

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ABSORBENTES SELECTIVOS PARA CALENTADORES SOLARES



JEINER ORLANDO MORENO SOTO

Trabajo de grado para optar por el título de  
Ingeniero Físico

Directora

Ph. D. Beatriz Cruz Muñoz

Co-Director

Vladimir Arias Ramírez

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA  
FACULTAD DE INGENIRÍAS ELÉCTRICA,  
ELECTRÓNICA, FÍSICA Y DE SISTEMAS Y COMPUTACIÓN

Pereira

2016

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS  
ABSORBENTES SELECTIVOS PARA CALENTADORES SOLARES

JEINER ORLANDO MORENO SOTO

INGENIERÍA FÍSICA  
UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

Pereira 2016

A Dios, a mi familia por el apoyo brindado en todo momento, a la memoria de mi padre que no alcanzo ver con sus ojos mortales cumplirse el sueño de su hijo, a mi madre y hermana que siempre han sido mi fortaleza y respaldo, a mis amigos y a mis profesores de los que aprendí a ser ingeniero y sobre todo persona.

## **Agradecimientos a las personas**

A mi directora la doctora Beatriz Cruz Muñoz por el acompañamiento durante el desarrollo del proyecto, al doctor Rubén Dorantez por su asesoría durante todo el proyecto, a la doctora Paula Osorio y a Vladimir Arias por su asesoría durante el desarrollo experimental de la solución de precursores, a Diana Gomez por su asesoría durante la caracterización por AFM (Tecnoparque), a Biviana Acosta por su asesoría durante la caracterización por SEM (Tecnoacademia), a los integrantes del grupo de investigación GIMM, a los integrantes del grupo de investigación GIFES.

# Índices

## Contenido

<b>Capítulo Uno</b> .....	- 9 -
<b>1 Introducción</b> .....	- 9 -
<b>1.1 Justificación</b> .....	- 9 -
<b>1.2 Objetivos</b> .....	- 10 -
1.2.1 Objetivo general.....	- 10 -
1.2.2 Objetivos específicos .....	- 10 -
<b>Capítulo Dos</b> .....	- 12 -
<b>2 Antecedentes Bibliográficos</b> .....	- 12 -
<b>Capítulo Tres</b> .....	- 17 -
<b>3 Marco Teórico</b> .....	- 17 -
3.1 Calentadores Solares.....	- 17 -
3.2 Recubrimientos.....	- 20 -
3.3 Métodos de depósito.....	- 23 -
3.3.1 Método de Sol Gel .....	- 23 -
3.3.2 Método Pechini .....	- 24 -
3.3.3 Método de dip coating (inmersión).....	- 25 -
3.4 Caracterización .....	- 25 -
3.4.1 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).....	- 26 -
3.4.2 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....	- 27 -
3.4.3 Metalografía Óptica .....	- 28 -
<b>Capítulo Cuatro</b> .....	- 30 -
<b>4 Proceso Experimental</b> .....	- 30 -
4.1 Identificación del Sustrato.....	- 30 -
4.1.1 Proceso de Metalografía Óptica.....	- 30 -
4.2 Recorte del sustrato .....	- 30 -
4.3 Limpieza del sustrato.....	- 31 -
4.3.1 Método 1: Limpieza con Coca-Cola.....	- 32 -
4.3.2 Método 2: Limpieza con Limón y Bicarbonato de Sodio.....	- 32 -
4.4 Depósito del recubrimiento .....	- 33 -
4.4.1 Síntesis del recubrimiento.....	- 33 -

4.4.2	Técnica de Dip Coating (inmersión).....	- 39 -
4.4.3	Tratamiento térmico.....	- 39 -
4.5	Caracterización.....	- 41 -
4.5.1	Microscopía de Fuerza Atómica.....	- 41 -
4.5.1.1	Topografía.....	- 42 -
4.5.1.2	Rugosidad.....	- 42 -
4.5.1.3	Grosor.....	- 42 -
4.5.2	Microscopía Electrónica de Barrido.....	- 43 -
4.5.2.1	Morfología.....	- 43 -
4.5.2.2	Composición Elemental.....	- 44 -
<b>Capítulo Cinco.....</b>		<b>- 45 -</b>
<b>5</b>	<b>Resultados y Análisis.....</b>	<b>- 45 -</b>
5.1	Metalografía Óptica.....	- 45 -
5.2	Microscopía de Fuerza Atómica – Topografía.....	- 46 -
5.3	Microscopía de Fuerza Atómica – Rugosidad.....	- 47 -
5.4	Microscopía de Fuerza Atómica – Grosor.....	- 48 -
5.5	Microscopía Electrónica de Barrido – Morfología.....	- 51 -
5.6	Microscopía Electrónica de Barrido – Composición Elemental.....	- 52 -
5.7	Resultados relevantes y recomendaciones.....	- 56 -
<b>Capítulo Seis.....</b>		<b>- 58 -</b>
<b>6</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>- 58 -</b>
<b>Bibliografía.....</b>		<b>- 59 -</b>

