



ESAC: un paso más hacia la calefacción solar verde

Javier Melchor Trujeque-Gil*
ORCID: 0009-0004-0643-8676

Octavio García-Valladares**
ORCID: 0000-0001-9478-4157

Geonel Rodríguez-Gattorno*
ORCID: 0000-0001-7438-6311

Milenis Acosta-Díaz***
ORCID: 0000-0002-9277-4649

Dallely Melissa Herrera-Zamora**
ORCID: 0000-0003-0263-1087

<https://doi.org/10.29105/cienciauanl27.126.5>

RESUMEN

Estudios recientes han demostrado el potencial de los recubrimientos absorbentes solares ecológicos (por sus siglas en inglés ESAC) derivados de biomásas lignocelulósicas como alternativa a las del mercado actual. Sin embargo, las biomásas reportadas hasta el momento son limitadas, así como la información sobre su aplicación en sistemas termosolares reales. Por esta razón, este trabajo se enfocó en el estudio de las propiedades ópticas de un nuevo ESAC producido a partir de los frutos del almendro (*Terminalia catappa* sp.) y su comparativa con un recubrimiento comercial bajo condiciones reales de operación. Los resultados mostraron que el ESAC de este árbol presentó una selectividad (relación absorptancia (α)/emitancia (ϵ)) de 1.084, superior al de la pintura comercial, 0.948; demostrando competitividad para su comercialización.

Palabras clave: biocarbón, energía termo-solar, recubrimientos absorbentes solares ecológicos, *Terminalia catappa*

ABSTRACT

*Recent studies have shown the potential of Ecological Solar Absorber Coatings (ESAC) derived from lignocellulosic biomass as an alternative to those on the current market. However, the reported biomasses so far are limited, as well as the information on its application in real solar-thermal systems. For this reason, this work focused on the study of the optical properties of a new ESAC produced from the fruits of the almond tree (*Terminalia catappa* sp.) and its comparison to a commercial coating under real solar conditions. The results showed that the ESAC of this tree presented a selectivity (absorptance relation (α)/emittance (ϵ) ratio) of 1.084, higher than the commercial paint, 0.948, demonstrating competitiveness for commercialization.*

Keywords: biochar, solar-thermal energy, ecological solar absorber coatings, *Terminalia catappa*.

El auge de las energías renovables como alternativa a los combustibles fósiles para satisfacer la demanda energética mundial las ha llevado a convertirse en una nueva fuente de contaminantes. Esto se debe a los residuos generados durante la manufactura de los dispositivos proporcionados por las industrias; además del uso de materiales especiales, a menudo perjudiciales hacia el medio ambiente, con el fin de ofrecer altas eficiencias. Los revestimientos absorbentes solares (SAC por sus siglas en inglés; figura 1a) son cruciales en la industria al maximizar la absorción solar (α) y

minimizar las pérdidas térmicas (ϵ) de los calentadores de placa plana. Sin embargo, su fabricación y el contenido de metales pesados (cadmio, cobalto, níquel y plomo) los hacen costosos y ambientalmente impactantes.

La presencia de estos materiales en los colectores solares representa un riesgo ambiental si son desechados inadecuadamente tras el término de su vida útil. Por ello se han realizado estudios, por ejemplo, el de López-Sosa *et al.* (2020), Martínez-Mireles *et al.* (2022) y González-Canché *et*

* CINVESTAV-IPN, Mérida, México.

** Universidad Nacional Autónoma de México, Morelos, México

*** Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida, México.

al. (2021), en búsqueda de sustituir los metales tóxicos presentes en los SAC por alternativas ecológicas, sin perder las propiedades selectivas que los caracterizan. Estos esfuerzos han resultado en el desarrollo de recubrimientos absorbentes solares ecológicos (ESAC). Según López Sosa *et al.* (2020), un SAC tradicional está formado por un sustrato metálico cubierto con una fina película de pintura que se compone de un pigmento, una resina y un solvente. Los ESAC, por otro lado, son una versión más sustentable y de bajo costo de los SAC, utilizando materiales carbonáceos de biomazas lignocelulósicas (biocarbón) como pigmentos en lugar de metales pesados. El propósito de estas coberturas es utilizar las propiedades térmicas de ciertos alótropos de carbono (grafeno u óxido de grafeno) en la tecnología solar térmica. El inconveniente es que se requieren temperaturas de alrededor de los 1,000°C para que se formen estas estructuras en grandes cantidades, lo cual le resta al factor ecológico de las mismas.

