitantes en los procesos y técnicas de caracterización fisicoquímicas, estructurales y funcionales (Correa et al., 2014; L. B. López-Sosa et al., 2019; López, 2018; Servín, Peña, & González, 2016), este trabajo tiene la premisa principal de identificar las mejores propiedades fototérmica de hollín de biomasa forestal y hollín comercial (este último no caracterizado para aplicaciones solares), a partir del procesamiento, y la caracterización estructural, fisicoquímica y funcional de estos materiales. Además, identificar un aglutinante de fácil fabricación, que permita la aplicación de los tipos de hollín en tecnologías termosolares, con la formulación de recubrimientos de bajo costo y bajo impacto ambiental, lo cual hasta este momento no se ha reportado en la literatura científica.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Procesar y caracterizar hollín de carbono de biomasa forestal y hollín comercial, para identificar los parámetros micro-estructurales que sirvan para generar un material funcional del tipo recubrimiento absorbente solar, para su aplicación en sistemas de termoconversión solar.

1.2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar el hollín de biomasa forestal y hollín comercial a través de técnicas de microscopía electrónica de barrido y transmisión, difracción de rayos X, espectroscopía Raman e infrarrojo, y de electrones fotoemitidos con rayos X.
- Realizar molienda mecánica a los dos tipos de hollín estudiados y caracterizar micro-estructuralmente cada uno.
- Encontrar un medio aglutinante para la formación de un recubrimiento que pueda adherirse a sustratos utilizados empleados en superficies selectivas.
- Determinar las concentraciones óptimas de aglutinante y hollín procesado para la formación de recubrimientos.
- Evaluar experimentalmente las propiedades térmicas de los recubrimientos analizados.
- Evaluar el recubrimiento de forma funcional mediante los parámetros emitancia-absortancia.
- Evaluar el desempeño del recubrimiento en alguna tecnología solar térmica.

1.3. Hipótesis.

Mediante el procesamiento y caracterización del hollín de carbono de biomasa forestal y hollín comercial, que presentan mayoritariamente carbono amorfo, y cuyas propiedades ópticas son favorables para la absorción de energía en el espectro solar; y que en muchos casos es un material de bajo costo, es también posible identificar las características micro-estructurales y/o de dispersión, y en consecuencia mejorar las propiedades optotérmicas y funcionales de estos materiales, para su aplicación en recubrimientos de absorción solar, y así proponer un nuevo material para aplicaciones fototérmicas.

Capítulo 2: Marco Teórico.

El aprovechamiento de fuentes renovables de energía, es una tendencia creciente que se ha convertido en una necesidad para fomentar la seguridad energética en todas las poblaciones. La agenda 2030, dictada en 2015 por la Organización de las Naciones Unidas, propone como uno de los objetivos para el desarrollo sostenible que debe generarse con mayor certidumbre “energía asequible y no contaminante, ODS-7” (ONU, 2015). Por lo que es una realidad que la investigación sobre fuentes renovables de energía se ha incrementado en los últimos años (Manzano-Agugliaro et al., 2013), principalmente en el área de energía de la biomasa y energía solar. La industria de producción de tecnologías termosolares crece cotidianamente, y el estudio de sus componentes también.

El estudio de los materiales es de suma importancia al hablar de estas componentes, pero es más importante cuando estos materiales resultan de procesos poco contaminantes, y sus materiales generan bajo impacto ambiental, en esos casos el objetivo 7 de la agenda 2030 se hace sustantivo, y es el tema principal de esta investigación.

2.1. La energía solar y sus aplicaciones.

El estudio de la energía solar se remonta a tiempos inmemoriales, y está presente hasta nuestros días, como una estrategia que abona a la construcción de escenarios resilientes y sostenibles, desde el punto de vista del aprovechamiento de la energía. Los inicios de los dispositivos termosolares se remontan a Alemania, donde el físico Tschirnhausen, quien vivió de 1651 a 1708 (Rincón, 2008), reportó haber usado un lente largo para enfocar los rayos del sol para hervir agua en una vasija de barro; estos experimentos fueron retomados por el científico suizo Horace de Saussure en el año 1767, y representan las primeras manifestaciones del aprovechamiento termosolar que se conoce (Rincón, 2008; Rincón Mejía, 1999).

Los avances científicos y tecnológicos han hecho posible la evolución del estudio de la energía solar, sus materiales y análisis científicos. Se ha creado la solarimetría

e ingeniería solar como disciplinas que se dedica al estudio de esta fuente renovable, y hacen posible, conocer mucho de lo que años atrás se ignoraba. Actualmente, sabemos que el tiempo que tarda en llegar la energía del Sol a la superficie de la Tierra es de 8.3 minutos aproximadamente; y que la cantidad de energía que llega a la superficie extraterrestre, es conocida como constante solar, cuyo valor es de $1365 \frac{W}{m^2}$ (Duffie et al., 2003; Manrique, 1984; Sánchez-Miño, 2010), gran cantidad de esta energía se pierde por la entrada a la atmósfera, y por las condiciones de nubosidad de cada región; es decir, la radiación que llegará a determinado lugar está en función de las condiciones climáticas y la latitud; no es lo mismo contar con un dispositivo de captación solar, México, en diciembre que tenerlo en abril o mayo; las condiciones climatológicas estacionarias juegan un papel muy importante en el éxito o fracaso de las tecnologías de aprovechamiento solar (Sánchez-Miño, 2010).

En el mundo la distribución de la energía solar que incide sobre la superficie terrestre es variante. Existe una franja de mayor incidencia solar que se sitúa aproximadamente entre los trópicos de cáncer y capricornio, cuya referencia central es el ecuador (Duffie et al., 2003; Manrique, 1984; Rincón Mejía, 1999). La figura 2.1, muestra la distribución de energía solar en el planeta.

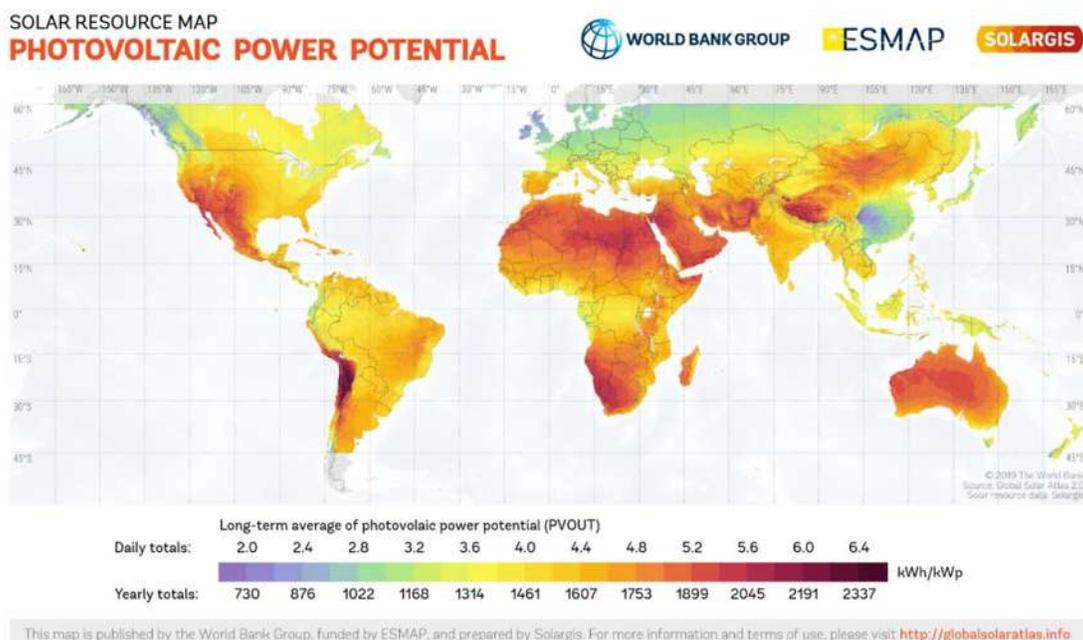


Figura 2.1. Distribución de la energía solar en el mundo(Solargis, 2017).

A nivel nacional, en México, la distribución de la energía solar no es homogénea, pero es evidente que en todo el territorio existe una cantidad considerable de energía incidente, y puede aplicarse de distintas formas, tanto aplicaciones fotovoltaicas, como fototérmicas (Figura 2.2), (Santiago et al., 2017).



Figura 2.2. Distribución de la energía solar en México(Solargis, 2017).

Las aplicaciones fotovoltaicas se realizan en dispositivos que transforman la energía solar en impulsos eléctricos, conocidos como materiales semiconductores, que pueden redireccionar la energía generada a través de un material conductor para aplicaciones eléctricas (Perpi, 2014). En cambio, las tecnologías fototérmicas, aprovechan el espectro solar para generar la conversión de esa energía, para diversas aplicaciones de uso final, como son en su forma más general:

- a) Calentadores de agua
- b) Calentadores de aire
- c) Deshidratado de frutas, verduras, madera y productos diversos.
- d) Cocción de alimentos

- e) Esterilización
- f) Purificación

A diferencia de los materiales semiconductores, en el caso de las aplicaciones termosolares, los materiales utilizados transforman la energía solar en poder calorífico suficiente para lograr múltiples tareas (Duffie et al., 2003; López-Sosa, González-Avilés & González-Pérez, 2014; Manrique, 1984), y son conocidos como materiales fototérmicos. En aplicaciones de esta naturaleza, los acumuladores térmicos, son los componentes que reciben la energía del sol de forma directa o indirecta, y a través de materiales selectivos, de alta absorción solar, generar el calor que es utilizado para las tareas mencionadas. El estudio de materiales absorbentes se ha visto modificado, proporcionando avances tecnológicos importantes en los últimos años. Y cada vez, con mayor frecuencia, se incorporan nuevos materiales a la gama de estas tecnologías absorbentes, y en ello versa esta investigación, con materiales sustentables para el aprovechamiento energético termosolar.

2.1.1. El espectro solar y las tecnologías solares.

El espectro solar abarca un rango considerable de longitudes de onda. Las componentes del mismo, se generan desde una parte de la radiación ultravioleta y abarcan hasta longitudes de onda en el infrarrojo cercano, pasando previamente por todo el espectro visible. Para la caracterización de materiales, análisis y desarrollo de tecnologías, el espectro utilizado se considera de los 300 a 2500 nm de longitud de onda (Duffie et al., 2003; Farchado et al, 2018; Manrique, 1984; UNE-206009, 2013), Figura 2.3. Y su intensidad varía conforme existe interacción con diferentes materiales, desde que llega a la superficie extraterrestre, hasta que se atraviesa toda la atmósfera e interactúa con las partículas que la conforman. Sin embargo, es observable en la literatura científica, que el espectro más utilizado para caracterización, posee una intensidad de $1.5 \text{ KW/m}^2 \text{ A. M.}$ (Air Mass= Masa de Aire),

(Duffie et al., 2003; Farchado et al., 2018; Manrique, 1984; Perpi, 2014; UNE-206009, 2013).

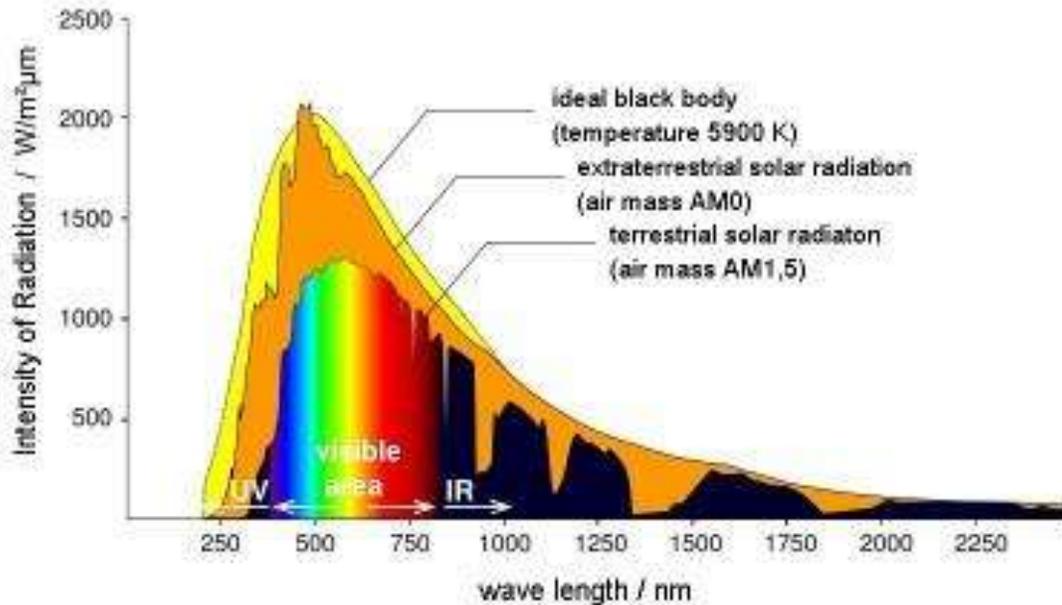


Figura 2.3. Espectro Solar (Fuente: <http://klimat.czn.uj.edu.pl/>)

En el campo de la fotovoltaica, debido a las características que presentan los semiconductores y su capacidad intrínseca para vencer la barrera de energía, entre las bandas de valencia y conducción (Band Gap), a través del proceso de interacción de los fotones con los materiales, el espectro de interés está en el rango visible (400-700 nm); todos los materiales estudiados para estas aplicaciones sitúan su capacidad de absorción y fotogeneración eléctrica en este rango (Duffie et al., 2003; Perpi, 2014).

En cambio, los materiales para aplicaciones termosolares, son más versátiles. Cuanto mayor sea su rango de absorción, en muchos casos, mejores serán sus propiedades fototérmicas. Se pueden encontrar materiales con rangos de absorción cortos, dentro del espectro solar, pero por lo general los materiales utilizados para aplicaciones fototérmicas deben poseer rangos de absorción altos (300-2500 nm), y reflectancias bajas, menores al 10 % (Xu et al., 2020; Zhu, Gao, Peh, & Ho, 2019). El estudio del espectro solar es indispensable en el proceso de caracterización de materiales. En muchos casos se puede analizar el comportamiento fototérmico o

fotovoltaico con equipos de laboratorio, en condiciones controladas. O bien, en campo con irradiancia solar real, lo que proporciona mejores resultados del funcionamiento de las tecnologías o materiales estudiadas.

2.2. Materiales para el aprovechamiento de la energía solar

En la actualidad, los sistemas solares térmicos de baja temperatura (80-150 °C) son abundantes y se utilizan generalmente para la producción de agua caliente doméstica, destilación, esterilización, precalentamiento y conservación y cocción de alimentos (González-Avilés et al., 2017; Kalogirou, 2004; Sosa et al., 2014), por lo que son una tecnología bastante útil y necesaria para satisfacer necesidades energéticas en el sector residencial e industrial (López-Sosa et al., 2014; Rincón Mejía, 1999; Santiago et al., 2017). Estas tecnologías requieren además de un colector o sistemas de concentración, materiales de absorción, usualmente recubrimientos, que transforman la energía solar en calor útil. Los recubrimientos absorbentes de la radiación solar son muy importantes en el diseño y operación de estas tecnologías. No sólo determinan la eficiencia del sistema, también influyen significativamente en el costo e impacto ambiental de todo el dispositivo, de ahí la importancia de este componente, que en los últimos años se han estudiado con mayor interés.

2.2.1. Los materiales fototérmicos.

Desde la década de 1950, se introdujo por primera vez el concepto de recubrimientos absorbentes selectivos (Tabor, 1961; Xu et al., 2020), y a partir de ahí el proceso de desarrollo tecnológico de estos materiales funcionales, conocidos como fototérmicos, se intensificó de manera considerable. Desde la deposición electroquímica (Tabor, 1961), la deposición por vapor (Xu et al., 2020; Zou, Xie, & Shao, 2016), pulverización catódica (Jyothi, Chaliyawala, Srinivas, Nagaraja, & Barshilia, 2015; Xu et al., 2020), y la evaporación vía sputtering, (Harris & Washwell, 1972; Xu et al., 2020), fueron tema de interés de la comunidad científica. Con el paso del tiempo, las técnicas de síntesis y caracterización fueron evolucionando, y

hacia la década de 1990 el estudio de materiales multicapa fue cada vez mayor (Q. C. Zhang & Mills, 1992), de tal forma que la composición de los recubrimientos fototérmicos para aplicaciones en tecnologías solares, cada vez fue más complejo, hasta llegar al estudio de materiales fotónicos (Almeida, Fortes, & Gonçalves, 2011; Rinnerbauer et al., 2014).

El avance en la generación de mayor eficiencia optotérmico de estos materiales desde 1950 hasta 2010, fue significativo, e involucró cambios importantes en la síntesis, procesamiento, deposición y caracterización de materiales. Pero a raíz del paradigma de sustentabilidad y sistemas resilientes y optimizados (Ginley & Cahen, 2011; ONU, 2015; Zang, 2011), ha sido necesario reorientar los procesos de desarrollo de los materiales y las materias primas en sí, buscando aquellos que sean más eficientes en términos funcionales, económicos y de bajo impacto ambiental (Ginley & Cahen, 2011; Randolph & Maester, 2008). Por esa razón, se ha puesto atención en materiales de bajo impacto ambiental asequibles y de fácil replicabilidad en síntesis y procesamiento, con la intención de generar materiales fototérmicos de fácil acceso y que sean sostenibles, esta tendencia se ha escalado a diversas disciplinas del área de materiales.

No obstante, sin importar el costo o bajo impacto ambiental del material, lo primordial es identificar las propiedades funcionales que definan al material como fototérmico, para ello es importante mencionar los diferentes mecanismos como se suscita el fenómeno fototérmico (Gao, Zhu, Peh, & Ho, 2019a).

El fenómeno fototérmico es una respuesta energética a la interacción de luz con la materia. A nivel interatómico las respuestas de los diferentes materiales en forma de propiedades fototérmicas son diferentes.

En los materiales metálicos, la absorción de radiación electromagnética se desencadena principalmente por transiciones entre bandas electrónicas de sus átomos; donde los electrones de conducción libre se excitan a estados de mayor energía dentro de la banda de conducción. La absorción de radiación por este mecanismo se conoce como absorción de portador libre. Para los materiales metálicos, la "profundidad de la piel" óptica es unas pocas decenas de nanómetros, donde la densidad del movimiento de portadores en la nube electrónica,

desencadena los campos de ondas térmicas generados por el efecto fototérmico (Figura 2.4 a), (Duffie et al., 2003; Gao, Zhu, Peh, & Ho, 2019b; Manrique, 1984).

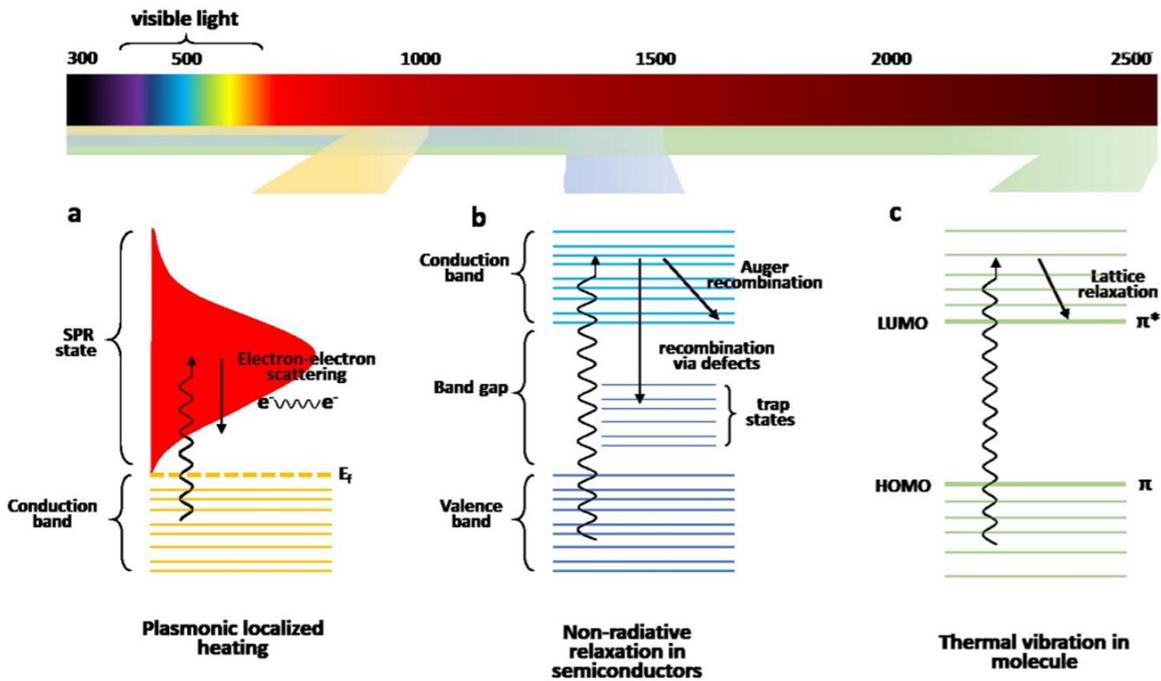


Figura 2. 4. Mecanismo de generación del fenómeno fototérmico. Extraído de (Gao et al., 2019b)

En materiales semiconductores, la absorción óptica muestra una fuerte variación con la longitud de onda cerca de la energía de banda prohibida (Band Gap). Cuando se ilumina un material semiconductor, se generan pares de electrones con una energía similar a la banda prohibida. Los electrones excitados eventualmente regresan a los estados de bajo nivel y liberan energía a través de la relajación radiativa en forma de fotones (Figura 2.4 b). Esta relajación en forma de fonones (calor) genera la transferencia de energía a impurezas y/o defectos o enlaces colgantes de la superficie del material. Cuando la energía se libera en forma de fonones, provoca un calentamiento local de la red que establece una distribución de temperatura dependiendo de las características de absorción óptica, suscitando el efecto fototérmico (Gao et al., 2019a, 2019b).

Muchos materiales orgánicos absorben energía óptica y la convierten en calor a través de la vibración reticular. La mayoría de los enlaces simples de carbono como C-C, C-H, O-H y C-O tienen grandes brechas de energía entre sus enlaces σ y σ^* que corresponden a longitudes de onda por debajo de 350 nm en el espectro solar.

La transición σ a σ^* no puede realizarse bajo irradiación solar. Por otro lado, los enlaces π (π) suelen ser más débiles que los enlaces σ debido a los electrones menos fuertemente unidos, estos electrones se pueden excitar desde el orbital π al π^* con una entrada de energía más baja. Además, los enlaces π conjugados también pueden inducir un desplazamiento hacia el rojo en el espectro de absorción. Con un número creciente de enlaces π , la brecha de energía entre el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) disminuye. La longitud de onda de estas bandas depende del espaciado de los niveles electrónicos. En alótropos de tipo grafeno, la gran cantidad de enlaces π conjugados facilita la excitación de electrones por casi todas las longitudes de onda de irradiación de luz solar, asociadas a varias transiciones π - π^* , lo que lo convierte en un material de color negro. Cuando un material se ilumina con energía luminosa que coincide con una posible transición electrónica dentro de la molécula, un electrón que absorbe la luz es promovido desde el estado fundamental (HOMO) a un orbital de mayor energía (LUMO) como se muestra en la figura 2.4 (c). Los electrones excitados se relajan por medio del acoplamiento electrón-fonón, por lo tanto, la energía luminosa absorbida se transfiere de los electrones excitados a los modos vibratorios a través de las redes atómicas, lo que conduce a un aumento macroscópico de la temperatura del material (Atkinson, Sansom, Almond, & Shaw, 2015; Gao et al., 2019a, 2019b).

2.2.2. Materiales fototérmicos para recubrimientos absorbentes

Actualmente, una parte del aprovechamiento de la energía solar en el sector doméstico, se realiza a través del uso de sistemas solares térmicos de baja temperatura (80-150 °C), principalmente para calentamiento de agua y cocción de alimentos (M. González-Avilés et al., 2017; Kalogirou, 2004; Xu et al., 2020). Los sistemas solares térmicos poseen un colector y cuentan con recubrimientos absorbentes de la energía solar, éstos últimos son muy importantes en el diseño y operación de estas tecnologías.

Los recubrimientos solares, como se ha comentado, no sólo contribuyen en la eficiencia de las tecnologías solares térmicas, también influyen significativamente en el costo e impacto ambiental de todo el dispositivo (Altun-Çiftçioğlu et al., 2016). Estos recubrimientos también deben considerar que la absorción de luz por un material, depende de su estructura electrónica, la longitud de onda de la luz y de los materiales que son sólidos, es decir, cualquier característica de la superficie, como pozos, huecos o picos (Feynman, 1985; Granqvist, 1991). Adicionalmente, los materiales utilizados consideran uno los principales mecanismos de fotoconversión, que se conocen hasta el momento, como son (Gao et al., 2019b): (a) calentamiento plasmónico (b) relajación no radiativa en semiconductores y (c) vibración térmica en moléculas. Y, dependiendo del tipo de material, así serán las propiedades fototérmicas que puedan obtenerse. Así, la aplicación de estos materiales genera diversos recubrimientos que se han estudiado desde hace tiempo, y se pueden clasificar de forma específica en (Atkinson et al., 2015; Gao et al., 2019b; Kennedy, 2002) (Figura 2.5): (a) materiales selectivos intrínsecos (b) semiconductores (c) absorbedores multicapa (d) cermet absorbentes (d) superficies metálicas texturizadas y (e) pinturas absorbentes con materiales orgánicos.

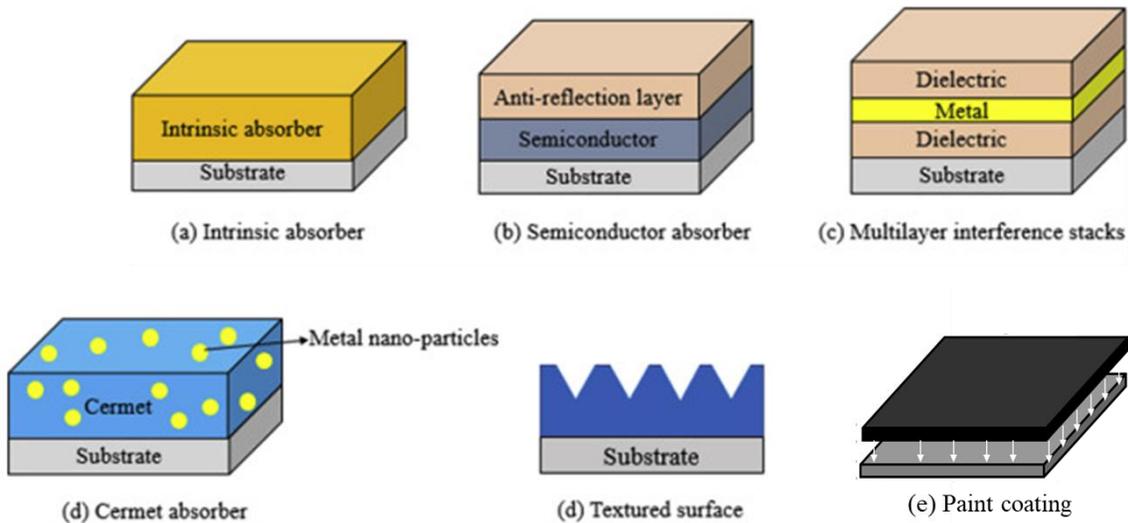


Figura 2.5. Clasificación de los recubrimientos absorbentes. Adaptado de(Xu et al., 2020)

Las pinturas absorbentes de energía solar, generalmente son de bajo costo, fácil de adquirir y son sencillas de depositar sobre colectores solares. Por ser prácticas,

estas pinturas pueden ser desde pinturas negras para altas temperaturas, hasta materiales más sofisticados; son idóneas para sistemas solares térmicos de baja potencia, los cuales son utilizados para alcanzar valores de baja y media temperatura ($T < 300^{\circ}\text{C}$) (Gao et al., 2019b; Claes G. Granqvist, 2003; Kennedy, 2002; Xu et al., 2020).

Recientemente, aunado a la tendencia de generar materiales sustentables (Allwood, 2012; Ginley & Cahen, 2011; Randolph J, 2008), algunos materiales de desecho se han sugerido como materiales funcionales fototérmicos, esto con la finalidad de generar valor agregado a determinados residuos sólidos, y desarrollar recubrimientos de pinturas absorbentes de energía solar que sean eficientes, de bajo costo y bajo impacto ambiental. En ese sentido versa el estudio de esta propuesta.

2.2.3. Pinturas absorbentes.

De las múltiples formas de síntesis y procesamiento que existen para dar a origen a materiales fototérmicos del tipo recubrimientos, las pinturas son las más sencillas de fabricar y también de aplicar sobre sustratos diversos. Las pinturas absorbentes no requieren métodos sofisticados de deposición, usualmente tienen un tiempo de secado rápido, y generan recubrimientos de fácil replicabilidad.

En su concepción más general, la pintura es una forma de recubrimiento formado por una mezcla líquida que, al ser aplicada sobre una superficie, llamada sustrato, tiene la propiedad de formar una capa continua y de transformarse en una película sólida.

La pintura líquida consta de tres componentes fundamentales (Cruz, 2010):

- Aglutinante o resina, vehículo no volátil.
- Disolvente, vehículo volátil.
- Pigmento o mezcla de pigmentos.

Aunque no siempre es un elemento necesario, en ocasiones se requiere de algunos aditivos para agregar propiedades específicas a la pintura (diluyentes, plastificantes, relleno, etcétera).

El componente formador de película o aglutinante, frecuentemente de naturaleza orgánica decide en gran medida las propiedades básicas, físicas y químicas de la pintura (Cruz, 2010).

Y el pigmento muchas veces resulta como material funcional para operar en el recubrimiento como reflectante, absorbente o refractario, por mencionar algunos ejemplos.

Esta investigación mostrará el desarrollo de un nuevo recubrimiento a partir del desarrollo de una nueva pintura absorbente con materiales funcionales derivados de hollín de carbono. Parte del proyecto, consiste en identificar cada uno de los componentes que dan origen a la pintura: solvente, base y pigmentos, lo cual se discutirá en el siguiente capítulo.

2.2.4. Hollín como material de absorción solar

Desde la antigüedad el carbón negro y hollín proveniente de la quema de carbón se ha utilizado para múltiples aplicaciones, desde los egipcios que lo utilizaban como pigmento para pintar murales, los chinos que con el paso del tiempo que lo utilizaron para tintar libros (Jean-Baptiste Donnet & Roop Chand Bansal, 1993), hasta los últimos años en que se han incrementado las investigaciones sobre estructuras de carbono como fulerenos (Cheng et al., 2017), grafeno y nanotubos de carbono (Karaipekli, Biçer, Sarı, & Tyagi, 2017; Ma, Ding, Wang, Yang, & Zhang, 2017), especialmente como materiales funcionales para la transferencia de calor. El carbón, sin duda es un material versátil para múltiples aplicaciones. Pero una de ella con especial interés resulta para este estudio, su aplicación como material sostenible para el aprovechamiento de energía, es decir como material funcional para identificar su aplicación como material fototérmico en tecnologías solares térmicas.

Entre los muchos alótropos del carbono de forma particular se estudiarán dos tipos de hollín, por una parte, el hollín que deriva de la combustión de biomasa forestal (HBF); y por otra, el hollín comercial, derivado de cenizas de fullereno.

2.2.4.1. Hollín de biomasa forestal.

Un material poco estudiado, y con el que el presente trabajo vislumbra aplicaciones muy específicas, es el hollín que se desprende de la quema de biomasa forestal (HBF). Este material se concibe como un desecho que se acumula en el techo y muros de las viviendas del sector rural (Figura 2.6a); así mismo, la quema en interiores de combustibles sólidos como la biomasa da como resultado 1.6 millones de muertes prematuras anuales a nivel mundial (O. Masera et al., 2007), por lo que además de ser un desecho representa un elemento detonante de enfermedades respiratorias prematuras. Algunas estrategias para mitigar estas enfermedades ha sido el proyecto Patsari® (Figura 2.6 b), que expulsa mediante un tubo metálico el hollín de combustión a afuera de las zonas donde se cocinan alimentos (O. R. Masera, Díaz, & Berrueta, 2005).

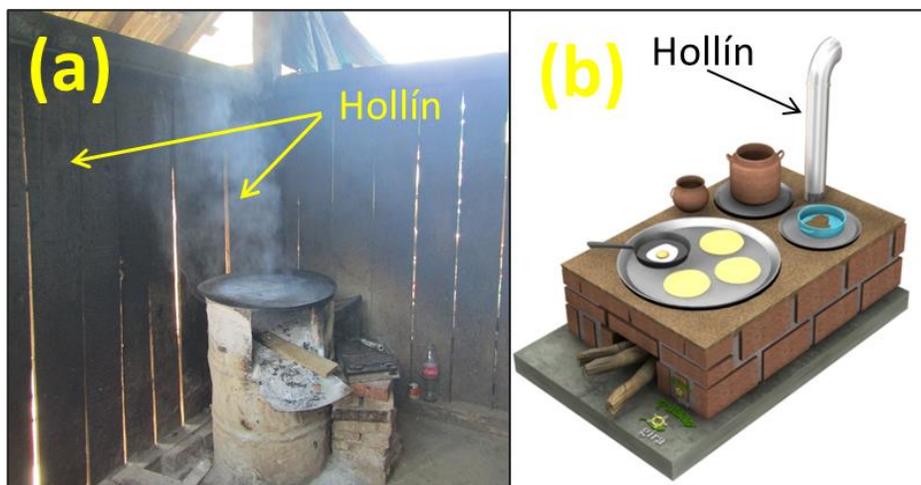


Figura 2. 6. (a) desprendimiento de hollín en el sector rural (b) Estufa ecológica Patsari® que redirige el hollín a través de tubo

Habitualmente, el tubo de la estufa Patsari® debe limpiarse cada mes para evitar acumulación de hollín y mala circulación del humo de combustión; por lo que el hollín continúa siendo un desecho.