## Índice de figuras

Fig. 1	Calentador de placa plana con reflectores planos [10]	- 18 -
Fig. 2	Esquema de un calentador concentrador cilindro-parabólico [10]	- 18 -
Fig. 3	Diagrama esquemático de un calentador concentrador reflector lineal Fresnel [10]	- 18 -
Fig. 4	Diagrama esquemático de un calentador compuesto parabólico [10]	- 19 -
Fig. 5	Diagrama esquemático de un calentador de tubo de vacío [10]	- 19 -
Fig. 6	Vista pictográfica de un calentador de placa plana [10]	- 20 -
Fig. 7	Vista de piezas ordenadas de un calentador de placa plana [10]	- 20 -
Fig. 8	Esquema de los seis tipos de absorbedores solares selectivos: (a) absorbedor intrínseco, (b) unión metal-semiconductor, (c) absorbedor multicapa, (d) cermet (compuesto metal-dieléctrico), (e) superficie con textura y (f) cristales fotónicos [2]	- 21 -
Fig. 9	Esquema de un cermet con una concentración graduada (izquierda) y un cermet doble compuesto por un bajo y alto volumen de concentración de partículas en las capas (derecha) [3]	- 23 -
Fig. 10	Esquema de la tecnología sol gel y sus productos. [20]	- 24 -
Fig. 11	Esquema del método de gel polimérico (Pechini). [23]	- 25 -
Fig. 12	Componentes del microscopio de fuerza atómica. [28]	- 27 -
Fig. 13	Diagrama esquemático del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), mostrando la columna de electrones, sistema de deflexión y los detectores de electrones. [24]	- 28 -
Fig. 14	Libro Metals Handbook. [Autor]	- 29 -
Fig. 15	Microscopio AXIO Vert.A1. [Autor]	- 29 -
Fig. 16	Prensa Incluidora [Autor]	- 30 -
Fig. 17	Probeta en Baquelita [Autor]	- 30 -
Fig. 18	Medidas en el sustrato de acero [Autor]	- 31 -
Fig. 19	Placa de referencia de la Cizalla mecánica [Autor]	- 31 -
Fig. 20	Sustrato recortado [Autor]	- 31 -
Fig. 21	Sustratos de acero con óxido [Autor]	- 32 -
Fig. 22	Método de limpieza con Coca-Cola [Autor]	- 32 -
Fig. 23	Resultado del Método de limpieza con Coca-Cola [Autor]	- 32 -
Fig. 24	Método de limpieza con bicarbonato y limón [Autor]	- 33 -
Fig. 25	Sustrato al final de prueba del Método de limpieza con bicarbonato y limón [Autor]	- 33 -
Fig. 26	Masa de Cloruro de Cobalto (ii) [Autor]	- 35 -
Fig. 27	Masa de Cloruro de Manganeso (ii) [Autor]	- 35 -
Fig. 28	Masa de Cloruro de Cobre (ii) [Autor]	- 35 -
Fig. 29	Masa de Ácido Cítrico [Autor]	- 35 -
Fig. 30	Masa del etilenglicol en ml [Autor]	- 35 -
Fig. 31	Masa del metanol en ml [Autor]	- 35 -
Fig. 32	Mezcla de los solventes [Autor]	- 36 -
Fig. 33	Mezcla de los solventes [Autor]	- 36 -
Fig. 34	Homogenización de los solventes [Autor]	- 36 -
Fig. 35	Homogenización de los precursores [Autor]	- 37 -
Fig. 36	Homogenización de los precursores [Autor]	- 37 -
Fig. 37	División de la solución homogénea [Autor]	- 37 -