Adicionalmente, las biomazas utilizadas en la obtención de ESAC: cáscaras de coco (Martínez-Mireles *et al.*, 2022), hollín de biomasa forestal (López-Sosa *et al.*, 2020), cáscaras de naranja agria (González-Canché *et al.*, 2021), y su aplicación en sistemas solar-térmicos reales son limita-

das. Por otro lado, los frutos del árbol *Terminalia catappa* son considerados desecho por carecer de un uso en particular y encontrarse en abundancia en regiones tropicales. De acuerdo con la bibliografía, se les ha utilizado como biosorbentes de metales pesados (Hevira *et al.*, 2015), fármacos (Palanivel *et al.*, 2015) y en la producción de biodiesel (Dos-Santos *et al.*, 2008). Sin embargo, no se les ha reportado ninguna aplicación en el área térmico-solar. De ese modo, el objetivo de este trabajo es utilizar estos frutos a manera de pigmento que ayude a generar una pintura que al ser depositada tenga propiedades ópticas competitivas con las del mercado actual. Para ello se estudiará el efecto del espesor del recubrimiento sobre sus propiedades ópticas de absorción solar (α) y emisión térmica (ϵ) y se compararán con los de la pintura comercial Hi-TEMP de Zynolyte.

METODOLOGÍA

La metodología desarrollada en este trabajo se divide en la obtención del pigmento, la síntesis y el depósito de las pinturas, comercial y de almendro, y su caracterización. Todo el proceso se resume en la figura 1b.



Figura 1. a) Representación gráfica de la funcionalidad de los recubrimientos absorbentes solares (SAC) en los calentadores de placa plana. b) Diagrama de flujo metodológico.

Obtención del pigmento de almendro

Se recolectaron alrededor de 60 frutos al pie de los árboles que se encontraban dentro de las instalaciones de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán, se les retiró la semilla y se les dejó secar al sol por tres días. Pasado el tiempo se les trituró con una licuadora de 100 W hasta lograr un polvo que pudiese atravesar un tamiz de 1 mm de diámetro de apertura. A este polvo se le nombró simplemente almendro (ALM) y se le realizó un análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de aire estándar con una rampa de calentamiento de 30°C/min donde se determinó que la temperatura a la cual se produce la máxima descomposición en estas condiciones es a los 425°C (figura 2c). El proceso de carbonización no debería ser tan demandante energéticamente, al respecto se propuso que el tiempo de tratamiento térmico fuera de sólo 15 min, muy corto en comparación con el trabajo de Gonzáles-Canché *et al.* (2021), de 1 h. De ese modo, siguiendo las mismas condiciones del TGA se carbonizó el polvo de *T. catappa* en un horno de alta temperatura y se dejó enfriar dentro del mismo hasta que alcanzó temperatura ambiente. Al material carbonáceo obtenido se le nombró almendro tratado térmicamente (ALM-TT). El rendimiento del proceso fue 34.68%.

Para asegurar que el carbón conseguido pudiese disolverse correctamente se le redujo el tamaño de partícula con ayuda de un molino de bolas, el polvo resultante podía atravesar un tamiz de 0.01 mm de apertura. Posteriormente se le realizó un lavado con el que se retiró cualquier impureza restante y se obtuvo un material con una concentración de carbono muy alta. Se utilizó una solución de 250 ml de HCl a 5% en peso preparada a partir de una solución madre de HCl a 37% en peso. El producto final fue molido con un mortero, reservado y nombrado pigmento carbonáceo de almendro (ALM-PC).