Recientemente, este material ha despertado el interés de diversas investigaciones, por una parte, investigaciones para caracterizar el hollín (Servín et al., 2016), así como para posibles aplicaciones que se han sugerido como material funcional termoconversor (Correa et al., 2014; López, 2018; Servín et al., 2016). Estas

investigaciones no han logrado concretar productos específicos para cumplir los objetivos de las mismas, por lo que se vislumbran investigaciones innovadoras a partir de este material. En ello estriba el interés y argumentación para llevar a cabo la presente investigación.

2.2.4.2. Hollín comercial (Soot carbon fullerence).

Por otra parte, esta propuesta, también sugiere la caracterización de cenizas de fulereno (SCF=Soot Carbon Fullerene), obtenidas por el método Krätschmer (Krätschmer, Lamb, Fostiropoulos, & Huffman, 1990), como un nuevo material de absorción de energía solar; este material ha sido estudiado para generar nuevos alótopos del carbono con algunas características similares al grafeno (Calderon, Estrada-Guel, Alvarez-Ramírez, Hadjiev, & Robles Hernandez, 2016; Calderon, Ramírez, Guel, Hadjiev, & Hernandez, 2016; Krätschmer et al., 1990), denominados morphed graphenes. Sin embargo, poco se ha estudiado de este material, referente a sus propiedades ópticas, y aplicaciones solares, por lo que su estudio representa un campo de investigación innovadora.

Además, de forma comparativa resulta atractivo identificar las diferencias significativas, si es que existen, de las cenizas de fulereno (Hollín comercial) y los morphed grapehenes (Grafeno modificado), para determinar si existen aplicación en relación al aprovechamiento termosolar para este tipo de materiales. Y establecer también, un estudio comparativo con el hollín de desecho de biomasa forestal. Al final, el objetivo estriba en conocer las mejores propiedades de estos hollines de carbono y sugerir su aplicación en tecnologías de termoconversión solar, principalmente a través de recubrimientos de fácil elaboración y sencilla aplicación.

2.2.5. Propiedades ideales de los recubrimientos absorbentes.

Se ha enfatizado sobre las propiedades fototérmicas que deben poseer los diversos materiales que se utilizan en tecnologías termosolares, de manera funcional, y que hacen operativas estas tecnologías, eficientes y en muchos casos sustentables. Pero es necesario de la misma forma, identificar cuáles son las propiedades

asociadas a estos materiales, que permiten prolongar la vida útil de los mismos con la intención de que, tecnológicamente, sean lo más funcional posible. Estas propiedades de manera general son: térmicas, ópticas y mecánicas.

2.2.5.1. Térmicas.

2.2.5.1.1. Cuerpo negro, cuerpo gris.

Por definición, un cuerpo negro es un absorbente perfecto de radiación. No importa qué longitudes de onda o direcciones describan la radiación incidente, toda la radiación será absorbida. Un cuerpo negro es un concepto ideal ya que todas las sustancias reales reflejarán alguna radiación. Aunque un verdadero cuerpo negro no existe en la naturaleza, algunos materiales se acercan a un cuerpo negro. Por ejemplo, una capa gruesa de hollín de combustión, puede absorber aproximadamente el 99% de toda la radiación térmica incidente. Esta ausencia de radiación reflejada es la razón del nombre que se le da a un cuerpo negro. Las pinturas blancas son buenos reflectores de la radiación visible, pero la mayoría son buenos absorbentes de la radiación infrarroja. Un cuerpo negro también es un emisor perfecto de radiación térmica. De hecho, la definición de cuerpo negro puede expresarse como un cuerpo que emite la máxima radiación posible.

Se puede utilizar un simple experimento mental para demostrar que, si un cuerpo es un emisor perfecto de radiación, también debe ser un absorbente perfecto de radiación (Duffie et al., 2003). Suponga que un cuerpo negro pequeño y un cuerpo no negro pequeño se colocan en un recinto grande evacuado hecho de un material de cuerpo negro. Si el recinto está aislado del entorno, entonces el cuerpo negro, el cuerpo real y el recinto llegarán con el tiempo a la misma temperatura de equilibrio. El cuerpo negro debe, por definición, absorber toda la radiación que incide sobre él y, para mantener una temperatura constante, el cuerpo negro también debe emitir una cantidad igual de energía. El cuerpo no negro en el recinto debe absorber menos radiación que el cuerpo negro y, en consecuencia, emitirá menos radiación que el cuerpo negro. Así, un cuerpo negro absorbe y emite la máxima cantidad de radiación (Cohen, 1998; Duffie et al., 2003; Manrique, 1984).

Profundizando en las propiedades de un cuerpo negro, existe un máximo de energía de energía radiante capaz de ser emitida a una temperatura y longitud de onda dadas. La potencia emisiva espectral monocromática que emite un cuerpo negro puede determinarse a través de la ley de Planck, que el vacío con el índice de refracción igual a 1, toma la siguiente forma (Duffie et al., 2003; Manrique, 1984):

$$e_{\lambda b} = \frac{C_1}{\lambda^5 [e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1]} \quad \text{Ecuación 2. 1}$$

Donde $e_{\lambda b}$ es la potencia emisiva monocromática de un cuerpo negro, a una temperatura y longitud de onda dadas [$W/m^2\mu m$]; λ es la longitud de onda [μm]; T la temperatura absoluta de cuerpo negro [K]; $C_1=3.7405 \times 10^{-16} Wm^2$ y $C_2=0.0143879$ K. De la misma forma, la potencia emisiva total de un cuerpo negro a lo largo de todo el espectro de longitudes de onda puede calcularse integrando la ley de Planck, generando una ecuación de la siguiente forma:

$$e_b(T) = \int_0^{\infty} e_b(T) d\lambda \rightarrow e_b(T) = \sigma T^4 \quad \text{Ecuación 2. 2}$$

Donde $\sigma = 5.6697 \times 10^{-8} W/m^2 K^4$, conocida como constante de Stefan-Boltzmann, y cuya expresión (Ecuación 2.2), es también denominada como ley de Stefan-Boltzmann (Duffie et al., 2003; Manrique, 1984).

En algunos casos se hace necesario determinar la emisividad en determinadas longitudes de onda, donde los límites de integración de la ecuación 2.2 deberán especificarse de acuerdo a los requerimientos.

Por otra parte, al analizar el intercambio radiativo entre diversas superficies, es importante conocer las propiedades de absorción, emisión y reflexión. Porque definen el balance de energía involucrado entre la interacción de la radiación con la materia. En ese sentido, la emisividad es una propiedad importante que se vincula a la temperatura del cuerpo radiante y su longitud de onda; de ahí que la emisividad hemisférica monocromática, ε_{λ} , se define como el cociente de la densidad espectral e_{λ} (Duffie et al., 2003) y la potencia emisiva monocromática de cuerpo negro $e_{b\lambda}$. Además, en determinados materiales ε_{λ} es independiente de λ ; a los cuerpos con

esas características se les denomina cuerpos grises; y obedecen a la siguiente ecuación:

$$e = \varepsilon\sigma T^4 \quad \text{Ecuación 2. 3.}$$

Esta relación resulta interesante porque evidencia la importancia de la emisividad en los balances de energía de sistemas solares térmicos. Y cuya propiedad es de interés, para el estudio de materiales opacos relacionados con sus propiedades ópticas.

2.2.5.1.2. Importancia de las propiedades térmicas.

Las propiedades térmicas en los materiales funcionales son de gran importancia. Permiten identificar la facilidad con que se realiza la transferencia de calor en la medida que la vibración térmica se genera en la red del arreglo interatómico. También se puede conocer la capacidad de degradación del material, es decir, las temperaturas máximas de operación que el material tiene; además de conocer su comportamiento en términos de su homogeneidad, es decir que funcione de la misma forma en todas partes donde el material se encuentre. En síntesis, para el estudio de las propiedades ópticas se hace necesario identificar los siguientes parámetros:

- La conductividad térmica
- La difusividad térmica
- La resistencia a la degradación a través de Termogravimetría.
- Análisis termográfico

La estimación de esta propiedad garantiza a priori, una conclusión interesante sobre el desempeño del material.

2.2.5.2. Ópticas.

La interacción de la luz con la materia, ya se ha dicho que origina la evaluación de importantes propiedades en los materiales, principalmente de los que responde a esta relación. De esta interacción se origina un análisis que responde al

comportamiento óptico del material (Ecuación 2.1), (Duffie et al., 2003; Manrique, 1984):

$$\alpha(\lambda) + \rho(\lambda) + \tau(\lambda) = 1 \quad \text{Ecuación 2. 4}$$

Donde la cantidad total de energía incidente en forma de luz, es igual al porcentaje que se absorbe, $\alpha(\lambda)$, el porcentaje de energía que se refleja, $\rho(\lambda)$, y el porcentaje de energía que se transmite, $\tau(\lambda)$. Con referencia a esta conservación de energía, para el estudio de las propiedades ópticas se estudia la absorción solar, que deriva de un cálculo de la reflectancia total, obtenida como la composición de la reflectancia difusa y la reflectancia especular (Duffie et al., 2003; Farchado et al., 2018). En superficies opacas, $\tau(0) = 0$, que es el caso de esta propuesta, no existe transmitancia, se considera despreciable, por lo que la relación que origina el cálculo de la absorción es la estimación de la reflectancia (Duffie et al., 2003).

La emisividad y la absorción están relacionadas entre sí por la ley de Kirchhoff, la cual establece que $\alpha(\lambda) = \varepsilon(\lambda)$. Esto es válido si el material no muestra una dependencia de la longitud de onda, entonces la absorción α es igual a la emisividad ε . Este es el mismo resultado obtenido para cualquier superficie cuando está en equilibrio térmico. Estrictamente hablando, puede demostrarse que esta igualdad únicamente es válida cuando la radiación hemisférica incidente está uniformemente polarizada y distribuida a través de todos los ángulos (Duffie et al., 2003). Así, se puede inferir que de las tres propiedades de radiación monocromáticas (Absorción, reflectancia y emisividad), sólo una de ellas es independiente, y también puede expresarse para materiales opacos como:

$$\rho(\lambda) = 1 - \varepsilon(\lambda) \quad \text{Ecuación 2. 5}$$

El estudio de las propiedades ópticas, define la eficiencia energética de los materiales, y el análisis de la reflectancia resulta de alto interés. Este tipo de análisis no sólo se realiza en laboratorio, existen pruebas que permiten a través de la temperatura conocer de manera indirecta la capacidad de absorción de los materiales para recubrimientos en tecnologías termosolares (López-Sosa, Zárate-Medina, Hernández-Ramírez, Servín-Campuzano, & González-Avilés, 2018).

Además, también puede evaluarse mediante esta propiedad la degradación del material. Mediante la exposición a radiación ultravioleta, la más dañina para la vida

útil de los materiales dentro del espectro solar. Esto se logra a través de cámaras de envejecimiento acelerado.

2.2.5.3. Mecánicas.

Finalmente, las propiedades mecánicas resultan de especial interés, porque representan un parámetro que permite conocer la durabilidad al desgaste mecánico. Rozamiento, fricción, rayado, entre otros aspectos, son necesario de conocer para identificar de mejor manera las características de los materiales, en forma de recubrimientos, para aplicaciones solares. Para esta propiedad se determinan, por ejemplo:

- El índice de lavabilidad (bajo norma ASTM D3450)
- La resistencia mecánica al rayado y adhesión al sustrato (ASTM3359)
- Ensayos de dureza.

En todos los casos, se utilizan estándares internacionales, que permiten conocer el grado de resistencia mecánica de los materiales de estudio.

Capítulo 3: Metodología.

A continuación, se describe de forma general y particular cada uno de los elementos que conforman la estructura metodológica, técnicas de caracterización, procedimientos y análisis que, en suma, generan el desarrollo de la presente investigación.

3.1. Estructura Metodológica.

La estructura metodológica que se llevó a cabo en este trabajo se muestra en la figura 3.1. Y en los siguientes apartados se describirá cada una de sus componentes.

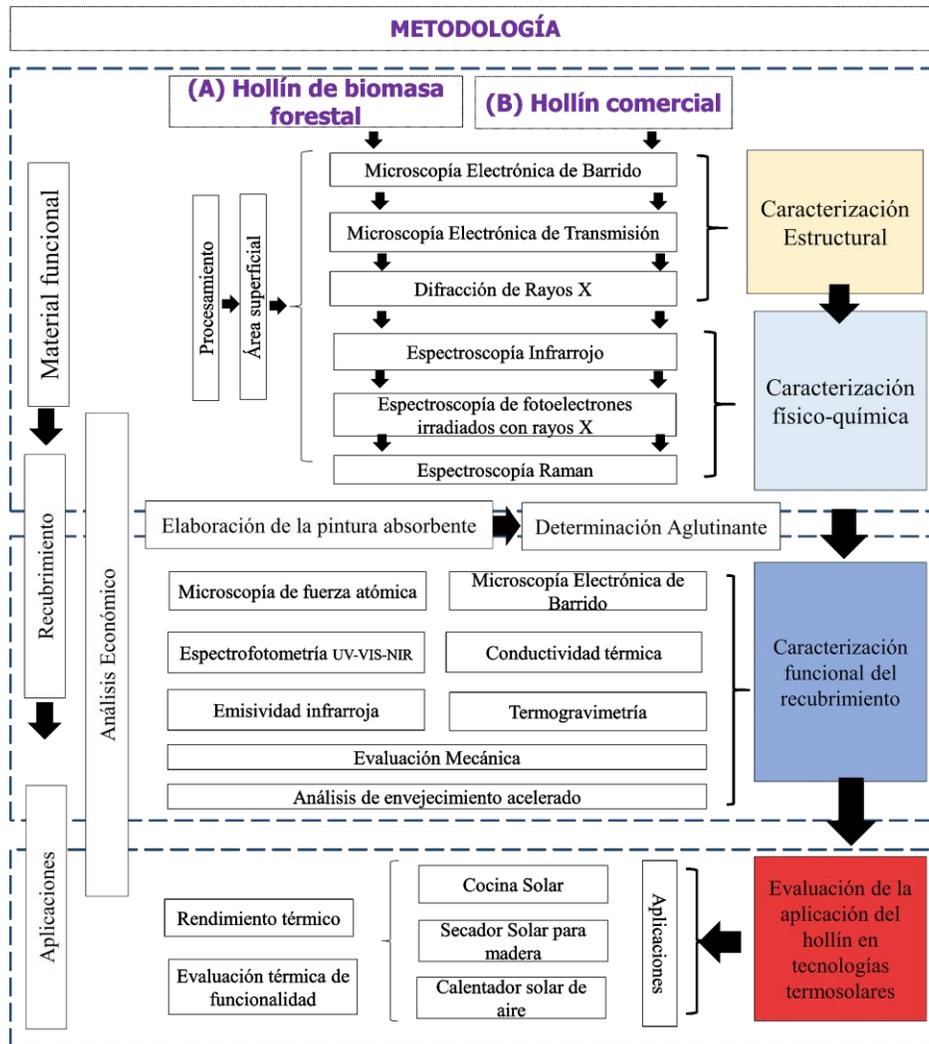


Figura 3. 1 Diagrama metodológico

3.2. Casos de Estudio: hollín comercial y hollín de biomasa forestal.

Como se ha mencionado, esta investigación versa en el estudio de dos tipos de hollines, por una parte, el que se desprende de la combustión de biomasa forestal (HBF) y aquel que se obtiene de las cenizas de fullereno (SCF, por sus siglas en inglés). En ambos casos, el estudio pretende identificar propiedades fototérmicas para determinar su posible aplicación como materiales de aprovechamiento termosolar. Y de forma específica realizar:

- a) El procesamiento mediante molienda mecánica para conocer posibles mejoras derivadas de este proceso, asociadas al área superficial, cambios en la morfología o cambio de fase.
- b) Caracterizar estructural, físico-química y funcionalmente los hollines y derivados obtenidos de la molienda mecánica.
- c) Contrastar de forma preliminar, a través de un análisis comparativo en términos económicos y ambientales, ambos tipos de hollín, así como las propiedades funcionales. Para seleccionar el material con mayores posibilidades de escalabilidad y aplicación en tecnologías termosolares, en forma de recubrimientos; éstos últimos deberán ser de bajo impacto ambiental, económicos y funcionales, por lo que las componentes, base y solvente, deben poseer estas características.

3.3. Caracterización estructural del material funcional.

La caracterización de la estructura del material es de suma importancia, porque permite identificar como una huella digital, la forma que presenta este a nivel interatómico, el arreglo cristalino ordenado, amorfo y otras características que pueden abonar a identificar sus propiedades funcionales asociadas a su estructura; de igual manera su morfología, maneras de agruparse y el análisis de su superficie resultan importante en esta etapa de caracterización (Askeland, D. R., & Phulé, 2004).

Las técnicas utilizadas para lograr esta identificación son sofisticadas y representan un análisis minucioso que contribuye a mostrar la unicidad del material e inferir algunas de sus propiedades.

3.3.1. Microscopía electrónica de barrido.

Para conocer la morfología de los materiales de estudio, fue necesario realizar un análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), mediante un equipo Modelo JSM-6400 y Modelo Jeol JSM 7600F de emisión de campo (Figura 3.2).

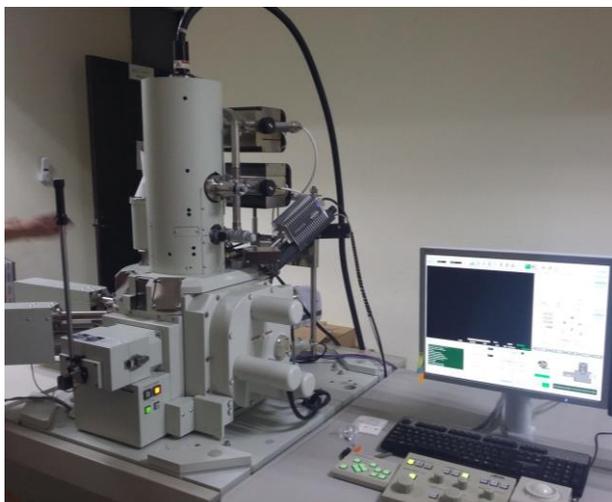


Figura 3.2. MEB Jeol JSM 7600

Para materiales como alótropos del carbono, el microscopio electrónico de barrido ayuda a generar análisis de la superficie, morfología, composición

3.3.2. Microscopía electrónica de Transmisión

La Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), se llevó a cabo utilizando un equipo Modelo Tecnai supertwin F-20 con emisión de campo (Figura 3.3). Que permitió identificar la estructura de los hollines y de forma complementaria contrastar los resultados con otras técnicas que a continuación se mencionan. Para

procesar los datos resultantes del análisis se utilizó el software para microscopía electrónica de transmisión GATAM.



Figura 3.3. MET-Tecai-F20

3.3.3. Difracción de Rayos X.

Para conocer las fases presentes en los hollines de estudio, identificar determinados planos y estructuras cristalográficas, fue necesario utilizar un equipo de difracción de rayos x (DRX), modelo D8 Advance Davinci (Figura 3.4). Para los análisis se tomaron las siguientes condiciones: rango 2θ de 10° a 70° , con incrementos de 0.02° y tiempo de 0.6 segundos por paso.

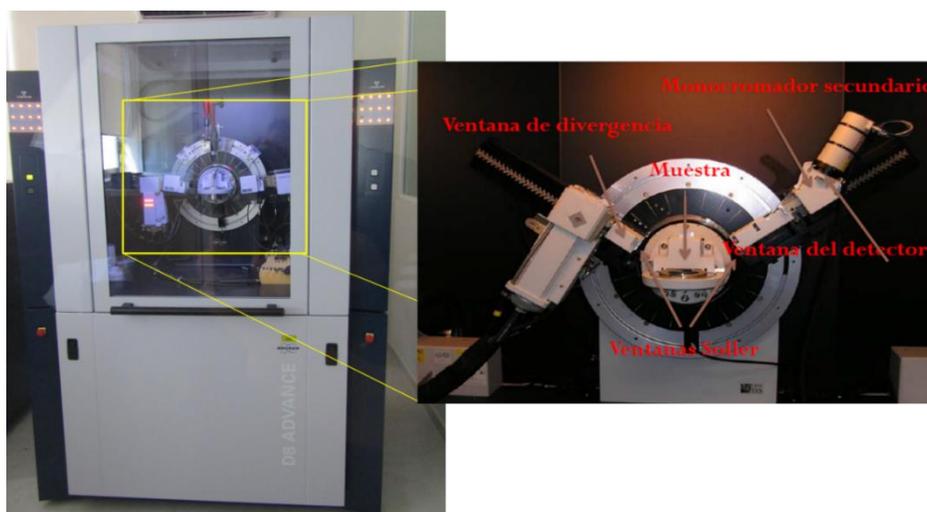


Figura 3. 4. Difractómetro de Rayos X.

3.4. Caracterización fisicoquímica

Algunas de las técnicas fisicoquímicas son complementarias a la caracterización estructural, tal es el caso de las espectroscopías de infrarrojo y Raman, que coadyuvan en la caracterización de difracción de rayos X. De forma particular, estas caracterizaciones se realizaron para analizar fisicoquímicamente los tipos de hollines de interés.

3.4.1. Espectroscopía Infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo requirió el uso de un equipo Bruker modelo FTIR tensor 27, con análisis de espectro de transmitancia de 500 a 4000 cm^{-1} (Figura 3.5).



Figura 3.5. Tensor Bruker FTIR.

3.4.2. Espectroscopía Raman

Para el análisis por espectroscopía Raman, fue necesario el uso de un equipo Bruker Raman Senterra con láser de 532 nm con 5 miliwatts de potencia y 50 μm de apertura (Figura 3.6), con espectro de 1000 a 3500 cm^{-1} .



Figura 3. 6. Raman Senterra Bruker

3.4.3. Espectroscopía de fotoelectrones irradiados con rayos X (XPS).

La caracterización con espectroscopía de fotoelectrones irradiados con rayos X (XPS), se llevó a cabo con un modelo Phoibos 150 (SPECS, Berlín); el sistema está equipado con una fuente monocromática de rayos X Al-K α de energía fotónica de 1486.7 eV, que opera con una potencia de 300 W sobre un punto de tamaño 3x1 mm; para la compensación de carga se usó la neutralización con haz de electrones de baja energía; el espectro resultante se adquirió a 40 eV, los valores del espectro de alta resolución 15 eV (Figura 3.7).

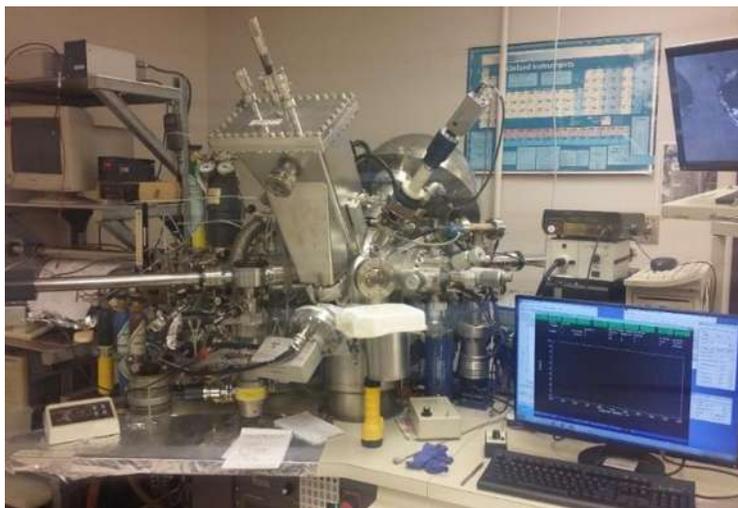


Figura 3.7. Equipo para análisis XPS.

3.5. Formulación y Caracterización funcional del recubrimiento.

Después de conocer algunas de las propiedades de los tipos de hollín estudiados, será necesario evaluar su desempeño en sustratos metálicos, que se representa una aproximación a pequeña escala de cómo se podrán aplicar en tecnologías termosolares. Por ello, se hace necesaria la formulación de un aglutinante, que sirva de soporte sin alterar las propiedades funcionales del material. Y que genere un recubrimiento cuyas propiedades ópticas, térmicas y mecánicas sean adecuadas para su posible aplicación en las tecnologías mencionadas. A continuación se describe el desarrollo de ese recubrimiento y los resultados de las técnicas de caracterización funcionales.

3.5.1. Formulación.

Para lograr homogenizar el depósito de la pintura sobre el sustrato metálico, y contar con esta variable lo más controlada posible, fue necesario el uso de una técnica de deposición denominada “flow coating”, o recubrimiento por flujo (Mittal, Niles, & Furst, 2010), que consiste en depositar el recubrimiento sobre el sustrato que se desplaza en un plano cartesiano para lograr la deposición de forma homogénea y cuyo espesor del recubrimiento se controla mediante una cuchilla que distribuye la mezcla o recubrimiento, tal como se puede apreciar en la figura 3.8. Bajo la cuchilla se localiza un soporte que se desplaza en dos dimensiones, sobre este se coloca el sustrato metálico sobre el que se depositará el recubrimiento. La pintura se debe dosificar en porciones pequeñas para dar el tiempo necesario para que la cuchilla pueda distribuirla sobre todo el sustrato de aluminio. La cuchilla tiene dos grados de libertad que le permiten controlar el espesor deseado.

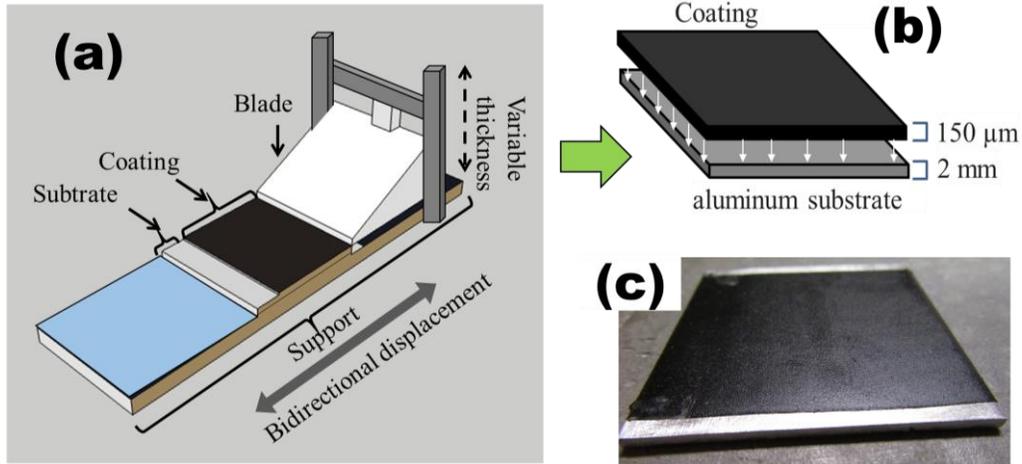


Figura 3. 8. Flow coating: (a) descripción del experimento de deposición (b) esquema de deposición (c) superficie generada.

Tanto el solvente como la base que da cuerpo a la pintura, deben ser de bajo impacto ambiental, puesto que es uno de los objetivos que esta investigación pretende. En este sentido, la propuesta consiste en incorporar materiales de desechos reutilizables y/o reciclados.

Por una parte, se ha identificado que, en la región citrícola del estado de Michoacán (en el Municipio de Mújica), México (19°01'10"N 102°06'32"O), se desechan cerca de 30 mil toneladas de toronja cada año, según datos de la asociación citrícola de este estado; este cítrico se desperdicia sin darle ningún valor agregado o pasar por algún proceso. La cáscara de toronja puede ser utilizada para la fabricación de un solvente orgánico, por ejemplo, a través de la elaboración de aceites esenciales.

Los aceites esenciales contienen diversos compuestos químicos, entre los que se encuentran hidrocarburos terpénicos, ésteres, alcoholes, cetonas, aldehídos, acetales, fenoles, glicósidos, ceras, hidrocarburos lineales, ácidos grasos, alcaloides, cumarinas y esteroides por mencionar algunos, pues se han encontrado cerca 100 compuestos en estas sustancias (Arnoldo Bandoni, 2003; Nannapaneni et al., 2009). El estudio de estos compuestos es tan diverso y va extendiéndose cada año, por lo que las aplicaciones de estas sustancias son cada vez mayores. Una de las aplicaciones de los aceites esenciales es actuar como disolventes orgánicos, pues son de bajo impacto ambiental y de carácter asequible. Particularmente, la mayor parte del aceite de toronja, que se elabora a partir de la

cáscara de este cítrico, está formado por compuestos de bajo peso molecular, es decir monoterpenos, que representan más del 70% (Grayson, 1987; Orlando & Soto, 2016; Pino & Sánchez, 2000). Los monoterpenos son compuestos volátiles de 10 átomos de carbono y 2 unidades de isopreno y son considerados como una de las familias más grandes de productos naturales (Grayson, 1987). Los aceites esenciales derivados de cítricos, poseen el terpeno limoneno (Pino & Sánchez, 2000), el cual se ha demostrado que es un disolvente natural del poliestireno expandido (unicel) (García, Gracia, Duque, Lucas, & Rodríguez, 2009; López-rivera et al., 2013).

Por ello, el solvente orgánico que se utilizará será aceite esencial de toronja (*Citrus paradisi L*), mientras que el cuerpo de la pintura y ligante será poliestireno disuelto en el solvente, como una estrategia de reciclaje de unicel (García et al., 2009; López-rivera et al., 2013).

El aceite esencial se obtuvo de cáscara de toronja "*Citrus paradisi L*", mediante destilación por arrastre de vapor, figura 3.9.

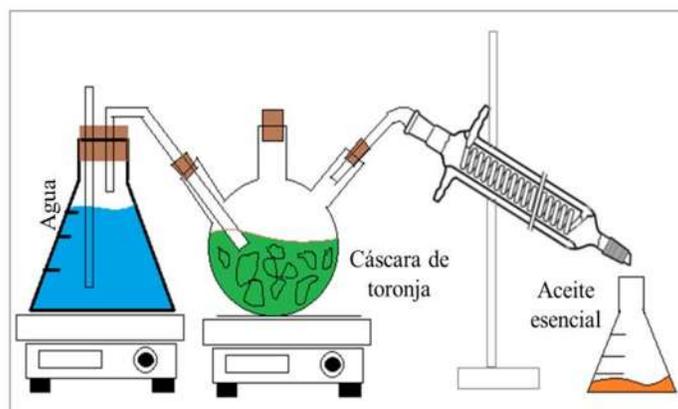


Figura 3.9. Aceite esencial por arrastre de vapor.

El poliestireno expandido se disolvió en aceite esencial para formar el ligante de la pintura. La proporción sugerida de la mezcla en masa fue 3:1 de solvente y poliestireno, respectivamente (López-rivera et al., 2013). Para evaluar la adhesión mecánica de manera cualitativa, y con el previo de investigaciones similares sobre hollín para recubrimientos (Correa et al., 2014; L.B. López-Sosa et al, 2018; Servín et al., 2016), se seleccionó en referencia la concentración de 60% aglutinante 40% hollín. Fue necesario determinar la concentración que permitiera, para este

aglutinante, analizar las mejores propiedades mecánicas, por ello se elaboró la siguiente matriz de proporciones aceite/poliestireno expandido (Tabla 3.1):

Tabla 3. 1. Variación de concentración del aglutinante.

Muestra	Aceite/ Poliestireno
1	3:1
2	2:1
3	1:1
4	1:2
5	1:3

De los mejores resultados obtenidos de la tabla anterior, se varió la concentración de aglutinante y material funcional, considerando los trabajos previos (L.B. López-Sosa et al., 2018), por lo que la matriz se redujo a casos funcionales de homogenización de los componentes (Tabla 3.2)

Tabla 3. 2. Variación de concentración aglutinante material funcional

Muestra	Hollín (%)	Agglutinante (%)
A	80	20
B	60	40
C	40	60

Después de estas variaciones, los recubrimientos resultantes se evaluaron a partir de la norma ASTM-3359 (ASTMD3359, 2012), método B, que consiste en generar una cuadrícula con navaja tipo cúter en el recubrimiento, de manera profunda hasta llegar al sustrato, y, posteriormente adherir citan scotch 600 para evaluar el porcentaje de desprendimiento después del despegue de la misma.

La clasificación y análisis de resistencia mecánica y de adhesión es cualitativa, pero se toma como referencia la tabla de análisis que se muestra en el estándar internacional (Figura 3.10).

CLASSIFICATION OF ADHESION TEST RESULTS		
CLASSIFICATION	PERCENT AREA REMOVED	SURFACE OF CROSS-CUT AREA FROM WHICH FLAKING HAS OCCURRED FOR SIX PARALLEL CUTS AND ADHESION RANGE BY PERCENT
5B	0% None	
4B	Less than 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	Greater than 65%	

Figura 3. 10. Tabla comparativa de análisis de pruebas mecánicas. Tomado de (ASTMD3359, 2012).

3.5.2. Morfología de superficie: Microscopía de fuerza atómica y Microscopía electrónica de barrido.

Una forma de conocer la Morfología de superficie, de los recubrimientos desarrollados es a través de la microscopía de fuerza atómica. Para determinar el tamaño y rugosidad de los recubrimientos generados, se utilizó un equipo Modelo JEOL JSPM-5200 (Figura 3.11) y un Microscopio Electrónico de Barrido modelo JSM 7600F de emisión de campo. Además de forma macroscópica, se estimó el espesor del recubrimiento a través de un medidor de espesor modelo GM200-A.



