



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**"OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL
Y ESTUDIO DEL CALOR ESPECÍFICO DE SALES SOLARES
CON LA PRESENCIA DE NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE SILICIO Y ÓXIDO DE GRAFENO"**

TESIS DE MAESTRÍA

**QUE PARA OBTENER GRADO DE
MAESTRO(A) EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

ERIKA MUÑOZ GRACIA

ASESOR(A):

DR. EFRAÍN RUBIO ROSAS

COASESOR(A):

DR. JENARO LEOCADIO VARELA CASELIS

BUAP

H. Puebla Z., NOVIEMBRE 2018



BUAP

Oficio: FIQ/SIEP/088/2018

Mtra. María Elena Ruiz Velasco
Director de la Dirección de Administración Escolar
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
PRESENTE

Reciba un afectuoso saludo y al mismo tiempo me permito presentar a usted a los integrantes del jurado de examen que para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Química sustentará la

Ing. Erika Muñoz Gracia

perteneciente a la generación 2016 con número de matrícula 216470568 y cuyo tema de tesis es: "OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y ESTUDIO DEL CALOR ESPECÍFICO DE SALES SOLARES CON LA PRESENCIA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE SILICIO Y ÓXIDO DE GRAFENO". Dicho jurado está integrado por:

JURADO

Presidente	Dr. Marco Antonio Morales Sánchez
Secretario	Dr. Heriberto Hernández Cocoletzi
Vocal	Dr. Jenaro Leocadio Varela Caselis
Vocal	Dr. Efraín Rubio Rosas

Asimismo, comunico a usted que el alumno cumple con todos los requisitos para poder llevar a cabo su examen de grado y que los integrantes de este jurado están citados con anticipación para la fecha y lugar indicados a continuación.

FECHA DE EXAMEN:	11 de diciembre de 2018
HORA:	12:00 horas
LUGAR:	Facultad de Ingeniería Química FIQ/7/302
DÍA:	Martes

Sin otro particular, me es grato quedar de usted.

Atentamente,

"Pensar bien, para vivir mejor"
H. Puebla de Z. a 30 de noviembre de 2018

Dr. Irving Gerardo Ruiz López
Secretario de Investigación y Estudios de Posgrado

c.c.p. Archivo

E-mail: irving.ruiz@correo.buap.mx

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72590
01 (222) 229 55 00
Exts. 7250 y 7251

Dedicatoria

Dedicado a mis padres María y Magdaleno por ser mi árbol principal y el cobijo bajo su sombra dándome así el impulso para seguir caminando y lograr conjuntamente con ellos un anhelo.

A mis hermanos Jesús Luis, Mario y Ana por creer en mí y apoyarme incondicionalmente.

Una dedicatoria especial para Lorena.

A las personas que me dejaron grandes enseñanzas y que me han guiado por el camino de la investigación...

Dr. Efraín y Dr. Jenaro ...Gracias!

Lo mejor le sucede a aquellos que dan lo mejor de sí, siempre.

Agradecimientos

Agradezco al **Dr Efraín Rubio Rosas** por brindarme su tiempo en asesorías y opiniones, por proporcionarme recursos para participar en congresos, por suministrar materiales y reactivos, por permitirme el acceso a las instalaciones de CUV, por incentivar me a presentar trabajos y prototipos. Por su constante atención, gracias.

Al **Dr. Jenaro L. Varela Caselis** por su dirección en este trabajo de investigación, su constante asesoramiento y disponibilidad de tiempo, por los conocimientos y capacitación en las técnicas de caracterización.

Al **Dr. Ricardo Agustín Serrano** por su reiterada colaboración en las mediciones en equipos especializados.

Al **Dr. Marco Antonio Morales Sánchez** y al **Dr. Heriberto Hernández Cocoltzi** por formar parte de mi comité académico, por su seguimiento y recomendaciones a mi trabajo de tesis.

A la **Dra. María Auxilio Osorio Lama** directora de la Facultad de Ingeniería Química por su apoyo y constante orientación.

Al **CONACYT** por otorgarme la beca para la realización de este posgrado.

Agradezco al **Centro Universitario de Vinculación** y a la **Benemérita Universidad Autónoma de Puebla** por permitirme hacer uso de sus instalaciones para realizar mi investigación.

A todos aquellos que formaron parte de mi crecimiento como profesionista
¡GRACIAS!

ÍNDICE TEMÁTICO

ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE TABLAS.....	IX
RESUMEN	X
INTRODUCCIÓN.....	XI
JUSTIFICACIÓN.....	XIV
OBJETIVOS.....	XV
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	1
1.1 Demanda energética en México y sus proyecciones en 2040.....	1
1.2 Energía solar	3
1.2.1 Mapa mundial de irradiación solar.....	3
1.2.2 Recursos solares en México	3
1.2.3 Tecnologías de Energía Solar Concentrada	4
1.2.4 Planta de termosolar	7
1.2.5 Energía solar concentrada en México	8
1.3 Sales fundidas	9
1.3.1 Punto de fusión.....	10
1.3.2 Capacidad calorífica.....	13
1.4 Nanofluidos.....	16
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	28
2.1 Diagrama de fases del sistema $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$	28
2.2 Síntesis de óxido de grafeno	29
2.3 Preparación de sales dopadas con nanopartículas de silica	31
2.4 Preparación de sales dopadas con nanopartículas de óxido de grafeno.....	32
2.5 Técnicas de caracterización	33

2.6	Temperatura/entalpía de fusión y cristalización	34
2.7	Medición de calor específico	35
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		37
3.1	Caracterización de reactivos	37
3.2	Diagrama de fases del sistema $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$	48
3.3	Caracterización por DRX de sales dopadas	52
3.4	Caracterización por SEM de sales dopadas	58
3.4.1	Mapeos EDX de sales dopadas	61
3.5	Temperatura/entalpía de fusión y cristalización	66
3.6	Calor específico	73
CAPÍTULO IV. CONCLUSIÓN.....		79
BIBLIOGRAFÍA		81
ANEXOS		88
APÉNDICE		92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I. 1. Demanda de energía primaria por combustible. Fuente. (IEA, 2016).	1
Figura I. 2. Mapa mundial de energía solar. Fuente. (H. Zhang et al., 2013).	3
Figura I. 3. Promedio de la irradiación solar en países seleccionados. Fuente. (IEA, 2016).	4
Figura I. 4. Torre central.....	5
Figura I. 5. Cilindro parabólico.	5
Figura I. 6. Disco parabólico.	6
Figura I. 7. Reflector Fresnel lineal.....	6
Figura I. 8. Sistema de almacén de energía térmica. Fuente. (www.iea.org).....	7
Figura I. 9. Tipos de materiales de cambio de fase. Fuente. (Cabeza et al., 2011).	10
Figura I. 10. Diagrama de fase del sistema $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$. Fuente. (X. Zhang et al., 2003). ..	11
Figura I. 11. Mode I.....	17
Figura I. 12. Mode II	17
Figura I. 13. Mode III	18
Figura II. 1. Representación molecular bidimensional de las superficies del grafeno y óxido de grafeno.	30
Figura II. 2. Esquema de preparación de sales dopadas con SiO_2	32
Figura II. 3. Esquema de preparación de sales dopadas con GO.	33
Figura II. 4. Curva DSC del KNO_3 puro. Fuente. (Bene, 2010).	35
Figura III. 1. Patrón DRX de sales puras a) NaNO_3 , y b) KNO_3	38

Figura III. 2. Patrón DRX de SiO_2 .	39
Figura III. 3. Patrón DRX de a) grafito y b) óxido de grafeno.	40
Figura III. 4. Espectro FTIR de sales puras a) NaNO_3 y b) KNO_3 .	41
Figura III. 5. Espectro FTIR de SiO_2 .	42
Figura III. 6. Espectro FTIR de GO.	43
Figura III. 7. Imagen SEM del GO.	44
Figura III. 8. Análisis elemental del GO.	45
Figura III. 9. Imágenes de AFM de GO	46
Figura III. 10. Curva TGA y 2 ^{da} derivada TGA del GO.	47
Figura III. 11. Termograma de sales puras de NaNO_3 y KNO_3 .	48
Figura III. 12. Termograma de fusión de mezclas de sales NaNO_3 - KNO_3 .	49
Figura III. 13. Termograma de cristalización de mezclas de sales NaNO_3 - KNO_3 .	50
Figura III. 14. Diagrama de fases del sistema NaNO_3 - KNO_3 .	51
Figura III. 15. Patrón DRX de sal base.	52
Figura III. 16. Patrón DRX de sales dopadas con SiO_2 .	53
Figura III. 17. Patrón DRX de sales dopadas con GO.	55
Figura III. 18. Patrón DRX de sales dopadas con SiO_2 -GO.	56
Figura III. 19. Imagen SEM de sal base.	58
Figura III. 20. Imágenes SEM de sales dopadas.	60
Figura III. 21. Mapeo EDX de sal base.	62

Figura III. 22. Mapeos EDX de sales dopadas	64
Figura III. 23. Curva DSC de calentamiento de la sal base.....	66
Figura III. 24. Curva DSC de enfriamiento de la sal base.....	67
Figura III. 25. Curva DSC de sales dopadas con de SiO ₂	69
Figura III. 26. Curva DSC de sales dopadas con GO.....	70
Figura III. 27. Curva DSC de sales dopadas con SiO ₂ -GO.....	71
Figura III. 28. Calor específico de sales dopadas con SiO ₂	74
Figura III. 29. Calor específico de sales dopadas con GO.	75
Figura III. 30. Calor específico de sales dopadas con SiO ₂ -GO.	76

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. 1. Demanda de energía primaria por combustible en México en el escenario de Nuevas Políticas (TWh). Fuente. (IEA, 2016).	2
Tabla I. 2. Instalaciones de energía solar concentrada en México.	8
Tabla I. 3. Temperatura de fusión nitratos y/o nitritos.	11
Tabla I. 4. Temperatura de fusión de carbonatos.	12
Tabla I. 5. Temperatura de fusión de cloruros.....	13
Tabla I. 6. Temperatura de fusión de fluoruros.	13
Tabla I. 7. Capacidad calorífica de nitratos y/o nitritos.....	14
Tabla I. 8. Capacidad calorífica de carbonatos, cloruros y fluoruros.	15
Tabla I. 9. Capacidad de calor molar.....	19
Tabla I. 10. Resumen de trabajos publicados en nanofluidos a base de sales fundidas.	20
Tabla II. 1. Composición de las mezclas de sales de nitratos de sodio y nitrato de potasio. ...	29
Tabla II. 2. Formulaciones de sales dopadas.	33
Tabla III. 1. Grupos funcionales presentes en óxido de grafeno.	42
Tabla III.2. Temperaturas de fusión y cristalización para el sistema $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$	50
Tabla III. 3. Temperatura y entalpía de la sal base.....	67
Tabla III. 4. Porcentaje de variación en temperatura/entalpía de fusión y cristalización de sales dopadas.	71
Tabla III. 5. Porcentaje de variación en calor específico de sales dopadas.	76

RESUMEN

Un fluido base en conformación con materiales nanoestructurados en muy baja concentración puede llevar al fluido a variaciones significativas de sus propiedades térmicas. La mezcla eutéctica de sales de NaNO_3 y KNO_3 en proporción 45:55 % en peso respectivamente se determinó de un sistema de diferentes concentraciones binarias. La mezcla eutéctica de sales fue investigada en presencia de nanopartículas de SiO_2 , GO y una mezcla de SiO_2 -GO en tres diferentes concentraciones 0.5, 1 y 1.5 % en peso. DXR y SEM fueron utilizados para estudiar la estructura y evaluar la distribución de nanopartículas en la sal base. Temperatura y entalpía de fusión y cristalización de sales dopadas, se analizaron por DSC mostrando cambios significativos. Se estudió el calor específico de las sales dopadas en fase líquida mediante la norma ASTM 1269. Sales dopadas con nanopartículas de SiO_2 al 1.5 % mostraron un incremento de 14.1 % en el calor específico comparado con la sal pura. Sales dopadas con óxido de grafeno exhibieron excepcionalmente un gran incremento en el calor específico de 86.9 %, además, la mezcla de nanopartículas silica-óxido de grafeno también mostró mayor incremento de 39.3 %, en contraste con la sal dopada únicamente con silica. Las diferentes concentraciones y distinta morfología marcaron la tendencia en el comportamiento de propiedades térmicas de la mezcla eutéctica de sales.

INTRODUCCIÓN

Una de las alarmas alrededor del mundo es el calentamiento global. Gobierno y sociedad buscan alternativas en la generación de energía libre del uso combustibles fósiles, acelerando el uso de recursos renovables con el fin de mitigar los efectos del cambio climático (IEA, 2016). Los sistemas de energía solar concentrada se consideran una fuente alternativa de energía limpia. La tecnología se basa en un simple principio de operación, la irradiación solar es concentrada por el uso de espejos en un receptor, donde el calor es recolectado por un material transportador de energía térmica llamado fluido de transferencia de calor (Vignarooban, Xu Xinhai, Arvay, Hsu, & Kannan, 2015).

Las sales fundidas son un fluido térmico de fase líquida capaz de absorber y transferir energía en forma de calor de un sistema a otro, resultado de un diferencial de temperatura. Estas constituyen fluidos a base de mezclas de sales fundidas usando nitratos, cloruros, carbonatos y fluoruros (Cabeza, Castell, Barreneche, Gracia, & Fernández, 2011; Cárdenas & León, 2014; Hoshi, Mills, Bittar, & Saitoh, 2005) con excelentes propiedades como una alta capacidad para almacenar energía, bajo costo de preparación y versatilidad para preparar diferentes mezclas.

La aplicación inicial de las sales fundidas como fluido de trabajo se llevó a cabo en los años 50's, en el Laboratorio Nacional Oak Ridge en USA donde se construyó el primer reactor de sal fundida (Weinberg, 1970). Actualmente, las sales fundidas se usan como fluido térmico en plantas de energía solar concentrada para producción de energía eléctrica, alrededor del mundo plantas en operación en países como China, España, Italia y USA en conjunto tienen una capacidad instalada de ~145 MW; además países como China, Chile y Marruecos se encuentran en la construcción de plantas con una capacidad de instalación de ~595 MW, el potencial y versatilidad que permiten las sales fundidas hace atractiva la inversión en futuros proyectos en países de los cinco continentes con un capacidad planeada de 1689 MW (NREL, 2018).

Diversas sales fundidas se estudian, sin embargo, solo unas mezclas están comercialmente constituidas como la Sal solar, Hitec y Hitec XL estas presentan valores de calor específico limitados (1495, 1560 y 1447 J·kg⁻¹·K⁻¹ respectivamente), lo que conduce a una densidad de almacenamiento de calor relativamente baja. Como resultado, las aplicaciones prácticas requieren altas cantidades de sales fundidas para absorber o transferir calor (Wei et al., 2018). Sal solar, nombre designado a la mezcla de sales a base de NaNO₃ y KNO₃ presentan es una de las mezclas más ampliamente estudiadas debido a su disponibilidad en grandes cantidades a

bajo costo y los riesgos mínimos asociados con su uso (R W Bradshaw & Carling; 1987, Gil et al., 2010; Iverson, Broome, Kruizenga, & Cordaro, 2012; Mao, Park, Han, Seo, & Kang, 2010; Nunes, Queirós, Lourenço, Santos, & Nieto de Castro, 2016; Serrano, Fradera, & Cuesta, 2013; P. Zhang, Xiao, Meng, & Li, 2015).

Varios estudios han demostrado que la dispersión de pequeñas cantidades de partículas ultrafinas entre las que se pueden mencionar Al, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Cu, en una fase continua (líquido), pueden alterar su conductividad térmica, y surge el concepto de nanofluido como una idea innovadora a partir de nanoestructuras suspendidas en un líquido (Hamilton & Crosser, 1962; Masuda, Ebata, Teramae, & Hishinuma, 1993; Choi & Eastman, 1995). La adición de nanopartículas contribuye a mejorar las propiedades termo-físicas (calor específico y conductividad térmica) de sales fundidas, la cual es clave para mejorar la eficiencia térmica y disminuir costos de operación. Además, los nanofluidos muestran mejoras en liberar a mayores cantidades de calor en un lapso corto de tiempo como compuestos altamente conductores (Zhao, Wang, Wang, & Yu, 2014).

En la literatura existen muchos estudios (Ho & Pan, 2014; Shin & Banerjee, 2015; Tiznobaik & Shin, 2013; L. Zhang, Chen, Wu, Lu, & Ma, 2016) sobre la dispersión de partículas de tamaño nanométrico en sales fundidas con el objetivo de mejorar la capacidad de calor específico, y optimizar costos en la transferencia de calor y dimensionamiento de equipo.

Shin y Banerjee (2011a) presentaron el primer reporte de sales fundidas con un estudio en una mezcla eutéctica de carbonatos $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:K}_2\text{CO}_3$ (62:38 % en peso) dopada con nanopartículas de SiO_2 de 10 nm a 1 % en peso, donde el nanocompuesto fue mejorado en su calor específico ~25% comparado con la mezcla eutéctica pura. El mismo año realizaron un segundo reporte con una mezcla eutéctica cuaternaria de cloruros $\text{BaCl}_2\text{:NaCl:CaCl}_2\text{:LiCl}$ (34.6:12.5:40:12.9 % en peso) dopada con nanopartículas de SiO_2 de ~20-30 nm a 1 % en peso, donde el nanocompuesto presento una mejora en su calor específico de ~14% comparado con la mezcla eutéctica pura (Shin & Banerjee, 2011b).

Existen diversos estudios (Jo & Banerjee, 2011, 2014; Shin & Banerjee, 2014; Tiznobaik & Shin, 2013) sobre la mezcla eutéctica binaria de carbonatos $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:K}_2\text{CO}_3$ (62:38 %mol) utilizando nanopartículas de SiO_2 , Al_2O_3 y nanoestructuras a base de carbono como MWCNT y grafito. Dichos estudios mostraron que nanopartículas de grafito de 50 nm a 0.1% en peso incrementan el calor específico en 57 % respecto a la mezcla eutéctica pura.

Una segunda mezcla eutéctica binaria de nitratos $\text{NaNO}_3\text{:KNO}_3$ (60:40 %peso) se estudió con la influencia de nanopartículas de SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, CuO , TiO_2 , TiOSO_4 y CuC_2O_4 como precursores de CuO y TiO_2 , además material a base de carbono como grafeno (Chieruzzi, Cerritelli, Miliozzi, & Kenny, 2013; Dudda & Shin, 2013; Lasfargues, Bell, & Ding, 2016; Lasfargues, Geng, Cao, & Ding, 2015; Luo, Du, Awad, & Wen, 2017; Schuller, Shao, & Lalk, 2015; Xie, Zhu, & Li, 2016). Particularmente el estudio realizado con nanopartículas de Al_2O_3 de 40 nm a 0.78% en peso mostró la mejora en el calor específico de 30 % en comparación con la mezcla eutéctica binaria de nitratos pura.

JUSTIFICACIÓN

La mejora de propiedades térmicas en sales solares con dopaje de nanopartículas cerámicas ha tenido diversas investigaciones reportando un aumento en el calor específico, sin embargo, el estudio de sales solares dopadas con nanoestructuras a base de carbono ha sido insuficiente. Grafito, grafeno, óxido de grafeno, MWCNT, etc., materiales con la capacidad de almacenar o disipar una gran cantidad de energía presentan una importante alternativa para mejorar propiedades térmicas de sales fundidas. El objetivo de este estudio fue preparar una mezcla eutéctica de sales a base de nitrato de sodio, nitrato de potasio y evaluar el efecto en el calor específico al adicionar nanopartículas de óxido de silicio, óxido de grafeno y una mezcla de estas, en diversas fracciones de masa. Se presenta un análisis de dispersión para explicar el potencial efecto en la variación de la capacidad de calor específico.

La mejora de propiedades térmicas de materiales puede mejorar la eficiencia de sistemas de energía solar concentrada y tener un impacto directo sobre la reducción en costos de producción de energía por recursos renovables.

OBJETIVOS

General

Obtener y caracterizar un nanofluido de sales a base de nitrato de sodio, nitrato de potasio y evaluar el efecto en el calor específico al adicionar nanopartículas de óxido de silicio y óxido de grafeno.

Particular

1. Elaborar el diagrama de fases del sistema $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$.
2. Evaluar las propiedades térmicas en la mezcla eutéctica de sales $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ y al adicionar nanopartículas en 0.5, 1 y 1.5 % en tres esquemas: SiO_2 , GO y mezcla $\text{SiO}_2\text{-GO}$.
3. Evaluar el calor específico de los nanofluidos.
4. Caracterizar la microestructura del nanofluido evaluando la dispersión de nanopartículas por Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

1.1 Demanda energética en México y sus proyecciones en 2040

En México la demanda de energía primaria ha incrementado en un 25% desde el año 2000, como se muestra en la Figura I.1, un aumento que en su mayoría casi siempre coincide con la expansión de la economía.

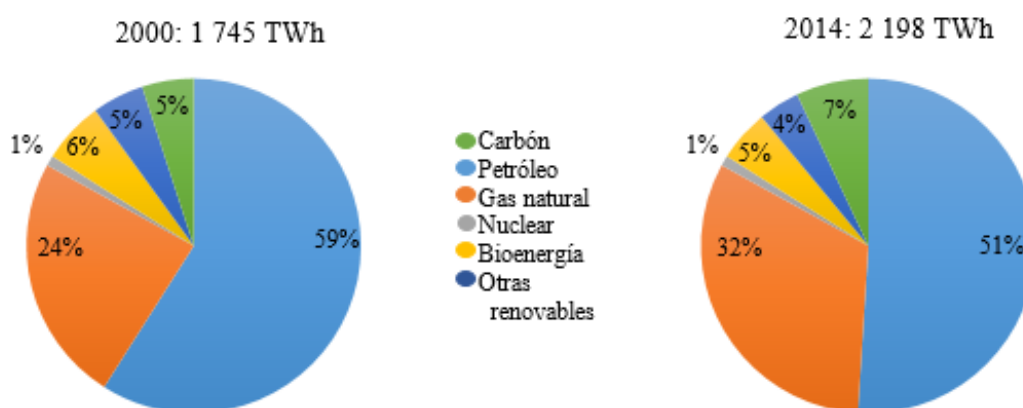


Figura I. 1. Demanda de energía primaria por combustible. Fuente. (IEA, 2016).

Los combustibles fósiles dominan la mezcla de energía primaria, donde el petróleo, el gas natural y el carbón representan en conjunto el 90 % de la demanda primaria en las últimas dos décadas. En la última década, se ha producido un cambio del petróleo hacia el gas natural, principalmente en la generación de energía eléctrica, que ha reducido la participación del petróleo en la mezcla de energía primaria de 59 % en 2000 a 51 % en 2014. La demanda de gas natural en la mezcla de energía primaria que aumentó del 24 % en 2000 al 32 % en 2014. El cambio de combustibles en el sector eléctrico, el aumento de la demanda industrial y la oportunidad de importación que se abrió en México por el auge del gas de esquisto en los Estados Unidos, ha acelerado el uso del gas en más del 70 % desde el año 2000 (IEA, 2016).

En el escenario de Nuevas Políticas, la demanda de energía primaria de México crece alrededor del 20 % entre 2014 y 2040 como se observa en la Tabla I. 1. La participación del petróleo en la mezcla cae bruscamente, hasta el 42 %, pero, a este nivel, sigue siendo

significativamente mayor que el más amplio de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE). La participación de las energías renovables en la demanda total, incluida la bioenergía y la energía hidroeléctrica, aumentan del 9 % en 2014 al 14 % para el 2040, la mayor parte del aumento es atribuible al fuerte crecimiento de la generación eólica y solar (IEA, 2016).

Tabla I. 1. Demanda de energía primaria por combustible en México en el escenario de Nuevas Políticas (TWh). Fuente. (IEA, 2016).

	2014	2020	2030	2040	COMPARTEN	
					2014	2040
Combustibles fósiles	1977	1954	2047	2163	90%	83%
Petróleo	1116	1058	1105	1105	51%	42%
Gas natural	709	791	861	1000	32%	38%
Carbón	151	116	81	70	7%	3%
Renovables	186	221	291	361	9%	14%
Hidro	35	35	47	58	2%	2%
Bioenergía	105	105	105	105	5%	4%
Otros renovables	47	81	140	198	2%	8%
Nuclear	35	35	58	81	1%	3%
Total	2186	2210	2396	2617	100%	100%

1.2 Energía solar

1.2.1 Mapa mundial de irradiación solar

Más energía de la luz del sol golpea la tierra en 1 hora que toda la energía consumida por los seres humanos en todo 1 año, de hecho, la energía solar empuja todas las demás fuentes de energía renovables y de origen fósil combinados (H. Zhang, Baeyens, Degreè, & Cacères, 2013).

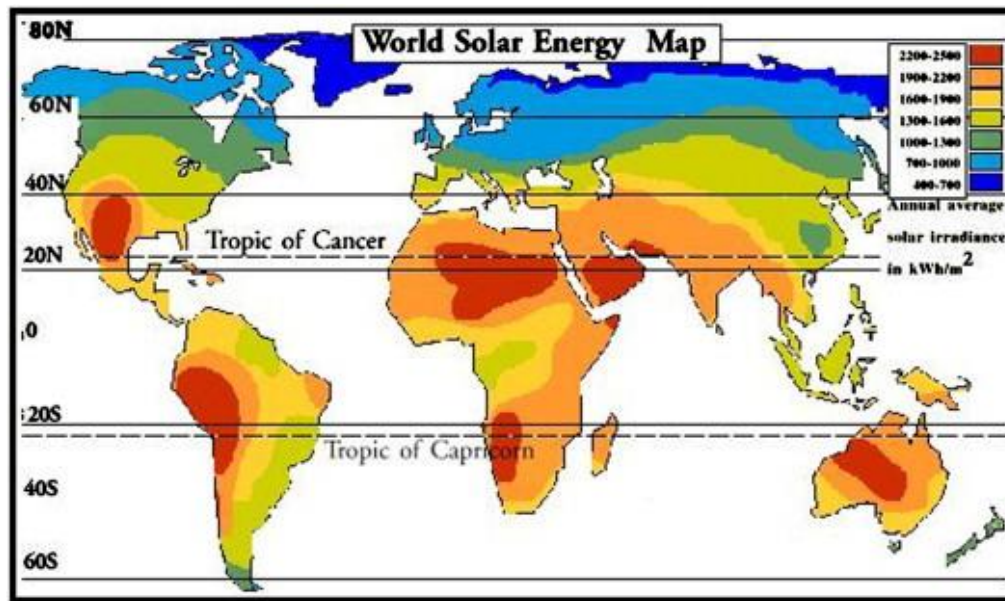


Figura I. 2. Mapa mundial de energía solar. Fuente. (H. Zhang et al., 2013).

La Figura I. 2. ilustra el mapa de la energía solar mundo. La mayor parte de los países, a excepción de los de arriba de la latitud 45°N o por debajo de la latitud 45°S, están sujetos a un flujo de irradiación promedio anual de más de 1.6 MWh·m⁻², con picos de energía solar registrados en algunos puntos calientes del globo terráqueo, por ejemplo, el desierto de Mojave (EE.UU.), los desiertos del Sahara y Kalahari (África), el Medio Oriente, el desierto de Atacama de Chile y el noroeste de Australia (H. Zhang et al., 2013).

1.2.2 Recursos solares en México

En México, el país entero se encuentra entre los 15 y los 35 grados de latitud, que comúnmente se considera la banda más favorecida por los recursos solares, y que están sujetos a un flujo de irradiación promedio anual de más de 2300 kWh·m⁻², aproximadamente el doble

de los niveles observados en Alemania como se identifica en la Figura I. 3. El total de recursos solares de México se estima en 5000 GW (IEA, 2016).

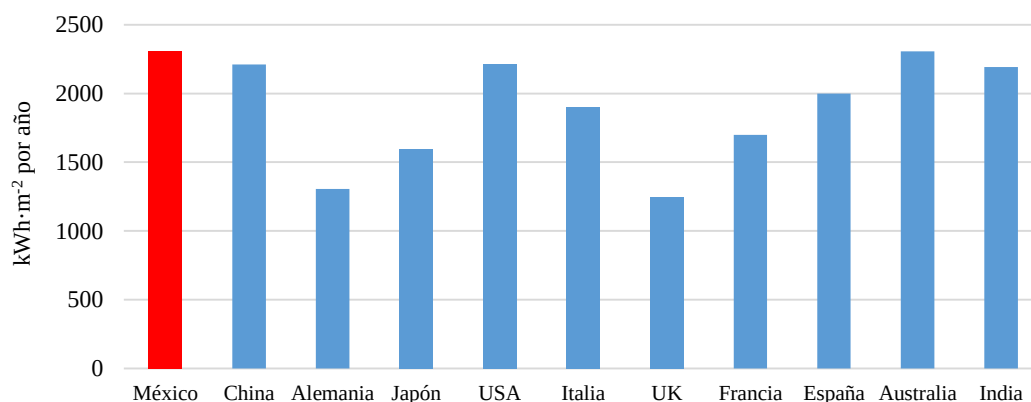


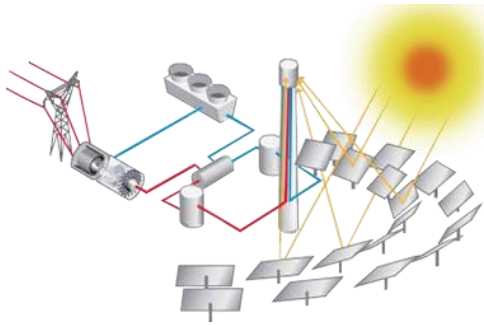
Figura I. 3. Promedio de la irradiación solar en países seleccionados. Fuente. (IEA, 2016).

1.2.3 Tecnologías de Energía Solar Concentrada

Las tecnologías de concentración solar térmica recogen y concentran la radiación del sol para transformarla en energía térmica de alta temperatura. Esta energía térmica puede usarse posteriormente para una amplia gama de aplicaciones térmicas de alta temperatura, como calefacción y refrigeración, calor de proceso, procesamiento de materiales, producción de electricidad o procesos químicos. Los concentradores solares disponibles comercialmente más comunes que existen son: Torre central, colector cilindro parabólico, disco parabólico, y reflector Fresnel lineal (Blanco & Ramírez, 2017).

1.2.3.1 Torre central

Los sistemas de torre central utilizan un campo de espejos distribuidos (helióstatos) que hacen un seguimiento individual del sol y concentran la luz solar en la parte superior de una torre, como se muestra en la Figura I. 4. Al concentrar la luz del sol 600 hasta 1000 veces, alcanzan temperaturas de 800 °C a más de 1000 °C. La energía solar es absorbida por un fluido de trabajo y luego se usa para generar vapor para alimentar una turbina convencional (ESTELA, 2016).



Fuente: www.estelasolar.org

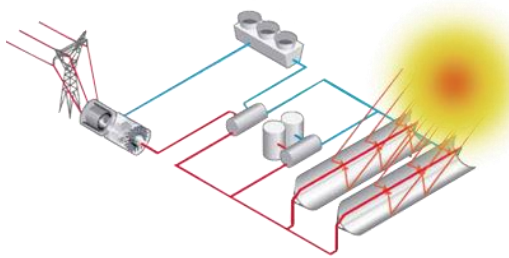


Fuente: www.renovablesverdes.com

Figura I. 4. Torre central.

1.2.3.2 Colector de cilindro parabólico

En el sistema de cilindro como se muestra en la Figura I. 5, la luz del sol se concentra por aproximadamente 70 a 100 veces en los tubos absorbentes, alcanzando temperaturas de funcionamiento de 350 a 550 °C. Un fluido de transferencia de calor es bombeado a través del tubo absorbente que transfiere la energía térmica a un ciclo de potencia de turbina de vapor convencional (ESTELA, 2016).



Fuente: www.estelasolar.org

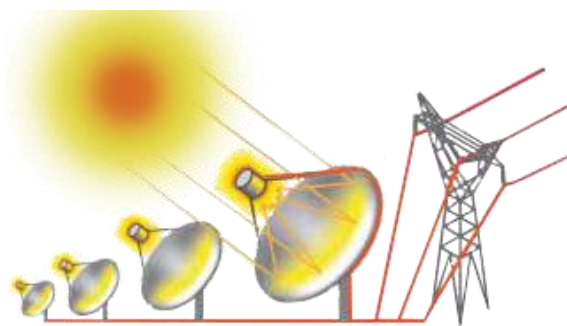


Fuente: www.gmdsol.com

Figura I. 5. Cilindro parabólico.

1.2.3.3 Disco parabólico

Un reflector en forma de plato parabólico concentra la luz solar en un receptor situado en el punto focal del plato. La radiación de haz concentrado se absorbe en el receptor para calentar un fluido o gas (aire) a aproximadamente 750 °C. Este fluido o gas se utiliza para generar electricidad en un pequeño pistón o en el motor Stirling o una microturbina, conectado al receptor. Como se muestra en la Figura I. 6 los canales se diseñan generalmente para realizar el seguimiento del sol a lo largo de un eje, predominantemente de norte a sur (ESTELA, 2016).



