

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO



**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-
MATEMÁTICAS**

“Mat. Luis Manuel Rivera Gutierrez”



División de Estudios de Posgrado

Caracterización Óptica y Térmica de Recubrimientos Absorbentes a Base de Hollín para Estufas Solares

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA FÍSICA

PRESENTA:

M.M.E. HERMELINDA SERVÍN CAMPUZANO

Asesor: Dra. Mary Carmen y Monserrat Peña Gomar
Co-asesor: Dr. Hugo Martín Sobral

Morelia, Michoacán.

Diciembre 2018

Contenido

Agradecimientos	viii
Resumen.....	x
Abstract	xii
Estructuración de la Tesis	xiv
Publicaciones y Actividades Durante el Doctorado	xvi
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Justificación.....	5
1.2 Objetivos	10
1.2.1 Objetivo General	10
1.3 Hipótesis.....	10
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	11
2.1 Recubrimientos Absorbentes en Aplicaciones Solares Térmicas	12
2.2 Parámetros Térmicos.....	14
2.2.1 Potencia de Cocción Estándar	14
2.2.2 Rendimiento Térmico.....	15
2.2.3 Rendimiento Exergético	15
2.2.4 Tiempo de Calentamiento y Periodo de Cocción	16
2.3 Propiedades Ópticas	16
2.3.1 Reflexión	16
2.3.2 Selectividad Espectral	21
2.3.3 Absortancia y Emitancia	21
3. METODOLOGÍA	25
3.1 Protocolo ASAE S580.....	25
3.2 Termogravimetría.....	26
3.3 Composición Elemental por Combustión.....	28
3.4 Espectroscopía.....	28

3.4.1 Espectroscopía Raman	29
3.4.2 Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente	31
3.5 Microscopía Electrónica de Barrido.....	32
3.6 Reflectancia.....	34
4 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	39
4.1 Preparación de Muestras	39
4.2 Diseño y Construcción de la Estufa Solar con CPC de Revolución.....	43
4.3 Elaboración de Recubrimientos	49
4.4 Experimentación Térmica	52
4.5 Experimentación Óptica.....	57
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	63
5.1 Caracterización de Hollines	63
5.1.1 Morfología por Microscopía Electrónica de Barrido	63
5.1.2 Caracterización Estructural por Espectroscopía Raman.....	67
5.1.3 Análisis Elemental por Combustión.....	68
5.1.4 Análisis Termogravimétrico.....	70
5.1.5 Composición Elemental por Espectroscopía de Emisión Óptica por Plasma Acoplada Inductivamente	76
5.1.6 Composición Elemental por Estequiometria	77
5.1.7 Reflectancia de los polvos -de hollín	79
5.1.8 Resumen de la Caracterización de Hollines	82
5.2 Caracterización del Recubrimiento	85
5.2.1 Caracterización Térmica	85
5.2.2 Caracterización Óptica	93
5.2.3 Resumen de la caracterización de los recubrimientos.....	102
5.3 Discusión de Resultados.....	104
6. CONCLUSIONES	111

BIBLIOGRAFÍA.....	113
ANEXOS.....	124
A. Protocolo ASAE S580.....	126
B. Artículo (1) Publicado	129
C. Artículo (2) Enviado.....	134

Lista de Figuras

Figura 1. Zonas con mayor recurso solar.	7
Figura 2. Radiación recibida en la República Mexicana ¹	8
Figura 3. Componentes de la reflexión dependiendo de las superficies [21].	17
Figura 4. Reflectancia de una superficie selectiva hipotética con un corte a 3 μm	18
Figura 5. Distribución de la radiación reflejada por una superficie [21].	18
Figura 6. Distribución de la energía irradiada por el Sol, ordenada por longitud de onda [21].	20
Figura 7. Termograma convencional.	27
Figura 8. Termograma diferencial.....	27
Figura 9. Esquema experimental para el análisis elemental.....	28
Figura 10. Efecto Raman; dispersión Rayleigh, Dispersión de Stokes y Dispersión anti-Stokes.	30
Figura 11. Esquema de la forma de medición en espectroscopía Raman	30
Figura 12. Esquema de la espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).	31
Figura 13. Esquema del funcionamiento de la microscopía electrónica de barrido.	32
Figura 14. Funcionamiento de un Microscopio electrónico de barrido.....	33
Figura 15. Diagrama de bloques para los componentes de un espectrofotómetro.	35
Figura 16. Arreglo óptico del aditamento Praying mantis.	36
Figura 17. Esquema del arreglo óptico de una esfera integradora.	37
Figura 18. Muestras de hollín. a) Resina, b) Fogón de madera y c) Caña de azúcar.	39
Figura 19. Dispositivo para obtener el hollín de resina de pino.	40
Figura 20. Estufa ahorradora de leñas (Patsari) y chacuaco.....	40
Figura 21. Ingenio azucarero y chacuacos.	41
Figura 22. Tamices con diferentes medidas de poro.	41
Figura 23. Tamizadora de polvos.....	42

Figura 24. Prensa hidraulica de laboratorio para eleborar pastillas.....	42
Figura 25. Horno de microondas Titan MPS	43
Figura 26. Estufa solar con CPC de revolución (Estufa solar Jorhejpatarnskua [15])	44
Figura 27. Perfil del colector de la estufa solar.....	46
Figura 28. Estructura de la estufa Solar con CPC de revolución.	46
Figura 29. Diseño por computadora de la estufa solar.....	47
Figura 30. Estructura del colector CPC.....	48
Figura 31. Estufa Solar con CPC de revolución.....	49
Figura 32. a) Pintura negra y b) recubrimiento de hollín.	50
Figura 33. Ollas pintadas con recubrimientos de hollín y pinturas negras.....	50
Figura 34. 3 placas con recubrimiento a base de hollín y 1 con pintura negra.	51
Figura 35. Imágenes de superficies con recubrimientos de hollín (aumento 40X).	52
Figura 36. Esquema experimental para la medición de parámetros térmicos.	52
Figura 37. Desarrollo experimental para obtener los parámetros térmicos.....	53
Figura 38. a) Piranómetro LP02-LI19 y b) Termómetro UNI-T UT325.	55
Figura 39. Analizador térmico simultaneo STA 449 F1 Júpiter y accesorios de crisol para polvos. 55	
Figura 40. Análisis Elemental Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O y diagrama de funcionamiento.	56
Figura 41. Equipo de medición para la reflectancia en el UV-VIS.....	57
Figura 42. Espectrofotómetro UV-VIS-NIR/Cary 5000 Esfera integradora DRA2500.	58
Figura 43. Microscopio y espectrómetro para dispersión Raman (Thermo Scientific Nicolet Almega XR).....	59
Figura 44. Sondas por donde fluye el hollín en suspensión.	60
Figura 45. Espectrómetro Perkin Elmer Inc. - Optima 4300 DV.....	60
Figura 46. Microscopio Electrónico de Barrido / Jeol JSM 7600F.....	62
Figura 47. Imagen MEB de hollín de caña de azúcar.	64
Figura 48. Imagen MEB de hollín de madera (fogón).	65
Figura 49. Imagen MEB de hollín de resina.	65
Figura 50. Tamaño de aglomerados de 35 μm	66
Figura 51. Partículas aglomeradas de hollín de resina.	66
Figura 52. Espectroscopía Raman de tres tipos de hollín.....	67
Figura 53. TGA/DTA para hollín de caña de azúcar con tamaño de partícula pequeña.	71
Figura 54. TGA/DTA de hollín de caña de azúcar con tamaño de partícula grande.....	72
Figura 55. TGA/DTA del hollín de fagon de madera.	73

Figura 56. TGA/DTA para hollín de resina con tamaño de partícula grande.	73
Figura 57. TGA/DTA para hollín de resina con tamaño de partícula pequeña.	74
Figura 58. Reflectancia difusa de partículas pequeñas.....	80
Figura 59. Reflectancia difusa de partículas grandes.	80
Figura 60. Reflectancia de hollín de caña de azúcar	80
Figura 61. Reflectancia de hollín de fogón de madera.....	80
Figura 62. Reflectancia total y difusa de los tres tipos de hollín.....	81
Figura 63. Representación gráfica de la potencia de cocción estándar.	86
Figura 64. Presentación grafica de potencias de cocción, considerando los recubrimientos y pinturas negras.	87
Figura 65. Rendimiento térmico de la estufa solar considerando diferentes tipos de recubrimientos.	88
Figura 66. Rendimiento exerético de los recubrimientos y pinturas.	89
Figura 67. Tiempos de calentamiento de una misma estufa solar considerando dos tipos de recubrimientos.....	90
Figura 68. Periodos de calentamiento y de cocción de una estufa solar considerando dos tipos de recubrimiento.	92
Figura 69. Reflectancia, recubrimientos de hollín de caña de azúcar.	94
Figura 70. Reflectancia de recubrimientos de hollín de resina.	95
Figura 71. Reflectancia de recubrimientos de hollín de caña de azúcar con tamaño de partícula grande.....	95
Figura 72. Recubrimientos de hollín de fogón de madera con tamaños de partícula grande.	95
Figura 73. Reflectancia de pinturas negras y recubrimientos de hollín.	97
Figura 74. Espectro de la radiación solar (280-2500 nm).	98
Figura 75. Reflectancia solar de los tres tipos de recubrimientos de hollín.	98
Figura 76. Reflectancia solar de recubrimientos de hollín de resina con tamaños chicos y grandes.	99
Figura 77. Reflectancia solar de recubrimientos de hollín de caña de azúcar.....	100
Figura 78. Reflectancia solar de recubrimientos de hollín de fogón de madera.	100
Figura 79. Reflectancia solar de diferentes recubrimientos a base de hollín y pinturas negras comerciales.....	100
Figura 80. Reflectancia solar de recubrimientos de hollín y pinturas negras.....	101
Figura 81. Periodos de calentamiento de la estufa solar con recubrimientos y con pinturas.	105
Figura 82. Reflectancia espectral contra contenido de carbono de los polvos de hollín.....	105

Figura 83. Máxima temperatura de descomposición entre el contenido de carbono de los polvos de hollín.	107
Figura 84. Espectro de luz reflejada de las pinturas negras y recubrimientos de hollín.	109

Lista de Tablas

Tabla 1. Ejemplo de la hoja de datos para obtener la potencia de cocción estándar.	54
Tabla 2. Resultados de la composición elemental por combustión de los diferentes hollines.	69
Tabla 3. Temperatura máxima de descomposición y masa residual de los hollines.	74
Tabla 4. Temperaturas de procesos acoplados que se encontraron en los diferentes polvos de hollín estudiados.	75
Tabla 5. Composición elemental de los diferentes hollines por ICP-OES.	76
Tabla 6. Composición elemental de los hollines analizados con ICP-OES y análisis elemental por combustión.	78
Tabla 7. Porcentajes de masa de Azufre y Oxígeno en los hollines, encontradas con cálculos estequiométricos.	79
Tabla 8. Reflectancia espectral de polvos de hollín.	81
Tabla 9. Resumen de la caracterización de los polvos de hollín.	84
Tabla 10. Potencias de cocción asociadas a recubrimientos elaborados con hollín.	86
Tabla 11. Potencias de cocción estándar de las pinturas negras.	87
Tabla 12. Tiempo en min. necesario para alcanzar los 90 °C de temperatura del agua en la estufa solar con CPC de revolución considerando los diferentes tipos de recubrimientos y pinturas negras.	91
Tabla 13. Periodos de calentamiento de la estufa solar con CPC de revolución considerando diferentes tipos de recubrimientos y pinturas negras.	92
Tabla 14. Reflectancia espectral de recubrimientos elaborados con hollín en el rango espectral de 280 a 2400 nm.	96
Tabla 15. Reflectancia espectral de las pinturas negras comerciales en el rango espectral de 280 a 2400 nm.	97
Tabla 16. Reflectancia solar de recubrimientos elaborados con hollín.	99
Tabla 17. Reflectancia solar de pinturas negras comerciales.	101

Tabla 18. Reflectancia solar de los recubrimientos y pinturas comerciales en las zonas UV-VIS y NIR del espectro solar..... 102

Tabla 19. Parámetros térmicos asociados a los recubrimientos elaborados con hollín y para pinturas negras comerciales. 103

Tabla 20. Reflectancia espectral de polvos de hollín y Reflectancia solar de recubrimientos elaborados con hollín. 108

Agradecimientos

A las instituciones que hicieron posible que realizara el Doctorado. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología le agradezco la beca recibida (CONACyT, México). A la Universidad Intercultural Indígena de Michoacán (UIIM), por brindarme los permisos para estudiar el Doctorado y desarrollar el proyecto: CONACyT 247719. A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), por darme la oportunidad de ingresar al programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería Física de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas (FIS-MAT). También quiero agradecer al programa de Doctorado por apoyarme con las condiciones necesarias para poder desarrollar mi trabajo de investigación durante el periodo de estudiante.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que con su soporte científico y humano han colaborado en la realización de este trabajo de investigación. A los profesores del programa que me impartieron los cursos durante este proceso, a los técnicos y personas que siempre estuvieron dispuestos para ayudarme en los laboratorios (Sensores Ópticos y Físicoquímica y Fluidos FIS-MAT/UMSNH).

A mí asesores la Dra. Mary Carmen y M. Peña Gomar y al Dr. Hugo Martín Sobral por su tiempo y dedicación. Al Dr. Mauricio González Avilés de la UIIM, responsable del proyecto CONACyT 247719. Al Dr. Gonzalo Viramontes Gamboa por permitirnos utilizar el laboratorio de Físicoquímica y Fluidos. Al Dr. Armando Miranda por su apoyo técnico dedicado a mi proyecto.

El técnico del Laboratorio de Microscopía del Instituto de Metalurgia y Materiales de la UMSNH por su apoyo para analizar las muestras en el microscopio de barrido electrónico.

A la Universidad Autónoma de México por las facilidades que brinda a estudiantes externos para tomar estancias de investigación así tener acceso a sus instalaciones y equipos. Al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) entidad académica perteneciente a la Coordinación de la Investigación Científica de la UNAM por recibirme como estudiante de estancia. Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE-UMAM) y a los encargados del laboratorio por las facilidades que me brindaron al acceder a sus equipos de medición. A mí co-asesor Martín Sobral por la dedicación y entusiasmo a mi trabajo de investigación y sobre todo por su paciencia.

Al Dr. Ciro Márquez por su ayuda en el análisis de ICP-OES en el Laboratorio de la Facultad de Química-UNAM. A él y a la Dra. Kumico Shumada que hicieron posible los análisis de combustión en el Laboratorio de Edafología Ambiental (UNAM).

Al Dr. Edgar Álvarez Zauco por su apoyo con el análisis termogravimétrico en el Laboratorio de Materiales de la Facultad de Ciencias (UNAM).

Resumen

La propuesta consistió en investigar el uso de diferentes tipos de hollín para la elaboración de recubrimientos absorbentes de radiación solar. Los recubrimientos absorbentes generalmente son usados en aplicaciones solares térmicas, como por ejemplo en cocinas solares, sistemas de calentamiento de agua, deshidratadores, destiladores, etc. La principal función de un recubrimiento absorbente en aplicaciones solares térmicas, es aumentar la eficiencia térmica del dispositivo que utiliza el recubrimiento.

Los hollines estudiados se obtuvieron de diferentes tipos de combustibles, estos fueron: resina de pino, madera y caña de azúcar, los cuales son fácilmente asequibles en las comunidades rurales. Con la finalidad de estudiar la contribución o dependencia del tamaño de partícula del polvo de hollín en el desempeño térmico de los recubrimientos, éstos fueron separados según su tamaño. A partir de las diferentes muestras, se elaboraron recubrimientos sobre placas de aluminio y en ollas de cocción de cocinas solares, para su posterior análisis.

Los hollines que se usaron en la elaboración de los recubrimientos fueron previamente caracterizados mediante diferentes técnicas térmicas, ópticas y otras, tales como: termogravimetría, análisis elemental por combustión, microscopía de barrido electrónico, espectroscopía Raman, espectroscopía de emisión óptica y reflectometría. Los resultados mostraron que los diferentes hollines investigados presentaron tamaños nanométricos para las partículas individuales, así como aglomerados de tamaños micrométricos. Por otro lado, los principales elementos que contienen los tres tipos de hollines son: C, Al, Ca, Fe y K. El elemento mayoritario en los tres tipos de hollín es el carbono, encontrándose en mayor cantidad en el de resina de pino. La concentración de los otros elementos encontrados varía dependiendo del tipo de hollín y tamaño de partícula.

Los recubrimientos elaborados con el hollín fueron evaluados mediante protocolos estandarizados para conocer la eficiencia térmica de cocinas solares. Los parámetros analizados fueron: la potencia de cocción estandarizada, el rendimiento térmico y exergético. Además, se realizó la caracterización óptica de los recubrimientos aplicados sobre placas de aluminio, por medio de reflectometría, para conocer tanto la reflectancia espectral (especular y difusa) como la reflectancia solar, en el rango de 280 a 2400 nm. Todos los recubrimientos elaborados con hollín fueron comparados con pinturas negras comerciales. Del análisis, se encontró que los recubrimientos a base de hollín son más eficientes respecto a las pinturas negras. Por otro lado, los parámetros térmicos no muestran diferencias significativas al variar el tamaño de partícula o el tipo de hollín. Sin embargo, en

comparación a las pinturas negras comerciales, los hollines mostraron un desempeño del 20 % más alto. Además, la reflectancia solar es la mitad para los recubrimientos de hollín en referencia a las pinturas comerciales.

Los análisis mostraron que hay una dependencia lineal entre la absorbancia de los recubrimientos y el contenido de carbono presente en las muestras. Así, el recubrimiento de hollín a base de resina de pino presenta una mayor absorción de la radiación solar.

Finalmente, se empleó un modelo semi-empírico que utiliza la reflectancia medida para estimar la potencia de cocción estandarizada, obteniéndose valores que se encuentran dentro del rango de los resultados experimentales.

Palabras clave: Recubrimientos absorbentes, hollín, estufas solares, parámetros térmicos, reflectometría.

Abstract

In this thesis the use of different types of soot for absorbent solar radiation coatings is proposed. Absorbent coatings are mainly used in solar thermal applications, such as: solar cookers, water heating systems, dehydrators, distillers, etc. The foremost function of an absorbent coating in solar thermal applications is to increase thermal efficiency of the device that uses the coating.

Soot was obtained from different types of fuels including: pine resin, wood and sugar cane, which are easily available in rural communities. The contribution or dependence of soot particle size on thermal performance of coatings was investigated separating soot into different particle sizes. From the collected samples, coatings were applied onto aluminum plates and cooking pots, for subsequent analysis.

Soot used in preparation of coatings was previously characterized by thermogravimetric analysis, elemental analysis by combustion, electron scanning microscopy, Raman spectroscopy, inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy and optical reflectometry. Results showed that different investigated samples have nanometric sizes for the individual particles, as well as agglomerates of micrometric sizes. On the other hand, the elements that contain the three types of soot are: C Al, Ca, Fe and K. The major element present in all the investigated samples is carbon, found in highest amount in soot pine resin. The concentration of other elements varies depending on type of soot and particle size.

Coatings made with soot were evaluated using standardized protocols to obtain thermal efficiency of solar cookers. The analyzed parameters were: standardized cooking power, thermal and exergetic performance. Additionally, optical characterization of coatings applied onto aluminum plates was performed by means of optical reflectometry, to determine both the spectral (specular and diffuse) and the solar reflectance, in the range of 280 to 2400 nm. All soot coatings were compared with commercial black paints. Result shows that soot-based coatings are more efficient than black paints. Thermal parameters do not show any significant differences when varying particle size or type of soot. However, soot showed a 20% higher performance compared to commercial black paints. Besides, solar reflectance is half for soot coatings than the values obtained for commercial black paints.

Analyses showed that there is a linear dependence between the absorbance of the coatings and the carbon content present in the samples. Thus, soot pine resin coatings have larger absorption of solar radiation.

Finally, a semi-empirical model using the measured reflectance was employed to estimate the standardized cooking power with good agreement with the obtained experimental results.

Key words: Absorbent coatings, soot, solar stoves, thermal parameters, reflectometry.

Estructuración de la Tesis

La tesis se organizó de la siguiente manera:

El capítulo 1 contiene la introducción al tema, donde se realizó una revisión bibliográfica de los antecedentes teóricos sobre recubrimientos absorbentes sus aplicaciones y la pertinencia de su estudio. También se presentan los objetivos, la hipótesis y la justificación.

En el capítulo 2, se encuentran los fundamentos teóricos sobre recubrimientos absorbentes en aplicaciones solares térmicas, las definiciones de los parámetros térmicos y ópticos que se utilizaron para caracterizar y evaluar la eficiencia de los recubrimientos absorbentes de la radiación solar.

En el capítulo 3 se muestran las metodologías utilizadas, se describen los métodos y técnicas. La metodología se clasifica en dos apartados una para la caracterización térmica y otra para la óptica. La caracterización térmica involucra técnicas propias como termo-gravimetría o análisis elemental por combustión, pero también métodos para evaluación de estufas solares, que mediante estos, se hace la evaluación térmica indirecta de los recubrimientos estudiados. Se describen también los métodos ópticos que se usaron para conocer las propiedades físico-químicas y caracterizar los recubrimientos y los polvos de los hollines.

En el capítulo 4 se desarrolla toda la parte experimental, comenzando con la recolección de las muestras. En seguida se exponen los procesos de elaboración de los recubrimientos y de una estufa solar para la aplicación del recubrimiento y así hacer la evaluación. Se mencionan como se llevaron a cabo los experimentos para medir las propiedades físicas de los diferentes tipos de hollines y como se obtuvieron los parámetros térmicos de los recubrimientos. En este capítulo también se muestran los equipos de medición utilizados.

El capítulo 5 se muestran los resultados de todas las mediciones, mediante gráficos y tablas. El capítulo se dividió en tres apartados. Uno para presentar los resultados de la caracterización de los polvos de diferentes tipos de hollines. Otro para presentar la caracterización de los recubrimientos elaborados con hollín y un análisis que compara los resultados de los recubrimientos de hollín con los de pinturas negras. En el tercer apartado se presenta la discusión en torno a los dos apartados anteriores y se empleó un modelo semi-empírico para estimar la potencia de cocción estandarizada utilizando la reflectancia medida experimentales.

El capítulo 6 contiene las conclusiones de la investigación realizada, también se menciona el trabajo a realizarse a futuro.

Publicaciones y Actividades Durante el Doctorado

Artículos directos derivados del trabajo de investigación

H. Servín Campuzano, M. C. Peña Gomar, H. M. Sobral y M. González Avilés. «Thermal and optical analysis of selective absorber coatings based on soot for applications in solar cookers» *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 792, n° 1, p. 012095, 2017.

H. Servín-Campuzano, M. González-Avilés, H. Sobral, M. C. Peña-Gomar, A. López-Miranda. «Soot-based coatings for solar cookers: spectral reflectance and thermal properties» (Sent to “*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (JTAC)*”).

Estancia de Investigación

Se hizo una estancia de investigación durante el semestre agosto-diciembre 2016 en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la Universidad Nacional Autónoma de México (CCADET-UNAM) en la Ciudad de México, bajo la tutoría del Dr. Martin Sobral. Durante la estancia se realizó reflectometría, espectroscopía de emisión atómica, termogravimetría y Raman.

Presentaciones de la investigación en congresos

H. Servín C., M. Peña-Gomar, H. Sobral, M. González A. «Thermal and optical analysis of selective absorber coatings based on soot for applications in solar cookers» 8 International Congress of Physics Engineering. 2016.

H. Servín-Campuzano, M. González-Avilés, H. Sobral y M. Peña-Gomar. «Comparación de parámetros térmicos y ópticos de recubrimientos para estufas solares» LX Congreso Nacional de Física. 2017.

M. C. Peña Gomar. «Caracterización óptica de recubrimientos para aplicaciones solares», LX Congreso Nacional de Física. 2017.

H. Servín Campuzano, M. C. Peña Gomar, H. Sobral, M. González Avilés. «Caracterización de recubrimientos elaborados con hollín» 1er congreso de la D.E.S. “Ciencias exactas metalurgia y Materiales”. 2018.

H. Servín-Campuzano, M. Peña-Gomar, H. Sobral, M. González-Avilés, C. Márquez y E. Álvarez-Zauco. «Caracterización físico-química de diferentes tipos de hollín para aplicaciones en recubrimientos de absorción» LXI Congreso Nacional de Física. 2018.

Artículos y presentaciones en paralelo

H. Servín Campuzano y M. González Avilés. «Development of the Solar Cooker Jorhejpatarnskua: Thermal Standard Analysis of Solar Cooker with Several Absorber Pots» Energy Procedia, vol. 57, pp. 1573-1582, 2014.

F. Correa, M. González, H. Servín, F. Márquez, J. G. Rutiaga, A. A. Lemus, E. Reguera y V. Alonso «Development of a selective low cost absorbing surface based on soot for solar thermal applications» Energy Procedia, vol. 57, pp. 1565-1572, 2014.

M. González-Avilés, H. Servín Campuzano «Modelo térmico para estimar la potencia de cocción estándar de cocinas solares» Nova Scientia, vol. 7. No. 13, pp. 48-65, 2015.

M. González-Avilés, L. B. López sosa, H. Servín Campuzano y D. González Pérez. «Adopción tecnológica sustentable de cocinas solares en comunidades indígenas y rurales de Michoacán,» Revista Mexicana de Ingeniería Química, vol. 16, nº 1, pp. 271-280, 2017.

M. González Avilés, L. B. López Sosa, H. Servín Campuzano, J. Á. Rodríguez Morales, B. González Ambrosio «Tecnologías solares térmicas: Estrategia energética y socioambiental en el sector rural» Ixaya. Revista Universitaria de Desarrollo Social, no. 12, pp. 60-79, 2017.

M. González-Avilés, L. B. López Sosa, H. Servín Campuzano «Evaluation framework for small-dimension solar cookers» Acta Universitaria, vol. 27, no. 5, pp. 69-75, 2017.

L.B. López-Sosa, L.M. Hernández-Ramírez, M. González-Avilés, H. Servín-Campuzano, J. Zárate-Medina «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, vol. 17, no. 2, pp. 651-668, 2018.

Mauricio González-Avilés, José Juan González-Avilés, Hermelinda Servin Campuzano. «Thermal model of a solar concentration cooker: a parameter variation study to estimate thermal properties» Revista Internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería. (Online first). URL https://www.scipedia.com/public/Gonzalez-Aviles_2018a

H. Servín Campuzano, M. González-Avilés¹, M. M. Máximo. «Desarrollo de una estufa solar para varios contenedores» Congreso Internacional de Energía 2015 (CIE 2015)/International Energy Conference 2015 (IEC 2015).H. Servín Campuzano. «Innovación tecnológica para zonas rurales» Día del Inventor Mexicano. UMSNH – IMPI Morelia 2018.

Libros y capítulos de libro

M. González-Avilés, L. B. López Sosa, H. Servín «Cocinas Solares: alternativa energética para el medio rural: Desarrollo, implementación y apropiación» Editorial Académica Española, 2014

M. González-Avilés, H. Servín Campuzano, O. Urrieta Rodríguez y J. Á. Rodríguez Morales «Desarrollo de un horno solar: combinando el CPC de revolución y el canal parabólico compuesto» Alternativas Energéticas, Unitmo, cap. 4, pp. 85-106, 2016.

L. B. López Sosa, M. González, H. Servín «Sistemas de cocción solar: alternativa energética» Alternativas Energéticas, Unitmo, cap. 3, pp. 61-84, 2016.

1. INTRODUCCIÓN

Los problemas ambientales y la crisis de energía de los últimos años ha sido motivo para desarrollar sistemas que utilicen fuentes renovables de energía (FRE) [1]. El uso de las FRE y el uso racional de la energía se han convertido en los pilares fundamentales de una política energética responsable para el futuro. Debido a que la energía solar es muy atractiva porque es limpia, inagotable y protege al medio ambiente se ha estado aprovechando cada día más en todo el mundo para generar energía útil. La energía solar térmica o energía termo-solar es la más convencional en lugares rurales, consiste en el aprovechamiento de la energía del Sol para producir calor que puede aprovecharse para cocinar alimentos o para el calentamiento de agua, destinada al consumo doméstico, ya sea agua caliente sanitaria, calefacción, producción de energía mecánica y a partir de ella producir energía eléctrica [2, 3].

El desarrollo tecnológico de sistemas que utilizan la radiación solar es ampliamente estudiado. Para su estudio se clasifica en aplicaciones solares térmicas y aplicaciones fotovoltaicas. Dentro de las aplicaciones térmicas se encuentra el desarrollo de recubrimientos absorbentes que permiten absorber la radiación solar a través de ellos y bloquean la emisión de radiación térmica de longitud de onda más larga. Por lo tanto, ayudan a capturar la energía de la radiación para lograr temperaturas altas [4]. En este trabajo nos enfocamos en el desarrollo y caracterización de recubrimientos absorbentes, un componente que utilizan algunos tipos de dispositivos solares que aprovechan la energía solar para la cocción de alimentos.

Las cocinas solares son dispositivos que transforman la radiación del Sol en poder calorífico para cocinar alimentos de forma segura, barata y eficiente, en intervalos de tiempo variados según el tipo, el diseño, la aplicación, etc. [5-7]. Se conoce que el uso de las cocinas solares es una práctica que se ha dado desde hace muchos años [8]. Aunque históricamente se conocen reportes de los primeros hornos solares desde los siglos XVII y XVIII, en diferentes países como Francia, Inglaterra, China, India, Argelia, entre muchos otros. En 1690 se reportó la construcción de un horno solar con espejo cóncavo parabólico de 1.6 m de diámetro para cocer cerámicos [9]. En 1767 se reportó la experimentación del calentamiento de una caja con tapa de vidrio expuesta al Sol. En 1774 se construyó un horno solar con una lente de 1 metro de diámetro que conseguía 1700 °C que permitía la fundición del platino. Además, existen algunas otras referencias de otros inventos al respecto, pero no una línea de investigación continua. En México la investigación sobre el aprovechamiento de la energía solar comenzó en el siglo XX, pero fue hasta los años 50's que las cocinas solares comenzaron a comercializarse y ahora existen muchos diseños diferentes en el

mercado. Actualmente existen una gran variedad en tipos de cocinas que se siguen modificando continuamente porque la adopción de esta tecnología proporciona una forma económica para cocinar alimentos [10-12].

Las cocinas solares se clasifican en diferentes formas, de acuerdo a su forma de operación se clasifican en sistemas de cocción solar directos y sistemas de cocción solar indirectos [13]. Referente a la terminología para los sistemas de cocción solar, son indistintas cocinas y estufas, en los sistemas de concentración directos se identifican claramente tres tipos: estufa solar tipo caja, panel y concentración [6, 14]. Estos sistemas son expuestos en espacios abiertos bajo la luz del Sol, mientras que los sistemas de cocción solar indirectos funcionan en espacios cerrados convencionales sin la exposición directa de los rayos solares. Las desventajas de los sistemas de cocción solar indirectos radican en los elevados costos de implementación y mantenimiento, a diferencia de los sistemas de cocción directa que pueden ser económicos y accesibles para una mayor población.

Las cocinas solares de concentración poseen una amplia gama en variedades [13]. Algunos diseños de cocinas solares utilizan recubrimientos absorbentes, una de ellas es la cocina solar de concentración parabólica compuesta de revolución, que se forma con dos elementos básicos; un colector o concentrador y un receptor o contenedor [15]. El colector es un Concentrador Parabólico Compuesto (CPC) que refleja la radiación solar incidente hacia el receptor/contenedor que la absorbe y la transmite hacia su interior. El receptor es un recipiente que funciona como almacenamiento de alimentos, típicamente se maneja una olla pintada con recubrimiento de color negro (recubrimiento absorbente). Así el contenedor se convierte en un acumulador de calor a fin de cocinar los alimentos. Las cocinas que se integran por un concentrador parabólico compuesto de revolución, que poseen la óptica de no imagen, tienen la ventaja de no reflejar destellos luminosos que pueden dañar la vista del usuario, porque la óptica anidólica o de no imagen hacen que los rayos se distorsionen concentrándolos en un área y no en un punto [15].

Las cocinas CPC de revolución, han sido implementadas en comunidades indígenas de Michoacán a través de talleres participativos con personas de comunidades rurales. La intención de los talleres es preparar al usuario para elaborar su propio dispositivo, y capacitarlos para resolver problemas que se presenten durante el periodo de uso [5, 16]. El proceso de adopción de esta tecnología se atribuye principalmente al potencial de radiación solar que llega a estos lugares. El aprovechamiento de la energía solar para la cocción de alimentos, ciertamente depende de la radiación pero también de la eficiencia de los materiales de construcción y del diseño [17]. La radiación solar varía de un lugar a otro, pues depende directamente de la latitud, la altitud, la hora del día, las condiciones atmosféricas

y climatológicas. Por lo tanto, para aprovechar la radiación del Sol de forma eficiente se deben tomar en cuenta las características del lugar donde se implementaran los dispositivos solares y las características físicas de los materiales que se usan para elaborar dichos dispositivos [18, 19].

Uno de los elementos que favorece de una manera eficaz al maximizar el aprovechamiento de la energía solar es el recubrimiento absorbente que utilizan las cocinas solares con CPC de revolución. Los recubrimientos se aplican sobre la superficie de materiales específicos que hacen la transferencia térmica [20]. En forma general, los recubrimientos son clasificados como recubrimientos no selectivos y recubrimientos solares selectivos, la clasificación depende de las propiedades ópticas como la reflectividad, absorptividad, emisividad, etc [21-23].

El recubrimiento absorbente que se ha utilizado en algunos dispositivos solares, se ha elaborado con hollín [20]. Se conoce como hollín a los distintos compuestos volátiles derivados de la combustión incompleta a bajas temperaturas de diferentes materiales orgánicos e inorgánicos con alto contenido de carbono. El hollín se compone de partículas sólidas con alto contenido de carbón amorfo [24]. El carbono amorfo se encuentra con distintos grados de pureza en carbones y hollines; el carbón de leña, el carbón, el coque, carbón animal, carbón mineral, el hollín, el negro de carbono y el negro de humo.

El desarrollo tecnológico para aprovechar la energía del Sol es un proceso que requiere de investigación en cada una de sus aplicaciones y los elementos que forman un dispositivo solar, así como su evaluación [25-27]. En los últimos años, se han llevado a cabo esfuerzos muy activos y generalizados para obtener recubrimientos absorbentes de la energía solar [28-32]. Las investigaciones abarcan desde la formulación de teorías básicas de las propiedades ópticas de los materiales, pasando por una variedad de investigaciones sobre las técnicas de fabricación y deposición del recubrimiento, hasta aplicaciones específicas [33-39].

Actualmente se pueden encontrar recubrimientos absorbentes comerciales para aplicaciones solares, pero también existen investigaciones sobre recubrimientos absorbentes para aplicaciones solares específicas, generalmente para la producción de energía eléctrica [32, 33, 40-42]. El trabajo que nos ocupa en el presente desarrollo, se enfoca principalmente a caracterizar recubrimientos de absorción solar térmica, la energía solar es aprovechada por dispositivos para la cocción de alimentos o calentamiento de agua, mediante el recubrimiento que utiliza como pigmento de hollín [31, 43].

La identificación y caracterización de materiales como el hollín para usarlo como recubrimiento absorbente, juega un papel importante en el desarrollo de tecnologías solares térmicas, por ser un

material fácil de obtener y eficiente en algunos desarrollos para el aprovechamiento de la energía solar [31, 43-46]. Actualmente, el hollín se usa como pigmento para tintas, pinturas o como agente de relleno y de refuerzo en el caucho o hule, y desarrollos tecnológicos han utilizado pigmentos similares para aprovechar la radiación del Sol. Un ejemplo de ello es el granulado de carbón que se usa en la elaboración de estufas solares tipo caja o el hollín de diferentes combustibles para elaborar recubrimientos absorbentes para paneles solares [43, 47]. El proceso para la obtención de hollín es relativamente sencillo ya que se puede recolectar de fogones, calderas, chimeneas, etc.

Usualmente, la caracterización de los recubrimientos absorbentes o películas selectivas de la radiación solar se hace a través de las propiedades ópticas del recubrimiento [32, 33, 48, 49]. Estos recubrimientos, que por lo general son aplicaciones enfocadas a generar energía eléctrica, utilizan pigmentos negros como el cobalto, negro de carbón, carbón adiamantado, entre otros [28, 29, 44]. Sin embargo, estudios de recubrimientos absorbentes para estufas solares han reportado análisis previos de parámetros térmicos de estufas para evaluar los recubrimientos absorbentes [31]. Los recubrimientos negros para aplicaciones solares térmicas han tomado mucha importancia y han llamado la atención debido a sus aplicaciones en instrumentos ópticos, materiales absorbentes, recubrimientos negros decorativos, así como en la industria aeroespacial y defensa [50, 51]. Se han propuesto la elaboración de recubrimientos negros sobre aleaciones de titanio con excelentes propiedades absorbentes solares, aleaciones de níquel y fosforo también han tenido buena aceptación en el campo de los recubrimientos debido a sus excelentes propiedades de dureza, características magnéticas, propiedades de resistencia a la corrosión y al desgaste. Aunque la deposición de estos recubrimientos requiere de métodos específicos.

En este trabajo se caracterizan distintos tipos de hollín, con diferentes técnicas ópticas y térmicas. Se elaboran recubrimientos absorbentes a base de hollín y se evalúan mediante protocolos propios y adoptados. Los recubrimientos absorbentes a base de hollín son aplicados en contenedores de estufas solares, de donde se obtienen los parámetros térmicos para hacer una evaluación de los recubrimientos. Se el análisis de las propiedades ópticas y los parámetros térmicos obtenidos de distintos tipos de recubrimientos.

1.1 Justificación

La pertinencia para desarrollar investigaciones relacionadas con el aprovechamiento de la energía solar, está directamente relacionada con la demanda energética mundial y las consecuencias que se derivan del mal uso de los combustibles fósiles que se utilizan para satisfacer dicha demanda. Durante muchos millones de años, la temperatura media de la Tierra se ha mantenido relativamente estable, lo que ha permitido el desarrollo de la vida humana. Los gases de efecto invernadero han logrado su equilibrio gracias a la acción de la lluvia y los árboles que han regulado las cantidades de dióxido de carbono en la atmósfera. Sin embargo, en los últimos años se han detectado altos índices de gases de efecto invernadero y la destrucción de la capa de ozono a causa del uso indiscriminado de los combustibles fósiles [52].

Nuestro país es uno de los países ricos en recursos energéticos, especialmente en la explotación de sus recursos petrolero e hidráulico, que son la base de la producción de energía eléctrica, a pesar de esto, aún no está resuelto el problema energético en muchos lugares que siguen sin energía eléctrica, e incluso sin medios para el calentamiento del agua de uso doméstico. Esto es debido mayormente a los escasos recursos económicos de los mismos y a la dificultad de acceso por la distancia existente a dichos sitios. La extracción indiscriminada de combustibles fósiles para satisfacer la demanda energética ha mermado considerablemente las reservas de estos productos, lo que ha hecho más difícil su obtención y que su costo haya tendido a elevarse significativamente. Ante esta perspectiva, algunos países han estado incluyendo en sus políticas públicas la concientización de la importancia de utilizar de manera más efectiva las fuentes renovables de energía, ya que, de continuar con la quema acelerada de combustibles fósiles se producirían catástrofes mundiales que simplemente acabarían con nuestra civilización [53].

El uso de fuentes renovables de energía ofrece la posibilidad de disminuir los problemas que se ocasionan por el uso indiscriminado de los recursos naturales. Las energías renovables son consideradas como fuentes inagotables de energía en escalas de tiempo de la existencia de la humanidad como especie (viento, Sol, residuos, etc.). La energía solar es una de las energías renovables más abundante en nuestro planeta, limpia de contaminantes y no contribuye al efecto invernadero. En las últimas décadas, la energía solar ha cobrado importancia como fuente energética, puesto que las reservas de combustibles fósiles no son eternas. Esto ha ocasionado que, por ejemplo, sean parecidos los precios de un calentador solar y de uno de gas, lo que no sucedía hace unos años. Así, con respecto a los costos, los sistemas solares son cada vez más baratos, con la gran ventaja de que el combustible, la luz del Sol, aparece todas las mañanas sin cobrar [2, 4].

Una alternativa para satisfacer la necesidad energética mundial y reducir la dependencia de los combustibles fósiles se presenta al aprovechar el recurso energético proveniente del Sol. La energía generada por el Sol, puede ser aprovechada para satisfacer todas las necesidades energéticas básicas y de confort. La energía solar recibida cada 10 días sobre la tierra equivale a todas las reservas conocidas de petróleo, carbón y gas [2]. La energía solar es sin duda alguna la fuente de energía más limpia y respetuosa con el medio ambiente, ya que no lanza emisiones a la atmosfera. Es además, una energía económica y eficaz, una alternativa segura y versátil capaz de satisfacer la demanda energética.

¿De dónde procede la energía del astro Sol?

El Sol es un gigantesco reactor nuclear, el interior de esta estrella gaseosa es de casi 700,000 km de radio a temperaturas de 15 millones de grados en su núcleo; ésta va disminuyendo hasta llegar a la superficie solar, donde la temperatura promedio es de 5,770 °C. El Sol está formado principalmente por Helio, Hidrogeno y Carbono. En su núcleo se producen continuas reacciones nucleares de fusión, reacciones mediante las cuales se unen los núcleos de dos átomos de hidrogeno para formar un núcleo de Helio, en el proceso se liberan grandes cantidades de energía. Durante las reacciones nucleares, parte de la masa de las partículas que intervienen se convierte en energía, la cual se puede calcular empleando la fórmula de Einstein $E=mc^2$. De esta forma, el Sol irradia la energía proveniente de la fusión de los núcleos atómicos que lo componen y como lo hace en todas direcciones, una parte de ella nos llega a la tierra [4].

La cantidad de energía recibida del Sol por unidad de tiempo y por unidad de área a la distancia media de Tierra-Sol sobre una superficie normal al Sol se denomina Constante solar. El Sol se encuentra a una distancia media a la tierra de 149 600 000 km y la energía que llega al nivel extremo de la atmosfera es de 1367 W/m² (constante solar). El Sol existe desde hace 4,600 millones de años y se cree que seguirá viviendo durante un periodo similar, tiempo mayor a la existencia de la vida humana en la tierra; por lo tanto, para cualquier fin práctico, el Sol es una fuente inagotable de energía. De esta enorme energía proveniente del Sol, una parte llega a la atmósfera terrestre en forma de radiación solar. Un tercio es enviada de nuevo al espacio a consecuencia de los procesos de refracción y reflexión que tienen lugar en la atmosfera de la Tierra, otro tercio es absorbida por las distintas capas atmosféricas que rodean el globo terráqueo y el resto llega a la superficie de la tierra por dos vías: directamente incidiendo sobre el objetivo o indirectamente como reflejo de la radiación solar que es absorbida por el polvo y el aire. A la radiación que llega a la tierra se le llama radiación directa y radiación dispersa o difusa, respectivamente. La magnitud con que se mide la energía solar es la irradiancia [21].

La energía del Sol no llega de forma uniforme a la tierra, varía dependiendo el lugar y la hora del día, la intensidad de energía real disponible en la superficie terrestre es menor que la constante solar (1367 W/m^2), dependiendo de la altura y del lugar, debido a que en el paso a través de la atmósfera se pierde intensidad ya que intervienen tres factores: Gases atmosféricos (nitrógeno, oxígeno, ozono, etc.), Vapor de agua y Polvo. Por lo tanto, aprovechar la energía solar depende en gran medida de la cantidad de radiación que recibe un territorio.

Los países que se encuentran ubicados entre los trópicos de Cáncer y de Capricornio (60 países) reciben mayor cantidad de radiación (franja solar) que los que están más cerca de los polos; como lo son las zonas del norte y sur de África, Medio Oriente, el noroeste de la India, el sur de los Estados Unidos, México, Perú, Chile, una parte del oeste de China y Australia entre otras, tal como se puede apreciar en la Figura 1.

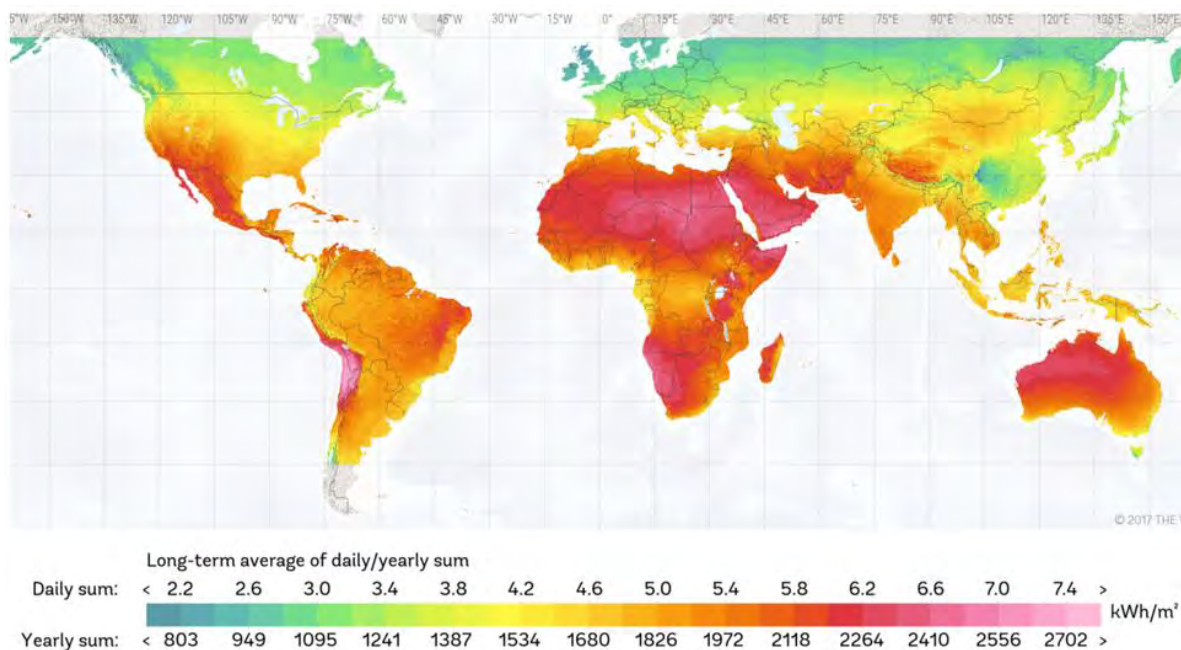


Figura 1. Zonas con mayor recurso solar.

Este mapa fue publicado por el grupo del Banco Mundial fundado por el programa de asistencia para la gestión del sector energético ESMAP¹.

México es uno de los países privilegiados tanto por la zona geográfica en que se encuentra como por su extensión territorial; está de entre los tres países con mayor energía de este tipo, sólo después de China y Singapur. Posee regiones con el promedio mundial de insolación o soleamiento anual más alto un promedio de 5 kWh/m^2 (hora pico= 1 kWh/m^2), radiación suficiente que puede ser aprovechada para el gasto energético del país [54].

¹ <http://solarglobalatlas.inf>

Uno de los usos más comunes y baratos en los que puede aprovecharse la radiación solar directa es para la cocción de alimentos o calentamiento de agua durante las horas de insolación. Sin embargo, la radiación de 5 horas pico diarias, garantiza la posibilidad de implementar tecnologías solares en todo el territorio Mexicano. En la Figura 2, se puede observar la cantidad de radiación que llega a nuestro país. Por lo que, el aprovechamiento de energía solar mediante dispositivos eficientes representa una oportunidad de obtener beneficios tangibles y significativos. Por lo tanto, el desarrollo tecnológico de innovaciones eficientes para aprovechar la energía solar es ahora una oportunidad para satisfacer necesidades básicas en muchos hogares mexicanos.

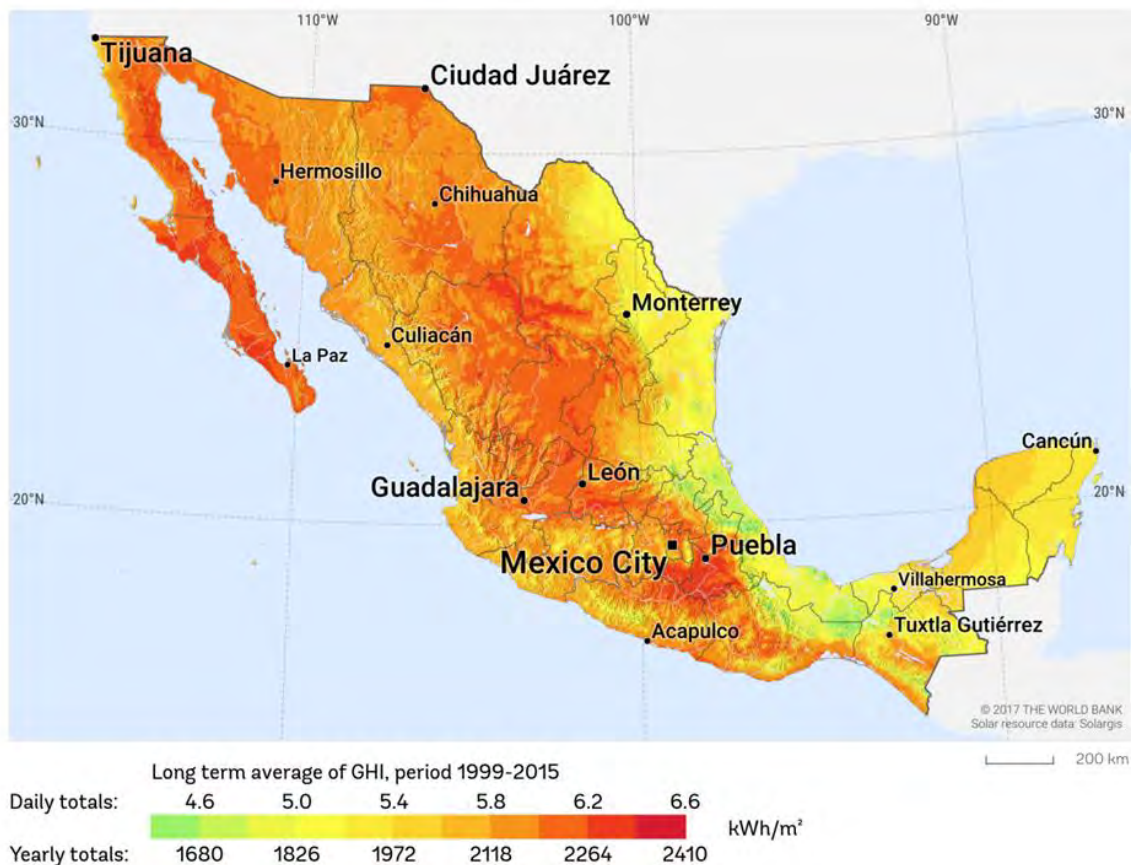


Figura 2. Radiación recibida en la República Mexicana¹.