Figura 3. 11. AFMJEOL JSPM-5200.

3.5.3. Espectrofotometría UV-VIS-NIR

En los recubrimientos absorbentes, dos de los parámetros de mayor importancia que se toman en cuenta para determinar qué tan eficiente en el espectro solar resulta cierto material es a través del cálculo de la absorptancia en el espectro solar y la emisividad en el infrarrojo. Como se ha mencionado, en superficies selectivas, la selectividad es un cociente entre estos parámetros que define al recubrimiento, cuanto más alto mejor.

Para el caso del presente estudio, los espectros de reflectancia hemisférica de las muestras se midieron de 0.3 a 2.5 micras utilizando un espectrofotómetro de doble haz UV-VIS-NIR Perkin-Elmer Lambda 950, equipado con esfera de integración de 150 mm recubierto un Spectralon para reflectancia difusa (Figura 3.12).



Figura 3.12. Espectrofotómetro UV-VIR-NIR.

La reflectancia es uno de los parámetros de interés derivado del análisis en un espectrofotómetro uv-vis-nir. A partir de los datos resultantes es posible obtener la absorbancia, y absorbancia solar de diversos materiales. Tratándose de aquellos que son recubrimientos para aplicaciones solares, el estudio de la absorbancia resulta doblemente interesante, con la particularidad, que se busca obtener la absorbancia en el espectro solar; para ese análisis se hace necesaria la estimación de la reflectancia difusa (Duffie et al., 2003).

La absorbancia solar (α_s), para el presente caso de estudio, se calculó de acuerdo con el procedimiento estándar (Duffie et al., 2003; Farchado et al., 2018), y utilizando el espectro solar directo AM 1.5 de ASTM G173-03 (ASTM International, 2016; Farchado et al., 2018) entre 0.3 y 2.5 μm , aplicando la siguiente ecuación:

$$\alpha_s([0.3,2.5], \theta_i, T_s) = \frac{\int_{0.3}^{2.5} [\alpha_\lambda(\lambda, \theta_i, T_s)] G_b d\lambda}{\int_{0.3}^{2.5} G_b d\lambda} \quad \text{Ecuación 3. 1}$$

donde

$\alpha_s(\lambda, \theta_i, T_s)$ es la absorbancia espectral, calculada a partir de $1 - \rho_\lambda(\lambda)$ siendo $\rho_\lambda(\lambda)$ la reflectancia semiesférica espectral medida en el espectrofotómetro, y $G_b(\lambda)$ es la irradiancia solar espectral.

3.5.4. Conductividad térmica.

Una de las propiedades de suma importancia es la conductividad térmica del recubrimiento (K. Zhang et al., 2017), en muchos casos donde se estudian materiales con carbono este cálculo es útil para identificar el comportamiento de éste material a diferentes temperaturas (Wamae, Suriwong, & Threrujirapapong, 2018a), lo que permite saber si el diseño de este material es adecuado o no. Para esta investigación, se estimará la conductividad térmica a temperaturas variables, utilizando láser flash Linseis LFA 1000 que cuenta con un láser Nd:YAG cuya longitud de onda es de 1064 nm, y tiene una potencia de 1 mW un pulso de 0.5 ms (Figura 3.20).

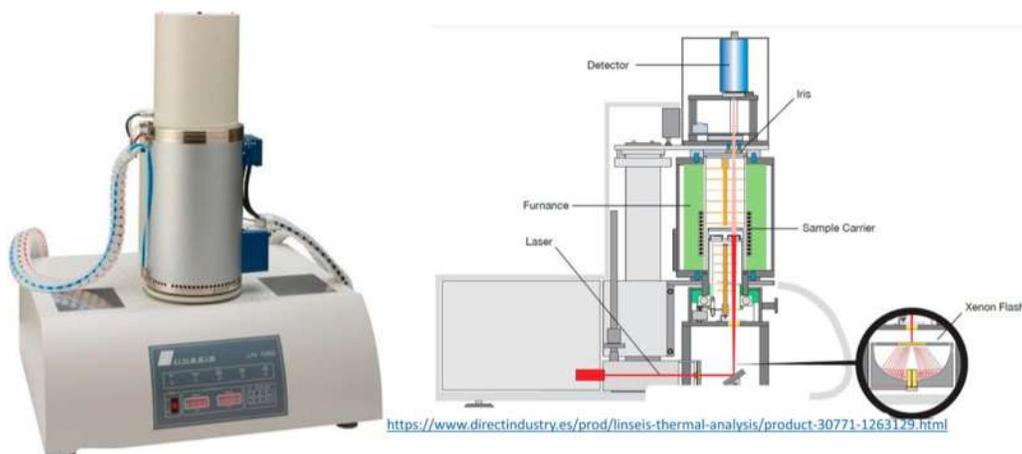


Figura 3. 13. Láser Flash FLA1000

3.5.5. Emisividad infrarroja.

Se estimó para el recubrimiento de más bajo costo la emisividad térmica ϵ_T , esta se obtuvo utilizando un espectrofotómetro Pekin Elmer Frontier FTIR equipado con una esfera difusora de recubrimiento dorado. A diferencia de la espectroscopía infrarroja convencional con transformada de Fourier, el rango de operación de este equipo se sitúa de los 700 a los 25000 nanómetros (Figura 3.14).



Figura 3.14. Espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR

La incertidumbre de medición asociada a estos cálculos fue del 2%. La emisividad térmica se calculó a partir de los espectros hemisféricos de reflectancia IR

registrados de 2.5 a 17 micras a temperatura ambiente y el espectro del cuerpo negro a 200 °C aplicando la siguiente ecuación (Farchado et al., 2018):

$$\varepsilon_T = \frac{\int_{2.5}^{17} [1 - \rho_\lambda] i_{\lambda,bb}(\lambda, T_s) d\lambda}{\int_{2.5}^{17} i_{\lambda,bb}(\lambda, T_s) d\lambda} \quad \text{Ecuación 3.2.}$$

donde

ρ_λ es la reflectancia semiesférica espectral medida en el espectrofotómetro

$i_{\lambda,bb}$ es la intensidad de emisión de un cuerpo negro para cada longitud de onda a una temperatura dada, calculada con la ley de plank.

3.5.6. Termogravimetría y análisis térmico

Para evaluar la funcionalidad del recubrimiento y resistencia a diferentes temperaturas, fue necesario utilizar un dispositivo TGA, Modelo-TGA500 de TA instrument (Figura 3.15), con una atmosfera oxidante para simular las condiciones de intemperie a las que operará el recubrimiento. Se programaron tres experimentos con temperaturas a 100, 200 y 400 °C de temperatura de equilibrio, con rampas de incrementos de temperatura de 10°C por minuto. Esto permite conocer si el material no se degrada a ciertas temperaturas de interés. Proporciona garantía de operación y se vincula con las propiedades térmicas inherentes al material que pueden ser favorables.



Figura 3.15. (a) TGA-500-TA Instrument (b) disco multicrisoles

Por otra parte, la forma de evaluar el funcionamiento fototérmico de materiales y recubrimientos de absorción de energía solar, es a través de la estimación de la selectividad del material, es decir el cociente entre la absorptancia y emitancia (α/ϵ) en el espectro solar (Duffie et al., 2003). Sin embargo, no es sencillo contar con los dispositivos sofisticados para evaluar esta propiedad. Pero una forma complementaria para determinar la absorción de energía solar de forma indirecta es a través de la transferencia de calor que genera el material o recubrimiento; para lograrlo, es necesario contar con una superficie absorbente, es decir, el recubrimiento que se desea analizar sobre un sustrato metálico. De esta manera, y de forma comparativa, las superficies absorbentes desarrolladas de hollín, se evaluaron en campo con una prueba de irradiancia solar real, como una forma indirecta de determinar su capacidad fototérmica (López-Sosa, et al, 2018). Mediante un arreglo experimental como el que se aprecia en la figura 3.16, fue posible identificar el funcionamiento del recubrimiento sobre un sustrato de aluminio.

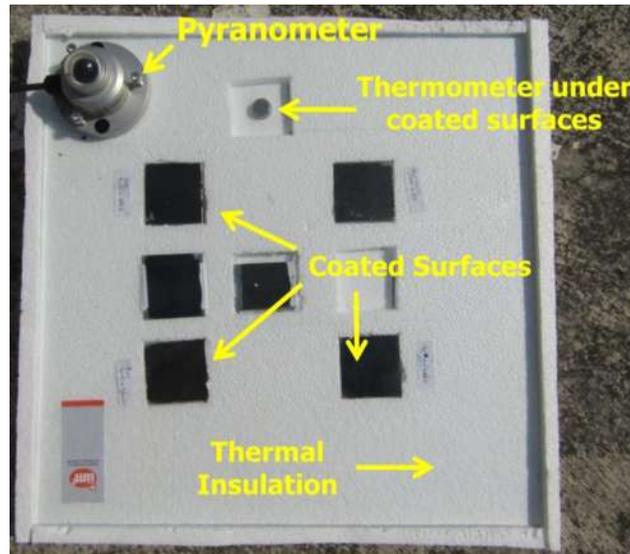


Figura 3.16 Diseño experimental de evaluación real del recubrimientos solares

3.5.7. Análisis de envejecimiento acelerado.

La degradación de los materiales es de suma importancia. Esta permite conocer la funcionalidad de los materiales con el paso del tiempo, y en muchos casos,

expuestos a ciertas condiciones de operación. En el caso de los recubrimientos de absorción solar, el envejecimiento está directamente relacionado con la exposición a la radiación ultravioleta, dentro del espectro solar, que propicia la degradación del material. Es importante conocer la degradación del material; en el caso recubrimientos absorbentes solares, se necesita exponer a la intemperie por tiempos prolongados al material, para conocer si será útil en tecnologías solares térmicas. En muchos casos la degradación se realiza en tiempo real por tiempos prolongados, algunos meses o años. Por lo que en casos específicos se requiere al intemperismo acelerado.

Algunas investigaciones analizan la reducción de eficiencia y funcionalidad de absorbedores solares producto de la degradación (Diamantino, Gonçalves, Nunes, Páscoa, & Carvalho, 2017; Fernandes, Nunes, Carvalho, & Diamantino, 2017), porque es importante preservar la vida útil de estos materiales.

Para analizar la degradación del recubrimiento propuesto, se ha utilizado una cámara de intemperismo acelerado modelo QUV/SE, que opera en ciclos de exposición a radiación ultravioleta con lámparas UVA-340 nm de longitud de onda, y un sistema de evaporación y condensación (Figura 3.17).



Figura 3.17. Cámara de intemperismo acelerado

La cámara opera con probetas de aluminio de 75X155 milímetros, donde se deposita los recubrimientos que se desean analizar y se programan los ciclos de operación a los que se desee envejecer el material. Para evaluar el desgaste del material.

Se realizó una prueba bajo el estándar ASTM G154. Y se evaluaron alternativamente a 8 horas de exposición a la radiación ultravioleta de $0,89 \text{ W / m}^2$ a una temperatura de $60 \text{ }^\circ \text{C}$ en la cámara, y 4 horas de condensación a $50 \text{ }^\circ \text{C}$. Se operó a 8 ciclos agregando 96 horas de exposición en la cámara.

Para evaluar las propiedades fototérmicas del material funcional, se caracterizaron antes y después las probetas del recubrimiento desarrollado con hollines.

3.6. Análisis económico.

Esta investigación sugiere la identificación de las propiedades fototérmicas de alótropos de carbono tipo hollín, tanto comercial como un caso particular, el que se desprende de la combustión de biomasa forestal. La propuesta resulta interesante, sin embargo, un aspecto de suma importancia en la aplicación y escalabilidad de esta tecnología, será el costo y el impacto ambiental.

Referente al costo, el hollín de biomasa forestal no posee valor agregado por su uso ni por su recolección; por el contrario, es un desecho que se acumula en los hogares de comunidades rurales y debe ser retirado para evitar su inhalación (Armendáriz-Arnez et al., 2010); el costo de este material es prácticamente nulo. Y una estufa ahorradora de leña, Patsari ®, por recolección puede extraerse hasta 100 gramos de hollín.

En cambio, el hollín de fullereno (Hollín comercial), tiene un costo bastante elevado comparado con el anterior. Su costo por proveedor (Sigma Aldrich), es de \$ 1104 pesos (MXN) por 5 gramos más gastos de envío (ver por ejemplo: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/572497?lang=es®ion=MX>).

Es obvio que el costo del hollín comercial resulta bastante alto comparado con el hollín de biomasa forestal. En este sentido, las propiedades funcionales de carácter fototérmico determinarán la viabilidad de uno u otro tipo de hollín para potenciar su escalabilidad como materiales sostenibles de aprovechamiento energético.

3.7. Procesamiento por molienda mecánica.

La metodología considera la molienda mecánica para ambos tipos de hollín: comercial y de biomasa forestal.

En ambos casos se considera un proceso de molienda de baja y alta energía. A razón de identificar mejores propiedades que contribuyan a obtener materiales fototérmicos más eficientes.

Durante la recolección, el hollín de biomasa forestal (HBF) presenta una consistencia endurecida con bastantes aglomerados, resultado de la aglomeración en el tubo donde se recolecta (Figura 2.6); por lo que se ha sometido inicialmente a un proceso de molienda mecánica de baja energía mediante un molino planetario PM100 (Figura 3.18).



Figura 3.18. Molino Planetario PM100

Puesto que la energía cinética de las bolas del molino son una función de su masa y velocidad, los materiales densos (acero o carburo de tungsteno) son preferibles que las bolas de cerámica, y el tamaño y la distribución del tamaño deben ser optimizados para el molino dado (Prasad Yadav, Manohar Yadav, & Pratap Singh, 2012). Es la razón por la que se ha decidido por utilizar bolas de acero comercial. El embalaje demasiado denso de las bolas reduce la trayectoria libre media del

movimiento de la bola (Prasad Yadav et al., 2012), por lo que la molienda se realizó con una proporción 1:10 muestra bolas, sin que esta relación rebasara en suma los 10 gramos. Por otra parte las variables que intervienen son: la velocidad del molino, el tamaño de bolas y el tiempo de molienda (Benjamin, 1990). Para definir las mejores variables que determinen el material resultante adecuado se consideró una matriz de estudio que se muestra en la tabla 3.3.

Tabla 3. 3. Matriz de molienda mecánica para hollín de biomasa forestal

Tiempo		8 horas		5 horas	
Velocidad		200 rpm	350 rpm	200 rpm	350 rpm
Bolas	5/8 pulgadas	HM'	HM1	HM''	HM2
	3/8 pulgadas	HM'''	HM3	HM''''	HM4
	2/8 pulgadas	HM'''''	HM5	HM''''''	HM6

Como se sabe, la molienda mecánica coadyuva en el proceso de aminorar el tamaño de partícula de los materiales (Suryanarayana, 2004), en el caso del hollín de biomasa forestal la intención versa en aumentar el área superficial del material, y en consecuencia facilitar su manejo en el desarrollo del recubrimiento, también aumentar el área de contacto que contribuye a generar mejores propiedades fototérmicas. De esta forma, la matriz de molienda se utilizó también para el hollín comercial (SCF).

Se ha considera también conocer el cambio en el tamaño de partícula de hollín de biomasa forestal, cuyo tamaño de partícula es micrométrico después de su recolección; por lo que se ha estimado el área superficial, antes y después del procesamiento de molienda mecánica, a través el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) con un Quantasorb Jr (Figura 3.19).



Figura 3.19. Quantasorb Jr para área superficial

Se debe enfatizar que se sugiere la molienda mecánica, principalmente porque a través de esta técnica existen investigaciones sobre carbono que han obtenido diversas nano-estructuras, y mejorando las propiedades funcionales. Por ejemplo el grafeno modificado (Calderon, Estrada-Guel, et al., 2016; Calderon, Ramírez, et al., 2016), morphed graphene, que deriva del procesamiento de hollín comercial; y que puede obtener mejoras potenciales en las propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y térmicas, al menos eso representa la hipótesis, y es suficiente motivación para este tipo de materiales, recientemente identificados.

Así, para el caso del hollín comercial se espera generar estructuras del tipo “morphed graphenes” (Calderon, Estrada-Guel, et al., 2016), que permitan evaluar su potencial como material de absorción de energía solar, antes y después de la molienda. En este caso el procedimiento de molienda mecánica está definido para generar un cambio estructural en el hollín comercial y dar origen a los morphed graphenes (Calderon, Estrada-Guel, et al., 2016; Calderon, Ramírez, et al., 2016). Para este procedimiento, se utilizó un molino SPEX-8000 M de alta energía (Figura 3.20), que funciona a 1780 revoluciones por minuto, con medios de molienda de 2/8 y tiempo de operación de 5 horas, siguiendo el procedimiento que se ha reportado para su procesamiento de esta fase (Calderon, Estrada-Guel, et al., 2016; Calderon, Ramírez, et al., 2016). Tanto el hollín comercial como los morphed

graphenes que se obtengan serán analizados en las siguientes secciones. El hollín de biomasa forestal también su procesado considerando las condiciones que se sugieren para la formación de los morphed graphenes.



Figura 3.20. Molino Spex-8000

Sin olvidar el objetivo de esta investigación, la molienda mecánica fue alternada, en ambos casos se realizaron ambos tipos de molienda mecánica, con baja (PM100) y alta energía (SPEX8000).

La etapa de procesamiento va ligada a la caracterización funcional de los materiales, porque el objetivo central de este proyecto estriba en la identificación de propiedades fototérmicas de los tipos de hollín propuestos. Aunado a ello, el análisis económico permitirá, como en múltiples estudios de metodologías multicriterio (González-Avilés et al., 2017), conjugar la funcionalidad y costo del cada material, para determinar el hollín con mejores propiedades, y cuya aplicación en diversas tecnología, así como análisis complementarios deban realizarse. La hipótesis preliminar subyace en la idea que el hollín de biomasa forestal es un desecho sin valor agregado, lo cual deberá corroborarse una vez que se estimen las propiedades optotérmicas de ambos tipos de hollín (comercial y de biomasa forestal, y sus derivados).

3.8. Evaluación de la aplicación del hollín en tecnologías solares.

Una forma de corroborar el funcionamiento real de materiales fototérmicos para la absorción de energía solar, es aplicándolos a tecnologías que operan con energía solar, a través de pruebas en campo.

Para evaluar la funcionalidad del hollín que resulte con mejores características, en cuanto a bajo costo y mejores propiedades fototérmicas, será que puedan aplicarse en diversas tecnologías termosolares. Y se han seleccionado dos formas de aplicación:

- a) Aplicación con recubrimientos de hollín. Para el colector solar de un secador de biomasa y un recipiente absorbente en una cocina solar.
- b) Aplicación de hollín particulado. En un sistema solar para calentamiento de aire.

3.8.1. Aplicación en cocina solar.

El recubrimiento de hollín se aplicó en una olla de aluminio de la cocina solar rural (Luis Bernardo López Sosa, Avilés, Pérez, & Gutiérrez, 2014), Figura 3.21.



Figura 3.21. Cocina Solar Rural.

La principal figura de mérito analizada, bajo la norma ASAE S580 es la potencia de cocción estándar (Yahya, 2013). El cálculo para su obtención se hace multiplicando la diferencia de temperatura $\Delta T = T_{\text{agua}} - T_{\text{ambiente}}$, en los 5 minutos, por la masa de agua contenida (m) en la olla, por el calor específico del agua ($C_p = 4186 \text{ J/kgK}$) dividido entre el tiempo transcurrido $\Delta \tau = 300$ segundos (Ecuación 3.3).

$$P_c = mc_p \frac{dT}{d\tau} \quad \text{Ecuación 3.3.}$$

donde:

P_c = potencia de cocción,

$\frac{dT}{d\tau}$ = derivada de la temperatura respecto al tiempo.

Para obtener la potencia de cocción estándar, la potencia de cocción se normaliza a un valor de 700 W/m^2 a través de la ecuación 3.4.

$$P_s = P_c \left(\frac{700 (\text{W/m}^2)}{I} \right) \quad \text{Ecuación 3. 4.}$$

donde:

I = irradiancia promedio en el intervalo de tiempo (w/m^2),

P_c = potencia de cocción (W),

P_s = potencia de cocción estándar (W).

Los resultados se muestran al graficar P_s como función de la diferencia de la temperatura del agua y del ambiente $\Delta T = T_{\text{agua}} - T_{\text{amb}}$, y se aplica la técnica de regresión lineal. La prueba es válida si el coeficiente de correlación es mayor de 0.7. Para estandarizar procedimientos, se establece que se debe reportar la potencia de cocción estándar, que corresponde a una diferencia de temperatura de $\Delta T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$. Otro parámetro evaluado es el cálculo del rendimiento, el cual se estima usando la ecuación 3.5 (Kundapur & Sudhir, 2009):

$$\eta = \frac{m c_p (T_{w2} - T_{w1})}{A \int Idt} \quad \text{Ecuación 3. 5.}$$

3.8.2. Aplicación en secador solar para madera.

También en forma de recubrimiento, como película selectiva, se incorporó hollín en un secador solar de madera con geometría compuesta (Figura 3.22).



Figura 3.22. Secador solar de geometría compuesta (Luis Bernardo López-Sosa et al., 2019).

Para conocer la eficiencia de secado del dispositivo desarrollado, se ha considerado el procedimiento utilizado por estándar (Chavan, B. R.; Yakupitiyage, A.; Kumar, 2011), que estriba en la ecuación 3.6:

$$\eta = \frac{WL}{IA} \quad \text{Ecuación 3. 6.}$$

Donde W=pérdida de masa de la madera [kg], L= el calor latente de vaporización del agua [kJ/kg], I=la energía solar durante el proceso [kwh/m²] y A=el área del colector [m²].

3.8.3. Aplicación en calentador de aire.

Como material particulado, después del proceso de molienda mecánica, el hollín se utilizó como material de absorción y acumulación térmica de energía solar. La aplicación fue en un sistema para calentamiento de aire (Figura 3.23).

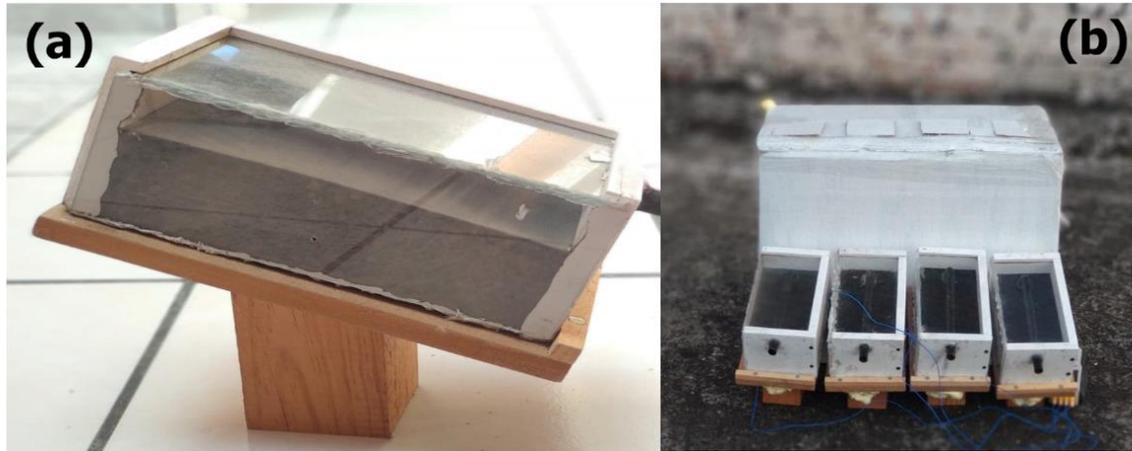


Figura 3.23. Sistema Solar para calentamiento de aire: (a) reservorio térmico con piedra caliza y hollín (b) sistema completo para calefacción de aire (Carrión, 2019).

Para esta tecnología el hollín aumentó la capacidad de acumulación térmica en un reservorio con la finalidad de incrementar la temperatura de calentamiento de aire una vez que no se tiene presencia de energía solar como combustible de entrada. Se estimó también el rendimiento térmico (Kundapur & Sudhir, 2009), durante y después de la presencia de radiación solar.

Capítulo 4: Resultados y Discusión.

Si bien, esta propuesta analiza dos tipos de hollín, lo cierto es que el principal objetivo de investigación se ha centrado en el estudio de HBF porque es un material económico, de fácil acceso y se ha estudiado en relación a sus propiedades fototérmicas. De esta manera, de forma comparativa algunos de los resultados, principalmente de carácter optotérmico, se han realizado para identificar si el hollín comercial (Soot Carbon Fullerene), o los morphed graphene son materiales que pueden ser utilizados en el aprovechamiento termosolar. A continuación, se presentan estos resultados.

4.1. Molienda Mecánica.

El material que presentó mayor aglomeración desde su recolección fue el hollín de biomasa forestal. Por lo que bastó con la molienda mecánica de baja energía para generar un menor tamaño de partícula, desaglomeración y generar una textura del polvo más uniforme. Resultado de la molienda mecánica en el molino PM100, los mejores resultados al analizarse en el microscopio electrónico de barrido se pueden observar en la Figura 4.1. La matriz de molienda evidenció que el menor tamaño de partícula se alcanzó a las 5 horas con 350 rpm y medio de molienda de 2/8, el área superficial pasó de 50.55 m²/g a 70.23 m²/g después de la molienda (cumpliendo uno de los objetivos planteados); en el resto de los casos el proceso se suscitó aglomeración en este hollín. Para las velocidades a 8 horas, con los medios de molienda utilizados, se generaron tamaños de aglomerados particulados del orden de 5 a 10 micrómetros. Mientras que a 5 horas, el material presentó aglomerados de entre 1 y 5 micrómetros, con medios de molienda grandes (5/8); así como desaglomeración, tamaños de partícula pequeños y área superficial mayor con medios de molienda pequeños (2/8). El proceso de molienda en muchos casos resulta iterativo, propiciando aglomeración y desaglomeración en la medida que la matriz de molienda modifica sus variables (Suryanarayana, 2004).

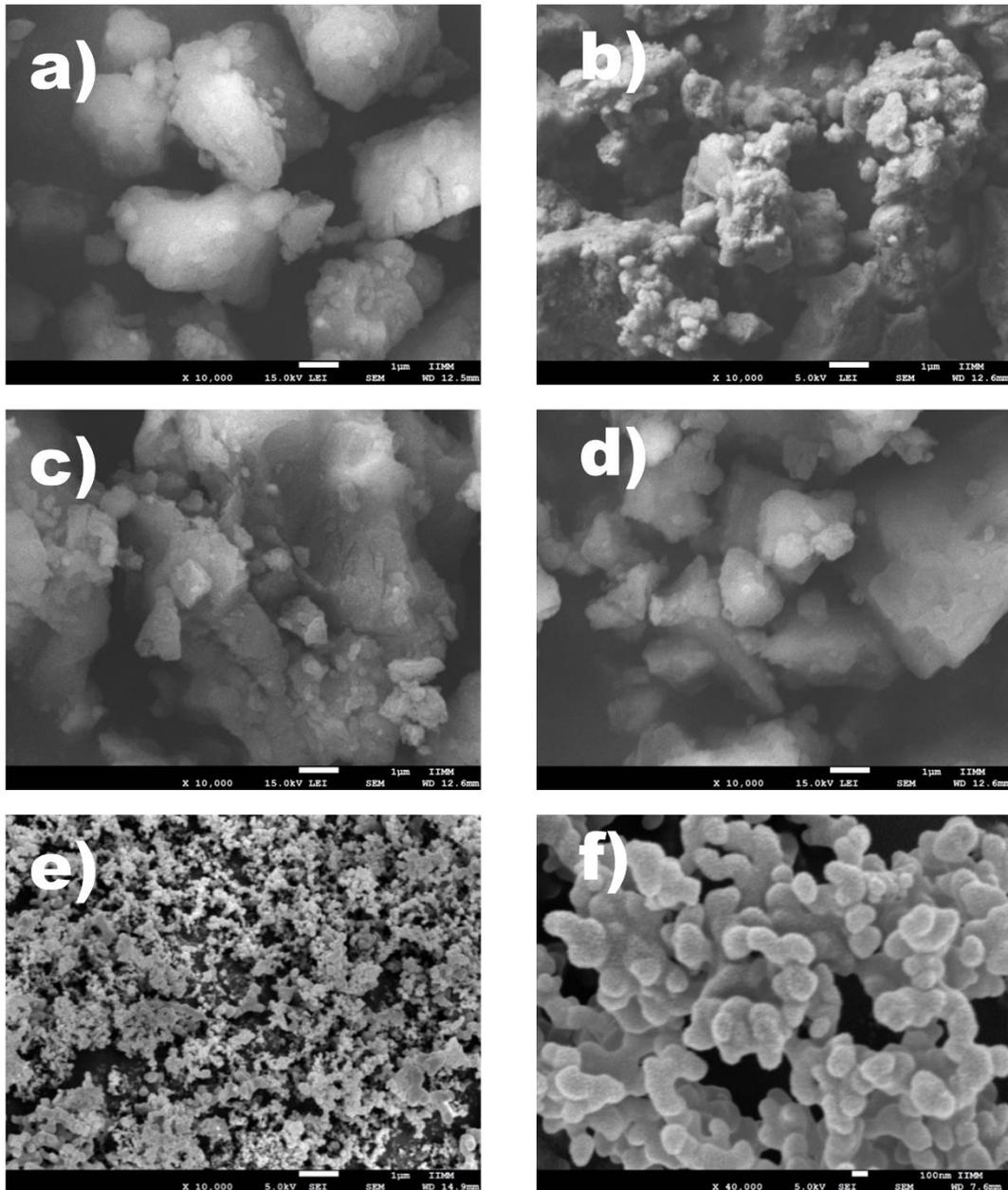


Figura 4.1. MEB después de la matriz de molienda: a) HM1 b) HM2 c) HM3 d) MH4 e) HM5 f) HM6

En el caso del hollín comercial, no se presentó ninguna modificación significativa referente a este tipo de molienda. En cambio, a altas energías (con el molino SPEX 8000), el resultado fue interesante, puesto que pudo modificarse la estructura del material y originar los morphed graphenes, consistente investigaciones previas (Calderon, Estrada-Guel, et al., 2016; Calderon, Ramírez, et al., 2016). Los

resultados se describirán en los apartados siguientes. En contraste, el hollín de biomasa forestal, no presentó ningún cambio en cuanto a su estructura, el tamaño de partícula fue nanométrico de la misma forma que con la molienda a baja energía. En síntesis, el procesamiento adecuado para el hollín de biomasa forestal es mediante molino planetario (baja energía), para desaglomerar el material, y no es necesario un procesamiento a altas energías, puesto que de ninguna forma se logra un cambio de fase para este hollín. Mientras que para el hollín comercial es indispensable el procesamiento mediante molienda en el molino de alta energía, para formar los morphed graphene, pues a baja energía de molienda no ocurre ningún cambio. Estos aspectos se discutirán con mayor profundidad más adelante. Desde este resultado, es posible obtener una tendencia relativa a los costos, resulta más asequible un proceso de molienda a baja energía con un material de menor costo.

4.2. Caracterización estructural del material funcional.

Los resultados de la caracterización por difracción de rayos X, del hollín de biomasa forestal, hollín comercial y morphed graphene se muestran a continuación.

4.2.1. Difracción de Rayos X.

Análogo a los trabajos de caracterización mediante difracción de rayos X realizados con antelación para hollín de biomasa forestal (L.B. López-Sosa et al., 2018), los resultados muestran que este material presenta carbono pseudoamorfo, contiene determinada fase cristalina, y puede apreciarse de forma específica dos picos de difracción que corresponde a carbono nanoparticulado amorfo a 25.5° , y a 44° que corresponde a estructuras tipo panal de carbono tipo gráfico (Figura 4.2), lo cual es consistente con los trabajos realizados por (Kakunuri & Sharma, 2015) y (Singh, Bairagi, & Verma, 2018), que muestran la caracterización de hollín de combustión.

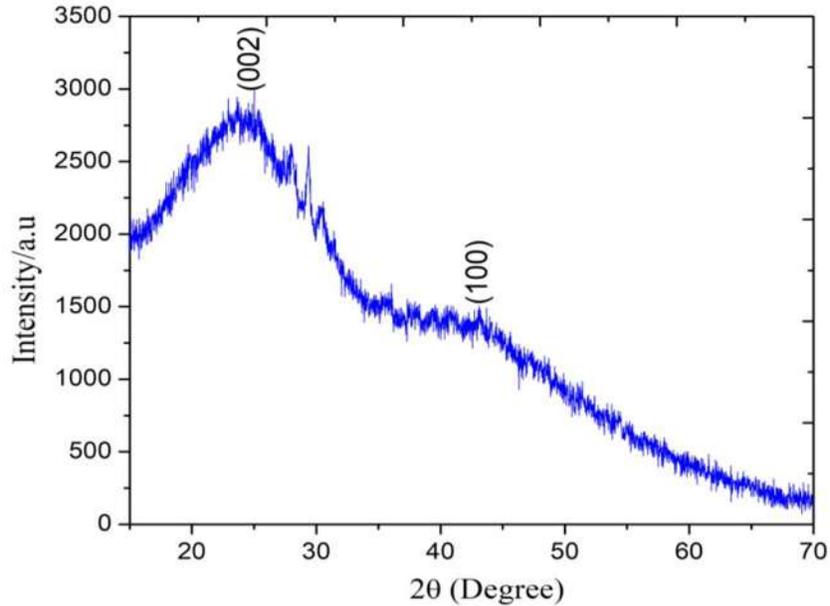


Figura 4.2. DRX HBF

De los picos de difracción mencionados, se nota la presencia de dos planos (hkl), estos son (002) y (100), para el caso de hollín de combustión resulta coherente con anteriores investigaciones (Kakunuri & Sharma, 2015; Xue et al., 2017).