Síntesis de la pintura y su depósito

En un vaso de precipitado se mezclaron 19.78 g del pigmento carbonáceo de *T. catappa* con 101.00 g de xileno de grado industrial con pureza de 90% como solvente y 92.95 g de la resina comercial Isóomex ID 455 C a 400 rpm por 30 minutos hasta tener una solución homogénea. Los sustratos fueron placas de 10 x 10 cm de aluminio reciclado de una imprenta, previamente lavadas; con una solución jabonosa preparada con 1% en peso de jabón Alconox, lijadas; con lijas de agua en orden de 320, 400, 600, 1,000, 1,200 y 2,000 granos, y pulidas con alúmina de micropulido de 1 y 0.3µm de Buehler-Micropolish II. Para depositar la pintura de almendro se empleó una pistola por gravedad. En total se recubrieron tres sustratos, cada uno con un número distinto de capas que iba de una a tres. Al sustrato que tenía una capa se le designó S1, al que tenía dos S2 y al que tenía tres S3. La pintura comercial Hi-TEMP de Zynolyte se depositó vía aerosol cubriendo con una sola capa al sustrato correspondiente, al cual se le denominó S4.

Caracterización del pigmento y los recubrimientos

Para observar qué fases cristalinas estaban presentes en cada parte del proceso de obtención del pigmento carbonáceo de *T. catappa* se utilizó el equipo Bruker D-8 Advance con radiación Cu - α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), con esto se llevó a cabo la difracción por rayos X, operando a 40 kV y 30 mA. El tiempo y tamaño de paso fueron de 0.5 s y 0.02° (2 θ), respectivamente. Con el objetivo de conocer la estructura gráfica del material carbonáceo se realizó un estudio de microscopía Raman confocal con AFM, empleando el equipo WITEC Alpha 300 con un láser de neón operando con una $\lambda=488 \text{ nm}$ y referencia de silicio. Con un tiempo de integración de dos segundos, 20 acumulaciones y un objetivo de 50x de magnificación. El análisis termogravimétrico realizado sobre 5 mg de polvo de

almendro se llevó a cabo con el equipo Discovery TA-Instruments de 25 a 700°C con un flujo de gas igual a 25 ml/min.

Al comparar el desempeño térmico entre las cubiertas se empleó un soporte con triplay reciclado en el que se montaron los sustratos a una misma inclinación y se les adhirieron sensores de temperatura en la parte trasera. El diseño de este soporte sirvió al replicar las condiciones a las que un colector solar real se enfrentaría si es montado en la ciudad de Mérida, Yucatán. Así los sustratos terminaron con una inclinación de 21° respecto al suelo y mirando hacia el sur. Se realizaron mediciones por tres días seguidos en abril de 2023. La dinámica consistió en medir por 30 minutos las temperaturas que registraban los sustratos al ser expuestos a la radiación solar de Mérida. Para mantener la uniformidad de las mediciones, todas se realizaron a ± 1 h del medio día solar. Además de los cuatro sustratos a los que se les depositó la pintura, se utilizó un quinto que no estaba recubierto a modo de control, al que se le nominó S0.

Las curvas de absorbancia solar y emitancia térmica de cada recubrimiento fueron medidas con un espectrofotómetro en el rango UV-VIS-NIR. La absorbancia promedio fue calculada ponderando el espectro de reflectancia frente al espectro de radiación solar estándar ASTM G173-03, mientras que la emitancia promedio se calculó ponderando los espectros de emisión frente a la función de radiación del cuerpo negro a 100°C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de la biomasa y del pigmento