Actualmente la industria posee materiales optimizados para la elaboración de dispositivos que aprovechen la energía solar, sin embargo, la mayoría de ellos son costosos para el promedio de la población, y difíciles de conseguir en el sector rural, principalmente en el interior del país (México). Por otro lado, los dispositivos solares como celdas, calentadores u otros, son implementados en lugares donde el cableado de la energía eléctrica es difícil de llegar. Así pues, los dispositivos solares en México, por el momento no son vistos como una necesidad, en general el apoyo e impulso a las renovables es poco claro, más bien cumplen una identidad suplente o de moda. Pero

gracias a la continua reducción de costos es probable que la energía solar y otras energías renovables logren mayor presencia y se vuelvan la prioridad en el sector de la energía.

En los últimos años, en muchos países, principalmente de Europa (Alemania, España, Francia y otros), se está produciendo un aumento notable de instalaciones de energía solar térmica; avances tecnológicos permitieron la fabricación de sistemas de mejor calidad y a menor costo y la sociedad está entendiendo, cada vez más, la necesidad de sustituir los combustibles fósiles [54].

A pesar de que el costo de producción de energía generada por el Sol, se ha reducido significativamente en los últimos años, todavía hay mucho margen para que esta tecnología siga bajando sus costos de producción, lo que la hace que el desarrollo tecnológico siga siendo atractivo y tema de investigación actual.

En algunos lugares rurales del estado de Michoacán, se han estado implementando dispositivos solares, con la motivación de ahorro económico y en pro de la contaminación ambiental. Además de la posibilidad de que la población comience a valorar los recursos naturales generando conciencia ambiental y el aprovechamiento de las energías renovables. Lo cierto es que el uso de dispositivos solares ha estado aumentando en los últimos años, probablemente porque son dispositivos económicos que pueden utilizarse como utensilios en “días de campo” o porque se han implementado en algunas regiones específicas y son parte de los estudios de adopción de este tipo de tecnologías. De una u otra forma los dispositivos que utilizan la radiación del Sol para cocer alimentos necesitan de diseños y materiales eficientes que permitan realizar su finalidad.

Por lo anteriormente mencionado, queda de manifiesto la importancia de desarrollar tecnologías que aprovechen la radiación solar. Así que uno de los objetivos de esta propuesta es caracterizar recubrimientos absorbentes, con materiales económicos que puedan encontrarse en comunidades rurales, para aplicaciones solares térmicas como lo son las cocinas, paneles y otros.

Además, trabajos recientes han propuesto utilizar recubrimientos de absorción solar elaborados con hollín como pigmento. Donde se reporta que los dispositivos solares que utilizaron recubrimiento a base de hollín de resina obtuvieron mejores resultados respecto a los que usaron recubrimientos de hollín de ocote o del hollín residual de los fogones de hogares rurales [31]. En consecuencia, es importante realizar estudios con el fin de identificar y caracterizar recubrimientos con base en diferentes tipos de hollines procedentes de diferentes combustibles. El hollín tiene la ventaja de ser un material local de bajo costo y accesible para los usuarios de las cocinas solares, en las comunidades rurales del estado de Michoacán y otras localidades del país.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

El objetivo general consiste en investigar el uso de recubrimientos absorbentes a base de hollín para su aplicación en estufas solares.

1.2.1.1 *Objetivos Particulares*

- Elaborar recubrimientos absorbentes.
- Fabricar prototipos de cocinas solares tipo CPC aplicando diferentes tipos de recubrimientos.
- Realizar la caracterización térmica de las cocinas solares construidas.
- Implementar métodos y técnicas para caracterizar ópticamente los recubrimientos.
- Caracterizar los hollines utilizados y los recubrimientos elaborados por diferentes técnicas y métodos
- Publicar por lo menos un artículo en revista indizada.
- Presentar los resultados en congresos de la especialidad.

1.3 Hipótesis

Debido a que el hollín presenta alta absorción por sus propiedades físico-químicas y que además es un material asequible en zonas rurales, será posible desarrollar recubrimientos absorbentes para estufas solares, de alta eficiencia y bajo costo.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El uso de recubrimientos absorbentes de radiación solar supone beneficios tangibles que van desde la parte económica hasta la ambiental, su función es mejorar las propiedades ópticas y térmicas de las superficies donde son depositados para que absorban la mayor cantidad de radiación solar. Los recubrimientos o pinturas negras para aplicaciones solares, contribuyen a realizar la conversión foto-térmica o foto-eléctrica de la energía solar, por lo que su uso genera energía útil para calentar agua, cocer alimentos o generar energía eléctrica. El uso de dispositivos que aprovechan la radiación del Sol contribuye a disminuir el uso de otras fuentes de energía convencionales como el gas LP, leña o energía eléctrica generada por motores térmicos, etc.

En aplicaciones solares las pinturas de absorción solar se conocen con los nombres de películas o recubrimientos, para fines prácticos haremos una clasificación en este desarrollo. El nombre dependerá del grosor de la pintura, cuando la pintura se coloca en capas delgadas de tamaños nanométricos se les llamara películas de aquí en adelante y cuando se trata de capas gruesas con tamaños micrométricos o mayores, se denominan recubrimientos o pinturas. Por lo general las películas selectivas se usan en aplicaciones solares fotovoltaicas y los recubrimientos absorbentes para aplicaciones solares térmicas pero no son exclusivos unas de otros [55]. El grosor de la pintura sobre la superficie donde se depositan depende de la técnica en que esta sea depositada, pero su función es la misma, absorber la energía solar y la transmitir la fotovoltaica o térmicamente. Los recubrimientos o películas no selectivos son espectralmente uniformes, es decir, las características ópticas de tales revestimientos son independientes de la longitud de onda en un intervalo particular y son térmicamente inestables a una temperatura elevada dando como resultado una pobre eficiencia de la superficie absorbente. Los recubrimientos selectivos de la radiación solar poseen baja reflectancia en el espectro visible y alta en el espectro infrarrojo. Cabe señalar que la deposición de los recubrimientos se hace con diferentes métodos, que los métodos de electrodeposición utilizan mucho material y no son amigables con el medio ambiente, los métodos que requieren vacío aunque son reproducibles y de bajo nivel de contaminación, tiene un bajo índice de costo-eficiencia, porque requieren equipos con un alto costo operacional y utilizan una alta cantidad de energía en la producción. Otros métodos como el sol-gel son métodos amigables con el medio ambiente que tienen un alto índice de costo-eficiencia en la industria más no en usos domésticos [56].

Los recubrimientos absorbentes que hacen la conversión fototérmica y que nos ocupa esta tesis, generalmente se utilizan para calentamiento de agua y/o cocción de alimentos. El uso de

tecnologías solares como lo son los recubrimientos absorbentes, representa una alternativa económica para general energía que está al alcance de todos. Para aprovechar la energía térmica se han realizado muchos esfuerzos para conseguir recubrimientos absorbentes de energía solar con alto rendimiento y buena estabilidad térmica. Esto, debido a que la eficiencia en los sistemas de conversión de energía solar a térmica, dependen fuertemente del material usado como recubrimiento absorbedor, especialmente sus características ópticas y la estabilidad térmica.

2.1 Recubrimientos Absorbentes en Aplicaciones Solares Térmicas

El desarrollo de recubrimientos absorbentes para aplicaciones solares térmicas, se conoce desde el comienzo del siglo pasado. Pero la publicación científica con resultados de investigaciones sobre absorción selectiva de energía solar se realizó hasta 1955 [33]. Sin embargo, existen registros de artefactos que permitían la cocción de alimentos que datan de principios de siglo pasado, algunos de estos artefactos utilizaban pintura negra y/o corcho. El estudio de materiales para elaborar recubrimientos absorbentes de radiación solar en México, comenzó en los 40's pero fue hasta 1975 que se caracterizaron superficies selectivas en colectores solares planos [53].

Los recubrimientos absorbentes también constituyen un método para absorber la radiación solar en sistemas para la cocción de alimentos u otras aplicaciones solares térmicas. Históricamente se sabe de la existencia de utensilios para la cocción de alimentos desde 1767 [57]. Pero poco se sabe de los recubrimientos absorbentes específicos que usaban, algunos de estos desarrollos contemplan diferentes sistemas de cocción (cocinas, estufas, etc.) y algunos de estos desarrollos mencionan usar pinturas negras. El color negro no es producto de la absorción de una longitud de onda específica en espectro visible y la reflexión de las otras, más bien, es la absorción completa de todas las longitudes de onda en el espectro visible. Por esta condición no existe el negro perfecto, aunque para el ojo humano lo pareciera. En la industria de pinturas se considera el color negro cuando la luz refleja menos del 10 %. La fabricación de pinturas negras utiliza óxidos de fierro, materiales carbonosos, magnesio, etc. Los formuladores de pinturas negras mezclan pigmentos negros con pigmentos de otros colores para garantizar la negrura, ya que al mezclar los pigmentos con las resinas o adhesivos pueden tomar otras tonalidades, una de las formas de controlar la tonalidad del color es mediante las propiedades ópticas de los pigmentos [58].

Actualmente se conocen recubrimientos eficientes para aplicaciones solares, elaborados con óxidos y/o sulfuros mediante diferentes técnicas de deposición que reflejan la luz menos del 5 %. Para elaborar los recubrimientos de absorción solar se usan pigmentos orgánicos e inorgánicos que contienen óxidos mixtos como CoSi , CoCuMnO_x , FeCuMnO_x , Co_3O_4 y a base de titanio, entre

otros. En la elaboración de un recubrimiento negro, el pigmento es uno de los componentes principales porque es el que da el color [59]. Los pigmentos orgánicos e inorgánicos, como el grafito, el hollín, el negro de humo, etc., se han utilizado desde hace más de 27,000 años para elaborar pinturas negras [58]. El negro de humo y hollín son partículas pequeñas que se obtienen de la combustión incompleta de materia carbonosa, la combustión se realiza con aire insuficiente esto hace que se produzca humo u hollín [60]. Las aplicaciones con partículas altamente absorbentes están directamente relacionadas con recubrimientos o películas absorbentes, empleadas para el aprovechamiento de la radiación solar [43, 42, 61]. Durante la elaboración de recubrimientos de absorción solar requiere tomar en cuenta la vida útil y la estabilidad térmica del mismo. Estos parámetros están directamente relacionados con la temperatura máxima de concentración del dispositivo en el que fue aplicado. Asimismo, la lluvia ácida, la niebla salina, la humedad, la sequía, el polvo, contaminantes del aire, el smog, etc., son condiciones que deben tenerse en cuenta como otros mecanismos de degradación. Ya que la interacción mecánica, térmica, química y electroquímica de un material en un entorno dado se inicia desde su superficie [56].

Finalmente, los recubrimientos de absorción solar, tienen propiedades ópticas específicas en diferentes regiones espectrales (absorción y emisividad), lo que significa que las propiedades ópticas son espectralmente dependientes. De la ley de Stefan-Boltzmann la energía emitida por un cuerpo es proporcional a la cuarta potencia de su temperatura absoluta. También, de la ley de Planck, la energía de la radiación es inversamente proporcional a la longitud de onda. Esto significa que un cuerpo a alta temperatura emitirá radiación térmica a una longitud de onda más corta y viceversa. Por lo tanto, la radiación solar entrante tiene una longitud de onda más corta y la radiación térmica emitida por la superficie del absorbente tendrá una longitud de onda más larga [21, 22]. Los recubrimientos absorbentes permiten que la radiación solar entrante pase a través de ella y bloqueen la emisión de radiación térmica de longitud de onda más larga. Por lo tanto, ayudan a capturar la energía radiactiva para lograr altas temperaturas. Hay muchos tipos de recubrimientos basados en diferentes mecanismos de absorción tales como trampa de luz, recubrimientos particulados, capas semiconductor-metálicas, películas multicapa, efectos de tamaño cuántico y absorción intrínseca [56]. Además de tener una estabilidad térmica a largo plazo, estos recubrimientos deben tener una alta capacidad de absorción en el rango espectral de 0.3 a 2.5 μm y baja emisividad en el rango del infrarrojo lejano (0.7 μm en adelante) para un rango de temperatura de funcionamiento dado. La característica óptica de un recubrimiento se define en términos de "selectividad solar", que es la relación entre la absorptividad solar y la emisividad a una temperatura dada.

Concluyendo, las principales características que debe reunir un recubrimiento absorbente son las siguientes:

- Poseer la capacidad de absorber la radiación solar.
- Tener estabilidad térmica para que no pierda sus propiedades absorbentes con el incremento de la temperatura.
- Buena adherencia a la superficie.
- Químicamente inerte con el material a procesar.
- Buen conductor del calor para permitir su transmisión hacia el material base sin dificultad.
- Es conveniente además que sea fácil de aplicar.

2.2 Parámetros Térmicos

La evaluación térmica de los recubrimientos absorbentes que se presentan en esta tesis, se realizó indirectamente mediante desempeño térmico de estufas solares. Los procedimientos establecidos para la caracterización de cocinas solares, se desarrollan basados en normas estandarizadas internacionalmente que utilizan protocolos de prueba. La evaluación de estufas solares utilizó diferentes tipos de recubrimientos absorbentes para mostrar su desempeño y después comparar los resultados, usando un mismo modelo de estufa solar, pero variando el tipo de recubrimiento. Generalmente, los parámetros de comparación entre estufas solares son: potencia de cocción estándar (P_s), rendimiento térmico (η), rendimiento exergético (ψ), periodos de calentamiento y de cocción. Estos parámetros se obtienen siguiendo las metodologías estandarizadas como el protocolo ASAE S580 (American Society of Agricultural Engineers Standard) [62] y otros [13, 15, 63, 64]. Los protocolos de estufas solares se han establecido para poder comparar estufas solares de todo el mundo, por lo que sus pruebas deben medirse de la misma forma y tomar los mismos criterios a la hora de realizarlas.

2.2.1 Potencia de Cocción Estándar

Un concepto fundamental para el estudio de estufas solares es el de potencia, que se define como la rapidez con que la energía consumida (del Sol), cuece los alimentos por unidad de tiempo. Este parámetro pertenece al protocolo ASAE 580 [62].

La *potencia de cocción* (P_c), está dada por la siguiente ecuación [62]:

$$P_c = mC_p \frac{dT}{dt}, \quad (1)$$

donde m es la cantidad de masa del agua en kg dentro de la olla de cocción, C_p es el calor específico del agua (4.186 kJ / kg °C) y dT/dt es el cambio de temperatura T (C) del agua respecto al tiempo t (segundos). La potencia se mide en watts (W).

Para estandarizar la potencia de cocción se aplica la siguiente ecuación [62]:

$$P_s = P_c \left[\frac{700(W/m^2)}{I} \right], \quad (2)$$

donde P_s representa la *potencia de cocción estandarizada*, evaluada a una diferencia de temperatura entre el agua y el ambiente de 50 °C e I es la radiación promedio del Sol en W/m².

2.2.2 Rendimiento Térmico

El *rendimiento térmico* η se define como la energía ganada por la olla de cocción de la estufa entre la energía solar recibida. La energía ganada es la cantidad de energía que entra por el plano incidente del colector por unidad de área por unidad de tiempo. Es decir, el producto del área de captación del colector A por la radiación integrada I que entra a la estufa durante el tiempo de experimentación. La energía ganada por la estufa solar se basa en los cambios de temperatura del agua inicial T_i y final T_f en cada intervalo de tiempo.

Para calcular el rendimiento térmico, se usa la siguiente expresión [13]:

$$\eta = \frac{mC_p(T_f - T_i)}{A \int I dt}. \quad (3)$$

El rendimiento térmico se expresa en porcentaje.

2.2.3 Rendimiento Exergético

La *exergía* se define como el máximo trabajo teórico que puede realizar un sistema combinado cuando el sistema cerrado evoluciona hasta alcanzar el equilibrio térmico con el ambiente [65-67]. El análisis exergético provee una manera alternativa para la evaluación de cocinas solares [68]. Esto debido a que la exergía toma en cuenta las temperaturas asociadas directamente con los procesos de transferencia de calor y la energía transferida [69]. En consecuencia, provee una medida aproximada al rendimiento ideal de una cocina solar. El rendimiento exergético de una cocina solar, se define como la razón de la exergía ganada por la cocina solar, respecto a la exergía consumida [63]. Es decir, la razón entre la exergía del agua y la energía de la radiación incidente.

$$\psi = \frac{mC_p \left[(T_f - T_i) - T_a \ln \frac{T_f}{T_i} \right] / \Delta t}{AI \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{T_a}{T_s} \right)^4 - \frac{4}{3} \frac{T_a}{T_s} \right]}. \quad (4)$$

La exergía del agua depende de la masa m , el calor específico del agua C_p , las temperaturas final e inicial del agua T_f y T_i , y el tiempo que tarda la experimentación Δt . La exergía de la radiación solar depende del área de captación A , la irradiancia I , la temperatura del ambiente T_a y la temperatura de cuerpo negro asociada al Sol, $T_s = 6000$ K [63]. El rendimiento exegético para el caso de una estufa solar está dado por la ecuación (4) y se expresa en porcentajes [63].

2.2.4 Tiempo de Calentamiento y Periodo de Cocción

El tiempo que tardan los alimentos en cocinarse en una estufa solar es de suma importancia. En [15] reportan los tiempos de calentamiento y periodos de cocción como parámetro para evaluar las estufas solares, estos parámetros fueron propuestos por Pejack y se describen en [5, 15]. Inicialmente los alimentos y la olla de la estufa se encuentran a temperatura ambiente, después reciben calor y la temperatura comienza a elevarse, a medida que pasa el tiempo la tasa de aumento de temperatura disminuye hasta que la temperatura se acerca a una temperatura constante. Finalmente la olla se mantiene a una temperatura constante durante un tiempo adicional hasta que se cuecen los alimentos. Cuando el flujo solar varía durante el tiempo de calentamiento (tiempo que tarda la estufa en alcanzar 90 °C) y los periodos de cocción se vuelven inestables durante el proceso. El periodo de cocción se define como el 95 % del tiempo que tarda el experimento en alcanzar la temperatura final.

2.3 Propiedades Ópticas

Para aumentar el rendimiento en aplicaciones solares térmicas, se han desarrollado los recubrimientos absorbentes o de absorción solar, así como procesos de evaluación y caracterización [70-72]. Los recubrimientos absorbentes, generalmente se caracterizan por la absorptancia y la emitancia solar mediante el parámetro de selectividad espectral. Pero también pueden ser caracterizadas por la reflectancia espectral. Por definición los recubrimientos absorbentes poseen baja reflectancia y alta absorptancia en el espectro visible y alta reflectancia y baja emitancia en el infrarrojo [21, 22].

2.3.1 Reflexión

La reflexión de la luz se produce cuando la luz llega a la superficie de un objeto y se reemite hacia el medio de donde proviene pero cambiando su dirección. Si la dirección obedece a la ley de reflexión ($\theta_i = \theta_r$) se dice que la reflexión es especular, pero si se da en todas direcciones es denominada reflexión difusa.

La reflexión de superficie lisa (como un espejo) sigue la ley de la reflexión y por eso la luz incidente se refleja en una dirección determinada y la reflexión especular es el componente

principal. Por otro lado, la reflexión difusa tiene lugar cuando la superficie es áspera o rugosa porque la luz se dispersa en muchas direcciones diferentes (ver Figura 3).

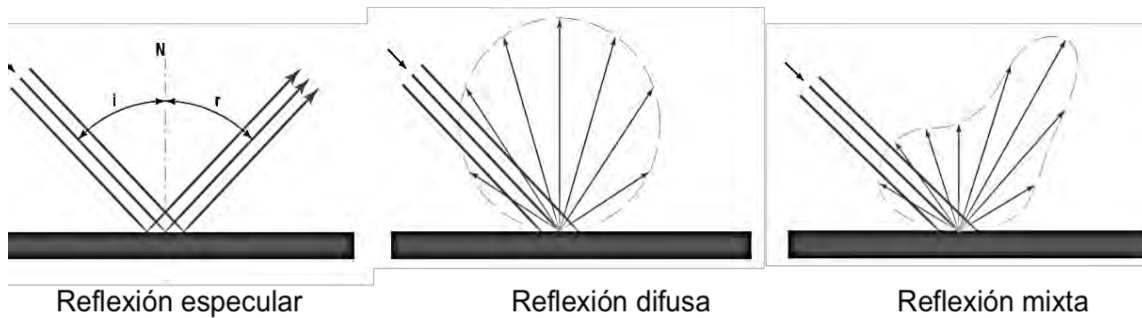


Figura 3. Componentes de la reflexión dependiendo de las superficies [21].

Por otra parte, la reflexión que nos llega es una reflexión mixta, que está compuesta de los otros dos tipos (especular y difusa).

Los principios básicos de la reflectancia se basan en la reflexión de la luz. Cuando la radiación electromagnética llega a una superficie, la radiación incidente no se propaga libremente, sino que es reflejada o absorbida. Como resultado de la interacción de la radiación incidente sobre el material de la superficie, una fracción que incide emerge por la superficie y la otra parte es absorbida por el material de la superficie. La fracción reflejada se le llama reflectancia, como la luz depende de la longitud de onda de las ondas electromagnéticas, entonces la reflectancia también lo es, por esta razón la reflectancia recibe el nombre de “reflectancia espectral”.

De acuerdo con la teoría vectorial de *scattering* [73], la medición de la reflectancia especular se obtiene de la relación que existe entre el flujo radiante incidente y el flujo radiante reflejado por unidad de ángulo sólido, es decir, la relación de irradiancia reflejada (I_r) entre la irradiancia incidente (I_i). La reflectancia $\rho(\lambda)$ puede ser calculada por la expresión:

$$\rho(\lambda) = \frac{I_r(\lambda)}{I_i(\lambda)} \quad (5)$$

En general, la magnitud de la intensidad reflejada en una dirección determinada para una superficie dada es función de la longitud de onda λ y la distribución de radiación incidente.

Las superficies de los recubrimientos absorbentes de la radiación solar tienen baja reflectancia en longitudes de onda cortas ($\lambda < 3 \mu\text{m}$) y alta reflectancia en longitudes de onda largas ($\lambda > 3 \mu\text{m}$), como se muestra en la Figura 4.

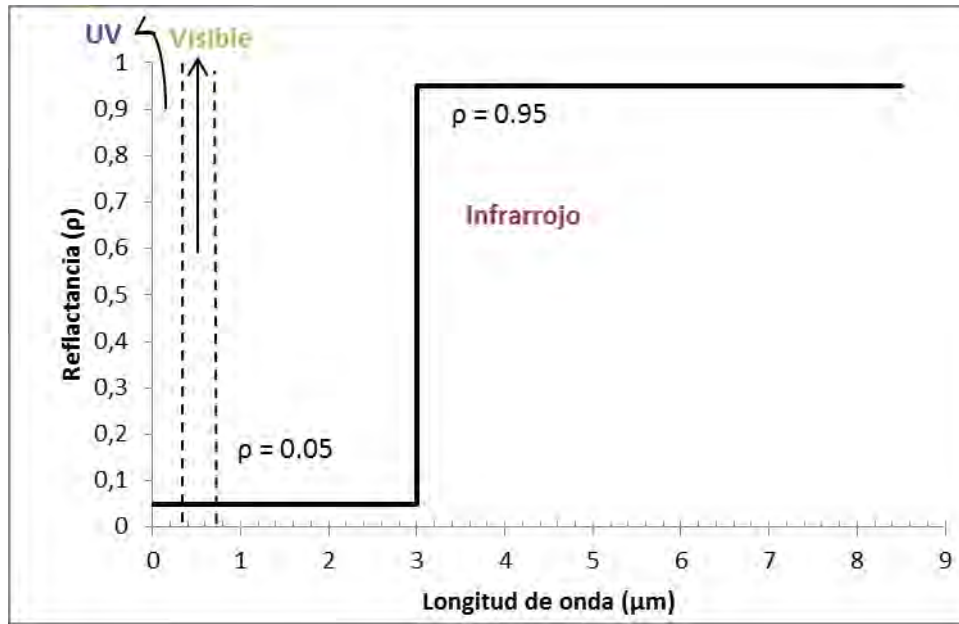


Figura 4. Reflectancia de una superficie selectiva hipotética con un corte a 3 μm.

La luz, de naturaleza electromagnética, interactúa con la superficie de los recubrimientos generando una transferencia de energía radiante. La manera en que se lleva a cabo esta transferencia depende de las características del recubrimiento; transmitancia o como absorba y/o disperse. En detalle, la distribución espacial de la radiación reflejada por una superficie, comprende el ángulo sólido dw_i , que se refleja en todas direcciones Figura 5.

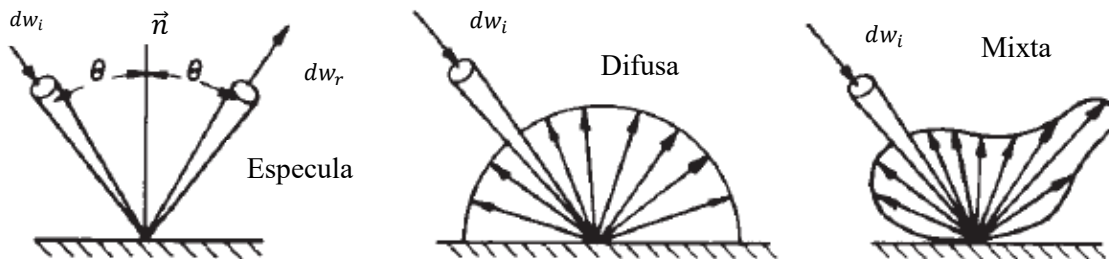


Figura 5. Distribución de la radiación reflejada por una superficie [21].

El producto de la intensidad incidente por su ángulo sólido dw_i y el coseno del ángulo cenital θ_{s-n} , comprendido entre la normal y la dirección de los rayos solares incidentes, permite obtener el flujo solar radiante incidente, que debe tener un valor del mismo orden de magnitud que la intensidad reflejada ($I_i = I_0 \cos \theta_{s-n} dw_i$). La intensidad reflejada es el cociente entre la energía reflejada en cada dirección y el ángulo sólido reflejado correspondiente dw_r . La radiación reflejada en todas direcciones es llamada reflectancia hemisférica o simplemente reflectancia $\rho(\lambda)$.

Existen dos tipos de reflectancia hemisférica; a reflectancia angular-hemisférica $\rho_\lambda(\cos\theta_s, \beta_s)$ que es la que se tiene cuando un haz estrecho de radiación incide sobre una superficie y se recoge toda la radiación reflejada y la reflectancia hemisférica-angular que es la que recoge una fracción de la radiación reflejada, en una dirección determinada, cuando la superficie especular es irradiada desde todas las direcciones.

Reflectancia angular-hemisférica monocromática se designa por $\rho_\lambda(\theta_s, \beta_s)_i$ en la que θ_s es el coseno del ángulo cenital solar incidente y β_s es el acimutal solar incidente en cada instante [21].

$$\rho(\theta, \beta)_i = \frac{\int_0^\infty (q_\lambda)_r d\lambda}{\int_0^\infty (I_\lambda \theta dw)_i d\lambda} = \frac{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^1 (\rho_\lambda I_\lambda)_i (\theta d\theta d\beta)_r d\lambda}{\pi I_i}. \quad (6)$$

Reflectancia hemisférica-angular monocromática $\rho_\lambda(\theta_s, \beta_s)_r$ es la relación entre la intensidad monocromática reflejada y la energía monocromática en todas direcciones, dividida por π [21]. Si un elemento de superficie se irradia desde todas las direcciones y se recoge toda la radiación reflejada, la reflectancia hemisférica monocromática definida será:

$$\rho(\theta, \beta)_r = \frac{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^1 (\rho_\lambda I_\lambda \theta d\theta d\beta)_i d\lambda}{\int_0^{2\pi} \int_0^1 I_\lambda \theta d\theta d\beta}. \quad (7)$$

Finalmente, la reflectancia hemisférica o simplemente reflectancia ρ se obtiene dividiendo e integrando las ecuaciones anteriores sobre todas las longitudes de onda:

$$\rho_\lambda = \frac{\int_0^\infty \rho(\theta, \beta)_i d\lambda}{\int_0^\infty \rho(\theta, \beta)_r d\lambda}. \quad (8)$$

Para las aplicaciones solares es muy importante tomar en cuenta la reflectancia asociada a la intensidad del espectro solar por longitud de onda, debido a que la distribución espectral de la radiación tiene una distribución característica dependiendo de la longitud de onda [41, 37, 74].

Los rayos que provienen del Sol traen consigo fotones de características energéticas diferentes clasificados como: rayos gamma, rayos ultravioletas, luz visible, rayos infrarrojos y ondas de radio, dependiendo de la longitud de onda. Sin embargo, para los fines del aprovechamiento de su energía sólo es importante la llamada radiación térmica, que incluye el visible, el ultravioleta y el infrarrojo, razón por la que la reflectancia reportada toma en consideración esta distribución. En la Figura 6, puede apreciarse cómo gran parte de la radiación solar (el 90 % aproximadamente) está

constituida por luz visible y rayos infrarrojos, aunque el Sol emite radiación en toda la gama del espectro electromagnético.

La suma de la energía total en el espectro solar es conocida como la distribución espectral de radiación extraterrestre. En la Figura 6 se muestran tres curvas que indican la variación de la radiación solar en función de la longitud de onda.

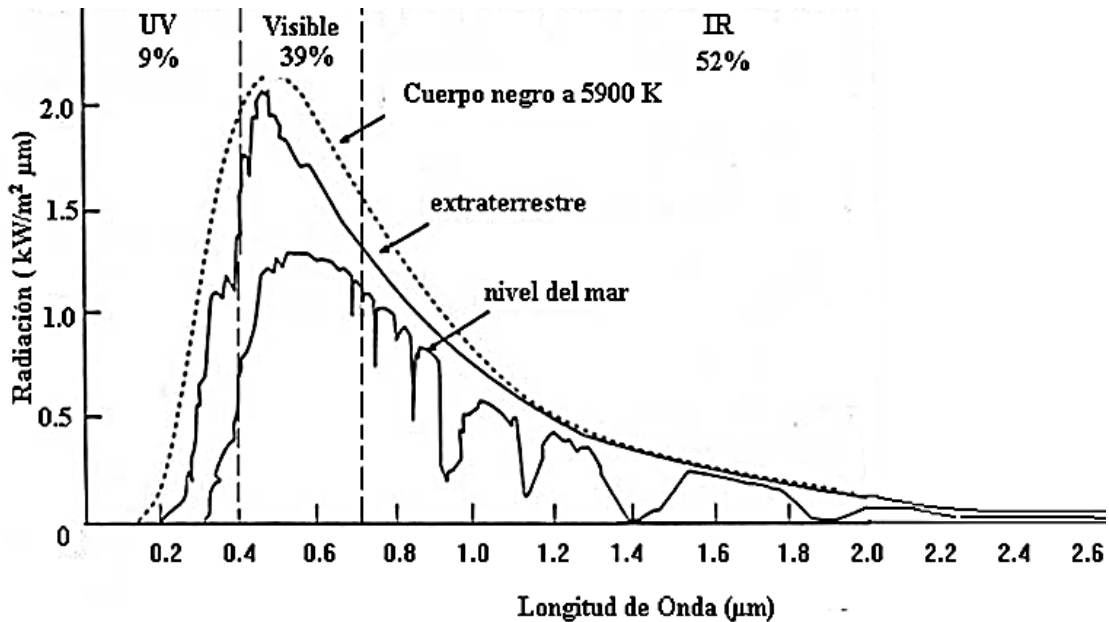


Figura 6. Distribución de la energía irradiada por el Sol, ordenada por longitud de onda [21].

La fotosfera se encuentra a unos 6900 K, por lo que emite un cierto flujo de energía correspondiente a esa temperatura. La segmentada corresponde al espectro de un cuerpo negro a 5900 K, las otras dos líneas corresponden al espectro extraterrestre y a nivel del mar, respectivamente. Fuera de la atmósfera, la radiación solar está constituida aproximadamente por el 9 % de rayos ultravioleta, 39 % de radiación visible y 52 % de rayos infrarrojos [21]. En la superficie terrestre, en condiciones ideales (cielo despejado y a nivel del mar) los porcentajes aproximados de radiación solar que nos llegan por longitud de onda son: 4 % de ultravioleta, 46 % de visible y 50 % de infrarroja.

La *reflectancia ponderada con la radiación solar* ρ_{sw} es un parámetro que permite evaluar la porción de irradiancia solar que es reflejada por las superficies. Esta se obtiene al correlacionarla la irradiancia solar I_s por medio de la siguiente expresión [41]:

$$\rho_{sw} = \frac{\int \rho(\lambda) I_s(\lambda) d\lambda}{\int I_s(\lambda) d\lambda} \quad (9)$$

La fracción de radiación por longitud de onda es diferente en el rango ultravioleta ($\lambda < 0.38 \mu\text{m}$), el visible ($0.38 > \lambda > 0.78$) y el infrarrojo ($\lambda > 0.78 \mu\text{m}$).

2.3.2 Selectividad Espectral

La selectividad espectral en su definición más amplia se refiere al empleo de la separación del espectro solar incidente del espectro infrarrojo térmico emitido por un cuerpo y por el entorno para resaltar ciertos efectos que se desean conseguir. Para un recubrimiento absorbente negro ante la radiación solar, la selectividad se encuentra en el espectro donde se da la transición absorbente a reflectora. Es decir, propiedades ópticas específicas en un rango del espectro electromagnético de entre 2.5 a 0.3 μm . Se realiza un balance energético para resolver la problemática de disponer superficies que tengan una absorptancia alta para la radiación solar visible y una emitancia baja para las radiaciones de onda larga (infrarrojo). Lo que conduce a considerar como superficie gris en el espectro solar (espectro visible e infrarrojo cercano, $\lambda < 0.3 \mu\text{m}$) y también en el lejano infrarrojo.

La medida de la selectividad es el cociente de la absorptancia (α) en el espectro solar y la emitancia (ε) en el espectro del lejano infrarrojo térmico a la temperatura de empleo proyectada de la superficie selectiva (α/ε) [22, 56]. Por lo tanto, una superficie con alta selectividad es aquella que posee una alta reflectancia en el espectro infrarrojo. Por lo general, la evaluación de los recubrimientos absorbentes analiza la selectividad espectral en el rango del UV-VIS-IR, debido a que la radiación que nos llega del Sol en este rango espectral es la que se puede aprovechar térmicamente.

Si la superficie absorbente estuviera totalmente aislada térmicamente por conducción y convección y recibe una irradiancia global I_G , alcanzará una temperatura T dada por:

$$\alpha_{solar} I_G = \sigma_{lejano\ infrarrojo} T^4;$$

$$T = \sqrt[4]{\frac{\alpha_{solar}}{\varepsilon_{lejano\ infrarrojo}} \frac{I_G}{\sigma}}, \quad (10)$$

donde la temperatura T depende de la selectividad (α/ε).

2.3.3 Absortancia y Emitancia

Los recubrimientos absorbentes tienen como misión absorber el máximo de energía solar y que puedan aplicarse a una superficie con baja emitancia. La absorción se obtiene cuando la luz que entra al material se transforma en otro tipo de energía.

La absorptancia direccional monocromática se define como la fracción de la radiación incidente de la longitud de onda λ desde la dirección (θ, β) (donde θ es el coseno del ángulo polar y β es el ángulo acimutal) es en la que absorbe la superficie. En forma de ecuación es:

$$\alpha(\theta, \beta) = \frac{I_{\lambda,a}(\theta, \beta)}{I_{\lambda,i}(\theta, \beta)}, \quad (11)$$

donde a e i representa absorbida e incidente, respectivamente.

La fracción de toda la radiación (en todas longitudes de onda) en dirección (θ, β) es la absorbida por la superficie es llamada absorptancia direccional y está definida por la siguiente ecuación:

$$\alpha(\theta, \beta) = \frac{\int_0^{\infty} \alpha_{\lambda}(\theta, \beta) I(\theta, \beta) d\lambda}{\int_0^{\infty} I_{\lambda,i} d\lambda}. \quad (12)$$

La absorptancia direccional no es una propiedad de la superficie ya que es una función de la distribución de longitud de onda de la radiación incidente. Pero, si se conoce la distribución espectral entrante, entonces si es considerada como propiedad de la superficie. La distribución espectral de la radiación solar es esencialmente fija, por lo tanto, la absorptancia y emitancia solar, pueden considerarse como propiedades ópticas de la superficie.

La absorción de la luz en el recubrimiento es una de las propiedades más importantes, en el rango espectral que va del ultravioleta hasta la región del infrarrojo cercano. Otra forma de medir esta propiedad es mediante la reflectancia, al considerar el recubrimiento absorbente con un cuerpo gris. La absorptancia viene definida por la fracción de radiación incidente en el material que es absorbida por el mismo. A su vez depende de las propiedades ópticas del material y el estado de la superficie así como de la intensidad de la radiación [21, 23, 75].

En general cuando un haz de radiación incide en un material con una intensidad (I_{inc}) una parte se reflejará (I_R), otra parte se transmitirá (I_T) y otra se absorberá (I_A), la cual se puede expresar con la siguiente ecuación:

$$I_{inc} = I_{\rho} + I_{\tau} + I_{\alpha},$$

$$I_{inc} = \rho I_{inc} + \tau I_{inc} + \alpha I_{inc}, \quad (13)$$

$$\text{entonces } 1 = \rho + \tau + \alpha.$$

donde, I_{inc} es la Intensidad incidente, I_{ρ} la Intensidad reflejada, I_{α} la Intensidad absorbida, I_{τ} la intensidad transmitida, ρ la reflectancia o reflectividad, α la absorptancia y τ la transmitancia. En los metales no hay transmisión ($\tau = 0$), es decir, se comportan de una manera opaca. Por lo tanto, una parte de la intensidad incidente se refleja y la otra parte se absorbe prácticamente en la superficie, entonces la absorptancia puede calcularse a partir de la relación con la reflectancia:

$$1 = \rho + \alpha . \quad (14)$$

Una vez que la radiación es absorbida por un objeto, se produce la emitancia. La emitancia direccional monocromática de una superficie $\varepsilon(\theta, \beta)$, se define como el cociente entre la intensidad monocromática emitida de una superficie en una dirección particular (θ, β) entre la intensidad monocromática que puede emitir un cuerpo negro a la misma temperatura $I_{\lambda,b}$. La emitancia direccional monocromática es una propiedad de la superficie y está dada por [21]:

$$\varepsilon_{\lambda}(\theta, \beta) = \frac{I_{\lambda}(\theta, \beta)}{I_{\lambda,b}}. \quad (15)$$

La emitancia direccional se puede obtener con la siguiente ecuación:

$$\varepsilon(\theta, \beta) = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon_{\lambda}(\theta, \beta) I_{\lambda,b} d\lambda}{\int_0^{\infty} I_{\lambda,b} d\lambda}. \quad (16)$$

Por otro lado, integrando la emitancia en todas las longitudes de onda, la emitancia hemisférica se calcula con la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{\int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^1 (\varepsilon_{\lambda} I_{\lambda} \theta d\theta d\beta) d\lambda}{\int_0^{2\pi} \int_0^1 I_{\lambda,b} \theta d\theta d\beta}. \quad (17)$$

Además, en equilibrio térmico por medio de la ley de Kirchoff, la emitancia puede ser considerada como la absorptancia. Al considerar un cuerpo arbitrario que emita toda la radiación que absorbe tenemos que $\alpha q = \varepsilon E_b$. Ahora si colocamos un segundo cuerpo con diferentes propiedades en su superficie y aplicando el mismo balance tendremos que: $\frac{q}{E_b} = \frac{\varepsilon_1}{\alpha_1} = \frac{\varepsilon_2}{\alpha_2}$, entonces $\frac{q}{E_b}$ tiene que ser constante, debido a que para un cuerpo negro el equilibrio térmico nos dice que el cociente ε/α es la unidad, por lo que $\alpha = \varepsilon$.

3 METODOLOGÍA

En la actualidad existen una infinidad de métodos y técnicas para obtener información cuantitativa y cualitativa de la composición y estructura de materiales orgánicos e inorgánicos, la forma de escoger los métodos y técnicas dependen del tipo de caracterización que se desee conocer. En este apartado se describen los métodos y técnicas que se utilizaron para caracterizar recubrimientos elaborados con hollín y el hollín mismo.

Para la caracterización de recubrimientos absorbentes de la radiación solar, se requiere principalmente de la identificación de sus propiedades térmicas y ópticas para garantizar el objetivo de un dispositivo para la cocción de alimento. El recubrimiento debe ser caracterizado con parámetros que reflejen la capacidad de absorber la mayor cantidad de energía solar, para transformarla en energía térmica. Es por ello que el recubrimiento desarrollado, así como los materiales de elaboración (hollines), fueron sometidos a diferentes métodos y técnicas que permitieron mostrar esta información. Para caracterizar los recubrimientos absorbentes estudiados en este trabajo se adaptaron metodologías apropiadas de diferente índole de donde se pudo obtener la información requerida.

3.1 Protocolo ASAE S580

Una de las metodologías adaptadas para caracterizar los recubrimientos absorbentes, es una metodología propia para evaluar cocinas solares. Los procedimientos establecidos para la caracterización de cocinas solares, se desarrollan basándose en normas estandarizadas internacionalmente. La metodología que propuso la ASAE (American Society of Agricultural Engineers) [62], establece parámetros térmicos y unidades en que se deben presentar, así como la forma de medir, presentar e interpretar los resultados (ver por ejemplo [76]).

En la operación típica de una cocina solar con un concentrador, la radiación solar llega a la cocina y la mayor parte de la radiación es reflejada por una superficie reflectante, a la vez es dirigida a otra superficie donde parte de la radiación se absorbe y se transfiere térmicamente. La superficie que absorbe la radiación es el recipiente que contiene los alimentos y la energía transferida en forma de calor cuece los alimentos [15].

La norma americana ASAE S580, muestra el incremento de la temperatura del agua dentro de la olla, mientras la cocina opera en unas características concretas, dadas en el estándar, para llevar a cabo el proceso, concluyendo con un valor normalizado de su potencia. Este estándar fue

desarrollado originalmente por Paul Funk como un estándar de pruebas internacionales para cocinas solares. La necesidad de dicha norma fue reconocido y abordado en la Tercera Conferencia Mundial sobre la Cocina Solar, en enero de 1997 [64]. El objetivo de esta norma era producir una medida sencilla, pero significativa y objetiva del desempeño de cocina, que no fuera tan complicado como para que hacer las pruebas en las zonas menos desarrolladas resultara prohibitivo. La norma monitoriza la temperatura media dentro de una olla de agua, mientras que la cocina opera bajo un conjunto de directrices indicadas en la norma, para el seguimiento de procedimiento, la carga térmica, etc.

El protocolo involucra dos tipos de variables que se deben de tomar en cuenta a la hora de medir los parámetros térmicos.

Las variables no controlables que deben medir son:

- Velocidad del viento no mayor a 2.5 m/s
- Temperatura ambiente entre 20 y 35 °C
- Radiación solar entre 450 y 1100 W/m²

Nota: la variación de la radiación no debe rebasar los 100 W/m² durante el intervalo de 10 min.

Si alguna de las variables no controlables no cumple con los criterios anteriores, la prueba se invalida.

VARIABLES CONTROLABLES:

- Masa del agua, 7 kg por metro cuadrado del área de captación
- Temperatura del agua.

La medida de la temperatura del agua se hace cada 10 min. y el termómetro debe estar a 1 cm del fondo y aproximadamente en el centro del contenedor.

El parámetro con el que concluye el estándar S580 es un valor normalizado para la potencia de cocción. El rendimiento térmico, exergético y los periodos de cocción utilizan la misma metodología que se utiliza para obtener la potencia de cocción.

3.2 Termogravimetría

La termogravimetría (TG) es una de las técnicas que ofrece información cuantitativa sobre la composición y la estabilidad térmica de una muestra. Es una técnica térmica que se usa para caracterizar los materiales, mide el cambio de la masa cuando se calienta o enfría en función del

tiempo. La muestra se somete a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica, el programa de temperatura puede mantener la temperatura constante o no (isotérmico-estática, o no isotérmica-dinámica), lo más común de este proceso es que se produzca una pérdida de peso mientras ocurre, pero también es posible que haya una ganancia de peso [77].

En un análisis de TG (TGA), se registra el proceso de la masa de la muestra (de forma continua), colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura, o del tiempo. La representación gráfica de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termo-grama o curva de descomposición térmica, en el eje "y" se presenta generalmente el peso en porcentaje mientras que en el eje "x" la temperatura en grados Celsius, los resultados también se pueden presentar en forma de tabla.

Existe otro tipo de análisis denominado termo-gravimetría diferencial (DTG o DTA), donde se registra o representa la variación de la masa o la primera derivada respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma, respectivamente; las unidades por tanto serán % / min, % / °C, mg / min o mg / °C. Las gráficas de un DTG ayudan a identificar con mayor claridad las temperaturas inicial y final de los procesos; además permite detectar la presencia de procesos solapados. Un parámetro importante en las curvas DTA es la temperatura de máxima velocidad de reacción, o de máxima velocidad del proceso en general. En las Figura 7 y 8 se representan estos dos tipos de termo-gramas: Convencional y diferencial.

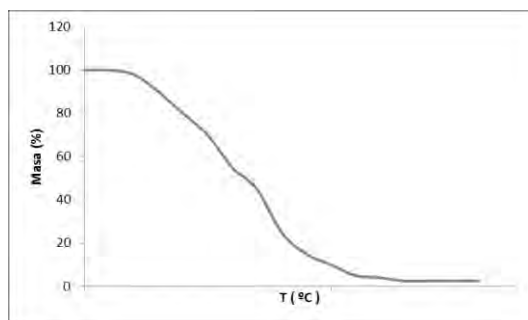


Figura 7. Termograma convencional.

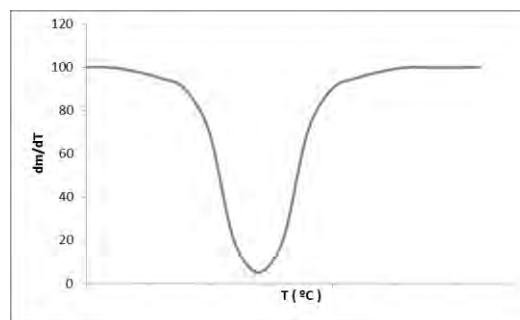


Figura 8. Termograma diferencial.

El DTA puede ser presentado por medio de termogramas de dos técnicas diferentes: calorimetría de diferencial de barrido (DSC) o análisis térmico diferencial (DTA). En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la TG, mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (DTA) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Así, la TGA nos dice cuándo una muestra pierde o gana peso y cuánto, mientras que el DTA y el DSC nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación de calor [77].

3.3 Composición Elemental por Combustión

El análisis elemental por combustión es una técnica complementaria con otras de análisis estructural para la confirmación de la fórmula mínima de moléculas de distinta procedencia. La técnica del análisis químico elemental permite determinar el contenido total de Carbono, Nitrógeno, Oxígeno y Azufre, en muestras solidas estables e inestables, ya sean orgánicas o inorgánicas. Basado en el método clásico de Pregl-Dumas, las muestras se queman en un ambiente de oxígeno puro, y los gases de combustión resultantes son medidos de forma automatizada [78].

El análisis elemental de C, H, N y S se basa en la volatilización de una muestra por combustión en atmósfera de oxígeno puro, los gases que se forman (CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2) son analizados cuantitativamente en un detector. La Figura 9, muestra un esquema del proceso del análisis elemental.

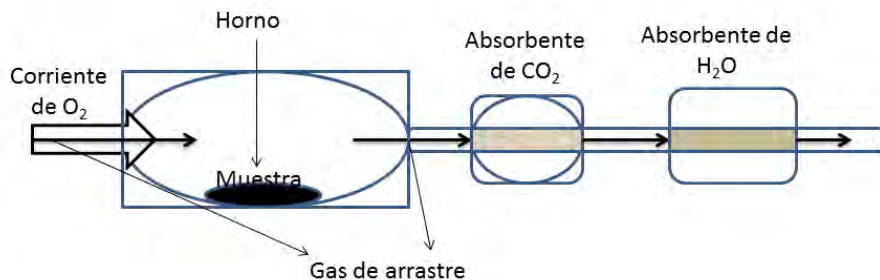


Figura 9. Esquema experimental para el análisis elemental.

La muestra se pesa e introduce en el reactor de oxidación/reducción mantenido a una temperatura de 950 °C, se emplea oxígeno para una combustión óptima y helio como gas de acarreo. Las sustancias son convertidas en gases elementales; la muestra se oxida por completo y de manera instantánea transformando todos los compuestos presentes en productos de combustión como se muestra en la Figura 9. Los gases de combustión resultantes son enviados a un tubo de reducción mediante un caudal de gas portador (He) y posteriormente son separados selectivamente en columnas específicas que finalmente se analizan con un detector de conductividad térmica de alta sensibilidad. El porcentaje de cada elemento se calcula, considerando el peso de la muestra, con diversos métodos de calibración que requieren estándares de alta pureza [78].

3.4 Espectroscopía

La espectroscopía es un término general para referirse a un conjunto de métodos empleados para estudiar en un espectro las radiaciones de los cuerpos incandescentes. La espectrometría, es un término que comúnmente se utiliza indistintamente como espectroscopía, es una técnica para poder determinar la composición cualitativa y cuantitativa de una muestra, mediante la utilización espectros emitidos o absorbidos [79]. Históricamente, la espectroscopía se refería únicamente al

análisis espectral de las interacciones que se producían entre la luz visible y la materia como función de la longitud de onda, sin embargo, ahora el término espectroscopía se ha ampliado para incluir las interacciones entre la radiación electromagnética, la materia y otras formas de energía en función de la longitud de onda o de frecuencia [35]. Los métodos espectroscópicos modernos, incluyen la espectroscopía electrónica (visible y ultravioleta), infrarroja, Raman y de resonancia magnética nuclear entre otras [80].

La elección del tipo de espectroscopía a emplear, en un problema específico depende entre otros factores, de la estructura y propiedades del espécimen, así como del conocimiento adicional de que se dispone. A continuación, se mencionan los tipos de espectroscopía que se usaron en este trabajo de tesis.

3.4.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica (fotónica) de alta resolución, para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios, rotatorios, y otros que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier compuesto orgánico o inorgánico permitiendo así su identificación. Se basa en los fenómenos de dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, generalmente de un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano, o el rango ultravioleta cercano [81, 82].

El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en examinar la luz dispersada por una muestra del material cuyas características moleculares se desean conocer. Al hacer incidir un haz de luz monocromático sobre la muestra, una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente, experimentando ligeros cambios de frecuencias características del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero una fracción muy pequeña presenta un cambio de frecuencia. La luz que mantiene la misma frecuencia inicial que el haz de luz monocromático se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta información sobre la composición de la muestra analizada, pero la luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente sí. La que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra es la que se conoce como dispersión Raman o efecto Raman. La luz láser interactúa con fotones u otras excitaciones en la muestra, provocando que la energía de los fotones del láser experimente un desplazamiento hacia arriba o hacia abajo.

En la Figura 10, se muestra un esquema del proceso que tiene el fenómeno de dispersión Raman.