De la misma forma, se realizó el análisis de difracción de rayos x a las muestras de hollín comercial (SCF). En la figura 4.3, se aprecia que la molienda influye de forma interesante, puesto que se muestra una familia de nuevas reflexiones que corresponden a una mezcla de las reflexiones simuladas para las estructuras Rh6 y Rh6-II, que se reportan como morphed graphenes, a diferencia del hollín sin moler (Calderon et al., 2019; Calderon, Estrada-Guel, et al., 2016; Calderon, Ramírez, et al., 2016), y que se han formado producto de la molienda mecánica de alta energía para esta investigación. Siguiendo el procedimiento reportado por (Calderon, Ramírez, et al., 2016). La nueva difracción se observa a 24.85° y corresponde al plano (110). Dentro del rango de 36° a 50° 2θ , se muestra una familia de nuevas reflexiones que corresponden a una mezcla de las reflexiones simuladas para las estructuras que confirman la presencia de nanoestructuras de grafeno transformadas, en suma, con enlaces de carbono sp^2 y sp^3 (Calderon et al., 2019; Calderon, Estrada-Guel, et al., 2016).

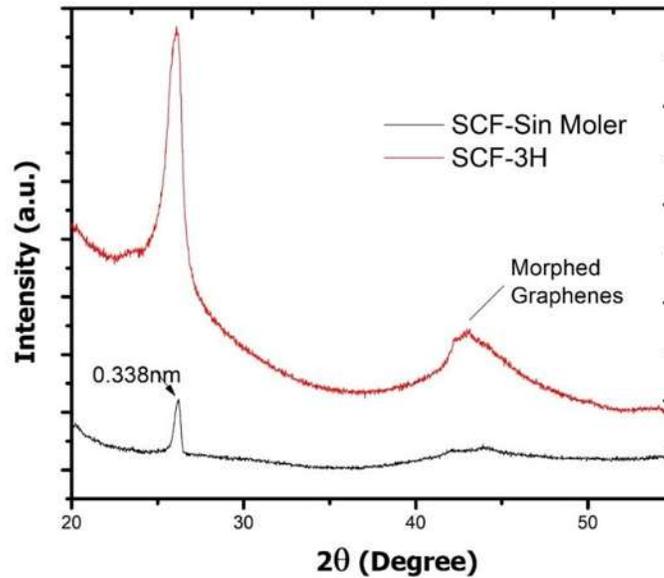


Figura 4.3. DRX SCF con y sin moler

4.2.2. Microscopía Electrónica.

Mediante la microscopía electrónica de barrido (MEB), fue posible corroborar que el material de estudio, hollín de biomasa forestal (desde ahora HBF), es un material nanométrico (Figura 4.4). Y se encuentra bastante aglomerado previo a la molienda, puesto que desde su recolección de las estufas ahorradoras de leña de donde fue tomado, se puede apreciar grandes cúmulos de material. También se aprecian agregados con mayor grado de compactación, que son producto del proceso de acumulación en el tubo donde se recolecta el hollín; se presentan también algunas estructuras laminares que son producto del proceso de grafitización, y que contrastan con los resultados obtenidos por difracción de rayos x (Susi, Pichler, & Ayala, 2015; Tascón, 2007). Posterior a la molienda los aglomerados muestran tamaños más pequeños de orden nanométrico y es posible ver las partículas de hollín. Es importante también mencionar que en trabajos anteriores, se ha mostrado que la presencia de carbono en el hollín es bastante grande, por encima del 50%, que concuerda con la investigación de (Roden, Bond, Conway, & Osorto Pinel, 2006), que reportan más del 70% de presencia de carbono en el HBF.

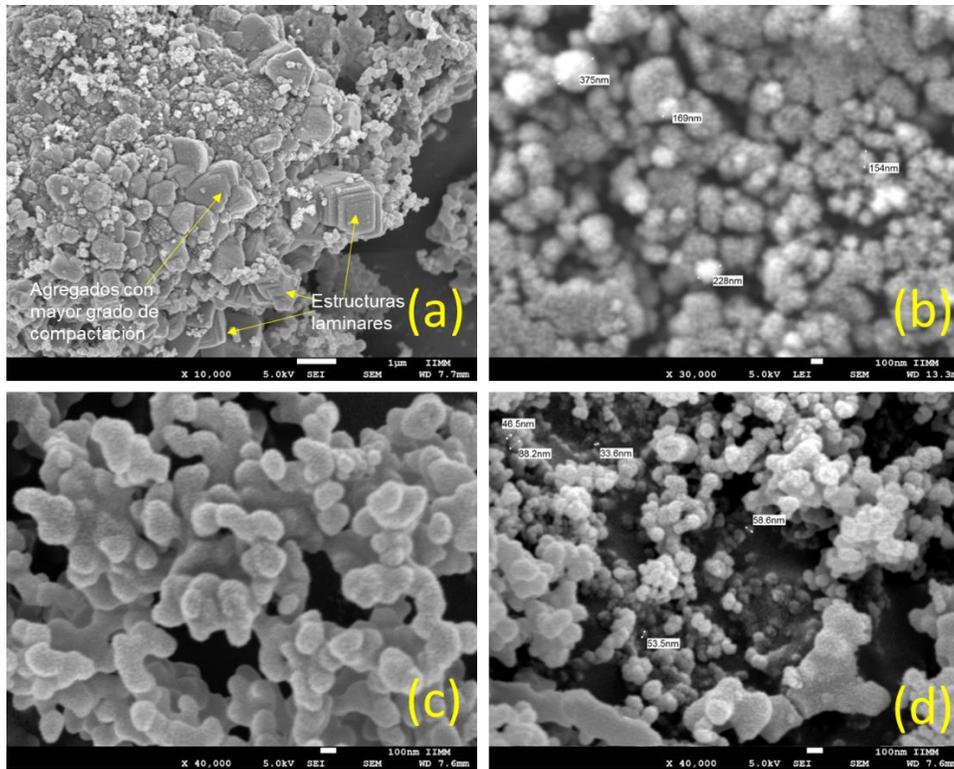


Figura 4.4. MEB. Hollín de sin moler: (a) aglomerados (b) partículas de los subaglomerados. Hollín molido: (c) aglomerados (d) partículas de los subaglomerados

En contraste, el hollín comercial, SCF, presenta también una morfología similar a la del HBF, con aglomerados de partículas de tamaño nanométrico. La diferencia versa que esta característica se observa incluso sin moler el material, tal como puede apreciarse en la figura 4.5.

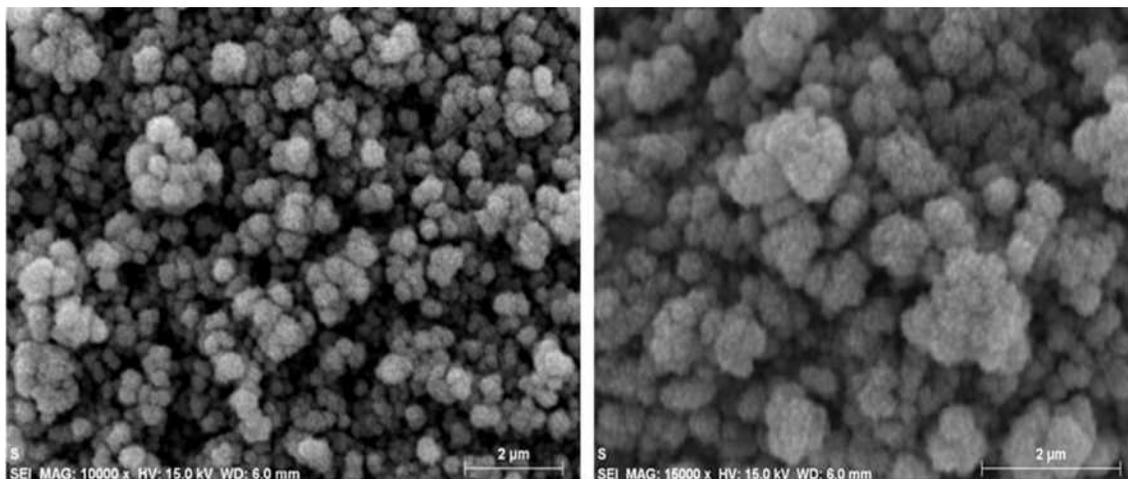


Figura 4.5. MEB: Soot Carbon Fullerene.

Por lo que, si el objetivo para alguna aplicación del hollín comercial, fuese aumentar el área superficial o minimizar el tamaño de partícula, no es necesaria la molienda de baja energía. En particular lo que resulta interesante la molienda de alta energía para formar nuevas fases de este hollín (SCF), como fue el caso para esta investigación.

En otro sentido, y de forma complementaria, mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), fue posible precisar más sobre el tamaño nanométrico de las partículas de HBF, después de la molienda (Figura 4.6).

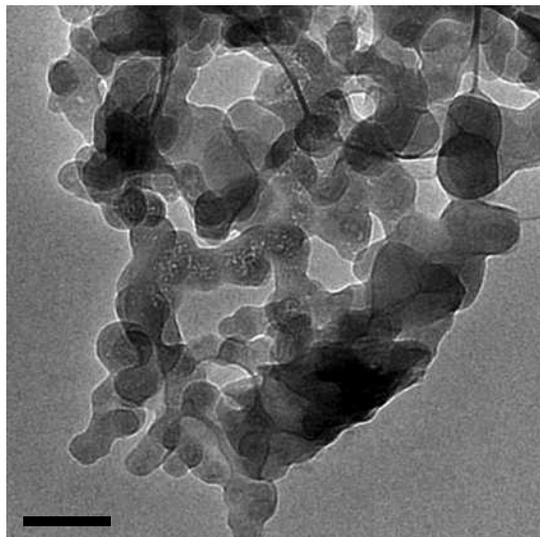


Figura 4.6. TEM. Hollín de biomasa forestal HM6.

Los aglomerados de orden nanométrico contienen partículas cuyo tamaño es menor a 100 nm, lo cual concuerda con las investigaciones de (Carabali et al., 2016; Martins et al., 1998). También, las imágenes de MET confirmaron la existencia de una estructura de nano-cadena de nanopartículas de carbono, con un diámetro promedio menor a 100 nm. La tendencia de las nanopartículas de carbono a formar cadenas, como las que se aprecian en la figura 4.6, puede atribuirse a la fuerte unión y/o la adhesión entre las mismas (Ess et al., 2016), para minimizar la energía superficial.

Mediante MET también se puede apreciar la parte amorfa del material, así como estructuras de carbono nanodimensionado de corto alcance (Figura 4.7). Además, de estas estructuras gráficas, se puede concluir la presencia del plano (002) (L. B.

López-Sosa et al., 2019), que ya se mostró mediante DRX; se muestra que el plano presenta dislocaciones que evidencian el grado de amorfismo del material, complementario a la caracterización realizada a través de DRX; esto es coherente con el trabajo de (Su, Zhou, & Zhang, 2011) y (Singh, Singh, Singh, & Pandey, 2019), que muestran una caracterización TEM para hollín de combustión (López-sosa et al, 2020).

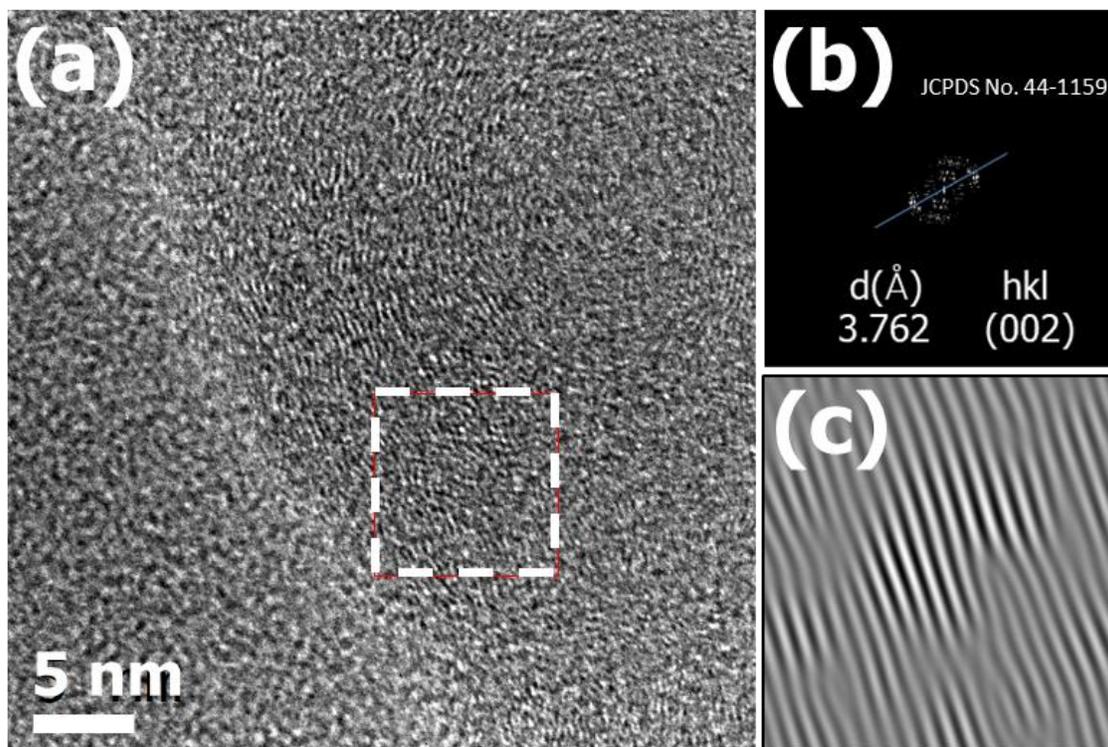


Figura 4.7. MET (a) alta resolución (b) patrón de difracción (c) área de alta resolución filtrada

Puesto que se muestra que el HBF es un material pseudoamorfo, tiene ciertas trazas cristalinas asociadas con el plano (h, k, l) (002), que se atribuye al grafito amorfo, los planos gráfiticos tienen dislocaciones como se muestra en la Figura anterior (Figura 4.7 c). La presencia de este plano está vinculada al dominio de los enlaces sp^2 , debido a su carácter gráfitico.

Mientras que, para el SCF (Figura 4.8 a), se comprueba la presencia de material amorfo (Calderon, Estrada-Guel, et al., 2016), cuando el hollín no está molido, y la aparición de morphed graphenes se observa en la figura 4.8 b, como fue reportado por (Calderon et al., 2016).

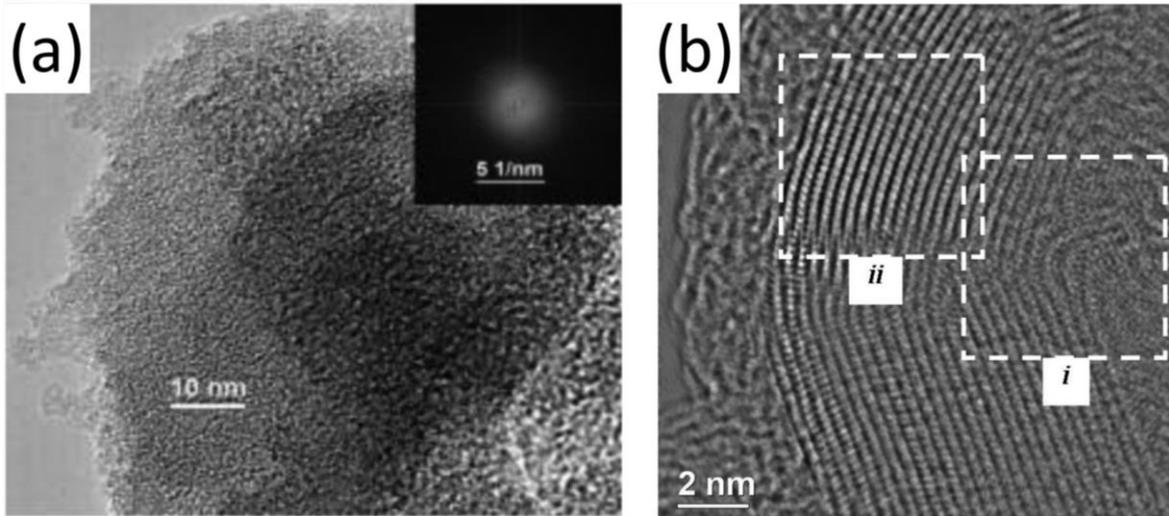


Figura 4.8. MET: (a) SCF (b) Morphed Graphenes. Adaptado de (Calderon, Estrada-Guel, et al., 2016).

Mediante esta caracterización se puede analizar el resultado de la molienda en la formación de una nueva fase cristalina (Figura 4.8 b). Sobre la caracterización de este material en términos estructurales se ha discutido mucho en trabajos anteriores y que se ha citado para expresar la autoría del avance en la evaluación básica de este alótropo del carbono, por ello, gran parte de la caracterización estructural y fisicoquímica de este trabajo se ha enfocado al estudio del HBF.

4.3. Caracterización fisicoquímica.

Los resultados del análisis químico se pueden apreciar a continuación.

4.3.1. Espectroscopía Raman e Infrarrojo

Respecto a la caracterización por espectroscopía Raman, se puede apreciar que el HBF muestras tres bandas características (Figura 4.9). La banda D muestra las características gráficas amorfas o desordenadas, mientras que la banda G muestra la dispersión de primer orden del plano gráfico (cristalino), es decir, el dominio hibridado sp^2 del material (Singh et al., 2018, 2019).

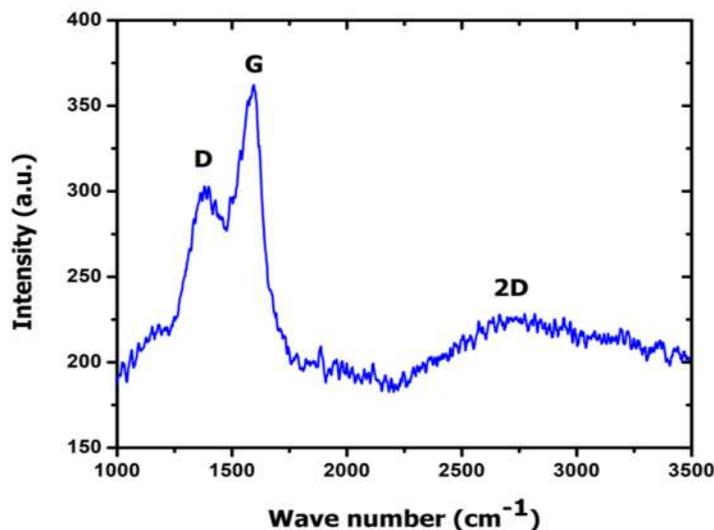


Figura 4.9. Raman HBF.

Así mismo, se aprecia una tercera banda muy tenue aproximadamente a los 2750 cm^{-1} , conocida como banda 2D; la cual se ha reportado por (Akhavan, 2015; Singh et al., 2018; Xie, Zhou, Wu, Zhang, & Zhao, 2017), que se atribuye a la aparición de pocas capas de grafeno en materiales carbonosos, que puede generar bandas de valores superiores, correspondientes a grafeno multicapa.

Resulta interesante conocer la presencia del carbono amorfo en el HBF, así como su influencia en este material y principalmente conocer si este coadyuva en la propiedad fototérmica, propiedad en avances anteriores se ha caracterizado (Chávez, Vargas, & Almanza, 2008; Gao et al., 2019b; Roden et al., 2006).

No obstante, uno de los principales mecanismos de fotoconversión que se conocen es la vibración térmica en las moléculas, se ocasiona generalmente en materiales orgánicos que absorben energía óptica y la transforman en calor, tal es el caso de muchos alótropos del carbono (Gao et al., 2019b).

También se sabe que el carbono amorfo contiene enlaces $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ como se ha reportado por (Bond & Bergstrom, 2006; Haerle, Riedo, Pasquarello, & Baldereschi, 2002), por lo que es relevante mencionar que gracias al dominio hibridado sp^2 del material identificado mediante espectroscopía Raman, se puede conocer que el efecto fototérmico del material se asocia a este dominio, puesto que, como se ha reportado (Y. Y. Zhang, Chen, Xiang, & Gong, 2016), los alótropos de carbono $\text{sp}^2\text{-}$

sp^3 tienen mayores coeficientes de absorción de luz y eficiencias más altas en comparación con los absorbentes de luz conocidos (Y. Y. Zhang et al., 2016). Por lo que la presencia de carbono amorfo coadyuva a la generación del efecto fototérmico del material, y así, los valores de absortancia solar estimadas en anteriores investigaciones (Servín-Campuzano et al., 2019), se debe a la característica descrita anteriormente.

Mediante espectroscopía Raman se puede apreciar la formación de los Morphed Graphenes en la banda 2D, a partir de las 3 horas de molienda (Figura 4.10), replicando el procedimiento de las investigaciones mencionadas anteriormente (Calderon, Estrada-Guel, et al., 2016; Calderon, Ramírez, et al., 2016). Las bandas G y D del análisis Raman para el hollín sin moler muestran un mayor desorden que la muestra que presenta los MG, donde se observan más definidas las bandas G y D y la aparición de una banda 2D que se atribuye al grafeno transformado (MG). Sin embargo, desde esta caracterización y complementaria con microscopía electrónica de transmisión, puede notarse que existe presencia de dominios de enlaces sp^2 , asociados a alótopos del carbono tipo gráfiticos, a los cuales se les atribuye propiedades de absorción solar, tal vez debido a su estructura amorfa.

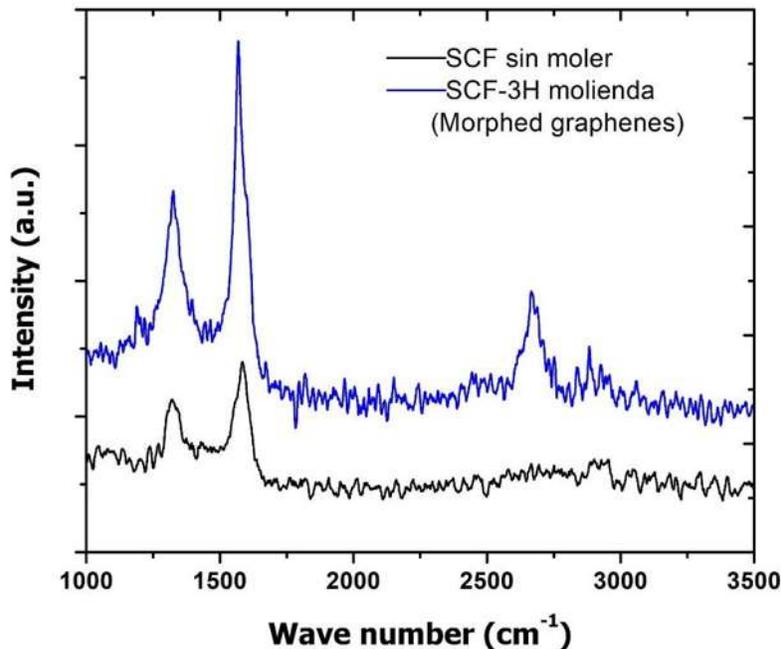


Figura 4.10. Raman SCF y MG.

Otra parte de la caracterización del HBF relacionada a composición química, se realizó mediante FTIR (Figura 4.11). Las bandas que aparecen en 3440 cm^{-1} y 1620 cm^{-1} se asocian al modo de estiramiento y flexión del enlace de hidrógeno en el grupo hidroxilo y sugieren la presencia de una fase de agua adsorbida (Kakunuri & Sharma, 2015; C. J. Liang et al., 2014; Singh et al., 2018); así, las bandas presentes en 2850 cm^{-1} y 2915 cm^{-1} , se atribuyen al estiramiento de C-H (alcanos) y sugieren que la combustión se completó parcialmente (Justin Raj et al., 2016), por lo que la banda a 2360 cm^{-1} representa una pequeña cantidad de material orgánico sin quemar (Justin Raj et al., 2016); en cambio, las bandas a 690 cm^{-1} y 1590 cm^{-1} corresponde a grupos funcionales -C-H de carbonos aromáticos (Pankaj, Tewari, Singh, & Singh, 2018; Singh et al., 2019; Xue et al., 2017).

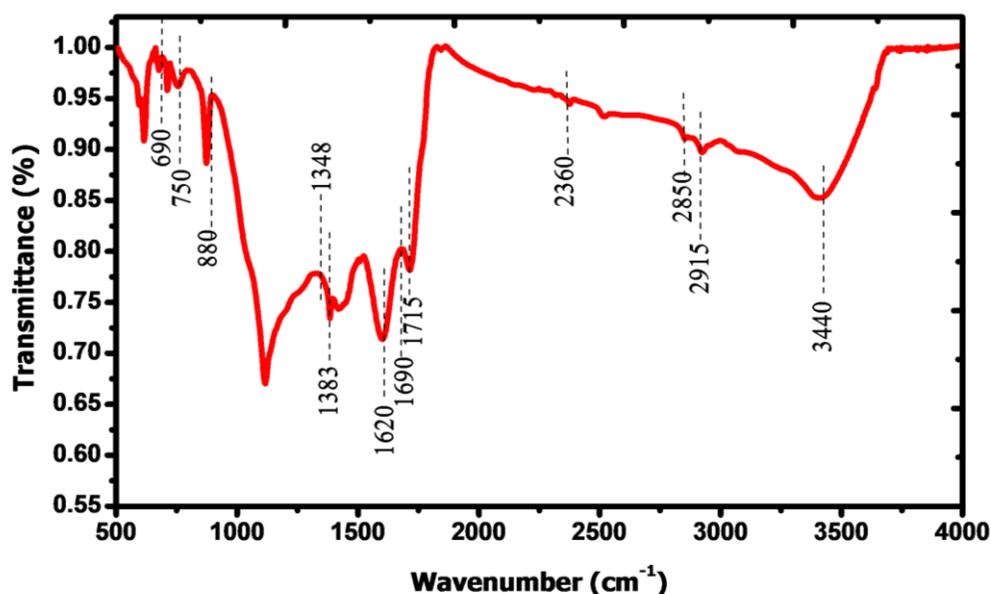


Figura 4.11. FTIR HBF

En lo que concierne a las bandas entre 1390 cm^{-1} - 1750 cm^{-1} representan la presencia de lípidos y ácidos grasos en muy poca cantidad para este tipo de muestras (Al-Qadiri, Al-Alami, Al-Holy, & Rasco, 2008; Singh et al., 2018). Respecto a las bandas entre 750 cm^{-1} y 900 cm^{-1} pueden atribuirse a otros compuestos fuera del plano de la banda aromática CH (Kakunuri & Sharma, 2015). La banda de vibración entre 1690 cm^{-1} y 1715 cm^{-1} está vinculada al estiramiento del grupo

carboxilo (Ess et al., 2016) . En resumen, el espectro FTIR muestra mayor presencia mayoritariamente de compuestos orgánicos, adicionalmente se aprecia la presencia de hidrógeno, lo que sugiere un elemento favorable en materiales de absorción de luz (Bond & Bergstrom, 2006). De forma complementaria, la caracterización FTIR abona a la conjetura de que el carbono presente en el HBF es el elemento con propiedades fototérmicas que vislumbra a este material para su aplicación en sistemas de termoconversión solar.

Por otra parte, el espectro de bandas características para el SCF se aprecia en la figura 4.12, muestran la correspondencia a estructuras de fulerenos de los SCF, bandas que concuerdan con las reportadas por la literatura de la especialidad.

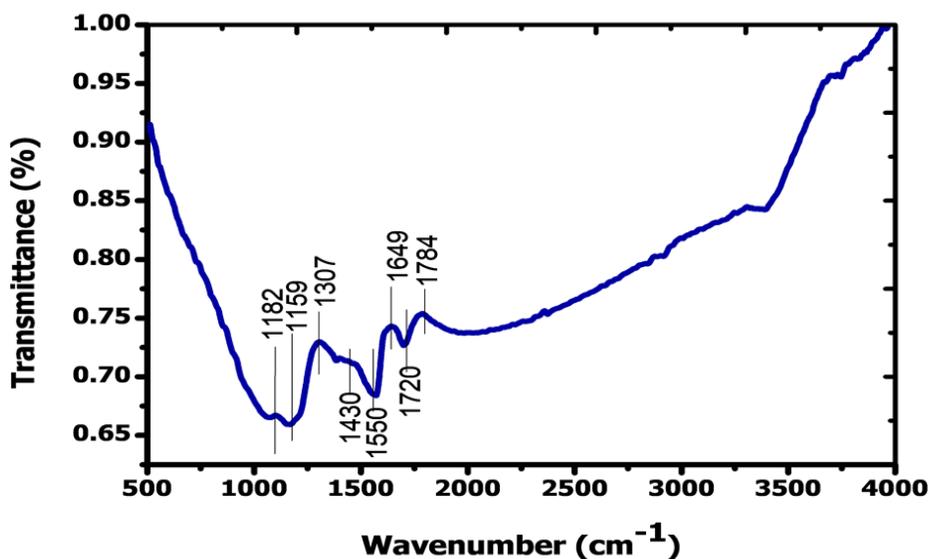


Figura 4.12. FTIR SCF

A 1182 cm^{-1} y 1430 cm^{-1} , se reportan las bandas características de la pristine C_{60} , una estructura de fullereno definida. Mientras que a 1720 cm^{-1} se asocia a la presencia del grupo carboxilo; y las bandas restantes a 1159 , 1307 , 1550 , 1649 y 1784 cm^{-1} , muestran la posible existencia de otros tipos de fulerenos, quizás del tipo C_{70} (Andreev et al., 2015; Andrievsky, Klochkov, Bordyuh, & Dovbeshko, 2002; Ţucureanu, Matei, & Avram, 2016). Este hollín comercial se caracteriza por contar con la presencia de material amorfo, reportado por (Calderon, Estrada-Guel, et al., 2016; Calderon, Ramírez, et al., 2016).

Para el alcance de la tesis, no se contempló realizar la caracterización de los morphed graphene mediante FTIR, puesto que en los apartados siguientes se describe su composición que ya ha sido reportada en la literatura científica.

4.3.2. Espectroscopía de fotoelectrones irradiados con rayos X (XPS).

Los resultados del análisis XPS se muestran en la Figura 4.13. Son consistentes con el análisis de espectroscopía Raman en relación con los enlaces sp^2 - sp^3 , a los que se atribuye la capacidad de absorción solar. El dominio de estructuras gráficas del tipo sp^2 , se evidencia en este análisis (Gaddam & Vander Wal, 2013). La cuantificación elemental y el análisis del estado químico de la muestra de hollín de biomasa, se evaluaron a partir de los datos de XPS y se procesaron con el software AAnalyzer®. El espectro de este análisis se aprecia en la Figura 4.13 (a), y muestra líneas de fotoemisión a energías de unión correspondientes a oxígeno, carbono, molibdeno, azufre, silicio (Carabali et al., 2016), nitrógeno e indio. Las líneas de indio provienen del sustrato donde se colocó la muestra de biomasa, y se utilizó como referencia para la corrección de desplazamiento, siendo 1.98535 eV el valor de desplazamiento para la corrección de espectros de alta resolución. Los espectros de alta resolución de los niveles centrales C1s (Figura 4.13b), O 1s (Figura 4.14c) y N 1s se analizaron para identificar las especies químicas presentes en la muestra de HBF. En el caso de los C 1 se encontraron 6 componentes. Entre ellos, se espera que dos componentes provengan de una mezcla de hibridación sp^2 y sp^3 , dada la naturaleza semi-amorfa de la muestra de HBF. Se encontró que el componente a 284.39 ± 0.02 eV es característico de la hibridación sp^2 (enlace C-C), que es coherente con las caracterizaciones por DRX y MET, que evidencia el dominio gráfico del material, característicos con enlaces sp^2 . Debido a la naturaleza metálica del sp^2 , se espera una asimetría en el lado izquierdo del pico del componente, que se modeló utilizando la forma de línea asimétrica de Lorentzian doble junto con la forma de línea de Voigt (Susi et al., 2015). El modelado apropiado de la asimetría evita incluir un pico adicional inexistente para cubrir el área correspondiente a la izquierda del pico asimétrico.