Fuente: www.estelasolar.org

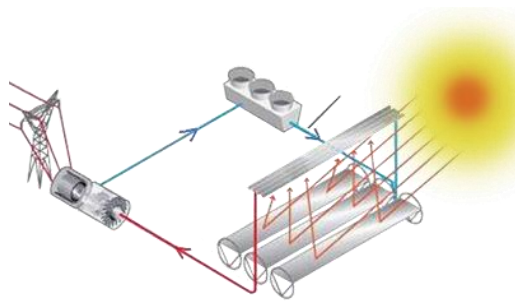


Fuente: www.solar-energia.net

Figura I. 6. Disco parabólico.

1.2.3.4 Reflector Fresnel lineal

El reflector Fresnel lineal también se basa en las filas de colectores solares o bucles. Sin embargo, en este caso, la forma parabólica se consigue por facetas lineales casi planas. La radiación se refleja y se concentra sobre los receptores lineales fijos montados sobre los espejos, combinados o no con concentradores secundarios como se muestra en la Figura I. 7. El alcance de temperatura llega a ser de hasta 500 °C (ESTELA, 2016).



Fuente: www.estelasolar.org



Fuente: www.solar-energia.net

Figura I. 7. Reflector Fresnel lineal.

1.2.4 Planta de termosolar

Aunque la fuente del calor es diferente, la planta termosolar utiliza los mismos procesos de conversión que las centrales eléctricas de combustibles fósiles, la conversión de la energía térmica en energía mecánica (turbina) y de energía mecánica a energía eléctrica (generador).

El potencial de la energía solar concentrada puede mejorarse mediante la incorporación de dos tecnologías con el fin de mejorar la competitividad respecto de los sistemas convencionales: el almacenamiento de energía térmica y los sistemas de reserva de combustible. Ambos sistemas ofrecen la posibilidad de una operación con éxito durante todo el año, proporcionando un suministro de energía estable en respuesta a las demandas de la red eléctrica.

1.2.4.1 Almacenamiento térmico

En la Figura I. 8 muestra cómo funciona el almacenamiento en una planta de termosolar. El exceso de calor acumulado en el campo solar se envía al intercambiador de calor y calienta las sales fundidas que van del tanque frío al tanque caliente. Cuando sea necesario, el calor del tanque caliente puede devolverse al fluido de transferencia de calor y enviarse al generador de vapor (IEA, 2010).

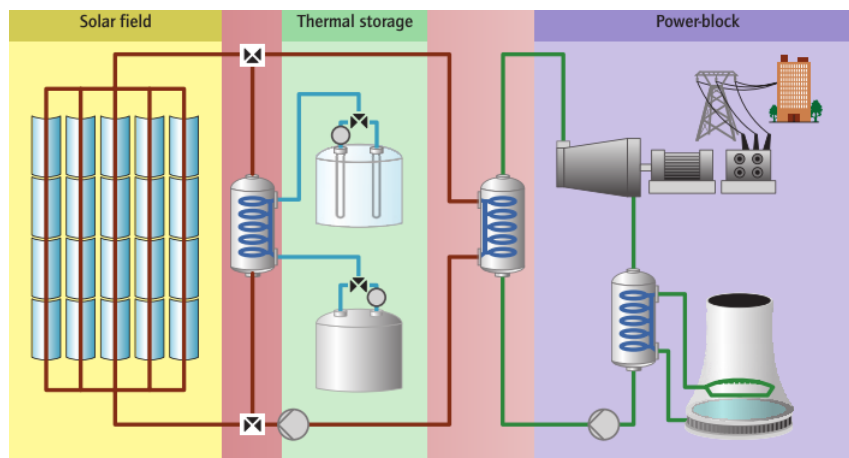


Figura I. 8. Sistema de almacén de energía térmica. Fuente. (www.iea.org)

1.2.4.2 Sistema de respaldo

En la actualidad, todas las plantas termosolares, con o sin almacenamiento, están equipadas con sistemas de respaldo alimentados por combustible que ayudan a regular la producción y garantizan la capacidad, especialmente en los períodos pico. Los quemadores de combustible

(que pueden usar combustibles fósiles, biogás o, eventualmente, combustibles solares) pueden proporcionar energía al fluido de transferencia de calor o al medio de almacenamiento, o directamente al bloque de energía (IEA, 2010).

1.2.5 Energía solar concentrada en México

En México un número mínimo de empresas han incorporado tecnologías de energía solar concentrada. Comisión Federal de Electricidad alista la puesta en operación de la Central de Ciclo Combinado Agua Prieta II en el estado de Sonora. Esta es la primera central de ciclo combinado de última tecnología, en contar con un campo solar que suma a la planta 14 MW. (CFE, 2016). La planta cuenta con un área terrestre de 60 hectáreas con tecnología de tipo cilindro parabólico donde operan 104 colectores solares (NREL, 2016).

Se han instalado en México sistemas de concentradores solares con el propósito de generar, entre los principales usuarios de esta tecnología se reportan principalmente empresas pertenecientes al sector alimenticio como se muestra en la Tabla I. 2 (Valdés, P, 2016):

Tabla I. 2. Instalaciones de energía solar concentrada en México.

EMPRESA	NO. DE CONCENTRADORES	OPERACIÓN
Apasco	-	Aire acondicionado
Canel's	80	Chiller de Absorción
Nestlé	70	Calor de proceso
Huevos Guadalupe	80	Precalentamiento de caldera
Hotel City Express	30	Calentamiento de agua sanitaria

1.3 Sales fundidas

El desarrollo inicial de las sales fundidas como fluido de trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio Nacional Oak Ridge en USA (ORNL por sus siglas en inglés). En los años 50's el equipo de ORNL construyó el primer reactor de sal fundida (MSR por sus siglas en inglés). Durante las siguientes décadas, ORNL operó con éxito el MSR, diseñando un nuevo reactor de criador de sal fundida (MSBR por sus siglas en inglés) que utilizaba torio como el componente fértil del combustible líquido, que contenía como portador mezclas de sales fluoruro de litio y fluoruro de berilio “FLiBe” (Weinberg, 1970).

La información técnica recabada durante las últimas décadas ha sido objeto de interés debidos a dos posibles ventajas como líquido salino refrigerante:

- Alta capacidad de calor volumétrico,
- Alto punto de ebullición.

Las ventajas de las sales fundidas como fluido de transferencia de calor y sistema de almacenamiento térmico prometen un gran desarrollo durante las próximas décadas. El costo del volumen requerido de intercambiadores de calor y bombas se reduce enormemente mediante el uso de sales líquidas en lugar de otros refrigerantes debido a su mayor capacidad de calor volumétrico sin la necesidad de presurizar (Serrano et al., 2013).

Actualmente, las sales fundidas se usan como fluido térmico en plantas de energía solar concentra para producción de energía eléctrica, alrededor del mundo plantas en operación en países como China, España, Italia y USA en conjunto tienen una capacidad instalada de ~145 MW; además países como China, Chile y Marruecos se encuentran en la construcción de plantas con una capacidad de instalación de ~595 MW, el potencial y versatilidad que permiten las sales fundidas hace atractiva la inversión en futuros proyectos de países como Australia, China, Chile, Emiratos Árabes Unidos y Sudáfrica con un capacidad planeada de 1689 MW (NREL, 2018).

Tres parámetros determinan directamente la capacidad de almacenamiento de energía térmica son: punto de fusión, capacidad de calor y densidad.

Las sales fundidas constituyen una gran clase de fluidos, se ha informado que los puntos de fusión y la capacidad de calor aumentan en el siguiente orden: nitratos, cloruros, carbonatos y fluoruros como de observa en la Figura I. 9 (Cabeza et al., 2011; Cárdenas & León, 2014; Hoshi et al., 2005).

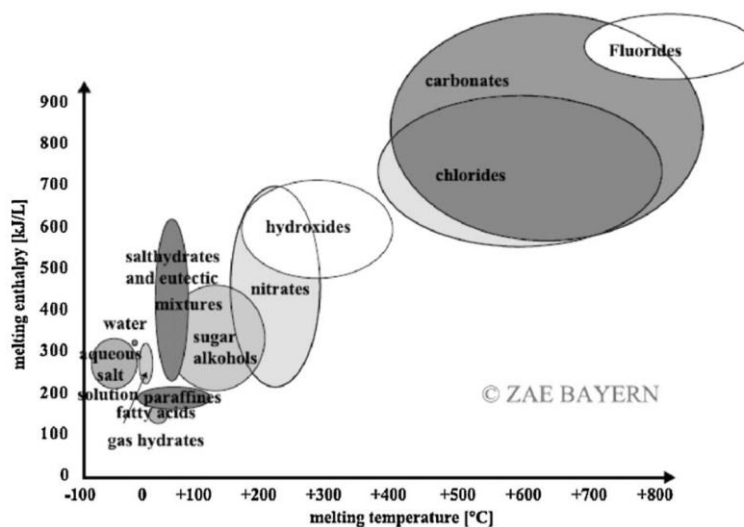


Figura I. 9. Tipos de materiales de cambio de fase. Fuente. (Cabeza et al., 2011).

El punto de fusión para algunas aplicaciones es decisivo, lo que la mezcla de diferentes composiciones y tipos de sales hacen que las propiedades del material sean manejables. Una amplia variedad de puntos de fusión de sistemas de mezcla alcalinos y alcalinotérreos se tiene disponibles en la literatura por lo que se enfatizan cuatro grupos: nitratos, cloruros, carbonatos y fluoruros. Es identificable que el punto de fusión tenga una dependencia respecto al grupo anión debido a que la mayoría tiene el mismo grupo catión.

1.3.1 Punto de fusión

El sistema nitrato de sodio y nitrato de potasio forman mezclas que reducen el punto de fusión aproximadamente hasta 100 °C con respecto a los componentes puros como se observa en la Figura I. 10 (X. Zhang, Tian, Xu, & Gao, 2003). Para el sistema $\text{NaNO}_3:\text{KNO}_3$ 60:40 en porcentaje peso, con punto de fusión de 221 °C y punto de solidificación de 248 °C hacen un sistema con manejo de temperatura alto es, sin embargo, la combinación hace el costo compuesto más bajo, lo que le da el nombre de sal solar y es el compuesto más ampliamente usado comercialmente.

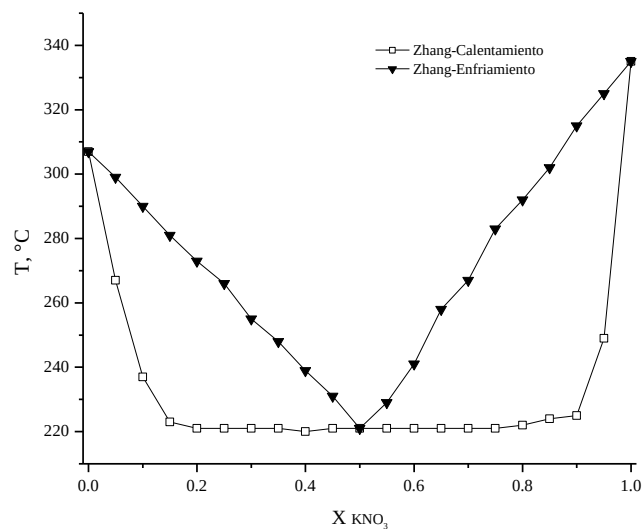


Figura I. 10. Diagrama de fase del sistema NaNO₃-KNO₃. Fuente. (X. Zhang et al., 2003).

En la Tabla I. 3 se enlistan los compuestos puros y algunos sistemas de mezcla de sales de nitratos y nitritos. Se reporta en una patente la mezcla eutéctica de sales Sr(NO₃)₂-NaNO₃-KNO₃ (10:53:37) con una temperatura de 208 °C (Lorman, Pena, Contreras, & Galindo, 2015), sin embargo la mayor proporción de nitrato de potasio representa mayores costos. El sistema NaNO₃-NaNO₂-KNO₃ es una mezcla registrada llamada HITEC cuyo punto de fusión es 142 °C, sin embargo la principal desventaja radica en la necesidad de proteger el compuesto por encima de los 350 °C con gas inerte para evitar oxidación del nitrito por oxígeno (Fernández, Galleguillos, Fuentealba, & Pérez, 2015). El punto eutéctico en el sistema LiNO₃-NaNO₃-KNO₃ se identificó en 118 °C cuyo valor fue muy cercano al predicho por modelo termodinámico, posteriormente el estudio se realizó para una sal cuaternaria LiNO₃-NaNO₃-KNO₃-NaNO₂ donde se identificó un punto de fusión de 99 °C (Mantha, Wang, & Reddy, 2012, 2013).

Tabla I. 3. Temperatura de fusión nitratos y/o nitritos.

COMPUESTO	PUNTO DE FUSIÓN, °C
LiNO ₃	261
NaNO ₃	308
KNO ₃	333
Sr(NO ₃) ₂	570

NaNO ₃ -KNO ₃	221
Sr(NO ₃) ₂ -NaNO ₃ -KNO ₃	208
NaNO ₃ -NaNO ₂ -KNO ₃	142
LiNO ₃ -NaNO ₃ -KNO ₃	118
LiNO ₃ -NaNO ₃ -KNO ₃ -NaNO ₂	99

En la Tabla I. 4 se enlistan los compuestos puros y algunos sistemas de mezcla de sales de carbonatos. Inmediatamente se observan puntos de fusión mayores a los nitratos anteriormente mencionados. Una mezcla eutéctica de sales Li₂CO₃-Na₂CO₃ puede reducir su punto de fusión hasta 120 °C (Jiang, Sun, Bruno, & Li, 2017). De manera similar en punto eutéctico la mezcla de Li₂CO₃-K₂CO₃ reduce hasta aproximadamente 140 °C (Jo & Banerjee, 2011). La mezcla ternaria de carbonatos se puede reducir hasta 220 °C en su punto de fusión (Wu, Ren, Wang, & Ma, 2011).

Tabla I. 4. Temperatura de fusión de carbonatos.

COMPUESTO	PUNTO DE FUSIÓN, °C
Li ₂ CO ₃	618
Na ₂ CO ₃	851
K ₂ CO ₃	891
Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	710
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	498
Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	480
Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	395

En la Tabla I. 5 se enlistan los compuestos puros y algunos sistemas de mezcla de sales de cloruros. La mezcla eutéctica de Na-K-Li puede bajar hasta 270 °C el punto de fusión (Wei et al., 2018).

Tabla I. 5. Temperatura de fusión de cloruros.

COMPUESTO	PUNTO DE FUSIÓN, °C
LiCl	614
NaCl	800
KCl	790
NaCl-KCl-MgCl ₂	385
NaCl-KCl-LiCl	346

En la Tabla I. 6 se enlistan los compuestos puros y algunos sistemas de mezcla de sales de fluoruros. Los son del grupo donde algunos compuestos puros superan los 800 °C para su temperatura de fusión. La mezcla LiF-BeF₂ fue una de las primeras mezclas que se utilizaba como fluido de transferencia térmica. Las mezcla binaria de Na y Be puede reducir su punto de fusión a 340 °C (Raud, Jacob, Bruno, & Steinberg, 2017) La mezcla ternaria de Na, K y Li puede reducir hasta 400 °C el punto de fusión (Serrano et al., 2013)

Tabla I. 6. Temperatura de fusión de fluoruros.

COMPUESTO	PUNTO DE FUSIÓN, °C
LiF	870
NaF	992
KF	858
BeF ₂	555
LiF-KF	492
LiF-BeF ₂	459
NaF-BeF ₂	340
LiF-NaF- KF	454

1.3.2 Capacidad calorífica

Los materiales de almacén de calor sensible se definen como un grupo de materiales que no experimentan cambio de fase alguno en un rango de temperaturas. La cantidad de energía térmica almacenada en la masa de un material puede ser expresada en la siguiente ecuación.

$$Q = \rho \cdot C_p \cdot V \cdot \Delta T \quad (1)$$

donde Q es la cantidad de calor almacenado (J), ρ es la densidad material de almacenamiento ($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_p es el calor específico en un rango de temperaturas de operación ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$), V es el volumen del material de almacenamiento y ΔT es el rango de temperaturas de operación K, en algunos materiales el rango está limitado por la temperatura de cristalización y degradación. La capacidad de almacenar energía térmica sensible en un material determinado depende en gran medida del valor de la cantidad $\rho \cdot C_p$, la capacidad calorífica (Gil et al., 2010).

Los nitratos alcalinos y/o alcalinotérreos han sido tema de investigación para componentes puros como para sistemas multicomponentes a continuación se resumen algunos materiales en su capacidad calorífica. La sal solar es el material comercial convencional y la sal HITEC presentan buena capacidad térmica para rangos de temperatura amplios (Wei et al., 2018). En la sal ternaria la presencia del litio permite bajar la temperatura de fusión sin embargo puede mejorar las propiedades térmicas de los nitratos de sodio y potasio (Robert W Bradshaw, 2009; Coscia et al., 2013). Para la sal cuaternaria donde la presencia de nitrito alcalino aumenta el riesgo en degradar en compuesto inicial (Mantha et al., 2013). Los materiales mencionados de muestran en la Tabla I. 7.

Tabla I. 7. Capacidad calorífica de nitratos y/o nitritos.

COMPUESTO	DENSIDAD, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	CALOR ESPECÍFICO, $\text{kJ kg}^{-1} \text{C}^{-1}$	CAPACIDAD CALORÍFICA, $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3} \text{C}^{-1}$
$\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$, 300 °C	1899	1.495	2839
$\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2\text{-KNO}_3$, 300 °C	1640	1.56	2558
$\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$, 400 °C	1783	1.62	2888
$\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_2$, 300 °C	1858	1.52	2824

Los sistemas de carbonatos presentan mayor capacidad y ligeramente dependientes de la temperatura. Los cloruros presentan menores propiedades de que nitratos haciendo este compuesto poco eficiente recordando también puntos de fusión mucho más altos. Recordando que las sales de fluoruros fueron de las primeras en ser utilizadas como fluido de intercambio,

teniendo un mayor calor específico que permite hacer los sistemas de almacenamiento más pequeños acumulando una gran cantidad de energía incluso con una capacidad calorífica mejor que agua y en operación de altas temperaturas. (Janz, Allen, Bansal, Murphy, & Tomkins, 1979; Serrano et al., 2013). Los materiales mencionados de muestran en la Tabla I. 8

Tabla I. 8. Capacidad calorífica de carbonatos, cloruros y fluoruros.

COMPUESTO	DENSIDAD, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	CALOR ESPECÍFICO, $\text{kJ kg}^{-1} \text{C}^{-1}$	CAPACIDAD CALORÍFICA, $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3} \text{C}^{-1}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 900 °C	1924	1.54	2962
$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$, 600 °C	1962	1.76	3453
$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 600 °C	2037	1.79	3646
LiCl-KCl , 500 °C	1615	1.29	2083
KCl-MgCl_2 , 700 °C	1562	1.155	1804
LiF-BeF_2 , 700 °C	1937	2.385	4619
LiF-NaF-KF , 700 °C	1972	1.88	3707
LiF-NaF-BeF_2 , 600 °C	2043	2.2	4494

1.4 Nanofluidos

Diversas investigaciones han llevado al crecimiento de partículas de tamaño controlado. Clusters de Cu de tamaño de 10-25 Å se han producido (Bowles, Kolstad, Calo, & Andres, 1981). La dispersión de una pequeña cantidad de partículas ultrafinas en un líquido ha sido estudiada, para identificar como este puede ser alterado en su conductividad térmica. Agua como fluido base se estudió en presencia de finas partículas de Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 de tamaño de 13, 12 y 27 nm respectivamente. Los sistemas agua- Al_2O_3 y agua- TiO_2 presentaron incremento en su conductividad térmica, sin embargo, el sistema agua- SiO_2 no tuvo un cambio significativo (Masuda et al., 1993). Otro estudio con nanopartículas de CuO se dispersaron en agua a una concentración de 5 % en volumen el resultado presento un incremento de un 60 % comparada en la conductividad térmica del agua pura. El contexto de nanofluido nace a partir de la incorporación de sólidos en escala nanométrica en un medio continuo o líquido es conceptualizado como un idea innovadora (Choi & Eastman, 1995).

La sal fundida como un medio continuo permite estudiar la incorporación de nanopartículas y el efecto en las propiedades térmicas. En particular el calor específico se estudia en un contexto por presentar alternativas en nuevos materiales o materiales mejorados para que tecnologías renovables sean más eficientes.

Shin y Banerjee (2011a) presentaron el primer reporte de sales fundidas con un estudio en una mezcla eutéctica de carbonatos $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3$ (62:38 % en peso) dopada con nanopartículas de SiO_2 de 10 nm a 1 % en peso donde el nanofluido fue mejorado en su calor específico ~25 % comparado con la mezcla eutéctica pura. Concluyen que la mejora en el calor específico puede ser potencialmente debido a la alta energía superficial específica de las nanopartículas. El mismo año realizaron un segundo reporte (Shin & Banerjee, 2011b) con una mezcla eutéctica de cloruros $\text{BaCl}_2:\text{NaCl}:\text{CaCl}_2:\text{LiCl}$ (34.6:12.5:40:12.9 % en peso) dopada con nanopartículas de SiO_2 de ~20-30 nm a 1 % en peso, donde el nanofluido presento un mejora en su calor específico de ~14 % comparado con la mezcla eutéctica pura, proponen tres mecanismos por los cuales puede ser explicado el efecto en el calor específico; en la Figura I. 11 se representan el Modo 1 donde la capacidad térmica mejorada en nanopartícula es debido a que los átomos de la superficie de la nanopartícula están menos limitados debido al menor número de enlaces. Dado que los enlaces pueden ser "visualizados" para actuar como resortes,

los átomos de la superficie vibran a una frecuencia natural más baja y amplitudes más altas lo que resulta en una energía superficial más alta;

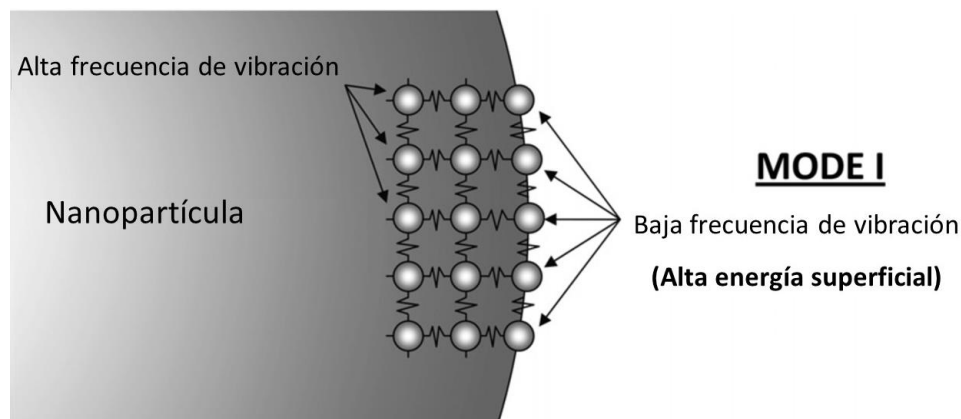


Figura I. 11. Mode I El esquema muestra almacenamiento de energía que surge de la alta energía superficial.

en la Figura I. 12 se representa el Modo 2 que ve la resistencia térmica como alancén de energía debido a las interacciones interfaciales de las energías vibracionales entre los átomos de nanopartículas y moléculas interfaciales líquidas circundantes;

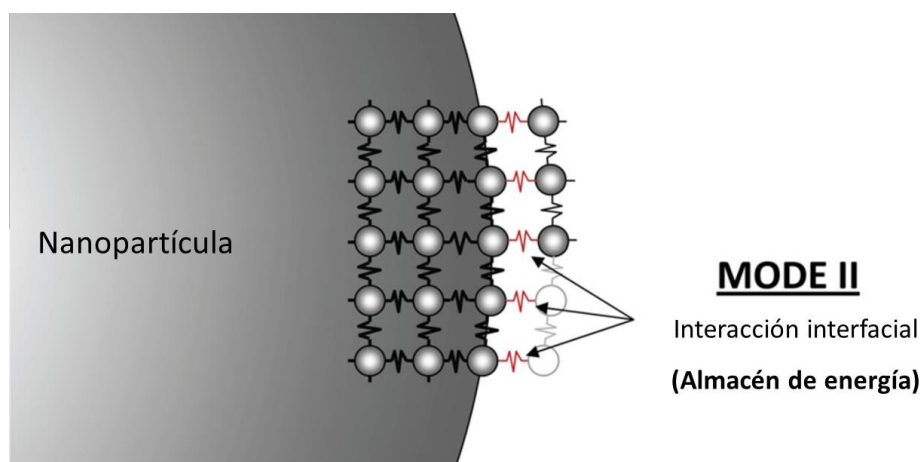


Figura I. 12. Mode II El esquema muestra el almacenamiento de energía que surgen de las interacciones interfaciales entre moléculas líquidas y átomos reticulares.

la Figura I. 13 representa el Modo 3 que concibe la existencia de una capa semisólida que se adhiere a la superficie de átomos de la nanopartícula que generalmente tiene propiedades térmicas más altas que el líquido debido a la reducción en el espaciamiento intermolecular

similar a la estructura reticular de la nanopartícula en la superficie (en comparación con el mayor espaciamiento intermolecular que tiene el líquido a granel).

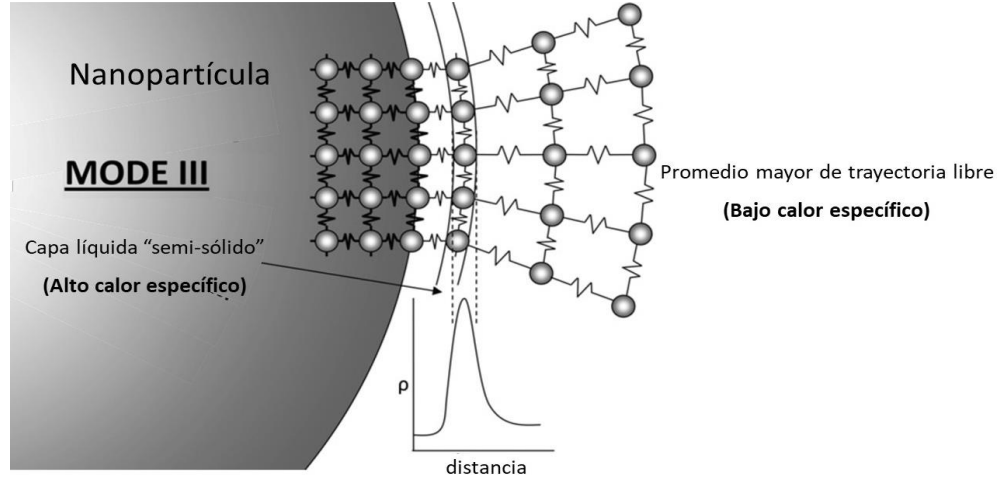


Figura I. 13. Mode III El esquema muestra el almacenamiento de energía que surge de una capa de moléculas semisólidas que se adhieren a los átomos reticulares de la superficie.

La predicción del calor específico de los nanofluidos generalmente se hace asumiendo un equilibrio térmico entre las nanopartículas y el fluido circundante como se observa en la ecuación 2. De acuerdo a las regla de la mezcla, la adición de nanopartículas que presenta un valor menor de calor específico que el fluido base da como resultado una disminución de calor específico del nanofluido (Andreu et al., 2014) (Chieruzzi et al., 2013):

$$C_{p_{nf}} = \frac{(\phi \rho C_p)_{np} + (\phi \rho C_p)_f}{(\phi \rho)_{np} + (\phi \rho)_f} \quad (2)$$

donde C_p es calor específico, ϕ es la fracción de volumen, ρ es la densidad, y los subíndices np, nf y f se refieren a nanopartículas, nanofluido y fluido de base respectivamente.

Particularmente, el calor específico de la sal solar de $\approx 1.5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ y el de algunas nanopartículas cerámicas es muy similar $< 2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ (Muñoz, Nieto, Iparraguirre, García, & Sala, 2018).

En la Tabla I. 9 se enlista la capacidad de calor molar a presión constante de algunos materiales representativos de semiconductores y otros sólidos cristalinos en función de la temperatura en el rango de 200 a 600 K (Lide, 2004).

Tabla I. 9. Capacidad de calor molar.

TEMPERATURA, K	CALOR MOLAR, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$			
	Al_2O_3	CuO	SiO_2	Grafito
200	51.12	34.80	32.64	5.01
250	67.05	-	39.21	6.82
300	79.45	42.41	44.77	8.58
350	88.91	44.95	49.47	10.24
400	96.14	46.78	53.43	11.81
500	106.17	49.19	59.64	14.62
600	112.55	50.83	64.42	16.84

La combinación de sales inorgánicas y diferentes nanopartículas ha sido revisada en la literatura y se resumen en la Tabla I. 10.

Tabla I. 10. Resumen de trabajos publicados en nanofluidos a base de sales fundidas.