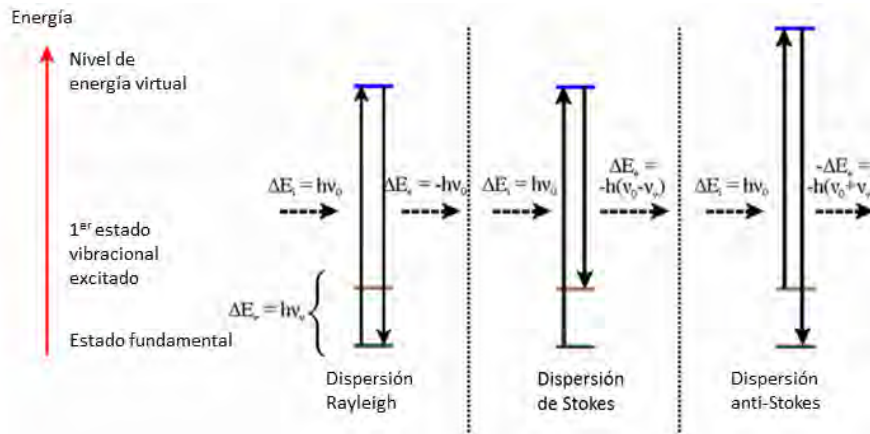


Figura 10. Efecto Raman; dispersión Rayleigh, Dispersión de Stokes y Dispersión anti-Stokes.

La dispersión Raman espontánea es típicamente muy débil, y como resultado la principal dificultad de la espectroscopia Raman está en separar la luz débil dispersada inelásticamente, de la luz intensa del láser, dispersada elásticamente (dispersión de Rayleigh). Históricamente, los espectrómetros Raman utilizaban rejillas de difracción holográfica y múltiples etapas de dispersión para lograr un alto grado de rechazo láser. En el pasado, los detectores de elección para las configuraciones de dispersión Raman eran los fotomultiplicadores, lo que daba lugar a largos tiempos de adquisición. Sin embargo, la instrumentación moderna en casi todo el mundo emplea filtros de muesca o borde (notch) para rechazar el láser, así como espectrógrafos y detectores CCD. Típicamente, cuando una muestra es iluminada con un rayo láser la luz del punto iluminado es recogida con un lente y es enviada a un monocromador. Debido a la dispersión elástica de Rayleigh, las longitudes de onda cercanas a la línea del láser son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida es dispersada sobre un detector. La Figura 11 muestra el esquema de medición.

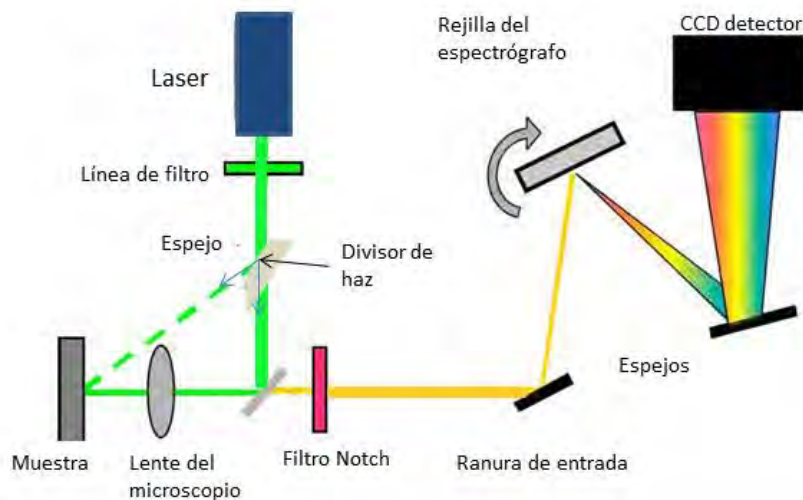


Figura 11. Esquema de la forma de medición en espectroscopia Raman

El espectro Raman o desplazamiento Raman, normalmente se expresa con el número de ondas, que tiene unidades de longitud recíproca cm^{-1} (centímetro recíproco).

$$\Delta \omega = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1}. \quad (18)$$

3.4.2 Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente

La espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), es una técnica espectroscópica que analiza las longitudes de onda de los fotones emitidos por los átomos o moléculas durante su transición desde un estado excitado a un estado de inferior energía; es una de las técnicas analíticas usada para el análisis químico elemental. Al calentar la muestra a una temperatura alta (6500 a 10000 °C), cada elemento emite un conjunto característico de longitudes de onda discretas en longitud de onda en función de su estructura electrónica debido a las colisiones entre átomos, por eso, el plasma es un elemento fundamental en esta técnica. En principio es necesario iniciar la ionización del gas utilizando un medio auxiliar, chispa Tesla que luego se mantiene por la corriente de alta frecuencia que fluye a través de la bobina de inducción. El efecto es la aparición de un campo magnético, cuyas líneas de fuerza se orientan axialmente a la bobina, e induce a los iones y electrones a moverse en órbitas circulares, creando corrientes eléctricas, que a causa del efecto Joule ocasionan un calentamiento de los gases, alcanzándose temperaturas de hasta 10,000 °C, y proporcionan la continuidad del plasma [83], ver el esquema de la Figura 12).

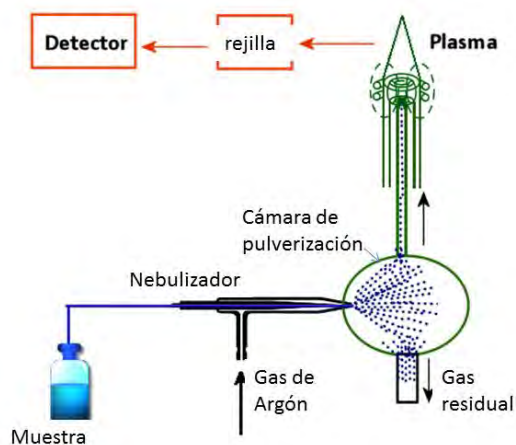


Figura 12. Esquema de la espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

Para realizar (ICP-OES) las muestras deben estar en suspensión dentro de una solución, algunas de las muestras son digeridas previamente en ácido, para luego ser introducida en forma líquida en el equipo de medición por medio de un nebulizador, como resultado se obtendrá la composición

elemental de la muestra. Una vez disuelta la muestra, se transporta hacia el plasma donde es excitada para producir radiación electromagnética y con un detector se recoge los espectros de los fotones emitidos, para después ser analizados espectralmente

Dentro del plasma, los iones y átomos se excitan para producir radiación electromagnética (luz). La luz emitida se recoge espectralmente con un detector de difracción óptica. En ICP-OES, las longitudes de onda se usan para la identificación de los elementos presentes en la muestra (análisis cualitativo), mientras que sus intensidades sirven para la determinación de la concentración (análisis cuantitativo). Para el análisis de un elemento se requiere una solución de calibración del elemento a analizar y un poco de tiempo para el desarrollo del método analítico, esta técnica permite el análisis simultáneo de varias longitudes de onda del mismo elemento, con lo cual el estudio de interferencias espectrales se minimiza.

3.5 Microscopía Electrónica de Barrido

La *microscopía electrónica de barrido* (MEB) o Scanning Electron Microscopy (SEM), es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones entre electrón-materia. Cuando el haz de electrones alcanza la superficie de la muestra se producen principalmente electrones retrodispersados y electrones secundarios además de radiación electromagnética (rayos X) y otras partículas menos significativas (Figura 13). La muestra, salvo que ya sea conductora, generalmente debe estar recubierta con una capa muy fina de oro o carbono, lo que le otorga propiedades conductoras.

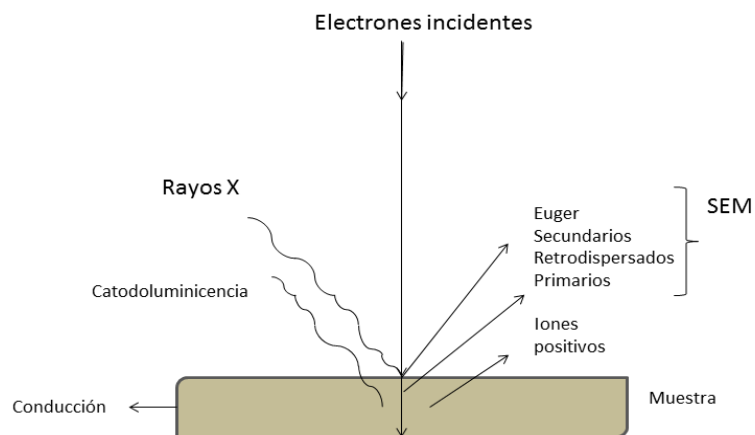


Figura 13. Esquema del funcionamiento de la microscopía electrónica de barrido.

Los electrones retrodispersados provienen de las interacciones elásticas y por lo tanto, tienen alta energía. Estos electrones tienen energías cercanas a la del haz incidente. Pueden interactuar con

átomos de la muestra para generar electrones secundarios y los otros tipos de señales. Son empleados para obtener imágenes de contraste por número atómico y contraste topográfico.

Con un microscopio MEB, se consigue ver hasta los 100 Å, resolución muy superior a cualquier instrumento óptico. Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra, como se ve en el esquema en la Figura 14.

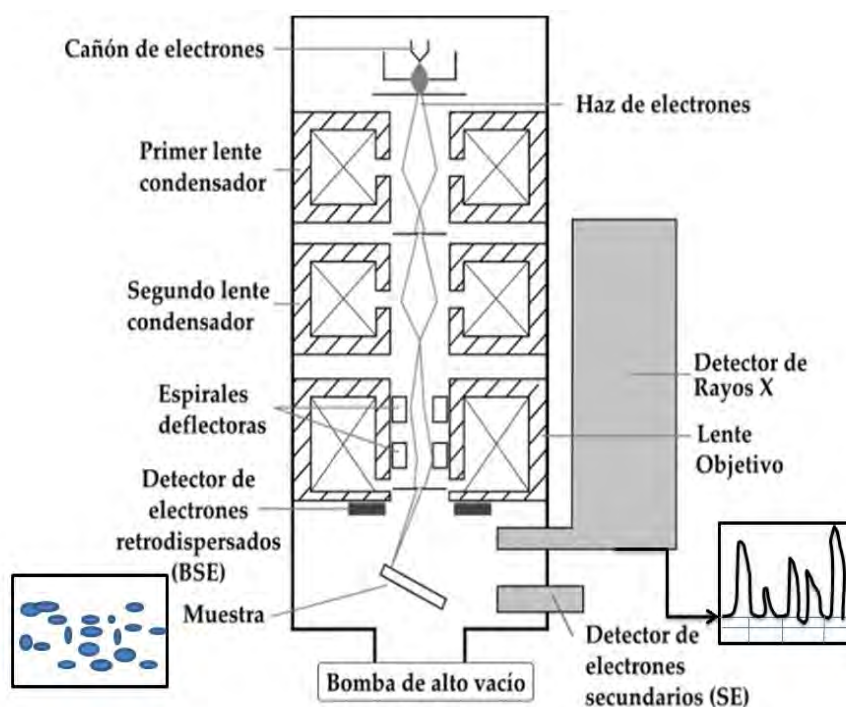


Figura 14. Funcionamiento de un Microscopio electrónico de barrido.

Los electrones secundarios son emitidos desde la muestra como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas. Poseen baja energía (< 50 eV) y brindan una imagen de la morfología superficial de la muestra.

La señal de Rayos X característicos se produce cuando un electrón de un orbital interno de un átomo es desalojado por un electrón del haz incidente. La vacancia es llenada con un electrón de un orbital más externo. En este salto el exceso de energía es liberado en forma de radiación electromagnética (Rayos X). Se sabe que cada orbital tiene una cantidad discreta de energía que es característica para cada elemento. Por lo tanto, la diferencia de energía entre orbitales es también una cantidad discreta y característica de un átomo en particular. La espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva, brinda información sobre la composición elemental de la muestra [84].

3.6 Reflectancia

La reflectancia es una propiedad óptica que caracteriza a los recubrimientos absorbentes, es la cantidad de luz reflejada por una superficie. La reflectancia especular, difusa o total, se encuentra en función de la longitud de onda por lo que se conoce como reflectancia espectral. Las medidas de reflectancia espectral se obtienen con un espectrofotómetro, mediante arreglos experimentales con fibras ópticas y/o accesorios integrados y un patrón de referencia (estándar).

Los espectrofotómetros se encuentran disponibles de muchas formas, tamaños y configuraciones. Los hay manuales y automáticos con y sin accesorios, pero los principios ópticos de medición en el UV, Visible o IR son los mismos; comparar la radiación para cada longitud de onda reflejada con la radiación incidente. Sin embargo, hay ligeras diferencias en componentes específicos del instrumento para cada región del espectro electromagnético.

Los componentes básicos de un espectrofotómetro son:

- Una fuente estable de energía radiante
- Un sistema de lentes, espejos y aberturas, que definan, colimen (hagan paralelo) y enfoquen el haz de radiación y un monocromador que separe la radiación de bandas estrechas de longitud de onda
- Un componente transparente a la radiación que contenga la muestra
- Un detector de radiación o transductor que recibe la señal de radiación electromagnética y la convierte en una señal eléctrica de magnitud proporcional a la intensidad de la radiación recibida
- Un sistema amplificador que produzca o genere una señal eléctrica mucho mayor a la señal recibida
- Un sistema de lectura tal como: Una escala de aguja, un registrador, un sistema de dígitos o una computadora, que transforme la señal eléctrica en una señal que el operador pueda interpretar.

La fuente de energía proporciona radiación visible o no visible (UV-VIS o IR). Los tipos de lámparas o fuentes de energía que utilizan los espectrofotómetros dependen de la zona donde se quiera medir la muestra. Las lámparas de Tungsteno se utilizan para longitudes de onda del espectro visible y el ultravioleta próximo (360-950nm,), las lámparas de filamento de haluros y tungsteno son de mayor duración y emiten energía radiante de mayor intensidad, las de hidrogeno y deuterio producen un espectro continuo en la región ultravioleta (220-360 nm), lámparas de vapores de mercurio emiten un espectro discontinuo o espectro de líneas que se utilizan para calibración.

En la Figura 15 se muestra el diagrama básico de los elementos de un espectrofotómetro.

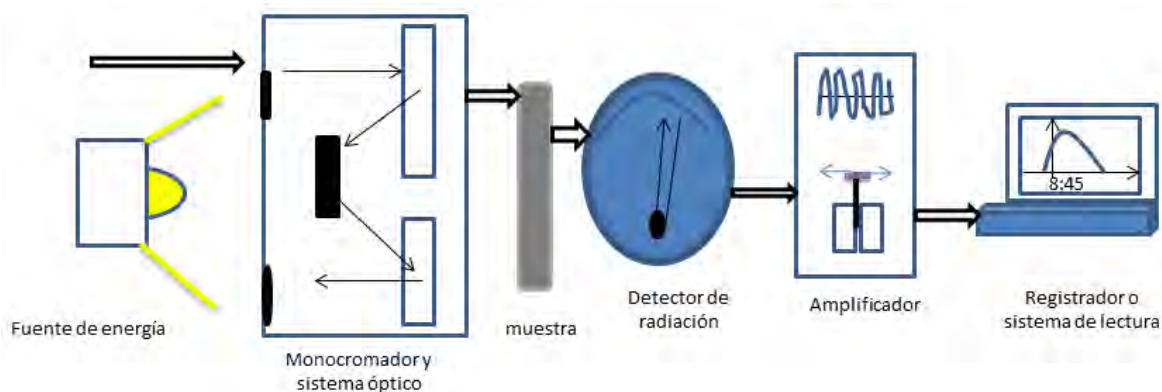


Figura 15. Diagrama de bloques para los componentes de un espectrofotómetro.

La energía radiante emitida por la fuente (incidente) pasa a través del sistema óptico que conecta la fuente con el monocromador. El monocromador dispersa la radiación y la transmite como una estrecha banda de longitudes de onda a través de la rendija de salida que está comunicada ópticamente con la cámara de iluminación y visión que contiene la muestra que se desea medir y, un estándar de reflectancia. El sistema detector recibe la radiación reflejada por la muestra y el estándar y genera un cociente de las señales que, posteriormente, se transmite al ordenador para su análisis y presentación. La reflectancia espectral $\rho(\lambda)$ se puede medir obtener directamente, depende del equipo de medición y de lectura, también se puede calcular manualmente conociendo la intensidad de radiación incidente, reflejada por la muestra y del estándar, por la expresión:

$$\rho(\lambda) = \frac{I_r(\lambda) - I_b(\lambda)}{I_i(\lambda) - I_b(\lambda)} \quad (19)$$

donde λ es la longitud de onda, $I_r(\lambda)$ y $I_i(\lambda)$ son las intensidades de luz reflejada por la muestra y el de un patrón estándar que se toma como intensidad máxima, respectivamente. $I_b(\lambda)$ es la intensidad de luz reflejada del oscuro que se obtiene cuando la lámpara o fuente de luz está apagada y tiene que ver con el ruido térmico del equipo.

Hay espectrofotómetros que requieren de un arreglo experimental para obtener las medidas y hay equipos que ya los tienen integrados y solo necesitan de accesorios.

Los equipos que consideran accesorios para diferentes tipos de muestras tienen incluidos los arreglos ópticos. Para calcular la reflectancia espectral y difusa en el espectro visible se requirió montar un arreglo experimental. Para medir reflectancia en el espectro (UV-VIS-IR) se utilizó un equipo que tiene integrado un aditamento llamado Praying mantis. El aditamento consiste de un arreglo de espejos, el arreglo se muestra en la Figura 16. La luz que sale de la fuente llega al espejo

M1, el cual se refleja en M2 y el espejo M3 que es un espejo cóncavo que direcciona el haz de luz a la muestra, el espejo M4 cóncavo colecta respuesta en todas direcciones y lo centra en el espejo M5 y por último el espejo M5 lo dirige al espejo M6 y este al colector.

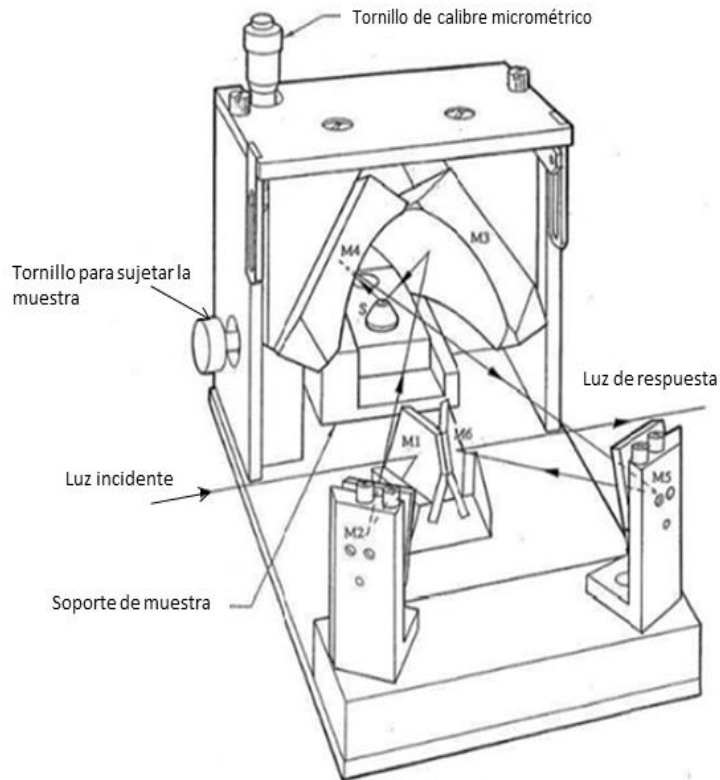


Figura 16. Arreglo óptico del aditamento Praying mantis.

La esfera integradora es una esfera hueca, su interior está cubierto por un recubrimiento blanco con muy alta reflexión difusa en el rango visible. La luz incide sobre la muestra la cual se refleja dentro de la esfera en todas direcciones. La función, de una esfera integradora para obtener la reflectancia total, es recoger y enviar a un detector toda la luz que provenga de la muestra (especular y difusa) cualquiera que sea su dirección, es decir, la esfera recoge la reflectancia hemisférica. La esfera puede medir la reflectancia de dos formas, una a un ángulo de incidencia normal y otra a 3 grados. Si la luz incide sobre la muestra perpendicularmente, la componente especular es reflejada por el mismo lugar de entrada y la componente difusa se distribuye dentro de la esfera la cual es detectada por el sensor que reporta el espectro de la reflectancia difusa. Si la luz incidente entra a un ángulo de tres grados, la componente especular se refleja al mismo ángulo y la componente difusa se refleja en todas direcciones y el sensor detecta las dos componentes (difusa y especular). En la Figura 17 se muestra un esquema de cómo funciona una esfera integradora.

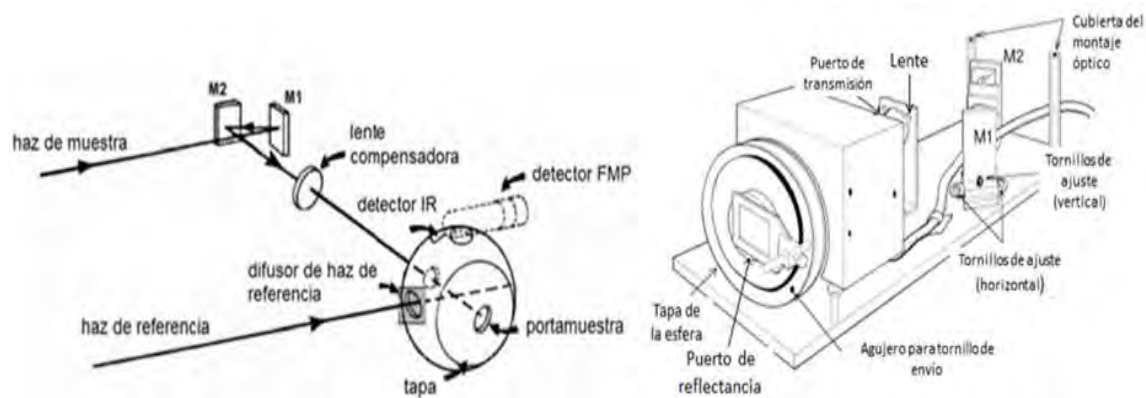


Figura 17. Esquema del arreglo óptico de una esfera integradora.

Los procesos para obtener las mediciones de la reflectancia con los dos tipos de espectrofotómetros que se usaron son muy semejantes. En los arreglos experimentales que se usaron para medir la reflectancia en el espectro visible, la intensidad de flujo incidente (I_i) se midió con el estándar, la intensidad de luz reflejada I_r de cada una de las muestras y la intensidad mínima o del oscuro (I_b) con la lámpara apagada. La medición se realizó en tres zonas diferentes de cada placa con cinco repeticiones, es decir, 15 medidas por cada placa, el valor promedio que se obtiene de las medidas es usado en la ecuación (19). Para obtener la reflectancia mediante este proceso se hicieron varias mediciones en diferentes zonas (30 mediciones por olla o placa) para obtener un promedio de la intensidad de la luz reflejada de las muestras debido a la sensibilidad del equipo y la no homogeneidad del recubrimiento en las superficies.

En el equipo para medir reflectancia en el espectro UV-VIS-IR las muestras son introducidas, una por una, en el accesorio del espectrofotómetro (esfera integradora), el espectrómetro ilumina la muestra con una lámpara interna, el mecanismo interno del equipo recoge los espectros reflejados por la muestra. En principio se deben conocer las intensidades máxima y mínima para tener una referencia. Para producir la intensidad de luz máxima reflejada se utiliza una pastilla de politetrafluoroetileno (estándar PTFE), es una pastilla de color blanco que tiene una superficie muy bien pulida que refleja el 99 %, el espectro reflejado del estándar se toma como la máxima intensidad, y para conseguir el espectro mínimo (cuando no hay reflexión), se hace una medición cuando la lámpara está apagada, debido a que el funcionamiento del equipo hace interferencia por varios motivos como la temperatura, y precisión.

La reflectancia solar o reflectancia asociada al espectro solar, es un parámetro que permite caracterizar los recubrimientos absorbentes y otras aplicaciones solares. La reflectancia solar se obtiene al multiplicar el espectro solar con dependencia de la longitud de onda por la reflectancia

obtenida de un equipo de medición [41]. Con la base de datos de la medición de la radiación solar se obtiene la irradiancia solar por longitud de onda, y se multiplica por la reflectancia espectral que se obtuvo con un espectrómetro en el laboratorio [85].

4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se muestran los procedimientos previos para aplicar en las diferentes técnicas de caracterización tanto de los polvos de hollín como de los recubrimientos.

Selección de muestras. Para elaborar los recubrimientos absorbentes se eligieron tres tipos de hollines; hollín de resina de pino, hollín de madera y hollín de caña de azúcar, en la Figura 18 se muestran los tres tipos de hollín. Estos hollines se encuentran fácilmente en regiones donde utilizan la leña o fibras orgánicas, como combustible (muchos hogares mexicanos). El hollín es considerado como un desecho tóxico, que al ser inhalado es muy perjudicial para las vías respiratorias. El hollín de resina se obtiene de la quema de resina de pino, el hollín de madera se obtiene de los escapes de fogones de leña y el hollín de caña de azúcar de los escapes de un ingenio azucarero [31, 86].

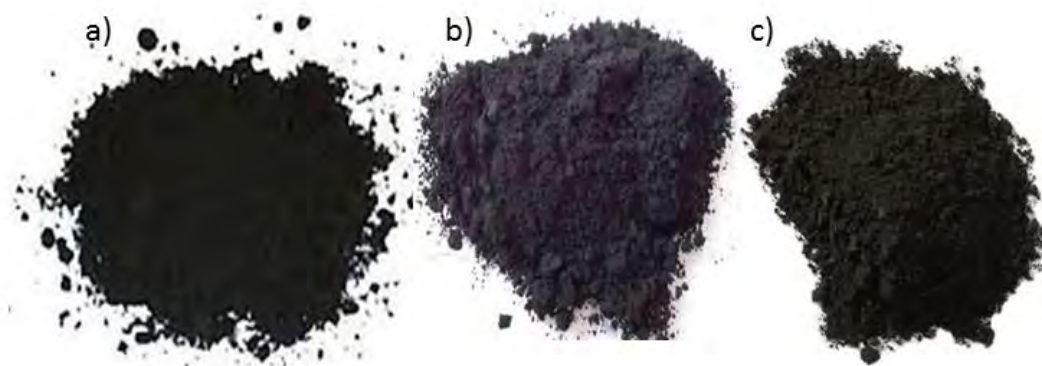


Figura 18. Muestras de hollín. a) Resina, b) Fogón de madera y c) Caña de azúcar.

4.1 Preparación de Muestras

Hollín de resina: el proceso comienza con la recolectar la materia prima, resina de pino; sustancia viscosa y pegajosa color ámbar, que se obtiene de la exudación natural de los pinos. La resina es quemada dentro de un dispositivo, a partir de esto se produce el hollín en forma de un polvo extremadamente fino. El dispositivo para atrapar el hollín de resina se elaboró con un tubo galvanizado para calentón que sirve como tubo de escape en las chimeneas. En las extremidades del tubo se colocaron botes como se muestra en la Figura 19, en la parte de abajo es donde se deposita y quema la resina, en la parte de arriba que es por donde se expulsan los gases que produce la combustión, se encuentran unos filtros que atrapan el hollín. Después estos filtros se sacan del dispositivo y con mucho cuidado se limpian para obtener finalmente el hollín de resina de pino. En la Figura 19 se puede ver el dispositivo donde se quemó la resina de pino y los filtros donde se atrapó el hollín.



Figura 19. Dispositivo para obtener el hollín de resina de pino.

Hollín de madera: este tipo de hollín es recolectado de los tubos de escape o chimeneas que tienen algunas estufas ahorradoras de leña. En muchos de los hogares tradicionales en el estado de Michoacán, principalmente las comunidades del centro de estado, tienen una estufa ahorradora de leña llamada Patsari [87]. El mantenimiento de estas estufas consta de la limpieza del chacoaco, en la Figura 20 se observa el esquema de elementos con que cuenta la estufa Patsari y un chacoaco.

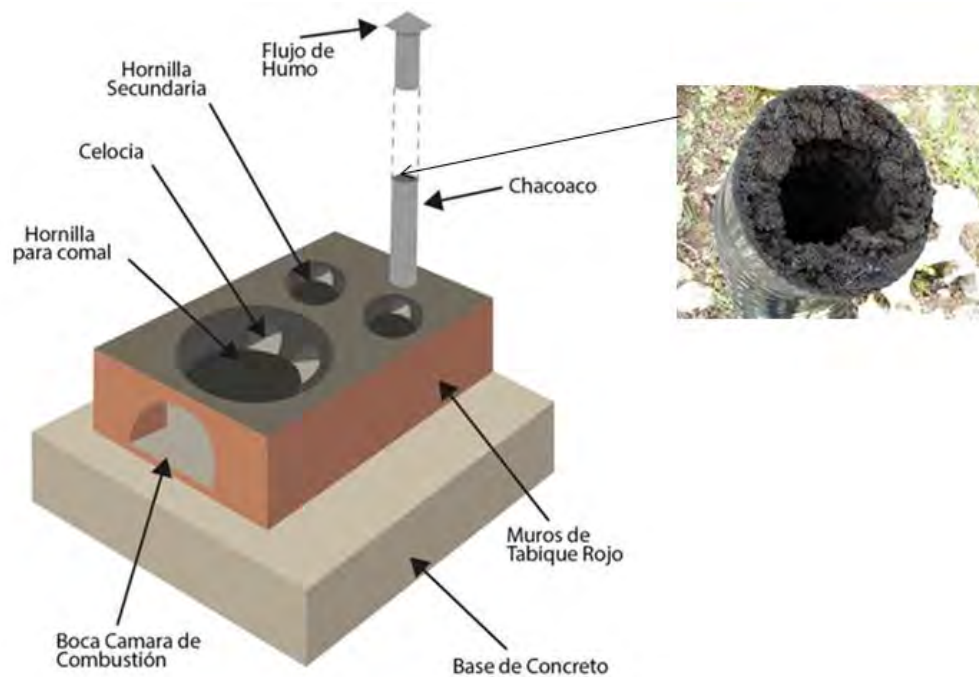


Figura 20. Estufa ahorradora de leñas (Patsari) y chacoaco.

Hollín de caña de azúcar: este hollín se obtiene de un ingenio azucarero del estado de Michoacán. El ingenio azucarero de Pedernales Mich., utiliza en sus hornos, el gabazo de caña de azúcar como fuente de combustión. El hollín se obtiene al hacer la limpieza del chacuaco (tubo por donde sale el humo), la Figura 21 se muestra un ingenio azucarero y los chacuacos de donde se obtiene el hollín.



Figura 21. Ingenio azucarero y chacuacos.

Una vez que las muestras de hollín fueron recolectadas, los hollines fueron separados y agrupados por tamaño de partícula, para después comparar los resultados al variar el tipo y el tamaño de partícula en la experimentación. La caracterización de los diferentes hollines, consideraron muestras con diferentes tamaños de partícula.

Separación de tamaños. Para realizar la separación de tamaños de partícula de los diferentes hollines, se usó una tamizadora de polvos con varios filtros, que trabaja a base de vibración (Reisch AS 200). En la Figura 22 se muestran los tamices o filtros y en la Figura 23 la tamizadora.



Figura 22. Tamices con diferentes medidas de poro.

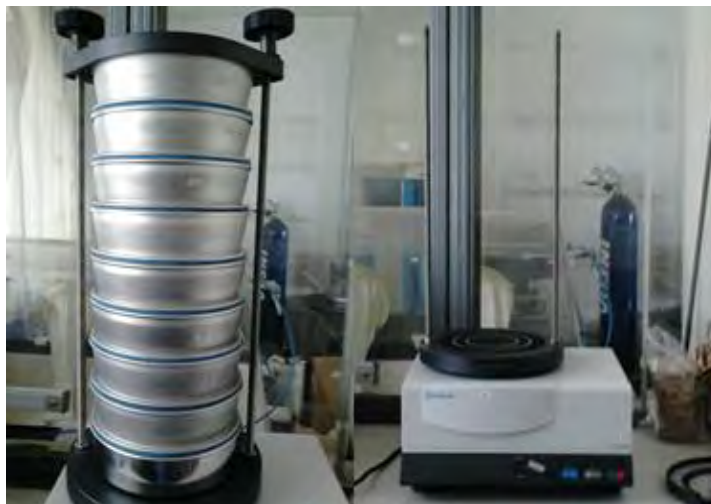


Figura 23. Tamizadora de polvos.

Los polvos de hollín se tamizaron con ocho filtros con tamiz de malla fina, los tamaños de las mallas fueron de 32, 50, 60, 75, 90, 125, 150, 250 μm . Posteriormente a la tamizada de polvos de hollín, se seleccionaron dos categorías por tamaño de partícula, las pequeñas ($< 32 \mu\text{m}$) y grandes (150-250 μm).

Elaboración de pastillas. Para elaborar pastillas de hollín se usó una prensa hidráulica (Figura 24) y determinada cantidad de polvo de los diferentes hollines (gramos a miligramos) a diferentes presiones (psig) dependiendo del tipo de hollín. Las pastillas de hollín de caña de azúcar necesitaron de 0.5 mg a 3 gr con presiones de 200 a 400 psig (del manómetro del equipo), las pastillas de hollín de madera y de hollín de resina con las mismas variaciones resultaron ser muy quebradizas, por lo que fue necesario elaborarlas con bromuro de potasio (KBr).



Figura 24. Prensa hidráulica de laboratorio para elaborar pastillas.

Digestión. La preparación de muestras para realizar la espectroscopia de emisión atómica es la suspensión de la muestra en una solución, pero debido a los problemas que presenta el hollín a este proceso se recurrió a la digestión. El hollín no es soluble al agua ni a los solventes comunes como los alcoholes por ejemplo. El proceso de la digestión de la muestra es la reacción química de la muestra con los reactivos (ácidos típicamente fuertes) en un esfuerzo para eliminar la matriz de muestra y dejar iones en suspensión en solución. La muestra y los reactivos se calientan para acelerar la reacción. Debido a las temperaturas que se alcanzan en este proceso (digestión), se requiere de un proceso con recipiente cerrado de digestión asistida por microondas para crea un ambiente presurizado, para contener los gases producidos durante el calentamiento de la muestra. Finalmente, las partículas de hollín fueron digeridas en ácido con ayuda de un horno de microondas Titan MPS en un ácido combinado (combinación: sulfúrico, nítrico y fluorhídrico). La Figura 25 muestra una foto del horno de microondas.



Figura 25. Horno de microondas Titan MPS

4.2 Diseño y Construcción de la Estufa Solar con CPC de Revolución

La caracterización térmica de los recubrimientos de absorción solar, requirió de la medición indirecta de ciertos parámetros a través de estufas solares. En esta sección se describe el procedimiento que se llevó a cabo para elaborar las estufas solares. El diseño de la estufa solar se basó en un Concentrador Parabólico Compuesto de revolución CPC que integra óptica no focalizada [15, 88]. Este tipo de estufas se componen de un recipiente absorbedor pintado de negro,

el contenedor es donde se depositan los alimentos para su cocción y un concentrador (plato cóncavo). En la Figura 26 se muestra una estufa solar con CPC de revolución.



Figura 26. Estufa solar con CPC de revolución (Estufa solar Jorhejpatarnskua [15])

Para realizar el diseño y elaborar la estufa solar se tomaron en cuenta varias consideraciones. En primer lugar, se requirió que la estufa solar no fuera demasiado grande ni demasiado pesada debido a que la experimentación térmica de la estufa se hace al aire libre en un espacio abierto donde la estufa se expone a los rayos del sol directamente, esto implica mover la estufa de un lado a otro, por lo cual, la estufa fue construida de forma que fuera fácil trasladarla. En segundo lugar, se optó por construir la estufa solar con materiales económicos y que se encuentren en la región, para no incrementar los costos de experimentación.

Diseño. El diseño se hace de acuerdo a las dimensiones del colector (plato cóncavo reflector y concentrador de rayos) y las dimensiones del recipiente contenedor o absorbedor (la olla) a través de un factor de concentración.

$$c = \frac{A}{A'}, \quad (20)$$

donde A es el 'área de apertura del concentrador y A' es el área de salida del contenedor (superficie de la olla). El perfil del CPC se basa en dos curvas geométricas; una involuta y un segmento de la parábola [5]. La curva de la involuta se grafica con las siguientes coordenadas polares [5]:

$$x = r(\text{sen}\varphi - \varphi\text{cos}\varphi)$$

y

$$(21)$$

$$y = -r(\varphi\text{sen}\varphi + \text{cos}\varphi),$$

donde r es el radio de la involuta y φ el ángulo de apertura.

La curvatura de la gráfica con las ecuaciones parametrizadas, comienza a cerrarse rápidamente, conforme aumenta la altura en el "eje y " la distancia en el "eje x ", por lo que la involuta se trunca y se agrega un segmento de parábola que está relacionada con el factor de concentración mediante un ángulo que se le llama de aceptación.

Para diseñar el perfil del colector se requiere el factor de concentración (c), que se relaciona directamente con el ángulo de aceptación ($\theta_{m\acute{a}x}$) mediante el ángulo de apertura (φ) que se encuentra implícito en las coordenadas polares de la ec. (21) y la siguiente ecuación:

$$c = \frac{A}{A'} = \frac{1}{\text{sen}^2\theta_{m\acute{a}x}} \quad 0 \leq \varphi \leq \frac{\pi}{2} + \theta_{m\acute{a}x}, \quad (22)$$

donde $\theta_{m\acute{a}x}$ es el ángulo de aceptación que está relacionado con el ángulo de apertura φ .

Por otra parte, para aumentar la apertura de la curva y generar el área de recolección de la radiación solar requerida, así como evitar el cierre de la involuta, a partir de la intersección con el "eje x " donde inicia el cierre de la curva, se da continuidad a esta gráfica con segmentos de curva parabólica, mediante las siguientes coordenadas parametrizadas de la parábola.

$$x = r(\text{sen}\varphi - A\text{cos}\varphi)$$

y

$$y = -r(A\text{sen}\varphi + \text{cos}\varphi), \quad (23)$$

donde $A = \frac{\frac{\pi}{2} + \theta_{m\acute{a}x} + \varphi - \varphi\text{cos}(\varphi - \theta_{m\acute{a}x})}{1 - \text{sen}(\varphi - \theta_{m\acute{a}x})}$

Con las coordenadas polares de la involuta, tomando en cuenta el factor de concentración, y el trozo de parábola, se dibuja o diseña el perfil del concentrador CPC, con ayuda de algún software de computadora como por ejemplo Solidword o AutoCAD.

En la Figura 27 se muestra el perfil del concentrador que más tarde se imprime para obtener las plantillas que se usan para elaborar físicamente la estructura del concentrador. Una vez que se tiene el perfil del colector (Figura 27), se rota 360 grados para obtener el colector concentrador (plato cóncavo), formando el CPC de revolución.

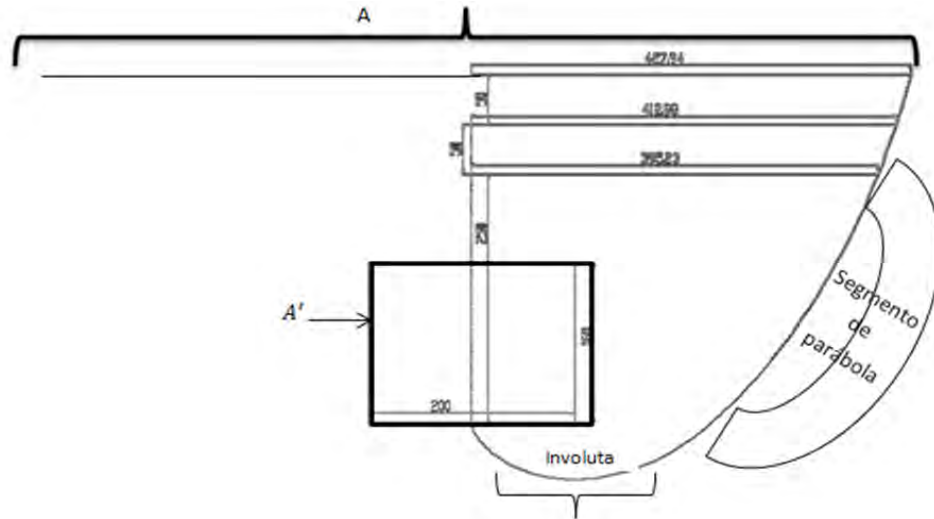


Figura 27. Perfil del colector de la estufa solar.

En la Figura 28 se muestra el diseño por computadora de la estructura del CPC de revolución generado por el perfil.



Figura 28. Estructura de la estufa Solar con CPC de revolución.

La estructura del concentrador (CPC de revolución) se rediseñó, por computadora, es decir, la estructura se hace por piezas. El colector debe cubrirse con láminas reflectoras y la elaboración

física es manual, por lo cual se recurre a elaborar plantillas por secciones para facilitar la elaboración, del cascaron de la estructura.

Ya que se tiene el diseño de la estructura por piezas, se imprimen las plantillas en forma de gajos y así elaborar físicamente la estufa. El diseño del concentrador de la estufa solar por piezas se muestra en la Figura 29.

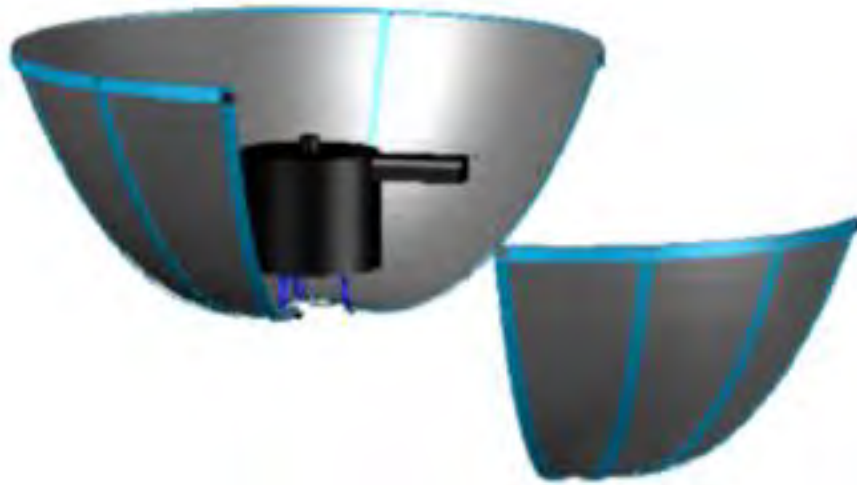


Figura 29. Diseño por computadora de la estufa solar.

Las plantillas que se obtienen del diseño por computadora son del perfil para elaborar la estructura y de las láminas en gajos para forrar la estructura. Una vez que se tienen los planos y plantillas de la estufa solar, se procede con la elaboración física. Los materiales empleados en la manufactura de la cocina solar son: solera de aluminio 3/4"x1/16" para la estructura del colector, estireno blanco forrados con papel reflejante para vestir la estructura. En la Figura 30 se muestra la estructura física del CPC de revolución.



Figura 30. Estructura del colector CPC.

Después que se tiene la estructura del colector, se forra o cubre con láminas de estireno a las cuales se les colocó el papel reflejante previamente. En la Figura 31 se muestra la estufa solar terminada.



Figura 31. Estufa Solar con CPC de revolución.

Las estufas solares con CPC de revolución que se elaboraron para hacer la experimentación tienen un área de captación de 0.5 m^2 , un diámetro de 0.8 m y peso aproximado de 2 kg ; en la Figura 31 se muestra una de estas estufas. El peso y el tamaño de estas estufas, hacen que el traslado y orientación de estas sea sencillo, requisito necesario para realizar la experimentación. Además del concentrador, la estufa se completa con el recipiente absorbedor; una olla de presión con capacidad de 5 litros . Esta estufa se elabora con la intención de realizar la experimentación térmica, pero puede ser mejorada con algunas modificaciones.

4.3 Elaboración de Recubrimientos

Elaboración de recubrimiento. Una vez que los hollines fueron separados por tamaño de partícula se procedió a elaborar los recubrimientos absorbentes con cada uno de los tres tipos de hollín y dos diferentes tamaños de partícula.

Los recubrimientos se elaboraron mezclados de 50% hollín y 50% de pintura primaria (en peso); se hicieron mezclas con los diferentes tipos de hollín y diferentes tamaños de partícula. La pintura primaria o primario se utiliza para fondear superficies y protegerlas de la corrosión. La mezcla que se obtuvo como resultado del hollín y el primario es el recubrimiento absorbente, que para su estudio, fue depositado en las superficies de placas y ollas de aluminio con una pistola de

pulverización de aire. Además de los recubrimientos de hollín se utilizaron dos tipos de pinturas negras; pintura primaria negra y pintura negra de alta temperatura (ambas pinturas se obtuvieron en una ferretería típica de Michoacán). En la Figura 32 se muestra una foto de la pintura negra a) y un pedazo de aluminio con el recubrimiento de hollín b).



Figura 32. a) Pintura negra y b) recubrimiento de hollín.

Las ollas de la estufa solar son cilíndricas con capacidad de 5 litros, para la experimentación se pintaron con los recubrimientos de hollín y pinturas negras comerciales, una por cada tipo. En la figura 33 se muestran las ollas de aluminio después de haberlas pintado con los recubrimientos de hollín y las pinturas negras.



Figura 33. Ollas pintadas con recubrimientos de hollín y pinturas negras.

A simple vista, los recubrimientos sobre las ollas de aluminio no muestran diferencia de color entre uno y otro, ni por tipo del hollín o tamaño de partícula. Todas las ollas de la Figura 33 se ven de color negro, sólo que las ollas pintadas con pinturas comerciales se ven más brillantes que con recubrimientos de hollín.

Las placas donde se depositaron los recubrimientos y las pinturas negras, para realizar la experimentación óptica, son de aluminio y tienen un área superficial de 25 cm^2 ($5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$). En la Figura 34 se muestran cuatro placas pintadas, tres con tres tipos de recubrimientos de hollín, y una con pintura negra. En orden de un plano cartesiano los recubrimientos se encuentran en: I cuadrante de hollín de resina, II hollín de fogón, III hollín de caña de azúcar y en el IV cuadrante una placa pintada con pintura negra comercial.

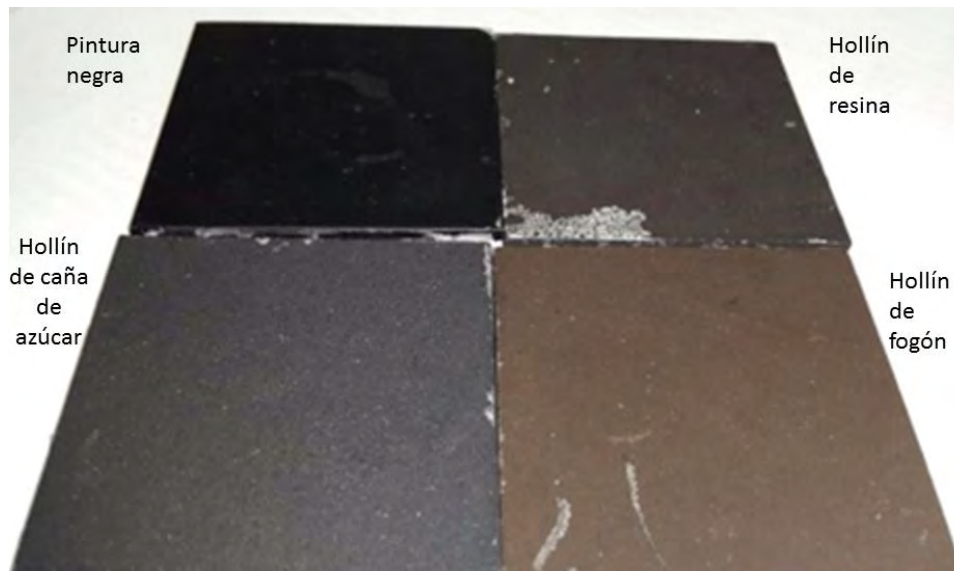
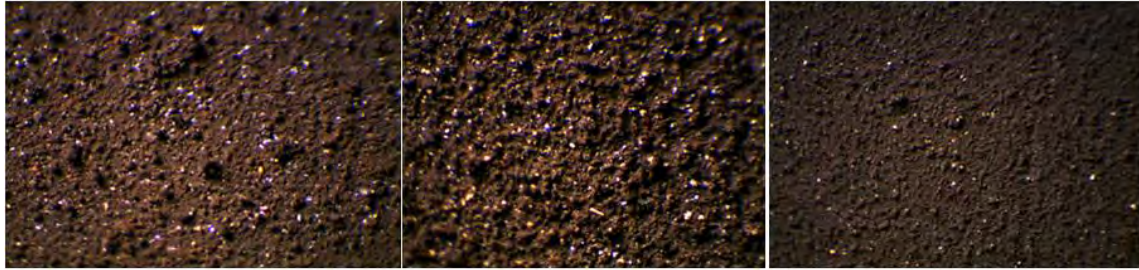


Figura 34. 3 placas con recubrimiento a base de hollín y 1 con pintura negra.

Si se observan a detalle las placas de la Figura 34, se detecta que cada tipo de recubrimiento tiene un color diferente, es decir, color negro con diferencias de tonalidad por tipo de recubrimiento. El espesor aproximado de los recubrimientos en placas y ollas varía dependiendo del tipo de hollín y tamaño de partícula, en un rango de 0.300 a $0.500 \mu\text{m}$. Para obtener las medidas del grosor de los recubrimientos se usó un vernier digital de pinzas y un micrómetro de exteriores. El rango de espesores se obtuvo con el promedio de 5 medidas por placa en diferentes zonas (4 placas por cada uno de los 6 recubrimientos de hollín).

En la Figura 35 se muestran tres fotografías microscópicas de superficies pintadas con los recubrimientos absorbentes de los tres diferentes tipos de hollín (con microscopio óptico).



a) Hollín de caña de azúcar b) Hollín de fogón de madera c) Hollín de resina

Figura 35. Imágenes de superficies con recubrimientos de hollín (aumento 40X).

4.4 Experimentación Térmica

Durante la experimentación la estufa solar y el piranómetro se exponen directamente a la radiación solar y se instalan los termómetros. Uno de los termómetros se coloca dentro de las ollas y otro a temperatura ambiente como se muestra en el esquema de la Figura 36. Los datos que se obtienen durante los días de experimentación se guardan en los equipos de medición para después organizarlos y obtener los parámetros térmicos, si es que existen las correlaciones necesarias.