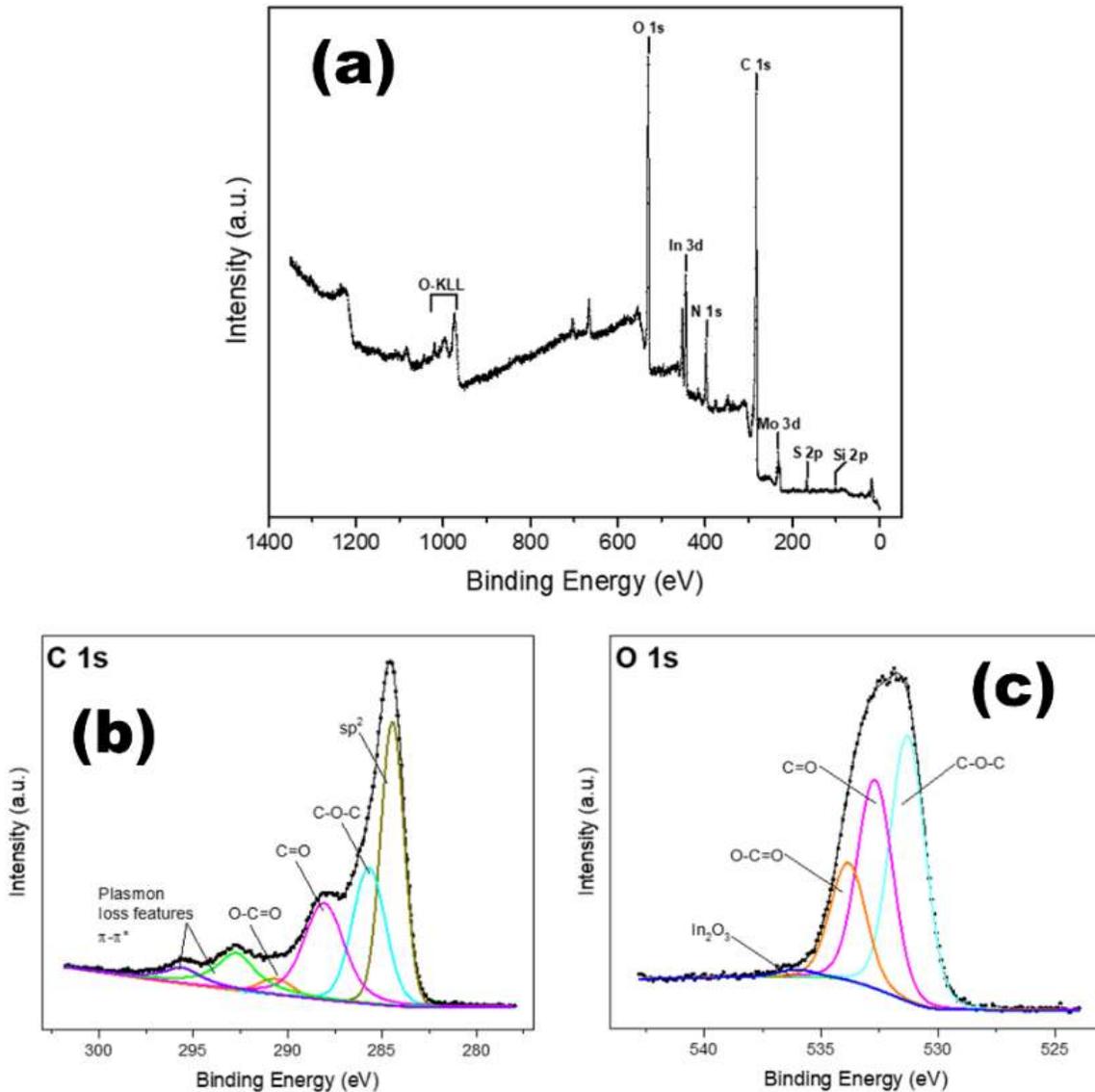


Figura 4.13. Caracterización de XPS del hollín de biomasa forestal: (a) Escaneo topográfico (b) espectros de alta resolución C1s (c) espectros de alta resolución O1s

Aunque este componente tiene características de hibridación sp^2 (energía de unión, asimetría, características de pérdida), Figura 4.13 (b), el valor de 1.38 para la mitad del ancho completo de la altura máxima (Pico espectroscópico), (Böer, 1986), es más amplio que el reportado en la literatura para sp^2 puro (Susi et al., 2015).

Todos los componentes en O 1, N1 y C1 se ajustaron utilizando la función Voigt, excepto para sp^2 como se describió anteriormente.

El segundo componente, que está a 1.29 eV desde el pico sp^2 , es característico de sp^3 o enlaces C-OH o C-O-C. Para distinguir entre ellos, se calculó la relación de la

concentración entre los componentes de C-O asociados en los niveles centrales de C1 y O1.

Desde el nivel central O 1s (Figura 4.13 c), se identificaron 5 picos cualitativamente de acuerdo con sus energías de unión ubicadas en 531.29 ± 0.02 eV, 532.69 ± 0.05 eV, 533.82 ± 0.04 eV y 536.05 ± 0.15 eV, asociados a COC, C=O, OC=O e In_2O_3 , respectivamente. La relación concentración carbono/oxígeno entre los componentes asociados fue 1.95:1 para C-O-C, 2.5:1 para C=O y 1.1: 2 para O-C=O. La relación concentración entre el componente en In 3d a 444.8 ± 0.01 eV y el componente a 536.05 ± 0.15 eV en O1s es 2.3: 3. Este componente de indio actúa como referencia en lugar del carbono comúnmente utilizado ya que en este estudio el carbono es el elemento en estudio. Según los resultados semicuantitativos, fue posible confirmar la existencia de C-O-C y O-C=O.

Es posible que el pico correspondiente al enlace sp^3 , que se espera que esté presente en la muestra de biomasa a un valor promedio de alrededor de 1.1 eV de sp^2 según la literatura. (Haerle et al., 2002) han reportado valores calculados y medidos de 1.0 y 0.9, respectivamente, para carbono amorfo; y se ha informado que la separación entre los picos sp^2 y sp^3 está en el rango entre 0.8 y 1.35 eV para el carbono amorfo producido en diferentes condiciones (Wan & Komvopoulos, 2007). Una hipótesis factible considerando la literatura científica (Battistoni, Mattogno, & Papparazzo, 1985; Chu & Li, 2006; Gilham, Spencer, Butterfield, Seah, & Quincey, 2008; Prasad et al., 2018a; Susi et al., 2015; Zou et al., 2016), sugiere que el pico sp^2 es la envoltura de las contribuciones sp^2 y sp^3 como resultado de una fuerte superposición. Lo cual concuerda con el resto de la caracterización fisicoquímica y estructural que se ha realizado. La relación de enlaces sp^2/sp^3 , para el HBF, es 40.13/31.09; como se anticipó mediante espectroscopía Raman, TEM y FTIR, existe un domino presente de enlaces sp^2 ; también, la composición química del HBF puede apreciarse en la tabla 4.1.

Tabla 4. 1. Descripción del análisis XPS del hollín de biomasa forestal

Core level	Chemical species	Binding energy (eV)	FWHM		% relative concentration
			Gaussian (eV)	Lorentzian (Double)	

				Lorentzian (eV)		
C 1s	sp ²	284.39±0.02	1.38	0.02 (1.82)	34.6	
	sp ³ , C-OH, C-O-C	285.68±0.11	1.88	0.29	24.1	
	C=O	288.06±0.07	1.88	0.29	23.1	
	O-C=O	290.61±0.18	1.88	1.1	2.9	
	Plasmon loss	292.72±0.03	0.1	2.5	10.8	
	features π-π*	295.55±0.04	0.1	2.5	4.6	
O 1s	C-O-C	531.29±0.02	1.64	0.22	44.7	
	C=O	532.69±0.05	1.64	0.22	35.4	
	O-C=O	533.82±0.04	1.64	0.22	20.0	
	In ₂ O ₃	536.05±0.15	1.64	0.22	1.2	
N 1s	Pyridinic N-H	398.75±0.06	1.03	0.91	24.6	
	Pyrrolic N-H	400.02±0.04	1.03	1.5	74.3	
	Pyridinic N-O	405.24±0.35	1.03	0.91	1.1	

En cambio, para el SCF, se ha reportado una distribución de los enlaces sp²/sp³ (Calderon, Estrada-Guel, et al., 2016), de 95.8/4.2, evidenciando también para un material fuertemente amorfo como el hollín comercial un dominio grafitico. En este sentido, el análisis de la caracterización por XPS se realizó partiendo de la revisión de la literatura científica de esta especialidad. La tabla 4.2, muestra una descripción del contenido de enlaces presentes a diferentes tiempos de molienda mecánica de alta energía. Lo que permitirá de forma preliminar conocer, las asociaciones que pueden existir entre los tipos de enlaces y la capacidad fototérmica de ambos materiales, SCF y MG.

Tabla 4. 2. Análisis Químico por XPS para SCF. Extraído de (Calderon, Estrada-Guel, et al., 2016).

Milling time (h)	Elements (at%)			Carbon species (wt%)	
	C	O	Fe	Sp ²	Sp ³
0	94	6	0	95.8	4.2
0.5	90.7	9.3	0	88.0	12.0
2	88.4	11.6	0	87.1	12.9
10	83.3	16.3	0.5	84.2	15.8
20	83.9	15.5	0.6	81.8	18.2
50	87.3	12.7	3.3	91.3	8.7

Puede observarse en la tabla 4.2, la disminución del dominio grafitico en la medida que se forman los morphed graphene, puesto que la fase el material se aproxima a una más cristalina, cuya conjugación (sp²/sp³), resulta interesante al momento de identificar las propiedades fototérmicas de cada uno. Pero serán hasta la

caracterización funcional, evaluando las propiedades ópticas, absorción solar, que se determine la orientación favorable o no del procesamiento.

4.4. Caracterización funcional del recubrimiento.

Como se comentó anteriormente, el aglutinante que se ha propuesto para el recubrimiento absorbente solar de esta investigación, se compone de un medio solvente que es aceite esencial de toronja cuya base, o cuerpo del aglutinante, es poliestireno expandido que se disuelve con facilidad en el solvente propuesto (García et al., 2009). En seguida se presenta el análisis de la caracterización referente al aglutinante del recubrimiento desarrollado.

4.4.1. Caracterización del aglutinante.

La caracterización de FTIR del aceite de toronja se puede muestra a continuación (Figura 4.14).

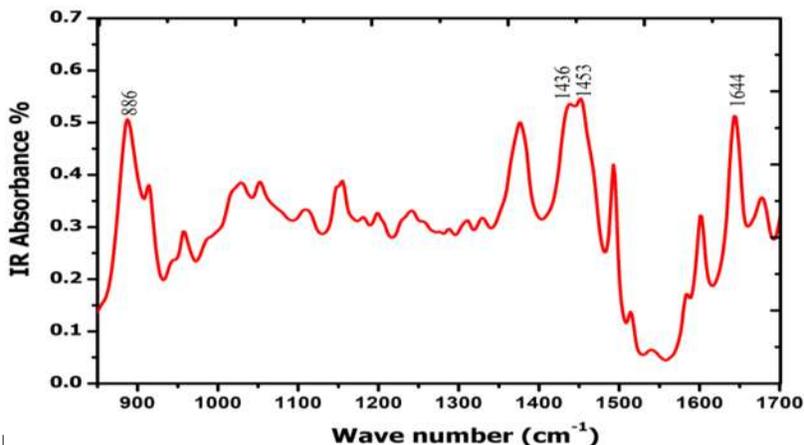


Figura 4.14. FTIR Aceite esencial

Como se conoce, la mayor composición del aceite esencial de toronja son terpenos del tipo limoneno; y se ha reportado en trabajos como el de (Pino & Sánchez, 2000; Schulz, Schrader, Quilitzsch, & Steuer, 2002), que representan entre el 80 y 94% del aceite. Este compuesto orgánico propicia la solubilidad del poliestireno expandido en el aglutinante (García et al., 2009; López-rivera et al., 2013). Así, del

análisis FTIR se pueden apreciar las bandas a 886 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} , 1453 cm^{-1} y 1644 cm^{-1} , que se asocian al terpeno limoneno presente en el aceite estudiado (Kalasinsky & Mcdonald, 1983; Schulz et al., 2002).

Para el caso del análisis mediante espectroscopía Raman, cabe destacar que investigaciones como las de (Partal Ureña, Moreno, & López González, 2009; Schulz et al., 2002; Seidler-Lozykowska, Baranska, Baranski, & Krol, 2010), muestran las bandas características para el terpeno limoneno, las cuales pueden apreciarse específicamente en la figura 4.15. En el caso del limoneno, se pueden reconocer señales cercanas a los 1645 cm^{-1} debido a la presencia de alquenos (de tipo etileno $\text{C}=\text{C}$, y ciclohexeno), también se puede distinguir una fuerte vibración de la deformación del anillo en el espectro Raman entre 740 y 760 cm^{-1} (Schulz et al., 2002; Seidler-Lozykowska et al., 2010).

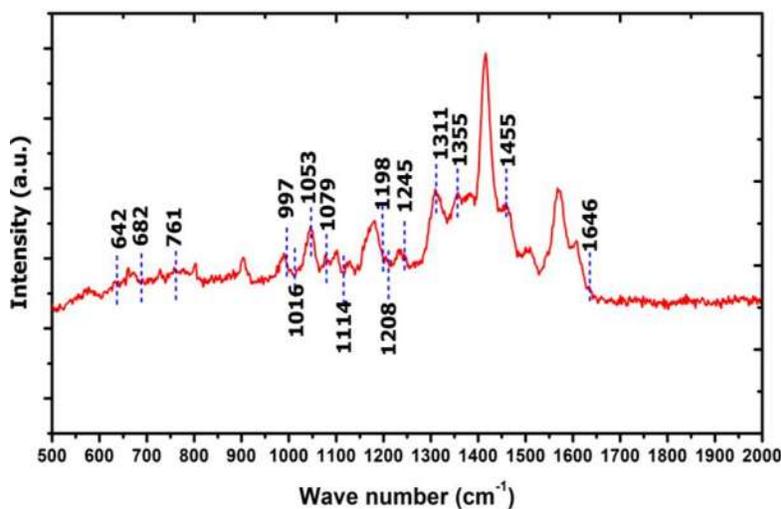


Figura 4.15. Raman de aceite esencial.

Ambas caracterizaciones, FTIR y Raman, confirman la presencia del terpeno limoneno, compuesto que es la causa de solubilidad del poliestireno expandido. Adicionalmente se caracterizó mediante FTIR el poliestireno expandido, recolectado como residuo sólido urbano (Figura 4.16). El poliestireno utilizado presenta un espectro característico FTIR al que se asocian las bandas 2850 cm^{-1} , 290 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} , 3030 cm^{-1} , 3060 cm^{-1} , 3085 cm^{-1} y 3105 cm^{-1} (García et al., 2009; Jabbari & Peppas, 1993; Schulz et al., 2002).

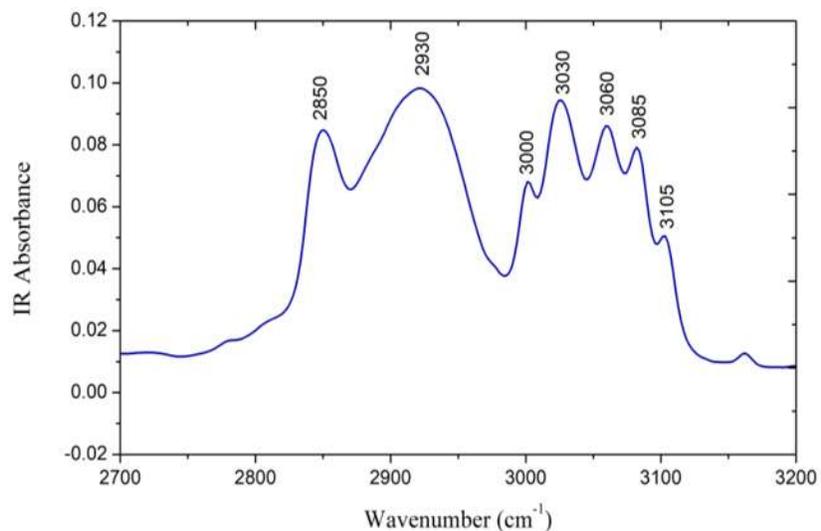


Figura 4.16. FTIR poliestireno expandido.

4.4.2. Formulación del recubrimiento

De la concentración en peso del aglutinante y el hollín fue 60% aglutinante-40% hollín, se obtuvo una pintura con consistencia manejable (Figura 4.17) para su aplicación sobre sustratos metálicos.

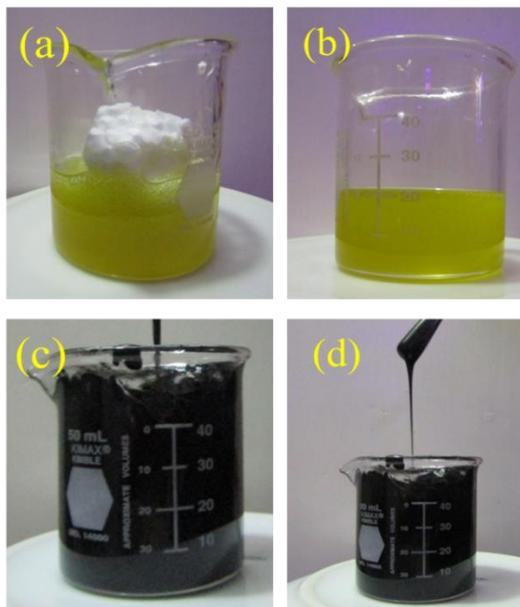


Figura 4.17. Elaboración de la pintura (a) aceite esencial de toronja (b) aglutinante con aceite y poliestireno disuelto (c) incorporación de hollín y aglutinante (d) pintura homogénea.

Este aglutinante sirvió para la formación de superficies absorbentes sobre sustratos metálicos, adicionando como material funcional ambos tipos de hollín. No obstante, de forma particular el material que requirió especial molienda para desaglomerar las partículas fue el HBF, y fue el primero en dar origen a las primeras superficies absorbentes.

Por su parte, el análisis FTIR de la pintura desarrollada, la cual considera una concentración de 60% aglutinante y 40% hollín (L.B. López-Sosa et al., 2018), se muestra en la figura 4.18 muestra el análisis comparativo del hollín, aglutinante y la pintura desarrollada.

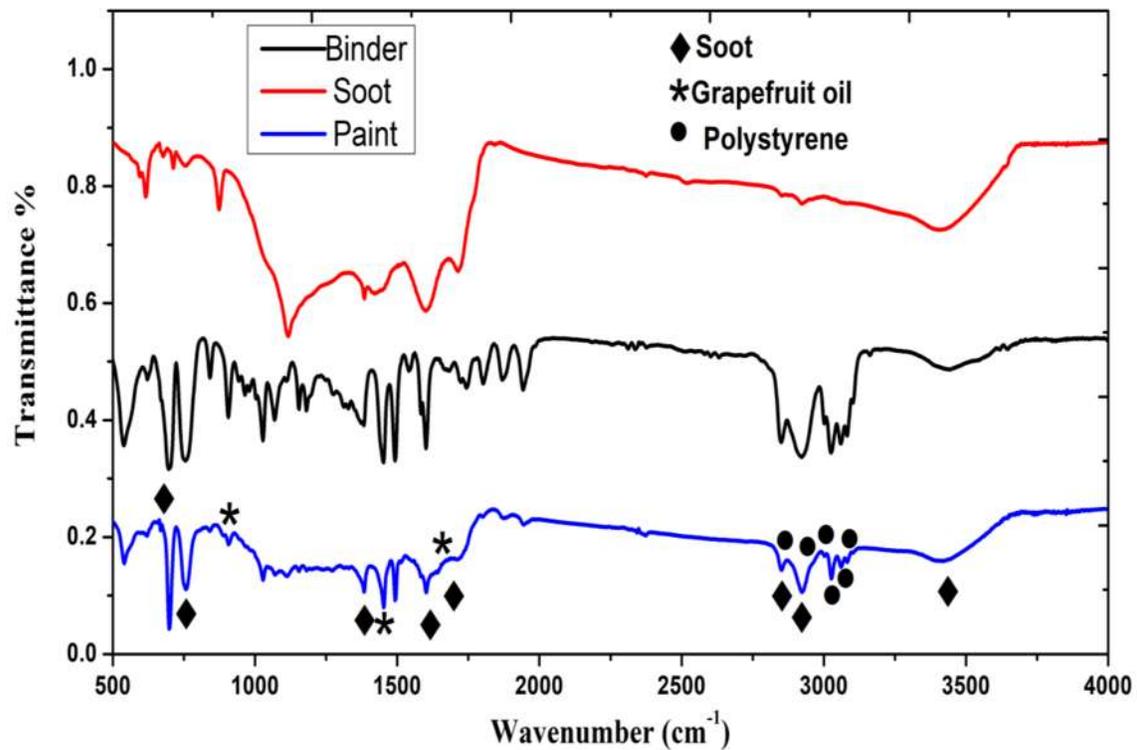


Figura 4.18. FTIR comparativo de la pintura desarrollada

La pintura desarrollada muestra los espectros característicos FTIR de cada uno de los componentes presentes. En específico, las bandas características del hollín se mantienen, por lo que este material funcional puede desempeñarse de manera adecuada, lo que permitirá evaluar la absorción solar del recubrimiento.

4.4.3. Análisis de la morfología: SEM y AFM.

Después de su aplicación sobre los sustratos de aluminio, se determinó la morfología de la superficie generada a través AFM y SEM (Figura 4.19).

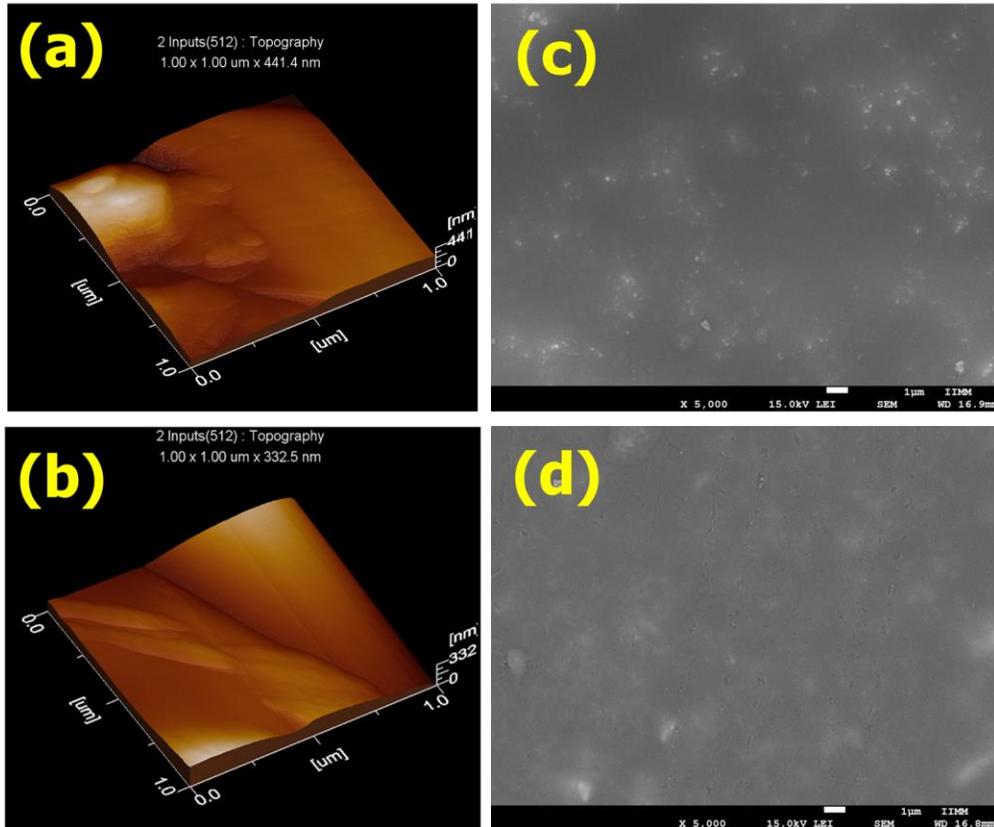


Figura 4.19. AFM en superficies: (a) recubrimiento hollín (b) recubrimiento de pintura alta temperatura. SEM: (c) recubrimiento hollín y (d) recubrimiento pintura para alta temperatura.

Como puede apreciarse el recubrimiento con el hollín presenta homogeneidad en la superficie absorbente, similar a la pintura para alta temperatura. Aunque existe diferencia en la rugosidad de la superficie, cuando una superficie presenta cierta textura, eso favorece la absorción de energía solar (Duffie et al., 2003).

Además, cuando se utiliza hollín molido, la superficie que se obtiene al depositar el recubrimiento en sustratos metálicos, es más homogénea y muestra mayor adhesión de forma cualitativa. Mientras que HBF sin moler, origina recubrimientos con mayor irregularidad, que propician desprendimiento del recubrimiento de los

sustratos metálicos con facilidad. Por lo que la molienda mecánica, además de generar una mayor área de contacto del material, al aumentar el área superficial, genera superficies más homogéneas.

4.4.4. Propiedades fototérmicas.

Luego de caracterizar el aglutinante, con ambos tipos de hollín se formaron superficies absorbentes sobre sustratos de aluminio y se estimaron las reflectancias en el espectro solar, que permiten evaluar la capacidad fototérmica de los materiales estudiados, para determinar posteriormente el valor de la absorptancia solar. Respecto a las propiedades funcionales, la absorptancia solar del recubrimiento es aceptable, como puede apreciarse en la curva de reflectancia (Figura 4.20). En comparación con recubrimientos selectivos de bajo costo, este recubrimiento cuenta con valores elevados de absorptancia solar (Katumba, Lu, Olumekor, Westin, & Wäckelgård, 2005).

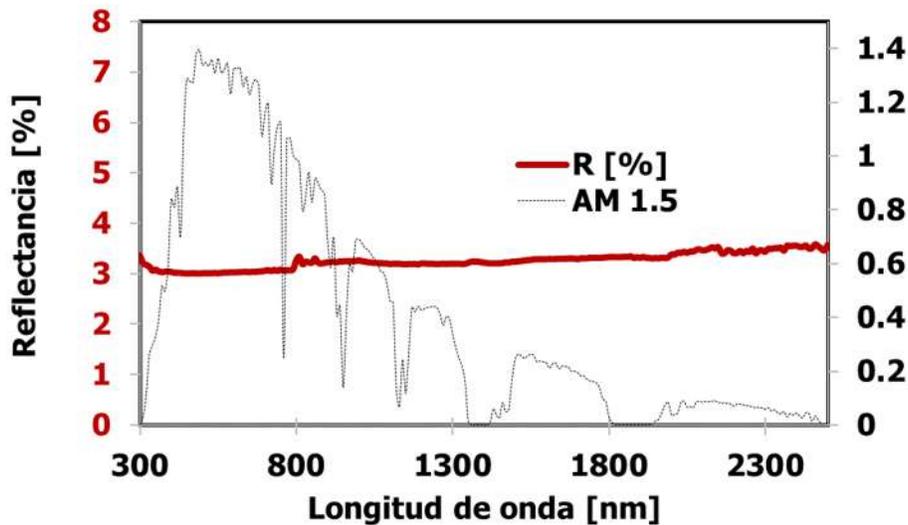


Figura 4.20. Análisis de reflectancia en HBF.

La estimación de la absorptancia solar es $\alpha_s=0.968$. Y es uno de los valores más altos reportados en la literatura, los últimos recubrimientos desarrollados, de bajo costo (Farchado et al., 2018; Gao et al., 2019b; Prasad et al., 2018b; Zhu et al., 2019).

Este recubrimiento representa, en términos de absorción de energía solar, una alternativa interesante para su aplicación en tecnologías solares térmicas.

Por lo anterior, el hollín de biomasa forestal y el aglutinante desarrollado son un buen complemento para servir como pintura de absorción de energía solar. En contraste, se evaluó también la capacidad de absorción solar del hollín comercial (SCF). La figura 4.21 muestra los resultados de forma comparativa con el HBF, la curva de reflectancia en el espectro solar. Puede apreciarse que el hollín comercial sin moler presenta mayores valores de reflectancia.

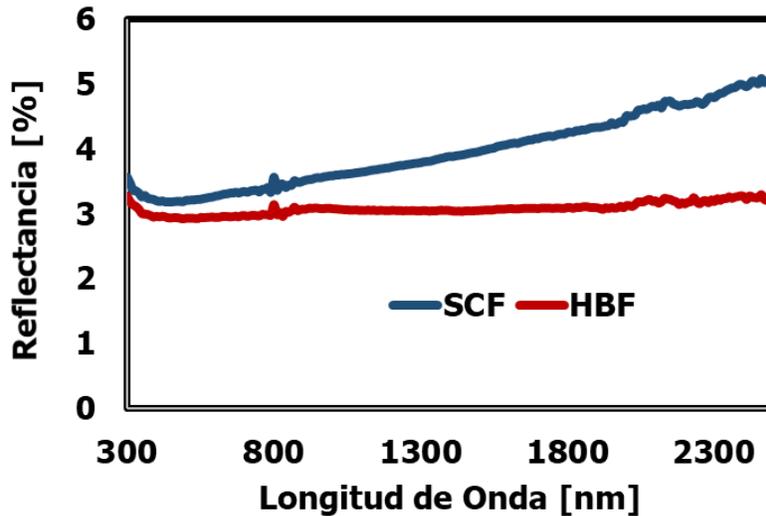


Figura 4.21. Análisis comparativo de reflectancia en el espectro solar de HBF y SCF

Como referente de comparación, también se incluyó el análisis para los morphed graphene obtenidos producto de la molienda mecánica de alta energía, y una pintura para alta temperatura (HT) como material absorbente (Marca Comex®). En todos los casos se formó una superficie absorbente depositando esta pintura sobre el mismo sustrato metálico que con los recubrimientos de hollín comercial sin moler y hollín de biomasa forestal. Los resultados de estos análisis se muestran en la figura 4.22, de una forma integrada y donde se evidencia de forma minuciosa los cambios de absorción en los diferentes rangos del espectro solar (Servín-Campuzano et al., 2019).

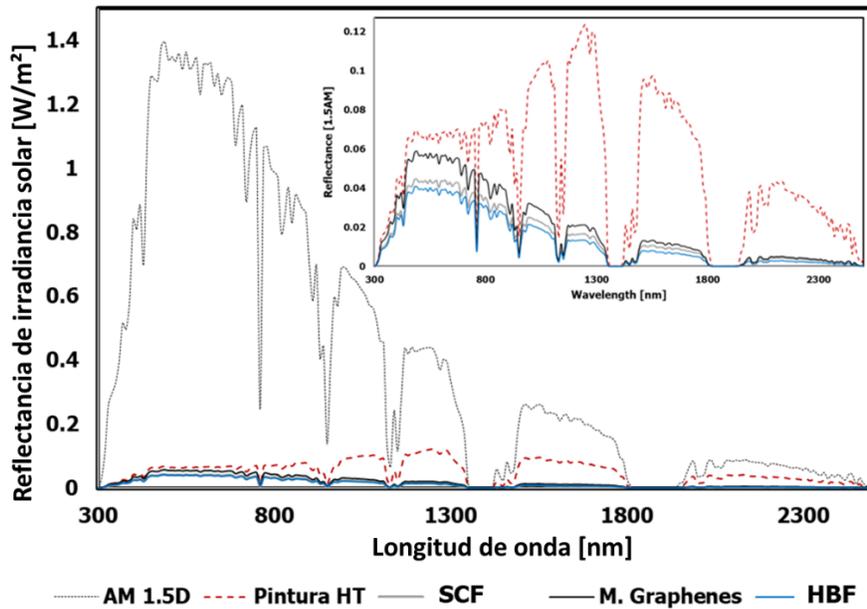


Figura 4.22. Análisis comparativo de reflectancias en los recubrimientos desarrollados

Es interesante notar que el recubrimiento con menor capacidad de reflectancia en el espectro solar es el HBF, por ello, es que más absorción presenta. De este resultado se pueden inferir que el amorfismo que presentan estos alótropos del carbono (hollines), deriva en las mejores propiedades fototérmicas. Al ser materiales amorfos, el modo de vibración de la red o cadena de corto alcance, cambia en contraste con los materiales cristalinos. Podemos concluir que, para estos hollines, tanto comercial como de biomasa forestal, la conveniencia está definida por su amorfismo; es la razón por la que el hollín comercial sin moler presenta mayor capacidad de absorción que los morphed graphene. Aunque es de resaltar que esta caracterización óptica es pionera en el ámbito de estos alótropos (hollines comerciales).

Como se ha dicho, el SCF tiene mejores propiedades de absorción que los morphed graphene, y se reporta por primera vez esta cualidad en la literatura.

Por otra parte, los mejores resultados se analizaron en comparación con la pintura comercial Solkote[®], una pintura altamente absorbente, que está completamente caracterizada, y posee valor elevados de absortancia solar. Aunque su deposición

es un proceso sofisticado, es una pintura altamente competitiva para aplicaciones termosolares.

En la figura 4.23, se puede notar el comparativo de las muestras de hollín que presentan mejores propiedades de absorción, el HBF y el SCF, en comparación con la pintura SolKote[®], bajo el análisis del espectro 1.5 A.M. (Solar thermal electric plants. Terminology. UNE-206009, 2013). Se puede ver que los recubrimientos analizados presentan diferentes comportamientos, mientras que el SCF presenta menores niveles de reflectancia en el espectro ultravioleta-visible y bajos en el infrarrojo cercano, el solKote tiene altos un comportamiento inverso; es decir estos materiales presentan variación en la capacidad de absorción en el espectro solar. En contraste, el HBF mantiene una consistencia de reflectancia en todo el espectro solar.

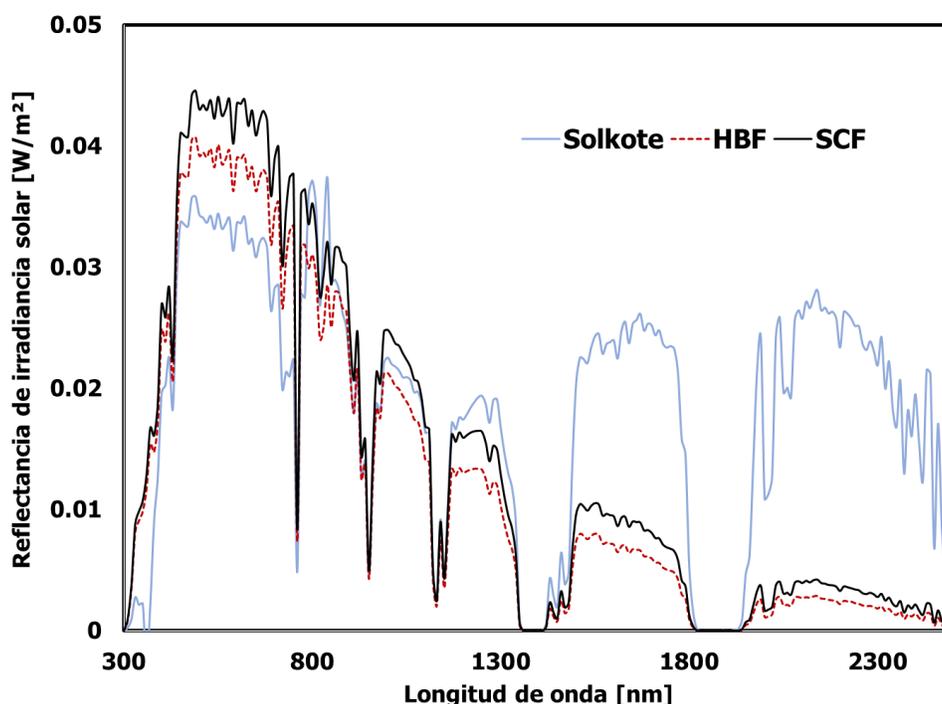


Figura 4.23. Análisis de reflectancia en muestras con mejores propiedades.