	REFERENCIA	COMPOSICIÓN DE LA SAL BASE	NANOESTRUCTURAS	PREPARACIÓN NANOCOMPUESTO	RESULTADO		
					CALOR SENSIBLE	TEMPERATURAS	CALOR LATENTE
1	(Shin & Banerjee, 2011a)	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{K}_2\text{CO}_3$ (62:38 % peso)	SiO_2 a 1% peso, 10 nm	$\text{Sal}+\text{NP}'\text{s}+\text{Agua}\rightarrow\text{S}\rightarrow\text{E}$	$\text{Cp}+18\sim24\%$	-	-
2	(Shin & Banerjee, 2011b)	$\text{BaCl}_2+\text{NaCl}+\text{CaCl}_2+\text{LiCl}$ (34.6:12.5:40:12.9 % peso)	SiO_2 a 1% peso, 20-30nm	$\text{Sal}+\text{NP}'\text{s}+\text{Agua}\rightarrow\text{S}\rightarrow\text{E}$	$\text{Cp}+14.5\%$	-	-
3	(Jo & Banerjee, 2011)	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{K}_2\text{CO}_3$ (62:38 % mol)	MWCNT a 1% peso D: 10-30 nm y L: 5 μm Grafito a 1% peso 200 nm	$\text{SF}+\text{NP}'\text{s}+\text{Agua}+\text{Sal}\rightarrow\text{S}\rightarrow\text{E}$	$\text{Cp}+17\%$ $\text{Cp}+21\%$	-	$\Delta\text{H}_f-0.05\%$ $\Delta\text{H}_f-2.3\%$
4	(Dudda & Shin, 2012)	$\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ (60:40 % peso)	SiO_2 a 1% peso, 5 nm SiO_2 a 1% peso, 30 nm	$\text{Sal}+\text{NP}'\text{s}+\text{Agua}\rightarrow\text{S}\rightarrow\text{E}$	$\text{Cp}+19\%$ $\text{Cp}+25\%$	-	-
5	(Tiznobaik & Shin, 2013)	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{K}_2\text{CO}_3$ (62:38 % mol)	SiO_2 a 1% peso, 5 nm SiO_2 a 1% peso, 10 nm SiO_2 a 1% peso, 30 nm SiO_2 a 1% peso, 60 nm	$\text{Sal}+\text{NP}'\text{s}+\text{Agua}\rightarrow\text{S}\rightarrow\text{E}$	$\text{Cp}+24\%$ $\text{Cp}+26\%$ $\text{Cp}+23\%$ $\text{Cp}+26\%$	-	-
6	(Shin & Banerjee, 2013)	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{K}_2\text{CO}_3$ (62:38 % mol)	SiO_2 a 1.5% peso, 2~20 nm	$\text{Sal}+\text{NP}'\text{s}+\text{Agua}\rightarrow\text{S}\rightarrow\text{E}$	$\text{Cp}+118\sim124\%$	-	-
7	(Lu & Huang, 2013)*	$\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ (60:40 % peso)	Al_2O_3 0.9 a 4.6% vol (13nm, 90nm)	$\text{Sal}+\text{NP}'\text{s}+\text{Agua}\rightarrow\text{S}\rightarrow\text{E}\rightarrow\text{F}$	$\text{Cp}-10\%$	-	-
8	(Dudda & Shin, 2013)	$\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ (60:40 % peso)	SiO_2 a 1% peso, 5 nm SiO_2 a 1% peso, 10 nm SiO_2 a 1% peso, 30 nm SiO_2 a 1% peso, 60 nm	$\text{Sal}+\text{NP}'\text{s}+\text{Agua}\rightarrow\text{S}\rightarrow\text{E}$	$\text{Cp}+10\%$ $\text{Cp}+13\%$ $\text{Cp}+21\%$ $\text{Cp}+28\%$	-	-
9	(Chieruzzi et al., 2013)	$\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ (60:40 % peso)	SiO_2 a 1% peso, 7 nm Al_2O_3 a 1% peso 13 nm TiO_2 a 1% 20 nm $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ a 1%, 2-200 nm	$\text{Sal}+\text{NP}'\text{s}+\text{Agua}\rightarrow\text{S}\rightarrow\text{E}$	$\text{Cp}+0.8\%$ $\text{Cp}+5.9\%$ $\text{Cp}-6.3\%$ $\text{Cp}+22.5\%$	OS-0.5%, PF-0.7% OS-0.3%, PF-1% OS+1%, PF-0.5% OS-5%, PF-3%	$\Delta\text{H}_f+15\%$ $\Delta\text{H}_f+15\%$ $\Delta\text{H}_f+5\%$ $\Delta\text{H}_f+16\%$
10	(Jo & Banerjee, 2014)	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{K}_2\text{CO}_3$ (62:38 % mol)	Grafito 0.1% peso, 50nm	$\text{SF}+\text{NP}'\text{s}+\text{Agua}+\text{Sal}\rightarrow\text{S}\rightarrow\text{E}$	$\text{Cp}+57\%$	-	-
11	(Shin & Banerjee, 2014)	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{K}_2\text{CO}_3$ (62:38 % mol)	Al_2O_3 a 1% peso, 10 nm	$\text{Sal}+\text{NP}'\text{s}+\text{Agua}\rightarrow\text{S}\rightarrow\text{E}$	$\text{Cp}+32\%$	-	-
12	(Ho & Pan, 2014)	$\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2+\text{NaNO}_3$ (53:40:7 % mol)	Al_2O_3 0.016% peso, 50 nm Al_2O_3 0.063% peso, 50 nm	$\text{Sal}+\text{NP}'\text{s}+\text{Agua}\rightarrow\text{S}\rightarrow\text{E}$	$\text{Cp}+9.6\%$ $\text{Cp}+19.9\%$	-	-

			Al ₂ O ₃ 0.125% peso, 50 nm Al ₂ O ₃ 0.25% peso, 50 nm Al ₂ O ₃ 0.5% peso, 50 nm Al ₂ O ₃ 1% peso, 50 nm Al ₂ O ₃ 2% peso, 50 nm		Cp+12.7% Cp+9.6% Cp+7.8% Cp+6.5% Cp-2.7%		
13	(Andreu et al., 2014)	NaNO ₃ +KNO ₃ (60:40 % peso)	SiO ₂ a 0.5% peso, 12 nm SiO ₂ a 1% peso, 12 nm SiO ₂ a 1.5% peso, 12 nm SiO ₂ a 2% peso, 12 nm	Sal+NP's+Agua→S→E	Cp+3.41% Cp+25.03% Cp+2% Cp+3.69%	-	-
14	(Shin & Banerjee, 2015)	Li ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃ (62:38 % peso)	SiO ₂ a 1% peso, 10 nm	Sal+NP's+Agua→S→E	Cp+10%	-	-
15	(Devaradjane & Shin, 2015)	NaNO ₃ +KNO ₃ +Ca(NO ₃) ₂ (39.1:28.5:32.4 % peso)	SiO ₂ a 1% peso, 30 nm	Sal+NP's+Agua→S→E	Cp+19%	-	-
16	(Chieruzzi, Miliuzzi, Crescenzi, Torre, & Kenny, 2015)	KNO ₃ (100% peso)	SiO ₂ a 1% peso, 7 nm Al ₂ O ₃ a 1% peso, 13 nm SiO ₂ + Al ₂ O ₃ a 1% peso, 2-200nm	Sal+NP's+Agua→S→E	Cp+6.1% Cp-7.8% Cp-3.4%	OS-0.6% OS-0.7% OS-0.5%	ΔH _f +12% ΔH _f +0.5% ΔH _f -9%
17	(Lasfargues et al., 2015)	NaNO ₃ +KNO ₃ (60:40 % peso)	CuO a 0.1% peso, 29 nm CuO a 0.5% peso, 29 nm CuO a 1% peso, 29 nm CuO a 1.5% peso, 29 nm TiO ₂ a 0.1% peso, 34 nm TiO ₂ a 0.5% peso, 34 nm TiO ₂ a 1% peso, 34 nm TiO ₂ a 1.5% peso, 34 nm	Sal+NP's+Agua→S→E	Cp+10.48% Cp+9.18% Cp+8.49% Cp+2.19% Cp+1.57% Cp+4.95% Cp+4.72% Cp+4.85%	PF+0.1% PF-0.03% PF-0.3% PF+1.2% PF+0.6% PF+0.9% PF+0.9% PF+1%	ΔH _f +2% ΔH _f -0.3% ΔH _f -4% ΔH _f -8% ΔH _f +3.8% ΔH _f +1% ΔH _f +0.5% ΔH _f +1%
18	(Schuller et al., 2015)	NaNO ₃ +KNO ₃ (60:40 % mol)	Al ₂ O ₃ a 0.125% peso, 40 nm Al ₂ O ₃ a 0.25% peso, 40 nm Al ₂ O ₃ a 0.5% peso, 40 nm Al ₂ O ₃ a 0.75% peso, 40 nm Al ₂ O ₃ a 1% peso, 40 nm Al ₂ O ₃ a 1.5% peso, 40 nm Al ₂ O ₃ a 2% peso, 40 nm	Sal+NP's+Agua→S→E	Cp+15% Cp+10% Cp+20% Cp+24% Cp+30% Cp+24% Cp+14%	-	-
19	(Lasfargues et al., 2016)	NaNO ₃ +KNO ₃ (60:40 % peso)	TiOSO ₄ a 1% peso 16 nm TiOSO ₄ a 2% peso 16 nm TiOSO ₄ a 3% peso 16 nm	Sal+NP's →T→F	- - Cp+7.5%	PF-1.2% PF-1.3% PF-1.3%	ΔH _f -0.6% ΔH _f -2% ΔH _f -5%
20	(Xie et al., 2016)	NaNO ₃ +KNO ₃ (60:40 % peso)	Grafeno 0.1 % peso D: 10-20 μm y δ: 5-20 nm Grafeno 0.5 % peso D: 10-20 μm y δ: 5-20 nm Grafeno 1.0 % peso D: 10-20 μm y δ: 5-20 nm Grafeno 1.5 % peso D: 10-20 μm y δ: 5-20 nm	Sal→T→F NP's+SF→S→+Sal→S→E	Cp-15.2% Cp+7.9% Cp+16.7% Cp+9.4%	OS-0.7% OS-2.3% OS-4.7% OS-5.7%	ΔH _f -2.6% ΔH _f -12.5% ΔH _f -9% ΔH _f -12.7%

			Grafeno 2.0 % peso D: 10-20 μm y δ : 5-20 nm Grafeno 2.5 % peso D: 10-20 μm y δ : 5-20 nm		Cp+2.9% Cp+0.7%	OS-6.1% OS-9.3%	ΔH_f -16.5% ΔH_f -21.8%
21	(L. Zhang et al., 2016)	KNO_3 - NaNO_3 - LiNO_3 + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6:1:2:2 relación en peso)	SiO_2 1% peso 20 nm	$\text{Sal}+\text{NP}'\text{s}+\text{Agua} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{E}$	Cp+20.4%	-	-
22	(Madathil et al., 2016)	KNO_3 - LiNO_3 + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (67:14:19 % peso)	MoS_2 0.5% peso 200 nm MoS_2 1% peso 200 nm MoS_2 1.5% peso 200 nm CuO 0.5% peso 200 nm CuO 1% peso 200 nm CuO 1.5% peso 200 nm	$\text{Sal}+\text{NP}'\text{s}+\text{Agua} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{E} \rightarrow \text{T}$	Cp+14% - - Cp+2% - -	PF+0.1% PF+0.3% PF-0.8% PF-0.1% PF+0.4% PF-0.4%	ΔH_f +112% ΔH_f +132% ΔH_f +135% ΔH_f +173% ΔH_f +118% ΔH_f +101%
23	(Chieruzzi, Cerritelli, Miliozzi, & Torre, 2017)	NaNO_3 + KNO_3 (60:40 % peso)	SiO_2 a 1% peso, 7 nm Al_2O_3 a 1% peso 13 nm SiO_2 + Al_2O_3 a 1%, 2-200 nm	$\text{Sales} \rightarrow \text{F}$ $\text{Sal}+\text{NP}'\text{s} \rightarrow \text{T}$	Cp+2.6% Cp+2.8% Cp+18.6%	PF-1% PF-0.8% PF+0.1%	ΔH_f +6.5% ΔH_f +2.7% ΔH_f +2.7%
24	(Hu, He, Zhang, & Wen, 2017)	NaNO_3 + KNO_3 (60:40 % peso)	Al_2O_3 a 0.5% peso, 20 nm Al_2O_3 a 1% peso, 20 nm Al_2O_3 a 1.5% peso, 20 nm Al_2O_3 a 2% peso, 20 nm	$\text{Sal}+\text{NP}'\text{s}+\text{Agua} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{E}$	Cp+1.9% Cp+5.8% Cp+7% Cp+8.3%	-	Q+2% Q+5.4% Q+6.7% Q+7.9%
25	(Qiao, Lasfargues, Alexiadis, & Ding, 2017)	KNO_3 (100 % peso)	SiO_2 0.5% peso, 20 nm SiO_2 1% peso, 20 nm SiO_2 2% peso, 20 nm SiO_2 4% peso, 20 nm	$\text{Sal}+\text{NP}'\text{s}+\text{Agua} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{E}$	Cp+7% Cp+15% Cp+11% Cp+2%	-	-
26	(Luo et al., 2017)	NaNO_3 + KNO_3 (60:40 % peso)	Cu_2O_4 a 0.1% 20 nm Cu_2O_4 a 0.5% 20 nm	$\text{Sal}+\text{NP}'\text{s} \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{F} \rightarrow \text{T}$	Cp+6.86% Cp+11.48%	-	-
27	(Z. Zhang et al., 2017)	Li_2CO_3 + Na_2CO_3 + K_2CO_3 (32.1:33.4:34.5 % peso)	Grafito Expandido 1 % peso D: 2-20 mm y L: 5-150 mm Grafeno 1 % peso D: 10-20 μm y L: 5-10 mm MWCNTs 1 % peso D: 10-20 μm y L: 10-30 μm	$\text{Sal}+\text{SF}+\text{NP}'\text{s}+\text{Agua} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{E}$	Cp+5% Cp+14% Cp+7%	PF-0.6% :PS-1% PF-0.3% :PS-0.5% PF-0.4% :PS-0.04%	ΔH_f -15% : ΔH_s -5% ΔH_f -20% : ΔH_s -11% ΔH_f -18% : ΔH_s -10%
Cp: Calor específico, PF: Punto de fusión, PS: Punto de solidificación, OS: Onset ΔH_f : Calor latente de fusión: ΔH_s : Calor latente de solidificación :S: proceso ultrasonificación E: proceso de evaporación, T: proceso de trituración, F: proceso de fundición, SF: Surfactante							

La mezcla eutéctica binaria de carbonatos $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:K}_2\text{CO}_3$ (62:38 % mol) se continuó estudiando con la presencia de nanopartículas de SiO_2 , Al_2O_3 y nanoestructuras a base de carbono como MWCNT y grafito. Tiznobaik y Shin (2013) realizaron el estudio con nanopartículas de SiO_2 con diferente tamaño (5,10, 30 y 60 nm) al 1 % en peso, los resultados mostraron que los cuatro nanomateriales mejoraron el calor específico en ~25% con respecto a la mezcla eutéctica pura independientemente del tamaño de nanopartícula. Shin y Banerjee (2013) estudiaron la misma mezcla con la presencia de nanopartículas de SiO_2 de 2-20 nm al 1.5 % en peso mostrando resultados de mejor en el calor específico en la fase sólida de 38-54 % y en la fase líquida de 118-124 % comparado con la mezcla eutéctica pura. El estudio propuso un modelo predictivo que se encuentra en concordancia con los datos experimentales donde toma encuentra fluido, nanopartícula y un parámetro que define como fase comprimida. Un segundo estudio (Shin & Banerjee, 2015) con nanopartículas de SiO_2 de 10 nm a 1 % en peso mostró una mejor en el calor específico de 5-15 %, exponen que el aumento se debe a la formación de nanoestructuras interconectadas a partir de compuestos salinos inducidos por la adición de nanopartículas. Los autores (Shin & Banerjee, 2014) continuaron analizando la mezcla eutéctica de sales con nanopartículas de alúmina de ~10 nm dispersadas en 1 % en peso mostrando resultados en la mejora del calor específico en un ~32% respecto a la mezcla eutéctica pura. Los autores proponen que los nanofluidos de sal líquida tiene “sales (la base del nanofluido)” que conforman una cadena estructurada cerca de las nanopartículas debido la interacción iónica entre sales y nanopartículas, el fenómeno puede afectar significativamente su propiedad de almacenamiento, es decir, una capacidad de calor específica. Por lo que concluye que el mecanismo propuesto de que las nanoestructuras tipo cadena por la mezcla eutéctica de sales (la base de nanofluido) inducidas por las nanopartículas son las principales responsables de la capacidad térmica específica mejorada y no hay una contribución directa de las nanopartículas en la mejora de la capacidad térmica específica. Sobre la misma mezcla eutéctica de sales de carbonatos se estudió la influencia de materiales a base de carbono (Jo & Banerjee, 2011) MWCNT de diámetro 10-30 nm y longitud 5 μm al 1 % en peso mostrando resultados de mejor en el calor específico en la fase sólida de 4 % y en la fase líquida de 17 %, grafito de 200 nm al 1 % en peso mostró resultados mejores en el calor específico en la fase sólida de 15-17 % y en la fase líquida de 21 % respecto a la mezcla eutéctica pura, donde observaron que el calor

específico de los nanomateriales de CNT disminuyó monotónicamente con ciclos térmicos sucesivos en los experimentos de DSC. La aglomeración progresiva de los nanotubos es potencialmente responsable de la disminución observada en el calor específico con cada ciclo térmico sucesivo, esto implica que la aglomeración de las nanopartículas conduciría a una reducción drástica en el área de superficie por unidad de masa de las nanopartículas y, por lo tanto, los valores específicos de capacidad calor de la mezcla. Las imágenes SEM de los CNT en las muestras de nanocompuestos confirmaron la aglomeración de los nanotubos. (Jo & Banerjee, 2014) Grafito de 50 nm al 0.1 % en peso mostró resultados mejores en el calor específico en la fase sólida de 40 % y en la fase líquida de 57 % respecto a la mezcla eutéctica pura, donde también proponen la formación de una capa líquida comprimida en la superficie de las nanopartículas de grafito.

Una segunda mezcla eutéctica binaria de nitratos $\text{NaNO}_3\text{:KNO}_3$ (60:40 % en peso) se estudió con la presencia de nanopartículas de SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, CuO , TiO_2 , TiOSO_4 y CuC_2O_4 como precursores de CuO y TiO_2 , además material a base de carbono como grafeno. Dudda y Shin (2012) realizaron un estudio con nanopartículas de SiO_2 de 5 y 30 nm al 1 % en peso mostraron resultados de mejora en el calor específico para tamaño de nanopartículas de 5 nm en la fase sólida de 30 % y en la fase líquida de 19 % para tamaño de nanopartículas de 30 nm en la fase sólida de 35 % y en la fase líquida de 25 % en comparación a la mezcla eutéctica pura. (Dudda & Shin, 2013) en un posterior estudio con nanopartículas de SiO_2 con diferente tamaño (5,10, 30 y 60 nm) al 1 % en peso, en los resultados se encontró que la mejora promedio de calor específico de los nanocompuestos dopados con nanopartículas de 5 nm, 10 nm, 30 nm y 60 nm es del 3-10 % en la fase sólida y del 8-24 % en la fase líquida, dado que las nanopartículas tienen un área de superficie específica excepcionalmente grande, esto puede amplificar significativamente la contribución de la energía de la superficie sobre el calor específico. Andreu-Cabedo et al., (2014), realizó un estudio con SiO_2 de tamaño 12 nm con diferente concentración en masa de sólidos (0.5,1, 1.5 y 2 % en peso) mostraron resultados de mejora en el calor específico de 25% para la concentración de 1 % en peso y en promedio 2-3.5 % para el resto de las concentraciones. El área de superficie de las nanopartículas disponibles se evaluó mediante dos metodologías diferentes en los nanofluidos a base de sal: uno procesando imágenes SEM de muestras de nanofluido sólido y el otro disolviendo el nanofluido a base de

sal ya fundido y utilizando técnicas de dispersión de luz dinámica. Las mejoras de calor específico medidas para las diferentes concentraciones se relacionaron con las áreas de superficie de nanopartículas calculadas disponibles, lo que sugiere que este es un parámetro clave en el aumento en el calor específico. Lu y Huag (2013) realizaron un estudio con nanopartículas de Al_2O_3 de 13 y 90 nm y concentraciones de 0.9, 2.7 y 4.6 % volumen en los resultados encontraron que la reducción del calor específico del nanofluido cuando se reduce el tamaño de nanopartícula se debe al efecto de nanocapa, ya que la contribución de la nanocapa aumenta a medida que el tamaño de partícula se reduce para una fracción de volumen dada. Hu et al (2017) estudiaron la influencia de nanopartículas de Al_2O_3 de 20 nm a diferente concentración en masa de sólidos (0.5, 1, 1.5 y 2 % en peso), los resultados mostraron que la mejora del calor específico de los nanocompuestos varía del 1.9 % al 8.3 % en concordancia con el aumento en la fracción de masa de las nanopartículas agregadas. Los resultados de simulación de calor específico coincidieron bien con los datos experimentales. Un estudio realizado recientemente por Hu et al., (2018) con nanopartículas de Al_2O_3 de 10-20 nm a diferentes concentraciones (0.5, 1, 1.5 y 2 % en peso), los resultados mostraron que la mejora del calor específico de los nanocompuestos varía del 3.2 % al 12.4 % con un aumento en la fracción de masa de las nanopartículas agregadas, se investigaron numéricamente las características de transferencia de calor por convección forzada mediante un modelo en masa para simular el rendimiento de la transferencia de calor. Xie et al., (2016) estudiaron la mezcla eutéctica con nanopartículas grafeno de $D: 10\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$ y $\delta: 5\text{-}20\text{ nm}$ y concentraciones de 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2 y 2.5 % en peso los resultados en el calor específico mostraron que cuando la concentración de nanopartículas es $<1\%$ (mejora del 16%) alcanzó un valor máximo, para concentraciones $>1\%$ el calor específico disminuyó. Chieruzzi et al., (2013) estudiaron la mezcla eutéctica con nanopartículas SiO_2 , Al_2O_3 y una mezcla de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ de tamaño 7, 13 y 2-200 nm respectivamente a diferentes concentraciones (0.5, 1 y 1.5 % en peso), donde particularmente, el mejor resultado lo tuvo la adición de 1 % en peso de nanopartículas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una mejora en el calor específico de 57 % en la fase sólida y del 22 % en la fase líquida en comparación a la mezcla eutéctica de sales puras, el análisis SEM realizado sugiere altas energías superficiales específicas asociadas con la alta área superficial de las nanopartículas por unidad de volumen. En 2017 Chieruzzi et al., (2017) estudiaron el mismo

sistema de mezcla eutéctica de sales puras y nanopartículas particularmente al 1 % en peso donde mostró que el mejor resultado lo tuvo la adición de nanopartículas de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una mejora en el calor específico de 52.1 % en la fase sólida y del 18.6 % en fase líquida, donde por un procedimiento innovador de mezclado se investigó el efecto en los parámetros de tiempo y velocidad. Lasfargues et al., (2015) estudiaron la dispersión de nanopartículas de CuO y TiO_2 de tamaño 29 y 34 nm respectivamente a diferentes concentraciones (0.1, 0.5, 1 y 1.5 % en peso) los resultados mostraron que para nanopartículas de CuO reveló una dependencia de la concentración donde la proporción más baja (0.1 % en peso) promovió el mayor aumento en el calor específico de 10.48 % y con una disminución sucesiva al calor específico al aumento de la concentración de CuO (10.48% para 0.1 % en peso, 9.18 % para 0.5 % en peso, 8.49 % para 1.0 % en peso y 2.19 % para 1.5 % en peso), sin embargo, para nanopartículas de TiO_2 condujo a un aumento en el calor específico similar de 5.0 % con nanopartículas de 0.5, 1 y 1.5 % en peso. El análisis por SEM mostró grupos de nanopartículas de CuO y no fue el caso para TiO_2 que mostró una capa interconectada en lugar de clústers, concluyen que se cree que la producción de pequeños aglomerados/nanoestructuras podría tener un impacto beneficioso en la mejora de calor específico. Lasfargues et al., (2016) posteriormente realizaron un estudio para nanopartículas de TiO_2 a partir del precursor TiOSO_4 a diferentes concentraciones (1, 2 y 3 % en peso) los resultados mostraron la producción de nanopartículas de tamaño homogéneo (16.35 nm) aunque altamente aglomeradas. Resultados DSC mostraron un aumento significativo solamente con concentración de nanopartículas de 3 % en peso de TiOSO_4 de 7.5 % en el calor específico comparado con la mezcla eutéctica de sales puras, además el mapeo EDX reveló que los iones de potasio podrían acumularse más estrechamente en la nanopartícula de TiO_2 que el sodio. Luo et al., (2017) estudiaron nanopartículas de CuO a partir del precursor $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ a diferentes concentraciones (0.1, 0.5, 1, 2 y 3 % en peso) los resultados mostraron un promedio de nanopartícula de 10-20 nm, la mejora máxima fue concentración de 0.5 % en peso con incremento en el calor específico de 7.96 % en la fase sólida y del 11.48 % en fase líquida en comparación de la mezcla eutéctica de sales.

Ho y Pan (2014) estudiaron la mezcla eutéctica de sales ternaria de $\text{NaNO}_3\text{:NaNO}_2\text{:KNO}_3$ (53:40:7 % mol) con nanopartículas de Al_2O_3 de 50 nm de tamaño a diferente concentración (0.016 hasta 2 % en peso) los resultados mostraron que la máxima mejora en el calor específico

fue de 19.9 % con 0.063 % en peso de nanopartículas comparado con la mezcla eutéctica ternaria pura, además con una disminución sucesiva al calor específico por el aumento de la concentración de Al_2O_3 . El análisis SEM reveló que la mezcla ternaria con concentración de 0.063 % en peso de nanopartículas presenta una dispersión uniforme con insignificantes aglomerados, por el contrario, la concentración de 2 % en peso presenta una alta presencia de aglomerados. Zhang et al., (2016) estudiaron la mezcla eutéctica de sales cuaternaria de $\text{KNO}_3:\text{NaNO}_2:\text{LiNO}_3:\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6:1:2:2 relación en peso) con la presencia de nanopartículas de SiO_2 de 20 nm de tamaño a 1 % en peso los resultados mostraron una mejora promedio alcanzada de 19.4 % en contraste a la mezcla eutéctica cuaternaria el estudio concluye que la dispersión de las nanopartículas está fuertemente influenciada por el tiempo de ultrasonificación, que muestra una relación lineal con el calor específico del nanofluido. Una investigación reciente realizado por Zhang et al., (2017) en una mezcla eutéctica ternaria de $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3$ (32.1:33.4:34.5 % en peso) se estudió la influencia de Grafito expandido (D; 0.2-20 mm y L; 50-150 mm) con estructura tridimensional, nanoláminas grafeno (D: 4-20 nm, capas <20 y L; 5-10 mm) con estructura bidimensional y nanotubos de carbono de pared múltiple (Dext; 20-30 nm, Dint; 5-10 nm y L; 10-30 μm) con estructura unidimensional, al 1 % en peso, los resultados mostraron que en los tres materiales de carbono aumentan el calor específico, GNS, MWCNT, y EG en promedio en la fase sólida mejoraron 7.4 %, 5.6 % y 3.9 %, en fase líquida 15.5 %, 8.1 % y 5.9 % respectivamente en comparación de la mezcla eutéctica de sales pura. Técnicas FT-IR, XRD y SEM fueron empleadas para el análisis de la estructura química y morfológica, mostraron que los materiales de carbono se mezclaron físicamente con el carbonato ternario, mejorando así la transferencia de calor y mejorando potencialmente las propiedades estructurales.

La mejora de propiedades térmicas en sales solares con dopaje de nanopartículas cerámicas ha tenido diversas investigaciones reportando un aumento en el calor específico, sin embargo, el estudio de sales solares dopadas con nanopartículas a base de carbono ha sido insuficiente. El objetivo de este estudio fue obtener un nanocompuesto de sales a base de nitrato de sodio, nitrato de potasio y evaluar el efecto en el calor específico al adicionar nanopartículas de óxido de silicio, óxido de grafeno y una mezcla de estas, en diversas fracciones de masa. Se presenta un análisis de dispersión para explicar el potencial efecto en la variación del calor específico.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Reactivos

Las muestras fueron preparadas usando NaNO_3 y KNO_3 grado reactivo (de las marcas Sigma-Aldrich y Fermont, respectivamente), LUDOX AS-40 Silica coloidal 40 % en peso en suspensión en H_2O con un tamaño de partícula de 20.0-24.0 nm (Sigma-Aldrich). Para la síntesis de óxido de grafeno (GO por sus siglas en inglés) se utilizó polvo de grafito de tamaño de partícula $<20\ \mu\text{m}$ (Sigma-Aldrich), H_2SO_4 , KMgO_4 , H_2O_2 , HCl y agua desionizada.



2.1 Diagrama de fases del sistema $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$

Preparación de mezclas a diferentes proporciones de $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$.

Las sales de nitrato de sodio y potasio de grado reactivo se secaron por separado a $150\ ^\circ\text{C}$ por 24 horas en un horno y posteriormente se resguardaron hasta su uso.

A continuación se describe el procedimiento utilizado para la elaboración de 2 g de la mezcla de KNO_3 50 % en peso y NaNO_3 50 %.

1. En una balanza analítica (OHAUS Adventurer) se pesaron 1 g de NaNO_3 y 1 g de KNO_3 , se adicionaron a 20 mL de agua desionizada y se puso en ultrasonido (Ultrasonic Cleaner AS5150B) a 5 minutos a 60 kHz de frecuencia y 3 pulsos por segundo.

2. La solución se colocó en una placa caliente a 200 °C por 30 minutos para evaporar el agua.
3. Las sales se llevaron a fusión a 350 °C en una mufla (Barnstead Thermolyne), posteriormente se recuperaron y se caracterizaron por DSC.

El mismo procedimiento se utilizó para preparar las demás mezclas de la Tabla II.1.

Tabla II. 1. Composición de las mezclas de sales de nitratos de sodio y nitrato de potasio.

COMPUESTO	COMPOSICIÓN											
KNO ₃ , % peso	0	10	20	30	40	50	55	60	70	80	90	100
KNO ₃ g	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1	1.1	1.2	1.4	1.6	1.8	2
NaNO ₃ g	2	1.8	1.6	1.4	1.2	1	0.9	0.8	0.6	0.4	0.2	0

2.2 Síntesis de óxido de grafeno

En desarrollos recientes en alótropos de carbono, el grafeno ha demostrado ser mejor en las tecnologías energéticas en comparación con los nanotubos de carbono, el fullereno (C 60), el diamante y el grafito. Posee propiedades únicas dependientes del tamaño, como morfológicas, eléctricas y ópticas para mejorar la conversión de energía, piezosensible y el rendimiento de almacenamiento (Saleem, Haneef, & Abbasi, 2018).

Una amplia variedad de métodos de síntesis de grafeno se conocen y varían de acuerdo a las características finales del material en costos. En la búsqueda de obtener un material de manera indirecta con algunas propiedades del grafeno, la síntesis del óxido de grafeno posee una estructura similar a la del grafeno pero con una serie de imperfecciones superficiales generadas durante el proceso de obtención como se muestra en la Figura II. 1. En la superficie se incorporan grupos funcionales carboxilos (–COOH), epoxi (C–O–C) e hidroxilos (–OH) (León, 2016).g

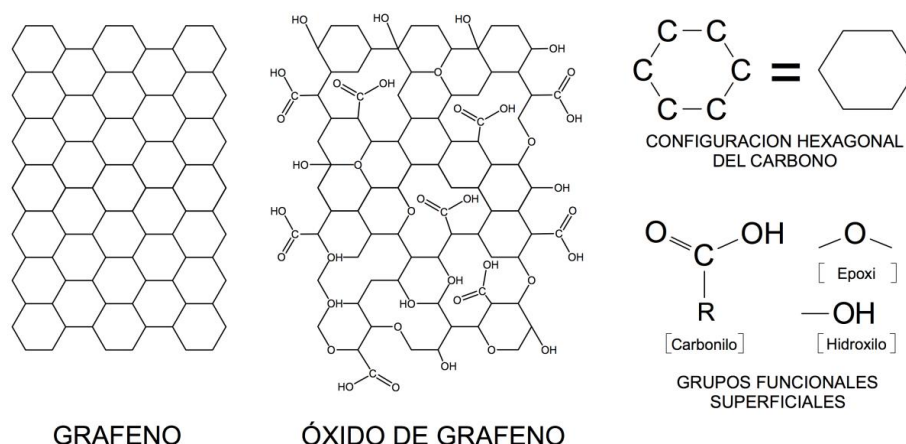


Figura II. 1. Representación molecular bidimensional de las superficies del grafeno y óxido de grafeno.

Método Hummers modificado

1. ~1 g de polvo grafito y 0.5 g de NaNO_3 , se colocaron en un vaso de precipitado de 500 mL a baño maría con hielo a 15 °C.
2. 100 mL de H_2SO_4 se agregaron al vaso lentamente, manteniendo la mezcla en agitación de 600 rpm.
3. En un lapso de 30 minutos se agregaron paulatinamente 3 g de KMnO_4 .
4. La solución se mantuvo en agitación a 650 rpm por 03:30 horas a 15 °C.
5. Se agregaron gradualmente 215 mL de agua desionizada y se mantuvieron en agitación a 700 rpm y 15 °C aproximadamente 2 horas.
6. Se agregaron gradualmente 65 mL de H_2O_2 a 750 rpm a 15 °C aproximadamente 15 minutos.
7. Finalmente, la solución se dejó 24 horas en reposo.

Exfoliación por ultrasonido

La técnica de exfoliación permitió la obtención de óxido de grafeno a partir de la separación de láminas de óxido de grafito, este proceso incremento el área superficial del material por lo que este se sometió a ultrasonido por 10 minutos a 60 kHz de frecuencia y 3 pulsos por segundo.

Purificación del óxido de grafeno

La purificación se realizó mediante lavados y con la asistencia del proceso de centrifugación.

1. Se prepararon 3 soluciones al 5 % en volumen de H_2SO_4 , 5 % en volumen de H_2O_2 y 1 molar de HCl.

2. El óxido de grafeno se llevó a centrifugación por 5 minutos a 3000 rpm. Se retiró el líquido excedente.
3. Se adicionaron 25 mL de H_2SO_4 al 5 % al óxido de grafeno y se colocaron en ultrasonido por 5 minutos a 60 kHz de frecuencia y 3 pulsos por segundo.
4. El óxido de grafeno se llevó a centrifugación por 5 minutos a 3000 rpm. Se retiró el líquido excedente.
5. Se adicionaron 150 mL de agua desionizada, se llevó a centrifugación por 5 minutos a 3000 rpm. Se retiró el líquido excedente.
6. Se adicionaron 25 mL de H_2O_2 al 5 % al óxido de grafeno y se colocaron en ultrasonido por 5 minutos a 60 kHz de frecuencia y 3 pulsos por segundo.
7. El óxido de grafeno se llevó a centrifugación por 5 minutos a 3000 rpm. Se retiró el líquido excedente.
8. Para el segundo lavado, se adicionaron 150 mL de agua desionizada, se llevó a centrifugación por 5 minutos a 3000 rpm. Se retiró el líquido excedente.
9. Se adicionaron 25 mL de HCl al 1 M al óxido de grafeno y se colocaron en ultrasonido por 5 minutos a 60 kHz de frecuencia y 3 pulsos por segundo.
10. El óxido de grafeno se llevó a centrifugación por 5 minutos a 3000 rpm. Se retiró el líquido excedente.
11. Para el tercer lavado, se adicionaron 150 mL de agua desionizada, se llevó a centrifugación por 5 minutos a 3000 rpm. Se retiró el líquido excedente.
12. Una vez que el valor de pH se encontró en 7, el óxido de grafeno se dejó en suspensión en agua desionizada.

El óxido de grafeno se caracterizó por DRX, FTIR, SEM, AFM y TGA

2.3 Preparación de sales dopadas con nanopartículas de silica

Se presenta el proceso de preparación de 1000 mg de sal base dopada con nanopartículas de silica al 1 % en peso (Jo & Banerjee, 2011). La Figura II 2 muestra el proceso de preparación.

1. Se agregaron 19.5 μL de silica coloidal a 20 mL de agua desionizada y se puso en ultrasonido.

2. Se pesaron 445.5 mg de NaNO_3 , 544.5 mg de KNO_3 y se adicionaron a la solución de nanopartículas y se puso en ultrasonido.
3. La solución se colocó en una placa caliente a 200 °C. por 30 minutos para evaporar el agua.
4. La sal dopada se llevó calentamiento a 350 °C en una mufla, posteriormente se recuperó y se caracterizó por DRX, SEM y DSC

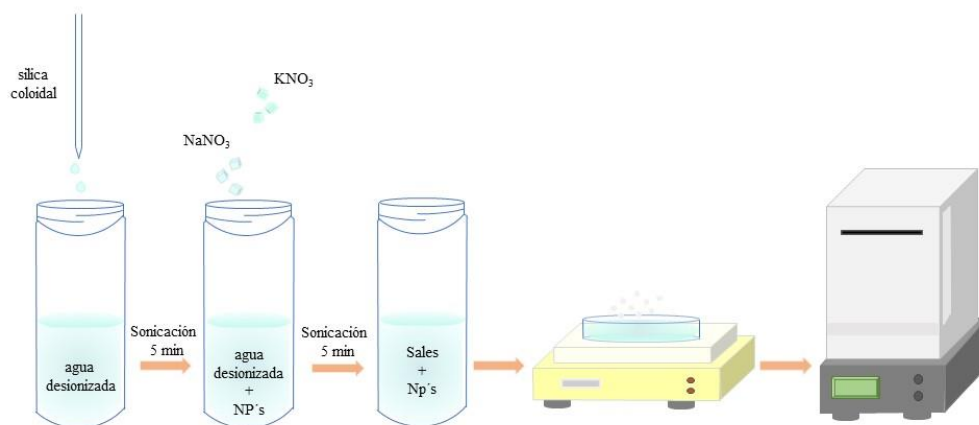


Figura II. 2. Esquema de preparación de sales dopadas con SiO_2 .