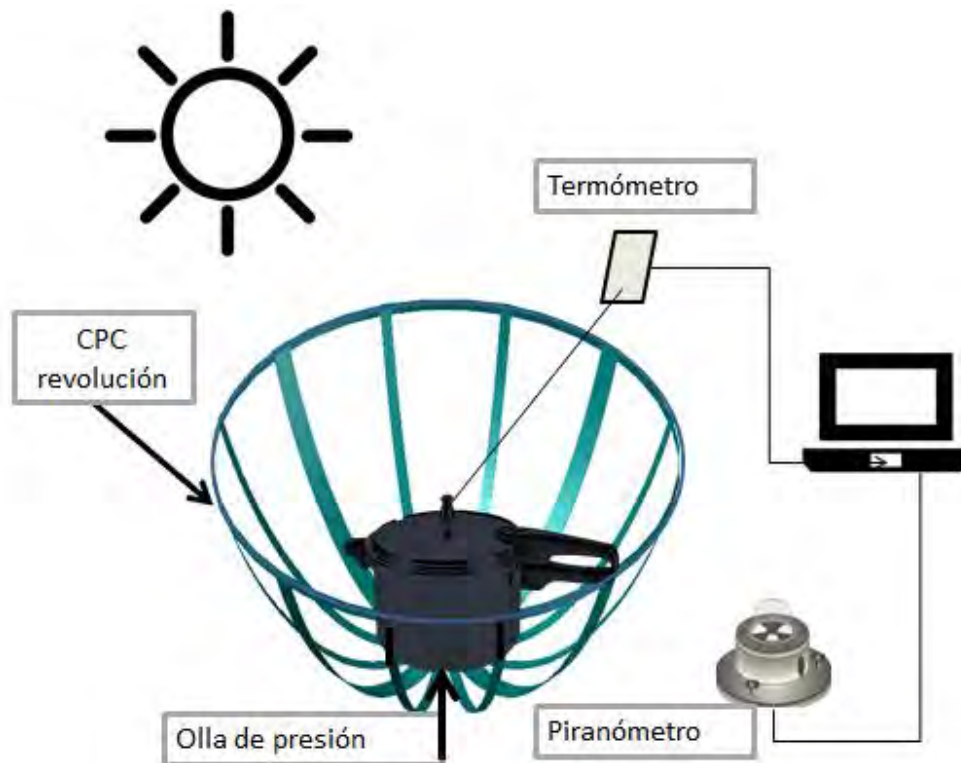


Figura 36. Esquema experimental para la medición de parámetros térmicos.

Para obtener los parámetros térmicos como la potencia de cocción, el rendimiento térmico y el rendimiento exergético, la metodología se aplica a temperatura ambiente bajo las especificaciones de los protocolos internacionales [62, 63, 89]. La estufa solar está integrada por el CPC de

revolución y una olla pintada de negro. Las ollas de estos sistemas térmicos que se usaron durante la experimentación, son ollas de aluminio a presión que previamente fueron pintadas con cada uno de los recubrimientos de hollín y los dos tipos de pinturas negras. En las ollas es donde se depositan los alimentos para su cocción. Pero para realizar la experimentación estos recipientes u ollas, se cargan con agua destilada, 7 litros por área de captación, es decir 3.5 litros, debido a que el área de captación de estas estufas solares es de 0.5 m^2 .

Los experimentos se realizaron en la ciudad de Morelia-México, durante tres días del mes de abril 2016. Morelia es una ciudad y municipio situada en la parte centro-norte del estado de Michoacán en el centro de México, su altitud sobre el nivel del mar es de 1917 metros y recibe una radiación promedio de 5.8 kWh/m^2 por día en el mes de abril. Sus coordenadas geográficas son: Latitud de 19.7006, Longitud: $-101.186 \text{ } 19^\circ 42' 2''$ Norte, $101^\circ 11' 10''$ Oeste [84]. En la Figura 37 se muestran las estufas solares en operación.



Figura 37. Desarrollo experimental para obtener los parámetros térmicos.

Para recoger datos, el experimento comienza a las 10 h tiempo solar [21] y termina cuando la temperatura del agua alcanza los $90 \text{ }^\circ\text{C}$. El registro de datos se hace cada 10 min. Los datos que se registran son la irradiación del Sol, la temperatura ambiente y la temperatura del agua que se encuentra dentro de la olla, como lo marca el protocolo ASAE [62]. Una vez que se tienen los datos de por lo menos tres días (mínimo 30 datos) y además que exista una correlación lineal (R^2) de estos datos mayor a 0.75, se calculan los parámetros térmicos, utilizando las ecuaciones (1), (2), (3) y (4), respectivamente. Para calcular los parámetros térmicos los datos se trabajan con una base de datos

(Excel). La potencia de cocción necesita del cálculo de una derivada, por lo que se recurrió a utilizar un método numérico que consiste en utilizar las fórmulas obtenidas al hacer una aproximación de Taylor, el método se denomina de diferencias finitas por tres puntos [90].

$$\text{Punto inicial: } \frac{dT}{d\tau} \approx \frac{-3T_{i+1}-T_{i+2}}{2\Delta\tau}, \quad (23)$$

$$\text{puntos centrales: } \frac{dT}{d\tau} \approx \frac{T_{i+1}-T_{i-1}}{2\Delta\tau}, \quad (24)$$

$$\text{y punto final: } \frac{dT}{d\tau} \approx \frac{T_{i-2}-4T_{i-1}+3T_i}{2\Delta\tau} \quad (25)$$

Para hacer los cálculos del rendimiento térmico y exergético, solamente se utilizaron las ecuaciones (3) y (4), con los datos recabados en el proceso de la experimentación. En la Tabla 1 se muestra un ejemplo de cómo se trabajan los datos en la hoja de datos de Excel.

Tabla 1. Ejemplo de la hoja de datos para obtener la potencia de cocción estándar.

Hora	Radiación solar	Temperatura del agua	T ₂ -temperatura ambiente	Potencia de cocción estándar
<i>t</i>	<i>I</i> (W)	<i>T</i> (°C)	(°C)	$P_c = mC_p \frac{dT}{dt} \cdot \left[\frac{700}{I} \right] (W)$
11:46:32	632	24.2	26.8	121
11:56:32	643	27.3	26.8	151
12:06:32	648	31.1	27.3	169
12:16:32	647	35	27.6	157
12:26:32	651	38.3	27,4	128
...
		90		

En la hoja de cálculo se registra los datos cada diez min. de la radiación solar la temperatura ambiente, la temperatura del agua, de por lo menos tres días.

En la Figura 38 se muestran los equipos de medición que se utilizaron para obtener los parámetros térmicos; potencia de cocción, rendimiento térmico y exergético son:

- Un pirómetro con unidad de lectura de mano / registrador de datos, Figura 38-a).
- Termómetros digitales UNI-T UT325 Uni-Trend equipados con sensores tipo K, Figura 38-b).



Figura 38. a) Piranómetro LP02-LI19 y b) Termómetro UNI-T UT325.

LP02 es un sensor de radiación solar que se puede aplicar para las mediciones de radiación solar más comunes, el nombre científico de este instrumento es piranómetro. LP02 es un piranómetro de segunda clase que cumple con las especificaciones de la norma ISO 9060. El LI19 es una unidad / registrador de datos de lectura de mano de alta precisión. La combinación LP02 - LI19 portátil es muy adecuado para mediciones móviles y el registro de datos a corto plazo.

Para obtener la temperatura máxima de descomposición de los polvos de hollín se realizó un análisis termogravimétrico. El equipo que se utilizó es un analizador térmico simultáneo NETZSCH STA 449 F1 Jupiter, el cual permite la medida de cambios de masa y efectos térmicos en un rango de temperaturas entre $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $2400\text{ }^{\circ}\text{C}$. La Figura 39 muestra el equipo STA 449 F1.

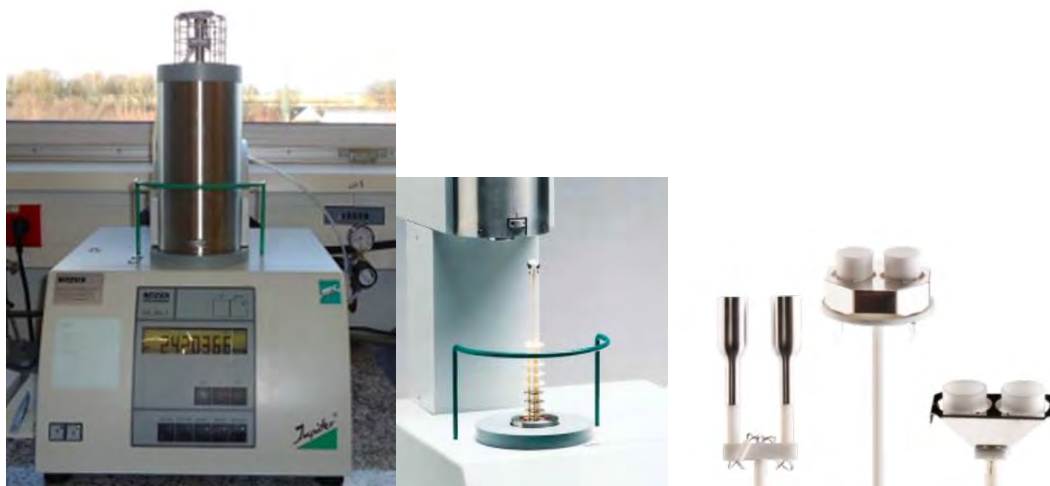


Figura 39. Analizador térmico simultáneo STA 449 F1 Júpiter y accesorios de crisol para polvos.

El proceso para obtener este parámetro fue el siguiente: los polvos de hollín fueron depositados en los crisoles del analizador simultáneo, el análisis de datos se realizó con la ayuda de un software compatible con que cuenta este equipo, la forma de adquirir la información consiste en poner las muestras en el horno y programar desde la computadora la forma de análisis de los datos. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo con atmósfera controlada de aire. El equipo tiene una

gran flexibilidad porque dispone de varios tipos de sensores, una gran variedad de crisoles y el amplio rango en medidas TG, esto permite la aplicación para análisis de todo tipo de materiales incluyendo sustancias sólidas e inhomogéneas como los polvos de hollín.

Para conocer la composición elemental de los polvos de hollín se utilizaron varias técnicas y métodos. La cantidad de carbono total se obtuvo con el método de análisis elemental por combustión. El equipo que se usó es un Analizador Elemental Perkin Elmer, modelo 2400 Series II CHNS/O. Este analizador es ideal para determinar rápidamente la cantidad de carbono, nitrógeno y azufre contenido en materiales orgánicos y de otros tipos. Opera en 3 modos: CHN, CHNS. El sistema 2400 Series II se compone de cuatro zonas principales: Zona de combustión, Zona de control de gas, Zona de separación y Zona de detección. En la zona de combustión, muestras encapsuladas en estaño o viales de aluminio se insertan automáticamente desde la integral auto-muestreado de 60 posiciones o manualmente usando una sola muestra inyector automático.

En la Figura 40 muestra el analizador II CHNS y el diagrama de funcionamiento.

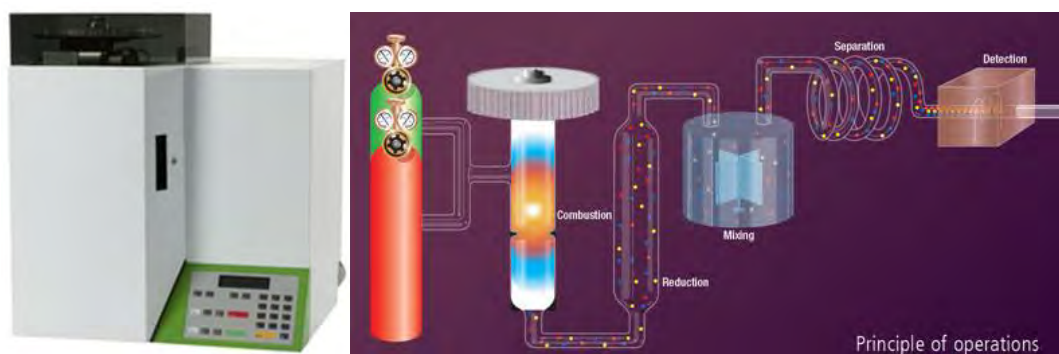


Figura 40. Análisis Elemental Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O y diagrama de funcionamiento.

El equipo determina el porcentaje en peso de carbono, en una variedad de tipos de muestras. La forma de hacer el análisis se basa en el método clásico de Pregl-Dumas. La muestra se quema en un ambiente de oxígeno puro y los gases resultantes de la combustión se miden de manera automatizada. El Controlador de alta velocidad del microprocesador, sus componentes de estado sólido y los diagnósticos incorporados proporcionan confianza en el rendimiento y fiabilidad. El equipo también recopila y almacena datos, realiza cálculos avanzados y/o volver a calcularlos, ejecuta consultas, genera estadísticas y crea informes. Así que el proceso que se tiene que hacer es pesar e introducir la muestra en el reactor de oxidación/reducción mantenido a una temperatura de combustión de 980 °C, una temperatura de reducción de 650, se empleó oxígeno para una combustión óptima y helio como gas de acarreo, detectando la conductividad térmica y el compuesto que se utilizó como calibrador fue acetanilida.

4.5 Experimentación Óptica

En la experimentación óptica se encuentran métodos y técnicas ópticos que se utilizaron para caracterizar los recubrimientos y polvos de hollín. Una de las propiedades ópticas más importantes para caracterizar un recubrimiento absorbente es la reflectancia.

Una vez elaborados los recubrimientos de hollín se procedió con la medición de la reflectancia. La prioridad es conocer las características de los recubrimientos, pero no menos interesante es conocer las propiedades de los polvos de hollines, por lo que también se midió la reflectancia a los diferentes polvos de hollín.

En trabajos preliminares de este trabajo de investigación se comenzó con la medición de la reflectancia difusa y especular (en la zona UV-VIS) a recubrimientos de hollín depositados sobre la superficie de ollas de aluminio, posteriormente sobre placas de aluminio. El equipo de medición de la reflectancia en el espectro UV-VIS que se utilizó, consiste en una lámpara halógena de deuterio (DH2000-DUV, Ocean Optics), que emite en una gama de 190-2500 nm ; una esfera integrada con 50 mm de diámetro (ISP-50-8- REFL, Mikropack); y un espectrómetro pequeño (USB4000- XR1-ES-Ocean Optics), que se extiende a la longitud de onda de 200 a 1025 nm cubre con una resolución óptica de 1.5 nm . Dos fibras óptica UV -VIS con 600 micras de tamaño de diámetro que se utilizan para conectar la lámpara y un patrón de referencia difusor óptico PTFE cuya reflectancia es $> 98 \%$. En la Figura 41 se muestra el equipo.

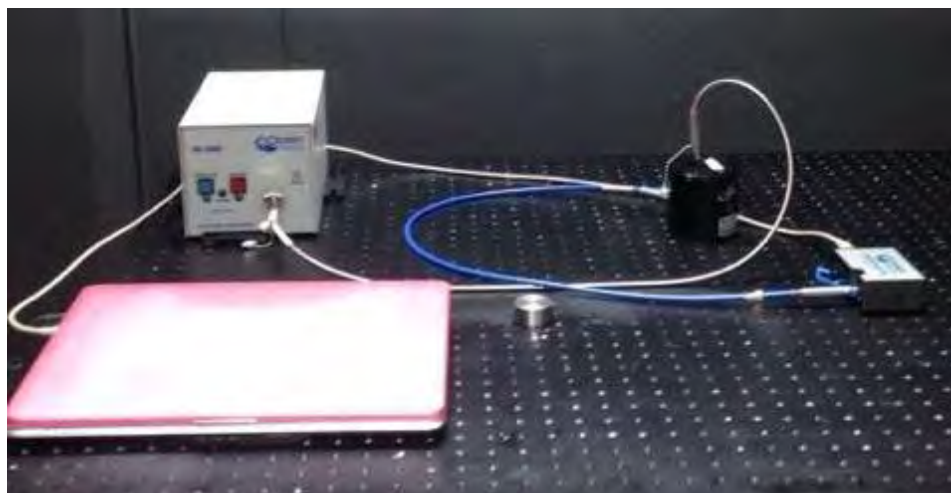


Figura 41. Equipo de medición para la reflectancia en el UV-VIS

Con este equipo (Figura 41), también se midió reflectancia de los polvos de hollín.

Para realizar la medición de la reflectancia en el espectro solar de los recubrimientos se utilizaron placas de aluminio pintadas con los recubrimientos a base de hollín y pinturas negras comerciales,

respectivamente. En un espectrómetro que tiene integrado un mecanismo para ingresar accesorios que miden la reflectancia de polvos, líquidos, sólidos, difusa, especular o total, respectivamente. En el espectro (UV-VIS-IR). Un accesorio que se puede ingresar al espectrómetro para medir la reflectancia difusa y total, es una esfera integradora.

El equipo que se utilizó para obtener la reflectancia es un espectrofotómetro UV-VIS-NIR marca Agilent Technologies modelo Cary 5000, Figura 42. Este equipo proporciona una excelente resolución a lo largo del espectro UV-visible, desde 175 a 2500 nm. El detector es un tubo fotomultiplicador de alta eficacia. Lleva lámpara halógena de tungsteno para visible y de deuterio para UV. También consta de una lámpara de mercurio para validación de la precisión de la longitud de onda. Su sistema de doble haz reduce el ruido y la luz dispersada considerablemente. El espectrofotómetro Cary 5000 posee una amplia gama de accesorios que posibilita el manejo de tamaños y tipos de muestra, está equipado con un mecanismo de bloqueo exclusivo que permite colocar de forma rápida y reproducible sus accesorios en él. Uno de los accesorios del espectrofotómetro que se utiliza para medir la reflectancia difusa y total es la esfera integradora DRA2500.



Figura 42. Espectrofotómetro UV-VIS-NIR/Cary 5000 Esfera integradora DRA2500.

El equipo de la Figura 42 se encuentra en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE-UMAM). La esfera integradora recoge y envía a un detector toda la luz especular y difusa que provenga de la muestra, la esfera se acopla al espectrofotómetro con el objeto de aprovechar la luz luminosa el monocromador y la electrónica del equipo.

La espectroscopía Raman se utilizó para conocer composición elemental y estado de configuración electrónica en que se encuentra. La espectroscopía Raman identifica los modos vibracionales de las moléculas para dar información sobre la estructura molecular, cada espectro Raman es único para cada material lo que ayuda a identificar la composición química. Para medir el desplazamiento

Raman de los polvos de hollín se usaron las pastillas de hollín previamente elaboradas. Las pastillas se sitúan en el soporte del microscopio que permite visualizar la zona de análisis, se escoge una zona con pocos aumentos pero permite la imagen todo el patrón. Después se cambia el objetivo para elegir el punto donde se hace la medida, se graba la imagen para recordar en donde se realizarán las medidas Raman. En la Figura 43 se muestra el equipo con que se obtuvieron los espectros Raman de las muestras de hollín.



Figura 43. Microscopio y espectrómetro para dispersión Raman (Thermo Scientific Nicolet Almega XR).

El equipo que se utilizó para la espectroscopía Raman (ver Figura 43) consta de un microscopio y un espectrómetro para dispersión Raman, se encuentran en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE-UMAM), la marca del equipo es Thermo Scientific Nicolet Almega XR. Los espectros Raman se tomaron con las siguientes indicaciones: Láser 532 nm, potencia del Láser 100 %, Apertura 25 μm , Resolución baja, tiempo de exposición 10 segundos.

El microscopio se interconecta con el espectrómetro por completo para proporcionar alto rendimiento. Al tener un arreglo de este modo, al hacer incidir el láser sobre la muestra, el tamaño del punto de excitación es muy pequeño eliminando la necesidad de excitar excesivamente grandes regiones de la muestra cuando se trabaja con muestras muy pequeñas. Esto hace que se reduzca enormemente la cantidad de interferencia de la fluorescencia generada por la muestra.

La técnica de espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente se utilizó para hacer el análisis cuantitativos y cualitativos de los elementos químicos que forman los diferentes hollines utilizados. Esta técnica tiene la ventaja de analizar muchos elementos simultáneamente de forma directa y es muy preciso.

Una vez que las muestras se encuentran en suspensión, este compuesto se hace pasar por unas sondas a la cámara de plasma de argón (Ar); como se puede ver en la Figura 44.

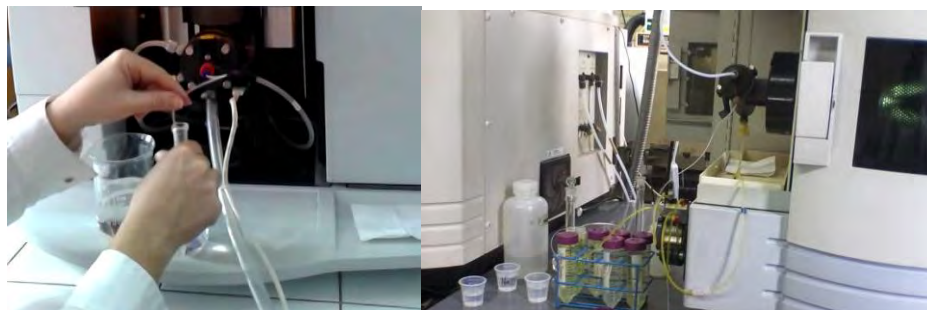


Figura 44. Sondas por donde fluye el hollín en suspensión.

El Ar fluye a través de una antorcha formada por tres tubos concéntricos generalmente de cuarzo. Un serpentín de cobre rodea la parte superior de la antorcha y está conectado a un generador de radio-frecuencia. Cuando el Ar fluye tangencialmente a través de los tubos, una chispa produce electrones que inician la ionización del gas: $\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + e^-$. Entonces, el generador de radio-frecuencia origina un campo electromagnético que acelera estos electrones, haciéndolos altamente energéticos. Ellos inducirán la ionización del Ar por colisiones con sus átomos, formándose entonces el plasma, donde la resistencia al movimiento de las partículas cargadas dará lugar a las temperaturas características. Es entonces cuando la muestra se introduce en aerosol, donde es vaporizada y atomizada, para después excitarse átomos neutros e iones, que al regresar a su estado basal emitirán radiación [91].

El equipo que se utilizó es un espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) Marca Perkin Elmer, Optima 4300 DV, Figura 45.

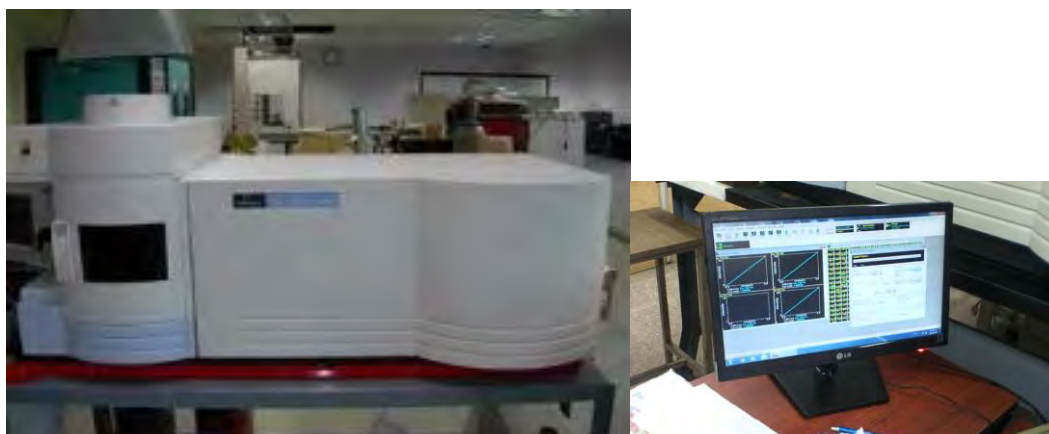


Figura 45. Espectrómetro Perkin Elmer Inc. - Optima 4300 DV.

En la cámara del espectrofotómetro es donde se realiza la transición de estado y se emiten fotones con energías características, los espectros de estas energías se comparan con estándares que el

sistema tiene integrado obteniendo así la composición elemental de las muestras analizadas. Los estándares con que cuenta este equipo son más de cien, es decir, casi todos los elementos de la tabla periódica.

Para conocer el tamaño de partícula de los hollines se usó un microscopio de barrido electrónico. En principio, para comenzar con la observación en un microscopio de barrido electrónico, las muestras deben estar secas y ser buenas conductoras. Debido a que los polvos de hollín son conductores, no necesitaron tratamientos previos solamente ser secados al alto vacío y depositados en los soportes (discos metálicos o accesorios del MEB). En el soporte se coloca una película adhesiva y sobre esta el polvo espolvoreado, la cinta es para hacer conductor las muestras en este caso para no dejar que se muevan las partículas. Después se introduce a la cámara del microscopio o cámara de análisis que se encuentra al alto vacío. Para introducir la muestra se utiliza una precámara de intercambio que se abre introduciendo una corriente de nitrógeno. Después se cierra la cámara haciendo vacío en la misma. Cuando se equilibra el vacío de ambas cámaras y alcanzado el nivel de vacío requerido para la emisión de electrones se enciende el filamento, se ajusta a la altura de la muestra del foco para obtener la imagen mediante un barrido lento. Primero se enciende el detector de electrones retro-dispersados para obtener las imágenes y finalmente se analizan las energías de rayos X. Cuando el haz incide sobre la muestra, se produce una transición de energía en exceso que es emitida en forma de rayos X. Mediante el análisis espectroscópico de estos rayos X se identifican los elementos que componen la muestra.

El MEB es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Un detector formado por lentes basadas en electroimanes, mide la cantidad e intensidad de los electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imagen digital. El microscopio MEB que se utilizó se encuentra en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la UMSNH.

El equipo que se utilizó (Figura 46) es un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo de alta resolución (1nm), Modelo: Jeol JSM 7600F, equipado con haz atenuante (haz suave) especial y Espectroscopía EDS Bruker.



Figura 46. Microscopio Electrónico de Barrido / Jeol JSM 7600F.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los principales resultados sobre los parámetros térmicos y propiedades ópticas que caracterizan tanto a los recubrimientos absorbentes elaborados con hollín, como al mismo hollín. Se ha considerado de gran importancia realizar la caracterización de los diferentes recubrimientos de hollines utilizando diversas técnicas, para exponer su eficiencia los resultados de los recubrimientos de hollín se compararon con los obtenidos de pinturas negras comerciales. En esta sección también se discuten los resultados según la técnica de caracterización.

Las técnicas y métodos que fueron utilizados para caracterizar los hollines y los recubrimientos son: Protocolo ASAE 580, Análisis elemental por combustión, análisis termogravimétrico TGA, espectroscopía UV-VIS-NIR, espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente ICP-OES, espectroscopía Raman, Microscopía electrónica de barrido MEB.

5.1 Caracterización de Hollines

La caracterización físico-química de los polvos de hollín se realizó mediante diferentes técnicas térmicas y ópticas, la metodología se presentó en la sección 3 y tanto la experimentación como la preparación de las muestras se mostraron en la sección 4. Las muestras de hollín, fueron preparadas previamente de acuerdo a la técnica de caracterización. Los polvos de hollín caracterizados son: hollín de caña de azúcar, hollín de madera de fogón y hollín de resina de pino.

5.1.1 Morfología por Microscopía Electrónica de Barrido

Para explicar los fenómenos de interacción de la luz con la materia, se suele hacer dos tipos de análisis según las características del material: análisis microscópico o análisis macroscópico. En el análisis microscópico se considera la interacción de la luz con los átomos y moléculas que componen el material, mientras que el análisis macroscópico considera los fenómenos de reflexión transmisión y absorción. En un análisis microscópico de la interacción de la luz con la superficie de un recubrimiento es importante conocer la forma y tamaño de las partículas del pigmento con que se elaboró el recubrimiento ya que con esta información se puede establecer la forma en que se dispersa la energía incidente, y así se establece una teoría que modele el fenómeno. El fenómeno puede ser interpretado por teorías de fenómenos electromagnéticos. Si las partículas de los pigmentos son esféricas de tamaño de partícula mayor a la longitud de onda de la luz incidente, se puede usar la teoría de Mie para explicar el fenómeno. Sin embargo, si los tamaños de las partículas

son menores a la longitud de luz incidente, se recurre al esparcimiento explicado por Rayleigh, el cual puede obtenerse como caso límite de la teoría de Mie [58].

La Microscopía Electrónica permite obtener información morfológica y topográfica de materiales carbonosos: forma y tamaño. Por ello, se consideró usar el MEB para poder visualizar las muestras de los hollines. Para poder observar las microfotografías de las muestras, éstas deben ser conductoras eléctricas, de lo contrario la muestra debe ser recubierta con un material conductor, como puede ser el oro o el carbono.

Con el microscopio MEB se observaron los polvos de hollín y se identificaron los tamaños y la forma de las partículas. El material compuesto por partículas minúsculas como el polvo, suele clasificarse en partículas primarias o individuales y partículas secundarias o aglomerados. Con MEB se identificaron partículas individuales pequeñas de tamaños nanométricos en los tres tipos de hollín. Las partículas primarias que se encontraron en los hollines estudiados son del orden de decenas de nanómetros. La mayoría de estas partículas son casi esféricas, aunque se pueden encontrar un pequeño número de formas menos regulares. Las partículas del hollín de madera (fogón) se unen en forma de cadena y las partículas más pequeñas parece ser que tienden a unirse en pareja formando estructuras en forma de cacahuete con tamaños micrométricos.

En el hollín de caña de azúcar se observaron partículas individuales de tamaños de decenas de nanómetros (30 a 100 nm) como se puede observar en la Figura 47.

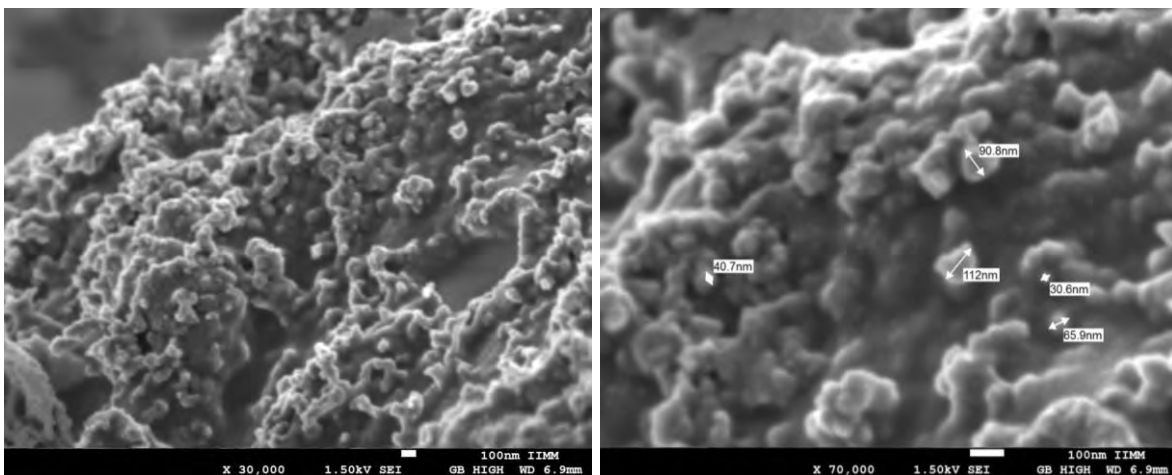


Figura 47. Imagen MEB de hollín de caña de azúcar.

Respecto a los tamaños de partículas del hollín de fogón de madera, los tamaños individuales más pequeños que se observaron corresponden a tamaños mayores a 100 nm, como se muestra en la Figura 48.

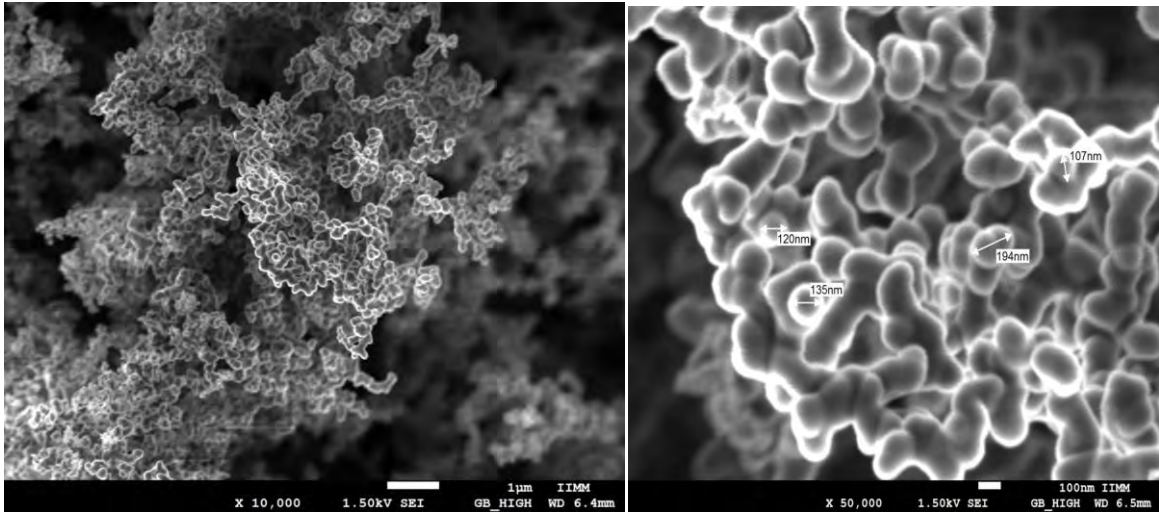


Figura 48. Imagen MEB de hollín de madera (fogón).

Mientras que las partículas individuales en el hollín de resina de pino, son de aproximadamente 40 nm, Figura 49.

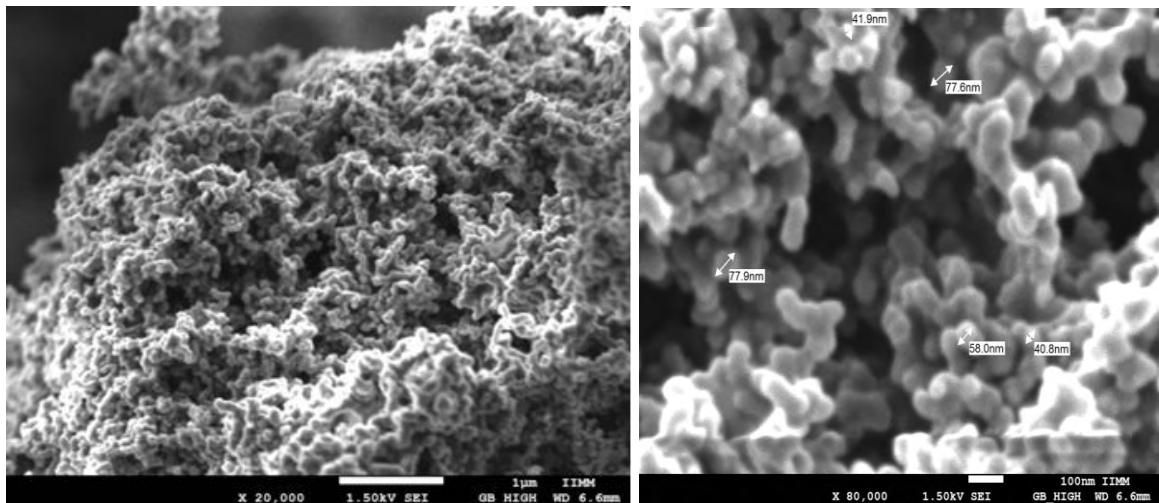


Figura 49. Imagen MEB de hollín de resina.

Las partículas individuales de los tres tipos de hollín, tienden a aglomerarse y forman gránulos o aglomerados de tamaños micrométricos, se encontraron partículas secundarias formadas por decenas o centenares de partículas individuales.

En el polvo de hollín de caña de azúcar fino, se encontraron pequeños aglomerados de tamaños de hasta 35 μm . Siendo que estas muestras de hollín, previamente fueron tamizadas con un filtro con poro de 32 μm , por lo que se presume que los aglomerados pueden ser fácilmente agregados o desagregados. El hecho de que los polvos de hollín se aglomeran, las partículas pequeñas pueden no

pasa por los filtros a la hora del proceso de tamizado. También se observaron aglomerados con diferentes tamaños en el hollín de resina, que van de tamaños nanométricos hasta micrómetros.

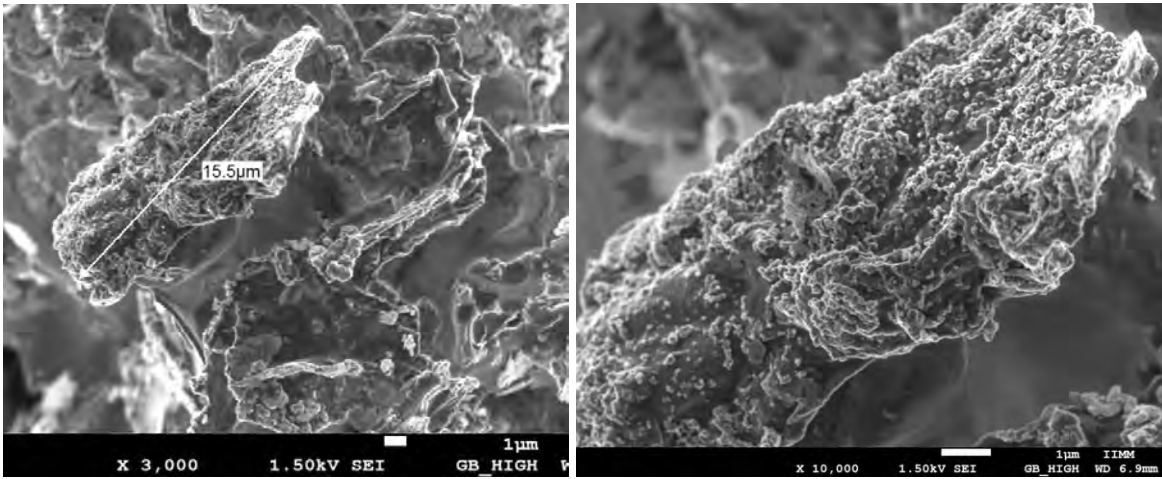


Figura 50. Tamaño de aglomerados de 35 μm .

En las Figuras 50 y 51 se muestran algunos de los aglomerados que se observan los polvos de hollín de caña de azúcar y de resina que previamente fueron tamizados a 32 μm .

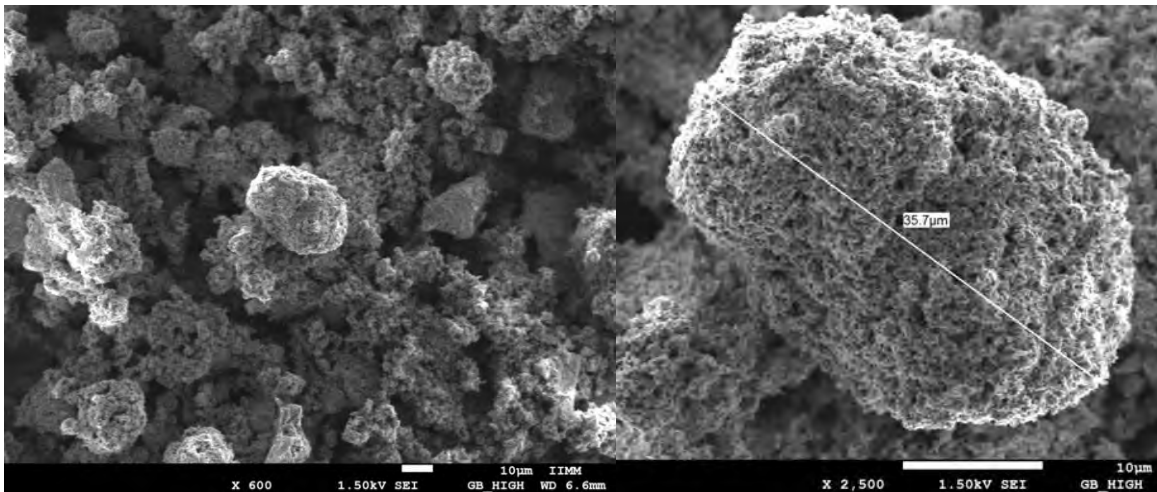


Figura 51. Partículas aglomeradas de hollín de resina.

En todos los casos estudiados se pueden apreciar partículas, que constituyen aglomerados, de distintos tamaños. La morfología de los diferentes tipos de hollín analizados es similar en cuanto a partículas primarias, pero las partículas aglomeradas de los hollines tienen una característica propia para cada tipo de hollín. Las partículas más pequeñas pueden ser consideradas esféricas como bien lo mencionan en Carabali [87] y el tamaño de las partículas más pequeñas (decenas de nanómetros) así como los de las partículas aglomeradas (micrométricas), también son datos congruentes como lo menciona Carabali en [87].

La teoría de Mie o el caso límite de la teoría de Mie puede explicar el fenómeno de esparcimiento, siempre y cuando los polvos de hollín estén formados partículas esféricas homogéneas con tamaño de partícula del orden de la longitud de onda de la luz incidente. Los resultados obtenidos muestran una contradicción, si las formas de las partículas son arbitrarias, no existe una expresión analítica con que se pueda calcular el campo electromagnético esparcido, por lo que no es posible usar estas teorías y se tendrá que recurrir a un análisis macroscópico. Por otra parte, los tamaños de los polvos no son homogéneas y se aglomeran formando partículas micrométricas, pero si es importante conocer la forma y tamaño de las partículas de los polvos de hollín para su caracterización.

5.1.2 Caracterización Estructural por Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva muy poderosa en la identificación y caracterización de todos los miembros del carbono, y suministrar gran cantidad de información [92]. La configuración electrónica del carbono es $[\text{He}] 2s^2 2p^2$, los átomos de carbono pueden adoptar tres tipos de hibridación de orbitales: sp^3 , sp^2 y sp^1 , que dan lugar a tres estructuras básicas del carbono: diamante, grafito y carbinos [24]. Con esta técnica han obtenido información de la estructura atómica y propiedades electrónicas, del grafito y de las capas individuales del grafeno [92, 93], dando una idea acerca del desorden estructural de las muestras carbonosas.

Dado que la espectroscopia Raman analiza todo tipo de estructuras carbonosas presentes en la muestra desde cristalinas hasta amorfas y que el hollín contiene alto contenido de carbono [24]. Las muestras de los tres tipos de hollín se sometieron a esta técnica para conocer el grado de orden o desorden del carbono. La gráfica de la Figura 52 muestra el desplazamiento Raman de los tres tipos de hollín.

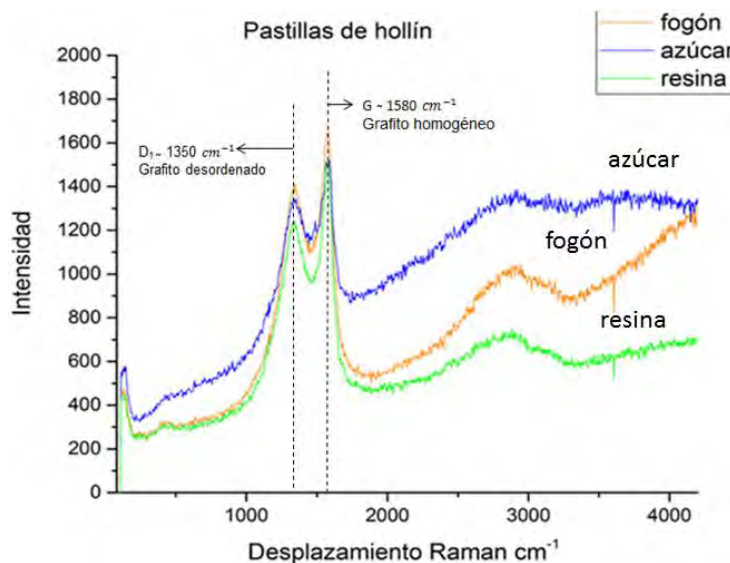


Figura 52. Espectroscopia Raman de tres tipos de hollín.

Con el desplazamiento Raman se observó que los hollines estudiados presentan unos picos intensos en 1350 cm^{-1} y en 1580 cm^{-1} . Las dos bandas prominentes, que se acaban de mencionar, se denominan D_1 a 1350 cm^{-1} y G a 1580 cm^{-1} que a su vez corresponden al grafito desordenado y ordenado, respectivamente, como lo mencionan Su y otros en [107]. El grafito es una de las formas alotrópicas en las que se puede presentar el carbono, consistente en láminas de átomos de carbono (grafenos) que forman un sistema de anillos condensado plano que cristaliza en el sistema hexagonal [24]. En el grafito los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 , esto significa que forma tres enlaces covalentes en el mismo plano a un ángulo de 120° (estructura hexagonal) y que un orbital Π perpendicular a ese plano queda libre

La banda D_1 se asigna a “defectos” en la estructura de grafito que se relacionan directamente con el grado de desorden estructural. Mientras que la banda G es característica del grafito, aparece en sólidos carbonosos que han alcanzado un grado de cristalinidad y representa los enlaces sp^2 (C-C) debidos a los anillos aromáticos, y no de las cadenas, con una vibración de los átomos de carbono en dirección radial [92]. La banda G se ensancha y disminuye su intensidad, hasta llegar a estar ausente en materiales completamente amorfos. El pico D_1 no se encuentra en grafitos perfectos y en muestras poco grafitizadas.

Los resultados del desplazamiento Raman reflejan la estructura desordenada y el carácter desordenado de los hollines (sólidos carbonosos), ya que las bandas D_1 y G se solapan. Además, en los espectros Raman obtenidos en las muestras se pueden observar que las bandas D_1 y G son bastante anchas, lo contrario que los materiales grafiticos. La relación de entre las intensidades de las bandas D_1 y G es de los parámetros más confiables para indicar el grado de ordenamiento en el material carbonoso, esto es lo que indica el alto grado de desorden en las muestras de hollín. En resumen, el tipo de carbono que contienen los hollines son amorfos con estructuras aleatorias.

5.1.3 Análisis Elemental por Combustión

La caracterización química de los hollines se realizó con diferentes técnicas y métodos, que complementaron la composición química de las muestras de hollín. La espectroscopía Raman mostro un alto contenido de carbono amorfo por lo que se recurrió al análisis elemental por combustión. Esta técnica es reconocida por determinar de forma rápida el contenido total de carbono y nitrógeno de las muestras.

En la Tabla 2, se presentan los porcentajes de carbono total y nitrógeno total de los tres tipos de hollines estudiados y diferentes tamaños de partícula en donde se puede observar las diferencias significativas en la composición. Para esta técnica se usaron tamaños de partículas grandes “gr”

(entre 150 y 250 μm) de los tres tipos de hollín y tamaños menores a 32 μm “ch” de caña de azúcar y resina de pino. Las partículas “m” de hollín de fogón son menores a 75 μm .

Tabla 2. Resultados de la composición elemental por combustión de los diferentes hollines.

Tipo de muestra	C (%) Total	N (%) Total
Hollín de caña de azúcar gr	49.46	0.39
Hollín de caña de azúcar ch	28.82	0.30
Hollín de madera de fogón gr	61.32	4.08
Hollín de madera de fogón m	57.11	4.05
Hollín de resina gr	85.23	0.15
Hollín de resina ch	75.73	0.18

Se sabe algunos tipos de hollines contienen un alto contenido de carbono como lo menciona Carabali [87], otros autores mencionan también que las concentraciones de carbono dependen de muchas variables [96]. Esta información se conformó al separar los polvos de hollín por tamaño de partícula y obtener la concentración de contenido de carbono por tipo y tamaño de partícula, como se muestra en los resultados en la Tabla 2. Del análisis elemental por combustión de diferentes hollines, la concentración de carbono total cambió, confirmando lo que dice [96]. Las diferencias de la composición química del hollín comienzan en el proceso de combustión del material inicial. El hollín se forma en la quema de combustibles a través de reacciones de oxidación afectadas por concentraciones de gas, en diferentes condiciones de temperatura, presión tiempo, etc. por lo tanto, la composición y las características del hollín están influenciadas. Además, el hollín puede interactuar dentro de los sistemas de combustión con otros gases como el oxígeno, vapor de agua, NOx, etc [96]. En la Tabla 2 también se puede observar que los hollines de resina tienen el mayor porcentaje de carbono total, aproximadamente con 80 % en promedio, le sigue el hollín de madera de fogón con 60 % y por último los hollines de caña de azúcar con menor contenido carbonoso 40 %. El hollín de fogón muestra un porcentaje considerable de nitrógeno (4 %) a diferencia de los otros dos.

5.1.4 Análisis Termogravimétrico

El análisis termo-gravimétrico arroja información sobre la temperatura máxima de descomposición de las muestras y los cambios de temperatura cuando existen procesos químicos a casusa de la combustión. El análisis, contemplan dos técnicas simultáneamente a la misma muestra (TGA/DTA). Con TGA se observa el comportamiento continuo de la masa conforme aumenta la temperatura y con DTA los cambios de energía. Los análisis se presentan mediante gráficas o termogramas en función de la temperatura, en el eje y se expresan los cambios del peso del hollín (en porcentaje %) y en el eje $-x$ la temperatura (en grados Celsius °C). En cada una de las gráficas se marcaron las temperaturas donde se observan cambios bruscos de peso donde ocurren procesos solapados (más de un proceso en el mismo rango), estas son asociadas a procesos químicos.

Las muestras de los tres tipos de hollín se sometieron a este proceso; con dos distribuciones diferentes de tamaño de partícula. Las muestras con partículas pequeñas, menores a 32 μm , y las partículas grandes, con tamaño entre 150 y 250 μm . Para el caso del hollín de fogón se consideró solamente una distribución de tamaño de partícula (menores a 250 μm).

La gráfica de la Figura 53 muestra las curvas (TGA/DTA) del hollín de caña de azúcar de tamaño de partícula pequeña; línea negra y azul, respectivamente. La línea negra corresponde a la TGA (cambio del peso respecto a la temperatura) y la línea azul al DTG o DTA que se obtiene derivando la curva de variación de masa en función del tiempo o de la temperatura. Las curvas DTA permiten determinar la temperatura a la que la velocidad de descomposición es máxima y proporciona la velocidad de la pérdida de masa a esa temperatura. La línea roja representa la derivada de la masa que permite detectar las temperaturas inicial y final de procesos solapados, con esta curva también se puede observar la considerable pérdida de masa durante todo el proceso.

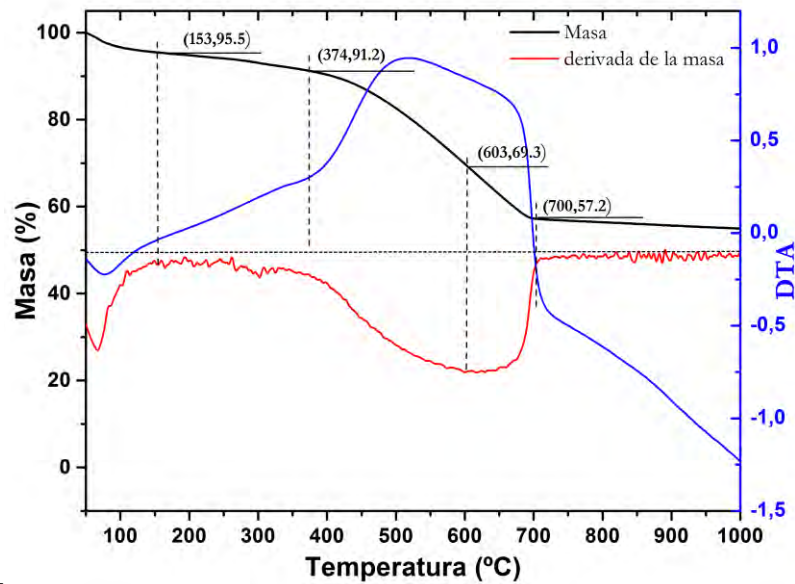


Figura 53. TGA/DTA para hollín de caña de azúcar con tamaño de partícula pequeña.