Derivado del análisis de reflectancia, se han estimado de forma específica las propiedades fototérmicas de los materiales antes mencionados, a través de la absorptancia solar. La tabla 4.3, muestra los resultados de la absorptancia solar de estos materiales.

Tabla 4. 3. resultados de absorción solar en los materiales analizados.

SCF	M.G.	HBF	PHT
0.95	0.94	0.96	0.88

El HBF presenta mejores propiedades de absorción que los otros materiales analizados. Por lo que sigue siendo un material adecuado para su aplicación en tecnologías solares. También, el SCF es un material innovador con propiedades de absorción solar elevadas, es un material con posibles aplicaciones, sin embargo, su costo elevado, comparado con el HBF, lo hace poco viable.

Desde este apartado se hace evidente que el hollín de biomasa forestal es el mejor candidato para su aplicación en sistemas de termoconversión solar. Es económico, eficiente, accesible, fácil de procesar y aplicar en tecnologías solares, y su uso atiende un problema de extracción de este material particulado de los hogares de personas que habitan en comunidades marginadas. En algún momento puede generar un sistema de producción y valor agregado para este residuo, que, hasta la redacción de esta propuesta, no cuenta con ningún uso o valor agregado. Por ello, el resto de la caracterización se ha enfocado exclusivamente al análisis de ese tipo de hollín.

Se ha hecho, además, un análisis térmico sobre sustratos metálicos de los materiales estudiados. En la figura 4.24, se observa de manera complementaria, que la capacidad de absorción es mejor para el hollín de biomasa forestal, y se traduce en mayor calentamiento de las placas sobre las que se depositaron los materiales estudiados (PHT=Pintura de alta temperatura, TA= temperatura ambiente, MG= Morphed Graphene).

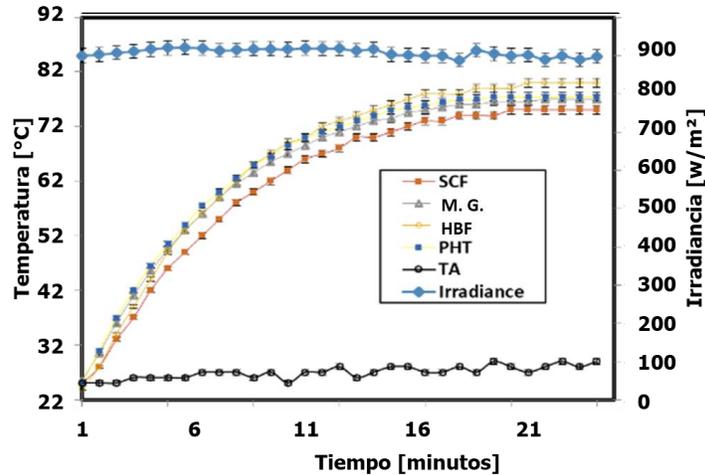


Figura 4.24. Evaluación térmica con radiación real.

Es relevante esta técnica de análisis y comparación, porque coincide con los análisis ópticos para evaluar la absorbancia solar, sin depender de técnicas tan sofisticadas que requieren equipos cuyo acceso en muchas ocasiones es complicado. De cierta forma, es un ejercicio previo, con resultados preliminares aproximados al desempeño de los recubrimientos analizados en tecnologías termosolares. Un parámetro importante, además de la absorbancia solar es la emisividad en el infrarrojo. La cual para el hollín de biomasa forestal se ha estimado con un valor de 0.924, por ende, la selectividad (α/ϵ) de este recubrimiento es de 1.04. Para muchos autores, tal vez represente un valor bajo, pero se ha demostrado que la capacidad de absorción es alta, y en los siguientes apartados podrán evidenciarse su funcionalidad en tecnologías solares, que es lo más importante para determinar el desempeño de este tipo de materiales.

4.4.5. Propiedades térmicas.

Por otra parte, los resultados de conductividad térmica del recubrimiento a diferentes temperaturas se muestran en la figura 4.25. Trabajos anteriores relacionados con hollín de biomasa forestal, presentan hipótesis de relación entre la conductividad térmica y el incremento de temperatura, sin embargo, no se muestran de forma explícita una relación de la conductividad con el calor útil transferido en los dispositivos de uso final (M. González-Avilés et al., 2017; Luis

Bernardo López-Sosa et al., 2019; L.B.L. Sosa et al., 2014). En este caso, los resultados de la figura 4.25 (a) son distintos a los presentados por (Wamae, Suriwong, & Threrujirapapong, 2018b). En este caso la propiedad fototérmica del material, hollín, propicia que cuando la temperatura se incrementa, también lo hace la conductividad; con temperaturas superiores a 100 °C, el material sufre un incremento significativo de conductividad térmica. Esto indica que el calor transferido es mayor y con mayor rapidez cuando aumenta la temperatura. Y en la figura 4.25 (b) se puede apreciar que, al llegar la energía solar a la superficie del recubrimiento, el efecto fototérmico genera calor transferido hacia el sustrato metálico.

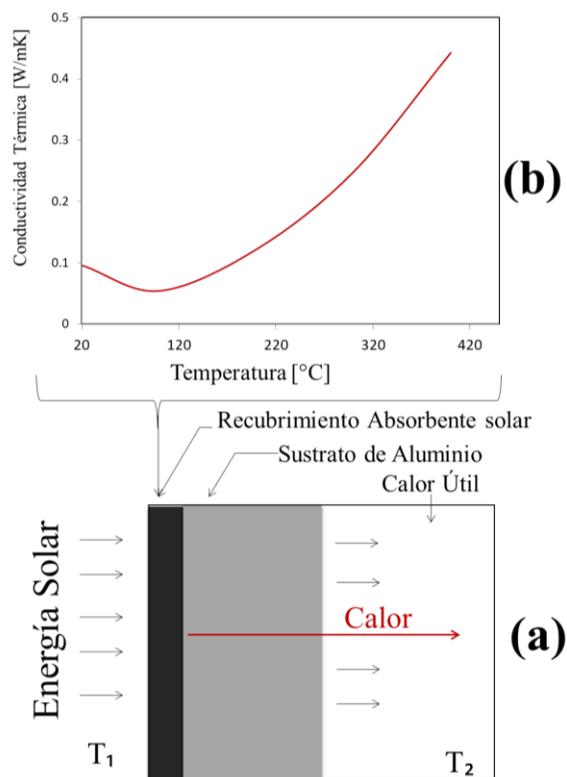


Figura 4.25. (a) Análisis de la conductividad térmica (b) diagrama de la transferencia de calor asociada a la conductividad térmica.

Mientras mayor es la conductividad térmica más se acumula calor útil, lo cual es idóneo en recubrimientos para tecnologías solares térmicas de baja potencia, principalmente porque se opera en el rango de 100 °C a 200 °C y el calor útil se

traduce en la eficiencia de las tareas térmicas que las tecnologías realizan: deshidratar o cocinar alimento y calentar o destilar agua

Existen distintas formas de evaluar la degradación de recubrimientos absorbentes solares. Van desde el uso de cámaras de intemperismo acelerado (Diamantino et al., 2017), hasta determinar la corrosión con el paso del tiempo (Fernandes et al., 2017). En ambos casos, son técnicas de evaluación interesantes, sin embargo, previo a realizar ese trabajo a futuro, se vuelve indispensable conocer la degradación del material con respecto a la temperatura de operación de los sistemas donde se pretende implementar. Lo cual es posible con análisis TGA. La figura 4.26, muestra el análisis TGA del recubrimiento desarrollado sometido a diferentes temperaturas por tiempos prolongados.

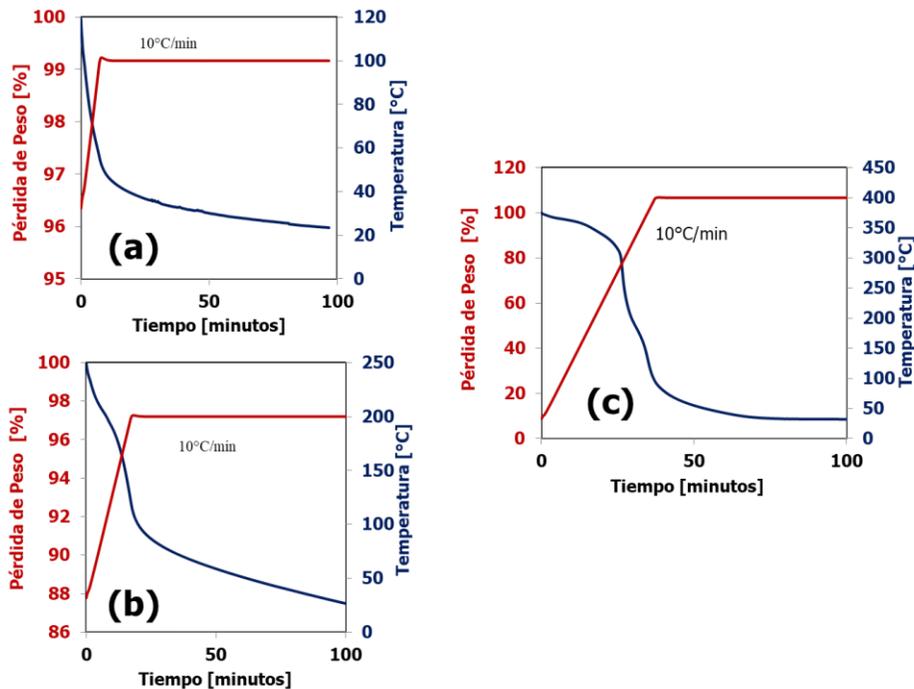


Figura 4.26. Análisis TGA a diferentes incrementos de temperatura.

La velocidad de calentamiento fue de a 10 °C por minuto, primero hasta 100°C, luego a 200°C y finalmente a 400°C, la máxima temperatura de cada ensayo se mantuvo por 100 minutos.

Se aprecia que la degradación del recubrimiento comienza cerca de los 300°C, eso se debe a la presencia del aglutinante, porque se ha reportado que la degradación

del hollín inicia después de esa temperatura (M. González-Avilés et al., 2017; L.B.L. Sosa et al., 2014). Estos resultados son alentadores, porque en el caso de sistemas de cocción solar se opera a 200°C, lo que permite el uso en determinado rango funcional del recubrimiento.

Ahora, se muestran los resultados del análisis de los recubrimientos expuestos a las condiciones de la cámara de intemperismo acelerado. Las superficies analizadas fueron sometidas a la cámara QUV/SE, que opera bajo la norma ASTM G154. Se realizó una prueba y se evaluaron alternadamente a 8 horas de exposición a la radiación ultravioleta de 0,89 W / m² a una temperatura de 60 °C en la cámara, y 4 horas de condensación a 50 °C. Se operó a 8 ciclos agregando 96 horas de exposición en la cámara. La figura 4.27 muestra que la homogeneidad de los recubrimientos se mantiene antes y después del proceso de envejecimiento acelerado.

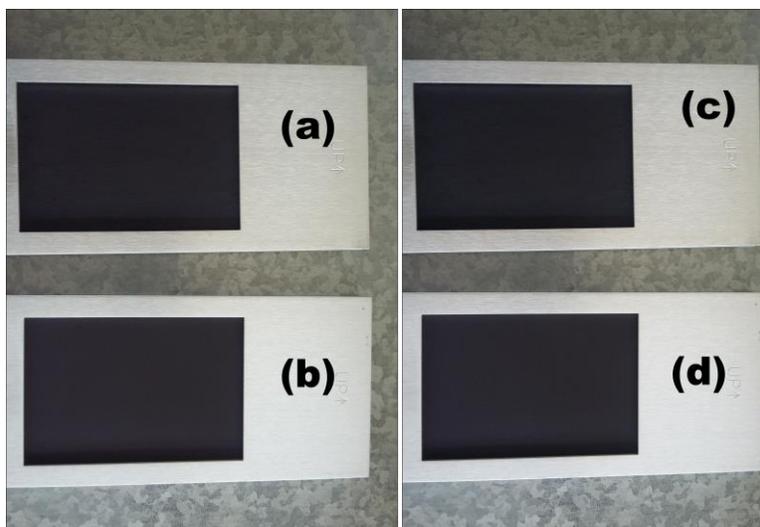


Figura 4.27. Probetas antes de la exposición a la cámara: (a) SCF (b) HBF. Probetas después de la exposición a la cámara: (c) SCF (d) HBF.

Después de la prueba los recubrimientos han resistido y su superficie se mantiene homogénea. Para evaluar los resultados de la capacidad funcional más importante de los recubrimientos analizados, se evaluó la reflectancia antes y después del proceso de envejecimiento acelerado. Los resultados se aprecian en la figura 4.28.

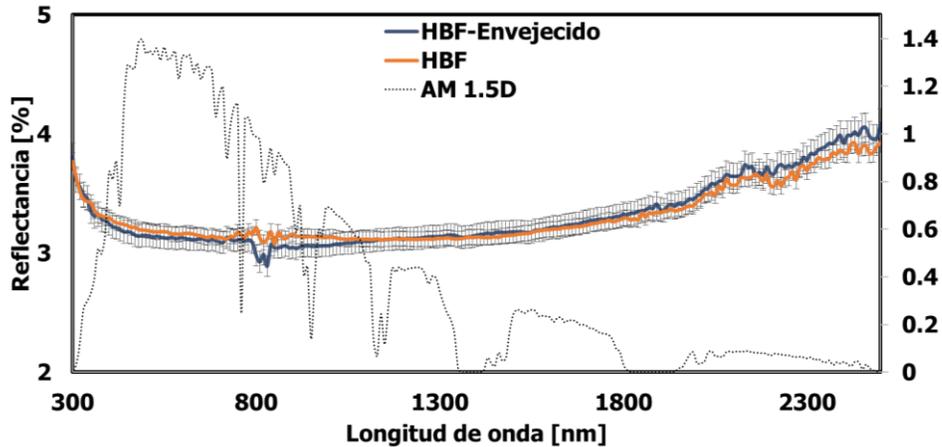


Figura 4.28. Análisis de reflectancia antes y después del proceso de envejecimiento acelerado.

El material funcional, hollín, no se puede degradar a la temperatura que opera la cámara de envejecimiento, tampoco a la temperatura de operación de los sistemas termosolares a los que funciona las tecnologías de baja potencia (secadores, estufas, purificadores). Lo que puede ocurrir en el peor escenario es que se degrade con facilidad el aglutinante. Sin embargo, durante la prueba de TGA eso no ocurrió. Además, los sistemas termosolares operan a la intemperie, alcanzar 200°C netos en una superficie específica sería complicado, principalmente por los fenómenos de transferencia de calor que limitan la eficiencia de estas tecnologías. Lo favorable del análisis de envejecimiento es que la capacidad de absorción del recubrimiento propuesto no se reduce con la degradación; es decir, el material funcional se mantiene constante en su propiedad fototérmica.

Y aunque no existe una relación específica de equivalencia, entre el envejecimiento acelerado y la degradación real, hay aproximaciones de esta relación que no logran establecer estándar de replicabilidad (Boubault, Ho, Hall, Lambert, & Ambrosini, 2017; Pettit, 1983). Incluso, existe una calculadora en internet del proveedor westpak, que permite definir esta equivalencia a través del siguiente link:

[https://westpak.com/resources/calculator/accelerated-aging-time-calculator/#:~:text=Accelerated%20Aging%20Time%20\(AAT\),to%20establish%20Shelf%20Life%20parameters.](https://westpak.com/resources/calculator/accelerated-aging-time-calculator/#:~:text=Accelerated%20Aging%20Time%20(AAT),to%20establish%20Shelf%20Life%20parameters.)

Con referencia a esa calculadora, para este análisis se muestra que, con base en las condiciones de operación de la cámara de envejecimiento acelerado, el tiempo

en la cámara (96 horas) es equivalente a 317.8 días de exposición a la intemperie. Que representa un dato preliminar bastante cualitativo, porque la degradación del material, en términos reales, depende de condiciones como: la temperatura de operación de la tecnología termosolar, la irregularidad de temperatura ambiente, irradiancia solar, humedad relativa y desgaste por tracción mecánica. Sin embargo, es un primer acercamiento para intentar definir la resistencia del material a través del tiempo.

4.4.6. Propiedades Mecánicas de los recubrimientos.

Después de la formulación de distintas concentraciones de poliestireno y aceite esencia, que se comentó en el apartado 3.5, y aplicando la norma ASTM3359, método B, se obtuvieron los resultados de la figura 4.29.

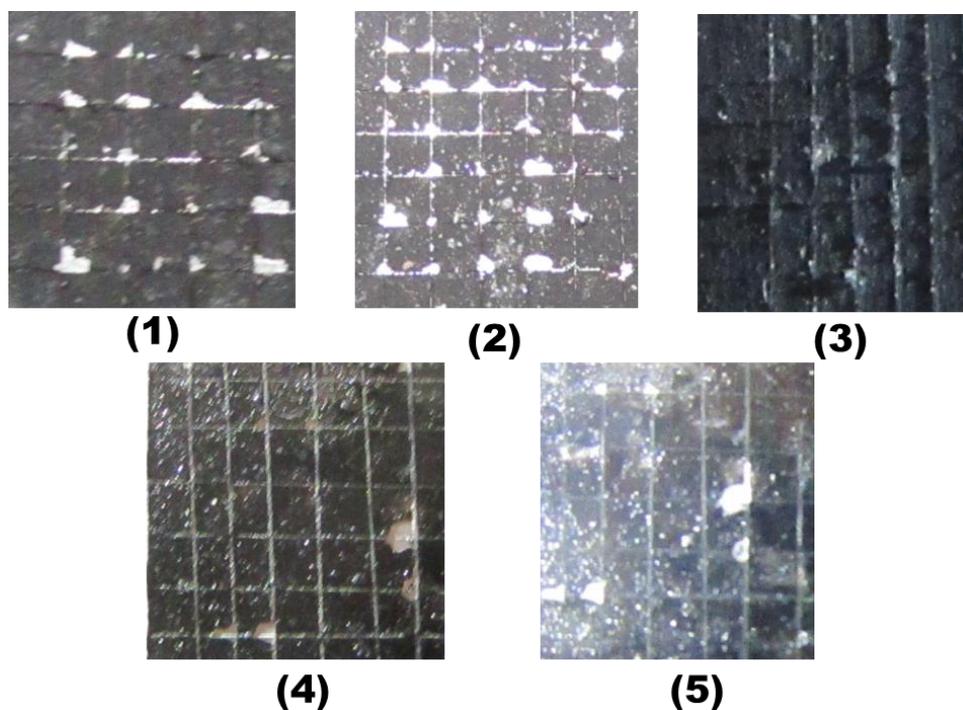


Figura 4.29. Pruebas cualitativas de resistencia mecánica y adhesión a diferente concentración de aceite esencial y poliestireno: (1) 3:1 (2) 2:1 (3) 1:1 (4) 1:2 (5) 1:3

No todas las concentraciones generaron recubrimientos funcionales para la aplicación del estándar (ASTMD3359, 2012). La tabla 4.4, muestra diversas observaciones en torno a las concentraciones cuyos análisis fueron complicados, y no representan un caso funcional para su uso como recubrimientos de fácil uso en

sustratos metálicos (No resistentes a pruebas mecánicas). Las concentraciones de las muestras 1 y 2 fueron las que mostraron mejor comportamiento. De manera particular se optó por elegir la concentración 1, cuya evaluación cualitativa en el estándar es 2B.

Tabla 4. 4. Análisis mecánico de recubrimientos con variación de aceite y poliestireno

Muestra	Aceite/ Poliestireno	Observaciones
1	3:1	Se completó el análisis
2	2:1	Se completó el análisis
3	1:1	Incompleto, desde el rayado existió desprendimiento
4	1:2	La cinta no se adhiere, el secado es lento y la textura pegajosa
5	1:3	La cinta no se adhiere, el secado es lento y la textura pegajosa

En cuanto a la variación de aglutinante y material funcional, los resultados contrastan con estudios previos (L.B. López-Sosa et al., 2018), como se anticipaba, la mejor concentración también para pruebas de resistencia mecánica y adhesión se obtiene con la concentración 60-40, aglutinante-hollín, respectivamente (Figura 4.30c).

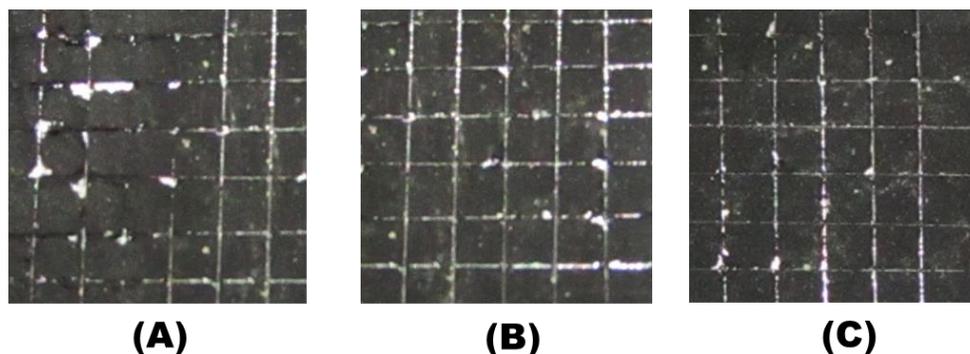


Figura 4.30. Pruebas cualitativas de resistencia mecánica y adhesión con aglutinante de aceite esencial/poliestireno 3:1, a diferente concentración de hollín y aglutinante: (A) 80-20% (B) 60-40% (C) 40-60%

Por ello, los mejores resultados de las pruebas de resistencia mecánica y adhesión, se identifican para las formulaciones siguientes:

- a) 3:1 aceite/poliestireno
- b) 40%-60%, hollín-aglutinante.

Y la clasificación respecto al estándar internacional (ASTMD3359, 2012), es 3B. Puesto que el desgaste y desprendimiento del recubrimiento, respecto al sustrato, se ha removido dentro del rango de 05 al 15% que marca el estándar. Porque el desprendimiento es puntual en las intersecciones que forman el cuadrículado. El desprendimiento no representa menos del 5%, pero tampoco rebasa el 15%. La tabla 3.15 de análisis cualitativo, valida la clasificación seleccionada.

4.5. Evaluación de la aplicación del hollín en tecnologías solares.

Los resultados de la aplicación en tecnologías solares se muestran a continuación:

a) Cocina solar

Se aplicó el recubrimiento de hollín de biomasa forestal, en una olla de presión de una cocina solar, por tratarse del más económico y con mejores propiedades fototérmicas (Figura 4.31).



Figura 4.31. Aplicación del recubrimiento de hollín en una olla de presión.

Aunque es complicado controlar el espesor por aspersion de pintura en superficies tanto planas como curvas, se procuró mantener un control de medición que favoreciera el espesor crítico para recubrimientos de hollín, que en otras investigaciones se ha estudiado (Rebollo-Sandoval, 2017); el cual es entre 0.15 y 0.2 milímetros. Esta medición se corroboró estimando el espesor de todo el recubrimiento en la olla mediante un medidor de espesor TPM, para pinturas sobre sustratos metálicos.

La figura 4.32, muestra la variación de espesor, y evidencia la conservación del espesor crítico en toda la olla. Se aprecia un plano “X” y “Y” que representan la posición del sustrato de aluminio en un desdoblamiento de área rectangular, y Z representa la variación de espesores.

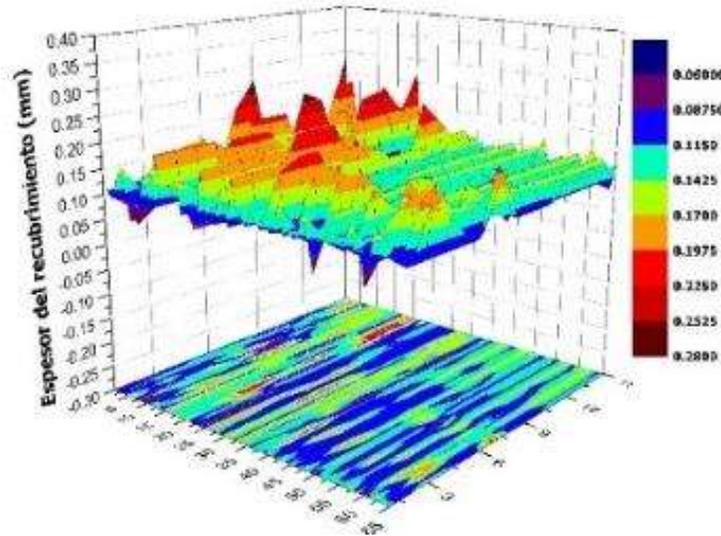


Figura 4.32. Análisis de la variación de espesor en la olla de presión.

Luego del análisis de los parámetros térmicos, derivados del uso del recubrimiento propuesto en una cocina solar, en la figura 4.33 se aprecia que el valor obtenido es más alto que lo reportado para este sistema termosolar con una pintura para alta temperatura (López-Sosa et al., 2014), lo mismo que el rendimiento térmico, cuyo valor obtenido en esta investigación es de 45%, y 35% cuando el dispositivo utilizó una pintura para alta temperatura comex ® (Figura 4.33 a), esta última un recubrimiento comercial de bajo costo.

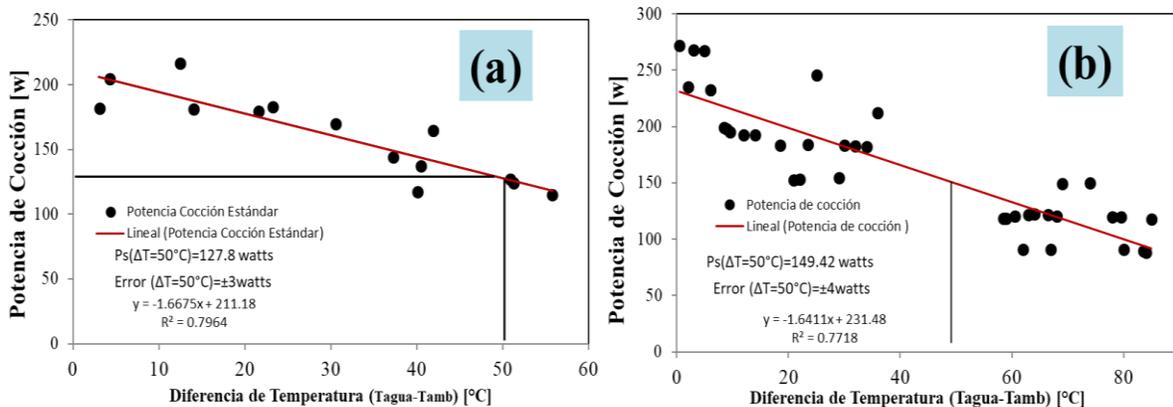


Figura 4.33. Gráfica de la potencia de cocción con recubrimiento de hollín: (a) utilizando pintura comex (b) utilizando pintura de HBF.

b) Secador solar.

En el caso de la aplicación en el colector del secador solar, se muestra en la figura 4.34, que el tiempo de calentamiento y máxima temperatura es proporcional a la irradiancia solar. La temperatura máxima en la cámara de secado es de 50°C, y su eficiencia es del 20.5%, mientras que el promedio de este tipo de secadores es de 18% (Chavan, Yakupitiyage & Kumar, 2011).

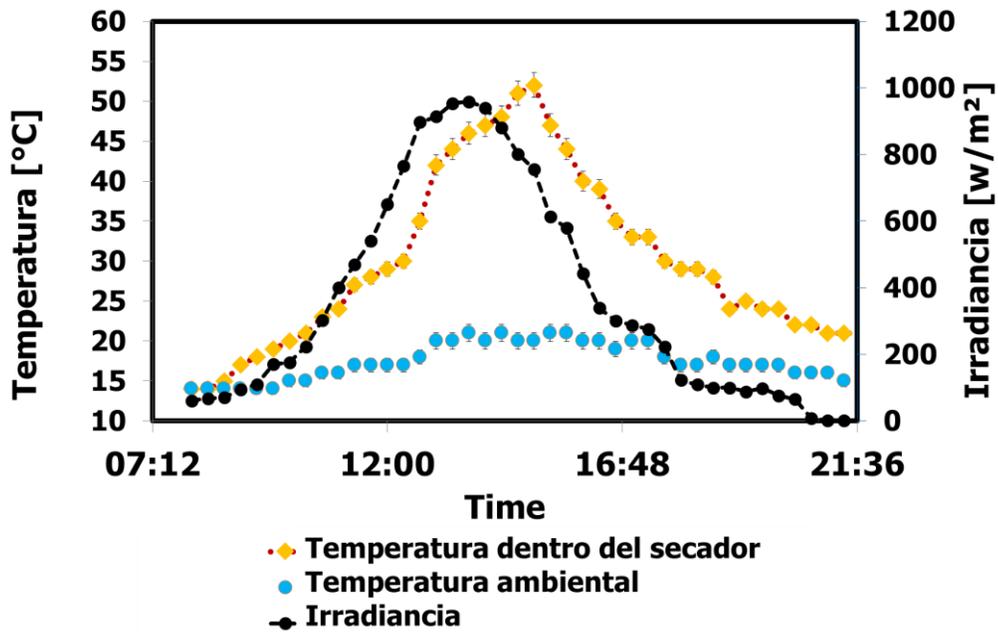


Figura 4.34. Análisis del calentamiento del secador con recubrimiento de hollín

En cuanto al colector solar, de aluminio, que se utilizó para depositar el recubrimiento. Su funcionamiento se manifestó como un incremento de temperatura en la placa. Mediante un análisis termográfico fue posible estimar que la temperatura máxima alcanzada, debido al recubrimiento de hollín, fue cercano a 100°C (Figura 4.35).

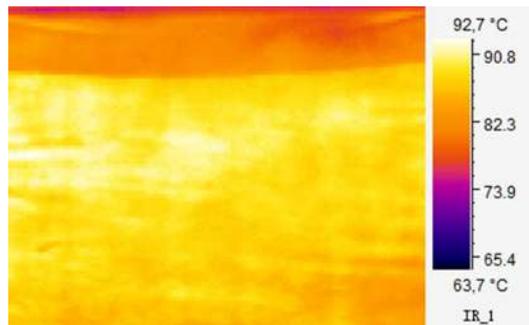


Figura 4.35. Análisis termográfico del colector del secador solar, con recubrimiento de hollín.

Es importante mencionar que el desempeño del recubrimiento en esta tecnología no se ha evaluado de manera comparativa con otro, sin embargo, es parte del trabajo que queda pendiente de este proyecto.

c) Calentador solar de aire.

Como se comentó en capítulos anteriores, para esta tecnología, el hollín como material funcional fototérmico, se aplicó en forma de material particulado después de la molienda mecánica de baja energía. Se mezcló de forma homogénea con piedra caliza, para dar origen a un reservorio térmico de captación solar. Los resultados pueden apreciarse en la figura 4.36. La Temperatura del Acumulador Térmico (TAM), alcanzo los 70°C, valor que se obtuvo después del mediodía solar (cuando la irradiancia es mayor). Este comportamiento es interesante, porque presume un gradiente de temperatura elevado, comparado con la temperatura ambiente (TA).

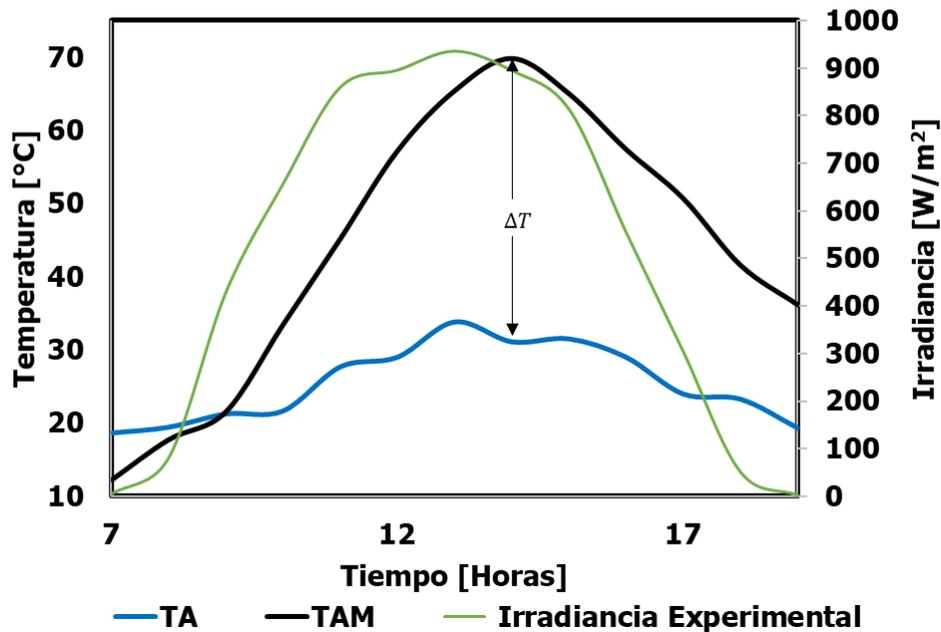


Figura 4.36. Análisis térmico del calentador de aire.