El mismo procedimiento se utilizó para preparar la sal dopada con silica a la concentración de 0.5 y 1.5 % en peso.

2.4 Preparación de sales dopadas con nanopartículas de óxido de grafeno

Se presenta el proceso de preparación de 1000 mg de sal base dopada con nanopartículas de óxido de grafeno al 1 % en peso (Jo & Banerjee, 2011; Xie et al., 2016). La Figura II. 3 muestra el proceso de preparación.

1. Se agregaron 309 μL de óxido de grafeno en solución a 20 mL de agua desionizada y se puso en ultrasonido.
2. Se pesaron 445.5 mg de NaNO_3 , 544.5 mg de KNO_3 y se adicionaron a la solución de nanopartículas y se puso en ultrasonido.
3. La solución se colocó en una placa y se dejó en un horno a 50 °C por 24 horas para evaporar el agua, posteriormente se recuperó y se caracterizó por DRX, SEM y DSC

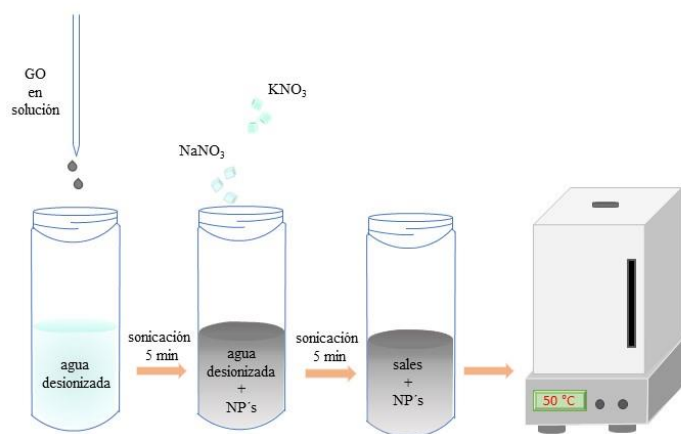


Figura II. 3. Esquema de preparación de sales dopadas con GO.

El mismo procedimiento se utilizó para preparar la sal dopada con óxido de grafeno a la concentración de 0.5 y 1.5 % en peso y la sal base dopada con la mezcla de nanopartículas silica-óxido de grafeno (50:50) a 0.5, 1 y 1.5 % en peso.

Se obtuvo la siguiente Tabla de formulaciones.

Tabla II. 2. Formulaciones de sales dopadas.

ESQUEMA	% EN PESO CON LA SAL BASE		
SiO ₂	0.5	1	1.5
GO	0.5	1	1.5
SiO ₂ -GO (50:50)	0.5	1	1.5

Las sales dopadas se formularon sin el uso de ningún agente dispersante y/o tensoactivo.

2.5 Técnicas de caracterización

- Para el análisis de DRX se utilizó un difractómetro marca BRUKER modelo 8D Discover con radiación $\text{CuK}\alpha_1$ y detector ojo de lince. Se analizó en un rango de 5-89° con tamaño de paso 0.04 y velocidad de escaneo de 0.6 segundos. Las muestras se pulverizaron en un mortero de agata.
- Para el análisis de FTIR, se usó un espectrofotómetro marca BRUKER modelo VERTEX 70, operando en el infrarrojo medio (4000-400 cm^{-1}) y se usó el accesorio ATR.

- Para el análisis SEM, se utilizó un microscopio marca JEOL modelo JSM-6610LV con filamento de Tungsteno. Se analizó en alto vacío a 15 kV. Las muestras se montaron sobre cinta de carbono y se recubrieron con oro. Para el mapeo EDX el tiempo de escaneo fue de 250 segundos a x500.
- Para el análisis AFM se utilizó un microscopio de marca JEOL modelo JSPM-5200 en modo no contacto y punta tipo cantiléver, la velocidad de escaneo de 166.67 μs y área de 206x206 nm. La muestra se montó en una oblea de silicio monocristalino con orientación específica en la dirección 100.
- Para el análisis DSC, se utilizó un calorímetro marca Netzsch modelo STA 449 F3 Júpiter con horno de carburo de silicio se usó atmósfera de nitrógeno. Se utilizaron crisoles de Al_2O_3 . Las muestras se pesaron con una precisión de 10 ± 0.5 mg. El rango de temperatura de la prueba de 25-350 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹. El rango de temperatura para la prueba de cristalización fue 350-100 °C a una velocidad de enfriamiento de 5 °C·min⁻¹. El análisis termogravimétrico se realizó simultáneamente que el DSC.

2.6 Temperatura/entalpía de fusión y cristalización

La determinación de las temperaturas de fusión y de cristalización de los compuestos puros y de las mezclas del sistema NaNO_3 y KNO_3 se obtuvieron del análisis DSC.

La Figura II. 4 presenta un termograma que muestra como mediante un análisis tangencial de los picos de flujo de calor registrados se determinan las temperaturas características del KNO_3 puro, el intervalo de temperatura de los experimentos fue de 50-350 °C, por lo que la temperatura máxima siempre fue más alta que el KNO_3 puro (Bene, Konings, Wurzer, Sierig, & Dockendorf, 2010).

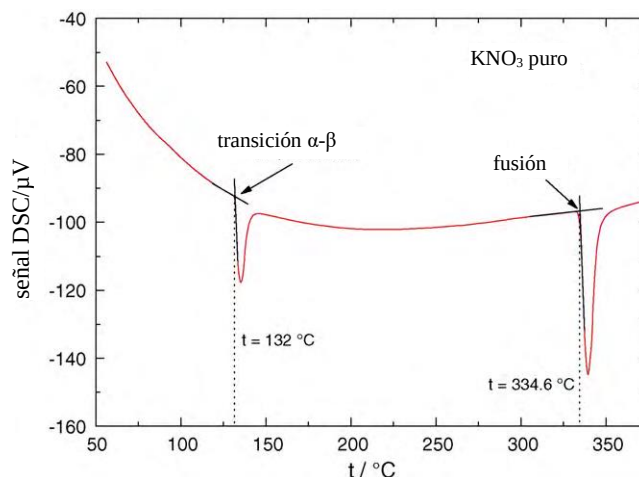


Figura II. 4. Curva DSC del KNO₃ puro. Fuente. (Bene, 2010).

Kramer et al., (1980) y Coscia et al., (2013) identificaron una amplia variedad de forma de picos de DSC en la construcción del diagrama de fase de las diferentes proporciones de NaNO₃-KNO₃. La forma de los picos DSC depende de la pureza y composición, el contacto térmico de la muestra en la bandeja, el pretratamiento de la muestra, los parámetros de funcionamiento de DSC y la transición térmica estudiada. Por lo que en sus conclusiones identifican la tasa de calentamiento a 10 °C·min⁻¹ y enfriamiento de 5 °C·min⁻¹ las cuales permite llegar a resultados que pueden ser fácilmente replicados.

La evaluación de entalpías de fusión y cristalización se determina por cuantificación del área bajo la curva de los picos de flujo de calor. Bajo los picos se definió una línea base lineal.

2.7 Medición de calor específico

La evaluación de calor específico se realizó utilizando la norma ASTM 1269 (Método de prueba estándar para determinar la capacidad térmica específica por calorimetría diferencial de barrido), esta consiste en calentar el material de interés a una tasa controlada en una atmósfera controlada en una región de interés, se evalúa el desempeño en la diferencia en el flujo de calor en el material de interés y un material de referencia debido a los cambios de energía.

Se usó aluminio como material de referencia (con certificado de pureza por la norma ASTM E 967 de la marca NETZSCH).



Se obtuvieron los flujos de calor de línea base, material referencia y muestras (sal base y las diferentes formulaciones de sales dopadas de la Tabla 12)

La norma ASTM E1269 define la ecuación 3 que relaciona los flujos de calor del material de referencia y el material de interés mediante una misma línea base para ambos materiales.

$$C_p = \frac{m_{st}}{m_s} \cdot \frac{DSC_s - DSC_{Ba}}{DSC_{st} - DSC_{Ba}} \cdot Cp_{st} = \frac{J}{g \cdot ^\circ C} \quad (3)$$

C_p : calor específico del material de interés (muestra), $J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$

Cp_{st} : calor específico del material de referencia (aluminio) que se encuentra reportado en la Tabla 2 de la norma ASTM E1269, $J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$

m_s : masa del material de interés (muestra), mg

m_{st} : masa del material de referencia (aluminio), mg

DSC_s : valores de la señal DSC a la temperatura T del material de interés, mW

DSC_{st} : valores de la señal DSC a la temperatura T del material de referencia, mW

DSC_{Ba} : valores de la señal DSC a la temperatura T de la línea base, mW

Los datos de calor específico de la sal base y sales dopadas con nanopartículas se obtuvieron por la ecuación 3. Con la finalidad de evaluar el comportamiento de la sal dopada en su fase líquida se analizó de 250 °C a 350 °C.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de reactivos

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X, es una técnica analítica comúnmente usada para estudiar la estructura atómica de un material.

La interacción de rayos X con un gran número de átomos resulta en un fenómeno dispersión que es esencialmente la difracción. Debido a que los átomos están dispuestos en un arreglo ordenado y periódico los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase entre ellos, las fases pueden ser en direcciones que se produce una interferencia destructiva, pero en algunas otras direcciones se produce una interferencia constructiva formándose el rayo difractado.

Cada material posee un patrón único de rayos difractados lo que permite de manera indirecta conocer el arreglo ordenado de átomos o comúnmente estructura cristalina e identificar cualitativamente a cada material dentro de una mezcla de diversos compuestos.

En la Figura III. 1 se muestran los patrones de difracción obtenidos de los reactivos NaNO_3 y KNO_3 , se contraponen las cartas cristalográficas de cada sal.

El NaNO_3 presenta una estructura cristalina romboédrica de acuerdo a su carta cristalográfica (PDF 04-010-7150), la Figura III. 1-a muestra la correspondencia del patrón de difracción que se obtuvo y el patrón de difracción de la carta cristalográfica, el plano cristalino muestra preferencia en la dirección (104). Además, se encuentran presentes las mismas fases lo que indica que el material es de excelente calidad. El KNO_3 presenta una estructura cristalina ortorrómbica de acuerdo a su carta cristalográfica (PDF 00-005-0377), en la Figura III. 1-b se muestra la correspondencia del patrón de difracción obtenido con el de su carta cristalográfica, el cual muestra que el plano cristalino preferencial se tiene en la dirección (012). En el material se identifican las mismas fases lo que permiten afirmar que el KNO_3 es de excelente calidad.

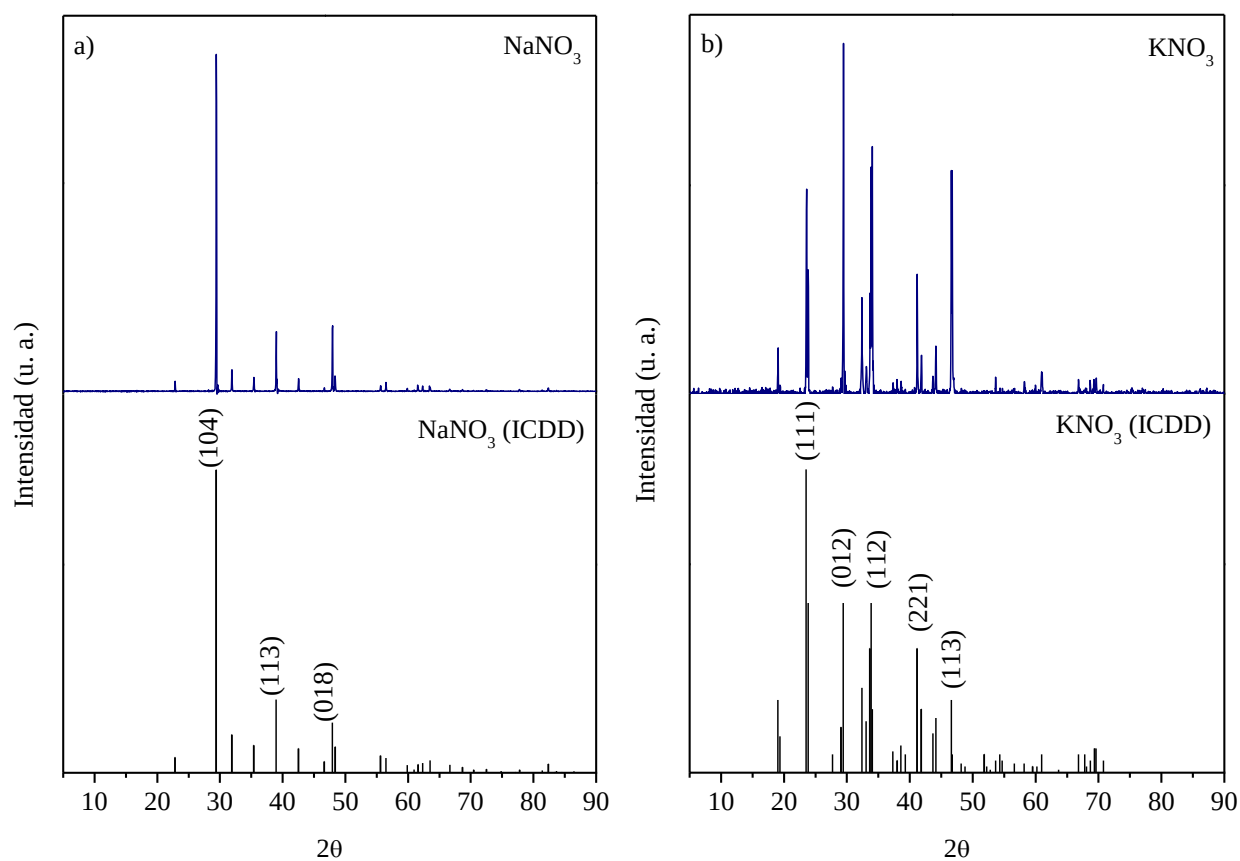


Figura III. 1. Patrón DRX de sales puras a) NaNO_3 , y b) KNO_3 .

La Figura III. 2 muestra el difractograma obtenido de la silica que permite observar disposición irregular atómica y sin orden a largo alcance lo que define un material amorfo.

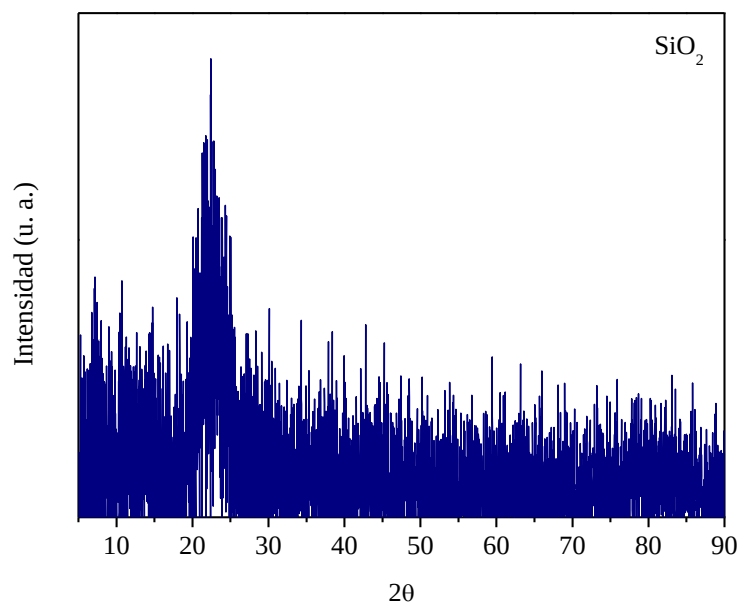


Figura III. 2. Patrón DRX de SiO₂.

La Figura III. 3 muestra los patrones de difracción del grafito como material de partida y óxido de grafeno, además, se contraponen las cartas cristalográficas correspondientes de los materiales.

En la Figura III. 3-a se observa el patrón de difracción del grafito cuyos picos coinciden con su carta cristalográfica (PDF 00-056-0159), el cual confirma la excelente calidad del material. Constituido por una disposición regular y periódica de átomos con orden a largo alcance de estructura cristalina hexagonal y con plano cristalino en la dirección '002'.

El óxido de grafeno obtenido por síntesis muestra un pico localizado en 10.65° del eje 2θ como se muestra en la Figura III. 3-b. De acuerdo a Blanton y Majumdar (2012) este pico se encuentra en el rango de ~7-12 el cual depende de la cantidad de agua residual intercalada entre los planos basales en una película de óxido de grafeno. El material sintetizado muestra un único plano cristalino en la dirección (001) de acuerdo con la carta cristalográfica (PDF 00-065-1528), lo que permiten afirmar una excelente calidad del óxido de grafeno obtenido.

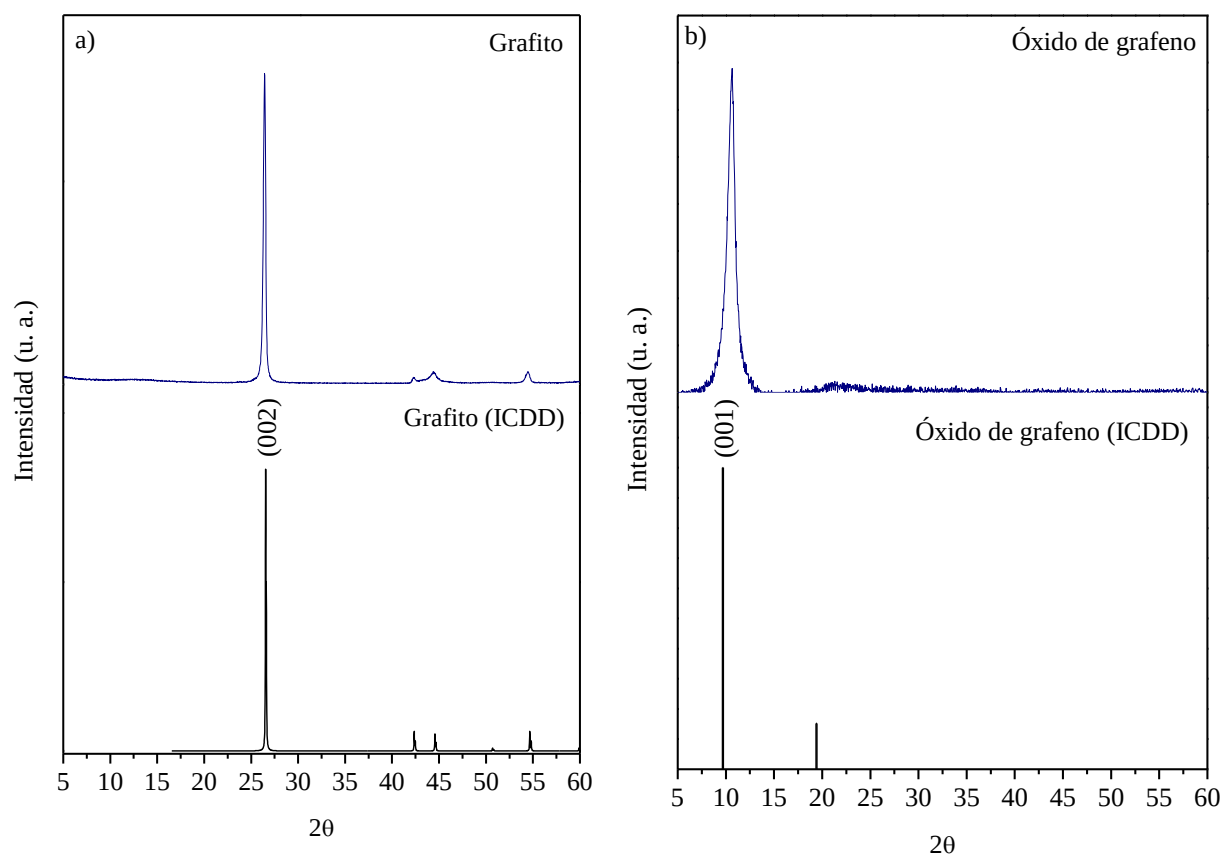


Figura III. 3. Patrón DRX de a) grafito y b) óxido de grafeno.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja es el estudio de la interacción de la luz infrarroja con la materia. Otro nombre para la radiación infrarroja es calor. Todos los objetos en el universo a una temperatura de cero absoluto emiten radiación infrarroja. Cuando la radiación infrarroja interactúa con la materia, puede ser absorbida, lo que hace que los enlaces químicos en el material vibren. Los enlaces se pueden estirar, contraer y flexionar. Diferentes moléculas vibran a diferentes frecuencias porque sus estructuras son diferentes. Esto es por lo que moléculas pueden ser distinguidas usando espectroscopia infrarroja (Smith, 1999).

El grupo nitrato, NO_3 , tiene una estructura donde los enlaces nitrógeno-oxígeno se encuentran en el mismo plano con un ángulo de enlace de 120° , en lo que se conoce como disposición planar trigonal. Los tres enlaces de nitrógeno son equivalentes, dando lugar a un estiramiento genérico "nitrógeno-oxígeno" en lugar de estiramientos N-O y N=O individuales.

El estiramiento nitrógeno/oxígeno de nitrato aparece como una banda intensa de nitrato entre 1400 y 1340 cm^{-1} . Las vibraciones de flexión fuera del plano y en el plano del grupo nitrato aparecen de 840 a 810 cm^{-1} y a 720 cm^{-1} (Smith, 1999).

La Figura III. 4 muestra los espectros correspondientes a los reactivos del (a) NaNO_3 y (b) KNO_3 . Los espectros presentan la banda más intensa correspondiente al estiramiento en 1340 cm^{-1} para NaNO_3 y 1367 cm^{-1} para KNO_3 , además la vibración por flexión se hace presente en la banda a 833 y 725 cm^{-1} y 823 cm^{-1} respectivamente.

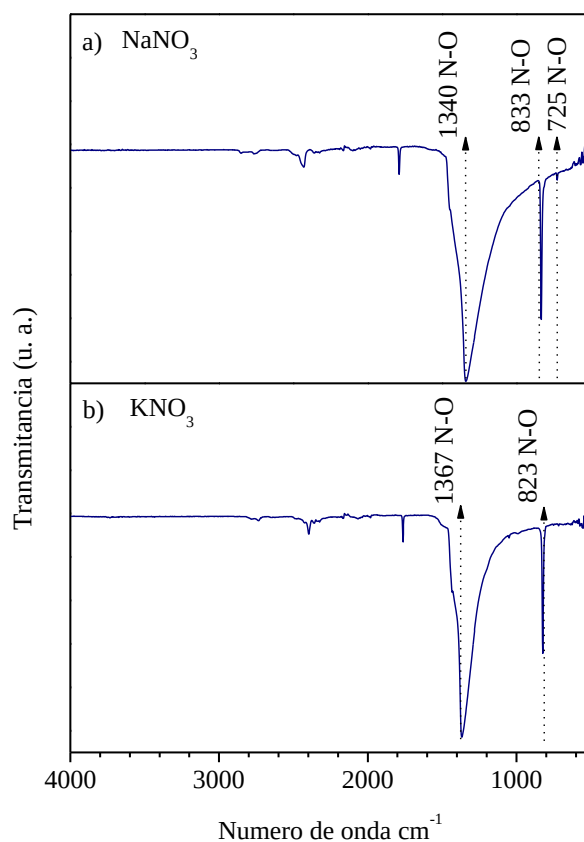


Figura III. 4. Espectro FTIR de sales puras a) NaNO_3 y b) KNO_3 .

En la Figura III. 5 se muestra la química del SiO_2 , las bandas de bajo número de onda que se deben a la cadena Si-O-Si. El pico absorbe a 1053 cm^{-1} es una banda muy intensa de vibraciones de estiramiento asimétrico. El estiramiento simétrico de la cadena de Si-O-Si aparece en el pico de absorción de 794 cm^{-1} . La banda fuerte a 462 cm^{-1} se debe a las vibraciones de flexión de la cadena Si-O-Si de acuerdo a Smith (1999).

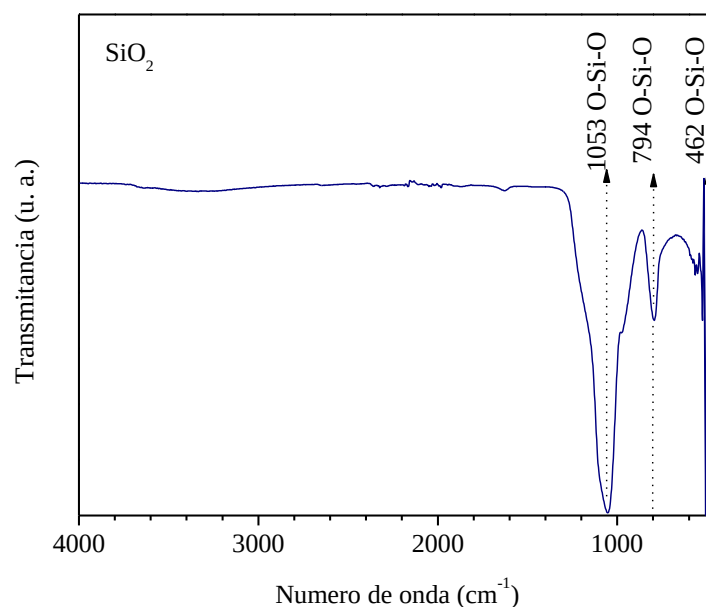


Figura III. 5. Espectro FTIR de SiO₂.

Un espectro FTIR común del grafito carece de la ausencia de enlaces diferentes de los esperados en su estructura, cabe mencionar que en el espectro IR-medio las moléculas no presentan vibración alguna.

Después del proceso de oxidación al grafito, el óxido de grafeno sintetizado contiene varios grupos funcionales en la estructura, algunos de estos grupos se enlistan en la Tabla III. 6 (Lavin, Paton, Sanchez, Valverde, & Romero, 2017).

Tabla III. 1. Grupos funcionales presentes en óxido de grafeno.

GRUPO FUNCIONAL	NÚMERO DE ONDA, cm ⁻¹
C-H (grupo CH)	755-900
CO-O-CO (grupo anhídrido)	1050
C-O (grupo éter)	1275
C=C (grupo alqueno)	1650
C=O (grupos éster, aldehído y ácido carboxílico)	1720-1780
C-OH (grupo hidroxilo)	1420, 3700

El análisis FTIR del óxido de grafeno se muestra en la Figura III. 6 y presenta un pico ancho entre 3000-3700 cm^{-1} en el área de alta frecuencia, correspondiente al estiramiento de los grupos O-H de moléculas de agua absorbido en óxido de grafeno. El pico de absorción en 1620 cm^{-1} observado en media frecuencia es atribuible a la vibración de estiramiento del enlace C=C presentes en los bordes del óxido de grafeno, de igual forma la vibración de estiramiento en el enlace C=O de ácidos carboxílico y grupos carbonilo presentes en el óxido de grafeno se identifican en el pico de absorción de 1720 cm^{-1} . La absorción en los picos 1220 y 1033 cm^{-1} corresponden a vibraciones por estiramiento del ácido carboxílico C-O y alcohol C-OH respectivamente, un pico que absorbe a 1389 cm^{-1} se identifica como alcohol con una vibración de flexión del enlace O-H. La presencia de estos grupos que contienen oxígeno revela que el grafito se ha oxidado. Los grupos polares, especialmente los grupos hidroxilo de superficie, dan como resultado la formación de enlaces de hidrógeno entre el grafito y las moléculas de agua; esto explica aún más la naturaleza hidrofílica del óxido de grafeno (Shahriary & Athawale, 2014; Smith, 1999).

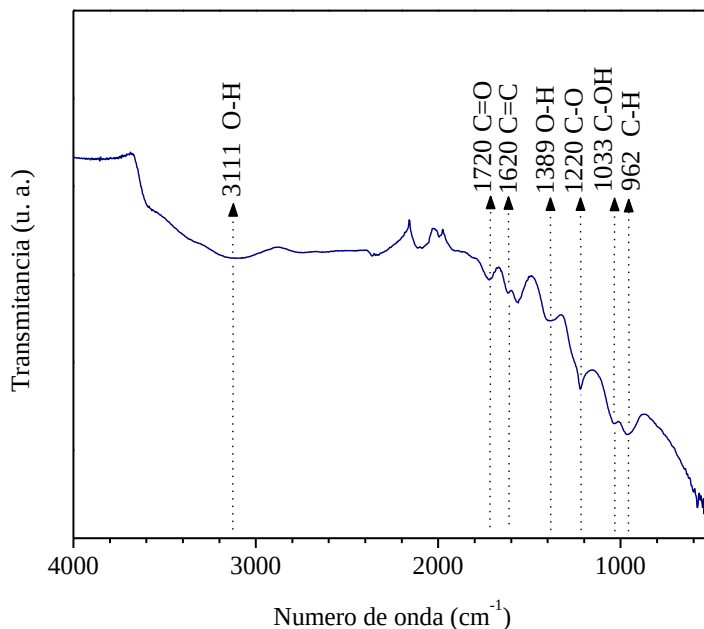


Figura III. 6. Espectro FTIR de GO.

Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido, SEM (por sus siglas en inglés) es una técnica capaz de producir imágenes de alta resolución debido a la interacción de un flujo de electrones con la superficie de la muestra. Constituye una herramienta primordial para la caracterización morfológica, ya que permite visualizar la superficie de un material en su escala de 1000 μm hasta 10 nm.

La imagen SEM del óxido de grafeno obtenido permite observar la estructura 2D característica, láminas de un espesor muy fino con aparente transparencia y superficie lisa como se muestra en la Figura III. 7.

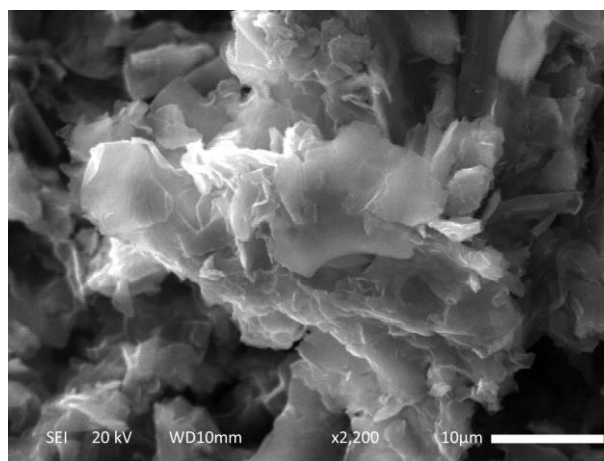


Figura III. 7. Imagen SEM del GO.

Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X

La EDX es una técnica de análisis elemental que se basa en la medición de la energía y la distribución de la intensidad de las señales de rayos X. Permite la identificación, la localización y la cuantificación de elementos químicos presentes en las muestras.

Permite definir la estequiometría que adquiere el producto final en una reacción o degradación, el porcentaje de dopaje, la composición de manera puntual por área resultando en mapas de distribución de los elementos. Permite complementar análisis de FTIR y DRX para mejores y específicos resultados.

Un análisis realizado por Lavin et al., (2017) de la síntesis de óxido de grafeno asevera que el grafito puro está compuesto por el 100% de átomos de carbono, después del proceso de

oxidación se obtuvo óxido de grafito, el cual su contenido de oxígeno como parte de un grupo funcional se incrementó hasta un 51.7 %, el óxido de grafeno, obtenido después de la exfoliación de óxido de grafito mediante sonicación, mostró un contenido de oxígeno similar al de óxido de grafito de 52 %, que parece lógico debido a que la sonicación es un proceso físico y no químico.

La Figura III. 8 muestra el contenido porcentual por elemento, se cuantifica una cantidad significativa de azufre de menos del 2 % en peso y el contenido de oxígeno es de 38.6 % en peso.

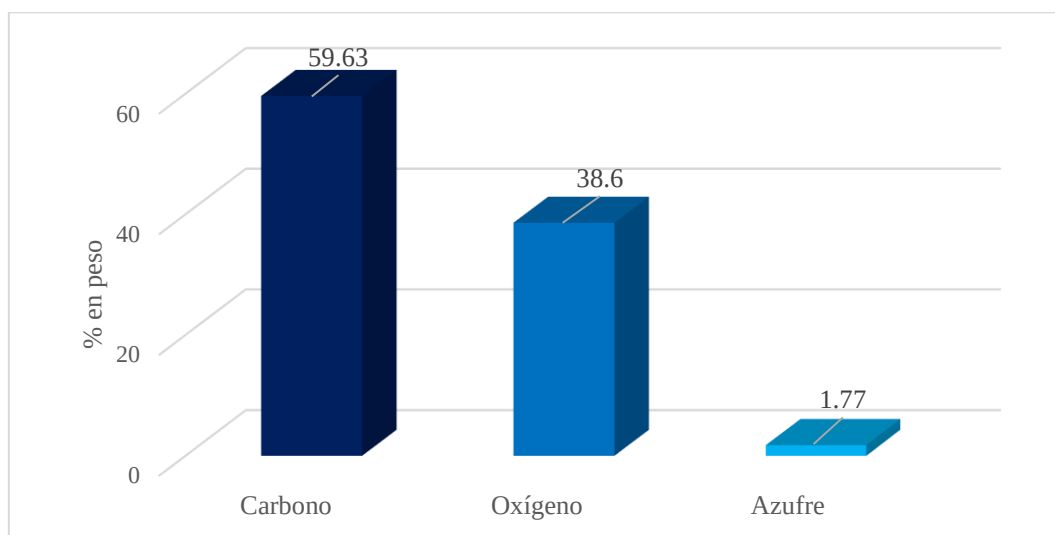


Figura III. 8. Análisis elemental del GO.