El TGA del hollín de caña de azúcar con tamaño de partícula pequeña (Figura 53), muestra que comienza a perder peso poco antes de los 100 °C. Esta pérdida de peso se debe a la evaporación del agua (H_2O) pero alrededor de 150 °C se observa una pequeña estabilidad lo que significa que hay un proceso químico que volatiliza algún compuesto y termina aproximadamente a los 370 °C, estas pérdidas de masa bien pueden atribuirse a la volatilización del carbono en forma de dióxido de carbono (C_2O) y del azufre. Después se observa otro cambio en el peso más acelerado que termina cuando la temperatura del horno es de 700 °C, a estas temperaturas otra parte importante del carbono se volatiliza y se encuentra una masa residual del 57 %. Como la temperatura sigue aumentando y la masa residual no cambia, se dice entonces que la máxima temperatura de descomposición de esta muestra es de 700 °C. En la gráfica se evidencia la presencia de una gran cantidad de moléculas adsorbidas mientras que el núcleo del hollín no llega a consumirse (57

En la gráfica de la Figura 54, se muestran las curvas TGA/DTA para la muestra de hollín de caña de azúcar con tamaño de partícula grande (entre 150 y 250 μm).

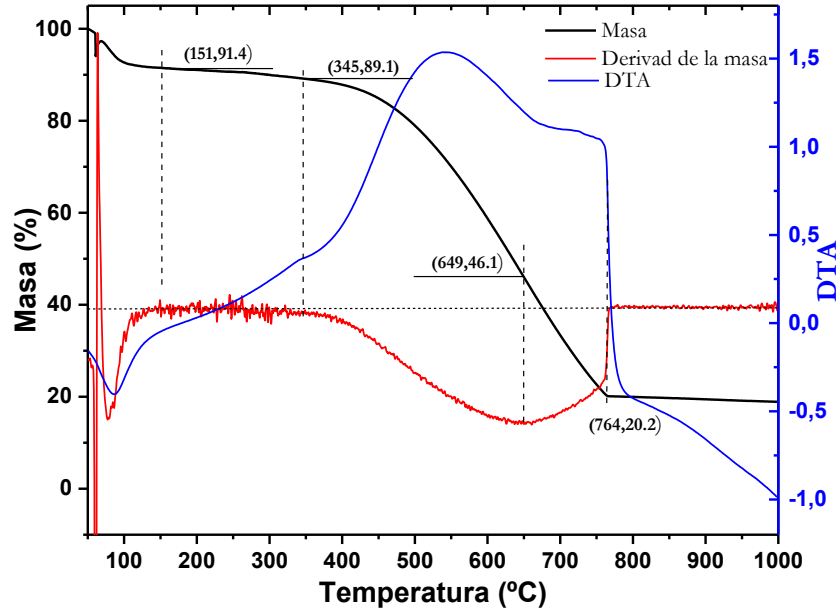


Figura 54. TGA/DTA de hollín de caña de azúcar con tamaño de partícula grande.

El comportamiento del hollín de caña de azúcar con tamaño de partícula grande, en el analizador térmico, fue diferente al hollín de caña de azúcar con tamaño de partícula pequeña, en este caso la máxima temperatura de descomposición fue de 764 y la masa residual de 20 %. Aunque las gráficas de TGA muestran los mismos procesos acoplados a temperaturas parecidas para un mismo tipo de hollín la masa residual es muy diferente comparando con el tamaño de partícula.

En la gráfica de la Figura 55 se muestran las curvas TGA/DTA para la muestra de hollín de madera de fogón con tamaños de partícula menor a 250 μm . La temperatura máxima de descomposición del hollín de fogón de madera es de aproximadamente de 750 °C con una masa residual del 2 %. En la gráfica se observa una pérdida de masa del 95 % por debajo de los 750 °C, junto con varios procesos solapados entre 145-418-556-751 °C. Este tipo de hollín (Fogón de madera) muestra cuatro procesos solapados como los asociados a los hollines de caña de azúcar, solo que a diferentes temperaturas. La masa residual del hollín de madera de fogón es muy cercana a cero, es decir, el 98 % de la masa se volatilizada a los 750 °C.

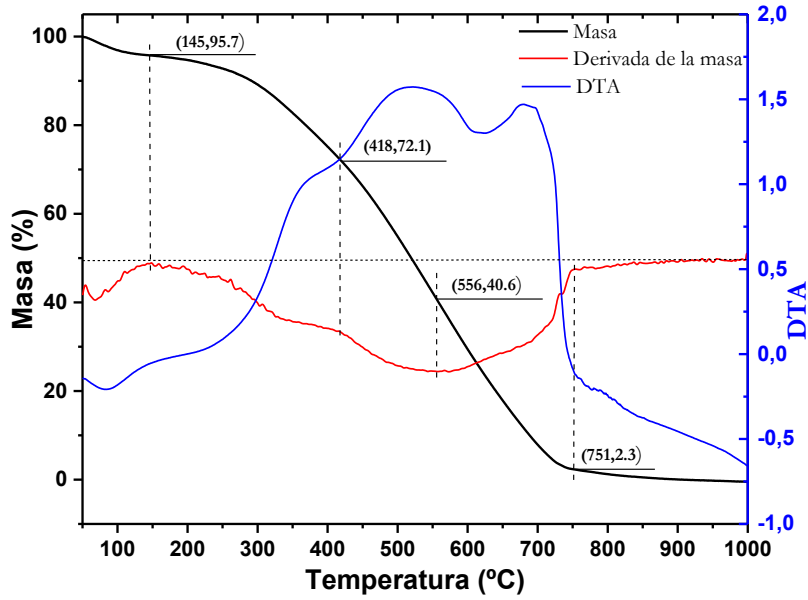


Figura 55. TGA/DTA del hollín de fogn de madera.

Las gráficas de las Figuras 56 y 57 muestran las curvas TGA/DTA para la muestra de hollín de resina con tamaños de partículas pequeñas y grandes, respectivamente.

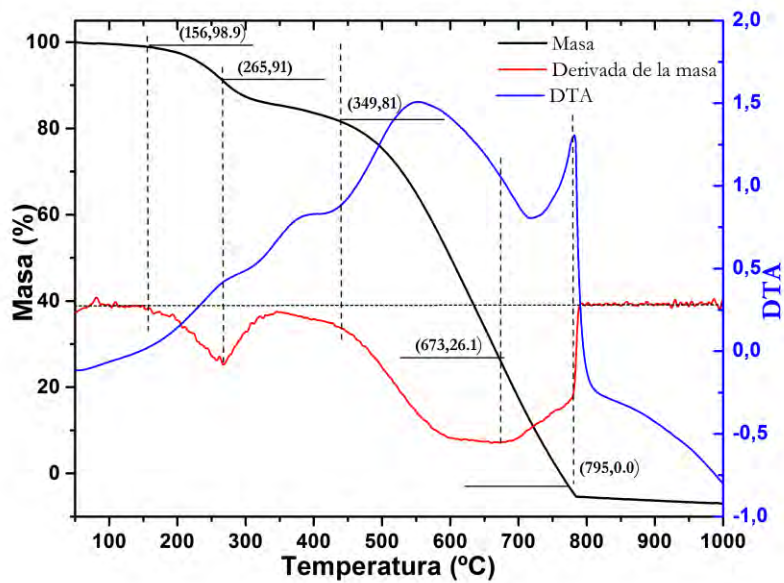


Figura 56. TGA/DTA para hollín de resina con tamaño de partícula grande.

La muestra de hollín de resina con tamaño de partícula grande se volatizó por completo con una temperatura máxima de descomposición de 795 °C, Figura 56. La muestra de hollín de resina con tamaño de partícula pequeña tiene una temperatura máxima de descomposición de 818 °C, mientras que la masa residual fue del 14.4 %, Figura 57. Las dos gráficas del TGA para el hollín de resina muestran por lo- menos cinco procesos acoplados, un proceso alrededor de los 150 °C, 260 °C, 350

°C, 673 °C y 740 °C a diferencia de los otros dos tipos de hollín donde solo se observaron cuatro procesos.

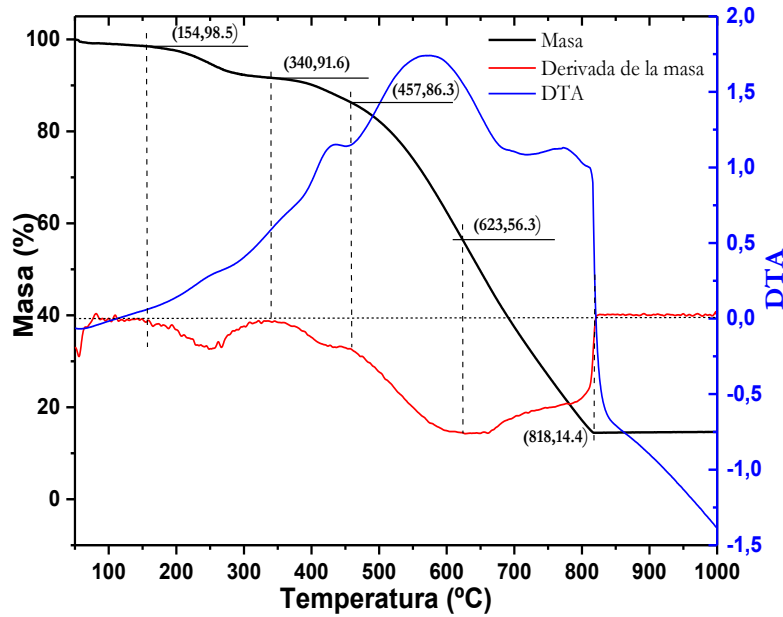


Figura 57. TGA/DTA para hollín de resina con tamaño de partícula pequeña.

El carbono de los hollines se encuentra en combinación con otros elementos como el azufre, aluminio, oxígeno-o etc. La temperatura de volatilización del carbono depende de cómo se encuentre combinado con otros elementos.

En resumen, analizando las curvas de TGA de los hollines estudiados se observan comportamientos térmicos diferentes, temperatura máxima de descomposición y masas residuales, tanto si se compara el tipo de hollín como el tamaño de partícula de un mismo tipo. La temperatura máxima de descomposición de los hollines analizados se encuentra en el rango aproximado de 700 °C a 800 °C, por otro lado la pérdida de masa o masa residual de las muestras están entre el 0.0 % al 57 %. El hollín de caña de azúcar posee un porcentaje más alto de masa residual que los hollines de los otros dos tipos estudiados, aunque la temperatura máxima de descomposición se encuentra en el mismo rango. El hollín de resina con tamaño de partícula grande se volatilizó completamente, siguiéndole el de fogón con el 2 %. Los datos de temperatura máxima de descomposición y masa residual se muestran a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3. Temperatura máxima de descomposición y masa residual de los hollines.

Parámetro	Recubrimientos elaborados con hollín				
	Azúcar gr	Azúcar ch	Fogón	Resina gr	Resina ch

Temperatura máxima de descomposición	700 °C	764 °C	751 °C	795 °C	818 °C
Masa residual	20.2 %	57.2 %	2.3 %	0 %	14.4 %

Las etiquetas de “gr” y “ch” de la Tabla 3, corresponden a los hollines con tamaño de partícula grande y pequeña, respectivamente. Las partículas de hollín de fogón son partículas con tamaños menores a 250 µm, el proceso de tamizado en este tipo de hollín fue difícil para conseguir partículas pequeñas.

En la Tabla 4, se encuentran registradas las temperaturas de los procesos acoplados que se encontraron en el análisis TGA, En las Figuras anteriores 53-57, se reportan diferentes procesos o reacciones químicas durante la volatilización, que está directamente relacionada con la composición química de cada tipo de hollín. Las curvas DTA presentan una serie de picos, cuyos máximos corresponden a los puntos de inflexión de las curvas TG, aportando información adicional. De la literatura se conoce que los grupos oxigenados presentes en materiales carbonosos, como el hollín, se descomponen liberando CO y CO₂ a diferentes temperaturas. El CO₂ se libera a bajas temperaturas debido a la descomposición de los grupos carboxilo (COOH) o, a temperaturas algo más altas, a las lactonas (COO). Los anhídridos (COOCO) originan tanto CO como CO₂, mientras que los fenoles (OH), éteres (COC), carbonilos (CO) y quinonas (COO), liberan CO [94].

Tabla 4. Temperaturas de procesos acoplados que se encontraron en los diferentes polvos de hollín estudiados.

Etapa	Azúcar gr	Azúcar ch	Fogón	Resina gr	Resina ch
I	153-374 °C	151-345 °C	145-418 °C	156-265 °C	154-340 °C
				265-349 °C	340-457 °C
II	374-603 °C	345-649 °C	418-556 °C	349-467 °C	457-623 °C
III	603-700 °C	649-764	556-751 °C	467-795 °C	623-818 °C

Los tres tipos de hollín muestran una pequeña pérdida de masa del 2 al 5 % a los 150 °C aproximadamente; ésta pérdida de masa se suele deber a la evaporación del agua contenida en el material. Después se observa un proceso químico en común entre los 150 °C y 400 °C que corresponde a la desorción de hidrocarburos. El hollín de resina muestra un pico bien definido alrededor de 250 °C que puede atribuirse a la descomposición de hidrocarburos o a la

descomposición de grupos funcionales oxigenados volátiles, aunque esta descomposición puede continuar hasta temperaturas mayores [95]. El mayor cambio de peso de los tres tipos de muestras de hollín se da entre 400 °C y 600 °C, aproximadamente. A partir de 400 °C comienza la oxidación del carbono fijo (el “núcleo” del hollín) [96]. En el resto del intervalo de temperaturas, hasta 900 °C, la pérdida es muy variada y se asocia a la deserción de lactonas, fenoles, carbonilos, anhídridos, éteres, y quinonas [94, 95].

Esta técnica se llevó a cabo en el Taller de Ciencias de Materiales laboratorio de la Facultad de Ciencias de la UNAM, el análisis se realizó con 5 mg de muestra, en una atmosfera de aire a una velocidad de 10 °C/min en un analizador térmico.

5.1.5 Composición Elemental por Espectroscopía de Emisión Óptica por Plasma Acoplada Inductivamente

Una de las técnicas a las que se recurrió para conocer el resto de la composición elemental de los tres tipos de hollines es la Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES, de sus siglas en inglés Inductively Coupled Plasma Optics Emission Spectrometry). Se trata de una herramienta potente y sensible debido a que los límites de detección con esta técnica son del orden de una parte en mil millones y tiene una precisión del orden del 1 % del coeficiente de variación, esto implica una muy buena precisión.

Los resultados de ICP-OES se muestran en la Tabla 5. Los elementos encontrados en los hollines se cuantificaron en porcentaje. Las casillas que aparecen vacías se deben a que su concentración se encuentra por debajo del límite de detección del equipo (inferiores a las partes por billón).

Los polvos analizados de los tres tipos de hollín se clasificaron por tamaño de partícula, se identifican con “gr” las partículas con tamaño entre 150 y 250 μm y “ch” para partículas de tamaño menor a 32 μm . El análisis de los polvos de hollín de fogón solo se realizó con tamaño de partícula menor a 250 μm .

Tabla 5. Composición elemental de los diferentes hollines por ICP-OES.

Muestra de hollín	Composición %										
	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Sb	Si	Sn	Ti	Zn
Azúcar gr	0.27	0.72	1.12	0.69	0.62	0.18		0.51		0.10	
Azúcar ch	0.27	0.45	0.96	0.59	0.34	0.17			0.31		
Fogón	0.15	0.73	0.14	0.63				1.02			0.12
Resina gr	0.15	0.13	0.37				0.68	0.86	0.19	0.18	
Resina ch	0.18	0.12	0.64				0.85	1.06	1.89	0.26	

Los elementos que se encontraron en las muestras de los diferentes hollines, en diferentes concentraciones, son: aluminio (Al), calcio (Ca), hierro (Fe), potasio (K), magnesio (Mg), fósforo (P), antimonio (Sb), silicio (Si), estaño (Sn), titanio (Ti) y Zinc (Zn). De estos elementos encontrados destacan el Al, Ca y el Fe. Con la técnica de ICP-OES se detectaron otros elementos como azufre, Carbono, Nitrógeno y Oxígeno, pero por el tipo de tratamiento que requieren las muestras no fue posible cuantificarlos. El azufre se detectó en cantidades mayoritarias (arriba de 1 %), en todas las muestras de hollín

Para conocer los elementos químicos del hollín que no fueron cuantificados o detectados por esta técnica se utilizaron otros métodos ópticos y/o térmicos.

5.1.6 Composición Elemental por Estequiometria

La composición elemental de los diferentes hollines analizados, encontrada con equipos de medición mediante las técnicas de ICP-OES y análisis elemental por combustión, reportan un faltante en porcentaje de la masa de las muestras. Se conjetura que ese faltante de masa está compuesto por azufre, oxígeno y otros elementos. La presencia del azufre fue detectada por ICP-OES, más no cuantificada por la naturaleza de esta técnica y con el análisis EDS en MEB se observó la existencia del oxígeno. Dado a que la cantidad de reactivos y productos que participan en una reacción química se puede expresar en unidades de masa, de volumen o de cantidad de sustancia mediante cálculos estequiométricos. Se optó por hacer robustos cálculos estequiométricos al suponer diferentes compuestos de intercalación con distintas estequiometrías de los elementos encontrados con ICP-OES. El azufre se detectó como elemento mayoritario en ICP-OES, por lo que se supuso la existencia de algún tipo de sulfato y el oxígeno detectado por MEB se asocia con

algunos de los elementos encontrados en ICP-OES formando óxidos. Además, Se sabe que el hollín se ha identificado como sustancia cancerígena lo cual se asocia a la presencia de $H_{20}C_{12}$, razón por la cual se considera la existencia de hidrogeno como elemento de la composición elemental del hollín en concentraciones muy bajas, para los cálculos la concentración de hidrogeno se consideró despreciable. Así que con los datos de la masa faltante se cuantifico la cantidad de masa del azufre y del oxígeno. El balance de los coeficientes estequiométricos se obtiene de la ecuación química de peso molecular de las moléculas más comunes con las que se puede encontrar el oxígeno. Suponiendo que los elementos encontrados por ICP-OES se encuentran unidos molecularmente con el oxígeno las moléculas que se tomaron en cuenta para realizar el cálculo estequiométrico son: óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de calcio (CaO), óxido férrico (Fe_2O_3), óxido de potasio (K_2O), óxido de magnesio (MgO), óxido de nitrógeno (NO_2), fosfato (PO_4), óxido de antimonio (Sb_2O_3), dióxido de silicio (SiO_2), dióxido de estaño (SnO_2), óxido de titanio (TiO_2) y óxido de zinc (ZnO). Una vez cuantificada una parte importante de la masa del oxígeno se asumió que el resto correspondiera algún tipo de sulfato (SO_4) para obtener de ahí el azufre. Este balance permitió conocer la cantidad de la masa faltante en la composición elemental. Para reportar el caso de partículas grandes y pequeñas del hollín de fogón se consideraron las concentraciones encontradas en ICP-OES de partículas menores a $250 \mu m$ y las concentraciones del carbono y nitrógeno encontradas por composición elemental por combustión de partículas con tamaños menores a $75 \mu m$.

En la Tabla 6 se muestran los porcentajes en masa de la composición elemental encontrada por ICP-OES y análisis elemental por combustión.

Tabla 6. Composición elemental de los hollines analizados con ICP-OES y análisis elemental por combustión.

Muestra de hollín	Al, Ca, Fe, K, Mg, P, Sb, Si, Sn, Ti, Zn. (%)	C (%)	N (%)	Masa faltante
Azúcar gr	4.25	49.46	0.39	45.89
Azúcar ch	3.12	28.82	0.3	67.75
Fogón gr	2.81	61.32	4.08	31.78
Fogón ch	2.81	57.11	4.05	36.02
Resina gr	2.58	85.23	0.15	12.03
Resina ch	5.02	75.73	0.18	19.06

Los datos en la Tabla 6, que se utilizaron para cuantificar los porcentajes del azufre y del oxígeno son los que previamente se encontraron por ICP-OES y combustión. Las etiquetas “gr” y “ch” identifican los tamaños de partículas del hollín grandes y chicos o pequeños. Las partículas analizadas del hollín de fogón son de tamaño menor a 250 μm . Los datos reportan al carbono como el elemento mayoritario en todos los tipos de hollín y los porcentajes de masa residual ocupan el segundo puesto.

En la Tabla 7 se muestran las cantidades obtenidas del azufre y oxígeno que se determinaron con el análisis estequiométrico, para completar la masa de los hollines analizados. Los datos obtenidos reportan que los porcentajes de azufre son más grandes para los hollines con tamaños de las partículas pequeñas, así como de los porcentajes del oxígeno, esto depende directamente de las concentraciones de carbono que se determinaron en el análisis elemental por combustión. Las etiquetas “gr” y “ch” identifican los tamaños de partículas del hollín grandes y chicos o pequeños. Las partículas del hollín de fogón “m” son menores a 75 μm .

Tabla 7. Porcentajes de masa de Azufre y Oxígeno en los hollines, encontradas con cálculos estequiométricos.

Muestra de hollín	Composición elemental (%)	
	S	O
Azúcar gr	10.62	35.26
Azúcar ch	18.74	49.00
Fogón gr	7.36	24.41
Fogón m	8.77	27.24
Resina gr	1.53	10.50
Resina ch	0.50	18.55

5.1.7 Reflectancia de los polvos -de hollín

Dado que los tamaños de las partículas que se encontraron en los hollines estudiados se aglomeran formando partículas micrométricas, se procedió para obtener la reflectancia de los hollines en el rango espectral UV-VIS-NIR. Se obtuvieron las reflectancias de los tres tipos de polvos de hollín con dos diferentes distribuciones de tamaños de partículas.

La Figura 58 muestra las reflectancias de los polvos de hollín con tamaño de partícula pequeño (menor a 32 μm) y mediano (menor a 75 μm). La Figura 59 muestra la reflectancia de polvos de hollín con tamaño de partícula grande (entre 150 y 250 μm). Las reflectancias obtenidas muestran que los polvos de hollín de resina tienen menor porcentaje de reflectancia respecto a los hollines de caña de azúcar y fogón de madera, alrededor del 50 %.

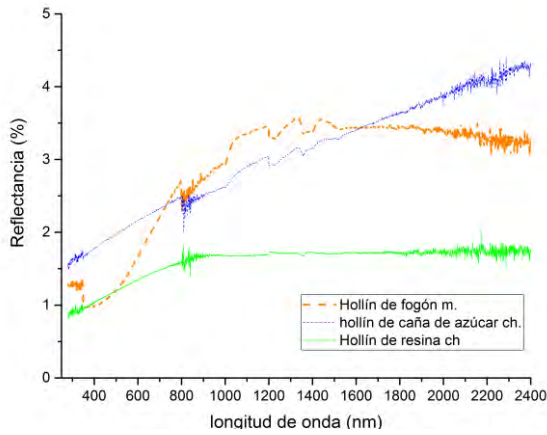


Figura 58. Reflectancia difusa de partículas pequeñas.

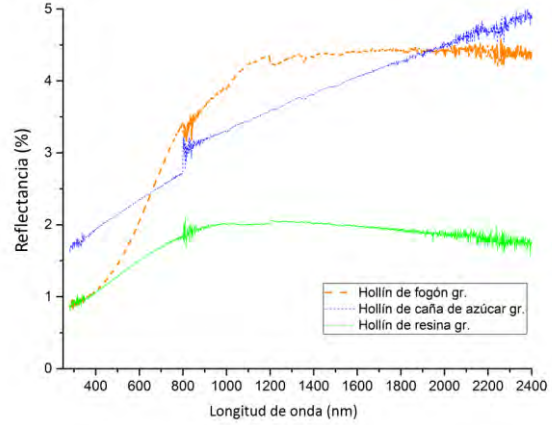


Figura 59. Reflectancia difusa de partículas grandes.

Las reflectancias obtenidas de los diferentes polvos de hollín muestran una pequeña diferencia por tamaño de partícula como se puede observar en las Figuras 58 y 59. Las reflectancia de los polvos con tamaños de partícula pequeña reflejan menos radiación respecto a los polvos con tamaños grandes, esto implica que los polvos con tamaños pequeños absorben mejor la radiación.

En las Figuras 60 y 61 se muestran las curvas de la reflectancia de un mismo tipo de hollín con diferente tamaño de partícula. En donde se puede observar a detalle las diferencias de la reflectancia por tamaño de partícula.

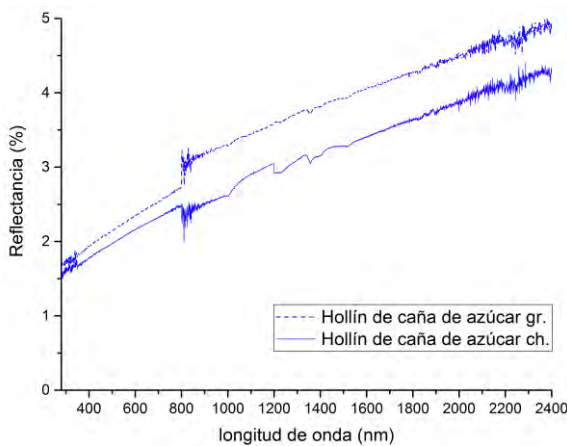


Figura 60. Reflectancia de hollín de caña de azúcar

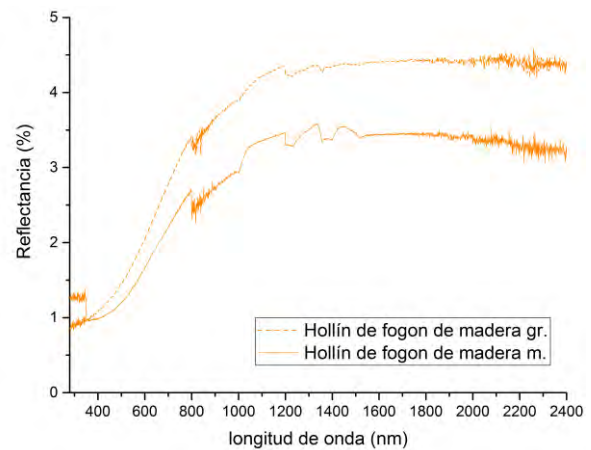


Figura 61. Reflectancia de hollín de fogón de madera.

La diferencia de la reflectancia por tamaño de partícula entre el mismo tipo de hollín es mínima, del 1 % para el hollín de caña de azúcar y del 2 % para el hollín de fogón de madera. En la Tabla 8 se muestran las reflectancias por tamaño de partícula de los polvos de hollín.

La componente principal, de las reflectancias de los polvos de hollín, es la reflectancia difusa dado que la componente especular es despreciable. En el caso del hollín de caña de azúcar la componente

especular es aproximadamente el 0.6 % de la reflectancia total (difusa más especular), y es el caso donde esta componente tiene mayor porcentaje, para los polvos de hollín de fogón y resina la componente especular es prácticamente cero.

Tabla 8. Reflectancia espectral de polvos de hollín.

Tipo de hollín	Tamaño de partícula	Reflectancia espectral ρ (%)
Caña de azúcar	Menores a 32 μm	2.9
	Entre 150 y 250 μm	3.5
Fogón de madera	Menores a 75 μm	2.3
	Entre 150 y 250 μm	2.7
Resina de pino	Menores a 32 μm	1.3
	Entre 150 y 250 μm	1.4

En la Figura 62 se muestra la reflectancia total y difusa de tres tipos de polvos de hollín con tamaño de partícula grande.

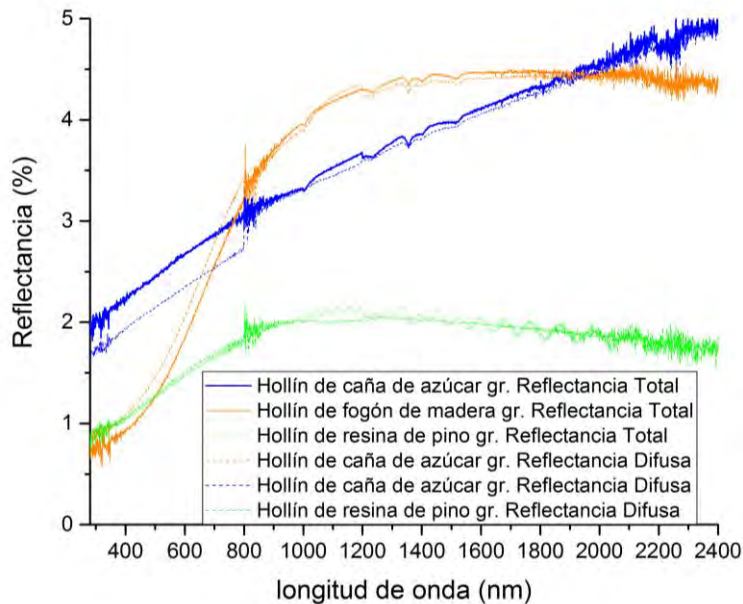


Figura 62. Reflectancia total y difusa de los tres tipos de hollín.

En la Figura 62, la reflectancia especular de los polvos de hollín se ve reflejada en la diferencia que existe entre las curvas de la reflectancia total y la de la reflectancia difusa.

5.1.8 Resumen de la Caracterización de Hollines

Los polvos de hollín de caña de azúcar, de fogón de madera y de resina de pino que se analizaron en este trabajo están formados con partículas primarias de tamaños nanométricos (decenas a centenas) y partículas secundarias de tamaños micrométricos. Dado que las partículas primarias se aglomeran por afinación electrónica forman partículas secundarias de tamaños micrométricas (decenas a centenas). Los hollines están compuestos mayormente por carbono, oxígeno y azufre, la concentración depende del tipo de hollín. La concentración de carbono, el elemento mayoritario, difiere hasta en un factor de 2 para las distintas muestras investigadas de hollín (80, 60 y 40 %) resina de pino, fogón y caña de azúcar, respectivamente. Los tres tipos de hollines también contienen trazas de otros compuestos como el aluminio, calcio, hierro y nitrógeno. Además, se encontraron compuestos de Silicio en la mayoría de las muestras.

Los resultados de la espectroscopía Raman mostraron que los hollines tienen un alto contenido de carbono amorfo (desordenado) y el análisis por combustión que los polvos de tamaño grande contienen mayor porcentaje de carbono.

Los hollines de resina de pino y fogón de madera que contienen mayor concentración de carbono respecto al hollín de caña de azúcar, estos hollines con mayor porcentaje de carbono tuvieron poca masa residual.

Las temperaturas máximas de descomposición de los hollines caen dentro del rango (700 ° C a 800 ° C). Las temperaturas de descomposición más altas corresponden a hollines con partículas pequeñas y sobresale el hollín de resina. La temperatura de descomposición que se obtuvo de los hollines es suficiente para resistir los cambios que pueden sufrir los polvos de hollín al exponerse a temperatura ambiente provocados a la intemperie.

Los resultados del análisis óptico mostraron que en general, los polvos de hollín reflejan muy poca radiación en el rango espectral de 280 a 2400 nm, del 1.5 % al 3.5 %, dependiendo del tipo de hollín y tamaño de partícula. Los hollines que contienen mayor contenido de carbono (resina de pino) reflejan hasta el 1.5 % de la radiación incidente, esto quiere decir que estos polvos son muy absorbentes. Otra observación es que los hollines como el de resina de pino y fogón de madera que son los hollines con mayor concentración de carbono tienen un espectro similar en la forma (curvas de la reflectancia), pero difieren en la intensidad esto debido a la concentración de carbono y los demás elementos encontrados. La curva de la reflectancia del hollín de caña de azúcar es diferente debido a que contiene otros compuestos distintos a los de los hollines de resina y fogón de madera.

Con la finalidad de correlacionar los resultados de la caracterización de los polvos de hollín, se presenta la Tabla 9, en donde se muestran un resumen de los datos obtenidos mediante diferentes técnicas y métodos.

Los hollines son de tres tipos: hollín de caña de azúcar, hollín de fogón de madera y hollín de resina de pino.

Tabla 9. Resumen de la caracterización de los polvos de hollín.

Muestra de hollín	Composición elemental (%) (ICP-OES, análisis elemental por composición y cálculos estequiométricos)														Temperatura máxima de descomposición (°C) (TGA)	Masa residual (%) (TGA)	Tamaño de partícula individual (nm) (MEB)	Reflectancia (%)	
	Al	C	Ca	Fe	K	Mg	N	O	P	S	Sb	Si	Sn	Ti					Zn
Azúcar gr	0.27	49.46	0.72	1.12	0.69	0.62	0.39	35.26	0.18	10.62		0.51		0.10		700	20.2	30-100	3.5
Azúcar ch	0.27	28.82	0.45	0.96	0.59	0.34	0.30	49.00	0.17	18.74			0.31			764	57.2	30-100	2.9
Fogón gr	0.15	61.32	0.73	0.14	0.63		4.08	24.41		7.36		1.02		0.12		751	2.3	100-200	2.7
Fogón m	0.15	57.11	0.73	0.14	0.63		4.05	27.24		8.77		1.02		0.12		751	2.3	100-200	2.3
Resina gr	0.15	85.23	0.13	0.37			0.15	10.50		1.53	0.68	0.86	0.19	0.18		795	0	40-100	1.4
Resina ch	0.18	75.73	0.12	0.64			0.18	18.55		0.504	0.85	1.06	1.89	0.26		818	14.4	40-100	1.3

5.2 Caracterización del Recubrimiento

Una parte importante de la caracterización de los recubrimientos se hizo a través de la evaluación térmica para estufas solares y otra a través de la reflectancia. Con la evaluación térmica de la estufa solar se obtuvieron varios parámetros térmicos asociados a cada uno de los recubrimientos elaborados con hollín y con la reflectancia espectral se obtuvo la reflectancia solar, una de las propiedades ópticas que caracterizan a los diferentes recubrimientos absorbentes. El análisis se realizó mediante una comparación entre los parámetros asociados a los recubrimientos de hollín y los parámetros asociados a pinturas negras comerciales.

La caracterización térmica de los recubrimientos absorbentes a base de hollín contiene parámetros tales como potencias de cocción, rendimientos térmicos, rendimientos exergéticos, tiempos de calentamiento y periodos de cocción. La caracterización óptica se integra principalmente por la reflectancia espectral en el rango NIR-UV-VIS, una propiedad directamente relacionada con la absorción solar.

5.2.1 Caracterización Térmica

La potencia de cocción estándar, el rendimiento térmico, el rendimiento exergético, los tiempos de calentamiento y periodos de cocción son parámetros que evalúan el desempeño térmico de una cocina solar. Los parámetros térmicos se obtienen al aplicar la metodología de los protocolos descrito en las referencias 62, 66 y 89.

La potencia de cocción estándar se representa mediante una gráfica, que relaciona los datos puntuales recogidos durante la experimentación por intervalos de tiempo. La potencia de cocción estandarizada en el “eje y ”, en función de la diferencia de temperatura entre temperatura ambiente y la temperatura del agua en el “eje x ”. Este parámetro se midió considerando seis recubrimientos elaborados con hollín y dos con pinturas negras comerciales. La Figura 63 muestra un ejemplo de la representación de la potencia de cocción estandarizada de una estufa solar. Los datos registrados de la gráfica fueron los obtenidos de la estufa solar con CPC de revolución y el recubrimiento de hollín de fogón de madera con tamaño de partícula grande. El valor de la potencia de cocción estándar que se encuentra a una diferencia de temperatura de 50 °C, fue de 75 W y representa el valor que caracteriza a la estufa solar.

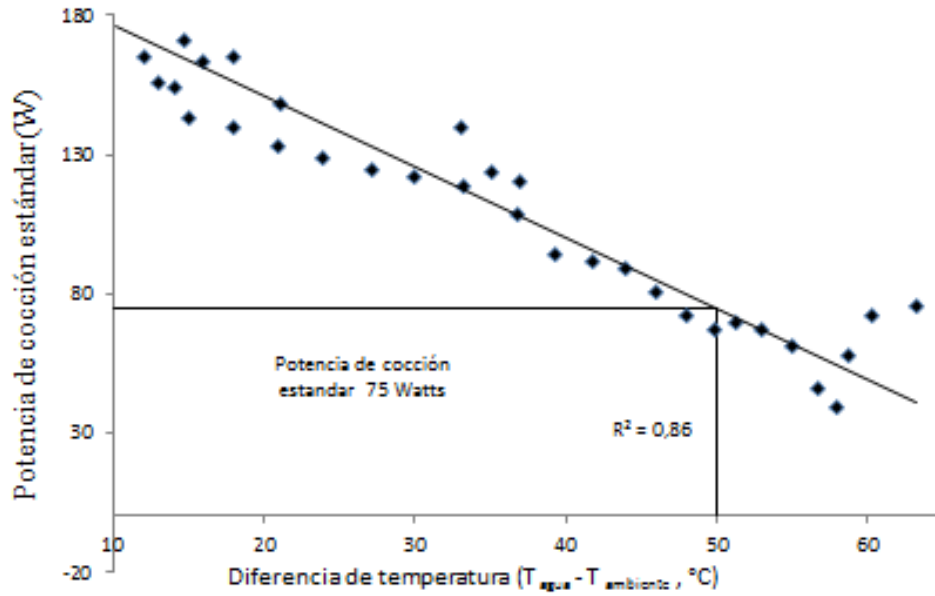


Figura 63. Representación gráfica de la potencia de cocción estándar.

En principio, se calcularon las potencias de cocción estándar, considerando cada uno de los recubrimientos elaborados con diferentes tipos de hollín y dos distribuciones diferentes del tamaño de partículas. En la Tabla 10, se presentan el parámetro de la potencia de cocción estandarizada (P_s) de la estufa solar con CPC de revolución para cada uno de los recubrimientos elaborados con hollín.

Tabla 10. Potencias de cocción asociadas a recubrimientos elaborados con hollín.

Tipo de hollín	Tamaño de partícula	Potencia de cocción estandarizada P_s (W)
Caña de azúcar	menores a 32 μm	77
	entre 150 y 250 μm	70
Fogón de madera	menores a 32 μm	70
	entre 150 y 250 μm	75
Resina de pino	menores a 32 μm	73
	entre 150 y 250 μm	71

Las potencias de cocción estandarizada oscilan de 70 a 77 W dependiendo del tipo de hollín y tamaño de partícula, También se calculó la potencia de cocción estandarizada de la estufa solar utilizando pinturas negras comerciales (PNAT y PNO). El valor promedio para ambas pinturas fue de 58 W como se puede apreciar en la tabla 11. El error estimado de la P_s fue del 7 % para todos los recubrimientos analizados.

Tabla 11. Potencias de cocción estándar de las pinturas negras.

Tipo de pintura negra	Tamaño de partícula	Potencia de cocción estandarizada $P_s(W)$
Pintura Negra para Altas Temperaturas: PNAT	-----	56
Pintura Negra Opaca: PNO	-----	59

En la gráfica de la figura 64, se muestran las potencias de cocción asociadas a recubrimientos de hollín y pinturas negras en donde se puede comparar los datos obtenidos de este parámetro. Los recubrimientos con distintos tipos de hollín se encuentran en las primeras seis barras con un valor promedio 72.6 W y las pinturas negras comerciales se representan en las últimas dos barras con un promedio de 57.5 W. La propagación de error en las mediciones para la potencia de cocción estándar fue de aproximadamente 7 % en todos los casos.

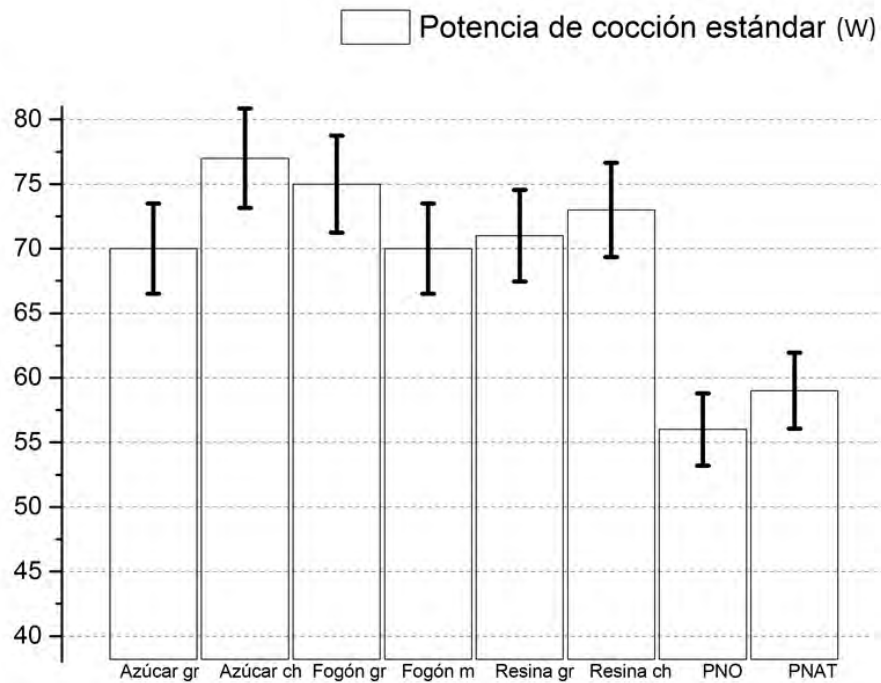


Figura 64. Presentación grafica de potencias de cocción, considerando los recubrimientos y pinturas negras.

En términos generales, los resultados experimentales de la potencia de cocción estándar (P_s) no muestran diferencias significativas entre los recubrimientos elaborados con hollín de diferente origen o diferente tamaño de partícula. Pero, comparando con los valores obtenidos de las pinturas negras, se concluye que los recubrimientos de hollín son más eficientes. Por otro lado, los valores

de la P_s que se obtuvieron para todos los recubrimientos usando la cocina solar PCP de revolución, son mayores a los valores reportados en trabajos similares [14, 47, 97]. Aunque el objetivo de esta tesis no fue evaluar la estufa solar como tal, sino evaluar los recubrimientos; sin embargo, es importante mencionar que la estufa resultó ser eficiente al implementar un recubrimiento a base de hollín.

Después de haber calculado la potencia de cocción de la cocina solar con los diferentes recubrimientos analizados, se procedió a determinar el rendimiento térmico y exergético. Estos rendimientos se analizaron variando el tipo de recubrimiento que se utilizó sobre la superficie del recipiente contenedor (olla). Los datos necesarios para calcular estos parámetros se obtienen mediante el protocolo ASAE 580, el mismo que se utiliza para calcular la potencia de cocción; los datos necesarios son integrados a las ecuaciones (3) y (4). El rendimiento térmico y el rendimiento exergético son expresados en términos porcentuales. Para presentar los rendimientos y discutirlos se exponen a continuación en las gráficas de barrar de las Figuras 65 y 66.

La gráfica de la Figura 65 muestra el rendimiento térmico de la estufa solar considerando los recubrimientos y las pinturas negras comerciales. Los valores del rendimiento térmico asociados a los recubrimientos elaborados con hollín varían del 24 al 27 %, mientras que cuando se trata de pinturas negras comerciales el rendimiento térmico es del 21 % aproximadamente.

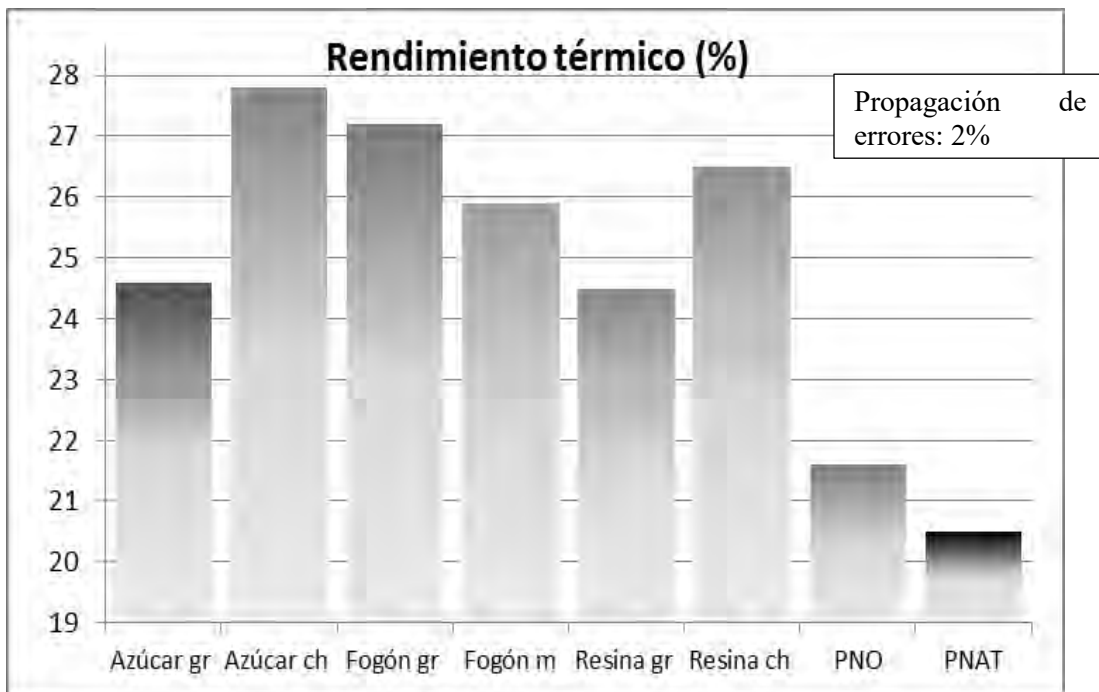


Figura 65. Rendimiento térmico de la estufa solar considerando diferentes tipos de recubrimientos.

Como en el caso de la potencia de cocción, el rendimiento térmico es mayor para los recubrimientos a base de hollín que para las pinturas negras comerciales. Los errores de medición para el rendimiento térmico fueron de aproximadamente 2 % en los ocho casos reportados. Respecto al rendimiento térmico de la estufa solar, utilizada en esta evaluación, los rendimientos que se obtuvieron con recubrimientos elaborados con hollín o pinturas negras, son parecidos o superiores a los reportados en desarrollos de otras estufas solares similares [5, 65, 68, 98]. De la misma forma que el rendimiento térmico, el rendimiento exergético también se obtuvo para los diferentes casos. En la grafica de la Figura 66 se muestra los valores del rendimiento exergético de la estufa solar considerando diferentes recubrimientos en el absorbedor.

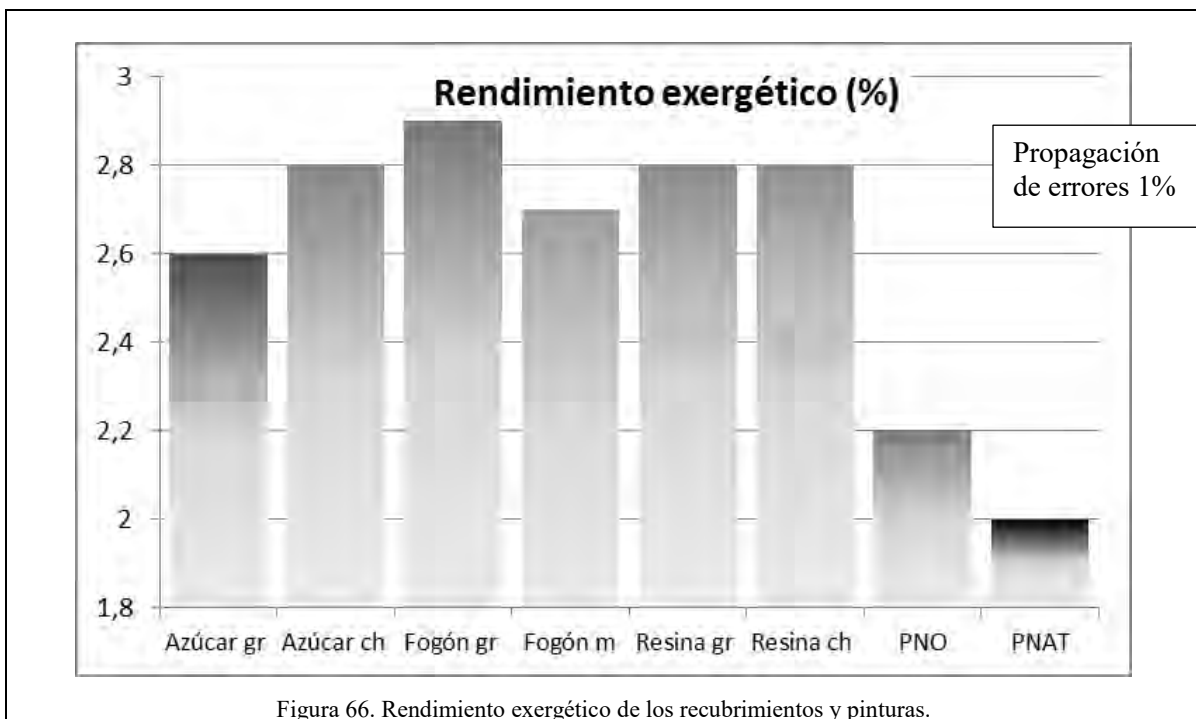


Figura 66. Rendimiento exergético de los recubrimientos y pinturas.

En la gráfica (Figura 66), se puede observar la misma tendencia que los parámetros anteriores, es decir, los datos del rendimiento exergético favorecen a los recubrimientos de hollín. Los datos reportados de los rendimientos exergéticos, cuando se utilizan recubrimientos de hollín, con otros desarrollos de estufas solares, son equivalentes o mejores. Esto hace que la estufa solar que utilizó recubrimiento de hollín sea competitiva [97-102]. El error de medición que se calculó del rendimiento exergético es del 1 %, tomando en cuenta este error de medición se confirma que los rendimientos exergéticos asociados a los recubrimientos de hollín son confiables.

El último parámetro térmico analizado es tiempo de calentamiento. Este parámetro considera el tiempo es el que tarda la estufa en aumentar la temperatura del agua, que se encuentra dentro de las ollas, a 90 °C. Ahora en la Figura 67 se presenta un ejemplo gráfico del aumento de temperatura de

la estufa solar con CPC de revolución considerando dos casos; uno utilizando recubrimiento de hollín y otro cuando se utiliza pintura negra.

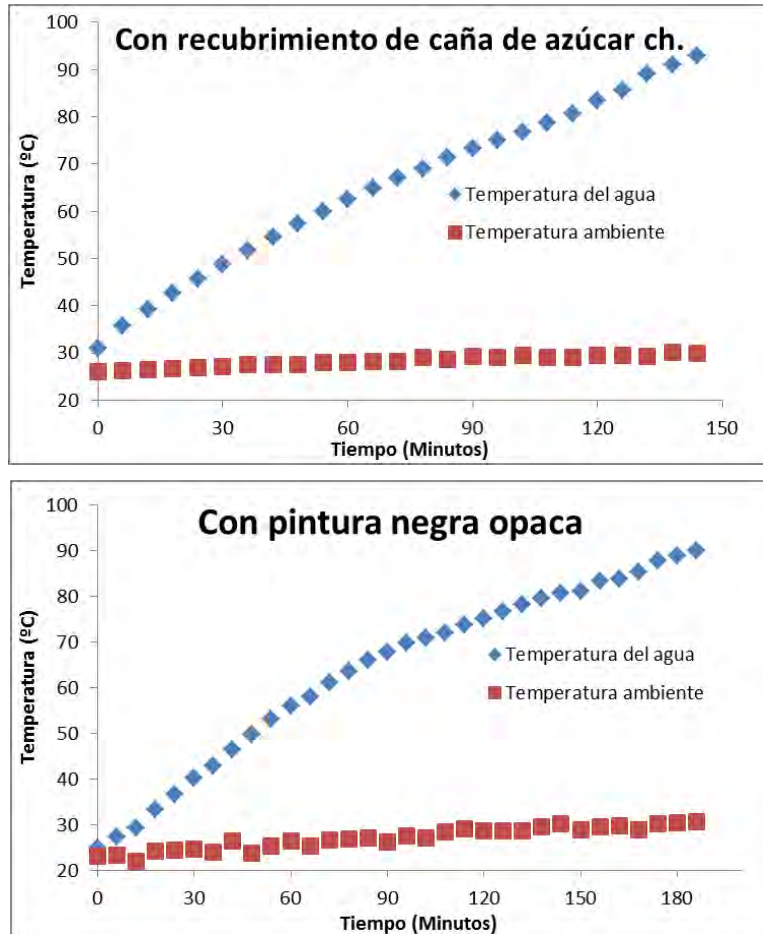


Figura 67. Tiempos de calentamiento de una misma estufa solar considerando dos tipos de recubrimientos.