Fig. 38 Gelificación a 30 min con $T > 80^{\circ}\text{C}$ [Autor].....	- 39 -
Fig. 39 Gelificación a 105 min con $T > 80^{\circ}\text{C}$ [Autor].....	- 39 -
Fig. 40 Técnica dip coating (inmersión) [Autor] .....	- 40 -
Fig. 41 Sustrato recubierto con la solución de precursores [Autor].....	- 40 -
Fig. 42 Mufla Thermolyne [36] .....	- 40 -
Fig. 43 Ubicación de los sustratos recubiertos [Autor].....	- 40 -
Fig. 44 Sustratos después del tratamiento térmico [Autor].....	- 41 -
Fig. 45 Sustrato con recubrimiento absorbente selectivo [Autor] .....	- 41 -
Fig. 46 Sustratos con recubrimiento absorbente selectivo. Izquierda un ciclo inmersión- tratamiento. Derecha dos ciclos inmersión-tratamiento [Autor].....	- 41 -
Fig. 47 AFM utilizado para la caracterización, perteneciente al Tecnoparque SENA nodo Pereira [Autor].....	- 42 -
Fig. 48 SEM utilizado para caracterización, perteneciente a Tecnoacademia SENA Dosquebradas [Autor].....	- 43 -
Fig. 49 Imagen óptica tomada a 100x [Autor].....	- 45 -
Fig. 50 Imagen óptica tomada a 200x [Autor].....	- 45 -
Fig. 51 Imagen de página del libro Metals Handbook [pp.32 fig. 237 structure in 1040 and 1045 steel].....	- 45 -
Fig. 52 AFM en modo dinámico, superficie del acero: a) sin recubrimiento (dim: $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ ), b) sintetizado con un ciclo de inmersión-tratamiento (dim: $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ ), c) sintetizado con dos ciclos de inmersión-tratamiento (dim: $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ ) [Autor] .....	- 47 -
Fig. 53 AFM en modo dinámico superficie del acero (dim: $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ ): sin recubrimiento a) zona general, b) zona cálculo de rugosidad; síntesis con un ciclo de inmersión-tratamiento c) zona general, d) zona cálculo de rugosidad; síntesis con dos ciclos de inmersión-tratamiento e) zona general, f) zona cálculo de rugosidad. [Autor].....	- 49 -
Fig. 54 AFM en modo estático: a) Topografía de la superficie con recubrimiento sintetizado con un ciclo de inmersión-tratamiento y pestaña, b) vista superior, c) Procesamiento de la imagen con el programa Gwyddion, d) gráfico de alturas. [Autor] .....	- 50 -
Fig. 55 SEM utilizando modo topográfico: Morfología del recubrimiento sintetizado con un ciclo de inmersión-tratamiento: a) 2600x, b) 5700x, c) 14000x; Morfología del recubrimiento sintetizado con dos ciclos de inmersión-tratamiento d) 2200x, e) 5400x, f) 1200x. [Autor] ...	- 53 -
Fig. 56 SEM utilizando modo composición: Superficie con recubrimiento sintetizado con un ciclo de inmersión-tratamiento a) puntos seleccionados para el análisis, b) gráfica del espectro; superficie con recubrimiento sintetizado con dos ciclos de inmersión-tratamiento c) puntos seleccionados para el análisis, d) gráfica del espectro [Autor].....	- 54 -

## Índice de tablas

Tabla 1 Peso de los precursores y los solventes .....	- 34 -
Tabla 2 Control de temperatura en el proceso de gelificación de la solución de precursores-	38 -
Tabla 3 Resultados de la rugosidad del tipo Rugosidad Aritmética ( $R_a$ ) y Rugosidad Cuadrada del Promedio ( $R_q$ ).....	- 48 -
Tabla 4 Resultados del análisis elemental de la fig. 56 (a).....	- 55 -
Tabla 5 Resultado del análisis elemental de la figura 57 (b) .....	- 55 -

# Capítulo Uno

## 1 Introducción

En la actualidad existen muchos problemas ambientales asociados al alto consumo energético y a la necesidad del hombre por satisfacerlo, generando entonces contaminación de las fuentes hídricas, polución, tala de árboles, entre otras; la mayoría de estos problemas se deben principalmente a la extracción y la quema de combustibles fósiles para la generación de calor y la posterior transformación de ésta energía en otra. En los últimos años ha crecido el interés de los investigadores en la búsqueda relacionada a las soluciones ambientales para este consumo, entre las cuales se destaca la generación de energía a través de fuentes renovables.