Microscopia de fuerza atómica

La microscopia de fuerza atómica es un tipo de microscopio de sonda de barrido en el que una sonda recorre sistemáticamente la superficie de una muestra que, mientras viaja cerca de una superficie, experimenta fuerzas repulsivas. La posición vertical se registra como un resorte unido a la sonda que se eleva y cae en respuesta a picos y valles en la superficie. Estas deflexiones producen un mapa topográfico de la muestra. La técnica es capaz de una resolución casi nanométrica a lo largo del eje vertical (Singh, 2016).

Las Figuras III. 9 muestran la topografía que se obtuvo del óxido de grafeno sintetizado.

La Figura III. 9-a muestra un área de resolución de hasta 508 nm x 508 nm, se aprecia cierta periodicidad de relieves en la superficie. La Figura III. 9-b muestra un área de escaneo menor

con una resolución de 207 nm x 207 nm donde se identificó con mayor definición los relieves, una lámina de óxido de grafeno muestra que la superficie se conforma de escamas. Las escamas pueden alcanzar un diámetro de hasta 50 nm, al enchinarse la altura en el punto más alto en rugosidad es de alrededor de menos de 2 nm.

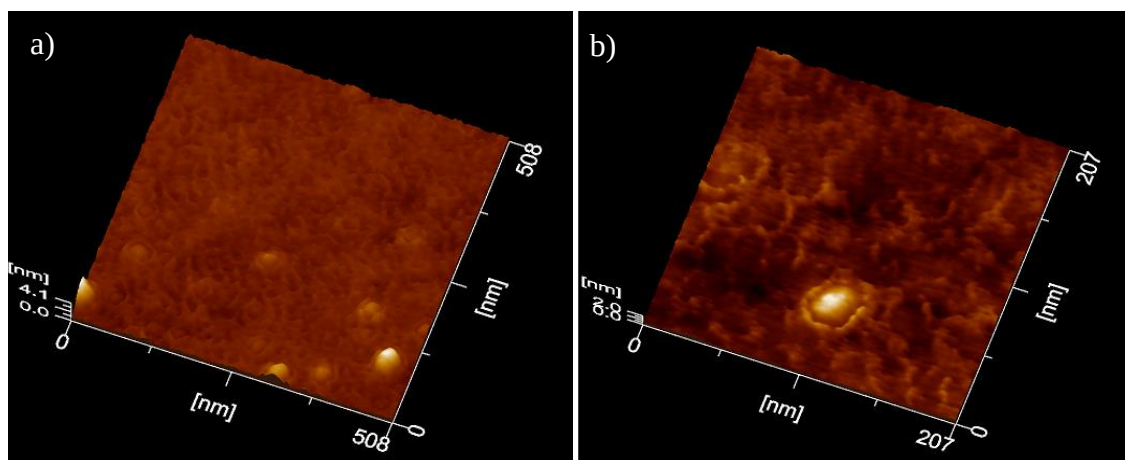


Figura III. 9. Imágenes de AFM de GO a) topografía 508 nm x 508 nm y b) topografía 207 nm x 207 nm.

Termogravimetría

La termogravimetría es un análisis cuantitativo que se basa en la medida de la variación de masa de una muestra cuando esta es llevada a un proceso de calentamiento en una atmósfera controlada en una región de interés.

En la Figura III. 10 se muestran los perfiles de TGA y la segunda derivada de TGA (DDTG) del óxido de grafeno. La región de interés sobre la cual se realizó el análisis fue de temperatura ambiente a 400 °C. La mayor pérdida de masa tiene lugar a temperaturas en torno a los 200 °C y según han reportado autores, se debe a la descomposición de los grupos funcionales oxigenados más termolábiles como son los ácidos carboxílicos u otros grupos situados en el interior del plano basal. Las pérdidas que se producen a temperaturas inferiores a 100 °C se consideran que son debidas al agua ya que, como se ha comentado en este trabajo, el óxido de grafeno es higroscópico. A partir de los 300 °C las variaciones de masa se deben a grupos menos termolábiles (García, 2013).

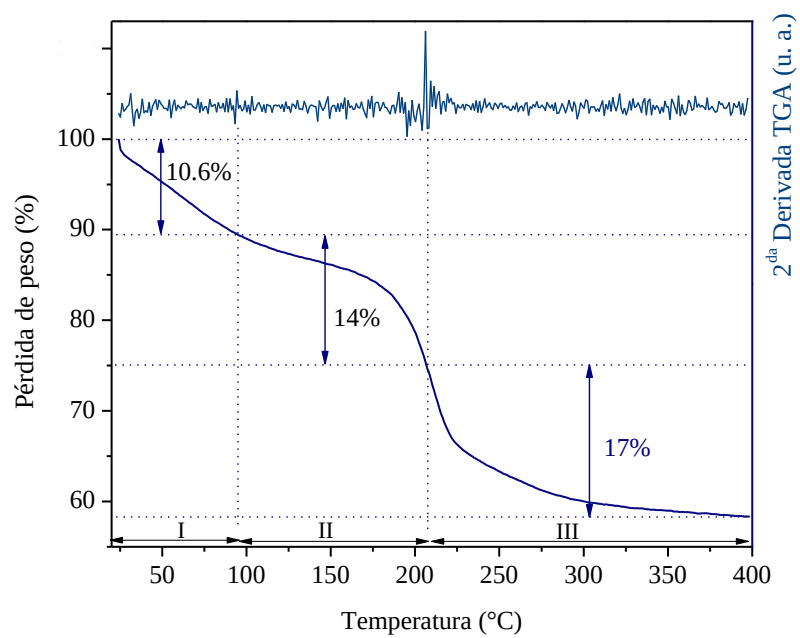


Figura III. 10. Curva TGA y 2^{da} derivada TGA del GO.

3.2 Diagrama de fases del sistema $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$

El termograma de las sales puras como se muestra en la Figura III. 11 permitió identificar dos temperaturas características, una de cambio de estructura cristalina y la de fusión del material.

Kramer (1980) reportó que a $275\text{ }^\circ\text{C}$ el NaNO_3 se transforma de una fase romboédrica ordenada a una estructura romboédrica desordenada. El KNO_3 es una estructura ortorrómbica a temperatura ambiente, pero a $\sim 130\text{ }^\circ\text{C}$ se transforma en una estructura romboédrica para convertirse con el NaNO_3 en isoestructural. Las temperaturas obtenidas de las curvas DSC son $269\text{ }^\circ\text{C}$ y $129\text{ }^\circ\text{C}$ para NaNO_3 y KNO_3 respectivamente, estas se desvían en un 2 y 0.7 % respectivamente a lo reportado por Kramer.

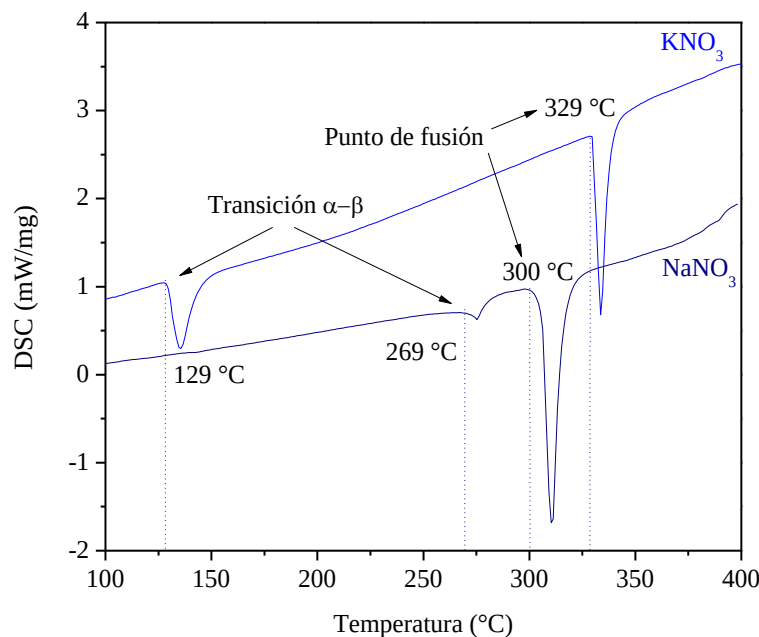


Figura III. 11. Termograma de sales puras de NaNO_3 y KNO_3 .

Las temperaturas de fusión que se obtuvieron de las sales puras de NaNO_3 y KNO_3 se identificaron como los puntos onset del termograma, la temperatura donde comenzó la fusión del primer cristal para KNO_3 fue de $329\text{ }^\circ\text{C}$ y para el NaNO_3 fue de $300\text{ }^\circ\text{C}$, Kramer obtuvo las temperaturas de $335\text{ }^\circ\text{C}$ y $307\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, donde se aprecia una desviación del 1.78 y 2.7 % en las temperaturas experimentales.

En las diferentes mezclas de sales de NaNO_3 y KNO_3 , se identificó la temperatura de fusión como se muestra en la Figura III. 12, para el proceso de calentamiento del sólido y la temperatura de cristalización como de muestra en la Figura III. 13, para el enfriamiento del líquido.

La región de interés para el análisis de los termogramas de calentamiento se realizó de 180 a 350 °C, en este se muestran diferentes formas en las campanas de entalpía de fusión. Para mezclas de concentración de KNO_3 que van de 30 a 80 % muestran un punto de fusión muy similar de ~221 °C.

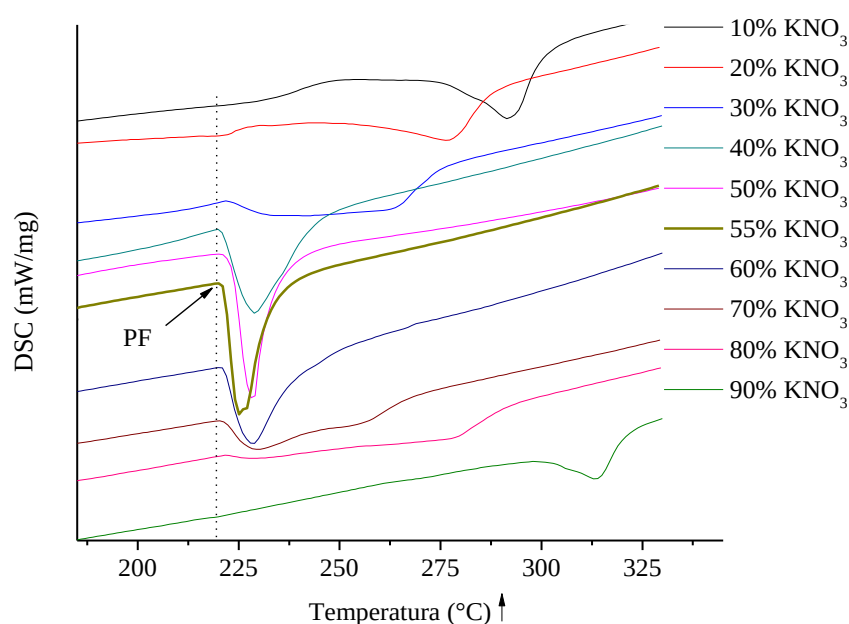


Figura III. 12. Termograma de fusión de mezclas de sales NaNO_3 - KNO_3 .

La región de interés para el análisis de los termogramas de enfriamiento se realizó de 180 a 350 °C, identificándose a la concentración de 50 % y 55 % la temperatura de cristalización en un valor muy similar, donde por una ligera diferencia la temperatura de 220.4 °C en la composición de 55 % de contenido de KNO_3 presento el punto más bajo de temperatura de cristalización de las diferentes mezclas que se formularon.

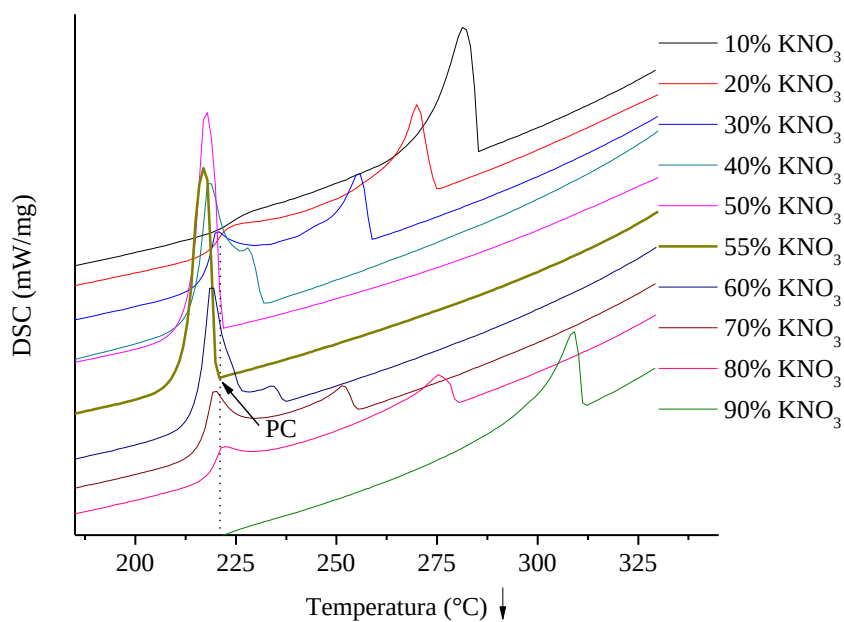


Figura III. 13. Termograma de cristalización de mezclas de sales $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$.

Las temperaturas fusión y cristalización de las mediciones de calentamiento del sólido y enfriamiento del líquido se reportan en la Tabla III. 2:

Tabla III.2. Temperaturas de fusión y cristalización para el sistema $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$.

% PESO KNO_3	TEMPERATURA DE FUSIÓN, °C	TEMPERATURA DE CRISTALIZACIÓN °C
0	300	300
10	240.5	285.1
20	229.4	274.7
30	221.2	258.7
40	220.3	231.9
50	220.4	221.7
55	220.2	220.4
60	220.3	237.2
70	220.5	255.4
80	221.5	280.1
90	297.2	311.6
100	329.2	329.2

El diagrama de fase se graficó en conjunto con los valores obtenidos en el trabajo de Zhang (2003).

En la Figura III. 14 se muestra el punto eutéctico de la mezcla $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$, esta disminuye en sus temperaturas de fusión y cristalización alrededor de ~ 80 y 100 K respecto a los componentes puros, lo que permite a la sal de composición 55 % de KNO_3 y 45 % de NaNO_3 como material de almacén o transferencia de calor, que a temperaturas más bajas mantenerse en fase líquida.

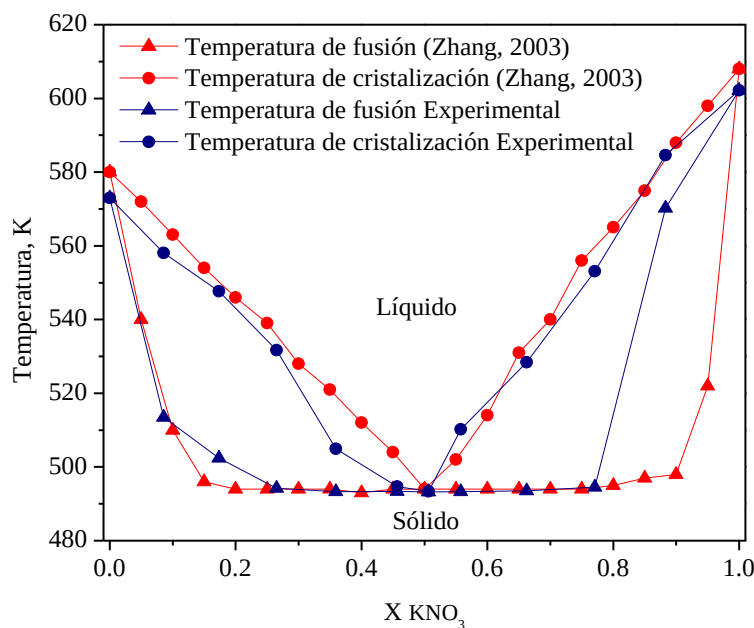


Figura III. 14. Diagrama de fases del sistema $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$.

Es importante precisar que la mezcla 55 % en peso de KNO_3 y 45 % en peso de NaNO_3 se define en este trabajo de investigación para posteriores resultados como sal base.

3.3 Caracterización por DRX de sales dopadas

En la Figura III. 15 se muestra el patrón de difracción correspondiente a la sal base cuya composición en NaNO_3 y KNO_3 es 45:55 en porcentaje en peso, en el patrón se identificó un pico de mayor intensidad en 29.3° del eje 2θ , correspondiente al plano cristalino de NaNO_3 en la dirección (104) (X. Zhang et al., 2003), además, el patrón de la sal base a partir de $\sim 60^\circ$ no muestra picos de difracción de acuerdo a la carta cristalográfica.

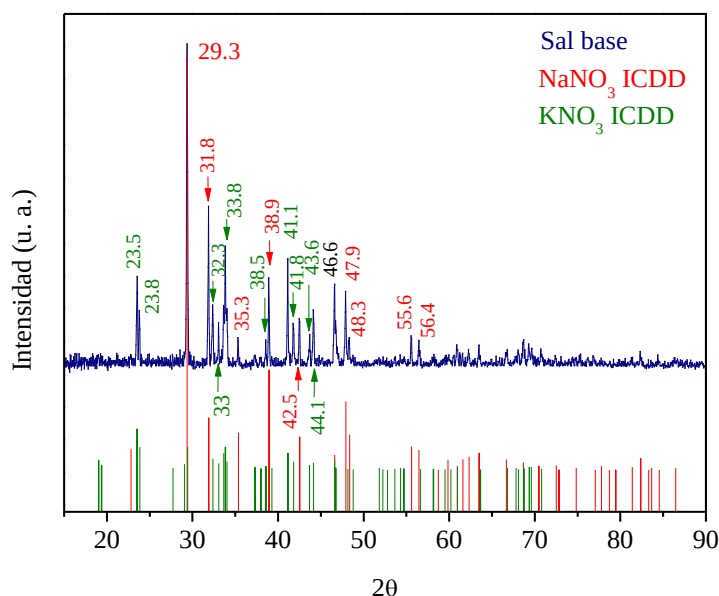


Figura III. 15. Patrón DRX de sal base.

Los patrones de difracción presentados a continuación corresponden a cristales obtenidos por dos tipos de secado, las sales dopadas con silica se secaron a 200°C y posteriormente a 350°C y las sales con óxido de grafeno y la mezcla silica-óxido de grafeno se secaron a 50°C debido a la termosensibilidad de la estructura del óxido de grafeno (Xie et al., 2016).

La Figura III. 16 muestra los patrones de difracción correspondientes a las sales dopadas con silica en los esquemas 0.5, 1.0 y 1.5 % en peso y su comparación con el patrón de la sal base. Las nanopartículas de silica por ser una estructura amorfa no posee patrón de difracción y adicionalmente la baja concentración de nanopartículas de menos de 3 % en peso (límite para la técnica DRX) no tienen presencia en el patrón de difracción. Las sales dopadas en comparación con la sal base, presentan el mismo pico de intensidad corresponde al plano

cristalino (104) del NaNO_3 . En el patrón de sales dopadas con silica en 1.5 % muestra un ligero aumento en la intensidad del plano cristalino (111) perteneciente al KNO_3 y la aparición del pico en 19° del eje 2θ en las tres sales dopadas corresponde al plano cristalino (110) en la estructura del KNO_3 , se observa que las nanopartículas de silica presentaron influencia significativa en los picos de difracción del compuesto KNO_3 .

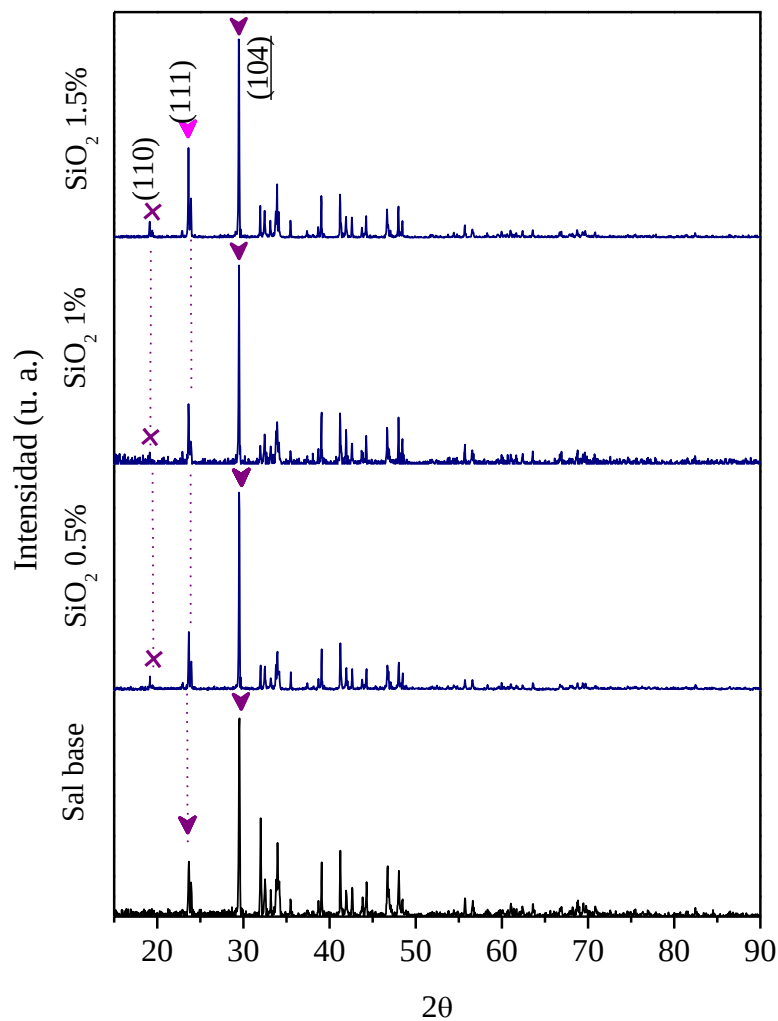


Figura III. 16. Patrón DRX de sales dopadas con SiO_2 .

La Figura III. 17 muestra los patrones de difracción correspondientes a las sales dopadas con óxido de grafeno en los esquemas 0.5, 1.0 y 1.5 % en peso y su comparación con el patrón de la sal base. La sal dopada con óxido de grafeno en 0.5 % se observa que el pico con mayor

intensidad coincide con el plano cristalino (104) del NaNO_3 de la sal base, además la aparición de picos de menor intensidad en los planos cristalinos (110), (150), (134), (313), y (400) se identifica que corresponde picos de difracción del KNO_3 . Para la concentración de nanopartículas de 1.0 % de óxido de grafeno cuando el material recrystaliza este mostró cambios en la intensidad de a planos (111) y (021) correspondientes al KNO_3 , por lo que se visualiza una reducción en la intensidad en el plano (104) del NaNO_3 , y adicionalmente la aparición de planos cristalinos correspondientes al KNO_3 en las direcciones (110), (002), (040), (042), (134), y (400). Particularmente la aparición de un pico en 76.5° del eje 2θ se estima que corresponde al KNO_3 . La sal dopada con óxido de grafeno en 1.5 % se observa que la intensidad en el plano cristalino cambia preferentemente de (104) a la dirección (108) correspondiente también al NaNO_3 , en el patrón también aparece dos planos cristalinos correspondientes al KNO_3 en dirección (110) y (051).

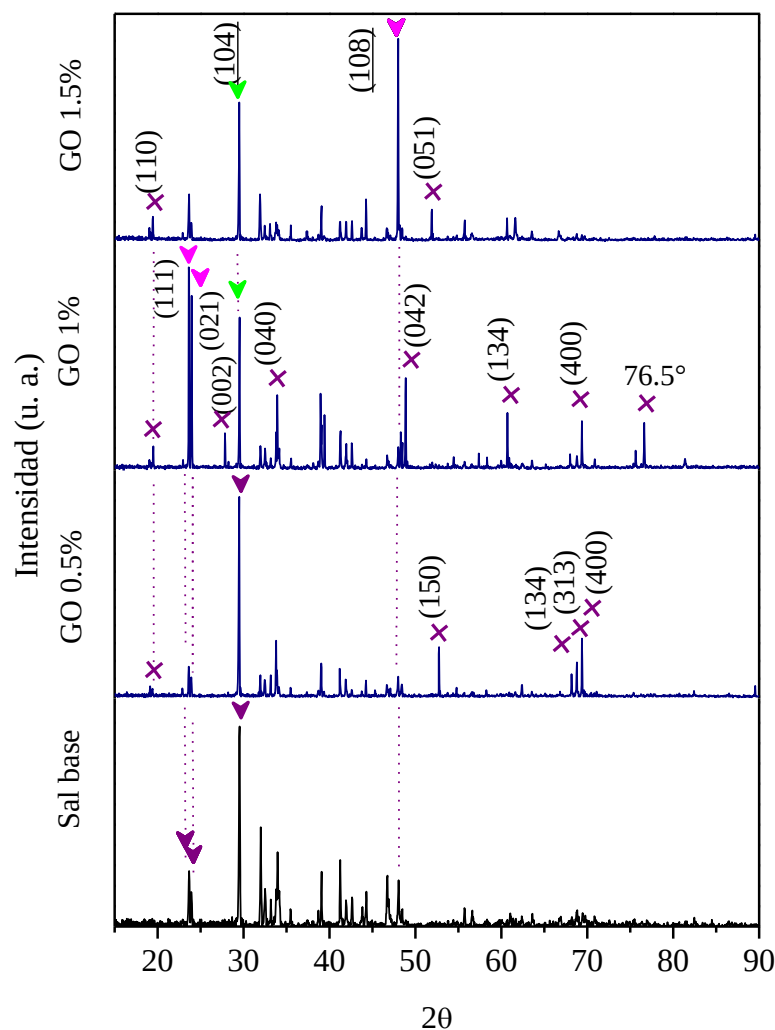


Figura III. 17. Patrón DRX de sales dopadas con GO.

La Figura III. 18 muestra los patrones de difracción correspondientes las sales dopadas con la mezcla $\text{SiO}_2\text{-GO}$ (50:50) en los esquemas 0.5, 1.0 y 1.5 % en peso y su comparación con la sal base. La sal dopada con la mezcla de nanopartículas $\text{SiO}_2\text{-GO}$ en 0.5 % muestra el pico con mayor intensidad coincide con el plano cristalino (104) del NaNO_3 de la sal base, y un cambio en la intensidad del plano con dirección (021) del KNO_3 , la aparición de tres planos en dirección (110), (150) y (300) que corresponde a la estructura del KNO_3 . Para la concentración de nanopartículas de la mezcla $\text{SiO}_2\text{-GO}$ de 1.0 % se identificó que en el cristal aparecen tres planos, uno con mayor intensidad en la dirección (040) y también con menor intensidad en la dirección (020) y (313) donde estos corresponden a planos cristalinos en la estructura del KNO_3 ,

por lo que la intensidad en el plano (104) del NaNO_3 se ve reducida. La concentración de nanopartículas de la mezcla SiO_2 y GO en 1.5 % en la sal base muestra que el pico con mayor intensidad coincide con el plano cristalino (104) de la sal base, y además el crecimiento en intensidad en la dirección (108) que corresponden al NaNO_3 , finalmente se identifica la aparición de dos planos en la dirección (051) y (260) que corresponde a la estructura del KNO_3 .

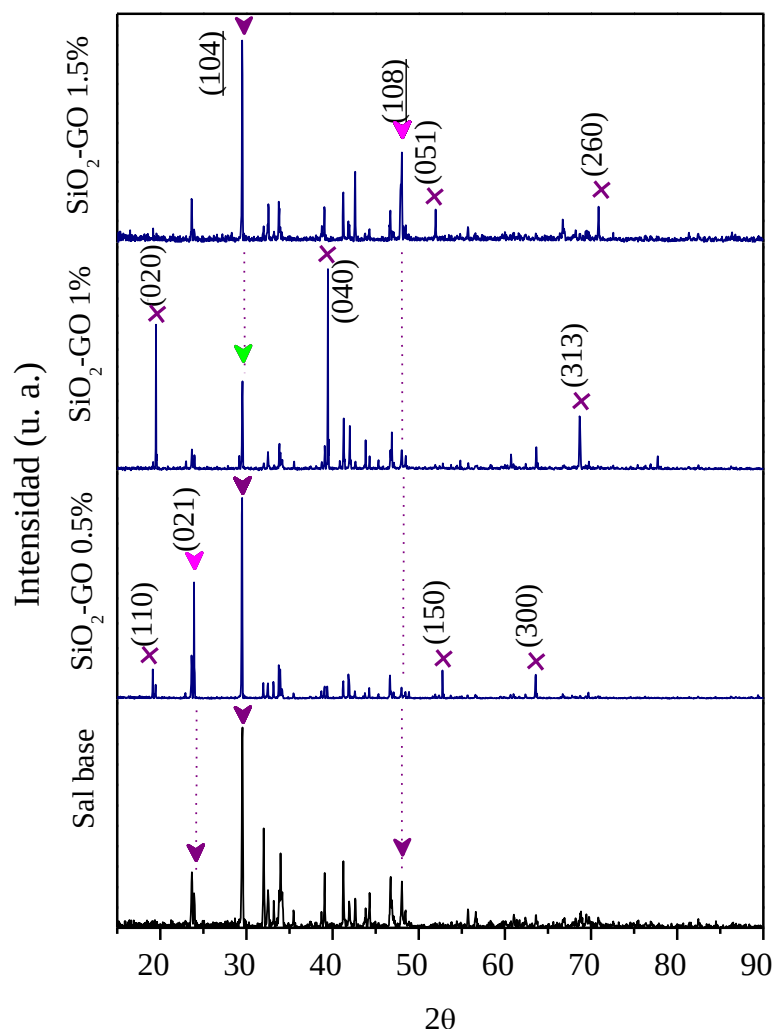


Figura III. 18. Patrón DRX de sales dopadas con SiO_2 -GO.

Aunque se ha asumido que el sistema NaNO_3 - KNO_3 se caracteriza por la presencia de una solución sólida continua pueden tener diferentes cristales. Por lo tanto, debería haber una región de inmiscibilidad sólido-sólido. Las soluciones sólidas en la región de concentración intermedia ($0.50 < x < 0.80$) estaban en un estado desordenado que fue causado por la separación de fase en

una escala de unos pocos nanómetros a cientos de nanómetros (X. Zhang et al., 2003). Además, la separación de fases de la mezcla eutéctica de sales de $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ puede estar influenciada por la historia térmica de la muestra (Kamimoto, 1981)

Es importante destacar la posible influencia que tiene la presencia de nanopartículas de óxido de grafeno en la intensidad de los picos de los diferentes cristales presentes de la sal base. Este fenómeno se debe a la aparición de dopaje de cristales, que generalmente ocurre durante la formación de cristales eutécticos cuando se dopan otros tipos de cristales (Z. Zhang et al., 2017).

3.4 Caracterización por SEM de sales dopadas

Mediante la determinación de imágenes SEM se caracterizó la morfología de la sal base a una amplificación de x2500 que se ilustra en la Figura III. 19. La apariencia de la sal base se conforma por agregados de forma semiesférica y en la superficie un aspecto granular.

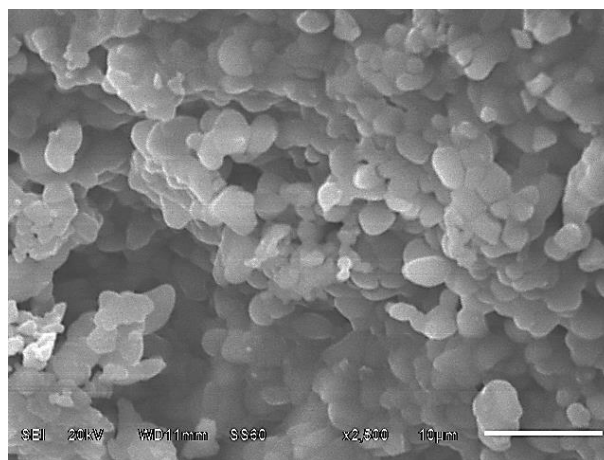


Figura III. 19. Imagen SEM de sal base.

En la Figura III. 20 se muestran las imágenes SEM de la sal base con la presencia de nanopartículas de silica, óxido de grafeno y la mezcla silica-óxido de grafeno, en amplificación de x2500.

La sal dopada con nanopartículas de silica al 0.5 % como se observa en la Figura III. 20-a, muestra principalmente dos aspectos, uno corresponde a la sal base con una apariencia granular de partículas esféricas irregulares y el segundo aspecto una formación de agregados de silica de apariencia rugosa que cubre parte del área superficial de la sal base. Se observa que el espesor de agregados forma una capa muy fina ya que esta es definida por los relieves que tiene la sal base. La Figura III. 20-b muestra la sal dopada con nanopartículas de silica al 1.0 %. La imagen permite identificar dos aspectos en la superficie. El primero una apariencia granular uniforme de partículas semiesféricas y/o con bordes curvos que refiere a la sal base y el segundo aspecto son escasos agregados de silica de baja densidad de nanopartículas que se identifican por una apariencia rugosa. La Figura III. 20-c corresponde a la sal dopada con nanopartículas de silica al 1.5 %. De forma similar a las figuras previas descritas, se identifican dos aspectos superficiales, uno con menor área de apariencia granular que se refiere a la sal base y el segundo

con una mayor superficie y alta densidad de agregados de nanopartículas silica de apariencia áspera que cubren como una capa uniforme y toman la figura de la sal base.