El tiempo de calentamiento para el recubrimiento de hollín es de aproximadamente 150 min mientras que para la pintura negra más de 180 min. Al comparar las dos gráficas, se observa que el tiempo necesario para alcanzar los 90 ° C varía por más de 40 min. La variación en el aumento de temperatura se atribuye al tipo de recubrimiento, porque se usó un solo tipo de estufa solar y solo se cambió el tipo de recubrimiento durante la experimentación. Aunque, otros factores pueden influir durante la experimentación como la temperatura ambiente, la radiación solar, la velocidad del viento, etc. la metodología establecida toma en cuenta estos factores. Las medidas para calcular el aumento de temperatura del agua que se encuentra en el recipiente de la estufa solar, se hace tomando un promedio de las temperaturas de por lo menos tres días de experimentación como lo marca el protocolo, así como otras variables.

En la Tabla 12, se muestran los tiempos de calentamiento, considerando los diferentes casos; seis recubrimientos de hollín y dos pinturas negras comerciales.

Tabla 12. Tiempo en min. necesario para alcanzar los 90 °C de temperatura del agua en la estufa solar con CPC de revolución considerando los diferentes tipos de recubrimientos y pinturas negras.

Tipo de recubrimiento	Azúcar gr	Azúcar ch	Madera gr	Madera m	Resina gr	Resina ch	PNAT	PNO
Tiempo (min)	144	136	136	144	136	144	192	186

Los tiempos de calentamiento son de dos horas y hasta tres, dependiendo del tipo de recubrimiento que utilizó el recipiente contenedor. El tiempo de calentamiento para el recubrimiento a base de hollín varió de 120 a 145 min., mientras que para el recubrimiento de las pinturas negras comerciales aumento hasta 186 min. como mínimo.

Los periodos de calentamiento y cocción son calculados de acuerdo al principio básico de que la temperatura necesaria para la cocción es diferente para cada tipo de alimento. La temperatura para la cocción de algunos alimentos comienza mucho antes del punto de ebullición del agua, por ejemplo, los alimentos como el pescado, las frutas y verduras, generalmente comienzan la cocción aproximadamente a los 60 °C, mientras que otros alimentos más duros como la carne de res, los frijoles o la carne de cerdo necesitan de más de 80 °C; esto hace que la cocción se realice en diferentes intervalos de tiempo. Así que los periodos de calentamiento se establecieron para dar una referencia de cuando la temperatura del interior de la olla es suficiente para la cocción de cualquier alimento y los periodos de cocción se refieren al tiempo restante después del periodo de calentamiento hasta logra la cocción de los alimentos; este tiempo depende del tipo y cantidad de alimento. En el caso de la experimentación se calcula los periodos de calentamiento del agua (7 litros de agua por metro cuadrada de área de captación de la estufa solar).

La evaluación para estufas solares toma en cuenta los periodos de calentamiento, de cocción y los presenta como parámetros térmicos. La norma para presentar estos periodos se obtiene calculando el 95 % de la diferencia de temperatura máxima entre la temperatura del agua y la del ambiente. Como es de esperar los periodos de calentamiento de una estufa solar y los de cocción son diferentes a los tiempos reales que tardan en cocerse los alimentos. La mayoría de alimentos se cuece antes del periodo de cocción que se establece para la evaluación de estufas solares, debido a que la temperatura necesaria para la cocción de alimentos es variada dependiendo del tipo de alimentos.

En la Figura 68, se presentan los datos de periodos de calentamiento y de cocción para la evaluación de una estufa solar en dos casos. En uno caso se toma en cuenta el recubrimiento a base de hollín y en el otro una pintura negra.

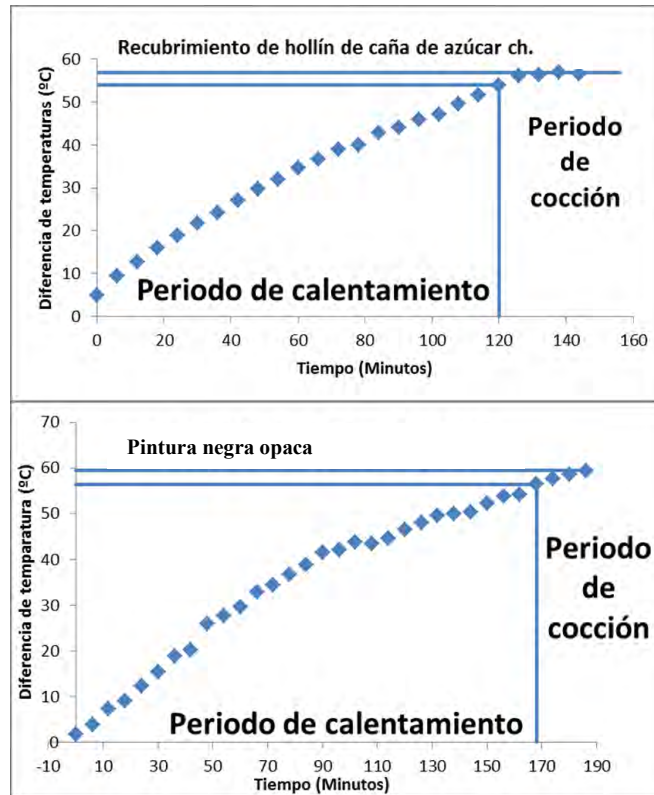


Figura 68. Periodos de calentamiento y de cocción de una estufa solar considerando dos tipos de recubrimiento.

El periodo de calentamiento para el caso del recubrimiento de hollín es de 119 min. y para el caso de la pintura negra opaca es de 168 min.. La diferencia en tiempo es de aproximadamente una hora. Se calcularon estos parámetros considerando los seis recubrimientos de hollín y las dos pinturas comerciales.

Los resultados de los periodos de calentamiento y cocción de la estufa solar, arrojan una variación dependiendo del tipo de recubrimiento que use el recipiente contenedor. En la Tabla 13, se muestran los límites en tiempos de los periodos de calentamiento y cocción de la estufa para los diferentes tipos de recubrimientos, es decir, el tiempo donde termina el periodo de calentamiento y empieza el periodo de cocción.

Tabla 13. Periodos de calentamiento de la estufa solar con CPC de revolución considerando diferentes tipos de recubrimientos y pinturas negras.

Tipo de recubrimiento	Azúcar gr	Azúcar ch	Madera gr	Madera m	Resina gr	Resina ch	PNAT	PNO
Tiempo (min)	136	119	104	114	119	117	174	168

De la Tabla 13, se observa que los periodos de calentamiento asociado a los recubrimientos de hollín son menores en comparación con los asociados a las pinturas negras comerciales. El periodo de calentamiento que se obtuvo cuando se consideran los recubrimientos de hollín es de 118 min. en promedio, mientras que para las pinturas negras es de aproximadamente 170 min. Es decir, una diferencia de hasta una hora aproximadamente, lo que equivale a un 40 % de diferencia. La diferencia en tiempo entre los periodos de calentamiento asociados a los recubrimientos de hollín es de 20 min. con un error de medición del 6 %. Lo que quiere decir es que realmente la diferencia puede ser menos de 15 min., además el intervalo de tiempo para recoger datos durante la experimentación es de 10 min., así que los errores de medición que se obtuvieron también coinciden con los intervalos de la medición.

5.2.2 Caracterización Óptica

Las propiedades ópticas que se obtuvieron para caracterizar los recubrimientos estudiados, se enfocan en la reflectancia espectral y reflectancia ponderada con el espectro solar, como lo han hecho otros desarrollos tecnológicos que aprovechan la radiación solar [34, 36, 58, 103-104].

Resultados preliminares de la reflectancia espectral de los recubrimientos elaborados con hollín [105] (ANEXO B), mostraron que los recubrimientos reflejan muy poca la luz en el espectro visible. Parámetros térmicos asociados a los recubrimientos de hollín mostraron rendimientos aceptables, con lo que se presumió a priori, que este tipo de recubrimiento es adecuado para la absorción de la radiación en todo el espectro solar ($280 < \lambda < 2400$ nm).

Los resultados de esta sección se enfocan en la reflectancia de los recubrimientos en el espectro solar que abarca el espectro ultra violeta (UV), visible (VIS) y cercano infrarrojo (NIR). En principio se mostrarán los resultados de la reflectancia espectral de los recubrimientos elaborados con hollín y posteriormente la reflectancia asociada al espectro solar. Los datos de la reflectancia espectral se obtuvieron usando estándares con un equipo de medición. Las variables de los recubrimientos siguen siendo las mismas que en la caracterización térmica, salvo que ahora los recubrimientos se depositaron sobre las superficies de placas planas de aluminio y no sobre las superficies de las ollas. El cambio de las superficies fue debido a los requerimientos del equipo de medición. Las reflectancias se obtuvieron con un equipo de gran precisión (ver sección 4.4).

En la Figura 69 se muestran las curvas de la reflectancia espectral de los recubrimientos elaborados con tres tipos de hollín con tamaño de partícula grande. Los errores experimentales que se calcularon para determinar la reflectancia de los recubrimientos, son menores al 0.1 %. Los errores

se obtuvieron a partir de la desviación estándar relativa de 5 medidas en 3 diferentes zonas de la muestra.

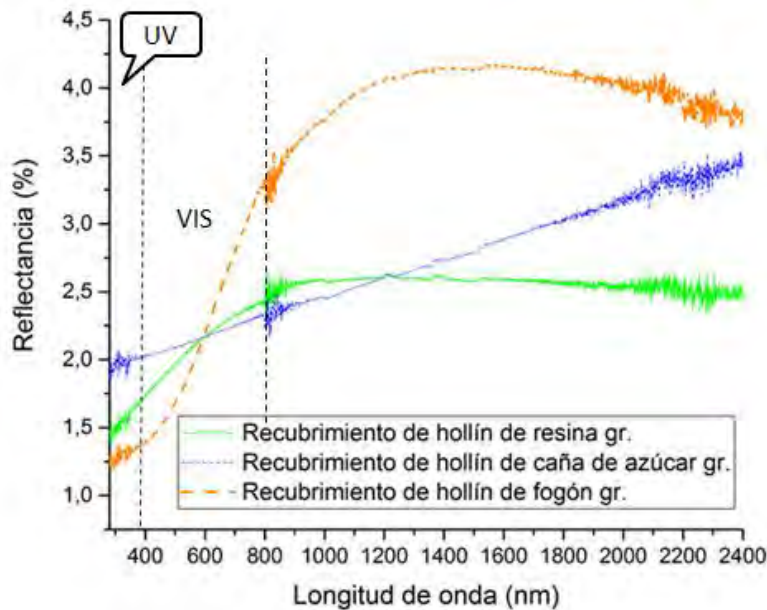


Figura 69. Reflectancia, recubrimientos de hollín de caña de azúcar.

La reflectancia espectral en la zona UV y VIS, de los recubrimientos de hollín con tamaño de partícula grande, es del orden del 2 % con una diferencia mínima por tipo de recubrimiento, aunque en el cercano infrarrojo si se observa claramente diferencias más altas por tipo de recubrimiento. La reflectancia del recubrimiento del hollín de fogón sube hasta el 4 % en el NIR. El recubrimiento de hollín de resina sigue reflejando menos respecto a los de hollines de fogón de madera y caña de azúcar, para recubrimientos de hollín con partículas pequeñas se observó la misma tendencia. De forma general la reflectancia de los diferentes recubrimientos de hollín, tienen curvas características por tipo de hollín, tanto la intensidad (altura de la curva) como la distribución a lo largo del espectro UV-VIS-NIR. La reflectancia de recubrimientos de hollín de caña de azúcar aumenta de forma lineal del 2 % en el UV-VIS al 3 % en el NIR, mientras que la de hollín de fogón de madera aumenta rápidamente del 2 % en el espectro UV-VIS hasta 4% en el espectro NIR manteniéndose con una tendencia constante. Para el hollín de resina de pino tiene una tendencia similar a la del hollín de fogón más constante, pero con menos intensidad en todo el espectro UV-VIS-NIR del 2 % en el UV-VIS sube al 2.3 % en el NIR.

A fin de analizar el comportamiento óptico de los recubrimientos con el tamaño de partícula, se midió la curva de la reflectancia para los recubrimientos elaborados con hollín. En la figura 70, se presenta la curva de la reflectancia para dos recubrimientos de resina con dos diferentes tamaños de partículas.

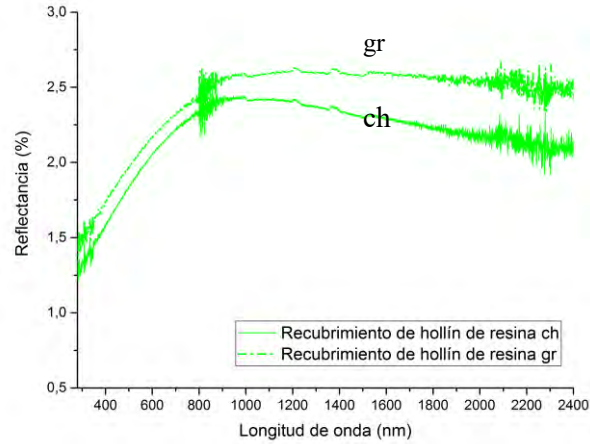


Figura 70. Reflectancia de recubrimientos de hollín de resina.

Los tamaños de partícula de los polvos con que se elaboraron los recubrimientos de hollín de resina son tamaños menores a 32 μm (ch) y tamaños grandes de entre 150 y 250 μm (gr). La reflectancia espectral de los recubrimientos de resina con tamaño grande es de 1.9 % y las de tamaño chico de 1.7 %. En el caso de los recubrimientos de resina de pino la diferencia es menor respecto a los otros dos tipos de recubrimientos (alrededor del 1 %).

Para ver la dependencia del espesor con la reflectancia, se prepararon recubrimientos elaborados con un mismo tipo de hollín y mismo tamaño de partícula, pero con distinto espesor. Estos se pueden distinguir por el número de capas que se depositaron sobre las superficies de las placas de aluminio. Las gráficas de las Figuras 71 y 72, corresponden a las reflectancias de los recubrimientos con hollín de caña de azúcar y fogón de madera para tamaño de partícula grande. Los espesores fueron estimados con un calibrador cuyos valores fueron creciendo de 400 a 600 μm al variar de 1 a 4 capas.

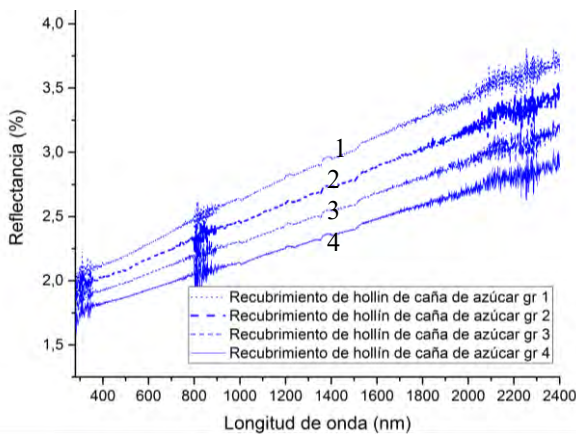


Figura 71. Reflectancia de recubrimientos de hollín de caña de azúcar con tamaño de partícula grande.

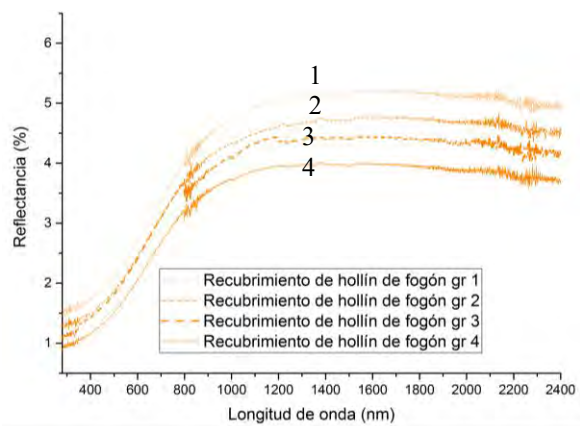


Figura 72. Recubrimientos de hollín de fogón de madera con tamaños de partícula grande.

La reflectancia espectral de los recubrimientos de hollín con una capa y tamaño de partícula grande en el espectro UV-VIS-NIR fue de 2.8 % para los elaborados con hollín de caña de azúcar y 3.2 % para los elaborados con hollín de fogón de madera. Para cuatro capas, la reflectancia disminuye a 2.2 % en ambos tipos de recubrimientos. A medida que el espesor del recubrimiento aumenta, se logra una adecuada cobertura y esto a su vez, permite una mayor absorción de la radiación, como lo muestran las figuras anteriores.

En la Tabla 14, se muestra un resumen de la reflectancia espectral en porcentaje de los recubrimientos elaborados con hollín de los tres tipos de hollín, tamaños de partícula grande y dos capas de recubrimiento. Los espesores de las capas van de 260 a 400 μm . La reflectancia de la tabla representa las tres zonas UV-VIS-NIR, es decir, el espectro de 280 a 2400 nm. La reflectancia se mide en función de la longitud de onda, por lo que la reflectancia de los recubrimientos estudiados tiene un comportamiento diferente por rangos o zonas específicas del espectro electromagnético.

Tabla 14. Reflectancia espectral de recubrimientos elaborados con hollín en el rango espectral de 280 a 2400 nm.

Tipo de hollín	Tamaño de partícula	Reflectancia espectral ρ (%)
Caña de azúcar	Entre 150 y 250 μm	2.6
Fogón de madera		2.5
Resina de pino		1.9

Durante el proceso de medición también se consideró medir la reflectancia espectral de dos pinturas negras comerciales para hacer la comparación entre estas y las obtenidas de los recubrimientos elaborados con hollín. Dado que las reflectancias de los recubrimientos de hollín con tamaño de partícula grande reportaron reflectancias más altas a las de partículas pequeñas, se procedió a graficar las reflectancias de las pinturas negras junto con la de los recubrimientos de hollín con tamaño de partícula grande. La Figura 73 muestra las curvas de la reflectancia de dos pinturas negras y tres recubrimientos de hollín con tamaño de partícula grande (entre 150 y 250 μm).

En la Figura 73 se observa que la reflectancia de las pinturas negras es más alta que la de los recubrimientos de hollín y que la reflectancia tiene diferentes comportamientos por zona espectral. Las reflectancias de las pinturas negras son de aproximadamente el 5 % en el rango de 200 a 2400 nm. La reflectancia, tanto de los recubrimientos de hollín como la de las pinturas negras comerciales, varía en cada zona del espectro UV-VIS-NIR.

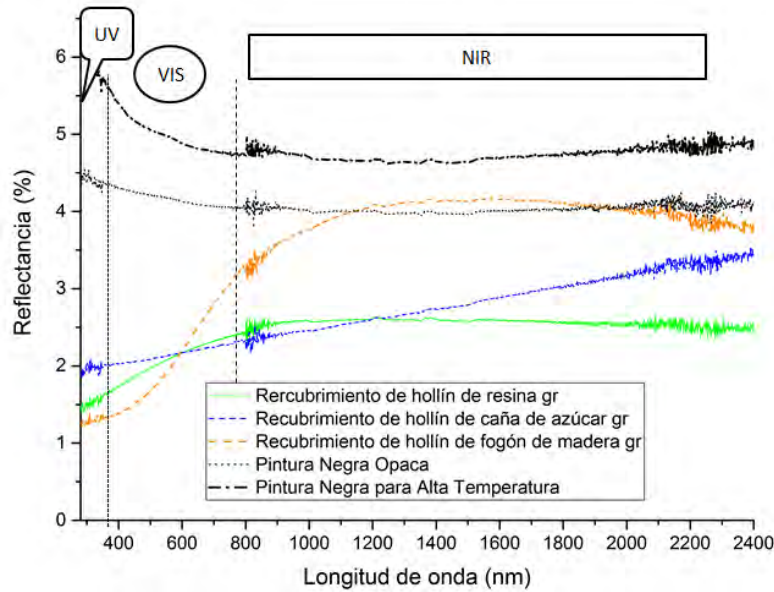


Figura 73. Reflectancia de pinturas negras y recubrimientos de hollín.

Haciendo un análisis de las reflectancias, por zona espectral, de los recubrimientos y las pinturas negras, se observa que en el rango UV (ultravioleta $280 < \lambda < 380$ nm), la reflectancia de los recubrimientos elaborados con hollín va del 1 % al 2 % como puede observarse en las Figuras 73, mientras que para las pinturas negras está se encuentra alrededor del 5 %. En el caso del rango VIS (visible $380 < \lambda < 780$ nm), la reflectancia para los recubrimientos elaborados con hollín es de aproximadamente 2 % mientras que para las pinturas negras el promedio es de 4.8 %, Finalmente en el espectro del cercano IR (infrarrojo $780 < \lambda < 2400$ nm), la reflectancia de los recubrimientos elaborados con hollín va de 2.5 % al 4 % y para las pinturas negras anda en 5 %.

En la Tabla 15, se muestra la reflectancia espectral promedio de las pinturas negras en el rango espectral de 280 a 2400 nm, rango espectral cercano al reportado del espectro solar.

Tabla 15. Reflectancia espectral de las pinturas negras comerciales en el rango espectral de 280 a 2400 nm.

Tipo de pintura negra	Reflectancia espectral ρ (%)
Pintura Negra para Altas Temperaturas	5.7
Pintura Negra Opaca	4.2

Reflectancia solar. Los recubrimientos absorbentes son aplicaciones para tecnologías solares y dado que el espectro de la radiación solar conserva una distribución específica, esta debe ser considerada para presentar la reflectancia de los recubrimientos absorbentes. El parámetro térmico que representa la reflectancia ponderada con la radiación solar es la reflectancia solar. La Figura 74 muestra el espectro de la radiación solar.

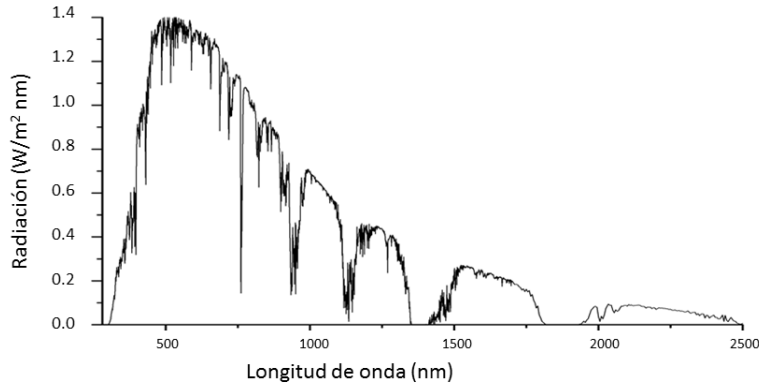


Figura 74. Espectro de la radiación solar (280-2500 nm).

Los datos para elaborar la gráfica de la Figura 74 se tomaron de la base histórica del Observatorio de Radiación Solar del Instituto de Geofísica de la UNAM. La reflectancia solar se mide en $W/m^2 \cdot nm$, en el rango espectral de 280 a 2500 nm.

En la gráfica de la Figura 74 se observa que la intensidad de radiación del sol, depende de la zona espectral, mayor en la zona espectral VIS y menor para el cercano IR y UV. Del total de la radiación solar que llega a la tierra solamente 4 % proviene de la zona ultravioleta, el 46 % de la visible y 50 % de la zona que corresponde al cercano infrarrojo. Tomando en cuenta la distribución espectral de la radiación solar (Figura 74), se calcularon las reflectancias ponderadas con el espectro solar para cada uno de los recubrimientos elaborados con hollín de acuerdo a la metodología establecida. En la Figura 75 se muestran las reflectancias de los recubrimientos de hollín asociados al espectro solar.

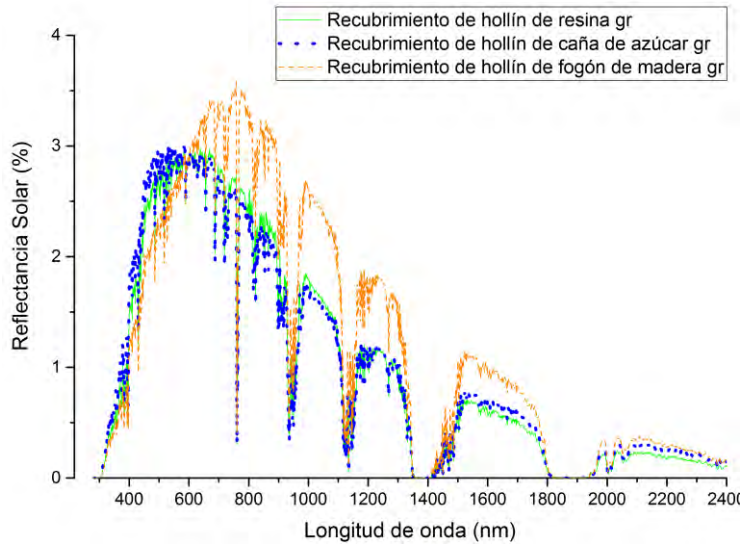


Figura 75. Reflectancia solar de los tres tipos de recubrimientos de hollín.

En la Figura 75, se observa que las curvas de la reflectancia asociada a la radiación del sol, son diferentes a las obtenidas en el equipo de medición, tanto en forma, como intensidad por zona espectral; pero las reflectancias son diferentes debido a la distribución del espectro solar.

Tabla 16. Reflectancia solar de recubrimientos elaborados con hollín.

Tipo de hollín	Tamaño de partícula	Reflectancia solar ρ_s (%)
Caña de azúcar		2.3
Fogón de madera	Entre 150 y 250 μm	2.8
Resina de pino		2.3

Algunas características de la reflectancia espectral se siguen manteniendo en la reflectancia solar como por ejemplo las intensidades (altura de las curvas) son más altas o más bajas considerando mismo tipo de hollín con diferente tamaño de partícula o diferentes números de capas de recubrimiento. En la Figura 76, se presentan de forma gráfica las reflectancia solar de los recubrimientos de hollín de resina con dos tamaños de partícula (chicas menores a 32 μm y grandes entre 150 y 250 μm).

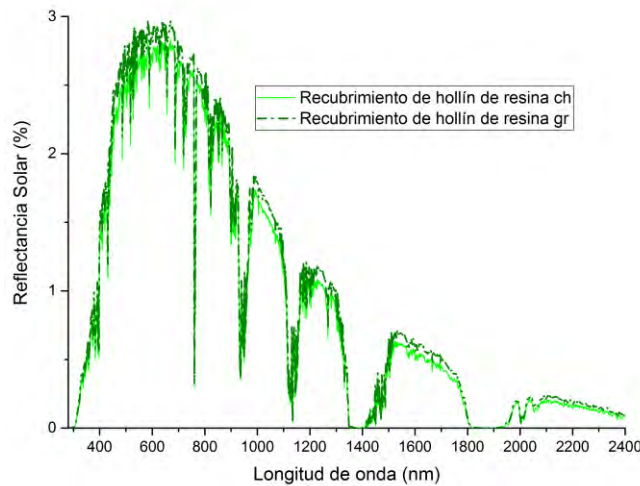


Figura 76. Reflectancia solar de recubrimientos de hollín de resina con tamaños chicos y grandes.

Se puede observar de la Figura 76 que la reflectancia espectral de recubrimientos de hollín de resina, con dos capas de recubrimiento es de 2.0 % para tamaño de partícula chica y 2.3 % para los de tamaño grande.

En las gráficas de las Figuras 77 y 78 muestran la reflectancia solar de recubrimientos de hollín de caña de azúcar y hollín de fogón de madera con una hasta cuatro capas de recubrimiento.

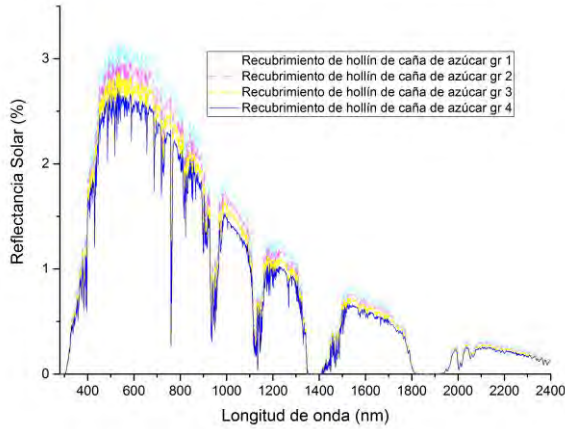


Figura 77. Reflectancia solar de recubrimientos de hollín de caña de azúcar.

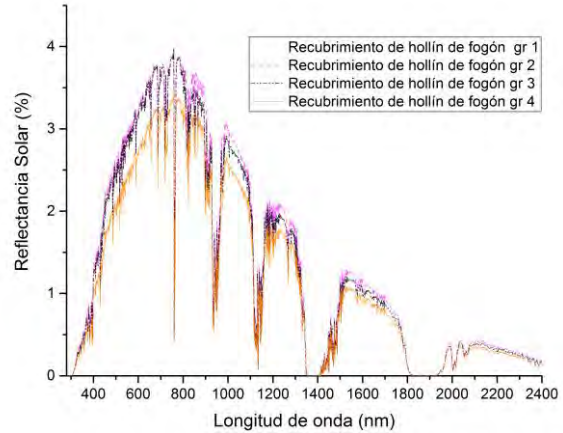


Figura 78. Reflectancia solar de recubrimientos de hollín de fogón de madera.

La reflectancia solar de recubrimientos de hollín de caña de azúcar con tamaños de partícula grande, bajan de 2.5 % a 2.0 % al aumentar las capas de recubrimiento. Para el caso los recubrimientos de hollín de fogón de madera, la reflectancia fue de 3.5 % a 2.7 %. Los datos de la reflectancia solar son distintos a los de la reflectancia espectral debido a la distribución de la radiación solar, pero mantienen la misma dependencia con el espesor del recubrimiento.

En la Figura 79 se muestran las curvas de reflectancia solar de tres tipos de hollín y dos de pinturas negras comerciales en el rango espectral de la radiación solar (280 a 2400 nm). Los datos obtenidos de la reflectancia solar mantienen la tendencia de menor reflectancia para recubrimientos elaborados con hollín respecto a las pinturas negras comerciales hasta en un 50 %.

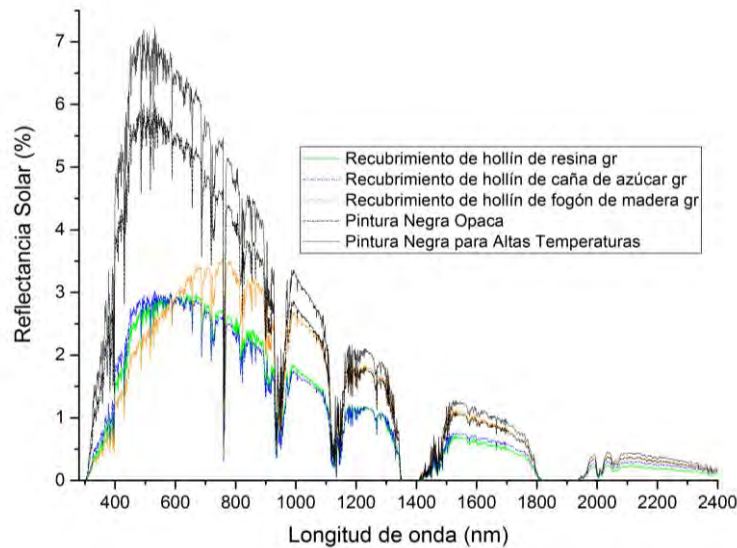


Figura 79. Reflectancia solar de diferentes recubrimientos a base de hollín y pinturas negras comerciales.

Los datos obtenidos de la reflectancia solar mantienen la tendencia de menor reflectancia para recubrimientos elaborados con hollín respecto a las pinturas negras comerciales hasta en un 50 %. En la Tabla 17 se muestra los datos de la reflectancia solar de las pinturas negras.

Tabla 17. Reflectancia solar de pinturas negras comerciales.

Tipo de pintura negra	Tamaño de partícula	Reflectancia solar ρ_s (%)
PNAT	----	4.8
PNO	----	4.0

En la Figura 80 se muestra la gráfica de barras de los valores de la reflectancia solar de los recubrimientos a base de hollín y de pinturas negras. Los datos reportan porcentajes más altos para las pinturas negras de hasta doble respecto a los recubrimientos elaborados con hollines.

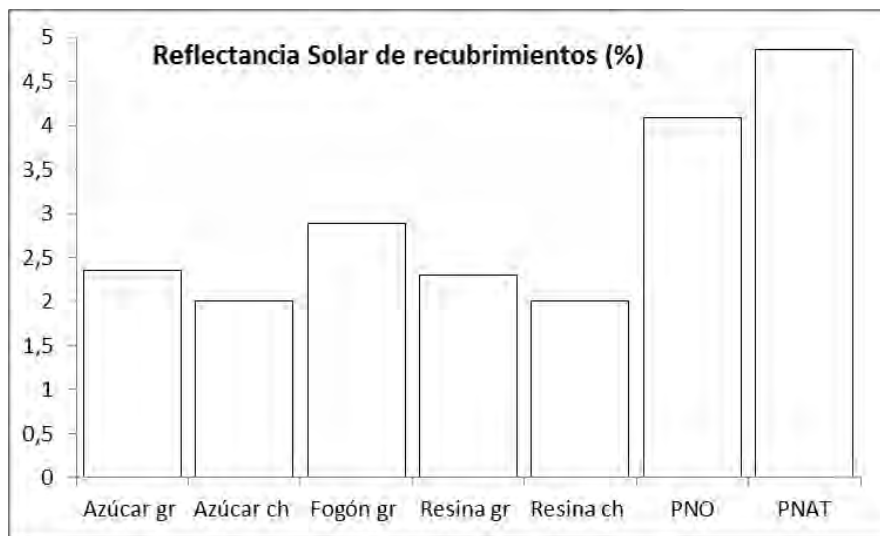


Figura 80. Reflectancia solar de recubrimientos de hollín y pinturas negras.

Al analizar los datos de la reflectancia solar se concluye que los recubrimientos elaborados con hollín, reflejan la radiación del sol aproximadamente en un 2.5 % mientras que las pinturas negras comerciales un 5 %. En términos generales, los datos la reflectancia solar muestran diferencias significativas entre recubrimientos de hollín respecto a las pinturas negras, con otras palabras, los recubrimientos a base de hollín absorben más radiación solar que las pinturas negras comerciales. Por otra parte, desarrollos de recubrimientos absorbentes de la radiación solar muestran reflectancias mayores a las obtenidas y asumen que tienen buenas cualidades ópticas [49]. Además, los valores de reflectancia solar para recubrimientos absorbentes eficientes reportados en la literatura son similares a los que se encontraron en este trabajo [22, 36, 39, 106].

Haciendo un análisis más a detalle para comparar con otros estudios similares, se observó que los porcentajes de la reflectancia solar por zona o rango espectral son diferentes (UV-VIS-IR), razón por la que la reflectancia reportada para aplicaciones solares toma en cuenta todo el rango espectral de la distribución de la radiación solar.

En la Tabla 18 se encuentran los datos de la reflectancia solar de los recubrimientos de hollín y pinturas negras, p-or cada zona espectral (UV-VIS-NIR) que se encuentran dentro del espectro solar. Los datos reportados por zonas, son diferentes a la reflectancia solar, pues la reflectancia no se comporta igual en todo el espectro de la radiación solar.

Tabla 18. Reflectancia solar de los recubrimientos y pinturas comerciales en las zonas UV-VIS y NIR del espectro solar.

Tipo de recubrimiento	Tamaño de partícula	Reflectancia solar por zona espectral ρ_s (%)	
		UV-VIS	IR
Hollín de caña de azúcar	menores a 32 μm	1.9	2.3
	entre 150 y 250 μm	2.1	2.5
Hollín de fogón de madera	entre 150 y 250 μm	2.1	3.8
Hollín de resina de pino	menores a 32 μm	1.9	2.5
	entre 150 y 250 μm	2.0	2.5
Pintura negra PNAT	-----	4.9	4.7
Pintura negra PNO	-----	4.1	4.0

La reflectancia solar más baja que se reportó en la gráfica de barras es del 2 %, mientras que en el espectro UV se tienen reflectancias de hasta 1.3 %. Para la zona del VIS e IR cercano, la reflectancias fue de 1.9 % y 2.3 %, respectivamente. Debido a que la radiación útil para aplicaciones solares es la correspondiente a la radiación del sol, la reflectancia solar es la apropiada para ser reportar como propiedad óptica de los recubrimientos de absorción solar. Por ahora la reflectancia no es un parámetro que este incluido para evaluar el desempeño térmico de cocinas solares, por lo que se propone que sea un método alternativo para evaluar el desempeño térmico de estufas solares.

5.2.3 Resumen de la caracterización de los recubrimientos

La caracterización de los recubrimientos se compone de parámetros térmicos y propiedades ópticas. Los parámetros térmicos analizados fueron la potencia de cocción, el rendimiento térmico, el rendimiento exergético y el periodo de calentamiento. Las propiedades ópticas analizadas fueron la

reflectancia espectral y reflectancia solar. A continuación, en Tabla 19 se presentan los datos que caracterizan a cada uno de los recubrimientos de hollín. En la tabla también se muestran los datos asociados a las pinturas negras comerciales.

Tabla 19. Parámetros térmicos asociados a los recubrimientos elaborados con hollín y para pinturas negras comerciales.

Tipo de recubrimiento (Hollín o pintura negra)	Parámetros asociados				
	Potencia de cocción estandarizada (W).	Rendimiento térmico (%).	Rendimiento exergético (%).	Periodo de calentamiento (min).	Reflectancia Espectral (%).
Azúcar gr.	70	24.6	2.6	126	2.6
Azúcar ch.	77	27.8	2.8	119	2.3
Fogón gr.	75	27.2	2.9	104	2.5
Fogón m.	70	25.9	2.7	114	--
Resina gr.	71	24.5	2.8	119	1.9
Resina ch.	73	26.5	2.8	117	1.7
PNAT	56	20.5	2	174	5.7
PNO	59	21.6	2.2	168	4.2

Los parámetros térmicos de la potencia de cocción que se encontraron para los recubrimientos de hollín se encuentran dentro de un rango de 70 a 77 W, que está relacionado directamente con los errores de medición (7 %), así que la potencia de cocción de los recubrimientos de hollín es en promedio de 73.5 ± 4.4 W y el promedio de la potencia de cocción de las pinturas negras 57.5 ± 4.4 W. Los cálculos del error de medición del rendimiento térmico son del orden del 2 % aproximadamente (± 0.8), así que los resultados favorecen a los recubrimientos de hollín de caña de azúcar con tamaño de partícula pequeño, hollín de madera de fogón con tamaño de partícula grande y el de hollín de resina con tamaño de partícula pequeño, el rendimiento mejor térmico es de un 27 %. Sin embargo, el error de medición del rendimiento exergético es del 1 % y el valor más alto es de 2.9 para recubrimientos elaborados hollín de fogón de madera con tamaño de partícula grande

pero los elaborados con hollín de caña de azúcar y hollín de resina con ambos tamaños de partícula se encuentran dentro del error de medición. Los parámetros que se salen del rango del error son los asociados a las pinturas negras. Los periodos de calentamiento son muy importantes porque proporcionan información directa del tiempo que tarda la estufa en alcanzar una temperatura adecuada para la cocción. Pero los errores de medición se incrementan debido a que las medidas de la experimentación se toman cada 10 min, así que los periodos pueden variar en ± 10 min. Los recubrimientos de hollín excepto el de hollín de caña de azúcar con tamaño de partícula se encuentran en un mismo rango de tiempo. Los periodos de calentamiento de las pinturas negras son mayores a los de los recubrimientos de hollín por una hora aproximadamente.

La reflectancia solar es uno de los parámetros con menor error de medición y los datos favorecen a los recubrimientos de hollín de resina y de caña de azúcar ambos tamaños. Las reflectancias de las pinturas negras tienen los valores más bajos que se registraron con un promedio de 4.5 %, el doble que el de los recubrimientos de hollín.

Tomando de base los datos del resumen, los recubrimientos a base de hollín tienen mejores parámetros térmicos y propiedades ópticas respecto de los de pinturas negras. Y aunque los parámetros de los recubrimientos de hollín se encuentran en un mismo rango, los recubrimientos elaborados con hollín de resina, ambos tamaños, encabezan la lista (ordenados de mejor a peor), seguida por los de hollín de caña de azúcar y hollín de fogón de madera finalmente se encuentran las pinturas negras.

5.3 Discusión de Resultados

A partir de la comparación de los parámetros térmicos de los recubrimientos de hollín y pinturas negras comerciales se determinó que la eficiencia de la estufa solar es más alta, si los recipientes contenedores son pintados con recubrimientos de hollín, que si son pintados con pinturas negras comerciales. Como se muestra en las figuras 64-66, en donde se observa que los parámetros térmicos de los recubrimientos con base de hollín son aproximadamente un 20 % más altos que cuando se utiliza únicamente pinturas negras. Además, si se toman en cuenta los errores asociados a las mediciones térmicas (del orden del 7 % para la potencia de cocción), puede concluirse que los recubrimientos de hollín utilizados tienen una eficiencia similar.

El uso del hollín ha mostrado también, reducir el periodo de calentamiento de manera significativa. En la figura 81 se grafican los valores obtenidos, mostrándose que la utilización de recubrimientos de hollín produce una mejora de hasta un 30 % respecto a pinturas negras (en la Fig.68 se muestran los periodos de calentamiento).

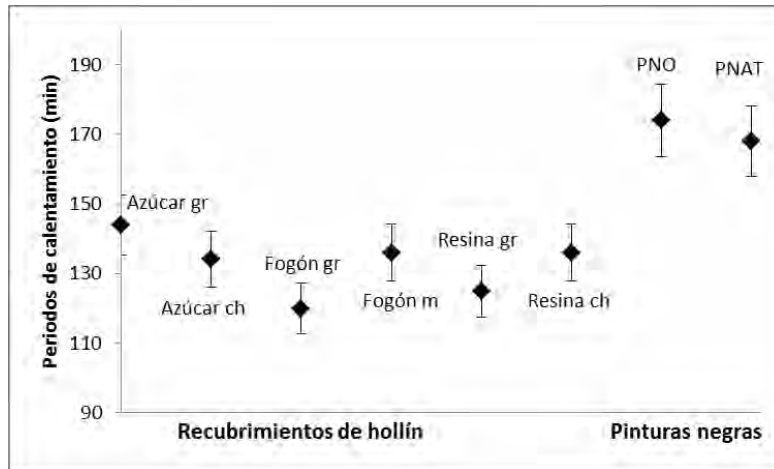


Figura 81. Periodos de calentamiento de la estufa solar con recubrimientos y con pinturas.

A partir de la revisión de los datos cuantitativos obtenidos de la composición elemental de los hollines mostrados en la Tabla 9, se observa que el carbono es el elemento mayoritario en todas las muestras analizadas. Así, puede esperarse que existe una correlación entre el contenido de carbono con las propiedades térmicas y ópticas. La Figura 82 muestra la dependencia de la reflectancia de los hollines con su contenido de carbono para las 6 muestras investigadas. Aquí se observa una dependencia lineal, indicando que a mayor contenido de carbono, menor reflectancia.

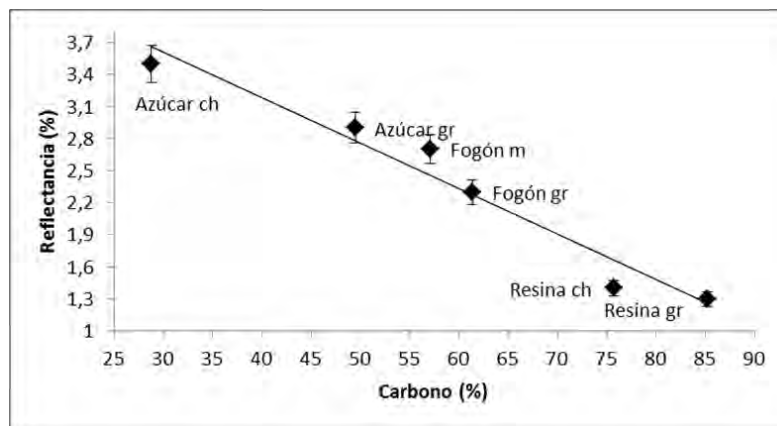


Figura 82. Reflectancia espectral contra contenido de carbono de los polvos de hollín.

Debido a que los recubrimientos utilizados son de aproximadamente 300 μm y estos son altamente absorbentes, no hay luz transmitida a través de los mismos. Como consecuencia, la absorbancia puede simplemente calcularse como el complemento de la reflectancia; entonces, la absorbancia es directamente proporcional al contenido de carbono en los hollines. Además, Oommen y Jayaraman [109] trabajaron sobre un modelo térmico matemático para analizar la transferencia de calor en una estufa solar con CPC, en donde hacen un balance de calor entre el calor ganado por el recipiente absorbedor de la radiación solar y el calor perdido.

$$mc_p \frac{dT}{dt} = F[AI - AU_L(T - T_a)], \quad (26)$$

donde F es el factor de transferencia entre el recipiente absorbedor y el agua del interior del recipiente, A es el área superficial del recipiente, U_L es el coeficiente de pérdida de calor, I es la irradiancia sobre el recipiente y T y T_a son las temperaturas del agua y del ambiente, respectivamente. En esta ecuación (26), la irradiancia que recibe el recipiente puede escribirse como:

$$I = \alpha I_b + \alpha \frac{A_c}{A} \eta_0, \quad (27)$$

donde α es la absorptancia de los recubrimientos sobre el recipiente, A_c es el área del colector CPC y η_0 el rendimiento óptico. En donde el primer término, incluye la contribución directa de la radiación del sol sobre el recipiente absorbedor y el segundo término corresponde a la irradiancia reflejada por el CPC sobre el absorbedor. η_0 está dado por [109]:

$$\eta_0 = \rho^n I_b, \quad (28)$$

donde ρ es la reflectancia del colector y n es el número de reflexiones sobre el CPC, con $n = 0.7$ [21].

Los resultados para las gráficas de potencia de cocción (ver Figura 63), muestra que hay una dependencia lineal entre la potencia de cocción con la diferencia de temperatura medida ΔT . Así, que combinando las ecuaciones (1) con la (26) y (27) se obtiene que:

$$P_c(\Delta T) = F I_b \alpha [A + A_c \rho^n] - AU_L F \Delta T = b - a \Delta T, \quad (29)$$

donde las constantes a y b son la pendiente y la ordenada al origen en las curvas de la potencia de cocción. Debido a que P_c se obtiene para una diferencia de temperatura $\Delta T = 50^\circ\text{C}$, el término $AU_L F \Delta T$ es efectivamente una constante y la potencia de cocción, depende linealmente con la absorptancia α .

Los parámetros experimentales F y U_L pueden ser determinados experimentalmente a partir de los datos para la potencia de cocción y la irradiancia solar, promedio obtenidos para los recubrimientos con pinturas negras opacas. Así, se obtuvieron valores para $F \approx 0.33$ y $U_L \approx 28.8 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Luego

la potencia de cocción se calculó, utilizando los valores obtenidos para la absorptancia, a partir de la reflectancia experimental (ver Tabla 19).

Tabla 19. Absortancia calculada, potencia de cocción estandarizada medida y calculada

Recubrimiento	Absortancia	P_s experimental [W]	P_s calculada [W]
Resina ch	0.977	71	67.2
Azúcar ch	0.974	70	65.4
Fogón ch	0.972	75	65.6
PNAT	0.954	57.5	56.8

Los resultados obtenidos con el modelo propuesto, están dentro del margen de error de las potencias reportadas con los valores experimentales del 7% aproximadamente. Por lo que, es de esperar que el incremento de la absorptancia se traduzca en un aumento en la potencia de cocción.

Sin embargo, es posible también que el hollín esté sirviendo como aislante térmico. En el trabajo de Rebollo [108], se observó que, a mayor espesor de los recubrimientos, menor es la transferencia de calor hacia dentro del recipiente. Es decir que, aun utilizando el mismo espesor, podría ser que los recubrimientos con mayor contenido de carbono, transmitan en forma menos eficiente el calor hacia el interior de la olla. Este fenómeno debería ser investigado en trabajos futuros.

El contenido de carbono también se relaciona con la máxima temperatura de descomposición como lo muestra la Figura 83. Entre mayor sea el contenido de carbono, mayor es la temperatura de descomposición.

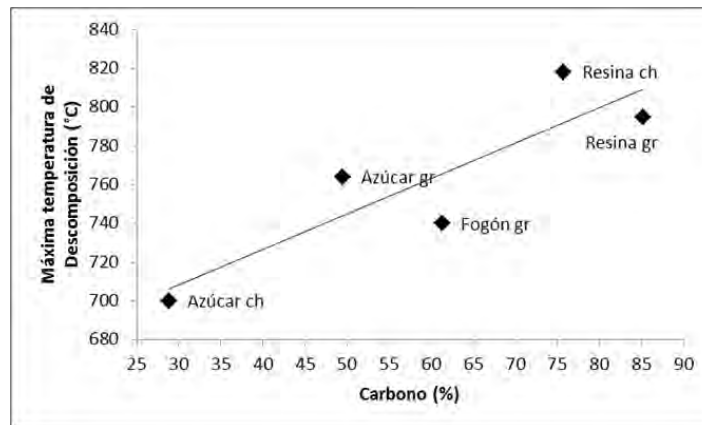


Figura 83. Máxima temperatura de descomposición entre el contenido de carbono de los polvos de hollín.

Adicionalmente se observó que los hollines con mayor contenido de carbono dejaban en todos los casos, una menor masa residual. Así los hollines de resina de pino fueron los que mostraron no dejar masa residual, mayor contenido de carbono amorfo y una reflectancia menor. En forma

contraria, los hollines con menor contenido de carbono son los obtenidos a partir de la combustión de caña de azúcar, con mayor masa residual.

Por otro lado, se investigó la dependencia de la reflectancia de los polvos de hollín con el tamaño de partícula (ver Tabla 20). Este análisis se realizó teniendo en cuenta tanto la componente especular, como difusa. Los resultados mostraron en todos los casos, que los hollines con menor tamaño de partícula poseen una menor reflectancia espectral, coincidiendo con lo obtenido para los recubrimientos utilizando los polvos de hollín dispersados en pintura. La reflectancia solar de los recubrimientos se modificó respecto a la de los polvos de hollín debido a que la Reflectancia Solar se pesa con el espectro solar, pero principalmente porque el recubrimiento se obtiene de mezclar primario negro (pintura negra) con polvos de hollín. La pintura primaria posee una reflectancia mayor respecto a la de los polvos de hollín y al mezclarlos, la reflectancia del recubrimiento sube respecto a los polvos de hollín, pero sigue siendo más baja que la de la pintura negra primaria.