La radiación solar es una de formas de energía renovable más abundante en la tierra, la cual se muestra como una solución a este problema a través del uso tecnologías para aplicaciones como calentar agua, aire, generar electricidad, refrigeración, entre otras. Existen diversas tecnologías de captación solar que se pueden clasificar en calentamiento solar de baja temperatura (30 a 50 °C), media temperatura (51 a 250 °C) y alta temperatura (251 a 1500 °C).

Los calentadores solares planos, que pertenecen a las tecnologías de calentamiento a media temperatura, constan de un vidrio, tubos de cobre y una superficie absorbadora, encargada de transformar la radiación solar incidente en calor. Son sistemas solares que requieren de un recubrimiento absorbente selectivo especializado para su funcionamiento óptimo y para su capacidad de recibir, transformar y almacenar o utilizar directamente la radiación solar, también para que sean protegidos del paso del tiempo y el deterioro por el intemperismo [1].

Este recubrimiento tiene como función ayudar a absorber y contener la mayor parte de la radiación solar incidente, deberá también escoger cual parte de esta se necesita utilizar según sea la aplicación del calentador solar. Además debido a que los materiales de los cuales están hechos las partes absorbentes del calentador solar son de materiales conductores, especialmente metales, los recubrimientos deberán ser posible depositarlos en superficies metálicas. Los recubrimientos absorbentes se pueden clasificar según su selectividad ubicándolos en grupos que determinan sus métodos de fabricación y depósito, entre los cuales muchos de estos requieren baños ácidos, complejas combinaciones de sales metales, alto vacío, equipo muy sofisticado y además generan contaminación ambiental; pero también se encuentran los recubrimientos que pueden ser fabricados y depositados a través de métodos más sencillos y que requieren menos equipo sofisticado, además de ser ambientalmente amigables, entre los que se destaca el método sol gel [2].

### 1.1 Justificación

Debido a que la radiación solar es una de las fuentes más abundantes de energía renovable en la tierra, el estudio de los recubrimientos absorbentes selectivos que mejoran las características físicas de los calentadores solares toma una gran importancia, gracias a que se logra avanzar hacia la optimización de los sistemas solares y mejorar las condiciones ambientales al reducir la necesidad del uso de combustibles fósiles para la generación de calor.

Dentro del grupo de investigación de las Propiedades Ópticas y Magneto-ópticas de los Nuevos Materiales, GIMM, se ha estado trabajando en el entorno del área de las energías renovables y en

el uso de los calentadores solares como una de las posibles soluciones a los problemas energéticos. Debido a esto nace dentro de este trabajo la necesidad de responder la siguiente pregunta de investigación:

*¿Cuál es el recubrimiento no tóxico que puede ser utilizado como absorbente selectivo en calentadores solares y ser aplicado utilizando una técnica de depósito química o física sobre superficies metálicas?, además obtener la caracterización física de sus propiedades.*

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo general**

Definir mediante revisión bibliográfica la técnica de depósito química o física y el tipo de recubrimiento no tóxico, que se utilizará como absorbente selectivo en calentadores solares, para ser depositado en superficies metálicas (como el cobre, aluminio y acero automotriz), además de ser caracterizado estructural, óptica y mecánicamente y bajo pruebas de intemperismo acelerado.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

**1.2.2.1** Realizar mediante revisión bibliográfica, un estudio comparativo de los posibles recubrimientos de alta absorptividad, baja emisividad y no tóxicos que puedan ser depositados sobre superficies metálicas (cobre, aluminio o acero automotriz) utilizadas posteriormente en calentadores solares. Seleccionar el que presente mejores características mecánicas, químicas y de resistencia al intemperismo.

**1.2.2.2** Realizar mediante revisión bibliográfica, un estudio comparativo de las técnicas de depósito de recubrimientos selectivos de alta absorptividad y de baja emisividad, como sol-gel y Pechini, que permita determinar cuál es la más indicada para realizar el depósito del recubrimiento selectivo seleccionado.

**1.2.2.3** Realizar un estudio bibliográfico de técnicas experimentales para evaluar las propiedades físicas y químicas necesarias para caracterizar los recubrimientos tales como:  
OPTICAS: Reflectancia y emitancia de recubrimientos depositados sobre superficies metálicas opacas.  
MECÁNICAS: Adherencia, rugosidad y dureza del recubrimiento óptico.  
TÉRMICAS. Estabilidad térmica del recubrimiento.  
INTEMPERISMO ACELERADO: Resistencia a los ambientes ultravioletas, salinos y húmedos del recubrimiento.