La figura 2a muestra los patrones de difracción del ALM, ALM-TT y ALM-PC. El patrón de DRX del ALM muestra que su estructura es principalmente amorfa. De acuerdo con Gonzalez-Canché *et al.* (2021), el montículo exhibido en $2\theta=22$ está relacio-

nado con la naturaleza cristalina de la celulosa contenida en las biomásas lignocelulósicas. Los picos en $2\theta=14.9^\circ$, 24.4° , 30° y 38.3° pertenecen a sales de oxalato de calcio monohidratado, conocidas también como whewellititas. La presencia de este mineral en los almendros puede deberse a que muchas plantas regulan sus niveles de calcio a través de él (Jáuregui-Zúñiga y Cárcamo, 2004). Por otro lado, en el patrón de DRX del ALM-TT se observan picos en $2\theta=28.4^\circ$, 40.5° y 29.3° que indican la formación de cloruro de potasio y carbonato de calcio producto del tratamiento térmico. Por último, la ausencia de picos en el patrón de DRX del ALM-PC puede indicar el desordenamiento de las fases presentes en el pigmento por la remoción de las impurezas durante el lavado con HCl. Cabe destacar que la presencia de las crestas localizadas entre 10° y 17° , y entre 20° y 30° , se corresponden a los planos (001) y (002), respectivamente, de la estructura del grafito (Gonzalez-Canché *et al.*, 2021; Martínez-Mireles *et al.*, 2022). La permanencia de estos planos tras el lavado advierte la supervivencia de algunas fases gráficas dentro de la estructura amorfa del ALM-PC.

La figura 2b muestra la aparición de las tres bandas distintivas de los materiales con estructura tipo óxido de grafeno (D, G y 2D) en los espectros Raman de ALM-TT y ALM-PC, mientras que en el espectro del ALM no se observa ninguna señal significativa. La relación entre las intensidades de los picos D y G que aparecen en la figura son una medida del grado de desorden estructural contenido en el ALM-TT y ALM-PC, las cuales indican que el TT en aire efectuado sobre los almendros promovieron la formación de estructuras gráficas y que tras el lavado éstas no se vieron afectadas, pues se observa que el valor I_D/I_G disminuyó de 0.6733 a 0.6235, indicando la reducción del desorden estructural dentro del material.

En la figura 2c se muestran las curvas obtenidas del análisis termogravimétrico y térmico diferencial realizado sobre el ALM en las que se observan tres picos que indican las temperaturas con mayor pérdida de masa, la primera, que ronda entre 30 y 150°C , se puede asociar con la pérdida de humedad remanente contenida en *T. catappa*. Mientras que al segundo (290°C) y tercer

(425°C) pico se les asocia con la descomposición de los componentes principales de las biomazas lignocelulósicas: hemicelulosa, celulosa y lignina, que es el caso de la planta que estudiamos aquí; lo cual se corresponde con lo reportado por Gonzalez-Canché *et al.* (2021).

Desempeño térmico de los recubrimientos

Las temperaturas alcanzadas por cada recubrimiento tras ser expuesto a la radiación solar real se muestran en las figuras 2d, 2e y 2f. Donde se observa que los de almendro son capaces de alcanzar temperaturas iguales o incluso mayores que los de la pintura comercial HI-Temp de Zynolyte. En especial aquellos sustratos con una y dos capas. En cambio, se observa que la que posee tres capas de pintura es la que menor temperatura alcanza, pero por encima del control (S0), esto es indicativo de que debe existir un grosor límite para el cual las propiedades térmicas alcanzan un máximo y pasado éste decaen.

Absortancia solar y emitancia térmica de los recubrimientos

En la figura 2g se observan los espectros de radiación solar estándar ASTM G173-03 y el de emisión de un cuerpo negro a 100°C (arriba) con los que fueron ponderados los revestimientos. También se muestran sus respectivas curvas de reflectancia (abajo-izquierda) y sus espectros de emisión (abajo-derecha) en el rango que va de los 200 nm a los 15,000 nm; es decir, del ultravioleta al infrarrojo.

En la tabla I se puede observar que las placas con 1, 2 y 3 capas de pintura de almendro (S1, S2 y S3, respectivamente) presentaron absortancias muy similares entre sí, siendo sus valores muy próximos a 85% y ligeramente mayores que el presentado por la pintura comercial de Zynolyte (S4), que mostró una absortancia de 84.21%. Por otro lado, las emitancias varían de manera considerable de un recubrimiento a otro. Siendo S1 el de menor valor, 78.12%, y S4 con el valor de emitancia más alto, 88.81%.