A pesar de que el contenido de carbono para una muestra de un hollín dado se reduce al filtrarse (ver Tabla 9), la reflectancia obtenida es menor. Esto se relaciona al hecho de que, al tener un menor tamaño de partícula, es posible conseguir una superficie más lisa y en consecuencia con una menor componente difusa de la reflectancia.

Tabla 20. Reflectancia espectral de polvos de hollín y Reflectancia solar de recubrimientos elaborados con hollín.

Tipo de hollín	Tamaño de partícula	Reflectancia espectral de polvos	Reflectancia Solar de recubrimientos
Azúcar	menor a 32 μm	2.9	2.0
	entre 150 y 250 μm	3.5	2.3
Fogón	Entre 75 y 150 μm	2.3	----
	entre 150 y 250 μm	2.7	2.8
Resina	menor a 32 μm	1.3	2.0
	entre 150 y 250 μm	1.4	2.3

La reflectancia de los polvos de hollín tiene una muy baja componente especular a diferencia de la de la pintura negra primaria. La reflectancia especular juega un papel importante en los recubrimientos absorbentes y su presencia hace grandes diferencias en la eficiencia térmica. Debido a las propiedades intrínsecas del hollín y la forma de las superficies de un recubrimiento (rugosidad) hacen que la absorción se modifique. La forma de la superficie de los recubrimientos es muy

importante porque la reflectancia depende de la intensidad de cada uno de sus componentes (especular y difusa). La superficie pintada con primario negro muestra una reflectancia total del 5 % y los polvos de hollín reportan reflectancias desde 1.3 hasta 3.5 %. Al mezclar primario negro con partículas de polvo de hollín y la forma en que se aplica el recubrimiento, hacen que la superficie de los recubrimientos de hollín sea más rugosa, la que a su vez depende del tamaño de partícula de hollín y de la técnica de aplicación.

Para conocer la componente especular de la reflectancia, entre recubrimientos de hollín y pinturas negras, se midió la reflectancia especular de las pinturas negras y después se trató de medir a los recubrimientos de hollín con las mismas condiciones. La Figura 38 muestra la diferencia de intensidades del espectro de la luz reflejada entre los recubrimientos de hollín y las pinturas negras.

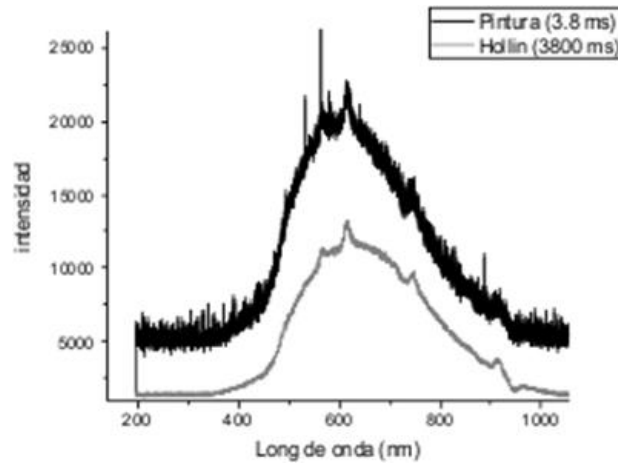


Figura 84. Espectro de luz reflejada de las pinturas negras y recubrimientos de hollín.

Dado que los espectros de la luz reflejada de los recubrimientos de hollín no se observaban con los tiempos de integración cuando se observaban los de las pinturas negras y cuando se observaban los de recubrimientos de hollín la señal para las pinturas negras en el equipo de medición se satura la imagen, se procedió a medir la intensidad reflejada con diferentes tiempos de integración 100:1, como se muestra en la Figura 81. Así, la componente especular de superficies pintadas con pinturas negras y recubrimientos de hollín mostro una diferencia de más dos órdenes de magnitud. Esta diferencia es una de las causas que contribuyen a que los recubrimientos de hollín absorban mayor cantidad de radiación solar que las pinturas negras.

La reflectancia solar, de los recubrimientos que fueron elaborados con diferentes tipos de hollín, es aproximadamente del 3 %, es decir, la absortancia de estos recubrimientos en el espectro solar es del 97 %. El valor obtenido, se encuentra dentro de un rango aceptable para los recubrimientos absorbentes que se encuentran en el mercado, haciendo a los recubrimientos elaborados con hollín

muy competitivos. La reflectancia solar, de pinturas negra comunes que se pueden encontrar en cualquier tienda de pinturas es del 5 % aproximadamente. Aunque no se vea una diferencia grande entre la reflectancia solar de las pinturas negras con las de recubrimientos de hollín térmicamente si lo son, esto se ve reflejado en los parámetros térmicos reportados.

La sistematización de la aplicación del recubrimiento, los efectos térmicos causados por el espesor de los recubrimientos y la relación de la composición elemental con la reflectancia solar forman parte importante del trabajo a futuro. Dado que se tienen que hacer más investigaciones a fondo que realmente se confirme lo descrito anteriormente. De acuerdo a los resultados de la caracterización que se les hizo a los recubrimientos de hollín y de investigaciones en paralelo en la literatura, las causas propuestas pueden tener mucho éxito. Por lo que en trabajos próximos se retomara esta investigación como punto de partida.

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se elaboraron y analizaron diferentes tipos de recubrimientos de absorción solar elaborados con tres tipos de hollín y dos tamaños de partícula. Los hollines fueron analizados con distintas técnicas de caracterización y los recubrimientos se investigaron por medio de su reflectancia y su eficiencia al emplearlos en estufas solares con CPC de revolución.

Los resultados mostraron que los hollines tienen un alto contenido de carbono amorfo, los que forman aglomerados. Esto, dificulta su aplicación debido a que bloquea la salida de los pulverizadores. Además, al realizar el filtrado de los hollines, los aglomerados ocasionan que los polvos de menor tamaño tengan un menor contenido de carbono. El resultado de la caracterización óptica mostró, que los hollines con mayor contenido de carbono, poseen la menor reflectancia y en consecuencia, una mayor absorción de la radiación incidente; esto es debido a que el carbono amorfo, posee una alta absorción intrínseca. Por otro lado, las partículas de menor tamaño también reflejan menos la luz, debido a que ópticamente se reduce la componente difusa, al tener una superficie más lisa. Así, el hollín obtenido a partir del proceso de combustión de resina de pino mostró tener un mayor contenido de carbono, respecto a los hollines de fogón de madera y de caña de azúcar. Sin embargo, en general es de esperar que cualquier hollín con un alto contenido de carbono amorfo, presente un comportamiento similar a los analizados en este trabajo.

Al mezclar el polvo de hollín con una pintura comercial para realizar los recubrimientos, se disminuyó en dos órdenes de magnitud la componente especular de la reflectancia de las pinturas negras comerciales. Como consecuencia, los recubrimientos empleados, reducen en un 25 % el tiempo de calentamiento en las estufas solares e incrementan su potencia de cocción en un 20 % en promedio. A pesar de esto, los resultados obtenidos para los parámetros térmicos, no mostraron una diferencia significativa entre los distintos recubrimientos de hollín; esto posiblemente se deba a los errores de medición, de aproximadamente 7 %. También se observaron otros parámetros que influyen en los resultados obtenidos. La reflectancia disminuye al incrementarse el número de capas del recubrimiento utilizado, sin embargo, no se consiguió un buen control del espesor de las mismas. Adicionalmente, el proceso de aglomeración también contribuye a que el hollín no se transfiera al sustrato en forma homogénea. En consecuencia, todos estos procesos deben de ser estudiados detalladamente en trabajos posteriores.

Por medio de un modelo matemático se calcularon las potencias de cocción, utilizando los datos experimentales de las propiedades ópticas. Los valores obtenidos con el modelo, se encuentran de

acuerdo a los valores experimentales, teniendo en cuenta los errores de medición. De acuerdo con el modelo presentado, es de esperar que el incremento de la absorción se traduzca en un aumento en la potencia de cocción. Por otro lado, si el grosor del recubrimiento se comporta como aislante térmico, podría ser que los recubrimientos con mayor contenido de carbono, transmitan en forma menos eficiente el calor hacia el interior de la olla. Por lo anterior, las técnicas ópticas han mostrado ser una herramienta valiosa para la caracterización de la absorción de los recubrimientos absorbentes, empleados en cocinas solares.

Otros recubrimientos absorbentes, propios para aplicaciones solares en la industria, son más eficientes en comparación a una pintura negra común, pero el costo de las técnicas para su aplicación es muy alto. Así, los recubrimientos absorbentes elaborados a base de hollín propuestos en este trabajo, tienen la ventaja de ser aplicados con una técnica sencilla y económica, además de ser fácilmente asequible en las comunidades rurales.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Rincón Mejía y M. Aranda Pereira, 30 años de Energía Solar en México, México, D. F.: ANES: Asociación Nacional de Energía Solar, 2006.
- [2] D. W. Aitken, Libro blanco : transición hacia un futuro basado en las fuentes renovables de energía, México: International Solar Energy Society , 2006.
- [3] S. S. Nandwani, «Experiencia personal de 25 años con la transferencia tecnológica de cocinas y secadores solares en Costa Rica,» *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, vol. 10, n° 2, pp. 25-30, 2006.
- [4] A. B. Meinel y M. P. Meinel, Aplicaciones de la energía solar, España: REVERTÉ, 1982.
- [5] M. González-Avilés, L. B. López Sosa, H. Servín Campuzano y D. González Pérez, «Adopción tecnológica sustentable de cocinas solares en comunidades indígenas y rurales de Michoacán,» *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 16, n° 1, pp. 271-280, 2017.
- [6] J. Barbieri, F. Riva y E. Colombo, «Cooking in refugee camps and informal settlements: A review of available technologies and impacts on the socio-economic and environmental perspective,» *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, vol. 22, pp. 194-2017, 2017.
- [7] N. L. Panwar, S. C. Kaushik y S. Kothari, «State of the art of solar cooking: An overview,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, p. 3776– 3785, 2012.
- [8] E. Cuce y P. M. Cuce, «A comprehensive review on solar cookers,» *Applied Energy*, vol. 102, pp. 1399-1421, 2013.
- [9] J. Tonda, El oro solar y otras fuentes de energía, México: Fondo de Cultura Económica, 2003.
- [10] P. Piroshka Otte, «Warming Up to Solar Cooking – A Comparative Study on Motivations and the Adoption of Institutional Solar Cookers in Developing Countries,» *Energy Procedia*,

vol. 57, pp. 1632-1641, 2014.

- [11] R. M. Muthusivagami, R. Velraj y R. Sethumadhavan, «Solar cookers with and without thermal storage - A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, pp. 691-701, 2010.
- [12] E. Biermann, M. Grupp y R. Palmer, «Solar cooker acceptance in South Africa: results of a comparative field-test,» *Solar Energy*, vol. 66, n° 6, pp. 401-407, 1999.
- [13] A. Kundapur, «Review of solar cooker designs,» 1998. [En línea]. Available: <http://solarcooking.wikia.com/wiki/>.
- [14] A. Saxena , S. P. Pandey y G. Srivastav, «A thermodynamic review on solar box type cookers,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, n° 6, pp. 3301-3318, 2011.
- [15] H. Servín Campuzano y M. González Avilés, «Development of the Solar Cooker Jorhejpatarnskua: Thermal Standard Analysis of Solar Cooker with Several Absorber Pots,» *Energy Procedia*, vol. 57, pp. 1573-1582, 2014.
- [16] L. B. López Sosa, M. González Avilés, D. González Pérez y Y. Solis Gutiérrez, «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*, n° 57, pp. 1593-1602, 2014.
- [17] P. D. Karande, B. K. Sonage y S. V. Kumbhar, «Experimental Study on Collection Efficiency of Solar Cooking System,» *International Journal Of Science Research And Technology*, vol. 3, n° 1, pp. 13-19, 2017.
- [18] S. Kalogirou, «The potential of solar industrial process heat,» *Applied Energy*, vol. 76, n° 4, pp. 337-361, 2003.
- [19] R. Levinson, P. Berdahl y H. Akbari, «Solar spectral optical properties of pigments—Part I: model for deriving scattering and absorption coefficients from transmittance and reflectance measurements,» *Solar energy materials and solar cells* , vol. 89, n° 4, pp. 319-349, 2005.
- [20] M. González Avilés, L. B. López Sosa, H. Servín Campuzano y D. González Pérez, «Estudio de propiedades térmicas del hono solar Tolokatzin,» de *Memorias XX Congreso Internacional*

Anual de la SOMIM, Juriquilla, Querétaro, México, Sociedad Mexicana de Ingeniería Mecánica, 2015, pp. 1090-1099.

- [21] J. A. Duffie y W. A. Beckman, *Solar Engineering of thermal processes*, John Wiley & Sons, 2013.
- [22] M. E. Kennedy, *Review of mid-to high-temperature solar selective absorber materials*, vol. 1617, Golden, Colo, USA: National Renewable Energy Laboratory, 2002.
- [23] J. M. Palmer, «The mesurement of transmission, absorption, emission, and felection,» de *Handbook of optics*, McGRAW HILL., 2010, pp. 25.1-25.26.
- [24] J. Tascon, «Materiales de carbono: estructuras y formas,» *Opt. Pura Apl.*, vol. 40, n° 2, pp. 149-159, 2007.
- [25] A. Herez, M. Ramadan y M. Khaled, «Review on solar cooker systems: Economic and environmental study for different Lebanese scenarios,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 421-432, 2018.
- [26] F. Riva, M. V. Rocco, F. Gardumi, G. Bonamini y E. Colombo, «Design and performance evaluation of solar cookers for developing countries: The case of Mutoyi, Burundi,» *International Journal of Energy Research*, pp. 1-15, 2017.
- [27] F. Yettou, B. Azoui, A. Malek y N. L. Panwar, «Solar cooker realizations in actual use: An overview,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 37, pp. 288-306, 2014.
- [28] D. Bouhafis, A. Moussi, A. Chikouche y J. Ruiz, «Design and simulation of antireflection coating systems for optoelectronic devices: Application to silicon solar cells,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 52, n° 1, pp. 79-93, 1998.
- [29] V. M. Aroutiounian, K. Martirosyan y P. Soukiassian, «Almost zero reflectance of a silicon oxynitride/porous silicon double layer antireflection coating for silicon photovoltaic cells,» *Journal of phisics D: applied physics*, vol. 39, pp. 1623-1625, 2006.
- [30] C. E. Batten, «Spectral optical constants of soots from polarized angular reflectance measurements,» *Applied optics*, pp. 1193-1199, 1985.

-
- [31] F. Correa, M. González, H. Servín, F. Márquez, J. G. Rutiaga, A. A. Lemus, E. Reguera y V. Alonso, «Development of a selective low cost absorbing surface based on soot for solar thermal applications,» *Energy Procedia*, vol. 57, pp. 1565-1572, 2014.
- [32] H. Hanaei, M. Khalaji Assadi y R. Saidur, «Highly efficient antireflective and self-cleaning coatings that incorporate carbon nanotubes (CNTs) into solar cells: A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 59, pp. 620-635, 2016.
- [33] G. A. Niklasson y C. G. Granqvist, «Review Surfaces for selective absorption of solar energy: an annotated bibliography 1955-1981,» *Journal of Materials Science*, vol. 18, pp. 3483-3534, 1983.
- [34] W. H. Dalzell y A. F. Sarofim, «Optical constants of soot and their application to heat-flux calculations,» *Journal of Heat Transfer*, pp. 100-104, 1969.
- [35] D. C. Harris y B. D. Michael, *Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*. Courier Corporation., Cuourier Corporation, 1978.
- [36] J. Qin, J. Qu, J. Song, Z. Song, W. Zhang, Y. Shi, T. Zhang, X. Xue, R. Zhang, H. Zhang, Z. Zhang y X. Wu, «The optical properties of black coatings and their estimated cooling effect and cooling energy savings potential,» *Journal of Power and Energy Engineering*, vol. 2, n° 4, pp. 68-75, 2014.
- [37] R. Levinson, P. Berdahl y H. Akbari, «Solar spectral optical properties of pigments—Part II: survey of common colorants,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 39, n° 4, pp. 351-389, 2005.
- [38] D. M. Mattox, «Solar energy materials preparation techniques.,» *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 12, n° 5, pp. 1023-1031, 1975.
- [39] N. Selvakumar y H. C. Barshilia, «Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid-and high-temperature solar thermal applications,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 98, pp. 1-23, 2012.
- [40] S. Löfving, «A paint for selective solar absorbers,» *Solar Energy Materials*, vol. 5, n° 1, pp. 103-105, 1981.

-
- [41] S. Meyen, M. Montecchi, C. Kennedy, G. Zhu, M. Gray, J. Crawford, S. Hiemer, W. Platzer, A. Heimsath, M. O'Neill, S. Ziegler, S. Brändle y A. Fernandez, «Parameters and method to evaluate the solar reflectance properties of reflector materials for concentrating solar power technology,» Official SolarPACES reflectance guideline version 2.5., 2013.
- [42] M. C. Gardey Merino, R. Belda, G. E. Lascalea y P. Vázquez, «Síntesis y caracterización de pinturas selectivas de CO₃O₄ para superficies selectivas en colectores solares de baja temperatura,» *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, vol. 13, pp. 9.21-9.26, 2009.
- [43] B. Orel, I. Radoczy y Z. Crnjak Orel, «Organic soot pigmented paint for solar panels: formulation, optical properties and industrial application,» *Solar & Wind Technology*, vol. 3, nº 1, pp. 45-52, 1986.
- [44] V. M. Aroutiounian, K. Martirosyan y P. Soukiassian, «Low reflectance of diamond-like carbon/porous silicon double layer antireflection coating for,» *Journal of physics D: applied physics*, vol. 37, p. L25–L28, 2004.
- [45] H. Naik, P. Baredar y A. Kumar, «Medium temperature application of concentrated solar thermal technology,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 76, pp. 369-378, 2017.
- [46] M. Thirugnanasambandam, S. Iniyan y R. Goic, «A review of solar thermal technologies,» *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 14, nº 1, pp. 312-322, 2010.
- [47] A. Saxena y M. Karakilcik, «Performance Evaluation of a Solar Cooker with Low Cost Heat Storage Material,» *Journal of Sustainable and Green Energy*, vol. 6, nº 4, pp. 57-63, 2017.
- [48] T. Tesfamichael y A. Roos, «Treatment of antireflection on tin oxide coated anodized aluminum selective absorber surface,» *Solar energy materials and solar cells*, vol. 54, nº 1, pp. 213-221, 1998.
- [49] N. Di Lalla, R. Tarulla y R. Echazú, «Películas selectivas de Cr₂O₃ negro para absorbedores fototérmicos,» *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, vol. 5, pp. 08.01-08.06, 2001.

-
- [50] F. Xing, Z. Borui y S. Wenying, «Study on tunable fabrication of the ultra-black Ni-P film and its blacking mechanism,» *Electrochimica Acta*, vol. 100, pp. 157-163, 2013.
- [51] H. Fengjiao, S. Hui, J. Hui, T. Ling y Z. Que, «A new blackening process for NiWP alloy deposits,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 213, p. 133–138, 2012.
- [52] S. Robles-Gil, «Robles-Gil, Sandra. "Climate Information for the Application of Solar Energy." (1997): 41-74.,» WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION-PUBLICATIONS-WMO TD, La Paz, B. C. S. México, 1997.
- [53] E. Rincón Mejía, Estado del arte de la investigación en energía solar en México, México D. F.: Cuadernos Fica, 1999.
- [54] CENSOLAR, Centrote Estudios de la Energía Solar, La energía Solar. Aplicaciones prácticas, Sevilla, España: Progensa. Promotora General de Estudios, S. A., 2009.
- [55] F. C. Krebs, «Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, n° 4, pp. 565-475, 2009.
- [56] C. Atkinson, C. L. Sansom, H. J. Almond y C. P. Shaw, «Coatings for concentrating solar systems – A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 45, pp. 113-12, 2015.
- [57] E. Rincón Mejía, «Cocinas solares, a la vanguardia en México,» *Revista Solar*, n° 65, pp. 2-10, 2008.
- [58] A. C. Keiman Freire, Propiedades ópticas de polimeros aplicados a pinturas decorativas, México D. F.: UNAM, 2011.
- [59] E. Schweigger, Manual de pinturas y recubrimientos plásticos, Ediciones Díaz de santos, 2005.
- [60] D. Y. Perera, «Effect of pigmentation on organic coating characteristics,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 50, p. 247–262, 2004.
- [61] T. Tesfamichael, Characterization of selective solar absorbers: Experimental and theoretical modeling, Uppasla-Suecia: Acta Universitatis Upsaliensis, 2000.

-
- [62] ASAE S580.1, «Testing and Reporting Solar Cooker Performance,» 2013. [En línea]. Available: <http://www.asabe.org/media/200979/s580.1.pdf>. [Último acceso: 17 05 2017].
- [63] S. R. Park, A. K. Pandey, V. V. Tyagi y S. K. Tiagi, «Energy and exergy analysis of typical renewable energy systems,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 30, pp. 105-123, 2014.
- [64] P. A. Funk, «Evaluating the international standard procedure for testing solar cookers and reporting performance,» *Solar Energy*, vol. 68, n° 1, pp. 1-7, 2000.
- [65] H. H. Öztürk, «Experimental determination of energy and exergy efficiency,» *Solar Energy*, vol. 77, n° 1, pp. 67-71, 2004.
- [66] T. J. Kotas, *The Exergy Method of Thermal Plant Analysis*, Elsevier, 2013.
- [67] I. Dincer y M. A. Rosen, *Exergy: energy, environment and sustainable development*, Newnes, 2012.
- [68] A. K. Aremu y J. C. Igbeka, «Energetic and Exergetic Evaluation of Box-Type Solar,» World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering, vol. 9, n° 5, pp. 462-468, 2015.
- [69] H. H. Öztürk, «Second Law Analysis for Solar Cookers,» *International Journal of Green energy*, vol. 1, n° 2, pp. 227-239, 2004.
- [70] R. Baumstark, M. Portugall, R. Dersch y E. Schweigger, «Aqueous polymer emulsion.» Patente US 5744540 A, 28 April 1998.
- [71] H. Belmares y K. Caldwell, «Low-temperature coalescing fluoropolymer coatings.» U.S. Patente 10/280,928, 08 may 2003.
- [72] F. R. Rubin-Zacarías y I. R. Martín-Domínguez, «Optimización de propiedades reflectivas de Cool Roofs usando microesferas poliméricas huecas,» de *13 th International Coatings Congress*, Sao Pablo-Brasil, 2013.
- [73] J. M. Elson y J. M. Bennett, «Vector scattering theory,» *Optical Engineering*, p. 182116,

1979.

- [74] S. Meyen, A. Fernández-García, C. Kennedy y E. Lüpfert, «Standardization of solar mirror reflectance measurements-round robin test,» National Renewable Energy Laboratory, France, 2010.
- [75] A. B. Djurišić y E. H. Li, «Optical properties of graphite,» *Journal of applied physics*, vol. 85, n° 10, pp. 7404-7410, 1999.
- [76] M. González Avilés, L. b. López Soas y H. Servín Campuzano, «Evaluation framework for small-dimension,» *Acta Universitaria*, vol. 27, n° 5, pp. 69-75, 2017.
- [77] W. W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, United States of America: Wiley, 1998.
- [78] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, New York: W. H. Freeman and Company, 2007.
- [79] D. L. Pavia, G. M. Lapman, G. S. Kriz y J. A. Vyvyan, *Introduction to spectroscopy*, Cengage Learning, 2008.
- [80] G. Kortüm, *Reflectance spectroscopy: principles, methods, applications*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [81] J. R. Ferraro, K. Nakamoto y C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, USA: Elsevier, 2003.
- [82] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner y U. Pöschl, «Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information,» *Carbon*, vol. 43, n° 8, pp. 1731-1742, 2005.
- [83] M. I. Sanchez de Rojas, M. P. Luxan y M. Frias, *Inductively coupled plasma emission*, España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1986.
- [84] V. Sorrivias de Losano, M. J. Yañez y A. Morales, *Principios y práctica de la Microscopía Electrónica*, Buenos aires: UAT-CONICET-Bahía Blanca, 2014.
- [85] I. Galindo, S. Castro y M. Valdés, «Satellite derived solar irradiance over Mexico,»

Atmósfera , vol. 4, n° 3, pp. 189-201, 1991.

- [86] M. Serrano-Medrano, T. Arias-Chalico, A. Ghilardi y O. Masera, «Spatial and temporal projection of fuelwood and charcoal consumption in Mexico,» *Energy for Sustainable Development*, vol. 19, pp. 39-46, 2014.
- [87] G. Carabali, T. Castro, W. De la Cruz, O. Peralta, A. Varela, O. Amelines, M. Rivera, G. Ruiz Suarez, R. Torres Jardón, E. Martínez Quiroz, R. Policroniades, G. Murillo, E. Moreno, F. Muñoz Muñoz y L. Molina , «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*, vol. 95, pp. 1-14, 2016.
- [88] S. Tapia y J. A. Del Río, «Concentrador parabólico compuesto: una descripción opto-geométrica,» *Revista Mexicana de Física*, vol. 55, n° 2, pp. 141-153, 2009.
- [89] A. Kundapur y C. V. Sudhir, «Proposal for new world standard for testing solar cookers,» *Journal of engineering science and technology*, vol. 4, n° 3, pp. 272-281, 2009.
- [90] R. L. Burden y J. D. Faires, *Análisis numérico*, México: Grupo Editorial Iberoamérica, 2009.
- [91] A. W. Varnes, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Upper Saddle River NY: F.A. Settle. Prentice-Hall PTR, 1997.
- [92] A. C. Ferrari y J. Robertson, «Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,» *Physical Review B*, vol. 61, n° 20, pp. 14095-14107, 2000.
- [93] M. Lapuerta, F. Oliva, J. R. Agudelo y A. L. Boehman, «Effect of fuel on the soot nanostructure and consequences on loading and regeneration of diesel particulate filters,» *Combustion and Flame*, vol. 2, n° 159, pp. 844-853., 2012.
- [94] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órf y Órfao, «Modification of the surface chemistry of activated carbons,» *Carbon 37 (1999) 1379–1389*, n° 37, p. 1379–1389, 1999.
- [95] B. R. Stanmore, J. F. Brillhac y P. Gilot, «The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models,» *Carbon*, n° 39, p. 2247–2268, 2001.

-
- [96] C. Arnal, M. Alfè, V. Gargiulo, A. Ciajolo, M. U. Alzueta, Á. Millera y R. Bilbao, «Characterization of soot,» de *Cleaner combustion. Developing detailed*, F. Battin-Leclerc, J. M. Simmie y E. Blurock, Edits., London, Springer, 2013, pp. 333-362.
- [97] A. K. Pandey, V. V. Tyagi, S. R. Park y S. K. Tyagi, «Comparative experimental study of solar cookers using exergy analysis,» *Therm Anal Calorim*, vol. 109, p. 425–431, 2012.
- [98] A. Harmim, M. Boukar y A. M'hammed, «Experimental Exergy Analysis and Optimum Water Load of a Solar Cooker,» *American Journal of Modern Energy*, vol. 2, n° 6, pp. 48-53, 2016.
- [99] H. H. Ozturk, «Comparison of energy and exergy efficiency for solar box and parabolic cookers,» *Journal of Energy Engineering*, vol. 133, n° 1, pp. 53-62, 2007.
- [100] J. L. Pranab y S. K. Samdarshi, «A review of the thermal performance parameters of box type solar cookers and identification of their correlations,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, pp. 1615-1621, 2010.
- [101] N. Rathore y S. K. Shukla, «Experimental investigations and comparison of energy and exergy efficiencies of the box type and Solar Parabolic Cooker,» *International journal of energy technology and policy*, vol. 7, n° 2, pp. 201-212, 2009.
- [102] F. Yettou, A. Gama, N. L. Panwar y A. Malek 3, «Experimental investigation of thermal performance evaluation and thermodynamic analysis of domestic box type solar cooker with inclined aperture area,» *Revue des Energies Renouvelables*, vol. 19, n° 2, pp. 211-224, 2016.
- [103] H. Saaroni, A. Chudnovsky y E. Ben-Dor, «Reflectance spectroscopy is an effective tool for monitoring soot pollution in an urban suburb,» *Science of the total environment*, vol. 408, pp. 1102-1110, 2010.
- [104] T. Tesfamichael, A. Hoel, E. Wäckelgård, G. A. Niklasson, M. K. Gunde y Z. C. Orel, «Optical characterization and modeling of black pigments used in thickness-sensitive solar-selective absorbing paints,» *Solar Energy*, vol. 69, pp. 35-43, 2001.
- [105] H. Servín Campuzano, M. C. Peña Gomar, H. M. Sobral y M. González Avilés, «Thermal and optical analysis of selective absorber coatings based on soot for applications in solar

cookers,» *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 792, n° 1, p. 012095, 2017.

- [106] J. E. Quiñonez y A. L. Hernández, «Primeros ensayos de caracterización de un nuevo recubrimiento selectivo para placas absorbedoras de colectores solares calentadores de aire,» *Avances en Energía Renovables y Medio Ambiente*, vol. 18, pp. 343-350, 2014.
- [107] C. H. Su, C. R. Lin, C. Y. Chang, H. C. Hung y T. Y. Lin, «Mechanical and optical properties of diamond-like carbon thin films deposited by low temperature process,» *Thin Solid Films* , n° 498, p. 220 – 223, 2006.
- [108] H. Rebollo Sandoval. «Determinación del comportamiento fototérmico de un recubrimiento hecho a base de hollín» Tesis de licenciatura. Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Morelia, Michoacán-México. 2017.
- [109] R. Oommen y S. Jayaraman «Development and performance analysis of compound parabolic solar concentrators with reduced gap losses–oversized reflector» *Energy Conversion and Management*. vol. 42, n° 11, pp.1379-1399, 2001.

ANEXOS



A. Protocolo ASAE S580

ASAE S580 JAN03

Testing and Reporting Solar Cooker Performance



American Society of Agricultural Engineers

**S
T
A
N
D
A
R
D**

ASAE is a professional and technical organization, of members worldwide, who are dedicated to advancement of engineering applicable to agricultural, food, and biological systems. ASAE Standards are consensus documents developed and adopted by the American Society of Agricultural Engineers to meet standardization needs within the scope of the Society; principally agricultural field equipment, farmstead equipment, structures, soil and water resource management, turf and landscape equipment, forest engineering, food and process engineering, electric power applications, plant and animal environment, and waste management.

NOTE: ASAE Standards, Engineering Practices, and Data are informational and advisory only. Their use by anyone engaged in industry or trade is entirely voluntary. The ASAE assumes no responsibility for results attributable to the application of these ASAE Standards, Engineering Practices, and Data. Conformity does not ensure compliance with applicable ordinances, laws and regulations. Prospective users are responsible for protecting themselves against liability for infringement of patents.

This standard may be designated ANSI/ASAE. If so, this standard is an American National Standard. Approval of an American National Standard requires verification by ANSI that the requirements for due process, consensus, and other criteria for approval have been met by the standards developer.

Consensus is established when, in the judgment of the ANSI Board of Standards Review, substantial agreement has been reached by directly and materially affected interests. Substantial agreement means much more than a simple majority, but not necessarily unanimity. Consensus requires that all views and objections be considered, and that a concerted effort be made toward their resolution.

CAUTION NOTICE: In the case that this standard is an ANSI/ASAE standard, this American National Standard may be revised or withdrawn at any time. The procedures of the American National Standards Institute require that action be taken periodically to reaffirm, revise, or withdraw this standard. Purchasers of American National Standards may receive current information on all standards by calling or writing the American National Standards Institute.

Copyright American Society of Agricultural Engineers. All rights reserved.

ASAE-The Society for engineering in agricultural, food, and biological systems
2950 Niles Rd., St. Joseph, MI 49085-9659, USA ph. 269-429-0300, fax 269-429-3852,
hq@asae.org

ASAE S580 JAN03

Testing and Reporting Solar Cooker Performance

Initiated by the Test Standards Committee at the Third World Conference on Solar Cooking (Coimbatore, Tamil Nadu, India, 9 January 1997); further input from the Third Latin American Congress on Solar Cookers (La Ceiba, Atlántico, Honduras, March 2001); final development by the ASAE Solar Energy Committee SE-414 March 2002; approved by the ASAE Structures and Environment Division Standards Committee January 2003.

1 Purpose and scope

1.1 This Standard is intended to:

1.1.1 Promote uniformity and consistency in the terms and units used to describe, test, rate, and evaluate solar cookers, solar cooker components, and solar cooker operation.

1.1.2 Provide a common format for presentation and interpretation of test results to facilitate communication.

1.1.3 Provide a single measure of performance so consumers may compare different designs when selecting a solar cooker.

1.2 The scope of this Standard includes:

1.2.1 All solar powered batch-process food and water heating devices (solar cookers). Devices designed to desiccate (dryers) are not covered.

1.2.2 Within the scope of this Standard a solar cooker shall be understood to include the cooking vessel(s) together with associated supporting, heat transfer and heat retention surfaces, heat storage and transfer media and associated pumps and controls, light transmitting and reflecting surfaces, and all associated adjustments, supports, and solar locating and tracking mechanisms as may be integral parts of a particular solar cooker.

2 Normative References

Indian Standard IS 13429, 1992, Solar Cooker- (3 Parts).

3 Terminology

3.1 Absorber plate: Darkened surface converting light energy into thermal energy.

3.2 Angle, Azimuth: The angular displacement from south of the projection of beam radiation on the horizontal plane.

3.3 Angle, Zenith: The angle subtended by a vertical line to the zenith (point directly overhead) and a line directly to the sun.

3.4 Beam Radiation: Solar radiation received directly from the sun without atmospheric scattering.

3.5 Box-type cooker: A solar cooker with a well-insulated volume for the cooking vessel(s), typical designs having from zero to four plane mirrors.

3.6 Concentrating-type cooker: Any of various designs characterized by multiple planes or curved reflective surfaces. Many designs lack insulated walls but have large intercept areas to compensate for their comparatively greater heat loss.

3.7 Intercept area: The sum of the reflector and aperture areas projected onto the plane perpendicular to direct beam radiation (Figure 1). For convenience, use the average beam radiation zenith angle as calculated for the entire test period.

3.8 Load: The mass of water being heated by the solar cooker.

3.9 Test: All events and data comprising the measured solar heating of water in a device intended to cook food.

3.10 Tracking: Rotating the cooker in the horizontal plane to

compensate for azimuth angle changes (box-type) or following the sun in two dimensions (concentrating-type).

4 General

4.1 This Standard specifies that test results be presented as cooking power, in Watts, normalized for ambient conditions, relative to the temperature difference between cooker contents and ambient air, both as a plot and as a regression equation for no fewer than 30 total observations over three different days.

4.2 This Standard specifies that cooking power be presented as a single number found from the equation described in section 4.1 for a temperature difference of 50 °C.

5 Uncontrolled (weather) variables

5.1 Wind. Tests shall be conducted when wind is less than 1.0 m/s, measured at the elevation of the cooker being tested and within ten meters of it. Should wind exceed 2.5 m/s for more than ten minutes, discard that test data. If a wind shelter is required, 1) it shall be designed so as to not interfere with incoming total radiation and 2) the wind instrumentation shall be co-located with the cooker in the same wind shadow.

5.2 Ambient temperature. Tests should be conducted when ambient temperatures are between 20 and 35 °C.

5.3 Water temperature. Test data shall be recorded while cooking vessel contents (water) are at temperatures between 5 °C above ambient and 5 °C below local boiling temperature.

5.4 Insolation. Available solar energy shall be measured in the plane perpendicular to direct beam radiation (the maximum reading) using a radiation pyranometer. Variation in measured insolation greater than 100 W/m² during a ten-minute interval, or readings below 450 W/m² or above 1100 W/m² during the test shall render the test invalid. For convenience, the pyranometer may be fixed on the cooker at the average beam radiation zenith angle as calculated for the entire test period.

5.5 Solar zenith and azimuth angle. Tests should be conducted between 10:00 and 14:00 solar time. Exceptions necessitated by solar variability or ambient temperature shall be specially noted.

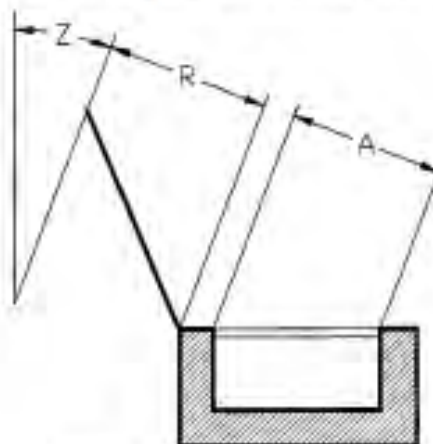


Figure 1 – Determining the intercept area. Reflector area is reflector width times its apparent height, R, and aperture area is aperture width times its apparent height, A. Apparent height is the shadow or projected height in the plane perpendicular to beam radiation of zenith angle Z.

6 Controlled (cooker) variables

6.1 Loading. Cookers shall have 7,000 grams potable water per square meter intercept area distributed evenly between the cooking vessels supplied with the cooker. If no cooking vessels are provided, inexpensive aluminum cooking vessels painted black shall be used.

6.2 Water mass. The mass of water should be determined with an electronic balance to the nearest gram using a pre-wetted container.

6.3 Tracking. Azimuth angle tracking frequency should be appropriate to the cooker's acceptance angle. Box-type cookers typically require adjustment every 15 to 30 minutes or when shadows appear on the absorber plate. Concentrating-type units may require more frequent adjustment to keep the solar image focused on the cooking vessel or absorber. With box-type cookers, zenith angle tracking may be unnecessary during a two hour test conducted at mid-day. Testing should be representative of local conditions, i.e. how the typical consumer is expected to use the cooker.

6.4 Temperature sensing. Water and air temperature should be sensed with thermocouples. Each thermocouple junction shall be immersed in the water in the cooking vessel(s) and secured 10 mm above the bottom, at center. Thermocouple leads should pass through the cooking vessel lid inside a thermally nonconductive sleeve to protect the thermocouple wire from bending and temperature extremes. The sleeve should be secured with 100% silicone caulk to reduce water vapor loss.

7 Test protocol

7.1 Recording. The average water temperature (C) of all cooking vessels in one cooker shall be recorded at intervals not to exceed ten minutes, and should be in units of Celsius to the nearest one tenth of a degree. Solar insolation (W/m^2), ambient temperature (C), and wind speed (m/s) shall be recorded at least as frequently. Record and report the frequency of attended (manual) tracking, if any. Report azimuth angle(s) during the test. Report the test site latitude and the date(s) of testing.

7.2 Calculating cooking power. The change in water temperature for each ten-minute interval shall be multiplied by the mass and specific heat capacity of the water contained in the cooking vessel(s). This product shall be divided by the 600 seconds contained in a ten-minute interval, as:

$$P_i = (T_2 - T_1) MC_i / 600$$

where:

- P_i = cooking power (W)
- T_2 = final water temperature
- T_1 = initial water temperature
- M = water mass (kg)
- C_i = heat capacity (4186 J/(kg·K))

7.3 Calculating interval averages. The average insolation, average ambient temperature, and average cooking vessel contents temperature shall be found for each interval.

7.4 Standardizing cooking power. Cooking power for each interval shall be corrected to a standard insolation of 700 W/m^2 by multiplying the interval observed cooking power by 700 W/m^2 and dividing by the interval average insolation recorded during the corresponding interval.

$$P_s = P_i (700 I_i)$$

where:

- P_s = standardized cooking power (W)
- P_i = interval cooking power (W), as calculated in section 7.2
- I_i = interval average solar insolation (W/m^2)

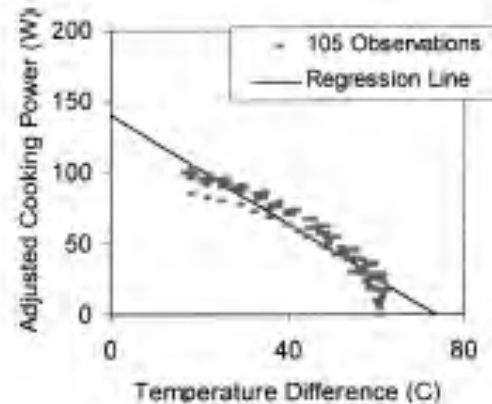


Figure 2 – Example of adjusted cooking power plotted over temperature difference and the resulting regression line. In this example the equation is: $P_s = 140 - 1.8 T_d$, with $r^2 = 0.90$. In this example the standard cooking power for a 50°C temperature difference is: $P_{s(50)} = 46 \text{ W}$.

7.5 Temperature difference. Ambient temperature for each interval is to be subtracted from the average cooking vessel contents temperature for each corresponding interval.

$$T_d = T_w - T_a \quad (3)$$

where:

- T_d = temperature difference (C)
- T_w = water temperature (C)
- T_a = ambient air temperature (C)

7.6 Plotting. The standardized cooking power, P_s (W) is to be plotted against the temperature difference, T_d (C) for each time interval.

7.7 Regression. A linear regression of the plotted points shall be used to find the relationship between cooking power and temperature difference in terms of intercept a (W) and slope b (W/C) or $P_s = a + b T_d$. No fewer than 30 total observations from three different days shall be employed. The coefficient of determination (r^2) or proportion of variation in cooking power that can be attributed to the relationship found by regression should be higher than 0.75 or specially noted.

7.8 Single measure of performance. The value for standardized cooking power, P_s (W) shall be computed for a temperature difference, T_d , of 50°C , using the regression relationship found according to section 7.7.

NOTE: for product labeling and sales literature an independent laboratory using a statistically adequate number of trials shall determine this number. While this value, like the fuel economy rating of an automobile, is not a guarantee of performance, it provides consumers with a useful tool for comparison and product selection.

7.9 Reporting. A plot of the relationship between standardized cooking power and temperature difference shall be presented with the equation, following the example in Figure 2. The report shall also state the standardized cooking power at a temperature difference of 50°C .

References

- Funk, P.A. 2000. Evaluating the International standard procedure for testing solar cookers and reporting performance. *Solar Energy* 68(1):1-7.
- Mullik S.C., Kandpal T.C., and Saxena A.K. 1987. Thermal test procedure for box-type solar cookers. *Solar Energy* 39(4):353-360.

B. Artículo (1) Publicado

VIII International Congress of Engineering Physics

IOP Publishing

IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 792 (2017) 012095

doi:10.1088/1742-6596/792/1/012095

Thermal and optical analysis of selective absorber coatings based on soot for applications in solar cookers

H Servín^{1,2}, M Peña¹, H Sobral³ and M González¹

¹Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo FCFM-UMSNH, Morelia, Michoacán-México.

²Universidad Nacional Autónoma de México CCADET-UNAM, Ciudad de México.

³Universidad Intercultural Indígena de Michoacán LID-UIIM, Pitzcuaro, Michoacán-México.

E-mail: mschyc@gmail.com

Abstract. The thermal and optical properties of selective absorber coatings of a solar cooker have been investigated. Coatings have been prepared using soot from pine resin, wood stove and sugarcane, previously separated by size. Results show that the cooking power and the overall efficiency of these pots are higher than others painted with black primer. Besides, by using an integrating sphere, the diffuse reflectance of absorbers has been obtained. Lower values of the reflectance have been measured for the pots covered with soot, showing a high correlation with the results achieved from the thermal tests, considering the measurement errors.

1. Introduction

Solar cookers are devices that use solar radiation to cook food and are an alternative to fires fueled by wood in rural areas. The most common types of solar cookers are box cookers, panel cookers and parabolic cookers. Parabolic solar cookers use a reflector to focus the sunlight directly onto a cook pot. Parabolic geometry allows reach much higher temperatures than the other types of solar cookers. Taking into account the portability of the system, the compound parabolic collector (CPC), is a suitable alternative [1]. Designs based on CPC collectors have been implemented in rural communities regarding the simplicity of the stove design so that it can be built by the user [2].

One of the most important parameter in a solar cooker is the selective solar absorber coating that allows converting the sunlight into thermal power. For efficient photothermal conversion solar absorber surfaces must have high solar absorptance for wavelengths shorter than 3 μm and a low thermal emittance at the operational temperature [3]. Materials used in solar cookers are usually expensive and difficult to obtain for rural communities. As a result, the identification and characterization of low-cost materials allows that low-income families could have access to solar cookers. Inexpensive designs as the stove *Jorhe/patzaviskaa* [2] and the rural solar cooker (RSC) [4] have been reported to have thermal parameters better than to commercial cookers. These designs are constructed with a mirror aluminum foil and paint for solar applications. However, the manufacturing cost could be reduced if local materials are used. Untreated materials from rural areas such as soot from biomass combustion have been proposed as a selective absorber coating for solar cookers. In a previous work [4], the standard cooking power using different absorber coatings including soot, have been compared. It has been found that copper oxide has the best

thermal parameters. Nevertheless, this coating is toxic and is harder to get than soot. Furthermore, Thermogravimetric analysis of pine soot resin prove that low material decomposition occurs up to 800°C; thus, showing the high resistance of soot coatings to sun heating [5].

Solar cookers performance should be evaluated according to the international standard procedure which was proposed at the Third World Conference on Solar Cooking [6]. The methodology includes rigorous procedures to determine thermal parameters such as standard cooking power (P_s) and the overall efficiency (η). P_s has to be measured by exposing the pot or container to sunlight with suitable climatic conditions for several hours.

In this work the standard cooking power of the stove *Jorhejpanamskaa* is obtained for different pots coated with absorbers based on soot from pine resin, wood stove and sugarcane. The effect on P_s as a function of the soot particle size is also evaluated. Furthermore, diffuse reflectance technique was successfully employed as an alternative to characterize the thermal performance of the coatings.

2. Metodology

2.1. Diffuse Reflectance Spectroscopy

The Reflectance is defined as the ratio of reflected irradiance, I_r , to incident irradiance, I_i , and could be used to analyze opaque samples. There are two reflectance components for a surface: *specular* and *diffuse*. Reflection light of smooth surface (such as a mirror) follows the law of reflection and the specular reflectance is the principal component. On the other hand, diffuse reflectance takes place when the surface is microscopically rough and the light is reflected and scattered in many different directions. The roughness degree of the surface will define which component will have a greater contribution to the overall reflectance [7].

Reflectance measurements are typically performed with an integrating sphere and a diffuse reflectance standard. The cavity of the sphere is covered with a diffuse white reflective coating to obtain a uniform scattering or diffusing effect with a few small ports. Multiple scattering reflections from the sample and the cavity will be equally distributed to all points inside the sphere and the scattered light is collected by a spectrophotometer or a photomultiplier. Reflectance is usually measured relative to a reference standard settled at the sample port, which is taken to be 100%.

Thus, the sample reflectance $R(\lambda)$ can be calculated by

$$R(\lambda) = \frac{I_s(\lambda) - I_b(\lambda)}{I_r(\lambda) - I_b(\lambda)} \quad (1)$$

where λ is the wavelength, $I_s(\lambda)$ and $I_r(\lambda)$ are the detected intensity corresponding to the coating and reference standard, respectively. $I_b(\lambda)$ is the background intensity obtained with the lamp off.

2.2. Thermal Parameters

Thermal parameters are useful tools to compare different solar cookers designs. The most important parameters to evaluate the performance of solar cookers are the standard cooking power P_s and overall efficiency η . According to the American Society of Agricultural and Biological Engineers standard (ASAE S580) [8], P_s could be obtained from:

$$P_s = P_c \frac{700 \text{ W/m}^2}{I} \quad (2)$$

where P_s is the cooking power and I is the insolation falling on cooker aperture in W/m^2 . The P_c can be calculated through:

$$P_c = mC_p \frac{dT}{dt}$$

where m is the mass of water, C_p is the specific heat of water and T is the water temperature at a given time t .

The other relevant thermal parameter is the *overall efficiency*, η . This parameter takes into account the amount of solar heat reaching the cooker. This can be defined by [9]:

$$\eta = \frac{mC_p(T_{ef} - T_{in})}{A \int I dt} \quad (3)$$

where T_{ef} and T_{in} is water final and initial temperatures and A is the collector area.

3. Experimental Section

3.1. Materials Preparation

Soot from pine resin, wood stove and sugarcane have been investigated to employ as a solar radiation absorber. Soot is composed of particles of different size, which is then separated by a vibratory sieve shaker (Reisch AS 200). Samples have been separated according to the particle size: less than 32 μm and between 150 to 250 μm . Afterward, the coatings were prepared with a mix of 50 wt% of soot and 50 wt% of black primer paint. The paint was applied to a pressure aluminum pot by means of an air spray gun. Additionally, to compare the performance of soot coatings, two cooking pots were painted with commercial black paint and black primer paint.

3.2. Measurement of Diffuse Reflectance

Figure 1 shows a schematic of the used device to measure the reflectance of the coated samples. The system consists of a Deuterium Halogen lamp (DH2000-DUV, from Ocean Optics), emitting in 190-2500 nm range; a 50 mm diameter integrating sphere (ISP-50-8-REFL, from Mikropack); and a miniature spectrometer (USB4000-NR1-ES, Ocean Optics), which spans the 200-1025 nm wavelength range with an optical resolution of 1.5 nm. Two 600 μm fused-silica optical fiber bundles were used to direct the light from the lamp to the integrating sphere and the spectrometer. Reflectance was obtained by using the Eq. (1) using a Polytetrafluoroethylene (PTFE) sample as the reference standard for the whole investigated wavelength range. Measurements of the cooking pots were performed at 30 different sample positions and the obtained values were averaged.

3.3. Measurement of thermal parameters

Measurements of thermal parameters were performed by using the procedure proposed by Funk [8]. The experimental arrangement is shown in figure 2. The solar cooker employed a pressure cooker pot coated with the prepared paint with soot and a black paint. Initially, the pot was filled with 3.5 l of water. The test was performed by exposing the solar cooker to the sun at 10:00 solar time. Two thermocouples type K have been used to register the temperature inside and outside of pot. The incident radiation was measured with a pyranometer (LP02-LI-19). All experimental parameters, such as water temperature within the pot, ambient temperature, wind speed and solar flux radiation were measured every 5 min until the water reaches 90°C.

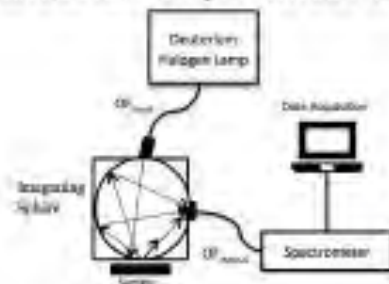


Figure 1. Experimental setup employed to measure the reflectance of coated samples.

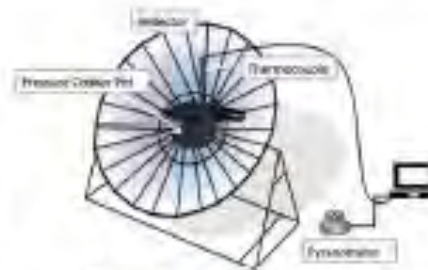


Figure 2. Solar Coker implemented to measure the thermal parameters.