**1.2.2.4** Preparar en los laboratorios de la UTP y/o de la UAM-A, el depósito del recubrimiento seleccionado sobre las muestras metálicas de cobre, aluminio o acero automotriz, con la técnica química o física seleccionada, optimizando las variables de depósito, tales como: temperatura, velocidad y tiempo.

**1.2.2.5** Caracterizar térmica, óptica, mecánica, estructural y químicamente las muestras obtenidas, realizando las pruebas experimentales en laboratorios de la UAM-A, la UTP, SENA o en otros laboratorios.

**1.2.2.6** Identificar mediante el análisis de resultados de la caracterización, cual combinación de variables controlables es la más adecuada para obtener las propiedades físicas y químicas más óptimas para la aplicación solar requerida.

El presente trabajo escrito se subdivide de la siguiente forma: el Capítulo 1 contiene introducción, justificación y objetivos planteados para el desarrollo del mismo; en el Capítulo 2 se presentan los antecedentes bibliográficos de los recubrimientos absorbentes selectivos y las técnicas de depósito de estos; en el Capítulo 3 se presentan el marco teórico de los calentadores solares, los recubrimientos absorbentes selectivos, los métodos de depósito para estos y las técnicas de caracterización de los recubrimientos: AFM y SEM; en el Capítulo 4 se presenta el desarrollo experimental por medio del cual fue sintetizado y depositado el recubrimiento, además se presenta los parámetros de caracterización y los instrumentos utilizados; el Capítulo 5 contiene resultados y análisis de la caracterización del recubrimiento y finalmente en el Capítulo 6 se presentan las conclusiones del trabajo realizado.

### 2 Antecedentes Bibliográficos

Los recubrimientos tienen como función mejorar las características ópticas, mecánicas, eléctricas y/o de resistencia al intemperismo de las superficies donde estos son depositados; las técnicas utilizadas para la síntesis y depósito del recubrimiento sobre la superficie, le dan al recubrimiento sus características físicas y le asignan una función a cumplir dentro del sistema, como son la de proteger la superficie intemperismo, absorber la radiación solar incidente, dureza a la superficie, entre otras [12]. El interés de la investigación realizada se centra en los recubrimientos absorbentes selectivos que interactúan con la radiación solar incidente sobre ellos, convirtiéndola en energía calórica.

Dentro de este contexto el trabajo de P. Bermel (2012), *Chapter 7: "Selective Solar Absorbers", Annual Review of Heat Transfer, Begell House* [3] menciona que capturar de manera eficiente la radiación solar en forma de calor es útil en múltiples aplicaciones como calentamiento solar, generación de electricidad térmica solar, entre otras. Este proceso es más eficiente cuando el absorbente solar selectivo puede ser utilizado para absorber la mayor cantidad de radiación, presente en la superficie de la tierra en condiciones atmosféricas estándar, mientras suprimen la re-radiación de infrarrojo inducida por el calentamiento del absorbedor selectivo. Para un mejor entendimiento se realiza una revisión de los criterios teóricos que deben conocerse y tener en cuenta a la hora de hablar de emisión y absorción de radiación. Por ejemplo, la ley de Plank para la radiación del cuerpo negro, describe la radiación electromagnética emitida por un cuerpo negro en equilibrio térmico cuando se encuentra a cierta temperatura, se deriva también el concepto de emisividad y absorptividad de un material en comparación con la de un cuerpo negro a la misma temperatura. Muestra además, las gráficas de la eficiencia de los materiales cuando absorben a ciertas longitudes de onda.

En términos de selectividad los recubrimientos absorbentes se pueden dividir en seis clases: los absorbedores intrínsecos, unión metal semiconductor, unión multicapa, compuesto metal cerámico (conocidos como Cermet), absorbedores texturizados y cristales fotónicos. Resalta que el rendimiento de los cermet es el más alto de las estructuras simples mientras que los cristales fotónicos serán más útiles en el futuro. Realiza una descripción detallada de cada uno de los seis tipos de recubrimientos absorbentes selectivos, enumerando sus ventajas y desventajas, terminando con una tabla donde muestra los materiales investigados con su respectiva absorptancia y emitancia dejando la referencia de donde se trabajó dicho recubrimiento.[3]

En términos generales el trabajo de Bernel [3], fue clave en la obtención de información teórica necesaria para entender los recubrimientos absorbentes selectivos, entender cuáles eran las leyes físicas que regían estas condiciones de selectividad, mirar los tipos de recubrimientos existentes con sus ventajas y desventajas, además contribuyó a la búsqueda de materiales tipo cermet, ya que son, de las estructuras más simples, el mejor candidato con alto índice de selectividad.