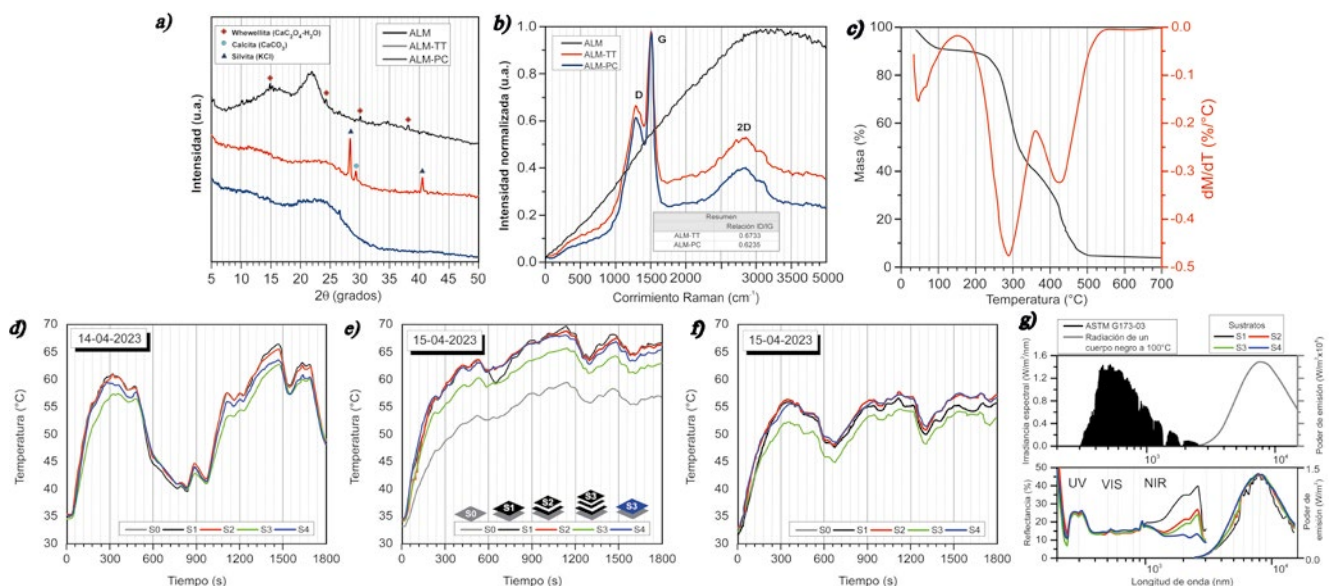


Figura 2. a) Difractograma del ALM, ALM-TT y ALM-PC. b) Espectro Raman del ALM, ALM-TT y ALM-PC. c) Termograma del ALM. Comportamiento térmico de los sustratos bajo condiciones reales de radiación solar en los días d) 14, e) 15 y f) 16 de abril de 2023. g) Curvas de reflectancia y emitancia de los sustratos.

Para conocer cuál ofrece las mejores propiedades selectivas, basta con mirar sus relaciones α/ε ; de modo que el que posea la mayor relación α/ε tendrá la mayor selectividad, es el caso de aquél que tiene una capa. Seguido del de dos, luego el de tres y por último el comercial. Comparando los valores de selectividad obtenidos en este trabajo con los reportados por López-Sosa *et al.* ($\alpha=96.8\%$, $\varepsilon=924\%$, $\alpha/\varepsilon= 1.04$), que han sido los más altos hasta el momento, se observa que los ESAC desarrollados aquí alcanzan una mayor selectividad.

Tabla I. Comparación de las absortancias y emitancias promedio de los recubrimientos de almendro.