Mediante termografía también pudo constatar el incremento de temperatura del reservorio térmico (Figura 4.37), cuando alcanzó su máxima temperatura.

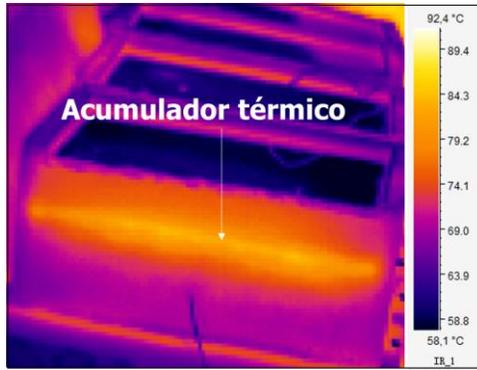


Figura 4.37. Análisis termográfico del acumulador térmico con hollín, para calentamiento de aire.

Al cierre de la prueba, cuando no existe irradiación solar, se observa que la temperatura del reservorio sigue siendo aún mayor que la temperatura ambiente. El tiempo de enfriamiento del sistema se prolonga por horas después de la presencia de energía de entrada (Solar), por lo menos 3 horas después. Por lo que la eficiencia térmica del dispositivo, con referencia a su energía de entrada se incrementa considerablemente (Figura 4.38), (El-Sebaei, Aboul-Enein, Ramadan, & El-Bialy, 2007; Saxena, Srivastava, & Tirth, 2015). En otras palabras, el reservorio térmico funciona, la capacidad de almacenamiento energético le permite que su proceso de enfriamiento sea lento (Fudholi & Sopian, 2019; Kabeel, Hamed, Omara, & Kandael, 2017). Lo que corrobora la funcionalidad del hollín como material fototérmico.

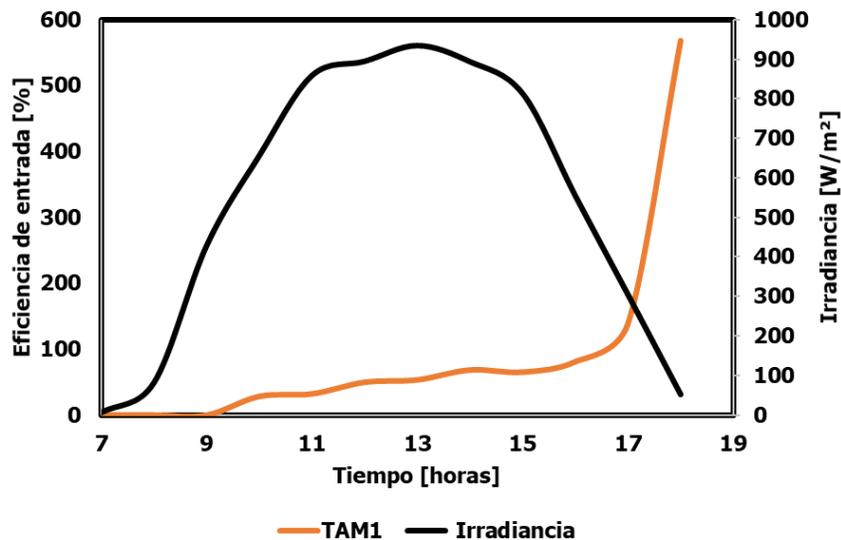


Figura 4.38. Análisis de Eficiencia del acumulador térmico con hollín para calentamiento de aire.

En resumen, se puede inferir la funcionalidad del hollín como material fototérmico. Tanto para aplicaciones solares térmicas, utilizando este material en forma de recubrimiento, como en forma de material particulado para reservorios térmicos. Cada vez es más notorio su funcionalidad y versatilidad en sus usos. Lo que confirma que es un material nanométrico sostenible para aplicaciones energéticas.

4.6. Discusión general y comentarios finales

En el ámbito de la energía solar, el fenómeno fototérmico resulta de la radiación electromagnética que interactúa con los sólidos a través de la generación de excitaciones en el material tras la absorción de fotones. Estas excitaciones pueden ser de naturaleza iónica o electrónica. Es decir, estas excitaciones pueden ser vibraciones reticulares, fonones o excitaciones electrónicas creadas por transiciones de banda electrónica de electrones, inducidas por fotones, u oscilaciones colectivas de electrones inducidas por fotones y plasmones. La energía característica de los fonones ópticos está en el rango de 10 a 100 meV, que corresponde a la región espectral infrarroja térmica (Böer, 1986; Razeghi, 2018; Saunders, 1979).

Por lo tanto, la excitación de las vibraciones reticulares no es un medio eficaz para absorber la radiación solar, sino que es un efecto perjudicial que aumenta la emisividad de las superficies selectivas. Es decir, la absorción solar requiere la excitación de transiciones electrónicas entre bandas o de oscilaciones electrónicas colectivas (Böer, 1986). En caso de los hollines estudiados, algo similar ocurre, el modo de vibración reticular es beneficioso para lograr las propiedades fototérmicas. La capacidad de absorción solar se genera producto de los dominios de enlaces sp^2 , como se ha demostrado para este tipo de alótropos del carbono en algunas investigaciones (Bond & Bergstrom, 2006; Liang & Krimm, 1958), que posee una propiedad intrínseca en el modo de vibración reticular, además de que cuentan con una fuerte estructura amorfa que propicia la fotoconversión en energía térmica.

Es importante mencionar, que en el caso de redes cristalinas, que presentan menores defectos estructurales, la capacidad de movilidad de los portadores (electrones), se realiza con mayor facilidad; en cambio, en estructuras con muchos defectos y particularmente en aquellas que son amorfas o pseudoamorfas, la movilidad se dificulta producto de su estructura (Askeland & Phulé, 2004; Granqvist, 1991; Tascón, 2007; Ziman, 1960). Cuando los electrones presentan movilidad interbandas, producto de la interacción con fotones con longitudes de onda en el espectro solar, lo mismo ocurre, y la respuesta de esta interacción es el modo de vibración reticular que da origen a fonones, que, análogo a los fotones presentan dualidad de onda-partícula, y son cuantos de energía que presenta componentes ópticas y acústicas (Baldwin & Jones, 1991; Saunders, 1979). Los fonones ópticos dan como resultado una banda de absorción en la región espectral infrarroja. La ubicación de esta banda de absorción depende de los materiales, por ejemplo, para Si se extiende de 8-25 μm , para Ge de 15 - 40 μm (Böer, 1986; Duffie et al., 2003), y en el caso de los hollines, esta banda de absorción se extiende en todo el espectro solar. Y el modo vibracional coadyuva a que se generen las propiedades fototérmicas del material. Los fonones son la respuesta de que la energía de los fotones que inciden sobre el material, se transforme en energía térmica, esto ocurre en alótropos del carbono que presentan estructuras amorfas con ciertos dominios, sp^2 para el caso de los hollines. Pero el viaje de los fonones a través de la red se genera con menor facilidad, porque la red presenta una estructura amorfa, lo que es mayor la energía térmica vibrante. Esto no ocurre en materiales cristalinos con menores defectos, en esos casos, el viaje de los fonones se realiza con mayor facilidad, es la razón por la que esos materiales pueden presentar conductividades térmicas elevadas, además porque el movimiento de los fonones puede generarse transversal y longitudinalmente (Baldwin & Jones, 1991; Razeghi, 2018), figura 4.39.

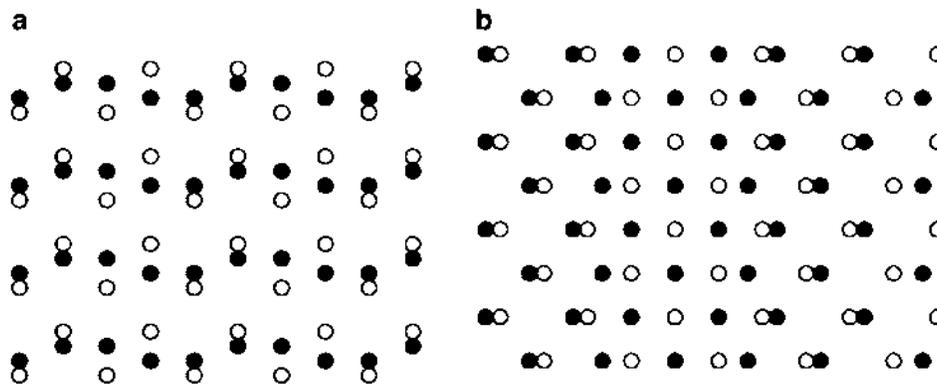


Figura 4.39. Movimiento de fonones en la red cristalina: (a) transversal (b) longitudinal. Adaptado de (D. P. Baldwin, R. W. Jones, 1991; Razeghi, 2018; Ziman, 1960).

De lo anterior, se pueden confirmar determinadas conjeturas, derivadas de la caracterización realizada para los tipos de hollín estudiados. La caracterización mediante difracción de rayos x y microscopía electrónica de transmisión, permite conocer el grado de amorfismo de los hollines, siendo el hollín de biomasa forestal el material con mayor contenido amorfo. Y en relación al hollín comercial, el soot carbon fullerene presenta mayor grado de amorfismo en comparación con los morphed graphene. Lo cual, asociado a las propiedades fototérmicas deriva en establecer que cuanto mayor es el grado de amorfismo del hollín, mayor es su capacidad de absorción y, por ende, mayor será su propiedad fototérmica. Como se ha mencionado, el modo de vibración y la movilidad de los fonones genera que la transformación fototérmica sea mayor para estos materiales. Por lo que fases con mayor ordenamiento reticular, como los morphed graphene no son el mejor candidato para aplicaciones en tecnologías termosolares; principalmente por los costos elevados de la materia prima, el procesamiento del material y la absorción solar resultante. De esta forma, es concluyente que el hollín de biomasa forestal con su procesamiento a través de molienda mecánica de baja energía, es adecuado para su uso como material funcional en tecnologías termosolares.

Sin embargo, aunque los hollines comerciales no representan las mejores posibilidades de aplicación, al menos de forma comparativa para este proyecto de investigación, aún quedan líneas de trabajo que se ha identificado:

- a) Por una parte, falta la estimación de la emisividad en el infrarrojo y el cálculo de la selectividad de ambos hollines para compararlos con materiales comerciales.

- b) La determinación de las propiedades fotovoltaicas, para su aplicación como materiales funcionales en celdas solares, tanto de los hollines comerciales como del hollín de biomasa forestal; cuyo alcance para esta investigación no se consideró, no obstante, al cierre de esta redacción se ha comenzado a explorar mostrando resultados interesantes, y que se pretende abordar en trabajo futuro de forma más sistemática. Así de manera general estos materiales, hollines, se podrán catalogar como materiales funcionales de fotoconversión: térmica y eléctrica, en caso que los resultados sean prometedores.

Volviendo al hollín de carbono derivado del proceso de combustión, es un material, consiste en partículas primarias esféricas aglomeradas, con tamaños de partícula promedio entre 10 y 100 nm, dependiendo del mecanismo de formación y recolección. Las partículas esféricas comprenden partes gráficas y de tipo amorfo como ya se ha reportado en este trabajo. Los dominios de tipo gráfico generalmente consisten en 3 o 4 capas poliaromáticas de carbono (Pawlyta, Rouzaud, & Duber, 2015), que en el presente documento se caracterizaron mediante espectroscopía Raman y FTIR, y se confirmaron con espectroscopía de fotoelectrones emitidos con rayos X (apartado 4.3). Estos dominios gráficos a menudo se denominan "unidades estructurales básicas" (UEB). Las UEB están más o menos concéntricamente orientadas alrededor de un núcleo más amorfo (Figura 4.40). Tal disposición de las capas de carbono es responsable de una microtextura similar a una cebolla (o nanoestructura) (Pawlyta et al., 2015). Las partes amorfas dominan en el núcleo y a veces forman una piel de las partículas primarias (Heidenreich, Hess, & Ban, 1968; Pawlyta et al., 2015). Lo que se puede confirmar mediante la microscopía electrónica de transmisión (Figura 4.7), donde se muestran los planos de carácter gráfico y las dislocaciones presentes en el material, en concordancia con la figura 4.40.

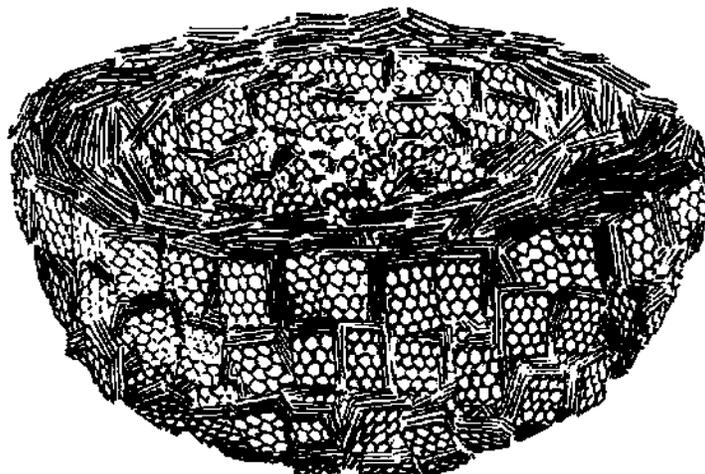


Figura 4.40. Esquema de partícula primaria de negro de humo que consiste en dominios grafiticos concéntricamente (Heidenreich et al., 1968; Pawlyta et al., 2015).

Por otra parte, en relación a las propiedades térmicas del HBF, el material es resistente a incrementos de temperatura. En cuanto su aplicación como material termosolar, puede ser utilizado en dispositivos cuya operación sea de media temperatura ($<300^{\circ}\text{C}$), el material no se degrada, pero requiere aglutinantes resistentes a esas temperaturas. Hasta ahora sólo se exploró un aglutinante de bajo impacto ambiental y de uso de materiales reciclables. No obstante, queda la posibilidad de analizar diversas alternativas para seleccionar alguno que pueda resistir altas temperaturas, representando otra línea de trabajo futuro. Además, estos hollines presentan propiedades de conducción térmica favorables en el proceso de generación de calor útil para disposición final; cuanto más se incrementa la temperatura de operación del material, mayor resulta la conductividad, así, en intervalos de mayor irradiancia solar, directa o concentrada, mayor será el calor transferido desde el recubrimiento fototérmico.

Otro aspecto importante que resalta en esta investigación es el impacto ambiental producto de estos materiales. A diferencia de los hollines comerciales que resultan de un proceso de producción industrial, el hollín de biomasa forestal es un desecho sin valor agregado, y que representa un problema en el sector rural. Ahora se ha identificado como un material funcional con propiedades interesantes. Y el análisis de impacto ambiental puede abordarse desde el Análisis de ciclo de vida (Impactos ambientales).

Como se ha comentado, el recubrimiento desarrollado utiliza materiales de desecho como materias primas. Es de bajo impacto ambiental, en comparación con otros recubrimientos utilizados en aplicaciones termosolares, lo cual es posible conocer en los trabajos reportados por (Altun-Çiftçioğlu et al., 2016; Lamnatou & Chemisana, 2017; Sánchez-Cruces, Barrera-Calva, Lavanderos, & González, 2014); en estas investigaciones, se analiza el ciclo de vida de recubrimientos absorbentes termosolares. El trabajo de (Altun-Çiftçioğlu et al., 2016), muestra el proceso de obtención de una superficie absorbente solar de 1 metro cuadrado de recubrimiento (unidad funcional); para su fabricación, puede apreciarse el uso de diversos materiales como: Níquel, ácido sulfhídrico, carbonado de sodio, hidróxido de sodio y agua, todos en diversas proporciones. Se muestra también que, para la obtención de la unidad funcional de recubrimiento solar, se necesitaron 6.55 MJ de energía eléctrica, además para el tratamiento de la superficie metálica sobre la que se deposita el recubrimiento, se requirieron 4.678 MJ de energía eléctrica adicionales; mientras que, durante el proceso de obtención del recubrimiento de hollín, se utilizaron 2.160 MJ de energía eléctrica, y fue únicamente durante el proceso de obtención del aceite esencial, si este proceso se realizará con concentración solar, el consumo de energía eléctrica sería nulo. Es importante resaltar, que cada consumo de energía eléctrica se traduce en emisiones de bióxido de carbono equivalente, por lo que, puede concluirse que el recubrimiento desarrollado es de bajo impacto ambiental, no utiliza aditivos contaminantes y tampoco tiene un proceso sofisticado ni contaminante durante su fabricación, por el contrario, genera una estrategia para dar valor agregado a desechos sólidos y de biomasa residual, por lo que es un recubrimiento ecológico.

En cuanto a aspectos económicos relacionados con el recubrimiento desarrollado donde se incorpora el material funcional, el costo de producción de un litro de la pintura desarrollada es de aproximadamente 1 dólar (USD); eso representa sólo el costo del requerimiento de energía eléctrica (30 kWh / litro; y \$ 0.033USD / kWh en México), porque los materiales utilizados son desechos sólidos sin valor económico en México en este momento; Además, en muchos casos, quienes generan estos

residuos pagan la recolección. Esta pintura es fácil de hacer y aplicar en tecnologías solares térmicas.

A decir de las tecnologías de aplicación, se abordaron dos formas de aplicación del material funcional, en forma de recubrimiento, y en forma de material particulado. En ambos casos las tecnologías que se estudiaron mostraron resultados interesantes en cuanto al uso del hollín. En relación a los parámetros térmicos evaluados, en la cocina solar, la potencia de cocción estándar, el rendimiento térmico, el tiempo de calentamiento y cocción, se registraron valores más altos cuando la cocina solar utilizó el recubrimiento propuesto, que cuando se utilizó la pintura para alta temperatura reportada en la literatura científica (González Avilés et al., 2014; Sosa et al., 2014); estos parámetros, muestran, desde una perspectiva funcional, el mejor desempeño de la cocina solar como dispositivo de uso final, con el recubrimiento de hollín, lo que se debe a una alta absorción solar de este material. En relación a deshidratador solar de madera, el material logró una eficiencia térmica del 20%, por encima del valor promedio para secadores que se sitúa en el 18% (Chavan et al., 2011), aunado a la geometría compuesta (doble inclinación), esta tecnología mostró resultados favorables también con la presencia del hollín (López-Sosa et al., 2019). Y, en el caso del calentador solar de aire, se ha mostrado una nueva alternativa de acumulación térmica que contrasta con los resultados obtenidos en relación a la literatura de la especialidad (El-Sebaei et al., 2007; Saxena et al., 2015), porque el reservorio propuesto, utiliza materiales pasivos de bajo impacto ambiental y sugiere el hollín como catalizador de absorción solar; en esta propuesta se trabaja en la sistematización de resultados para presentar aportaciones tecnológica en el ámbito del calentamiento solar de aire.

De esta forma, el hollín ha demostrado ser un material funcional, fototérmico, para su aplicación en sistemas termosolares, y es competitivo con los materiales convencionales para las tecnologías analizadas (Chavan et al., 2011; Cuce & Cuce, 2013; El-Sebaei et al., 2007; Herez, Ramadan, & Khaled, 2018; Saxena et al., 2015). Como recubrimiento es eficiente, no sólo por el hecho de tener materiales funcionales provenientes de residuos, sino porque es bastante sencilla su elaboración como recubrimiento absorbente solar, fácil de aplicar, como una pintura,

y es de bajo costo. Como material particulado, su aplicación es inmediata, y solo precisa de dispersión y homogeneidad en la distribución para servir como reservorio térmico.

Finalmente, en términos operativos, ya sea en recubrimiento o como material particulado, el hollín representa una propuesta útil para tecnologías termosolares que se implementan en el sector rural (M. González-Avilés et al., 2017; Luis Bernardo López-Sosa et al., 2019). Puesto que no siempre es posible realizar reparaciones de las tecnologías implementadas en lugares marginados, la capacidad de aprovechamiento de este material representa una alternativa asequible y funcional. Además, se puede catalogar al hollín como un material sustentable para aplicaciones energéticas. Cumple con los parámetros ambientales, económicos, energético-funcionales, y proporciona aspectos potencialmente beneficiosos a largo plazo para la sociedad. Por lo que se vislumbran múltiples aplicaciones que abonen al uso sistemático y cada vez con mayor versatilidad de este material tan interesante.

Capítulo 5: Conclusiones.

En esta sección se comenta respecto a las conclusiones generales que se han derivado de la presente investigación, así como del alcance, trabajo realizado y trabajo complementario, de forma paralela, durante la formación académica.

5.1. Conclusiones y trabajo futuro.

De forma general se puede concluir que el hollín de biomasa forestal (HBF) y el hollín de cenizas de fullereno (SCF), son materiales fototérmicos útiles para aplicaciones tecnológicas como absorbentes de energía solar. Estos materiales presentan grandes cantidades de carbono amorfo y cierta presencia de trazas cristalinas con dominio grafitico. La capacidad de absorción y conductividad térmica de estos materiales demuestran la alta eficiencia para ser utilizados como recubrimientos en aplicaciones con tecnologías termosolares. Con base en las técnicas de caracterización empleadas, es importante señalar que el carbono pseudo-amorfo tiene capacidad de absorción de energía solar debido a los enlaces sp^2 - sp^3 presentes en este tipo de carbono, asociados al dominio grafitico del material, según lo determinado por espectroscopía Raman y XPS. Esto representa una línea adicional de investigación para trabajos futuros. Debido a su amorfismo las propiedades ópticas de reflectancia en el espectro solar son favorables para mostrar una alta absortancia solar, que se traduce, de acuerdo a su modo vibracional, en energía térmica que coadyuva en la generación de energía termosolar.

De forma particular se puede concluir que:

- Los hollines comercial, soot carbón fullerene y morphed grapehenes, y de biomasa forestal puede ser utilizados como materiales fototérmicos. Presentan valores de absortancia solar por encima del 90%. Su uso estará determinado por la accesibilidad del material.

- La cantidad de amorfismo que existe en los hollines determina su capacidad fototérmica. Por lo que el hollín de biomasa forestal es el que presenta mejores propiedades.
- El procesamiento mediante molienda mecánica de alta y baja energía, ha permitido conocer que: para hollín de biomasa forestal el molino planetario es suficiente para desaglomerar el material, en molinos del tipo SPEX 8000, no se logra ninguna fase de transformación, por lo que no es necesario su uso. En cambio, para el hollín comercial, el molino planetario solo aglomera el material, se requiere de molienda de alta energía para lograr un cambio de fase, en este caso los morphed graphene a partir de las 3 horas de molienda.
- De forma particular, el hollín de biomasa forestal (HBF) es un material fototérmico útil para su aplicación en absorbedores de energía solar. Es un material de bajo costo y bajo impacto ambiental por ser un residuo de biomasa.
- El HBF presenta una gran cantidad de carbono amorfo, además cierta presencia de trazas cristalinas con dominio grafitico; lo cual se identificó mediante DRX y MET. La capacidad de absorción y la conductividad térmica de este material, muestran una alta eficiencia del recubrimiento para aplicaciones en tecnologías termosolares.
- Mediante las técnicas de caracterización utilizadas, es relevante mencionar que el carbono pseudoamorfo del hollín de biomasa forestal, tiene la capacidad de absorción de energía solar debido a los enlaces sp^2 - sp^3 presentes en este tipo de carbono, asociados al dominio grafitico del material, que se ha determinado mediante espectroscopía Raman y análisis XPS, esto representa una línea de investigación adicional para trabajos futuros.
- Uno de los resultados más relevantes de esta investigación, es la propuesta de un nuevo recubrimiento de absorción de energía solar a partir de

materiales de desecho y materiales reciclados como el poliestireno expandido. Este recubrimiento representa una propuesta ecológica que fomenta el uso de ecomateriales, es de bajo costo, y fácil de replicar, por lo que puede utilizarse de forma sencilla en tecnologías termosolares que se utilicen en el sector rural, donde no siempre resulta posible acceder a materiales sofisticados.

- El aglutinante desarrollado representa una alternativa ecológica y complementaria para la generación de un nuevo recubrimiento de absorción de energía solar, pues se compone de desechos de biomasa y material reciclado, no influye en la capacidad fototérmica del material funcional (HBF) y muestra fácil replicabilidad, así como bajo costo.
- La comparación del desempeño fototérmico, en sustratos metálicos, de los hollines estudiados, comparados con pintura de alta temperatura (comex ®), pero bajo costo, y películas selectivas altamente absorbentes (solkote ®), pero de costo elevado, ha mostrado que los recubrimientos de hollín son competitivos.
- En cuanto a la degradación del recubrimiento desarrollado, puede soportar temperatura de operación mayores a 200 °C, el proceso de envejecimiento acelerado evidenció que el material no pierde sus propiedades optotérmicas con la exposición a la intemperie, y en cuanto a pruebas de desempeño mecánico, puede soportar ralladuras y fricción mecánica. Por lo que es útil para su aplicación y uso en colectores solares.
- Además, se ha mostrado que el recubrimiento que se propone es útil en tecnologías solares térmicas. En una cocina y un secador solar para madera, así como en un calentador solar para aire, aplicado como recubrimiento y material particulado, ha mostrado resultados favorables competitivos con

materiales fototérmicos convencionales para la operación de esas tecnologías.

Trabajo futuro.

- Se pretende realizar la estimación de la selectividad de los hollines comerciales.
- Se ha identificado una línea de trabajo a partir de estimar el comportamiento fotoeléctrico de todos los tipos de hollín que se estudiaron en esta investigación. Se supone, como hipótesis, que estos materiales pueden ser utilizados como fotogeneradores para ser aplicados en celdas solares.
- También, se pretende realizar análisis comparativos con otras pinturas comerciales altamente selectivas, determinando su desempeño en todas las tecnologías evaluadas con la presencia de hollín como material fototérmico.

5.2. Alcance, recomendaciones y trabajo complementario.

De forma simultánea, complementariamente a esta investigación y en convergencia con el proceso de formación doctoral, se generaron las siguientes actividades y productos académicos:

Artículos en revistas indexadas del Journal Citation Report vinculadas a la presente investigación:

- L. B. **López-Sosa**, M. González-Avilés, M. Hernández-Ramírez, A. Medina-Flores, I. T López-Luke, M Bravo-Sánchez and J. Zárate-Medina (2020). Ecological solar absorber coating: A proposal for the use of residual biomass and recycled materials for energy conversion. Solar Energy Vol. 202, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.03.102>

- L. B. **López-Sosa**, M. González-Avilés, M. Hernández-Ramírez, A. Medina-Flores, I. Santos-Ramos and J. Zárate-Medina (2019). Electron microscopy characterization of forest biomass soot as solar energy absorption material. *Microsc. Microanal.* 25 (Suppl 2), 2019. <https://doi:10.1017/S1431927619011905>.
- **L.B., López-Sosa**, L.M., Hernández-Ramírez, M., González-Avilés, H., Servín-Campuzano, J., Zárate-Medina. (2018). DEVELOPMENT A LOW-COST SOLAR ABSORBER COATING BASED ON SOOT OF BIOMASS-FOREST: THERMAL CHARACTERIZATION AND APPLICATION IN A SOLAR COOKING SYSTEM. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol 17, No 2. pp. 651-668. <https://doi.org/10.24275/10.24275>

Además, de forma complementaria a la formación doctoral y a los productos académicos comprometidos, se obtuvieron:

- 3 artículos en revistas JCR.
- 3 artículos en revistas indexadas
- 14 publicaciones en memorias arbitradas de congresos nacionales e internacionales
- 3 artículos de divulgación científica en revistas indexadas por conacyt
- 2 Solicitudes de patentes antes el IMPI
- Un software registrado ante INDAUTOR
- 16 conferencias por invitación
- 3 estancias de investigación: Universidad de Houston, Universidad Carlos III de Madrid en España, y el Instituto de Investigación en Energías Renovables de la UNAM.

Referencias

- Akhavan, O. (2015). Bacteriorhodopsin as a superior substitute for hydrazine in chemical reduction of single-layer graphene oxide sheets. *Carbon*, *81*(1), 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.044>
- Al-Qadiri, H. M., Al-Alami, N. I., Al-Holy, M. A., & Rasco, B. A. (2008). Using Fourier transform infrared (FT-IR) absorbance spectroscopy and multivariate analysis to study the effect of chlorine-induced bacterial injury in water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *56*(19), 8992–8997. <https://doi.org/10.1021/jf801604p>
- Allwood, J. M. (2012). *The Future in Practice: The State of Sustainability Leadership_sustainable materials - with both eyes open*. 3. Retrieved from <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.592.8127&rep=rep1&type=pdf>
- Almeida, R. M., Fortes, L. M., & Gonçalves, C. C. (2011). Sol-gel derived photonic bandgap coatings for solar control. *Optical Materials*, *33*(12), 1867–1871. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.03.010>
- Altun-Çiftçiöğlü, G. A., Gökulu, O., Kadirgan, F., & Kadirgan, M. A. N. (2016). Life cycle assessment (LCA) of a solar selective surface produced by continuous process and solar flat collectors. *Solar Energy*, *135*, 284–290. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.05.049>
- Andreev, S., Purgina, D., Bashkatova, E., Garshev, A., Maerle, A., Andreev, I., ... Khaitov, M. (2015). Study of fullerene aqueous dispersion prepared by novel dialysis method: Simple way to fullerene aqueous solution. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, *23*(9), 792–800. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2014.998758>
- Andrievsky, G. V., Klochkov, V. K., Bordyuh, A. B., & Dovbeshko, G. I. (2002). Comparative analysis of two aqueous-colloidal solutions of C60 fullerene with help of FTIR reflectance and UV-Vis spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, *364*(1–2), 8–17. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01305-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01305-2)
- Armendáriz-Arnez, C., Edwards, R. D., Johnson, M., Rosas, I. A., Espinosa, F., & Masera, O. R. (2010). Indoor particle size distributions in homes with open fires and improved Patsari cook stoves. *Atmospheric Environment*, *44*(24), 2881–2886. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.04.049>
- Arnoldo Bndoni. (2003). *Los Recursos Vegetales Aromáticos en Latinoamérica CYTED CIENCIA Y TECNOLOGIA PARA EL DESARROLLO*. Retrieved from https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/38725277/Bandoni_LOS_RECursos_VEGETALES_AROMATICOS_EN_LATINOAMERICA.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1557948629&Signature=HSrHJHTfUTjWnWxvzbz7eEm3WPg%25253D&response-content-disposition=inline
- Askeland, D. R., & Phulé, P. P. (2004). *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Thomson.

- ASTM International. (2016). ASTM G154-16. Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials. *Astm G154-16*, 1–11. <https://doi.org/10.1520/G0154-16.2>
- ASTMD3359. (2012). *Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test 1* (pp. 1–8). pp. 1–8. <https://doi.org/10.1520/D3359-09E02.2>
- Atchuta, S. R., Sakthivel, S., & Barshilia, H. C. (2019a). Nickel doped cobaltite spinel as a solar selective absorber coating for efficient photothermal conversion with a low thermal radiative loss at high operating temperatures. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 200(April), 109917. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109917>
- Atchuta, S. R., Sakthivel, S., & Barshilia, H. C. (2019b). Transition metal based $Cu_xNi_yCo_z-x-yO_4$ spinel composite solar selective absorber coatings for concentrated solar thermal applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 189(September 2018), 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.09.033>
- Atkinson, C., Sansom, C. L., Almond, H. J., & Shaw, C. P. (2015). Coatings for concentrating solar systems - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.015>
- Battistoni, C., Mattoño, G., & Paparazzo, E. (1985). Quantitative surface analysis by XPS: A comparison among different quantitative approaches. *Surface and Interface Analysis*, 7(3), 117–121. <https://doi.org/10.1002/sia.740070303>
- Benjamin, J. S. (1990). Mechanical alloying — A perspective. *Metal Powder Report*, 45(2), 122–127. [https://doi.org/10.1016/S0026-0657\(10\)80124-9](https://doi.org/10.1016/S0026-0657(10)80124-9)
- Bilokur, M., Gentle, A. R., Arnold, M. D., Cortie, M. B., & Smith, G. B. (2019). High temperature optically stable spectrally-selective $Ti_{1-x}Al_xN$ -based multilayer coating for concentrated solar thermal applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 200(March), 109964. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109964>
- Böer, K. W. (1986). *Advances in Solar Energy An Annual Review of Research and Development* (Vol. 3). <https://doi.org/10.3389/978-2-88945-632-1>
- Bond, T. C., & Bergstrom, R. W. (2006). Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review. *Aerosol Science and Technology*, 40(1), 27–67. <https://doi.org/10.1080/02786820500421521>
- Boubault, A., Ho, C. K., Hall, A., Lambert, T. N., & Ambrosini, A. (2017). Durability of solar absorber coatings and their cost-effectiveness. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 166(November 2016), 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.03.010>
- Calderon, H. A., Alvarez Ramirez, F., Barber, D., Hadjiev, V. G., Okonkwo, A., Ordoñez Olivares, R., ... Robles Hernandez, F. C. (2019). Enhanced elastic behavior of all-carbon composites reinforced by in situ synthesized morphed graphene. *Carbon*, 153, 657–662. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.07.012>

- Calderon, H. A., Estrada-Guel, I., Alvarez-Ramírez, F., Hadjiev, V. G., & Robles Hernandez, F. C. (2016). Morphed graphene nanostructures: Experimental evidence for existence. *Carbon*, *102*, 288–296. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.056>
- Calderon, H. A., Ramírez, F. A., Guel, I. E., Hadjiev, V. G., & Hernandez, F. C. R. (2016). Electron Microscopy of Morphed Graphene Nanostructures Synthesized by Mechanical Milling. *Microscopy and Microanalysis*, *22*(S3), 1250–1251. <https://doi.org/10.1017/s1431927616007091>
- Cao, F., McEnaney, K., Chen, G., & Ren, Z. (2014). A review of cermet-based spectrally selective solar absorbers. *Energy and Environmental Science*, *7*(5), 1615–1627. <https://doi.org/10.1039/c3ee43825b>
- Carabali, G., Castro, T., De La Cruz, W., Peralta, O., Varela, A., Amelines, O., ... Molina, L. (2016). Morphological and chemical characterization of soot emitted during flaming combustion stage of native-wood species used for cooking process in western Mexico. *Journal of Aerosol Science*, *95*, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2016.01.008>
- Carrión, A. O. (2019). *PROPUESTA ECOTECNOLÓGICA DE CALEFACCIÓN CON APROVECHAMIENTO TERMO-SOLAR*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Chavan, B. R.; Yakupitiyage, A.; Kumar, S. (2011). Drying performance, quality characteristics, and financial evaluation of Indian Mackerel (*Rastrilliger kangurta*) dried by a solar tunnel dryer. *Thammasat Int. J. Sc. Tech*, *2*(16), 11–25.
- Chávez, A., Vargas, G., & Almanza, J. M. (2008). Caracterización y preparación de ceniza volante para su uso como recubrimientos cerámicos sobre substratos metálicos. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, *47*(6), 333–338. <https://doi.org/10.3989/cyv.2008.v47.i6.158>
- Cheng, X., Yokozeki, T., Yamamoto, M., Wang, H., Wu, L., Koyanagi, J., & Sun, Q. (2017). The decoupling electrical and thermal conductivity of fullerene/polyaniline hybrids reinforced polymer composites. *Composites Science and Technology*, *144*, 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.03.030>
- Chu, P. K., & Li, L. (2006). Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Materials Chemistry and Physics*, *96*(2–3), 253–277. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.048>
- Cohen, G. (1998). Solar Thermal Electric: *Power Engineering*, pp. 16–17.
- Correa, F., Gonzalez, M., Servin, H., Marquez, F., Rutiaga, J. G., Lemus, A. A., ... Alonso, V. (2014). Development of a selective low cost absorbing surface based on soot for solar thermal applications. *Energy Procedia*, *57*, 1565–1572. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.10.148>
- Cruz, J. (2010). *Recubrimientos de fosfatados sobre acero 304 sensibilizado (Tesis-Maestría)*. Instituto Politécnico Nacional.