Sal dopada con nanopartículas de óxido de grafeno al 0.5 % se muestra en la Figura III. 20-d. La apariencia muestra partículas amorfas con bordes curvos correspondientes a la sal base. La segunda morfología que se muestra son estructuras 2D, se identifican laminas finas sobre la superficie de la sal base, además, se aprecian paquetes con mayor número de láminas de diversas formas generalmente irregulares que permite visualizar la apariencia de exfoliación del óxido de grafeno. En la Figura III. 20-e se muestran sales dopadas con nanopartículas de óxido de grafeno al 1.0% que presenta un aspecto superficial continuo con agregados de menor tamaño en la superficie de bordes curvos correspondientes a la sal base, ausencia de partículas de óxido de grafeno es perceptible ya que no hay partículas con morfología diferenciable a la sal base. En la Figura III. 20-f se muestra la sal dopada con nanopartículas de óxido de grafeno al 1.5 % donde se aprecia una superficie lisa uniforme con ligeros relieves y partículas amorfas con bordes curvos correspondientes a la sal base. Las partículas de óxido de grafeno se identifican como pliegues con bordes muy finos en diversas direcciones.

La sal dopada con la mezcla de nanopartículas de SiO_2 -GO al 0.5 % se muestran en la Figura III. 20-g. El aspecto muestra la superficie granular de la sal base el segundo aspecto muestra pocos agregados de nanopartículas de silica de apariencia rugosa y el óxido de grafeno no es apreciable en el escáner. Sales dopadas conformadas por nanopartículas de SiO_2 -GO al 1.0 % se muestran en la Figura III. 20-h. Se identifica la superficie uniforme con agregados de menor tamaño fundidos de la misma sal base. En el segundo aspecto se aprecia agregados de nanopartículas de silica de poca densidad que le dan a la superficie una apariencia rugosa. Nanopartículas de óxido de grafeno no son apreciables en el escáner. La Figura III. 20-i, muestra sales dopadas conformadas por nanopartículas de SiO_2 -GO al 1.5 %. La apariencia de una superficie uniforme con agregados de diversos tamaños de la misma sal base. Se observan escasas nanopartículas de silica y óxido de grafeno no son apreciables en la imagen.

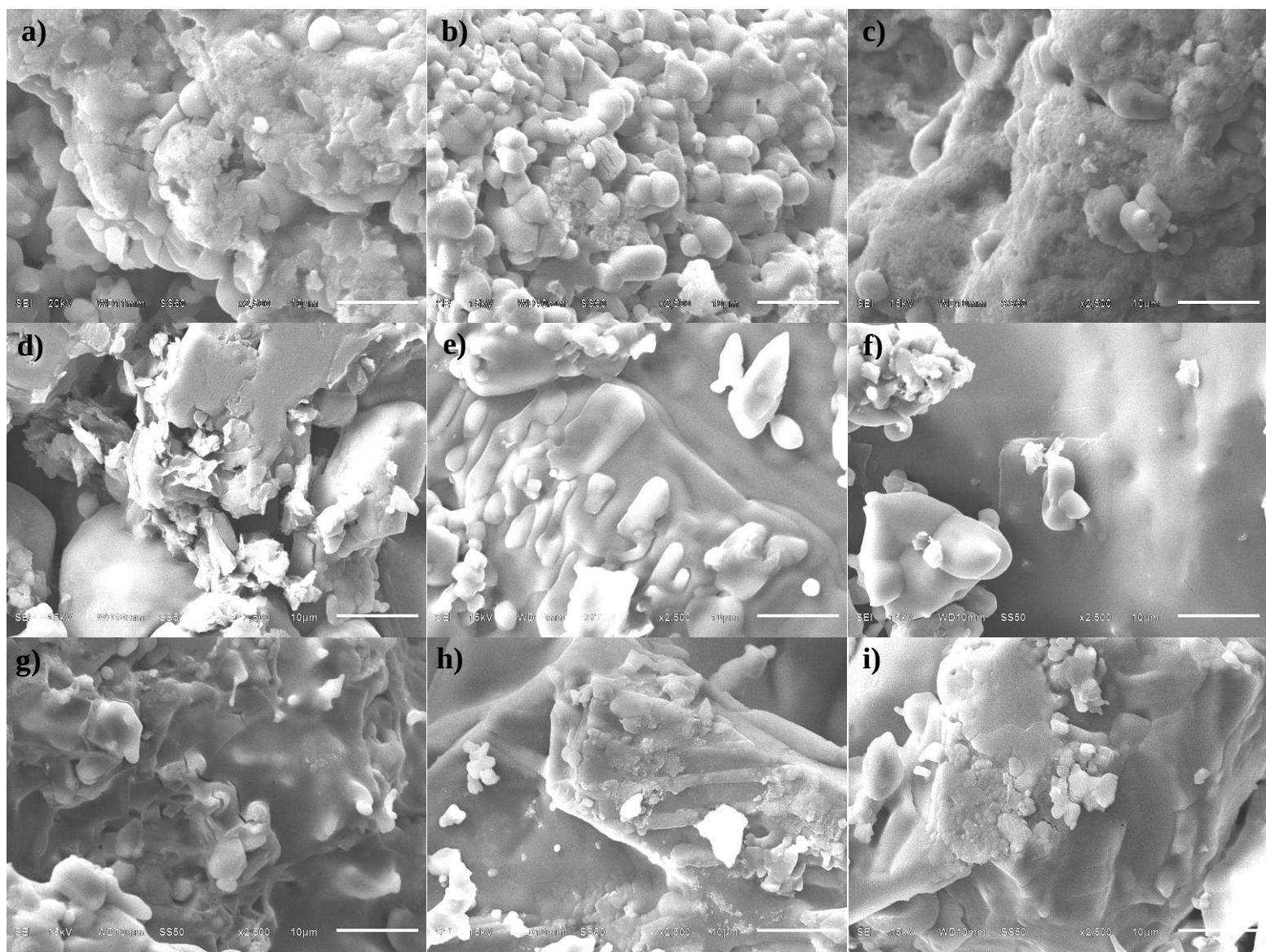


Figura III. 20. Imágenes SEM de sales dopadas con a) SiO₂ 0.5%, b) SiO₂ 1%, c) SiO₂ 1.5%, d) GO 0.5%, e) GO 1%, f) GO 1.5%, g) SiO₂-GO 0.5%, h) SiO₂-GO 1% e i) SiO₂-GO 1.5%.

Shin y Banerjee (2011a) (2011b) mostraron por imagen SEM la formación de una subestructura dentro de la sal eutéctica que forma una red interconectada de nanopartículas de silica, lo que permite una transferencia de calor más eficiente en la red interconectada. Tiznobaik y Shin (2013) para nanopartículas de SiO_2 en de 5 hasta 60 nm forman estructuras en forma de aguja, se espera que estas tengan una superficie específica excepcionalmente grande en comparación con el material eutéctico a granel. Andreu et al., (2014) observaron clúster de nanopartículas que van desde 60 nm hasta los 1100 nm que podrían producirse mediante la agregación de nanopartículas durante el proceso de secado y solidificación de los nanofluidos y el tiempo en estado líquido (sal fundida). Ho y Pan (2014) observaron clusters de 200 a 600 nm. Esta aglomeración parece ser mayor y los grupos formados se vuelven más grandes y cada vez más interconectados a medida que aumenta la concentración de nanopartículas de Al_2O_3 .

Hasta ahora, los estudios sobre el mecanismo del cambio de calor específico en nanofluidos a base de sal fundida son raros, y la mayoría de ellos emplean análisis cualitativos en lugar de cálculos cuantitativos. En general, los mecanismos para el cambio en el calor específico se pueden clasificar en dos grupos. El primer grupo atribuye el mecanismo a la interacción sólido-líquido en la interfaz. Se supone que la superficie específica es el factor clave. El segundo grupo atribuye el mecanismo a la estructura especial formada en el nanofluido. Por ejemplo, los agregados o agrupaciones de nanopartículas pueden introducir nanoestructuras tipo cadena o red en todo el volumen de nanofluidos (Xie et al., 2016).

3.4.1 Mapeos EDX de sales dopadas

La microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) utiliza un haz de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de la muestra, incluidas nanopartículas. Los electrones entrantes también expulsan electrones de la muestra, lo que resulta en la formación de un “agujero de electrones” cargado positivamente en las bandas ocupadas. Los agujeros atraen electrones de estados superiores. El movimiento de electrones desde un estado más alto al agujero de electrones resulta la emisión de rayos X. La característica de energía de los rayos X es exclusiva de los átomos en las nanopartículas. La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX por sus siglas en inglés) detecta los rayos X emitidos por la muestra para caracterizar la composición elemental del volumen analizado (Singh, 2016)

En la Figura III. 21 se muestra el mapeo de la sal base, en color verde se identifica al elemento potasio y el color rojo al elemento sodio. El mapeo muestra una mayor presencia del elemento potasio, la distribución de ambos es homogénea.

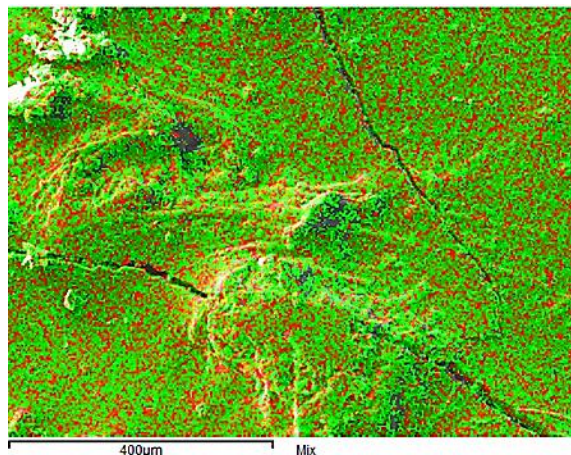


Figura III. 21. Mapeo EDX de sal base.

La Figura III. 22 se muestra los mapeos EDX de la sal base con la presencia de nanopartículas de óxido de silicio y óxido de grafeno.

Las Figuras III. 22 a), b) y c) se muestran bajo la siguiente configuración, en color verde se identifica al elemento potasio, el color rojo al elemento sodio y en color azul al silicio. La Figura III. 22-a muestra nanocompuestos conformados por nanopartículas de silica al 0.5%. Se aprecia una superficie mayormente conformada por potasio con excelente homogeneidad con el sodio, el silicio se observa con buena dispersión sobre la sal base. La Figura III. 22-b muestra sales dopadas conformadas por nanopartículas de silica al 1.0 %. Se observa una buena homogeneidad de los elementos potasio y sodio. Para el elemento silicio se observa una distribución uniforme en la superficie con muy poca densidad. Sin embargo, se hacen presentes agregados de mayor densidad en algunas áreas del mapeo. La Figura III. 22-c muestra nanocompuestos conformados por nanopartículas de silica al 1.5 %, de igual forma que los mapeos previos, la homogeneidad entre los elementos potasio y sodio está presente. Sin embargo, una zona con aparente mayor presencia de sodio se distingue conjunto a acumulaciones de silicio.

Las Figuras III. 22 d), e) y f) se muestran bajo la siguiente configuración, en color verde se identifica al elemento potasio, el color rojo al elemento sodio y en color azul al carbono. La

Figura III. 22-d corresponde a sales dopadas conformadas por óxido de grafeno al 0.5 % que muestran el resultado de la recristalización de las sales con zonas preferenciales solo para el potasio y zonas solo para el sodio con lo que se observa una gran falta de homogeneidad entre ambos elementos. El carbono presente es muy débilmente perceptible. Sin embargo, se identifican agregados en la superficie de escasa densidad de nanopartículas. La Figura III. 22-e corresponde a sales dopadas conformadas por óxido de grafeno al 1 % que muestra escasa homogeneidad entre el potasio y sodio. Se observan que en la superficie el carbono se encuentra disperso y con agregados de menor y mayor tamaño. La Figura III. 22-f muestra nanocompuestos conformados por óxido de grafeno al 1.5%. De forma similar a los mapeos previos se observa escasa homogeneidad entre el potasio y el sodio, además, se identifica que el carbono se encuentra disperso en la superficie.

Las Figuras III. 22 g), h) e i) se muestran bajo la siguiente configuración, en color verde se identifica al elemento potasio, el color rojo al elemento silicio y en color azul al carbono. En la mezcla de nanopartículas de SiO_2 -GO al 0.5 %, la dispersión de los elementos silicio y carbono se muestra uniforme, sin agregados de mayor tamaño o zonas preferenciales. En la concentración de 1 % se muestran zonas de dispersión uniforme y además zonas donde se identifican agregados tanto de silicio como de carbono. Para una concentración de 1.5 % de SiO_2 -GO se identifican agregados de silicio. La densidad del elemento carbono no muestra agregados y se encuentra homogéneamente disperso.

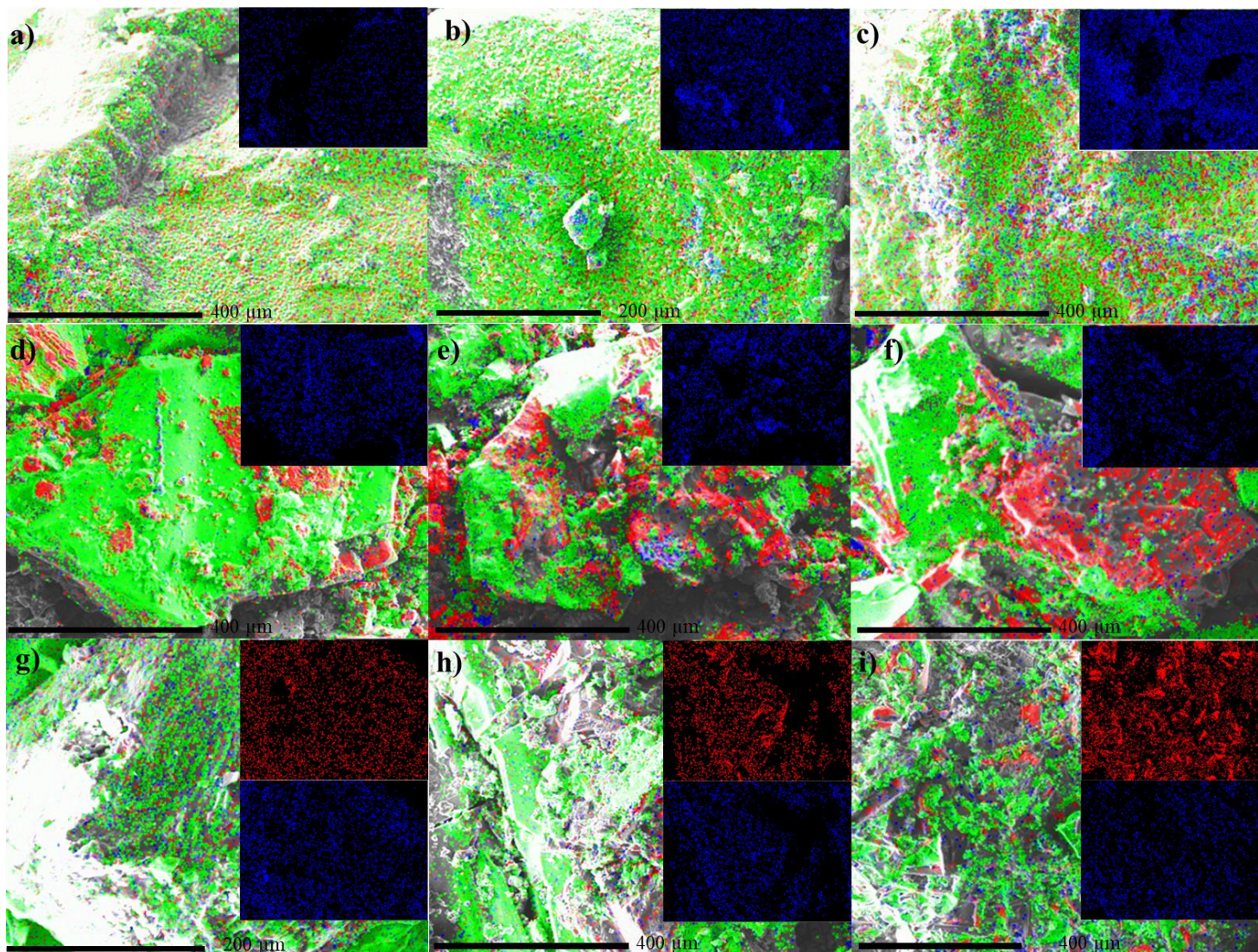


Figura III. 22. Mapeos EDX de sales dopadas con a) SiO₂ 0.5%, b) SiO₂ 1%, c) SiO₂ 1.5%. d) GO 0.5%, e) GO 1%, f) GO 1.5%, g) SiO₂-GO 0.5%, h) SiO₂-GO 1% e i) SiO₂-GO 1.5%.

Larfasgues et al (2016) en el mapeo de sales de nitrato de sodio y potasio y nanopartículas de TiO_2 observa un fenómeno de afinidad entre los elementos potasio y titanio, además de que los compuestos sodio y potasio se muestran heterogéneos, esto probablemente podría explicarse por el hecho de que los iones más grandes se adaptan mejor y requieren menos energía de empaquetamiento, lo que reduce la entropía (mejores propiedades de adhesión entre los dos materiales). Chieruzzi et al (2015) en su estudio de silica, alumina y mezcla silica-alumina en nitrato de potasio observa la excelente dispersión de silica en la sal, sin embargo, alumina y la mezcla de silica-alumina muestran una gran zona de sal casi pura.

En ambos casos SEM y EDX se buscan aglomerados de nanopartículas, en esta investigación se muestra una excelente dispersión de nanopartículas.

3.5 Temperatura/entalpía de fusión y cristalización

Sal base ($\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 45:55 % en peso)

La curva DSC en conjunto con la curva 1^{ra} derivada DSC permitieron la identificación de parámetros termodinámicos de la muestra. En las Figuras III. 23 y III. 24, la 1^{ra} derivada DSC proporciona información más detalladas, debido a una mayor sensibilidad donde se muestran todas las reacciones con transferencia de calor de la muestra.

La Figura III. 23 muestra mediante la 1^{ra} derivada el cambio de fase sólido a líquido de la sal base, a medida que aumenta la temperatura, en la curva DSC se identifica el punto de fusión del primer cristal correspondiente a 220.2 °C y la entalpía de fusión para el cambio de fase de 98.5 J·g⁻¹.

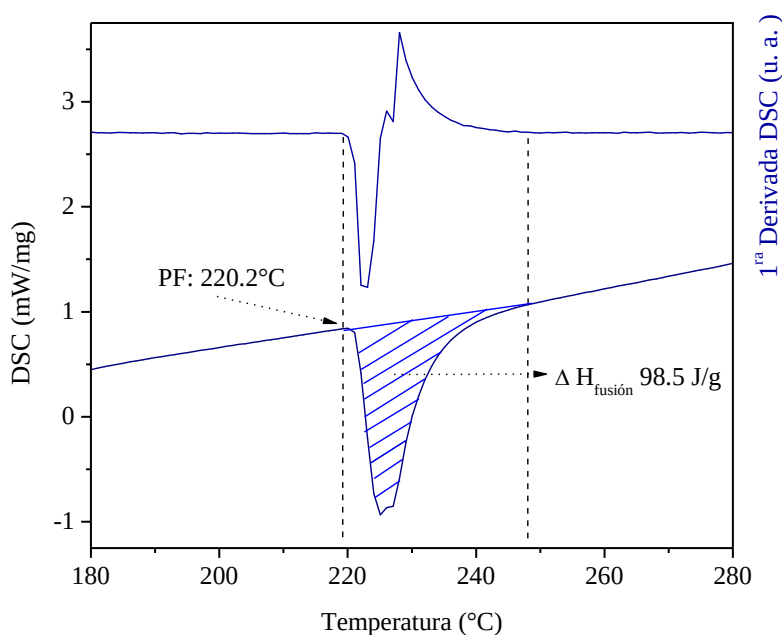


Figura III. 23. Curva DSC de calentamiento de la sal base.

La Figura III. 24 muestra mediante la 1^{ra} derivada el cambio de fase líquido a sólido de la sal base a medida que disminuye la temperatura, en la curva DSC se identifica el punto de cristalización de la primera gota correspondiente a 220.4 °C y la entalpía de cristalización para el cambio de fase de 95.9 J·g⁻¹.

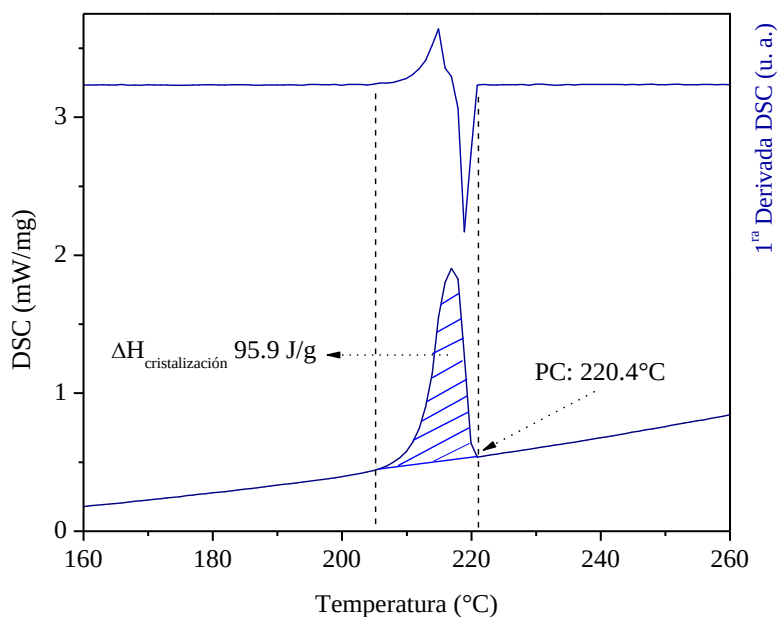


Figura III. 24. Curva DSC de enfriamiento de la sal base.

A continuación, se resume en la Tabla III. 3 las propiedades térmicas de la sal base.

Tabla III. 3. Temperatura y entalpía de la sal base.

	TEMPERATURA DE FUSIÓN, °C	ENTALPÍA DE FUSIÓN, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	TEMPERATURA DE CRISTALIZACIÓN, °C	ENTALPÍA DE CRISTALIZACIÓN, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
Sal base	220.2	98.5	220.4	95.9

Tanto para la elaboración del diagrama de fases, como en el estudio de sales dopadas fue de primordial importancia la manipulación cuidadosa de las sales ya que estas tienen una gran afinidad con la humedad del ambiente disminuyendo así el riesgo de contaminación en las muestras.

Sales dopadas (SiO_2 , GO y SiO_2 -GO)

Las Figuras III. 25, 26 y 27 corresponden a curvas de DSC de calentamiento y enfriamiento de sales dopadas, estas curvas se analizaron en el rango de temperatura de 150 a 350 °C datos concentrados se resumen en la Tabla III. 4.

La Figura III. 25, muestra las curvas DSC de calentamiento correspondientes a la sal base y sales dopadas conformadas por nanopartículas de silica. La presencia de nanopartículas de silica en la mezcla eutéctica de sales de NaNO_3 y KNO_3 muestra un efecto en la disminución de ~1 % en la temperatura de fusión para las tres concentraciones de silica. Además, muestra una disminución en su entalpía de fusión en de hasta 9 % para la presencia de silica. Chieruzzi et al (2017) estudiaron la mezcla eutéctica de sales de NaNO_3 y KNO_3 (60:40 en peso) en la presencia de nanopartículas de silica (1 % en peso y 7 nm), donde mostró una disminución en la temperatura de fusión de alrededor de 4.5 °C (2.2 %) y un aumento en la entalpía de fusión de 6.6 %, sugiriendo una mayor cristalización de la sal, debida a su interacción con nanopartículas aumentando así la entalpía de fusión de sales dopadas. El calor latente corresponde de hecho a la energía necesaria para cambiar de la estructura ordenada (cristalina) a una desordenada.

La curva DSC de enfriamiento de sales dopadas con silica muestran comportamiento similar, la campana que corresponde a la energía perdida por las sales dopadas para cristalizarse en su totalidad, se muestran curvas relativamente sobrepuestas a la sal base indicando que no se aprecian cambios significativos en cuanto al enfriamiento de las sales fundidas dopadas. Los datos de temperatura de fusión, cristalización y de entalpías de cambio de fase (cuantificación de área bajo la curva) se registraron en la Tabla III. 4.

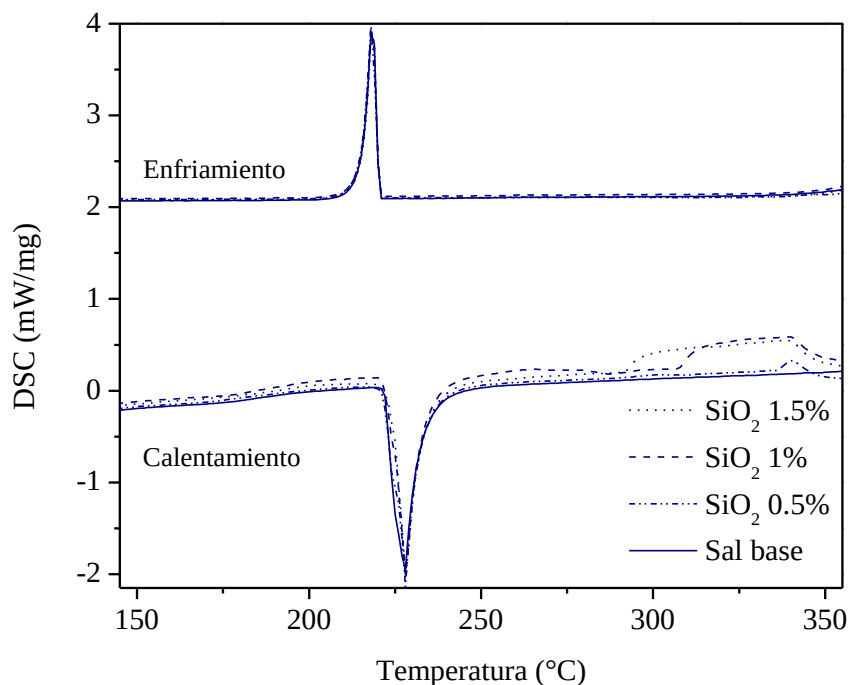


Figura III. 25. Curva DSC de sales dopadas con de SiO₂.

Curvas DSC de calentamiento y enfriamiento de sales dopadas conformadas por nanopartículas de óxido de grafeno se muestran en la Figura III. 26.

El análisis DSC de calentamiento de sales dopadas con óxido de grafeno, presentan efecto en la temperatura de fusión respecto a la sal base de una disminución de 4.6 °C (2 %), para su cambio de fase muestra un incremento de 10-19 % en su entalpía de fusión. Estudios realizados con estructuras a base de carbono en una mezcla eutéctica de carbonatos ternario con nanopartículas de grafeno mostró una disminución en la temperatura de fusión de 3.9 °C (1 %), además una disminución considerable en la entalpía de fusión de cerca del 30 % (Z. Zhang et al., 2017), esto debido a la capa comprimida circundante (semi-sólida) con mayor calor específico que la del solvente a granel (sal fundida) (Jo & Banerjee, 2011). La forma de la partícula es una variable de complicación.

Las curvas DSC de enfriamiento muestran diferencias significativas, en la entalpía de cristalización de sales dopadas con óxido de grafeno muestran de 10-12 % en la disminución de entalpía de cristalización en comparación a la mezcla eutéctica pura de sales, además la presencia de 0.5 % de óxido de grafeno en la sal base muestra una temperatura de cristalización mayor de 6.3 °C (2.8 %) inician proceso de cristalización antes de la sal base. El estudio que Zhang et al., (2017), realizaron en una mezcla eutéctica de

$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ (32.1:33.4:34.5 % en peso) con la presencia de nanopartículas a base de carbono (grafito, grafeno y MWCNT en 1 % en peso) mostraron que la entalpía de cristalización disminuyó en 15-23 % debida principalmente a la alta superficie específica.

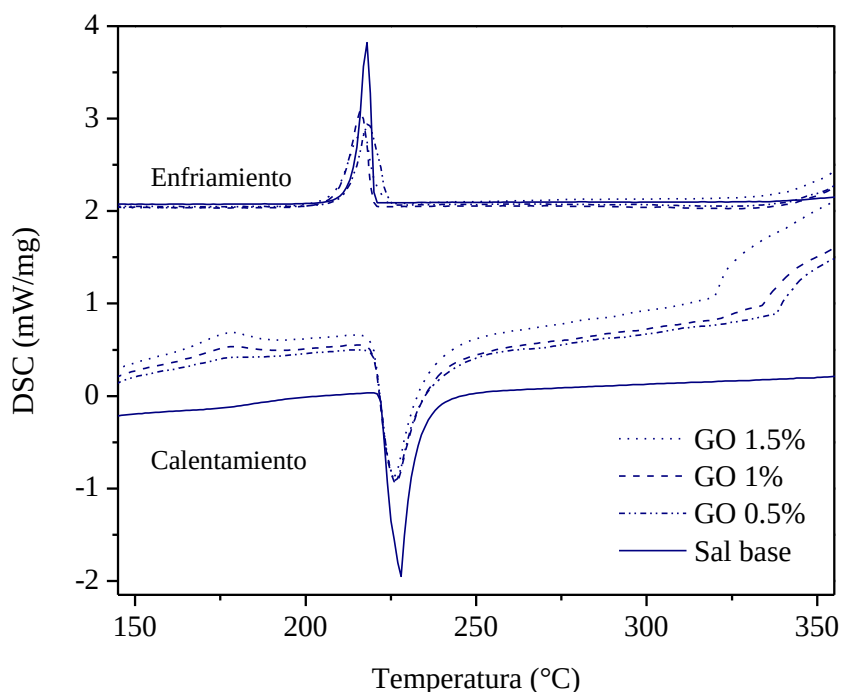


Figura III. 26. Curva DSC de sales dopadas con GO.

Curvas DSC de sales dopadas con la mezcla de nanopartículas de SiO_2 -GO se muestran en la Figura III. 27.

En las curvas de calentamiento se observa con tendencia similar a las sales dopadas conformadas por óxido de grafeno. La temperatura de fusión de la sal base se ve favorecida por una disminución de hasta 6.4 °C (3%) para la menor concentración de la mezcla de nanopartículas (0.5 %) y para la entalpía de fusión el 1 % de nanopartículas muestran el mayor incremento con 21 % en comparación a la sal base. Dos tipos de nanopartículas en mezcla se estudiaron en sales de NaNO_3 y KNO_3 con silica-alúmina, de 2-200 nm que tuvieron un efecto en el aumento de la entalpía de fusión de 2.7-16 % (Chieruzzi et al., 2013, 2017).

La curva DSC de enfriamiento de la sal dopada con 1.5 % de nanopartículas muestra que la cristalización inicia en mayor temperatura que la sal base de 10.1 °C (4.5%), además mostrando la forma de la campana diferente a la sal base y al resto de las sales dopadas donde

la entalpía de cristalización es 16 % menor. Para la mezcla eutéctica de sales de NaNO_3 y KNO_3 (45-55 % en peso) la configuración de la sal dopada al 1.5 % de nanopartículas SiO_2 -GO presenta un revés importante, la finalidad de la mezcla eutéctica de sales tener la menor temperatura de cristalización, el aumento de 10.1 °C es un comportamiento indeseable. El resto de los nanocompuestos muestra una similitud en el comportamiento de cristalización al de la sal base. Los porcentajes de variación de las propiedades térmicas se muestran en la Tabla III. 4 para fines de comparación precisa.

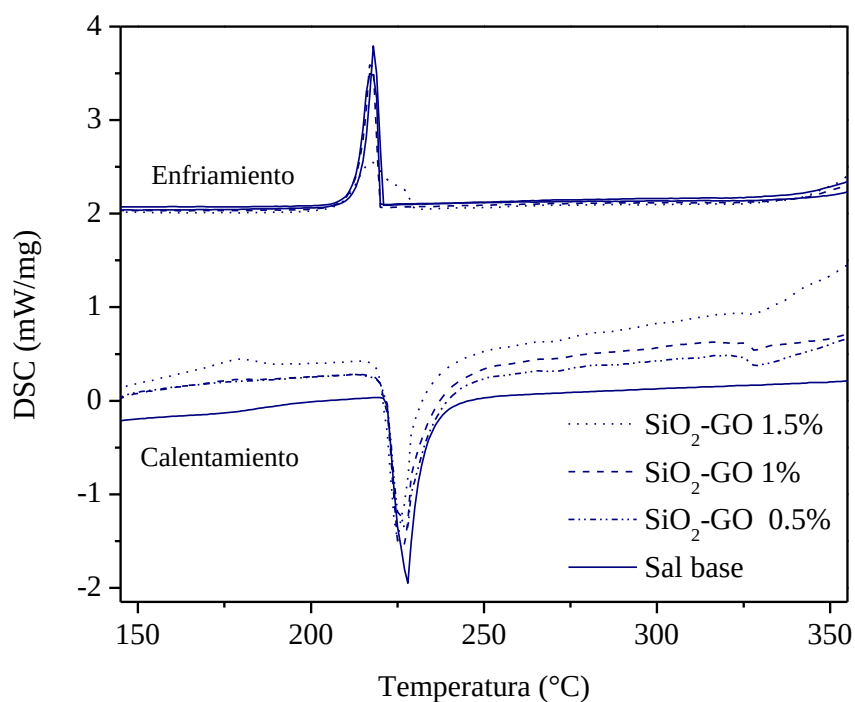


Figura III. 27. Curva DSC de sales dopadas con SiO_2 -GO.