El trabajo de M. He et al (2015), "*A one-step sol-gel route derived Ag-CuO film as a novel solar selective absorber*" [4], menciona que en la industria son extensamente utilizadas películas o recubrimientos absorbentes selectivos de partículas metálicas en cerámicos (cermet) que son

producidos a través de métodos de electrodeposición o de vacío. Agrega que los métodos de electrodeposición utilizan mucho material y no son amigables con el medio ambiente, y los métodos que requieren vacío aunque son reproducibles y de bajo nivel de polución, tiene un bajo índice de costo-eficiencia, porque requieren equipos con un alto costo operacional y utilizan una alta cantidad de energía en la producción. Menciona que recientes avances en la síntesis de absorbentes selectivos solares sugieren que el método de sol gel es un candidato prometedor, puesto que se vienen fabricando satisfactoriamente absorbedores selectivos solares desde hace décadas con resultados notables. Sol gel es un método reproducible, amigable con el medio ambiente y tiene un alto índice de costo-eficiencia, a pesar de esto en la industria no es muy conocido.

M. He [4] desarrolla método de sol gel en un solo paso fabricando una película absorbente selectiva solar de nanopartículas de aluminio (Ag) en una matriz semiconductor de óxido de cobre (CuO). Prepara el recubrimiento disolviendo nitrato de plata en etanol absoluto y luego le agrega acetato de cobre, cambiando la concentración de cobre y aluminio logra ajustar las características ópticas del recubrimiento. A través de la técnica de Dip Coating, realiza el depósito del recubrimiento en una superficie de acero inoxidable (SS-304) altamente pulida, previamente limpiada con ultrasonido y agua destilada. Procede a estudiar las propiedades ópticas y estructurales del recubrimiento obtenido utilizando microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM), difracción de rayos X (XRD) y microscopía de transmisión de electrónica (TEM). Concluye que logra satisfactoriamente sintetizar el recubrimiento Ag-CuO a través del método inmersión (dip coating) sol gel de un solo paso. Obtuvo una absorptancia de 0,850 y una emisividad de 0,050 sin capa anti reflectora y una absorptancia de 0,917 y emisividad de 0,051 con la capa anti reflectora.

Como se puede observar en el trabajo de Mengyao He [4], demuestra que es posible fabricar un recubrimiento absorbente selectivo con bajo índice de costo-eficiencia y poco impacto ambiental con características altas de selectividad, como lo son la absorptancia y emitancia, las cuales definen la eficiencia del sistema solar que depende en su totalidad de la capacidad de absorber la radiación solar y transformarla en calor u otro tipo de energía. En los resultados obtenidos resalta la importancia de estudiar el recubrimiento Ag-CuO como un candidato a reproducir en el presente trabajo.

En el trabajo de R. Bayón et al (2004), "*Preparation of selective absorbers base on CuMn spinels by dip-coating method*" [5], se menciona que la eficiencia en los sistemas de conversión de energía solar a térmica dependen fuertemente del material usado como recubrimiento absorbente, especialmente sus características ópticas y estabilidad térmica. Argumenta que en la industria de energía solar se desarrollan materiales a base de estructura espinela debido a que son candidatos prometedores y cumplen con las características mencionadas. En su trabajo desarrolla la síntesis de un recubrimiento absorbente selectivo de CuMn de estructura tipo espinela utilizando el método de inmersión (dip coating) y además utilizando el método de sol gel para realizar un depósito de una capa anti reflectora de SiO<sub>2</sub> para mejorar la selectividad del recubrimiento obtenido.