- Cuce, E., & Cuce, P. M. (2013). Theoretical investigation of hot box solar cookers having conventional and finned absorber plates. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 10(3), 238–245. <https://doi.org/10.1093/ijlct/ctt052>
- D. P. Baldwin, R. W. Jones, J. F. M. (1991). *Photoacoustic and Photothermal Phenomena III: Proceedings of the 7th International*. Springer Series in Optical Sciences 69.
- Diamantino, T. C., Gonçalves, R., Nunes, A., Páscoa, S., & Carvalho, M. J. (2017). Durability of different selective solar absorber coatings in environments with different corrosivity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 166, pp. 27–38. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.03.004>
- Duffie, J. a., Beckman, W. a., & Worek, W. M. (2003). Solar Engineering of Thermal Processes, 4nd ed. In *Journal of Solar Energy Engineering* (Vol. 116). <https://doi.org/10.1115/1.2930068>
- El-Sebaai, A. A., Aboul-Enein, S., Ramadan, M. R. I., & El-Bialy, E. (2007). Year round performance of double pass solar air heater with packed bed. *Energy Conversion and Management*, 48(3), 990–1003. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.08.010>
- Energía, S. de. (2019). Balance Nacional de Energía 2018. In *Экономическое Развитие России* (Vol. 25). Retrieved from <https://www.gob.mx/sener/documentos/balance-nacional-de-energia-2018>
- Ess, M. N., Ferry, D., Kireeva, E. D., Niessner, R., Ouf, F. X., & Ivleva, N. P. (2016). In situ Raman microspectroscopic analysis of soot samples with different organic carbon content: Structural changes during heating. *Carbon*, 105, 572–585. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.056>
- Farchado, M., Rodríguez, J. M., San Vicente, G., Germán, N., & Morales, A. (2018). Optical parameters of a novel competitive selective absorber for low temperature solar thermal applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 178(December 2017), 234–239. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.01.031>
- Fernandes, J. C. S., Nunes, A., Carvalho, M. J., & Diamantino, T. C. (2017). Degradation of selective solar absorber surfaces in solar thermal collectors – An EIS study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 160(March 2016), 149–163. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.10.015>
- Feynman, R. (n.d.). *QED by Richard Feynman.pdf*.
- Fudholi, A., & Sopian, K. (2019). A review of solar air flat plate collector for drying application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 102(December 2017), 333–345. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.032>
- Gaddam, C. K., & Vander Wal, R. L. (2013). Physical and chemical characterization of SIDI engine particulates. *Combustion and Flame*, 160(11), 2517–2528. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.05.025>

- Gao, M., Zhu, L., Peh, C. K., & Ho, G. W. (2019a). Solar absorber material and system designs for photothermal water vaporization towards clean water and energy production. *Energy and Environmental Science*, 12(3), 841–864. <https://doi.org/10.1039/c8ee01146j>
- Gao, M., Zhu, L., Peh, C. K., & Ho, G. W. (2019b). Solar absorber material and system designs for photothermal water vaporization towards clean water and energy production. *Energy and Environmental Science*, 12(3), 841–864. <https://doi.org/10.1039/c8ee01146j>
- García, M. T., Gracia, I., Duque, G., Lucas, A. de, & Rodríguez, J. F. (2009). Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process. *Waste Management*, 29(6), 1814–1818. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.01.001>
- Gilham, R. J. J., Spencer, S. J., Butterfield, D., Seah, M. P., & Quincey, P. G. (2008). On the applicability of XPS for quantitative total organic and elemental carbon analysis of airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*, 42(16), 3888–3891. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.007>
- Ginley, D. S., & Cahen, D. (2011). Fundamentals of materials for energy and environmental sustainability. *Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability*, pp. 1–753. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511718786>
- Gökulu, O., Altun, G. A., Lu, Ç. İ. F. T. Ç. İ. O. Ğ., & Ne, M. A. (2011). *Cradle to Gate Life Cycle Assessment of Continuous Production for Solar Collector Selective Surface Güneş Kollektörü Seçici Yüzeyi Sürekli Üretimi için Beşikten Kapıya Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi Özet*. 23(4).
- González-Avilés, M., López-Sosa, L. B., Servín-Campuzano, H., & González-Pérez, D. (2017). Adopción tecnológica sustentable de cocinas solares en comunidades indígenas y rurales de michoacán. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 16(1), 271–280.
- González-Avilés, Mauricio, Bernardo López Sosa, L., & Servín Campuzano, H. (2017). Evaluation framework for small-dimension solar cookers Cómo citar: Marco de evaluación para cocinas solares de pequeña dimensión. *Acta Universitaria*, 27(10), 69–75. <https://doi.org/10.15174/au.2017.1214>
- Granqvist, C. G. (1991). Solar energy materials - Overview and some examples. *Applied Physics A Solids and Surfaces*, 52(2), 83–93. <https://doi.org/10.1007/BF00323721>
- Granqvist, Claes G. (2003). Solar Energy Materials. *Advanced Materials*, 15(21), 1789–1803. <https://doi.org/10.1002/adma.200300378>
- Grayson, H. (1987). *Monoterpenoids 0*. (January 1985).
- Haerle, R., Riedo, E., Pasquarello, A., & Baldereschi, A. (2002). (formula presented) hybridization ratio in amorphous carbon from C (formula presented) core-level shifts: X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles calculation. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 65(4), 1–9.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.045101>

Harris, L., & Washwell, E. R. (1972). Optical and Electrical Properties of Bismuth Deposits Doped With Tellurium. *J Opt Soc Am*, 62(10), 1162–1164.

<https://doi.org/10.1364/JOSA.62.001162>

Heidenreich, R. D., Hess, W. M., & Ban, L. L. (1968). A test object and criteria for high resolution electron microscopy. *Journal of Applied Crystallography*, 1(1), 1–19.

<https://doi.org/10.1107/s0021889868004930>

Herez, A., Ramadan, M., & Khaled, M. (2018). Review on solar cooker systems: Economic and environmental study for different Lebanese scenarios. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(August 2017), 421–432.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.021>

Jabbari, E., & Peppas, N. A. (1993). Use of ATR-FTIR To Study Interdiffusion in Polystyrene and Poly(vinyl methyl ether). *Macromolecules*, 26(9), 2175–2186.

<https://doi.org/10.1021/ma00061a006>

Jawhari, T., Roid, A., & Casado, J. (1995). Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon*, 33(11), 1561–1565.

[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00117-V](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00117-V)

Jean-Baptiste Donnet, Roop Chand Bansal, M.-J. W. (1993). *Carbon black: science and technology*. CRC Press.

Justin Raj, C., Kim, B. C., Cho, B. B., Cho, W. J., Kim, S. J., Park, S. Y., & Yu, K. H. (2016).

Electrochemical supercapacitor behaviour of functionalized candle flame carbon soot. *Bulletin of Materials Science*, 39(1), 241–248. <https://doi.org/10.1007/s12034-015-1113-7>

Jyothi, J., Chaliyawala, H., Srinivas, G., Nagaraja, H. S., & Barshilia, H. C. (2015). Design and fabrication of spectrally selective TiAlC/TiAlCN/TiAlSiCN/TiAlSiCO/TiAlSiO tandem absorber for higher temperature solar thermal power applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 140, 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.04.018>

Kabeel, A. E., Hamed, M. H., Omara, Z. M., & Kandael, A. W. (2017). Solar air heaters: Design configurations, improvement methods and applications – A detailed review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70(December), 1189–1206.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.021>

Kakunuri, M., & Sharma, C. S. (2015). Candle Soot derived Fractal-like Carbon Nanoparticles Network as High-Rate Lithium Ion Battery Anode Material.

Electrochimica Acta, 180, 353–359. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.124>

Kalasinsky, V. F., & McDonald, J. T. (1983). *GC / FTIR Spectra of Terpenes* *. 21, 193–200.

Kalogirou, S. A. (2004). Solar thermal collectors and applications. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 30). <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2004.02.001>

- Karaipekli, A., Biçer, A., Sarı, A., & Tyagi, V. V. (2017). Thermal characteristics of expanded perlite/paraffin composite phase change material with enhanced thermal conductivity using carbon nanotubes. *Energy Conversion and Management*, *134*, 373–381. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.12.053>
- Katumba, G., Lu, J., Olumekor, L., Westin, G., & Wäckelgård, E. (2005). Low cost selective solar absorber coatings: Characteristics of carbon-in-silica synthesized with sol-gel technique. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 36, pp. 33–43. <https://doi.org/10.1007/s10971-005-4793-4>
- Kennedy, C. (2002). Review of mid-to high-temperature solar selective absorber materials. *NREL Technical Report*, (July), 1–58. <https://doi.org/10.2172/15000706>
- Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K., & Huffman, D. R. (1990). Solid C60: a new form of carbon. *Nature*, *347*(6291), 354–358. <https://doi.org/10.1038/347354a0>
- Kundapur, A., & Sudhir, C. V. (2009). Proposal for New World Standard. *Journal of Engineering Science and Technology*, *4*(3), 272–281.
- Lamnatou, C., & Chemisana, D. (2017). Concentrating solar systems: Life Cycle Assessment (LCA) and environmental issues. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *78*(December 2016), 916–932. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.065>
- Liang, C. J., Liao, J. D., Li, A. J., Chen, C., Lin, H. Y., Wang, X. J., & Xu, Y. H. (2014). Relationship between wettabilities and chemical compositions of candle soots. *Fuel*, *128*, 422–427. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.039>
- Liang, C. Y., & Krimm, S. (1958). Infrared spectra of high polymers. VI. Polystyrene. *Journal of Polymer Science*, *27*(115), 241–254. <https://doi.org/10.1002/pol.1958.1202711520>
- López-rivera, D., Rhenals-montoya, P., Tangarife-zapata, M. A., Vega-ordóñez, K., Rendón-castrillón, L., & Ramírez-carmona, Y. V. M. (2013). *López-Rivera et al. (2013) 991*. 991–1003.
- López-Sosa, L.B.aEmail Author, Hernández-Ramírez, L.M.b, González-Avilés, M.c, Servín-Campuzano, H.b, Zárate-Medina, J. (2018). Development a low-cost solar absorber coating based on soot of biomass-forest: Thermal characterization and application in a solar cooking system. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, *17*(2), 651–668. <https://doi.org/10.24275/uam/izt/dcbi/revmexingquim/2018v17n2/LopezL>
- López-sosa, L. B., González-avilés, M., & Hernández-ramírez, L. M. (2020). Ecological solar absorber coating : A proposal for the use of residual biomass and recycled materials for energy conversion. *Solar Energy*, *202*(December 2019), 238–248. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.03.102>
- López-Sosa, L. B., González-Avilés, M., Hernández-Ramírez, M., Medina-Flores, A., Santos-Ramos, I., & Zárate-Medina, J. (2019). Electron microscopy characterization of forest biomass soot as solar energy absorption material. *Microscopy and Microanalysis*, *25*(S2), 2234–2235. <https://doi.org/10.1017/s1431927619011905>

- López-Sosa, L.B., Zárate-Medina, J., Hernández-Ramírez, L. M., Servín-Campuzano, H., & González-Avilés, M. (2018). Development a low-cost solar absorber coating based on soot of biomass-forest: Thermal characterization and application in a solar cooking system. *Revista Mexicana de Ingeniera Quimica*.
- López-Sosa, Luis Bernardo, Núñez-González, J., Beltrán, A., Morales-Máximo, M., Morales-Sánchez, M., Serrano-Medrano, M., & García, C. A. (2019). A new methodology for the development of appropriate technology: A case study for the development of a wood solar dryer. *Sustainability (Switzerland)*, *11*(20).
<https://doi.org/10.3390/su11205620>
- López, L. B. (2018). Desarrollo De Un Recubrimiento Absorbente Solar De Bajo Costo Basado En Hollín De Biomasa Forestal: Caracterización Térmica Y Aplicación En Un Sistema De Cocción Solar. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, *17*(2), 651–668.
<https://doi.org/10.24275/uam/izt/dcbi/revmexingquim/2018v17n2/lopezl>
- Luis Bernardo López-Sosa, Mauricio González Avilés, D. G.-P. (2014). *Cocina Solar: Alternativa Energética Sustentable*. Editorial Académica Española.
- Ma, D., Ding, H., Wang, X., Yang, N., & Zhang, X. (2017). The unexpected thermal conductivity from graphene disk, carbon nanocone to carbon nanotube. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, *108*, 940–944.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.12.092>
- Manrique, J. A. (1984). *Fundamentos y aplicaciones fototérmicas*. Harper & ROW Latinoamericana.
- Manzano-Agugliaro, F., Alcayde, A., Montoya, F. G., Zapata-Sierra, A., & Gil, C. (2013). Scientific production of renewable energies worldwide: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *18*, 134–143. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.020>
- Martins, J. V., Artaxo, P., Liousse, C., Reid, J. S., Hobbs, P. V., & Kaufman, Y. J. (1998).)•// U. *103*(98), 41–50.
- Masera, O., Edwards, R., Arnez, C. A., Berrueta, V., Johnson, M., Bracho, L. R., ... Smith, K. R. (2007). Impact of Patsari improved cookstoves on indoor air quality in Michoacán, Mexico. *Energy for Sustainable Development*, *11*(2), 45–56.
[https://doi.org/10.1016/S0973-0826\(08\)60399-3](https://doi.org/10.1016/S0973-0826(08)60399-3)
- Masera, O. R., Díaz, R., & Berrueta, V. (2005). From cookstoves to cooking systems: the integrated program on sustainable household energy use in Mexico. *Energy for Sustainable Development*, *9*(1), 25–36. [https://doi.org/10.1016/S0973-0826\(08\)60480-9](https://doi.org/10.1016/S0973-0826(08)60480-9)
- Mittal, M., Niles, R. K., & Furst, E. M. (2010). Flow-directed assembly of nanostructured thin films from suspensions of anisotropic titania particles. *Nanoscale*, *2*(10), 2237–2243. <https://doi.org/10.1039/c0nr00275e>
- Nannapaneni, R., Chalova, V. I., Crandall, P. G., Ricke, S. C., Johnson, M. G., & O'Bryan, C.

- A. (2009). Campylobacter and Arcobacter species sensitivity to commercial orange oil fractions. *International Journal of Food Microbiology*, 129(1), 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2008.11.008>
- ONU. (2015). United Nations General Assembly. In *Agenda 2030*. <https://doi.org/10.5897/ERR2015>
- Orlando, J., & Soto, M. (2016). *SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS*.
- Pankaj, A., Tewari, K., Singh, S., & Singh, S. P. (2018). Waste candle soot derived nitrogen doped carbon dots based fluorescent sensor probe: An efficient and inexpensive route to determine Hg(II) and Fe(III) from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 5561–5569. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.059>
- Partal Ureña, F., Moreno, J. R. A., & López González, J. J. (2009). Conformational study of (R)-(+)-limonene in the liquid phase using vibrational spectroscopy (IR, Raman, and VCD) and DFT calculations. *Tetrahedron Asymmetry*, 20(1), 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2009.01.024>
- Pawlyta, M., Rouzaud, J. N., & Duber, S. (2015). Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 84(1), 479–490. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.030>
- Perpi, O. (2014). *ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA*. Creative Commons ebook.
- Pettit, R. B. (1983). Accelerated temperature aging of black chrome solar selective coatings. *Solar Energy Materials*, 8(4), 349–361. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(83\)90001-1](https://doi.org/10.1016/0165-1633(83)90001-1)
- Pino, J. A., & Sánchez, M. (2000). Chemical composition of grapefruit oil concentrates. *Journal of Essential Oil Research*, 12(2), 167–169. <https://doi.org/10.1080/10412905.2000.9699489>
- Prasad, M. S., Mallikarjun, B., Ramakrishna, M., Joarder, J., Sobha, B., & Sakthivel, S. (2018a). Zirconia nanoparticles embedded spinel selective absorber coating for high performance in open atmospheric condition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 174(September 2017), 423–432. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.09.032>
- Prasad, M. S., Mallikarjun, B., Ramakrishna, M., Joarder, J., Sobha, B., & Sakthivel, S. (2018b). Zirconia nanoparticles embedded spinel selective absorber coating for high performance in open atmospheric condition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 174(October), 423–432. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.09.032>
- Prasad Yadav, T., Manohar Yadav, R., & Pratap Singh, D. (2012). Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(3), 22–48. <https://doi.org/10.5923/j.nn.20120203.01>
- Randolph J, M. G. (2008). Energy for sustainability. In *Journal of Chemical Information and*

- Modeling* (Vol. 1). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Razeghi, M. (2018). Fundamentals of solid state engineering. In *Fundamentals of Solid State Engineering*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-75708-7>
- Rebollo-Sandoval, H. (2017). Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo). Retrieved from http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083/xmlui/handle/DGB_UMICH/1533
- Rincón, E. A. (2008). Cocinas solares a la vanguardia en México. *Revista Solar*, 27(65), 2–10. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/320856152_Cocinas_Solares_a_la_vanguardia_en_Mexico
- Rincón Mejía, E. A. (1999). Estado del arte de la investigación en energía solar en México. *Cuadernos Fica*, 66(November), 37–39. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1769.6729>
- Rinnerbauer, V., Lenert, A., Bierman, D. M., Yeng, Y. X., Chan, W. R., Geil, R. D., ... Celanovic, I. (2014). Metallic photonic crystal absorber-emitter for efficient spectral control in high-temperature solar thermophotovoltaics. *Advanced Energy Materials*, 4(12), 1–10. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400334>
- Roden, C. A., Bond, T. C., Conway, S., & Osorto Pinel, A. B. (2006). Emission factors and real-time optical properties of particles emitted from traditional wood burning cookstoves. *Environmental Science and Technology*, 40(21), 6750–6757. <https://doi.org/10.1021/es052080i>
- Sánchez-Cruces, E., Barrera-Calva, E., Lavanderos, K., & González, F. (2014). Life cycle analysis (LCA) of solar selective thin films by electrodeposition and by sol-gel techniques. *Energy Procedia*, 57(186), 2812–2818. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.10.314>
- Sánchez-Miño, A. (2010). *Energía Solar Térmica*. Limusa.
- Santiago, R. S. (PROMÉXICO), Emmanuel, N. (PROMÉXICO), Joscha, R. (GIZ), Hermilio, O. N. (GIZ), Manuel, M. F. (IER), Karla, C. V. (IER), ... G., K. (2017). La industria solar fotovoltaica y fototérmica en México. *ProMéxico*, 172. Retrieved from <https://www.promexico.mx/documentos/biblioteca/industria-solar.pdf>
- Saunders, J. a. (1979). *Photothermal Investigations of Liquids and Solids*. <https://doi.org/10.1007/s10641-006-9125-1>
- Saxena, A., Srivastava, G., & Tirth, V. (2015). Design and thermal performance evaluation of a novel solar air heater. *Renewable Energy*, 77, 501–511. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.12.041>
- Schulz, H., Schrader, B., Quilitzsch, R., & Steuer, B. (2002). Quantitative analysis of various citrus oils by ATR/FT-IR and NIR-FT Raman spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 56(1), 117–124. <https://doi.org/10.1366/0003702021954296>

- Seidler-Lozykowska, K., Baranska, M., Baranski, R., & Krol, D. (2010). Raman analysis of caraway (*Carum carvi* L.) single fruits. evaluation of essential oil content and its composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *58*(9), 5271–5275. <https://doi.org/10.1021/jf100298z>
- Servín-Campuzano, H., González-Avilés, M., Sobral, H., Peña-Gomar, M., & López-Miranda, A. (2019). Soot-based coatings for solar cookers: Spectral reflectance and thermal properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *138*(1), 153–162. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08134-7>
- Servín, H., Peña, M., & González, and H. S. (2016). Thermal and optical analysis of selective absorber coatings based on soot for applications in solar cookers. *Journal of Physics: Conference Series*, *755*(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/755/1/011001>
- Singh, S., Bairagi, P. K., & Verma, N. (2018). Candle soot-derived carbon nanoparticles: An inexpensive and efficient electrode for microbial fuel cells. *Electrochimica Acta*, *264*, 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.110>
- Singh, S., Singh, D., Singh, S. P., & Pandey, A. K. (2019). Candle soot derived carbon nanoparticles: Assessment of physico-chemical properties, cytotoxicity and genotoxicity. *Chemosphere*, *214*, 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.112>
- Solar thermal electric plants. Terminology. UNE-206009. (2013). *española*. Retrieved from <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0051182>
- Solargis. (2017). *The world Bank: Solar resource data: Solargis* (p. 2017). p. 2017. Retrieved from <https://solargis.com/es/maps-and-gis-data/download/world>
- Sosa, L.B.L., Avilés, M. G., Pérez, D. G., & Gutiérrez, Y. S. (2014). Rural Solar Cookers, an alternative to reduce the timber resource extraction through the use of renewable energy sources: Technology transfer and monitoring project. *Energy Procedia*, *57*. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.10.151>
- Sosa, Luis Bernardo López, Avilés, M. G., Pérez, D. G., & Gutiérrez, Y. S. (2014). Rural Solar Cookers, an alternative to reduce the timber resource extraction through the use of renewable energy sources: Technology transfer and monitoring project. *Energy Procedia*, *57*(434), 1593–1602. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.10.151>
- Su, Z., Zhou, W., & Zhang, Y. (2011). New insight into the soot nanoparticles in a candle flame. *Chemical Communications*, *47*(16), 4700–4702. <https://doi.org/10.1039/c0cc05785a>
- Suryanarayana, C. (2004). Mechanical alloying and milling. *Mechanical Alloying and Milling*, (May), 1–472. <https://doi.org/10.4150/kpmi.2006.13.5.371>
- Susi, T., Pichler, T., & Ayala, P. (2015). X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms. *Beilstein Journal of Nanotechnology*,

6(1), 177–192. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.17>

Tabor, H. (1961). Solar Collectors, Selective Surfaces, and Heat Engines. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 47(8), 1271–1278.

<https://doi.org/10.1073/pnas.47.8.1271>

Tascón, J. M. D. (2007). Materiales de carbono: Estructuras y formas. *Optica Pura y Aplicada*, 40(2), 149–159.

Thappa, S., Chauhan, A., Sawhney, A., Anand, Y., & Anand, S. (2020). Thermal selective coatings and its enhancement characteristics for efficient power generation through parabolic trough collector (PTC). *Clean Technologies and Environmental Policy*, 22(3), 557–577. <https://doi.org/10.1007/s10098-020-01820-3>

Țucureanu, V., Matei, A., & Avram, A. M. (2016). FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46(6), 502–520.

<https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1157013>

Wamae, W., Suriwong, T., & Threrujirapapong, T. (2018a). Influence of tin content on spectral selectivity and thermal conductivity of Sn–Al₂O₃ solar selective absorber. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 7(1), 1–8.

<https://doi.org/10.1007/s40243-017-0109-1>

Wamae, W., Suriwong, T., & Threrujirapapong, T. (2018b). Influence of tin content on spectral selectivity and thermal conductivity of Sn–Al₂O₃ solar selective absorber. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 7(1), 3–10.

<https://doi.org/10.1007/s40243-017-0109-1>

Wan, D., & Komvopoulos, K. (2007). Tetrahedral and trigonal carbon atom hybridization in thin amorphous carbon films synthesized by radio-frequency sputtering. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(27), 9891–9896. <https://doi.org/10.1021/jp071750z>

Xie, Q., Zhou, S., Wu, S., Zhang, Y., & Zhao, P. (2017). Supercapacitive behavior of laminar-structured carbon cloth with alternating graphene and hybrid nanofibers: A synergistic effect of graphene-coating and post-oxidization. *Applied Surface Science*, 407, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.172>

Xu, K., Du, M., Hao, L., Mi, J., Yu, Q., & Li, S. (2020). A review of high-temperature selective absorbing coatings for solar thermal applications. *Journal of Materiomics*, 6(1), 167–182. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.12.012>

Xue, G., Liu, K., Chen, Q., Yang, P., Li, J., Ding, T., ... Zhou, J. (2017). Robust and Low-Cost Flame-Treated Wood for High-Performance Solar Steam Generation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(17), 15052–15057.

<https://doi.org/10.1021/acsami.7b01992>

Yahya, D. D. (2013). Thermal Performance Testing of Parabolic Solar. *International Journal of Engineering Research and Technology*, 6(3), 323–331.

- Zang, L. (2011). Energy Efficiency and renewable energy through nanotechnology. In *Green Energy and Technology*. <https://doi.org/10.2174/97816080528511120101>
- Zhang, K., Hao, L., Du, M., Mi, J., Wang, J. N., & Meng, J. ping. (2017). A review on thermal stability and high temperature induced ageing mechanisms of solar absorber coatings. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *67*, 1282–1299. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.083>
- Zhang, Q. C., & Mills, D. R. (1992). New cermet film structures with much improved selectivity for solar thermal applications. *Applied Physics Letters*, *60*(5), 545–547. <https://doi.org/10.1063/1.106602>
- Zhang, Y. Y., Chen, S., Xiang, H., & Gong, X. G. (2016). Hybrid crystalline sp²[Formula presented]₃ carbon as a high-efficiency solar cell absorber. *Carbon*, *109*, 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.08.015>
- Zhu, L., Gao, M., Peh, C. K. N., & Ho, G. W. (2019). Recent progress in solar-driven interfacial water evaporation: Advanced designs and applications. *Nano Energy*, *57*(December), 507–518. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.046>
- Ziman, J. M. (n.d.). *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*. Retrieved from <http://www.amazon.com/Electrons-Phonons-Transport-Phenomena-Physical/dp/0198507798>
- Zou, C., Xie, W., & Shao, L. (2016). Functional multi-layer solar spectral selective absorbing coatings of AlCrSiN/AlCrSiON/AlCrO for high temperature applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *153*, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.007>

Anexos

Artículos Publicados

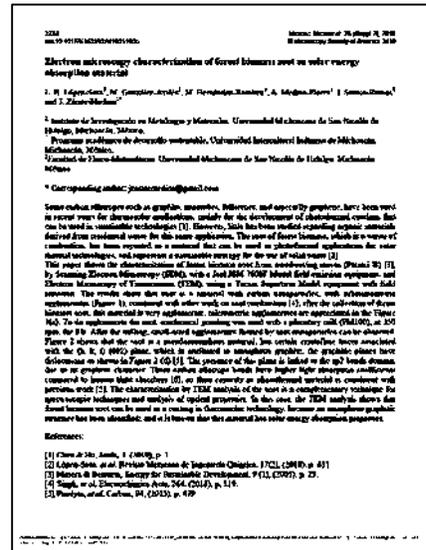
➤ L. B. **López-Sosa**, M. González-Avilés, M. Hernández-Ramírez, A. Medina-Flores, I. T López-Luke, M Bravo-Sánchez and J. Zárate-Medina (2020). Ecological solar absorber coating: A proposal for the use of residual biomass and recycled materials for energy conversion. *Solar Energy* Vol. 202, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.03.102>



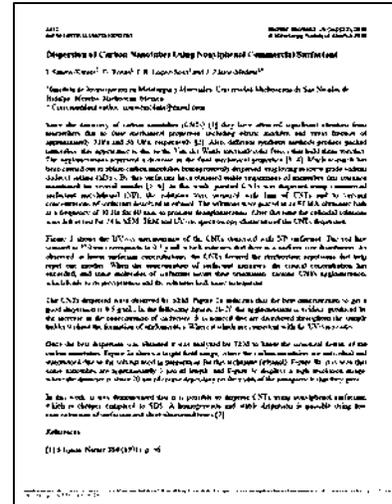
➤ **L.B., López-Sosa**, L.M., Hernández-Ramírez, M., González-Avilés, H., Servín-Campuzano, J., Zárate-Medina. (2018). DEVELOPMENT A LOW-COST SOLAR ABSORBER COATING BASED ON SOOT OF BIOMASS-FOREST: THERMAL CHARACTERIZATION AND APPLICATION IN A SOLAR COOKING SYSTEM. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol 17, No 2. pp. 651-668.



➤ L. B. **López-Sosa**, M. González-Avilés, M. Hernández-Ramírez, A. Medina-Flores, I. Santos-Ramos and J. Zárate-Medina (2019). Electron microscopy characterization of forest biomass soot as solar energy absorption material. *Microsc. Microanal.* 25 (Suppl 2), 2019. <https://doi.org/10.1017/S1431927619011905>



- Santos-Ramos, G-Rosas, **López-Sosa** & Zárata-Medina. Dispersion of Carbon Nanotubes Using Nonylphenol Commercial Surfactant (2019). *Microsc. Microanal.* 25 (Suppl 2), 2019. <https://doi:10.1017/S1431927619012790>



- M. González-Avilés, **L.B.**, López-Sosa, H. Servín-Campuzano (2017). **Evaluation framework for small-dimension solar cookers.** *Acta Universitaria: Multidisciplinary Scientific Journal.* Vol. 27, No. 5, 69-75, ISSN: 0188-6266. <https://doi:10.15174/au.2017.1214>



- M. Morales-Máximo, V.M. Ruíz-García, **L. B. López-Sosa**, and J. G. Rutiaga-Quñones (2020). Exploitation of wood waste of Pinus spp for briquette production: *Applied Sciences*, Vol. 10, No. 2933; <https://doi:10.3390/app10082933>



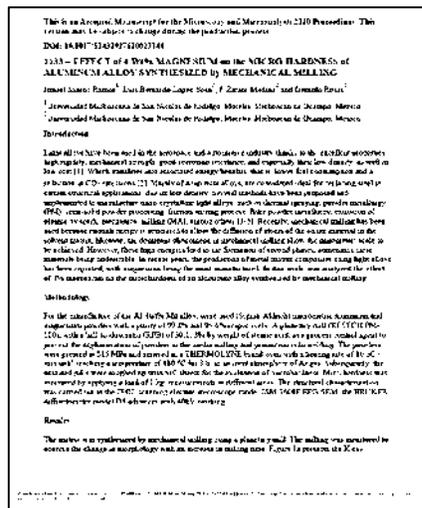
- M. González-Avilés, **L.B.**, López-Sosa, H. Servín-Campuzano, D. González-Pérez. **ADOPTION SUSTAINABLE TECHNOLOGY OF SOLAR COOKERS IN INDIGENOUS AND RURAL COMMUNITIES OF MICHOACAN.** *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol. 16, No. 1 (2017) 273-282



- **Luis Bernardo López-Sosa**, José Núñez-González; Alberto Beltrán; Mario Morales-Máximo; Mario Morales-Sánchez; Montserrat Serrano-Medrano; Carlos A. García. (2019). *A new methodology for the development of appropriate technology: a case study for the development of a wood solar dryer.* *Sustainability* 2019, 11, 5620; <https://doi.org/10.3390/su11205620>



- Santos-Ramos, G-Rosas, **López-Sosa** & Zárate-Medina (2020). EFFECT OF 4 Wt% MAGNESIUM on the MICRO-HARDNESS OF ALUMINUM ALLOY SYNTHESIZED by MECHANICAL MILLING. *Microscopy and Microanalysis*. <https://doi.org/10.1017/S1431927620023144>



- **L. B. López-Sosa, F. Robles-Hernández, M. González-Avilés, M. Hernández-Ramírez, A. Medina-Flores, I. Santos-Ramos and J. Zárate-Medina (2020) Fullerene Carbon Soot Characterization for Application as a New Solar Energy Absorption Material. Microscopy and Microanalysis.**

<https://doi.org/10.1017/S1431927620021406>



- **Software MULTIBERSO, para el análisis multicriterio y de sustentabilidad. Con certificado de registro ante el Instituto Nacional de Derechos de Autor número: 03-2019-091312261900-01.**