En la Tabla III. 4 se resumen los porcentajes de variación de las propiedades térmicas de las sales dopadas respecto a la sal base.

Tabla III. 4. Porcentaje de variación en temperatura/entalpía de fusión y cristalización de sales dopadas.

ESQUEMA		% VARIACIÓN			
		TEMPERATURA DE FUSIÓN, °C	ENTALPÍA DE FUSIÓN, $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	TEMPERATURA DE CRISTALIZACIÓN, °C	ENTALPÍA DE CRISTALIZACIÓN, $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
SiO_2	0.5	-1%	+0.6%	+0.2%	+1.5%
	1	-0.1%	-1.7%	0	+1.5%
	1.5	-1%	-9%	+0.1%	-5%

GO	0.5	-2%	+10%	+2.8%	-12%
	1	-2%	+19%	+0.2%	-10%
	1.5	-2%	+18%	+2%	-10%
SiO ₂ -GO	0.5	-3%	+16%	+0.3	-3%
	1	-2%	+21%	-0.1%	-5%
	1.5	-2%	+10%	+4.5%	-16%

Los resultados más sobresalientes los presentan las sales dopadas con óxido de grafeno y la mezcla silica-óxido de grafeno en la entalpía de fusión con un aumento de 19 y 21 % respectivamente, además con un promedio de 2 % en la disminución de la temperatura de fusión, estos dos esquemas presentaron el mejor desempeño en propiedades térmicas para la sal base. Sales dopadas conformadas por silica mostraron menor desempeño en la temperatura de fusión, sin embargo, el desempeño en la entalpía de fusión llevo a resultados negativos. El comportamiento de todas las sales dopadas en el proceso de enfriamiento presenta en general un desempeño negativo ya que muestran porcentajes en la temperatura de cristalización mayor que la sal base y en cuanto a la entalpía de cristalización tiende a ser menor que la sal base.

Grafeno en sal solar tuvo un efecto de reducirla temperatura de fusión alrededor de 20.6 °C (Xie et al., 2016). De manera similar para el grafito expandido y grafeno influenciaron la disminución de la temperatura de cristalización 3.89 y 2.01 °C respectivamente. La cristalización del carbonato ternario se relaciona principalmente con la energía cinética y la distancia entre los átomos que se ve afectada por la temperatura (Z. Zhang et al., 2017). CuO del tamaño de 200 nm en una mezcla ternaria de nitratos al 0.5 % en peso permitió aumentar la entalpía de fusión hasta 173 % (Madathil et al., 2016). Zhang et al (2017) obtuvieron resultados de reducción de entalpía de cristalización en nanoestructuras a base de carbono en específico para grafeno un 11 % menos con 1 % en peso en sal de carbonatos.

3.6 Calor específico

La presencia de diferentes nanopartículas en sales fundidas produce variaciones o efectos en el calor específico. En particular se estudiaron nanopartículas de silica, óxido de grafeno y la mezcla silica-óxido de grafeno en sales de $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ de composición eutéctica de 45-55 % en peso para tres concentraciones (0.5, 1 y 1,5 % en peso) los resultados se muestran en los siguientes gráficos.

La Figura III. 28 presenta el modelo de calor específico de sales dopadas conformadas por nanopartículas de silica, particularmente la concentración de 1.5 % presenta el mejor desempeño con un incremento 14.1 % a una temperatura de 325 °C. El efecto en el calor específico en concentraciones bajas como 0.5 % de silica es insignificante, un incremento de ~2.9 % hasta un efecto negativo mostro el desempeño del material a 350 °C con una disminución de 0.6 %.

Dudda et al., (2013) llevaron a estudio el cambio en el tamaño de la nanopartícula ($\text{NaNO}_3\text{:KNO}_3$ en proporción 60:40) donde a 1 % con tamaños de 5, 10, 30 y 60 nm, esta última tuvo la mayor variación positiva en ~28 % del calor específico. Casi inmediatamente en 2014, Andreu et al., llevaron a estudio la misma sal con cambio de concentración de nanopartículas de 0.5, 1, 1.5 y 2% manteniendo el tamaño de 12 nm constante, esto permitió identificar al 1 % como la mejor concentración llevando a la sal a una variación positiva de 15 % en el calor específico. Ambos estudios se complementaron con análisis de imagen SEM como una primera aproximación de la distribución real de las partículas, las imágenes muestran diferencias entre la distribución de tamaños de partícula.

En esta investigación las imágenes SEM mostraron el espesor de la capa de nanopartículas que se formó sobre la superficie de la sal base, los agregados se presentaron en las tres concentraciones de silica (0.5, 1 y 1.5 %), sin embargo, la concentración de 1.5 % muestra cubierta casi por totalidad la superficie de la sal base. Un segundo análisis para la distribución se obtuvo mediante el mapeo EDX el cual muestra para la misma concentración una alta densidad de partículas silica en distribución homogénea.

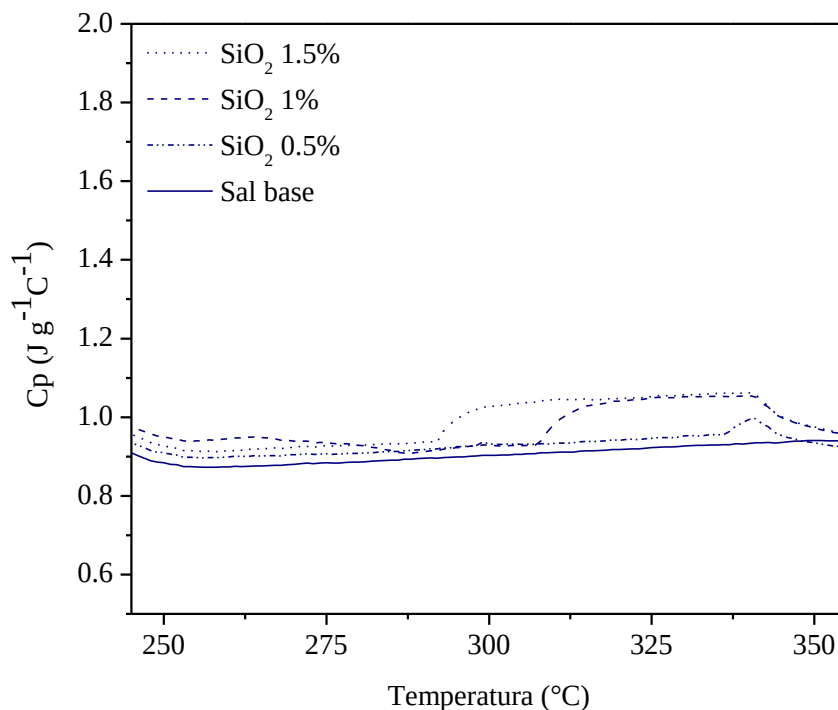


Figura III. 28. Calor específico de sales dopadas con SiO₂.

Sales dopadas con nanopartículas de óxido de grafeno en concentración de 0.5, 1 y 1.5 % muestran su perfil de calor específico en la Figura III. 29. Las nanopartículas muestran una fuerte influencia sobre el comportamiento de calor específico en la sal base, la presencia de una mayor concentración de nanopartículas muestra un mayor incremento en el calor específico, el efecto también es notable cuando la temperatura de la sal dopada aumenta. La concentración de 1.5 % de nanopartículas presenta el mayor aumento en el calor específico con ~87 % a 350 °C, sin embargo, la concentración de 0.5% presenta un ~50 % a la misma temperatura por lo que la baja concentración presenta un mejor rendimiento en el calor específico.

El análisis de imagen SEM permitió identificar presencia de láminas y la alta área superficial que presenta. El mapeo EDX mostro una alta dispersión homogénea de nanopartículas sobre la sal base, sin embargo, la mezcla de sales de NaNO₃-KNO₃ se muestra una marcada segregación de los elementos de sodio y potasio. Las propiedades térmicas están dadas inherentemente por la estructura cristalina del material, por lo que el análisis de DRX de las sales dopadas con óxido de grafeno muestran cambios marcados en cuanto a la preferencia en ciertas direcciones de planos cristalinos y fuerte influencia dependiente a la

concentración de nanopartículas presentes. (Z. Zhang et al., 2017) Este fenómeno se debe a la aparición de dopaje de cristales, que generalmente ocurre durante la formación de cristales eutécticos cuando se dopan otros tipos de cristales. Este estudio, muestra que los materiales de carbono dopados afectan la estructura cristalina y, por lo tanto, conducen a una intensidad de difracción debilitada en la determinación de DRX.

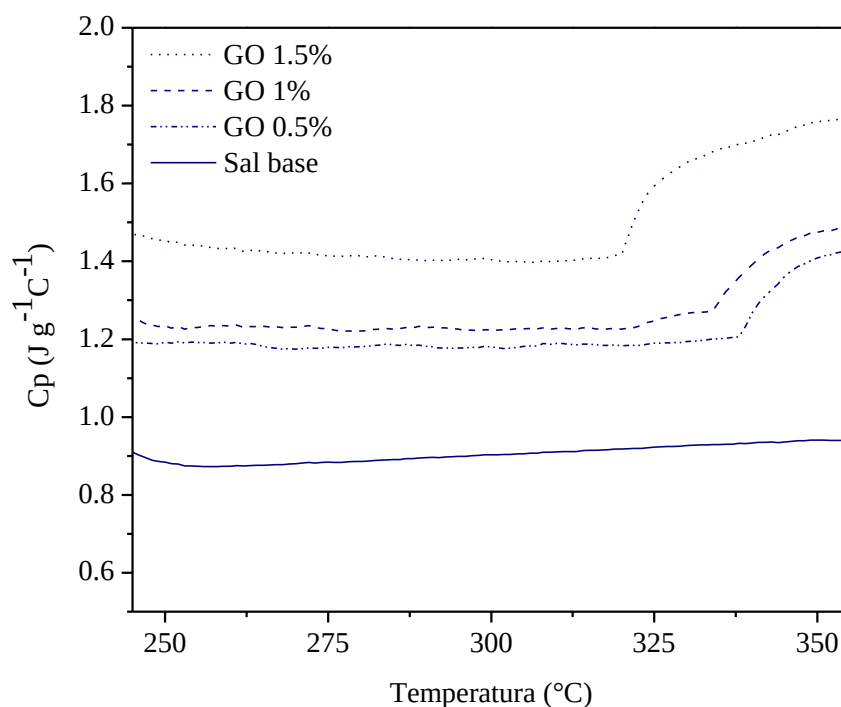


Figura III. 29. Calor específico de sales dopadas con GO.

El perfil de calor específico de sales de nitratos en la presencia la mezcla de nanopartículas de silica-óxido de grafeno en concentración de 0.5 %, 1 % y 1.5 % se muestran en la Figura III. 30. Las nanopartículas muestran un efecto significativo en el calor específico de la sal base. Al igual que sales dopadas con óxido de grafeno, el comportamiento de la mezcla silica-óxido de grafeno es similar. El mayor aumento en el calor específico lo presento la concentración de 1.5 % de la mezcla de nanopartículas con ~39 % a la temperatura de 350 °C.

Imágenes SEM muestran agregados de baja densidad de partículas en la superficie de la sal base y láminas de óxido de grafeno no son visibles en el área de escaneo. Los mapeos EDX muestran que el elemento carbono del óxido de grafeno tiene buena dispersión en la sal

base, sin embargo, la silica en la concentración de 1.5 % ($\text{SiO}_2\text{-GO}$) muestra un comportamiento de agregados sobre la superficie la sal base. La gran área de energía superficial que muestra el óxido de grafeno se sobrepone con respecto a la que puede presentar la silica.

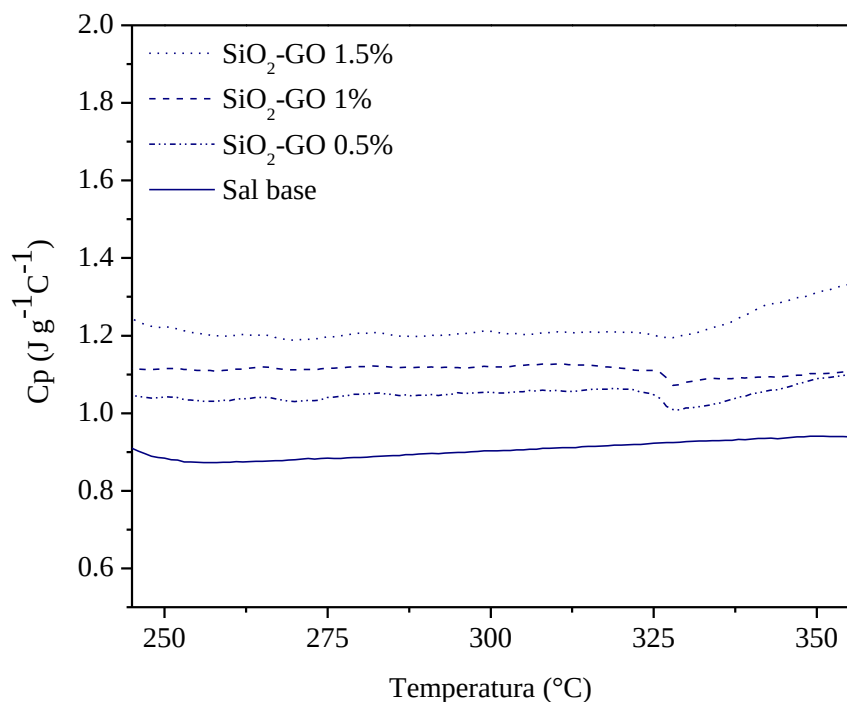


Figura III. 30. Calor específico de sales dopadas con $\text{SiO}_2\text{-GO}$.

Tabla III. 5. Porcentaje de variación en calor específico de sales dopadas.

TEMPERATURA °C	% VARIACIÓN								
	SiO ₂			GO			SiO ₂ -GO		
	0.5 %	1 %	1.5 %	0.5 %	1 %	1.5 %	0.5 %	1 %	1.5 %
250	2.9	7.5	5	34.8	39.6	64.5	18	26.2	38.4
275	2.6	5.8	4.9	33.3	38.7	59.9	17.7	26.3	35.4
300	3.2	2.8	13.7	30.5	35.4	55.4	16.8	24	34
325	2.6	13.8	14.1	28.9	35.2	72.7	13.6	20.3	30.4
350	-0.6	3.4	3.7	49.7	56.8	86.9	15.8	17.2	39.3

Muñoz et al (Muñoz, Nieto, Iparraguirre, García, & Sala, 2017) resume los diferentes trabajos mediante la comparación de cuatro perspectivas: 1) influencia del porcentaje de

nanopartículas, 2) influencia del tamaño y morfología de las nanopartículas, 3) influencia del proceso de síntesis (sal dopada) y 4) influencia de la composición de la sal base. Particularmente las dos primeras fueron estudiadas en este trabajo.

En el caso de las diversas formas de nanopartículas a base de carbono, se espera que el grafito (200 nm) tenga mayor área superficial por unidad de masa que CNT (D: 10-30 nm y L: 1.5 μm) por lo que la fracción de volumen de la capa semisólida que se forma en el CNT es mucho menor que la de las nanopartículas de grafito (Jo & Banerjee, 2011). En una mezcla eutéctica ternaria de carbonatos se estudió con la influencia de la estructura 2D del grafeno de área específica $\sim 1837 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ que permitieron una mejora en la capacidad de calor específica a de 15.6%. En una mezcla de eutéctica de nitratos la presencia de grafeno permitió una mejora en su calor específico de 16.7% (Xie et al., 2016). Montes et al (2013) realizaron la evaluación de área específica del óxido de grafeno sintetizado por el método Hummers fue $736 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, área específica que depende en gran parte del grado de exfoliación. Sin embargo, el óxido de grafeno conformado por pocas capas funcionalizadas con desorden producido por los grupos sp^3 le permite comportarse como aislante en su plano perpendicular.

Como se muestra en la Tabla III. 5 la influencia del porcentaje de nanopartículas para la presencia de silica con 0.5 % en peso se tiene un porcentaje de incremento insignificante en el calor específico, sin embargo el con un 1% en peso de nanopartículas muestra su mayor incremento, ya que para 1.5 % en peso de silica presentan un comportamiento de disminución de la propiedad de forma similar a otros estudios realizados (Andreu et al., 2014; Ho & Pan, 2014; Qiao et al., 2017; Schuller et al., 2015). El diferente tipo de morfología de nanopartícula se investigó mediante la mezcla del óxido de grafeno (láminas)-silica(semiesfera), en particular el área específica que presenta la silica ($129\text{-}155 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) es por mucho superada por el óxido de grafeno, que aporta una mayor energía superficial.

Como se muestra en la Figura III. 22 un factor importante es la distribución de nanopartículas, en la que el óxido de grafeno muestra una alta dispersión en la sal base. Shin y Banerjee (2011b) proponen que la variación en el calor específico se debe a la capa semisólida de moléculas líquidas que se forma en la superficie del sólido que tiene un espesor de 2 a 5 nm, que tiene un espesor ~ 10 moléculas o menos. Diferentes estudios que tomaron en cuenta la capa semi-sólida en sus modelos teóricos se acercaron a sus valores experimentales (Dudda & Shin, 2013; Hu et al., 2017; Jo & Banerjee, 2014; Qiao et al.,

2017). Sin embargo, Xie et al (2016) de acuerdo al modelo propuesto, una capa semi-sólida debería ser negativa si el calor específico de la sal dopada es menor que el de la sal pura y la nanopartícula, lo cual es incongruente.

En general, el calor específico está estrechamente relacionado con el área específica presente y además a la calidad de dispersión de las nanopartículas en la sal base. La mayor energía de superficie induce al incremento de la formación de la capa semi-sólida de sal base en la periferia los nanomateriales.

CAPÍTULO IV. CONCLUSIÓN

El sistema sales de nitrato de sodio y nitrato de potasio fue estudiado usando calorimetría diferencial de barrido. El punto eutéctico del sistema fue determinado en la mezcla de composición 45:55 en porcentaje en peso de NaNO_3 : KNO_3 la cual tiene un valor de la temperatura de fusión de 220.2 °C y temperatura de cristalización de 220.4 °C son los parámetros termodinámicos principales que precisaron la mezcla eutéctica de sales como fluido térmico.

El óxido de grafeno fue exitosamente sintetizado por el método de Hummers modificado, la formación de varios grupos funcionales oxigenados influyen sobre la química y estructura del material que permitió la obtención de láminas de gran área superficial.

Sales dopadas con nanopartículas de silica, óxido de grafeno y la mezcla silica-óxido de grafeno se prepararon exitosamente en concentraciones de 0.5, 1 y 1.5 %. DRX y SEM fueron empleados para estudiar la mezcla sólida de las nanopartículas en la sal base de nitratos de sodio y potasio, la influencia en la formación de cristales dopados y cambio de intensidad en los planos cristalinos del NaNO_3 debido a la presencia de cristales de óxido de grafeno, análisis de morfología y dispersión exhibieron la distribución de nanopartículas en la sal base donde óxido de grafeno mostró alta dispersión inclusive a alta concentración. Sin embargo, nanopartículas de silica en presencia de óxido de grafeno mostraron la formación de agregados, efecto que no se mostró en sales dopadas únicamente con silica. Alta área superficial específica se mostró disponible debida a la dispersión de óxido de grafeno en la sal base y una fuerte influencia en propiedades térmicas es potencialmente debida a la mejora en la estructura química.

Temperatura y entalpía de fusión y cristalización de sales dopadas se determinaron por DSC, indicando variaciones en comparación con la sal base. Temperaturas de fusión de sales dopadas disminuyeron en promedio 2 % (~4.6 °C) debida a la presencia de nanopartículas de óxido de grafeno y particularmente la temperatura de cristalización para la sal dopada con la mezcla silica-óxido de grafeno al 1.5 % en peso causa un incremento en dicha temperatura de 4.5 % (10.1 °C). De forma similar la entalpía de fusión de la sal dopada mostró un incremento aproximado de 10-21 % en la presencia de óxido de grafeno, y la entalpía de

cristalización de sales dopadas con óxido de grafeno se modificó con una disminución de 3-16 %, siempre en contraste con la sal pura.

El estudio del calor específico de la mezcla eutéctica de $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (45:55 % en peso) en presencia de nanopartículas fue realizado mediante la norma ASTM 1269. Sales dopadas con nanopartículas de silica al 1.5 % mostraron un incremento de 14.1 % en el calor específico comparado con la sal pura. Sales dopadas con óxido de grafeno exhibieron excepcionalmente un gran incremento en el calor específico de 86.9 %. Además, la mezcla de nanopartículas silica-óxido de grafeno también mostraron mayor incremento de 39.3 %, en contraste con la sal dopada únicamente con silica.

Las diferentes concentraciones y distinta morfología marcaron la tendencia en el comportamiento de propiedades térmicas de la mezcla eutéctica, en función del área específica que conformo cada sal dopada, óxido de grafeno presento teóricamente ~5 veces más área específica que la silica. Particularmente, el calor específico se mostró estrechamente relacionado con el área específica presente y además de la calidad de dispersión de las nanopartículas en la sal base. La mayor energía de superficie del óxido de grafeno indujo un incremento de la formación de la capa semi-sólida de sal base en la periferia de los nanomateriales a base de carbono.

BIBLIOGRAFÍA

- Andreu, C. P., Mondragon, R., Hernandez, L., Martinez, C. R., Cabedo, L., & Julia, J. E. (2014). Increment of specific heat capacity of solar salt with SiO₂ nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 582.
- Bene, O., Konings, R. J. M., Wurzer, S., Sierig, M., & Dockendorf, A. (2010). A DSC study of the NaNO₃-KNO₃ system using an innovative encapsulation technique. *Thermochimica Acta*, 509, 62–66.
- Blanco, M., & Ramírez, L. (Eds.). (2017). *Advances in Concentrating Solar Thermal Research and Technology* (1st ed.). Joe Hayton.
- Blanton, T. N., & Majumdar, D. (2012). X-ray diffraction characterization of polymer intercalated graphite oxide. *Powder Diffraction*, 27, 104–107.
- Bowles, R. S., Kolstad, J. J., Calo, J. . M., & Andres, R. P. (1981). Generation of molecular clusters of controlled size. *Surface Science*, 106, 117–124.
- Bradshaw, R. W. (2009). *Effect of composition on the density of multi-component molten nitrate salts*. California, USA.
- Bradshaw, R. W., & Carling, R. W. (1987). A review of the chemical and physical properties of molten alkali nitrate salts and their effect on material used for solar central receivers. *The Electrochemical Society*, 969, 959–969.
- Cabeza, L. F., Castell, A., Barreneche, C., Gracia, A. De, & Fernández, A. I. (2011). Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 1675–1695.
- Cárdenas, B., & León, N. (2014). Latent heat based high temperature solar thermal energy storage for power generation. *Energy Procedia*, 57, 580–589.
- CFE. (2016, February 28). La CFE prepara entrada en operación comercial de central de ciclo combinado con campo solar en Agua Prieta, Sonora, pp. 28–29. Cd. de México, México. Retrieved from <http://saladeprensa.cfe.gob.mx/boletines/show/8328/>
- Chieruzzi, M., Cerritelli, G. F., Miliozzi, A., & Kenny, J. M. (2013). Effect of nanoparticles on heat capacity of nanofluids based on molten salts as PCM for thermal energy storage. *Nanoscale Research Letters*, 8, 448.
- Chieruzzi, M., Cerritelli, G. F., Miliozzi, A., & Torre, L. (2017). Heat capacity of nanofluids for solar energy storage produced by dispersing oxide nanoparticles in nitrate salt

- mixture directly at high temperature. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 167, 60–69.
- Chieruzzi, M., Miliozzi, A., Crescenzi, T., Torre, L., & Kenny, J. M. (2015). A New Phase Change Material Based on Potassium Nitrate with Silica and Alumina Nanoparticles for Thermal Energy Storage. *Nanoscale Research Letters*, 10, 984.
- Choi, S. U. S., & Eastman, J. A. (1995). Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. In *IMECE 1995*. San Francisco, CA, USA.
- Coscia, K., Nelle, S., Elliott, T., Mohapatra, S., Oztekin, A., & Neti, S. (2013). Thermophysical Properties of LiNO₃-NaNO₃-KNO₃ Mixtures for Use in Concentrated Solar Power. *Journal of Solar Energy Engineering*, 135.
- Devaradjane, R., & Shin, D. (2015). Nanoparticle dispersions on ternary nitrate salts for heat transfer fluid applications in solar thermal power. *Journal of Heat Transfer*.
- Dudda, B., & Shin, D. (2012). Investigation of molten salt nanomaterial as thermal energy storage in concentrated solar power. In *IMECE 2012*. Texas, USA.
- Dudda, B., & Shin, D. (2013). Effect of nanoparticle dispersion on specific heat capacity of a binary nitrate salt eutectic for concentrated solar power applications. *International Journal of Thermal Sciences*, 69, 37–42.
- ESTELA. (2016). Tipos de sistemas de CSP. Retrieved from <http://www.estelasolar.org/techologies-plants/the-4-types-of-csp-electricity-technologies/>
- Fernández, A. G., Galleguillos, H., Fuentealba, E., & Pérez, F. J. (2015). Thermal characterization of HITEC molten salt for energy storage in solar linear concentrated technology. *J Therm Anal Calorim*, 122, 3–9.
- García, M. V. (2013). *Estudio de la Estabilidad del Óxido de Grafeno con el Tiempo*. UNIVERSIDAD DE OVIEDO.
- Gil, A., Medrano, M., Martorell, I., Lázaro, A., Dolado, P., Zalba, B., & Cabeza, L. F. (2010). State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1-Concepts, materials and modellization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 31–55.
- Hamilton, R. L., & Crosser, O. K. (1962). Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems. *I & EC Fundamentals*, 1(3), 187-.

- Ho, M. X., & Pan, C. (2014). Optimal concentration of alumina nanoparticles in molten hitec salt to maximize its specific heat capacity. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 70, 174–184.
- Hoshi, A., Mills, D. R., Bittar, A., & Saitoh, T. S. (2005). Screening of high melting point phase change materials (PCM) in solar thermal concentrating technology based on CLFR. *Solar Energy*, 79, 332–339.
- Hu, Y., He, Y., Zhang, Z., & Wen, D. (2017). Effect of Al₂O₃ nanoparticle dispersion on the specific heat capacity of a eutectic binary nitrate salt for solar power applications. *Energy Conversion and Management*, 142, 366–373.
- Hu, Y., Zhang, Z., Gao, H., & He, Y. (2018). Forced convective heat transfer of solar salt-based Al₂O₃ nanofluids using lattice Boltzmann method, 8(July), 2–9.
- IEA. (2010). *Technology Roadmap Concentrating Solar Power*. Paris, Francia.
- IEA. (2016). *Mexico Energy Outlook*. Paris, Francia.
- Iverson, B. D., Broome, S. T., Kruizenga, A. M., & Cordaro, J. G. (2012). Thermal and mechanical properties of nitrate thermal storage salts in the solid-phase, 86, 2897–2911.
- Janz, G. J., Allen, C. B., Bansal, N. P., Murphy, R. M., & Tomkins, R. P. T. (1979). *Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. II*. New York, USA.
- Jiang, Y., Sun, Y., Bruno, F., & Li, S. (2017). Thermal stability of Na₂CO₃-Li₂CO₃ as a high temperature phase change material for thermal energy storage. *Thermochimica Acta*, 650, 88–94.
- Jo, B., & Banerjee, D. (2011). Enhanced specific heat capacity of molten salts using organic nanoparticles. In *IMECE 2011*. Denver, Colorado, USA.
- Jo, B., & Banerjee, D. (2014). Enhanced specific heat capacity of molten salt-based nanomaterials: Effects of nanoparticle dispersion and solvent material. *Acta Materialia*, 75, 80–91.
- Kamimoto, M. (1981). Thermodynamic properties of 50 mole% NaNO₃-50% KNO₃ (HTS2). *Ther*, 49, 319–331.
- Kramer, C. M., & Wilson, C. J. (1980). The phase diagram of NaNO₃-KNO₃. *Thermochimica Acta*, 42, 253–264.
- Lasfargues, M., Bell, A., & Ding, Y. (2016). In situ production of titanium dioxide nanoparticles in molten salt phase for thermal energy storage and heat-transfer fluid

- applications. *Journal of Nanoparticle Research*, 18, 1–11.
- Lasfargues, M., Geng, Q., Cao, H., & Ding, Y. (2015). Mechanical Dispersion of Nanoparticles and Its Effect on the Specific Heat Capacity of Impure Binary Nitrate Salt Mixtures. *Nanomaterials*, 5, 1136–1146.
- Lavin, L. M. P., Paton, C. A., Sanchez, S. L., Valverde, J. L., & Romero, A. (2017). Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide. *Advanced Powder Technology*, 28, 3195–3203.
- León, N. Y. A. (2016). *Síntesis y caracterización de estructuras de baja dimensionalidad del grupo II-VI embebidas en una matriz de óxido de grafeno*. Instituto Politécnico Nacional, Cd. de México, México.
- Lide, D. R. (Ed.). (2004). *Handbook of Chemistry and Physics* (84th ed.). CRC Press.
- Lorman, M. F., Pena, C. M. P., Contreras, S. L., & Galindo, P. F. (2015). Nuevas formulaciones de sales de nitratos para su empleo como fluido de almacenamiento y transferencia de calor. España.
- Lu, M.-C., & Huang, C.-H. (2013). Specific heat capacity of molten salt-based alumina nanofluid. *Nanoscale Research Letters*, 8, 292.
- Luo, Y., Du, X., Awad, A., & Wen, D. (2017). Thermal energy storage enhancement of a binary molten salt via in-situ produced nanoparticles. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 104, 658–664.
- Madathil, P. K., Balagi, N., Saha, P., Bharali, J., Rao, P. V. C., Choudary, N. V, & Ramesh, K. (2016). Preparation and characterization of molten salt based nanothermic fluids with enhanced thermal properties for solar thermal applications. *Applied Thermal Engineering*, 109, 901–905.
- Mantha, D., Wang, T., & Reddy, R. G. (2012). Thermodynamic Modeling of Eutectic Point in the LiNO₃-NaNO₃-KNO₃ Ternary System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 33, 110–114.
- Mantha, D., Wang, T., & Reddy, R. G. (2013). Thermodynamic modeling of eutectic point in the LiNO₃-NaNO₃-KNO₃-NaNO₂ quaternary system. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 118, 18–21.
- Mao, A., Park, J. H., Han, G. Y., Seo, T., & Kang, Y. (2010). Heat transfer characteristics of high temperature molten salt for storage of thermal energy. *Chem. Eng*, 27(5), 1452–

1457.

- Masuda, H., Ebata, A., Teramae, K., & Hishinuma, N. (1993). Alteration of Thermal Conductivity and Viscosity of Liquid by Dispersing Ultra-fine Particles (γ -Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂ Ultra-fine Particles). *Netsu Bussei*, 4, 227–233.
- Montes, Navajas, P., Asenjo, N. G., Santamaria, R., Menéndez, R., Corma, A., & García, H. (2013). Surface Area Measurement of Graphene Oxide in Aqueous Solutions. *Langmuir ACS Publications*, 29, 13443–13448.
- Muñoz, S. B., Nieto, M. J., Iparraguirre, T. I., García, R. A., & Sala, L. J. M. (2017). Molten salt-based nanofluids as efficient heat transfer and storage materials at high temperatures. An overview of the literature. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (October).
- Muñoz, S. B., Nieto, M. J., Iparraguirre, T. I., García, R. A., & Sala, L. J. M. (2018). Molten salt-based nanofluids as efficient heat transfer and storage materials at high temperatures. An overview of the literature. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 3924–3945.
- NREL. (2016). Agua Prieta II. Retrieved December 8, 2016, from http://www.nrel.gov/csp/solarpaces/project_detail.cfm/projectID=135
- NREL. (2018). Concentrating Solar Power Projects. Retrieved October 3, 2018, from https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/project_detail.cfm/projectID=10318
- Nunes, V. M. B., Queirós, C. S., Lourenço, M. J. V., Santos, F. J. V., & Nieto de Castro, C. A. (2016). Molten salts as engineering fluids. A review Part I . Molten alkali nitrates. *Applied Energy*, 183, 603–611.
- Qiao, G., Lasfargues, M., Alexiadis, A., & Ding, Y. (2017). Simulation and experimental study of the specific heat capacity of molten salt based nanofluids. *Applied Thermal Engineering*, 111, 1517–1522.
- Raud, R., Jacob, R., Bruno, F., & Steinberg, T. A. (2017). A critical review of eutectic salt property prediction for latent heat energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 936–944.
- Saleem, H., Haneef, M., & Abbasi, H. Y. (2018). *Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide*. *Materials Chemistry and Physics*. Elsevier B.V.