4. Results

4.1. Diffuse Reflectance

Figure 3 depicts the dependence of the reflectance for particle sizes in the range 150-250 μm and less than 32 μm , for coatings of soot from sugarcane and pine resin. The estimated experimental error is about 13% which was obtained from the relative standard deviation from 30 different sample regions. Result shows that reflectance is greater for larger particle sizes. Also, reflectance values are higher for coating of soot obtained from sugarcane than the produced from pine resin. In Figure 4 the dependence of the reflectance for the different investigated coatings is presented. It was observed that coatings of black paint and black primer paint have higher reflectance values in relation to the other tested coatings, with values of 6% and 4.4% on average, respectively. The lower reflectance value (3%) was obtained for coating of soot from pine resin.

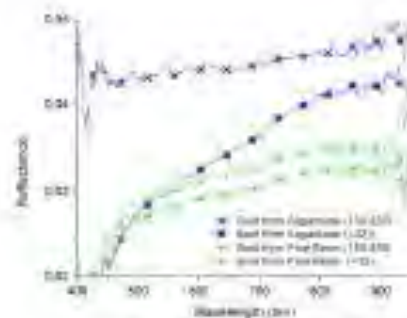


Figure 3. Reflectance for coatings with different particle size (μm) of soot from sugarcane and pine resin.

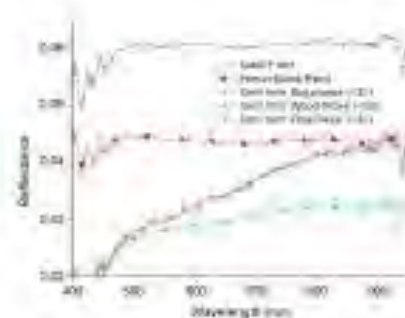


Figure 4. Reflectance for different types of coatings.

4.2. Thermal Parameters

The performance of coatings was analyzed by its thermal parameters. The design of solar cooking outlined in Figure 2 was used for thermal test. Three solar cookers were used to simultaneously test the different investigated coatings. The standard cooking power and overall efficiency were determined with equations (2) and (3), respectively. Here, the obtained experimental error has

determined to be ~10%. Results of P_i and η show that coatings of soot with particle size less to 32 μm have better thermal performance than coatings of particle size of 150-250 μm . Table 1 shows a summary of thermal parameters and reflectance for coatings of soot and primer paint.

Table 1. Summary of thermal and optical parameters.

Coatings Parameters	Wood		Pine		Sugarcane	Wood		Pine	Primer
	Sugarcane	Stove	Stove	Resin		Stove	Resin		
Soot particle size (μm)	<32	<32	<32	<32	150-250	150-250	150-250	-----	-----
P_i (Watts)	79	75	74	74	63	69	66	59	59
η (%)	27.6	24.8	25.6	25.6	22.9	23.4	23.5	20.5	20.5
Reflectance (%)	3.6	3.5	2.9	2.9	4.4	-----	3.2	-----	6.1

5. Conclusions

The thermal efficiency and the cooking power of different selective solar absorber coatings based on soot have been investigated. The coatings with soot show better thermal parameters than the tested black paints. Besides, diffuse reflectance has also been used to characterize the samples and the preliminary results show a high correlation between the optical properties and the thermal parameters, considering the experimental errors. Soot from pine resin has the lower reflectance which is translated into higher absorptance and a higher cooking power. This method has the advantage that could be implemented in the Laboratory regardless of the ambient weather conditions.

Although the efficiency of coatings with smaller particle size is higher, this difference is about 15%; thus, unprocessed materials could be used as absorber coatings without sacrificing its thermal efficiency.

Acknowledgments

This work was supported by the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACyT 221506-F and 24919), the National Autonomous University of Mexico (DGAPA-UNAM: IN105515), the Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (CIC-UMSNH) and the Universidad Intercultural Indígena de Michoacán.

6. References

- [1] Panwar L, Kamshik C and Kothari S 2012 *State of the art of solar cooking: An overview Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**(6) 3776-83
- [2] Servín H, and González M 2014 *Development of the Solar Cooker Jorhejpatamaska: Thermal Standard Analysis of Solar Cooker with Several Absorber Pots Energy Procedia*, **57**, 1573-82
- [3] Kennedy C E 2002 *Review of Mid to High Temperature Solar Selective Absorber Materials Technical Report NREL/TP-520-31267*
- [4] Lopez Sosa L B L, Gonzalez-Aviles M, Gonzalez Pérez D y Solís Gutiérrez Y 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** 1593-02
- [5] Duffie A and Beckman A 1990 *Solar engineering of thermal processes* Wiley (Wisconsin-Madison)
- [6] Correa F, Gonzalez M, Servín H, Márquez F, Rutiga G, Lemus A, and Alonso V 2014 *Development of a selective low cost absorbing surface based on soot for solar thermal applications Energy Procedia* **57** 1565-72
- [7] Torrent J and Barrón V 2008 *Diffuse reflectance spectroscopy: Methods of soil analysis* Soil Society of America **5** 367-83

C. Artículo (2) Enviado

SOOT-BASED COATINGS FOR SOLAR COOKERS:

SPECTRAL REFLECTANCE AND THERMAL PROPERTIES

H. Servín-Campuzano^{2,2}, M. González-Avilés³, H. Sobral⁴, M. Peña-Gomar¹ and A. López-Miranda⁵

Abstract

Different kinds of soot were evaluated as selective coverings for use in solar cookers. The coatings were analyzed by measuring their thermal parameters and reflectance in the range of 280-2400 nm. Analyses include a comparison of black paints with coatings made from different kinds of soot. Coatings were prepared with different particle sizes and applied to a solar cooker to determine standard cooking power, thermal performance and exergetic efficiency. The thermal parameters obtained for the solar cooker after applying the coatings made with different kinds of soot showed no significant differences in relation to particle size or the kind of soot. Findings show that measurements of thermal parameters of the soot-based coatings were 20 % higher than the values obtained for commercial black paints. Also, the solar reflectance values of the soot-based coatings averaged 2.5 %, while the figure for the commercial black paints was 4.5 %. Finally, a semi-empirical model using the measured reflectance was employed to estimate the standardized cooking power with good agreement with the experimental results.

Keywords: Solar cooker; thermal characterization; absorbent coating; reflectance

Introduction

Solar stoves or cookers are devices that transform the sun's radiation into calorific power for cooking food in time intervals that vary with type, design, application, etc. [1-5]. There is a broad range of models of solar

✉ M. Peña-Gomar

mgomar@umich.mx

H. Servín-Campuzano

merlysc@gmail.com

M. González-Avilés,

gamauricio@gmail.com

H. Sobral

martin.sobral@ccadet.unam.mx

A. López-Miranda

arlomir@hotmail.com

² Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México.

³ LDS-UIIM, Universidad Intercultural Indígena de Michoacán, Pátzcuaro, Michoacán, México.

⁴ Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.

⁵ Dirección de Materiales de Referencia, Centro Nacional de Metrología, Carretera a los Cues km 4.5, El Marques 76246, Querétaro, México.

cookers models in the world, and they are being modified continually because this technology offers an economic way of cooking food. However, scientific literature on this technology is scarce [6]. Historically, there have been experimental reports on solar cookers written in the 18th century in various countries, including France, England, China, India and Algeria, among others. But it was not until the 1950's that solar cookers began to be commercialized, with numerous models eventually becoming available in the market [2-4, 6-9].

The energy required for cooking in remote rural areas of developing countries is derived mainly from biomass fuels such as wood and charcoal. The combustion of these fuels resources leads to many environmental and health problems. Wood burning is a large source of CO₂ emissions which contributes to global warming [10-12]. Harvesting wood for cooking encourages deforestation and reduces carbon uptake by forests. In addition, the pollution that occurs during the combustion of wood causes a variety of diseases, including death, especially for women and children in rural homes where it is cooked with traditional wood stoves [13]. Consequently, solar cookers became an environmentally friendly alternative to conventional energy sources. Some rural communities in Mexico have received solar technology applications in the form of solar cookers [1, 4, 8, 9]. Reports on the implementations of the devices called "Rural Solar Cooker" (RSC) and *Jorhejpatarnskua* indicate that the temperatures reached in a period of approximately 1.5 h are sufficient to cook and/or heat food in domestic settings. These cookers, have shown thermal performance comparable to commercial devices [14]. The attractiveness of this technology depends primarily on the solar radiation that reaches those localities [15] and the access to materials that can be found in the region.

Solar cookers can be classified as direct and indirect devices [12]. The first type includes box, panel and concentrating cookers [1-4, 16, 17]; indirect devices can be divided in storage and solar collector cookers. This latter includes a flat plate collector and a compound parabolic concentrator (CPC) [1, 2, 4, 8]. CPC consists of a collector (concentrator) and a container (recipient) [4], where the collector reflects the incident solar radiation towards the food container, which absorbs it and then transmits it to the cooking pot inside [18]. The recipient is typically a pressure pot painted with some type of black coating to speed up the cooking process [1, 9].

Absorbent coatings for solar applications can be classified according to the required temperature: low, medium or high [19-21]. Specific absorbent coatings have been developed for medium- and high-temperature applications, [20-27]. Black pigments such as cobalt or diamond-like carbon are employed for high temperatures applications or to generate electrical energy [28-31]. Also, the painting processes may demand sophisticated methods, such as electrochemical synthesis, sol-gel synthesis or sputtering [22, 23]. On the other hand, low-temperature coatings have focused on cooking or water-heating systems for domestic use in countries like Botswana, Burkina Faso, India, Mexico and South Africa, among others [2, 3, 6, 32, 33]. Employed materials include black paints, copper oxide chemical conversion, black carbon, chemically oxidized stainless steel, black nickel and black chrome [34-37]. These low temperature coverings are usually employed in box and CPC solar cookers [4]. Normally, evaluations of coatings are based on determining the thermal parameters of a solar cooker [3, 5, 14, 33, 38], but characterizations of absorbent coatings have also

involved analyzing their optical properties [20, 24, 25, 28, 30, 39-42]. Regarding low-temperature applications, optical studies of the reflectant materials are more common than assessments of absorbent coatings [43, 44].

In previous works our group investigated soot-based coatings obtained from burning of forestall biomass to increment CPC solar cookers efficiency [45]. Besides, thermogravimetric analysis of soot showed that thermal decomposition extended up to 650 °C [38]. Finally, it was presented preliminary findings on the optical behavior of soot-based absorbent coatings in low-temperature solar applications [46], including measurements of reflectance in a spectral range of 280- 900 nm.

In this work, the use of soot-like selective absorbent coatings for CPC solar cooker is investigated. For this purpose, the thermal properties of coatings prepared with different types of soot were measured and results were compared to coatings using commercial black paintings. Besides, spectral reflectance of the coatings was determined within the range of 280-2400 nm, the solar reflectance was also calculated and these values were correlated with the measured thermal parameters. From these results the efficiency of different types of absorbent coatings for solar applications was determined and compared with a simple semi-empirical model based on heat transfer.

Methodology

Soot-based absorbent coatings are characterized according to their thermal and optical properties. The thermal parameters were obtained indirectly by evaluating low-cost solar cookers. The thermal properties assessed included the standardized cooking power (P_s), the thermal performance (η) and the exergetic efficiency (ψ) of a solar cooker system. These parameters were obtained with the standard methodologies used to evaluate the thermal performance of solar cookers [47-49]. For the optical characterization of the coatings, the spectral reflectance was used, which was experimentally determined. The results of those procedures were used to calculate the solar reflectance [29, 44, 50, 51].

Thermal parameters

The *Cooking power* (P_c) is the amount of heat gain by the container of a solar cooker to raise the temperature of water in a given time interval. It is given by [47]:

$$P_c = mC_w \frac{dT}{dt}, \quad (1)$$

where m is the mass of water inside the cooking pot, C_w is the specific heat of water, and dT/dt is the temperature change of the water over time.

To standardize the cooking power, the following equation was applied [47]:

$$P_s = P_c \left[\frac{700(W/m^2)}{I_b} \right], \quad (2)$$

where P_s represents the *standardized cooking power* and I_b is the mean solar beam radiation in W/m^2 . Here, P_s is obtained from the plot of P_c values as a function of dT , evaluated when the difference between the water temperature and the ambient temperature is 50°C.

The *Thermal performance* (η) is defined as the energy gained by the solar cooker's cooking pot divided by

the solar energy received. Energy received refers to the amount of energy that enters through the collector's incident plane per unit area; that is, the product of the collector's capture area, A_c , and the integrated radiation, I_b , that enters the cooker during the time of the experiment. The energy gained by the solar cooker is based on the temperature changes of the water –initial, T_i , vs. final, T_f – in each time interval.

The following equation is used to calculate the thermal performance [48]:

$$\eta = \frac{mC_w(T_f - T_i)}{A_c \int I_b dt}. \quad (3)$$

The *Exergy* is defined as the maximum amount of work that can be theoretical performed by a combined system when a closed system evolves towards thermal equilibrium with the ambient temperature [52-54]. Thus, exergetic analysis provides an alternative means of evaluating solar cookers by taking into account the temperatures associated directly with the processes of heat and energy transfer. Therefore, it gives an approximate measure of the ideal performance of a solar cooker. The exergetic efficiency of cookers is defined as the ratio between the amount of exergy gained by the device and the amount of exergy consumed [49]; that is, the ratio between the exergy of the water and the exergy of the incident radiation. The exergy of water depends on the mass, m , specific heat, C_p , and the initial and final temperatures of the water, T_f and T_i , as well as the duration of the experiment, Δt . The exergy of solar radiation, meanwhile, depends on the capture area, A_c , irradiance, I_b , ambient temperature, T_a , and the temperature of the black body associated with the sun T_s . The exergetic efficiency for the case of a solar cooker is thus given by [49]:

$$\psi = \frac{mC_w \left[(T_f - T_i) - T_a \ln \frac{T_f}{T_i} \right] / \Delta t}{A_c I_b \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{T_a}{T_s} \right)^4 - \frac{4}{3} \frac{T_a}{T_s} \right]}. \quad (4)$$

Solar reflectance

The *reflectance* is defined as the quotient of the reflected irradiance, I_r , and of the incidence irradiance, I_i [51, 55]. Reflectance can be determined as a function of wavelength, λ , and be defined as follows:

$$R(\lambda) = \frac{I_r(\lambda)}{I_i(\lambda)}. \quad (5)$$

For solar applications, it is important to consider the reflectance associated with the intensity of the solar spectrum by wavelength because the spectral distribution of radiation has a characteristic form that depends on the wavelength.

The *Weighted solar reflectance*, R_{sw} , is a parameter that makes it possible to evaluate the portion of solar irradiance that is reflected by the revolving CPC and redirected towards the collector (cooking pot). This is obtained from the convolution of the weighted reflectance with the solar irradiance, I_s , by [44]:

$$R_{sw} = \frac{\int R(\lambda) I_s(\lambda) d\lambda}{\int I_s(\lambda) d\lambda}. \quad (6)$$

Given that the data on solar irradiance and reflectance are obtained discretely, the integral is transformed into a summation achieved in the range of 280-2400 nm, where the solar irradiance has a significant value.

Heat transfer model

A simple mathematical model for the analysis of heat transfer based on the work of Oommen and Jayaraman [56] was implemented. Here, the heat gain by the cooking pot is a balance between the heat absorbed from solar radiation and heat thermal losses:

$$mc_w \frac{dT}{dt} = F[AI - AU_L(T - T_a)] \quad (7)$$

where F is the heat transfer factor between the cooking pot and the water, A is the surface area of the pot, U_L is the heat loss coefficient and I is the irradiance over the pot.

The total irradiance reaching the pot can be written as:

$$I = \alpha I_b + \alpha \frac{A_c}{A} \eta_0 \quad (8)$$

where α is the absorptance of the coating material on the pot and η_0 is the optical efficiency. Here, the first term, includes the contribution of direct sun radiation over the absorbent recipient and the second one corresponds to the irradiance reflected by the CPC to the absorber. Finally, η_0 is given by [56]:

$$\eta_0 = \rho^n I_b \quad (9)$$

where ρ is the collector reflectance and n is the number of reflections on the CPC.

Preparation of materials

Coatings

The raw materials used as pigments in preparing the absorbent coatings were three kinds of soot produced by burning pine resin, firewood in a hearth, and sugarcane. The raw material was obtained from residues in chimneys after the burning process. In order to analyze the effect of particle size of different kinds of soot on the solar cooker efficiency, they were separated by size using a vibrating sifter (Reisch, AS 200). Two particle sizes were selected for study: small (<32 μm) and large (150-250 μm). The coatings were prepared by mixing 50% soot and 50% primer black paint (by weight). When ready, the mixtures were applied using a pulverizing pistol to the cooking pots (see Fig. 1) and 10 x 10 cm^2 aluminum plates. The thickness of the coatings was approximately 300 μm . Two pots were painted for each type of soot utilized: one with the large particle size and the other with the small particle size. Also, 18 plates were prepared with coatings made from the different kinds of soot and the two particle sizes. Additionally, cooking pots and aluminum plates were painted with two types of commercial paint: primary black paint and high-temperature black paint. The first one is an alkyd-based paint (Primario para Herreros, from Comex) and the second one is a semi-glossy alkyd modified with hydrocarbon resin (Calorkote 280, from Ceresita S.A.). Both paints are widely available in Mexico, including rural communities.



Fig. 1. Cooking pot with a soot-based coating.

Solar cooker with a revolving CPC

The design of this solar cooker is based on a revolving CPC that includes non-focalized optics [9]. It has a capture area of 0.5 m^2 , a diameter of 0.8 m , and an approximate weight of 2 kg . The weight and dimensions of this model of solar cooker makes it easy to transport and orient; two properties required by our experimental protocol. The materials used in their construction consist of an aluminum frame, sheets of polycarbonate covered with Self-Adhesive Reflective Chrome Silver Vinyl as reflectors and a 5-liter pressure pot that was painted with the different coatings. Fig. 2 shows a diagram of the structure of the solar cooker with the compound parabolic concentrator.

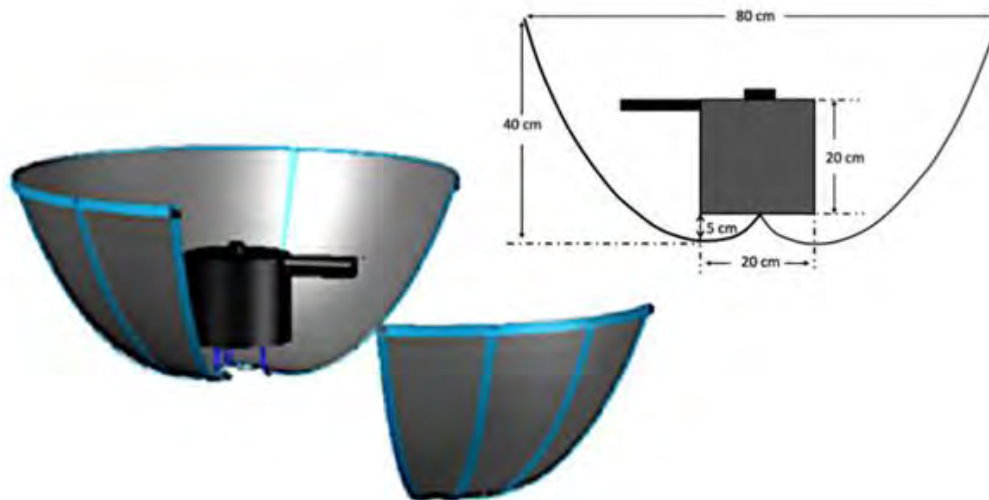


Fig. 2. Solar cooker with a revolving CPC.

Experimentation

Determination of Thermal Parameters

All thermal experiments were conducted at ambient temperature following the specifications of international protocols [47-49]. The uncontrolled variables that have to be monitored and measured are: maximum wind velocity of 2.5 m/s , ambient temperature between 20 and 35°C and solar radiation between 450 and 1100 W/m^2 . Also, variation of solar radiation could not exceed 100 W/m^2 during a ten-minute interval. The controllable variables that must be considered are: the mass of the water $\sim 7 \text{ kg per m}^2$ per capture area—

painting the container black and measuring the temperature increase of the water every 10 minutes with a thermocouple placed 1 cm from the bottom of the container. The solar cooker and pyranometer were exposed to solar radiation, as shown in Fig. 3. Tests were performed in a cooker with a pressured pot intended to cook food. For purposes of this experiment, the recipient was filled with distilled water (3.5 liters, due to the capture area of 0.5 m²).

All experiments were conducted in the city of Morelia, Mexico, during three days in April 2016. Morelia is a city and municipality located in the north-central area of the state of Michoacán in central Mexico at an altitude of 1917 meters above sea level. It receives a mean radiation of 5.8 kWh/m² in April per day. Its geographical coordinates are: latitude 19.7006 and longitude -101.186 19° 42' 2" North, 101° 11' 10" West [15].

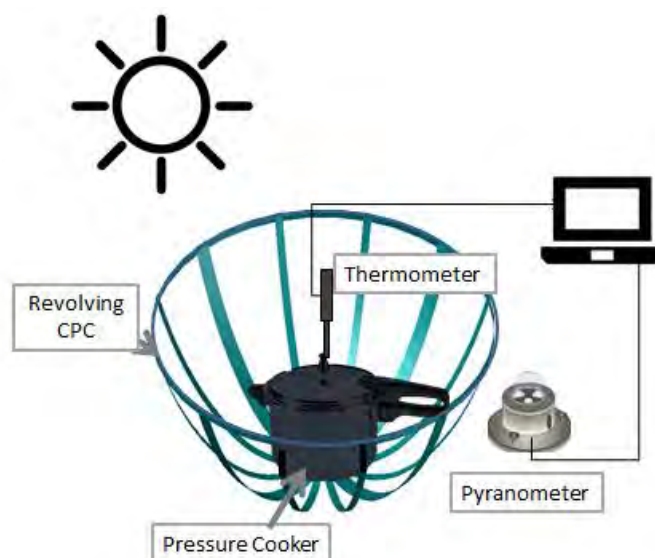


Fig. 3. Solar Cooker used to measure the thermal parameters.

The experiment began at 10 h solar time, and ended when the water temperature reached 90°C. The solar cooker contained the cooking pot previously painted with the coatings made with soot or black paint. The pyranometer used to measure solar radiation was a Hukseflux LP02-LI-19 thermal sensor; while the digital thermometers that recorded temperatures were UNI-T UT325 Uni-Trend models with type K probes.

Measures of reflectance

Total reflectance (*i.e.*, specular plus diffuse) was measured by a UV-VIS-NIR spectrophotometer (Agilent Technologies, model Cary 5000) that uses an integrating sphere (DRA2500) with a highly-reflectant standard (PTFE). This equipment can measure reflectance directly using the standard PTFE as the maximum intensity. Measurements of spectral reflectance were obtained by using the aluminum plates previously painted with the different coatings. Initially, the incident irradiance was measured with the standard, then a measurement was taken with the lamp turned off and afterward the reflected light of each one of the samples, I_r , was taken one at a time. Once those data were obtained, the reflectance was calculated using Eq. (5). Measurements were made in three different zones of each plate with five repetitions; that is, 15 measurements per plate.

Afterwards, the solar reflectance for each coating was determined according to Eq. (6) following the model reported by SolarPACES in [44].

Results

Thermal characterization

Fig. 4 shows an example of measurements of the adjusted cooking power obtained as a function of the temperature difference between the water inside the pot and the environment. The measurements were accomplished using a cooking pot with a coating made with pine resin soot and a particle size $<32 \mu\text{m}$ and for a high temperature black paint. According to the protocol described in [47], measurements were performed for 3 days to obtain a minimum of 30 pieces of data to elaborate the graphic representation. From a linear regression line of the plots, the standardized cooking power is evaluated when the temperature difference is 50°C . Here, the correlation coefficient (r^2) for all the performed experiments varied from 0.76 to 0.83, which is in accordance with the ASAE S580.1 protocol.

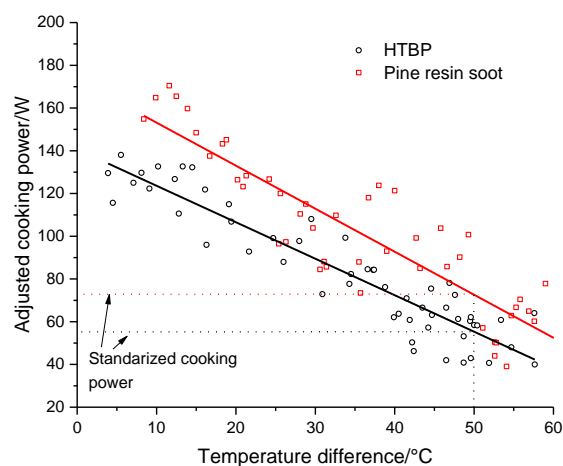


Fig. 4. Standardized cooking power for a coating of high temperature black paint (HTBP) and pine resin soot with particle size $<32 \mu\text{m}$.

The whole procedure was performed for each one of the absorbent coatings prepared with soot and with the commercial black paints. Thermal performances and exergetic efficiencies were also calculated using Eq. (3) and Eq. (4), respectively. The estimated error for the measurements of standardized cooking power varied from 6 to 8%, based on the 95% confidence interval of the linear adjustment.

Fig. 5 shows the standardized cooking power, the thermal performance and the exergetic efficiency. Comparison was performed for the different coatings prepared with soot, the high-temperature black paint (HTBP), and the opaque black paint (OBP). The time required for the water inside the recipient to reach 90°C was approximately 90 min for the soot-based coatings, but over 120 min for the black paints. The estimated errors calculated for thermal performance and exergetic efficiency were approximately 2% and 1%, respectively, obtained by error propagation of Eq. (3) and Eq. (4), correspondingly.

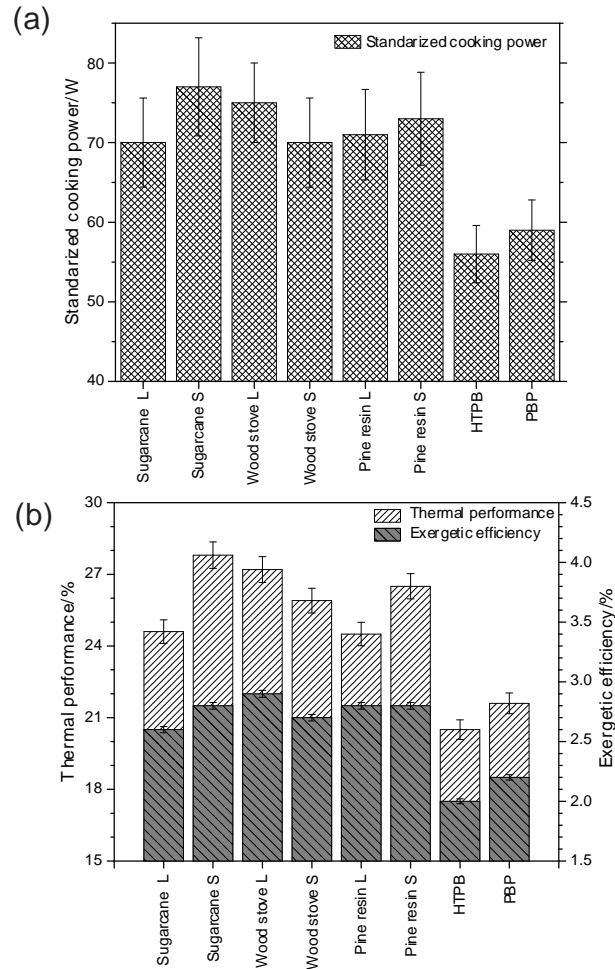


Fig. 5. Standardized cooking power (a); thermal performance and exergetic efficiency (b) of the six coatings prepared with soot and two commercial black paints: high-temperature black paint (HTBP) and primer black paint (PBP). L: Large particle size; S: Small particle size.

Results show that, on average, the standardized cooking power for the soot-based coatings was above 70 W, while for the commercial black paints it was below 60 W. Likewise, thermal performance and exergetic efficiency were 26 % and 2.8 % of the soot-based coatings and for the case of black paints was of 21 % and 2.1 % respectively. Even considering the measuring errors the soot-based coatings clearly increased cooking power compared to the commercial black paints. In addition, the obtained values are in concordance with other reported in the literature. In the work of Ozturk [57] it was reported for a parabolic concentrator, a mean energy output of 54 W, an energy efficiency of 9% and an exergy efficiency of 0.7%. Besides, in the work of Rathore and Shukla [58] it was reported an average energy output of 22 W for a parabolic concentrator and 20.5 W for a box type cooker. In other works, using box type cookers it was reported exergy values of 2.5% [59], 1.1% [60] and 0.6-3.5% [57].

In general terms, standardized cooking power (P_s), thermal performance (η), and exergetic efficiency (ψ) showed no significant differences among the coatings prepared with the different kinds of soot or the distinct particle sizes. This may be because all the kinds of soot used consist mainly of amorphous carbon, which is

highly absorbent [61].

Spectral and solar reflectance

The optical properties of soot-based absorbent coatings can provide an alternative method for evaluating the performance of solar cookers, using spectral and solar reflectance [46]. Fig. 6 shows the reflectance curves as a function of wavelength in the range of 280-2400 nm for the different soot-based absorbent coatings at particle size $<32 \mu\text{m}$ and a commercial black paint. Reflectance was measured on the aluminum plates where the coatings were applied. As can be seen, the commercial paint (HTPB) shows greater reflectance than the soot-based absorbent coatings throughout the analyzed spectral range. The reflectance of the commercial paint is 30% larger in the UV region than the VIS-NIR. This behavior is comparable to the data reported for black paints with black carbon pigments [40-42]. On the other hand, measurements of the specular component show that soot reduces the reflectance value of the primer black paint (PBP) when it is mixed with it. This may be due to the intrinsic absorbent nature of soot and the increase in the coating roughness. Also, the HTBP has a considerable specular component, which causes a higher level of reflectance throughout the spectral range. In contrast, a diffuse component predominates in the soot-based coatings, which in general, presents greater light-scattering in the NIR zone. The reflectance of the different types of soot-based coatings shows distinct behaviors, likely because the soot was from different sources with distinct characteristic content of amorphous carbon and other minority elements. The reflectance obtained for the samples of soot utilized with large particles showed a behavior similar to that presented in Fig. 6. In the UV region, all the soot-based coatings show a reduction. These results agree with those obtained in previous studies that analyzed soot from environmental contamination [62]. This is probably due to the increment in the extinction coefficient reported for graphite [63].

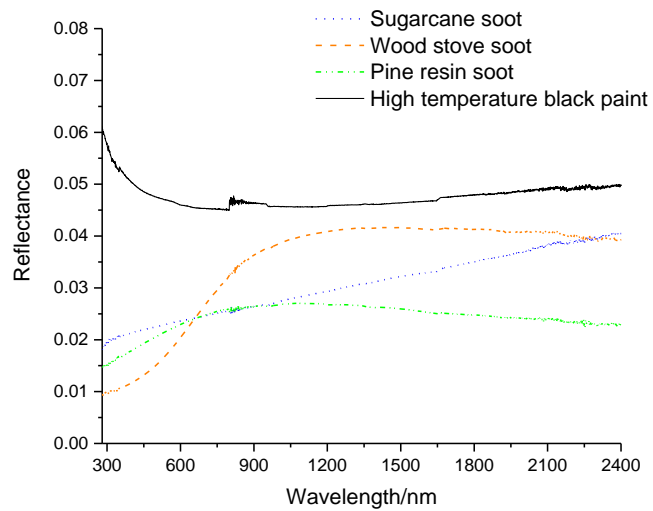


Fig. 6. Reflectance curves for different types of coatings. The particle size in these soot-based coatings is $<32 \mu\text{m}$.

Correlating the reflectance values of the coatings with their performance in a solar cooker requires taking solar irradiance into account. For this purpose, the solar-reflected irradiance of the coatings was calculated by multiplying the product of the reflectance (see Fig. 6) by the solar irradiance function. Fig. 7 shows the obtained results for the solar-reflected power per unit of area in the range of 280-2400 nm.

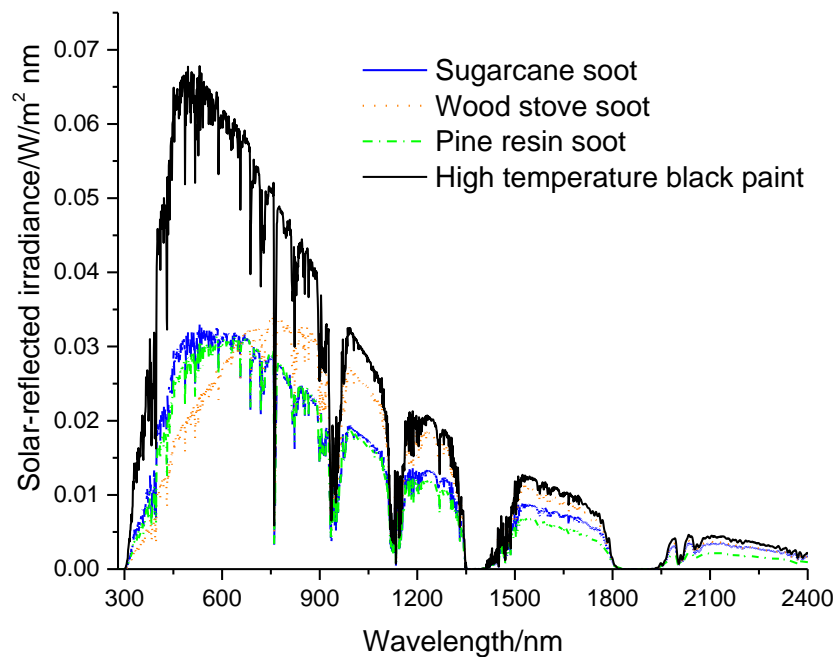


Fig. 7. Solar-reflectance irradiance of soot-based coatings and high-temperature commercial black paint.

As expected, this graph shows that the solar irradiance reflected by the high-temperature paint black is greater than that of the coatings prepared with soot throughout the spectral range analyzed. The maximum value for this coating is $0.065 \text{ W/m}^2 \text{ nm}$ for 500 nm . In the case of the coatings based on pine resin and sugarcane, the maximum value is $0.03 \text{ W/m}^2 \text{ nm}$, in the same spectral zone as the black paint shown in the figure. In contrast, the coating made with soot from the hearth presents a slippage of its maximum towards the IR region that reaches a value comparable to that of the other samples evaluated. This occurs because, although this coating shows greater scattering in this zone of the spectrum, this is compensated by the reduction of solar irradiance in this region.

The solar weighted reflectance can be obtained using Eq. 6; that is, by calculating total irradiance, which is determined by integrating the curves in Fig. 7 and dividing that figure by the total solar irradiance. Fig. 8 shows the results obtained, where the errors were calculated based on the standard deviations averaged for the different experiments conducted. The solar weighted reflectance for the black paint reached values similar to those reported in the literature [42]; however, these values are almost double than those obtained with the soot-based coatings. Also, the reflectance obtained for these coatings compare favorably to those cited in other studies [22, 64], which report values for the absorptance of selected commercial solar coatings between 0.9 and 0.96.

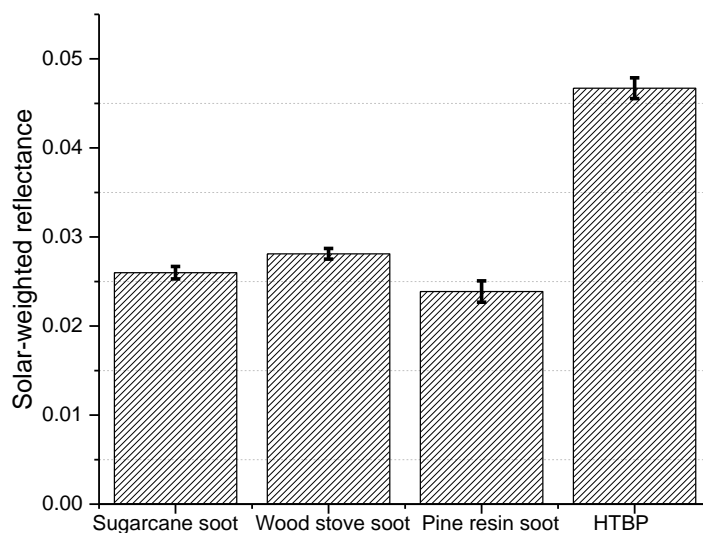


Fig. 8. Solar-weighted reflectance calculated in the region of 280-2400 nm for coatings prepared with soot and high-temperature commercial black paint (HTBP).

Since no light is transmitted, absorptance can be calculated simply as $1-R$. This makes it possible to perceive a correlation between the absorptance calculated for the different coatings and the thermal parameters measured for the solar cookers using pots painted with these materials as selected absorbers. This relation could be

clearly observed as follows: According to the obtained experimental data (see Fig. 4), a linear dependence of the cooking power with the temperature difference was observed. Thus, combining Eq. (1), Eq. (7), Eq. (8) and the observed linear dependence of P_c with the temperature difference ΔT , it is possible to write:

$$P_c(\Delta T) = F I_b \alpha[A + A_c \rho^n] - AU_L F \Delta T = b - a \Delta T \quad (10)$$

where a and b are the slope and intercept respectively, obtained from a linear regression of Fig. 4 data. Since the cooking power is evaluated at a temperature difference of 50°C , the term $AU_L F \Delta T$ is a constant. Thus, Eq. (10) shows that the cooking power linearly depends on the absorptance α .

The experimental parameters F and U_L can be easily calculated using the experimental data obtained from the cooking power and the average solar irradiance. Afterwards, using the adjusted cooking power plot for the pot covered with primer black paint, values of $F \approx 0.33$ and $U_L \approx 28.8 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ were obtained. Finally, the cooking power could be calculated for all of the investigated coatings (see Table 1). Here, the absorptance was calculated using the solar reflectance covering materials obtained from Fig. 8, $A \approx 0.2$ and $n \approx 0.7$ [55]. The obtained results show an excellent agreement between the calculated standardized cooking power and the experimental values, considering the 6-8% error of the measurements.

Table 1: Computed absorptance, calculated and measured standardized cooking power P_s for the different investigated coatings.

Coating	Absorptance	Experimental P_s /W	Calculated P_s /W
Pine resin	0.977	66	67.2
Sugarcane	0.974	62	65.4
Wood stove	0.972	69	65.6
HTBP	0.954	57.5	56.8

Conclusions

This study analyzed different types of selected absorbent black solar coatings prepared with three types of soot and two commercial black paints. The different coatings were applied to the cooking pot of a solar cooker (CPC) to determine thermal and optical performance. Thermal analysis showed no significant differences with respect to particle size or the type of soot evaluated. In addition, observations showed that the use of soot-based coatings increased the cooking power, thermal performance and exergetic efficiency of the solar cooker by more than 20% compared to the commercial black paints. Analogously, solar reflectance showed no difference for the different types of soot-based coatings, which values were about half of those of the commercial paints. Results show that soot based coatings significantly reduce the specular reflectance

component due to a roughness increment. Furthermore, the intrinsic absorbent nature of soot significantly contributes to the reduction of the overall black paints reflectance.

Based on the semi empirical model using the thermal and optical results, it can be concluded that reflectance is inversely proportional to thermal performance. This allows us to propose using optical techniques to characterize selected absorbent coatings for solar cookers.

Acknowledgments. This work was supported by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT 247719), Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (CIC-2018-UMSNH) and Universidad Intercultural Indígena de Michoacán.

References

- 1 González-Avilés M, López-Sosa L B, Servín-Campuzano H, González-Pérez D. Adopción tecnológica sustentable de cocinas solares en comunidades indígenas y rurales de Michoacán. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 2017;16:271-280.
- 2 Barbieri J, Riva F, Colombo E. Cooking in refugee camps and informal settlements: A review of available technologies and impacts on the socio-economic and environmental perspective. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 2017;22:194-207.
- 3 Cuce E, Cuce P M. A comprehensive review on solar cookers, *Applied Energy*. 2013;102:1399-1421.
- 4 Muthusivagami R M, Velraj R, Sethumadhavan R. Solar cookers with and without thermal storage - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010;14:691-701.
- 5 Thirugnanasambandam M, Iniyar S, Goic R. A review of solar thermal technologies. *Renewable and sustainable energy reviews*. 2010;14:312-322.
- 6 Piroshka-Otte P. Warming Up to Solar Cooking – A Comparative Study on Motivations and the Adoption of Institutional Solar Cookers in Developing Countries. *Energy Procedia*. 2014;57:1632-1641.
- 7 Saxena A, Pandey S P, Srivastav G. A thermodynamic review on solar box type cookers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011;15:3301-3318.
- 8 López-Sosa L B, González-Avilés M, González-Pérez D, Solis-Gutiérrez Y. 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*. 2014;57:1593-1602.
- 9 Servín-Campuzano H, González-Avilés M. Development of the Solar Cooker Jorhejpatarnskua: Thermal Standard Analysis of Solar Cooker with Several Absorber Pots. *Energy Procedia*. 2014;57:1573-1582.

- 10 Davidson C. I., Lin S. F., Osborn J. F., Pandey M. R, Rasmussen R. A. y Khalil M. A. K. Indoor and Outdoor Air Pollution in the Himalayas. *Environmental science & technology*. 1986;20 6:561-567.
- 11 Sterman J. D., Siegel L. y Rooney-Varga J. N. Does replacing coal with wood lower CO₂ emissions? Dynamic lifecycle analysis of wood bioenergy. *Environmental Research Letters*. 2018;13:015007.
- 12 Herez A., Ramadan M. y Khaled M. Review on solar cooker systems: Economic and environmental study for different Lebanese scenarios. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*: 2018;81:421-432.
- 13 Weinstein J. R., Asteria-Peñaloza R., Diaz-Artiga A., Davila G. S., Hammond K., Ryde I. T., Meyer J. N y Benowitz N. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and volatile organic compounds among recently pregnant rural Guatemalan women cooking and heating with solid fuels. *International journal of hygiene and environmental health*, 2017;220 4:726-735.
- 14 González-Avilés M, López-Sosa L B, Servín-Campuzano H, González-Pérez D. Estudio de propiedades térmicas del horno solar Tolokatzin. *Memoria XX Congreso Internacional Anual de la SOMIM*. 2015;1:1090-1099.
- 15 Galindo I, Castro S, Valdés M. Satellite derived solar irradiance over Mexico. *Atmósfera*. 1991;4:189-201.
- 16 Yettou F., Gama A., Azoui B., Malek A. y. Panwar N. L Experimental investigation and thermal modelling of box and parabolic type solar cookers for temperature mapping. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018;1-18.
- 17 Pandey A K, Tyagi V V, Park S R, Tyagi S K. Comparative experimental study of solar cookers using exergy analysis. *Therm Anal Calorim*. 2012;109:425–431.
- 18 Tapia S. y Del Río J. A. Concentrador parabólico compuesto: una descripción opto-geométrica. *Revista Mexicana de Física*. 2009;55 2:141-153.
- 19 Naik H., Baredar P. y Kumar A. Medium temperature application of concentrated solar thermal technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017; 76:369-378.
- 20 Niklasson G. A. y Granqvist C. G. Review Surfaces for selective absorption of solar energy: an annotated bibliography 1955-1981. *Journal of Materials Science*. 1983;18:3483-3534.
- 21 Kalogirou S. The potential of solar industrial process heat. *Applied Energy*. 2003;76:337-361.
- 22 Kennedy M E. Review of mid-to high-temperature solar selective absorber materials, National

- Renewable Energy Laboratory, U. S., 2002.
- 23 Krebs F C. Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2009;93:565-475.
 - 24 Gardey-Merino M C, Belda R, Lascalea G E, Vázquez P. Síntesis y caracterización de pinturas selectivas de Co_3O_4 para superficies selectivas en colectores solares de baja temperatura. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*. 2009;13:9.21-9.26.
 - 25 Hanaei H, Khalaji-Assadi M, Saidur R. Highly efficient antireflective and self-cleaning coatings that incorporate carbon nanotubes (CNTs) into solar cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016;59:620-635.
 - 26 Belmares U H, Caldwell K. Low-temperature coalescing fluoropolymer coatings. EE. UU. Patent 10/280, 2003.
 - 27 Jeong S.-G., Jeon J. y Chung O. Evaluation of PCM/diatomite composites using exfoliated graphite nanoplatelets (xGnP) to improve thermal properties. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2013;114 2: 689-698.
 - 28 Aroutiounian V M, Martirosyan K, Soukiassian P. Low reflectance of diamond-like carbon/porous silicon double layer antireflection coating for silicon solar cells. *Journal of physics D: applied physics*. 2004;37:L25–L28.
 - 29 Bouhafs D, Moussi A, Chikouche A, Ruiz J. Design and simulation of antireflection coating systems for optoelectronic devices: Application to silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1998;52:79-93.
 - 30 Aroutiounian V M, Martirosyan K, Soukiassian P. Almost zero reflectance of a silicon oxynitride/porous silicon double layer antireflection coating for silicon photovoltaic cells. *Journal of physics D: applied physics*. 2006;39:1623-1625.
 - 31 Orel B, Radoczy I, Crnjak Orel Z. Organic soot pigmented paint for solar panels: formulation, optical properties and industrial application. *Solar & Wind Technology*. 1986;3:45-52.
 - 32 Biermann E, Grupp M, Palmer R. Solar cooker acceptance in South Africa: results of a comparative field-test. *Solar Energy*. 1999;66:401-407.
 - 33 Pranab J L, Samdarshi S K. A review of the thermal performance parameters of box type solar cookers and identification of their correlations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010;14:1615-

- 1621.
- 34 Chandra Pal S., Channiwala S. A., Yadav A. K., Singh S. y Gupta G. No Load and Load Test of Black Nickel Coated Solar Cooker Without using reflector in Surat, India and Validating against Indian standards. *International Conference of Advance Research and Innovation*. 2015;437-439.
 - 35 Saxena A, Karakilcik M. Performance Evaluation of a Solar Cooker with Low Cost Heat Storage Material. *Journal of Sustainable and Green Energy*. 2017;6:57-63.
 - 36 Lampert C. M. Coatings for enhanced photothermal energy collection. *Solar Energy Materials*: 1979: 15:319-341.
 - 37 Hutchins M. G. Selective thin film coatings for the conversion of solar radiation. *Surface Technology*. 1983;20-4:301-320.
 - 38 Correa F, González M, Servín H, Márquez F, Rutiaga J G, Lemus A A, Reguera E, Alonso V. Development of a selective low cost absorbing surface based on soot for solar thermal applications. *Energy Procedia*. 2014;57:1565-1572.
 - 39 Tesfamichael T, Roos A. Treatment of antireflection on tin oxide coated anodized aluminum selective absorber surface. *Solar energy materials and solar cells*. 1998;54:213-221.
 - 40 Tesfamichael T. Characterization of selective solar absorbers: Experimental and theoretical modeling. *Acta Universitatis Upsaliensis*. Sweden. 2000.
 - 41 Levinson R, Berdahl P, Akbari H. Solar spectral optical properties of pigments—Part I: model for deriving scattering and absorption coefficients from transmittance and reflectance measurements. *Solar energy materials and solar cells*. 2005;89:319-349.
 - 42 Qin J, Qu J, Song J, Song Z, Zhang W, Shi Y, Zhang T, Xue X, Zhang R, Zhang H, Zhang Z, Wu X. The optical properties of black coatings and their estimated cooling effect and cooling energy savings potential. *Journal of Power and Energy Engineering*. 2014;2:68-75.
 - 43 Meyen S, Fernández-García A, Kennedy C, Lüpfer E. Standardization of solar mirror reflectance measurements-round robin test. *National Renewable Energy Laboratory*. France. 2010.
 - 44 Meyen S, Montecchi M, Kennedy C, Zhu G, Gray M, Crawford J, Hiemer S, Platzer W, Heimsath A, O'Neill M, Ziegler S, Brändle S, Fernandez A. Parameters and method to evaluate the solar reflectance properties of reflector materials for concentrating solar power technology. *SolarPACES*. 2013.

- 45 López-Sosa L. B., Hernández-Ramírez L. M., González-Avilés M., Servín-Campuzano H. y Zárata-Medina J. 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*. 2018;17 2: 651-668.
- 46 Servín-Campuzano H, Peña-Gomar M C, Sobral H M, González-Avilés M. Thermal and optical analysis of selective absorber coatings based on soot for applications in solar cookers. *Journal of Physics: Conference Series*. 2017;792:012095.
- 47 ASAE S580.1. Testing and Reporting Solar Cooker Performance. 2013. <http://www.asabe.org/media/200979/s580.1.pdf>. Accessed 17 05 2017.
- 48 Kundapur A, Sudhir C V. Proposal for new world standard for testing solar cookers. *Journal of engineering science and technology*. 2009;4:272-281.
- 49 Park S R, Pandey A K, Tyagi V V, Tiagi S K. Energy and exergy analysis of typical renewable energy systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014;30:105-123.
- 50 Kortüm G. Reflectance spectroscopy: principles, methods, applications. Springer Science & Business Media. New York. 2012.
- 51 Palmer J M. The measurement of transmission, absorption, emission, and reflection, in: M. Bass (Eds) *Handbook of optics*. McGRAW HILL. New York. 2010, pp. 25.1-25.26.
- 52 Öztürk H H. Experimental determination of energy and exergy efficiency. *Solar Energy*. 2004;77:67-71
- 53 Kotas T J. *The Exergy Method of Thermal Plant Analysis*. Elsevier. Reino Unido. 2013.
- 54 Dincer I, Rosen M A. *Exergy: energy, environment and sustainable development*. Elsevier Science, 2013.
- 55 Duffie J A, Beckman W A. *Solar Engineering of thermal processes*. Fourth ed. John Wiley & Sons, New Jersey. 2013. p.341.
- 56 Oommen R. y Jayaraman S. Development and performance analysis of compound parabolic solar concentrators with reduced gap losses–oversized reflector. *Energy Conversion and Management*. 2001;42-11:1379-1399.
- 57 Ozturk H. H. Experimental determination of energy and exergy efficiency of the solar parabolic-cooker. *Solar Energy*. 2004;77: 67-71

- 58 Rathore N, Shukla S K. Experimental investigations and comparison of energy and exergy efficiencies of the box type and Solar Parabolic Cooker. *International journal of energy technology and policy*. 2009;7:201-212.
- 59 Yettou F, Gama A, Panwar N L, Malek A Experimental investigation of thermal performance evaluation and thermodynamic analysis of domestic box type solar cooker with inclined aperture area. *Revue des Energies Renouvelables*. 2016;19:211-224.
- 60 Aremu A K, Igbeka J C. Energetic and Exergetic Evaluation of Box-Type Solar Cookers Using Different Insulation Materials. *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering*. 2015;9:462-468.
- 61 Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, Niessner R, Pöschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information. *Carbon*. 2005;43:1731-1742.
- 62 Saaroni H, Chudnovsky A, Ben-Dor E. Reflectance spectroscopy is an effective tool for monitoring soot pollution in an urban suburb. *Science of the total environment*. 2010; 408:1102-1110.
- 63 Djurišić A B, Li E H. Optical properties of graphite, *Journal of applied physics*. 1999;85:7404-7410.
- 64 Selvakumar N, Barshilia H C. Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid-and high-temperature solar thermal applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2012;98:1-23.