Sustrato	α (%)	ε (%)	α/ε
S1	84.71	78.12	1.084
S2	85.28	85.99	0.992
S3	85.26	87.13	0.979
S4	84.21	88.81	0.948

CONCLUSIONES

Los resultados del análisis fisicoquímico apuntan a que el pigmento de almendro obtenido en este trabajo posee una estructura de tipo óxido de grafeno (GO), sin embargo, hacen falta mayores estudios que confirmen si podría considerarse un óxido de grafeno reducido (rGO) u otra clase de GO. Por otro lado, los análisis realizados sobre los recubrimientos corroboran el impacto que tiene el grosor de éstos sobre sus propiedades selectivas. Se observó que el aumento en las capas de pintura en los de almendro no mejoró los valores de absortancia, pero sí empeoró los valores de emitancia al aumentarles de valor.

Comparando las selectividades de estos revestimientos con lo reportado previamente en la bibliografía y con los valores del comercial, puede concluirse que los ESAC de almendro cuentan con valores de absortancia y emitancia parecidos con los del mercado actual empleados en colectores solares domésticos ya que probaron alcanzar temperaturas de alrededor de los 70°C. Pese a que la metodología mostrada posee un alto consumo energético y emplea ácidos fuertes, en comparación con la manera con la que se fabrican los SACs tradicionales, existe una clara disminución del impacto ambiental por la disminución del tiempo de tratamientos térmicos y por el uso de materiales locales como *T. catappa* en las regiones tropicales, pues ya no hay necesidad de importar materia prima especial de otros países.

Con ayuda gubernamental o empresarial los ESAC podrían ser la clave no sólo de la reducción del impacto ambiental que tiene la industria térmica-solar actualmente, también de los costos por la facilidad de su producción y potencial escalamiento. En definitiva, en la búsqueda de satisfacer de manera responsable la creciente demanda de tecnologías sustentables y la búsqueda de nuevos y mejores materiales, no sólo aquéllos derivados del carbono, se deben crear estudios que desarrollen metodologías amigables con el medio ambiente. Este trabajo, y los que le precedieron, son el primer paso para que esto ocurra.

REFERENCIAS

Jáuregui-Zúñiga, David, y Moreno Cárcamo, Abel. (2004). La biomineralización del oxalato de calcio en plantas: retos y potencial, *Revista de Educación Bioquímica*, 23 (1), pp. 18-23.

Dos Santos, IC.F, de Carvalho, Sandra, Solleti, J.I., *et al.* (2008). Studies of *Terminalia catappa* L. oil: Characterization and biodiesel production,

Bioresource Technology, 99(14), 6545-6549, DOI: 10.1016/j.biortech.2007.11.048

Hevira, Linda, Munaf, Edison, y Zein, Rahmiana. (2015). The use of *Terminalia catappa* L. fruit shell as biosorbent for the removal of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) ion in liquid waste, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(3), 79-89.

López-Sosa, Luis Bernardo, Hernández-Ramírez, Luis Mariano, Gonzáles-Avilés, Mauricio, *et al.* (2020). Ecological solar absorber coating: A proposal for the use of residual biomass and recycled materials for energy conversion, *Solar Energy*, 202, 238-248, DOI: 10.1016/j.solener.2020.03.102

González-Canché, Nancy Guadalupe, Carrillo Baeza, José Gonzalo, Escobar-Morales, Beatriz, *et al.* (2021). Physicochemical and Optical Charac-

terization of *Citrus aurantium* Derived Biochar for Solar Absorber Applications, *Materials*, 14, 47-56, DOI: 10.3390/ma14164756

Sathishkumar, Palanivel, Arulkumar, Mani, As-hokkumar, Veeramuthu, *et al.* (2015). Modified phytowaste *Terminalia catappa* fruit shells: a reusable adsorbent for the removal of micropollutant diclofenac. *Royal Society of Chemistry*, 5, 30950-30962, DOI: 10.1039/c4ra11786g

Martínez-Mireles, Paola Elizabeth, Peña-Cruz, Manuel Ignacio, Escobar-Morales, Beatriz, *et al.* (2022). Physicochemical and optical properties of a sustainable and low cost solar absorber coating based on activated carbon from coconut shell, *MRS Advances*, 32(7), 991-996, DOI: 10.1557/s43580-022-00438-5

Recibido: 27/11/2023
Aceptado: 18/03/2024

Descarga aquí nuestra versión digital.