- Schuller, M., Shao, Q., & Lalk, T. (2015). Experimental investigation of the specific heat of a nitrate-alumina nanofluid for solar thermal energy storage systems. *International Journal of Thermal Sciences*, 91, 142–145.
- Serrano, L. R., Fradera, J., & Cuesta, L. S. (2013). Molten salts database for energy applications. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 73, 87–102.
- Shahriary, L., & Athawale, A. A. (2014). Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach. *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, 02.
- Shin, D., & Banerjee, D. (2011a). Enhanced Specific Heat of Silica Nanofluid. *Journal of Heat Transfer*, 133, 23–26.
- Shin, D., & Banerjee, D. (2011b). Enhancement of specific heat capacity of high-temperature silica-nanofluids synthesized in alkali chloride salt eutectics for solar thermal-energy storage applications. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54, 1064–1070.
- Shin, D., & Banerjee, D. (2013). Enhanced Specific Heat Capacity of Nanomaterials Synthesized by Dispersing Silica Nanoparticles in Eutectic Mixtures. *Journal of Heat Transfer*, 135, 1–8.
- Shin, D., & Banerjee, D. (2014). Specific heat of nanofluids synthesized by dispersing alumina nanoparticles in alkali salt eutectic. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 74, 210–214.
- Shin, D., & Banerjee, D. (2015). Enhanced thermal properties of SiO₂ nanocomposite for solar thermal energy storage applications. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 84, 898–902.
- Singh, A. K. (2016). *Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles. Engineered Nanoparticles*.
- Smith, B. (Ed.). (1999). *Infrared spectral interpretation: A systematic approach*. CRC Press LLC.
- Tiznobaik, H., & Shin, D. (2013). Enhanced specific heat capacity of high-temperature molten salt-based nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 57, 542–548.
- Valdés, P, A. (2016). ¿Por qué continuar con la tecnología de la concentración solar? *Revista*

de Energías Renovables, 18–25.

- Vignarooban, K., Xu Xinhai, Arvay, A., Hsu, K., & Kannan, A. M. (2015). Heat transfer fluids for concentrating solar power systems – A review. *Applied Energy*, 146, 383–396.
- Wei, G., Wang, G., Xu, C., Ju, X., Xing, L., Du, X., & Yang, Y. (2018). Selection principles and thermophysical properties of high temperature phase change materials for thermal energy storage: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1771–1786.
- Weinberg, A. M. (1970). Molten-Salt Reactors. *Nuclear Applications and Technology*, 8(November), 105–117.
- Wu, Y., Ren, N., Wang, T., & Ma, C. (2011). Experimental study on optimized composition of mixed carbonate salt for sensible heat storage in solar thermal power plant. *Solar Energy*, 85, 1957–1966.
- Xie, Q., Zhu, Q., & Li, Y. (2016). Thermal Storage Properties of Molten Nitrate Salt-Based Nanofluids with Graphene Nanoplatelets. *Nanoscale Research Letters*, 11, 1–7.
- Zhang, H., Baeyens, J., Degreè, J., & Cacères, G. (2013). Concentrated solar power plants: Review and design methodology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22, 466–481.
- Zhang, L., Chen, X., Wu, Y., Lu, Y., & Ma, C.-F. (2016). Effect of nanoparticle dispersion on enhancing the specific heat capacity of quaternary nitrate for solar thermal energy storage application. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157, 808–813.
- Zhang, P., Xiao, X., Meng, Z. N., & Li, M. (2015). Heat transfer characteristics of a molten-salt thermal energy storage unit with and without heat transfer enhancement q. *Applied Energy*, 137, 758–772.
- Zhang, X., Tian, J., Xu, K., & Gao, Y. (2003). Thermodynamic Evaluation of Phase Equilibria in NaNO₃-KNO₃ System. *Journal of Phase Equilibria*, 24, 441–446.
- Zhang, Z., Yuan, Y., Alelyani, S., Cao, X., & Phelan, P. E. (2017). Thermophysical properties enhancement of ternary carbonates with carbon materials for high-temperature thermal energy storage. *Solar Energy*, 155, 661–669.
- Zhao, Y. J., Wang, R. Z., Wang, L. W., & Yu, N. (2014). Development of highly conductive KNO₃/NaNO₃ composite for TES (thermal energy storage). *Energy*, 70, 272–277.

ANEXOS

IV Encuentro de estudiantes en Ciencias e Ingeniería en Materiales Participación

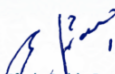
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Dirección de Innovación y Transferencia de Conocimiento
Sociedad Mexicana de Materiales A.C.

Otorgan la Presente

CONSTANCIA

A: Erika Muñoz García

Por haber participado en la Sesión de Carteles en el "IV Encuentro de estudiantes en
Ciencia e Ingeniería en Materiales"
que se llevó a cabo los días 15 y 16 de Febrero del 2018


Dr. Efraín Rubio Rosas
Director de CUVyTT



IX Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales Participación

IX Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales otorga

la presente Constancia a:

ERIKA MUÑOZ GRACIA

quien presentó la contribución:
Caracterización microestructural y estudio de calor específico de sales solares
con la presencia de nanopartículas de óxido de silicio.
en el VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales
celebrado en la Universidad Tecnológica del Centro de Veracruz, Ver del 21 al 23 de marzo de 2018.


ELIZABETH REYES CHÁVEZ
RECTORA



SEP | Centro de Trabajo: 30EUT00020
Clave de la Institución: 30MSU9027Z | STPS UTC0411091U4-0013

XXVII International Materials Research Congress

Participación



The Organizing Committee
Acknowledges the Participation of

Erika Muñoz Gracia

in the XXVII International Materials Research Congress


Claudia Gutiérrez-Wing
President (2017-2018)

 Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

 MATERIALS RESEARCH SOCIETY®
Advancing materials. Improving the quality of life.

Segundo Seminario Regional de Materiales Avanzados

Participación



Curso Auditoría Interna al Sistema de Gestión Ambiental y Eficiencia Energética



La Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
A través del Instituto de Ciencias
otorga la presente

CONSTANCIA DE ACTUALIZACIÓN

A: **Erika Muñoz Gracia**

Por haber asistido y acreditado el Curso
Auditoría Interna al Sistema de Gestión Ambiental y Eficiencia Energética
Realizado el día 6 de abril de 2018
Valor Curricular: 8 horas

"Pensar bien, para vivir mejor"
H. Puebla de Z., a 13 de abril de 2018


Dr. Jesús Francisco López Olguín
Director General del Instituto de Ciencias


Dr. Carlos Contreras Cruz
Director General de Educación Continua

Curso Análisis Estructural y Cristalografía



La Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
A través del Instituto de Ciencias
otorga la presente

CONSTANCIA DE ACTUALIZACIÓN

A: **Erika Muñoz Gracia**

Por haber asistido y acreditado el Curso
Análisis Estructural y Cristalografía
Realizado del 30 de abril al 4 de mayo de 2018
Valor Curricular: 20 horas

"Pensar bien, para vivir mejor"
H. Puebla de Z., a 5 de junio de 2018


Dr. Jesús Francisco López Olguín
Director General del Instituto de Ciencias


Dr. Carlos Contreras Cruz
Director General de Educación Continua

Workshop Microscopio Electrónico de Barrido de Escritorio y EDS



CONSTANCIA

Jeol de México SA de CV

Extendemos la presente a:

Erika Muñoz Gracia

Por su asistencia al Workshop:

“Microscopio Electrónico de Barrido de Escritorio y EDS”
celebrado en el IMRC, Cancún 2018 del 21 al 23 de agosto con duración de 8 horas.

M. en C. Martín Palacios Dorado
Gerente de Aplicaciones Latinoamérica

México D.F. a 23 de agosto de 2018

Seminario de Caracterización de Materiales 2018



CERTIFICADO DE PARTICIPACIÓN

Otorgado a:

Erika Muñoz Gracia

Por el cumplimiento de:

“Seminario de Caracterización de Materiales 2018”, llevado a cabo
el 13 Septiembre de 2018 en las instalaciones del Instituto de Física
de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Ing. Jorge Pablo González Garibay
Applications Specialist
Malvern Panalytical México

Dr. Ulises Salazar Kuri
Profesor Investigador Organizador
IFUAP

APÉNDICE

Norma ASTM E1269



Designation: E1269 – 11

Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry¹

This standard is issued under the fixed designation E1269; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reappraisal. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reappraisal.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of specific heat capacity by differential scanning calorimetry.

1.2 This test method is generally applicable to thermally stable solids and liquids.

1.3 The normal operating range of the test is from – 100 to 600 °C. The temperature range can be extended, depending upon the instrumentation and specimen holders used.

1.4 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.5 Computer or electronic-based instrumentation, techniques, or data treatment equivalent to this test method may be used.

NOTE 1—Users of this test method are expressly advised that all such instruments or techniques may not be equivalent. It is the responsibility of the user of this test method to determine equivalency prior to use.

1.6 This method is similar to ISO 11357–4, but contains additional methodology not found in that method. Additionally, ISO 11357–4 contains practices not found in this standard. This method is similar to Japanese Industrial Standard K 7123, but contains additional methodology not found in that method.

1.7 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. Specific precautionary statements are given in Section 9.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:²

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee E37 on Thermal Measurements and is the direct responsibility of Subcommittee E37.01 on Calorimetry and Mass Loss.

Current edition approved April 1, 2011. Published May 2011. Originally approved in 1990. Last previous edition approved in 2005 as E1269 – 05. DOI: 10.1520/E1269-11.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

E473 Terminology Relating to Thermal Analysis and Rheology

E967 Test Method for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analyzers

E968 Practice for Heat Flow Calibration of Differential Scanning Calorimeters

E1142 Terminology Relating to Thermophysical Properties

2.2 ISO Standard:

ISO 11357–4 Plastics: Differential Scanning Calorimetry (DSC)—Determination of Specific Heat Capacity³

2.3 Japanese Industrial Standard:

K 7123 Testing Methods for Specific Heat Capacity of Plastics³

3. Terminology

3.1 *Definitions*—Technical terms used in this test method are described in Terminologies E473 and E1142.

4. Summary of Test Method

4.1 This test method consists of heating the test material at a controlled rate in a controlled atmosphere through the region of interest. The difference in heat flow into the test material and a reference material or blank due to energy changes in the material is continually monitored and recorded.

5. Significance and Use

5.1 Differential scanning calorimetric measurements provide a rapid, simple method for determining specific heat capacities of materials.

5.2 Specific heat capacities are important for reactor and cooling system design purposes, quality control, and research and development.

6. Interferences

6.1 Since milligram quantities of specimen are used, it is essential that specimens are homogeneous and representative.

³ Available from American National Standards Institute (ANSI), 25 W. 43rd St., 4th Floor, New York, NY 10036, <http://www.ansi.org>.

6.2 The occurrence of chemical changes or mass loss on heating during the measurement may invalidate the test. Therefore, the temperature range and specimen holders should be chosen so as to avoid these processes.

6.3 Water samples have a special interference. The large heat of evaporation causes the specific heat capacity to be too large if there is too much head space in the sealed crucible. Completely fill the crucible for most accurate results.

7. Apparatus

7.1 *Differential Scanning Calorimeter (DSC)*—The essential instrumentation required to provide the minimum differential scanning calorimetric capability for this method includes:

7.1.1 *DSC Test Chamber*, composed of the following:

7.1.1.1 *Furnace(s)*, to provide uniform controlled heating (cooling) of a specimen and reference to a constant temperature or at a constant rate within the applicable -100 to 600 °C temperature range of this test method.

7.1.1.2 *Temperature Sensor*, to provide an indication of the specimen temperature to ± 10 mK (0.01 °C).

7.1.1.3 *Differential Sensor*, to detect heat flow difference between the specimen and reference equivalent to 1 μ W.

7.1.1.4 A means of sustaining a test chamber environment of inert purge gas at a purge flow rate of 10 to 50 mL/min ± 5 mL/min.

NOTE 2—Typically, 99+ % pure nitrogen, argon, or helium are employed when oxidation in air is a concern. Use of dry purge gas is recommended and is essential for operation at subambient temperatures.

7.1.2 *Temperature Controller*, capable of executing a specific temperature program by operating the furnace(s) between selected temperature limits at a rate of temperature change of 10 to 20 °C/min constant to ± 0.1 °C/min or at an isothermal temperature constant to ± 0.1 °C.

7.1.3 *Data Collection Device*, to provide a means of acquiring, storing, and displaying measured and calculated signals. The minimum output signals required for the DSC are heat flow, temperature and time.

7.1.4 While not required, the user may find useful software to perform the mathematical treatments described in this test method.

7.1.5 *Containers* (pans, crucibles, vials, etc., and lids) that are inert to the specimen and reference materials and which are of suitable structural shape and integrity to contain the specimen and reference in accordance with the specific requirements of this test method.

7.1.6 Cooling capability to hasten cool down from elevated temperatures, to provide constant cooling rates of up to 10 °C/min, to achieve subambient operation, or to sustain an isothermal subambient temperature, or a combination thereof.

7.2 *Balance*, with a capacity of 100 mg or greater to weigh specimens or containers, or both, to ± 10 μ g.

8. Reagents and Materials

8.1 Specific heat capacity standard: synthetic sapphire disk, 10 to 100 mg.

NOTE 3—Interlaboratory studies indicate that physical forms of the

synthetic sapphire other than disks give lower precision and greater bias in the results.

9. Hazards

9.1 *Safety Precautions*—If a specimen is heated to decomposition, toxic or corrosive products may be released.

9.2 *Technical Precautions*:

9.2.1 The same heating rate should be used for both the calibration and specimen runs.

9.2.2 Precision of heating rate, placement of the specimen holder, use of flat specimen holders, and the establishment of equilibrium are essential. Instrument settings should not be adjusted once a specific heat capacity calibration has been performed.

10. Sampling

10.1 Powdered or granular specimens should be mixed prior to sampling and should be sampled by removing portions from various parts of the container. These portions, in turn, should be combined and mixed to ensure a representative specimen for the determinations.

10.2 Liquid specimens may be sampled directly after stirring. Make sure the crucible is as full as possible if the sample is water or aqueous. Do not exceed the pressure limit for the crucible.

10.3 Solid specimens may be sampled by cutting or slicing with a clean knife or razor blade. Sample uniformity should be ascertained, since segregation within the solid is possible.

NOTE 4—Solid specimens should be so sampled as to maximize contact with the surface of the specimen holder.

10.4 Samples are usually analyzed as received. If some heat or mechanical treatment is applied to the specimen prior to analysis, this treatment should be noted in the report.

11. Calibration

11.1 Specific heat capacity is a quantitative measurement of energy made as a function of temperature. Thus, the instrument used in its measurement must be calibrated in both the temperature and heat flow modes. Since specific heat capacity is not a rapidly changing function of temperature, the instrument's temperature mode is ordinarily calibrated and checked only occasionally. The heat flow information, however, is much more critical and becomes an integral part of the specific heat capacity measurement through the use of a reference material.

11.2 Perform any calibration procedures described by the manufacturer in the operations manual.

11.3 Perform a temperature calibration for the apparatus using Practice E967.

11.4 Perform a heat flow calibration for the apparatus using Practice E968.

11.5 *Heat Flow Calibration*:

11.5.1 Synthetic sapphire disk (α -aluminum oxide; alumina) is recommended as a heat flow calibration standard for specific heat capacity measurements for both heating and cooling

experiments. Specific heat capacity values for synthetic sapphire are given in Table 1.

NOTE 5—It is possible to use other standard materials or other physical forms of synthetic sapphire, but their use should be noted in the report. The potential adverse impact of increased interfacial resistance encountered with granular/textured samples may be minimized with the use of a powdered synthetic sapphire standard. It is preferred that the physical form of the sample be similar to that of the standard. Synthetic sapphire is usually available from your DSC supplier.

11.5.2 The heat flow calibration may be performed at some regular interval or prior to every specific heat capacity determination or test specimens.

NOTE 6—A frequency of calibration of at least once a day is recommended. Other time intervals may be selected for heat flow calibration but should be noted in the report.

11.5.3 If the heat flow calibration is performed at a regular interval, the calorimetric sensitivity, E , may be calculated using the specific heat capacity values for synthetic sapphire given in Table 1 and the following equation:

$$E = [b/(60 \cdot Dst)] [Wst \cdot Cp(st) + \Delta W \cdot Cp(c)] \quad (1)$$

Refer to Section 13 for the procedure and Section 14 for the list of symbols.

11.5.4 If the heat flow calibration is performed prior to every specific heat capacity determination, it is unnecessary to calculate the calorimetric sensitivity, E . Refer to Section 13 for the procedure.⁴

12. Conditioning

12.1 Specimens and specimen holders for specific heat capacity determinations may be handled in ordinary laboratory environments for screening or qualitative measurements. However, if quantitative data are needed over a wide temperature range, specimen conditioning may be required. Specimens which will be exposed to low temperatures should be protected from moisture. Specimens that will be exposed to very high temperatures should be protected from the effects of oxidation.

12.2 Any volatile specimens suspected of being sensitive to moisture or oxidation should be hermetically sealed in a dry, inert environment. All materials which will come in contact with the specimen should also be purged in a dry, inert environment. Vacuum degassing of specimens to be heated to a very high temperature is recommended.

12.3 Conditioning of nonvolatile specimens run in crimped lid or open pans may be accomplished in the DSC apparatus, using the inert purge stream of the instrument. This conditioning procedure will not protect specimens that are hermetically sealed under normal laboratory atmospheric conditions.

12.4 The specimen should be held at the starting temperature for several minutes before initiation of the temperature program. An equilibrium time of four minutes is suggested. However, other equilibrium times may be used but shall be reported.

⁴ The boldface numbers in parentheses refer to the list of references at the end of this standard.

13. Procedure

13.1 *Reference Material*—Synthetic sapphire.

13.1.1 Purge the DSC apparatus with dry nitrogen (or other inert gas) at a flow rate of 10 to 50 $\pm$ 5 mL per min throughout the experiment.

13.1.2 Weigh a clean, empty specimen holder plus lid to a precision of ± 0.01 mg. Record as the tare weight.

13.1.3 Position the empty specimen holder plus lid and a reference specimen holder plus lid (weight-matched, if possible) in the DSC apparatus.

NOTE 7—The same reference specimen holder + lid should be used for the sapphire standard run and for the test specimen run.

13.1.4 Heat or cool the DSC test chamber to the initial temperature for the experiment at 20 $^{\circ}$ C/min.

13.1.5 Hold the DSC test chamber isothermally at the initial temperature for at least 4 min to establish equilibrium. Record this thermal curve (refer to 12.4).

13.1.6 Heat the test specimen from the initial to final temperature at a rate of 20 $^{\circ}$ C/min. Continue to record the thermal curve.

NOTE 8—The precision of this test method is enhanced by this high heating rate. Other heating rates may be used but shall be reported.

13.1.7 Record a steady-state isothermal baseline at the upper temperature limit. Refer to 12.4.

13.1.7.1 Terminate the thermal curve after this period.

13.1.7.2 Cool the DSC test chamber to ambient temperature.

13.1.8 Place the sapphire standard into the same specimen holder plus lid used in 13.1.2.

13.1.9 Weigh sapphire standard and specimen holder plus lid to a precision of ± 0.01 mg and record the weight.

13.1.10 Follow 13.1.4 – 13.1.7.

NOTE 9—The procedure (13.1.1 – 13.1.9) may be performed at some regular interval, or prior to every specific heat capacity determination of test specimens. Refer to 11.5.

13.2 *Unknown Specimens*—13.1.1 – 13.1.7.

NOTE 10—Calculations are simplified if the same specimen holder is used for the empty specimen holder and the specimen plus specimen holder scans. In cases where two different specimen holders have to be used, a correction for the difference in weights of the two specimen holders can be made. Refer to 14.1.

13.2.1 Place the test specimen (after conditioning, if necessary) into the empty specimen holder plus lid.

NOTE 11—The specimen size and the instrument sensitivity should be adjusted to give optimum displacement to improve the precision of the measurement. Masses of about 5 to 15 mg for organic liquids and solids and 20 to 50 mg for inorganic specimens are recommended. Low bulk density specimens may be compressed into pellets or melted (if stable) and charged as liquids.

13.2.2 Weigh the specimen plus specimen holder plus lid to a precision of ± 0.01 mg and record the weight.

NOTE 12—Volatile specimens should be charged, hermetically sealed, and the gross weight recorded. Nonvolatile specimens should be weighed after crimping.

13.2.3 Repeat 13.1.3 – 13.1.7.

TABLE 1 Sapphire (α - Al_2O_3) Specific Heat Capacity^a

Temperature		Specific Heat Capacity
(°C)	(K)	J/(g·K)
-123.15	150	0.3133
-113.15	160	0.3525
-103.15	170	0.3912
-93.15	180	0.4290
-83.15	190	0.4659
-73.15	200	0.5014
-63.15	210	0.5356
-53.15	220	0.5684
-43.15	230	0.5996
-33.15	240	0.6294
-23.15	250	0.6577
-13.15	260	0.6846
-3.15	270	0.7102
6.85	280	0.7344
16.85	290	0.7574
26.85	300	0.7792
36.85	310	0.7999
46.85	320	0.8194
56.85	330	0.8380
66.85	340	0.8556
76.85	350	0.8721
86.85	360	0.8878
96.85	370	0.9027
106.85	380	0.9168
116.85	390	0.9302
126.85	400	0.9429
136.85	410	0.9550
146.85	420	0.9666
156.85	430	0.9775
166.85	440	0.9879
176.85	450	0.9975
186.85	460	1.0074
196.85	470	1.0164
206.85	480	1.0250
216.85	490	1.0332
226.85	500	1.0411
236.85	510	1.0486
246.85	520	1.0559
256.85	530	1.0628
266.85	540	1.0694
276.85	550	1.0758
286.85	560	1.0819
296.85	570	1.0877
306.85	580	1.0934
316.85	590	1.0988
326.85	600	1.1040
336.85	610	1.1090
346.85	620	1.1138
356.85	630	1.1184
366.85	640	1.1228
376.85	650	1.1272
386.85	660	1.1313
396.85	670	1.1353
406.85	680	1.1393
416.85	690	1.1431
426.85	700	1.1467
436.85	720	1.1538
446.85	740	1.1605
456.85	760	1.1667
466.85	780	1.1727
476.85	800	1.1784
486.85	820	1.1839
496.85	840	1.1890
506.85	860	1.1939
516.85	880	1.1986
526.85	900	1.2031
536.85	910	1.2053
546.85	920	1.2074
556.85	940	1.2116
566.85	960	1.2155
576.85	980	1.2194
586.85	1000	1.2230

^a See Ref (1).⁴

TABLE 2 Aluminum Specific Heat Capacity^a

Temperature		Specific Heat Capacity
(°C)	(K)	J/(g·K)
-123.15	150	0.684
-113.15	160	0.710
-103.15	170	0.734
-93.15	180	0.754
-83.15	190	0.773
-73.15	200	0.789
-63.15	210	0.804
-53.15	220	0.818
-43.15	230	0.831
-33.15	240	0.843
-23.15	250	0.853
-13.15	260	0.863
-3.15	270	0.873
6.85	280	0.882
16.85	290	0.890
26.85	300	0.897
36.85	310	0.903
46.85	320	0.906
56.85	330	0.907
66.85	340	0.907
76.85	350	0.907
86.85	360	0.907
96.85	370	0.907
106.85	380	0.907
116.85	390	0.907
126.85	400	0.907
136.85	410	0.907
146.85	420	0.907
156.85	430	0.907
166.85	440	0.907
176.85	450	0.907
186.85	460	0.907
196.85	470	0.907
206.85	480	0.907
216.85	490	0.907
226.85	500	0.907
236.85	510	0.907
246.85	520	0.907
256.85	530	0.907
266.85	540	0.907
276.85	550	0.907
286.85	560	0.907
296.85	570	0.907
306.85	580	0.907
316.85	590	0.907
326.85	600	0.907
336.85	610	0.907
346.85	620	0.907
356.85	630	0.907
366.85	640	0.907
376.85	650	0.907
386.85	660	0.907
396.85	670	0.907
406.85	680	0.907
416.85	690	0.907
426.85	700	0.907
436.85	720	0.907
446.85	740	0.907
456.85	760	0.907
466.85	780	0.907
476.85	800	0.907
486.85	820	0.907
496.85	840	0.907
506.85	860	0.907
516.85	880	0.907
526.85	900	0.907
536.85	910	0.907
546.85	920	0.907
556.85	940	0.907
566.85	960	0.907
576.85	980	0.907
586.85	1000	0.907

^a Calculated from a least-square representation of the measured heat capacity and enthalpy increment values from: Downie, D.B.; Martin, J.F.; Glaue, W.F.; Meads, P.F.; *J. Chem. Thermodynam.* 12, 779–786 (1980) and Dittmars, D.A.; Plint, C.A.; Shukla, R.C. *Int. J. Thermophys.* 6, 499–515 (1985). These results are to be used for crucibles made of pure aluminum. Crucibles made from an alloy of aluminum may be different.

13.2.4 Reweigh the specimen holder plus specimen. If a mass loss $\geq 0.3\%$ of the initial mass occurred, the measurement is invalid. Any change in mass should be noted in the report.

14. Calculation

14.1 Measure the distance, D_{st} , between the empty specimen holder and sapphire standard at temperature, T . Refer to Fig. 1.

14.2 Measure the distance, D_s , between the empty specimen holder and test specimen also at temperature, T . Refer to Fig. 1.

14.3 If the heat flow calibration is performed at a regular interval (Refer to 11.5.3), the calorimetric sensitivity, E , may be calculated using the specific heat capacity values for the synthetic sapphire given in Table 1 and the following equation:

$$E = [b/(60 \cdot D_{st})][W_{st} \cdot Cp(st) + \Delta W \cdot Cp(c)] \quad (2)$$

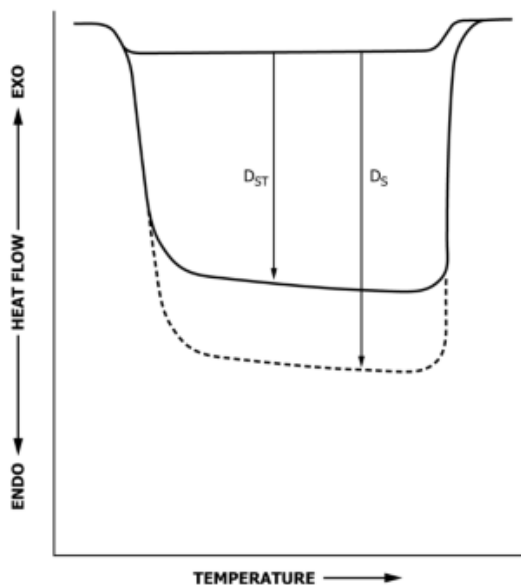


FIG. 1 Specific Heat Capacity Thermal Curves of Standard Sapphire, and Unknown Specimens

where:

- b = heating rate, °C/min,
- $Cp(st)$ = specific heat capacity of the sapphire standard, $J/(g \cdot K)$,
- $Cp(c)$ = specific heat capacity of the specimen holder, $J/(g \cdot K)$,
- E = calorimetric sensitivity of the DSC apparatus,
- Dst = vertical displacement between the specimen holder and the sapphire DSC thermal curves at a given temperature, mW,
- Wst = mass of sapphire, mg, and
- ΔW = difference in mass between the empty specimen holder and the standard specimen holder, mg, in cases where two sealed specimen holders have to be used or in cases where the empty specimen holder is not also used as the standard specimen holder.

NOTE 13—If W is $\leq 0.1\%$ of the specimen weight, the second correction term on the right hand side of Eq 1 may be neglected.

14.3.1 Using calorimetric sensitivity, E , calculated in 14.3, calculate the specific heat capacity of the test specimen as follows:

$$Cp(s) = \frac{60 \cdot E \cdot Ds}{Ws \cdot b} - \frac{\Delta W \cdot Cp(c)}{Ws} \quad (3)$$

where:

- $Cp(s)$ = specific heat capacity of the specimen, $J/(g \cdot K)$,
- Ds = vertical displacement between the specimen holder and the specimen DSC thermal curves at a given temperature, mW,

ΔW = difference in mass between the empty specimen holder and the test specimen holder if the same holder is not used for both runs.

Other symbols are defined in 14.3.

14.4 If the heat flow calibration is performed prior to every specific heat capacity determination (Refer to 11.5.4), calculate the specific heat capacity as follows, assuming the specimen, sapphire standard, and empty specimen holders are weight-matched to within 0.1 % of the sample weight:

$$Cp(s) = Cp(st) \cdot \frac{Ds \cdot Wst}{Dst \cdot Ws} \quad (4)$$

where:

- $Cp(s)$ = specific heat capacity of the specimen, $J/(g \cdot K)$,
- $Cp(st)$ = specific heat capacity of the sapphire standard, $J/(g \cdot K)$,
- Ds = vertical displacement between the specimen holder and the specimen DSC thermal curves at a given temperature, mW,
- Dst = vertical displacement between the specimen holder and the sapphire DSC thermal curves at a given temperature, mW, and
- Ws = mass of specimen, mg Wst = mass of sapphire standard, mg.

15. Report

15.1 Report the following information:

- 15.1.1 Complete identification and description of the test specimen, including the source and manufacturer's code,
- 15.1.2 Description of the apparatus used for the test method, including the manufacturer's name and model number,
- 15.1.3 Description of the data analysis program or software, if used for data acquisition and calculation,
- 15.1.4 Statement of the material, dimensions, and geometry of the specimen holders,
- 15.1.5 Statement of the specimen thermal history, conditioning (if any), and atmosphere under which the specimen was sealed,
- 15.1.6 Statement of the standard used for heat flow calibration, if other than synthetic sapphire,
- 15.1.7 Statement of the frequency of heat flow calibration,
- 15.1.8 Statement of the equilibrium times, if other than four minutes. Refer to 12.4,
- 15.1.9 Statement of the change in mass, if any, as a result of the specific heat capacity measurement. Refer to 13.2.4,
- 15.1.10 Statement of the mass of all specimen holders, if not weight-matched,
- 15.1.11 Statement of the scan rate used,
- 15.1.12 Statement identifying the purge gas atmosphere by flow rate, purity, and composition,
- 15.1.13 Specific heat capacity in $J/(g \cdot K)$. Indicate whether the value is a single measurement at a series of temperatures or the mean value for replicates determined on separate specimens, and
- 15.1.14 Statement of the temperature(s) at which the specific heat capacity determination was performed.
- 15.1.15 The specific dated version of this method used.

16. Precision and Bias

16.1 An interlaboratory study was conducted in 1990 in which seven laboratories test three materials (diphenyl ether, NIST 1475 linear polyethylene and indium metal) over the temperature range from 40 to 80 °C and determined the specific heat capacity at 67 °C.

16.2 Precision:

16.2.1 Within laboratory variability may be described using the repeatability value (r) obtained by multiplying the relative standard deviation by 2.8. A mean repeatability value of $r = 6.2\%$ was obtained. The repeatability value estimates the 95 % confidence limit.

16.2.2 Between laboratory variability may be described using the reproducibility value (R) obtained by multiplying the relative standard deviation by 2.8. A mean reproducibility value of $R = 8.4\%$ was obtained. The reproducibility value estimates the 95 % confidence limit.

16.3 Bias:

16.3.1 An estimation of bias is obtained by comparing the mean specific heat capacity values obtained for each material to their values reported in the literature. That is, bias = (mean specific heat capacity) - (literature value).

16.3.1.1 The mean specific heat capacity value for diphenyl ether was $1.70 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ compared with a literature value of $1.683 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ (2,3). This is a bias of +0.95 %.

16.3.1.2 The mean specific heat capacity value for the NIST linear polyethylene was $2.18 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ compared with a certified value of $2.200 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ (4). This is a bias of -1.1 %.

16.3.1.3 The mean specific heat capacity value for indium metal was $0.243 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ versus literature values of $0.241 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ and $0.239 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ (5,6). This is a bias of either +0.8 or +1.8 depending on which reference is used (7,8).

NOTE 14—The precision and bias developed from the results of the interlaboratory test of this test method are applicable only for the temperature range studied. Some differences may be encountered when applying this test method at other temperature intervals included within the scope of this test method.

REFERENCES

- (1) Archer, D. G., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol 22, No. 6, pp. 1441–1453.
- (2) Furukawa, G. T., et al, *Journal Res. National Bureau of Standards*, Vol 46, 1951.
- (3) Ginnings, D. C., and Furukawa, G. T., *J. Amer Chem Soc.*, Vol 75, 1953, p. 522.
- (4) Chang, S. S. and Bestul, A. B., *J. Res National Bureau of Standards*, Vol 77A, 1973, p. 395.
- (5) Grönvold, G., *J. Therm Anal.*, Vol 13, 1978, p. 419.
- (6) Hultgren, R., et al, "Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements," *American Society for Metals*, 1973, Metals Park, OH.
- (7) Giauque, W. F. and Meads, P. F., *Journal of the American Chemical Society*, 63, 1897–1901 (1941).
- (8) Furukawa, G. T., Douglas, T. B., and Pearlman, N., *American Institute of Physics Handbook*, 3rd edition, D. E. Gray (ed.), McGraw Hill, New York, pp 4–105 to 4–108 (1982).

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org). Permission rights to photocopy the standard may also be secured from the Copyright Clearance Center, 222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, Tel: (978) 646-2600; <http://www.copyright.com/>