El recubrimiento de estructura tipo espinela CuMn fue depositado sobre un sustrato de aluminio altamente pulido de tipo comercial. Los precursores de nitrato de cobre y nitrato de manganeso

fueron disueltos en etanol absoluto en varias concentraciones, además se añadieron un aditivo humectante y un agente complejante para estabilizar la solución y mejorar la adherencia del recubrimiento. Obteniendo como resultado el depósito exitoso sobre aluminio utilizando el método de inmersión (dip coating), con una absorbancia de 0,87 obtenida en la mejor relación molar CuMn (1:1). Luego de realizar el depósito de un recubrimiento anti reflector de SiO<sub>2</sub> utilizando el método de Sol Gel obtuvo una absorbancia de 0,94 y una emitancia de 0,06, mostrando que es posible obtener un muy buen recubrimiento absorbente selectivo con solo dos capas y utilizando un método simple como el de inmersión (dip coating). Posteriormente, caracterizó el recubrimiento por medio de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) para determinar tanto la cantidad de elementos presentes en la espinela como el estado de valencia de los metales. Utilizó un espectrómetro NIR-vis-UV para calcular la emitancia y la absorbancia del recubrimiento [5].

Se observa que Bayón logra demostrar que un método simple como el de inmersión (dip coating) permite obtener incluso doble capas, además de darle una gran importancia a la estructura tipo espinela formada por los metales debido a que han mostrado características ópticas de emitancia baja y absorbancia alta, estabilidad térmica y alto índice de costo-eficiencia. Debido a este estudio en el presente trabajo se considera la importancia de la estructura espinela y los metales como componentes de alta importancia para fabricar recubrimientos absorbentes selectivos y se toma la posibilidad de adoptar la estructura tipo espinela de CuMn como candidato a reproducir en el presente trabajo.

En el trabajo de N. E. Mahallawy et al (2014), “*Application of CoCuMnO<sub>x</sub> coat by Sol Gel technique on aluminium and copper substrates for solar absorber application*” [6], menciona la importancia de la energía solar como un recurso inagotable de energía limpia y renovable, y como la eficiencia de los sistemas de calentadores solares dependen altamente de los recubrimientos absorbentes selectivos para convertir la radiación solar en energía térmica. Resalta que en la actualidad la técnica sol gel para películas delgadas es utilizada en varias aplicaciones como ópticas, conversión de energía, electrónicos o sensores. La mayor ventaja de esta técnica es un proceso simple de inmersión del sustrato en la solución y permite un recubrimiento con una composición química uniforme. En su trabajo estudia el efecto de la concentración de la solución, los parámetros de depósito y el tratamiento térmico en las características del recubrimiento *CuCoMnO<sub>x</sub>*, tales como el espesor, la rugosidad, la topografía de la superficie y el estado micro estructural. La caracterización la realiza mediante el análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XDR).

El recubrimiento absorbente selectivo *CuCoMnO<sub>x</sub>* se preparó a través de la técnica sol gel utilizando nitratos tetra hidratados de cada metal, los disolvió en etilenglicol y etanol variando sus concentraciones. Realizó el depósito sobre sustratos de aluminio y cobre previamente descontaminados con una limpieza química a través de ácidos y agua destilada. Utilizó la técnica de inmersión (dip coating) variando la velocidad de extracción de los sustratos y además varió la temperatura y tiempos del tratamiento térmico post inmersión. Concluyó que se obtienen mejores resultados de selectividad con una relación molar de 1/50 a una velocidad de 1 cm/min seguido de un tratamiento térmico de 30 min a 450°C para el aluminio y de 200°C por 60 min para el cobre, el grosor del recubrimiento para el cobre fue de 2 μm y de 11,6 μm para el aluminio, una emitancia

de 0,011 para el cobre y de 0,029 para el aluminio, una absorptancia de 0,9 para el cobre y 0,9 para el aluminio. En la topografía encontró la presencia de óxido de cobre, cobalto a nano escala y formación de estructura espinela de óxido de manganeso cobre.

Mahallawy muestra que con la variación de los parámetros como velocidad de extracción, temperatura y tiempo del tratamiento térmico, controlan la selectividad de un recubrimiento. Este estudio ratificó la importancia de la técnica sol gel como una de las principales y de mejor índice de costo-eficiencia que se utilizan actualmente, la metodología, los tipos de precursores y sustratos utilizados y las características ópticas obtenidas en este estudio contribuyó a la elección de tipo de recubrimiento, quedando entonces el  $CuCoMnO_x$  como el candidato seleccionado a reproducir en el presente trabajo.

En los trabajos de A. Mosquera et al (2007) [8], "*Varistores de  $SnO_2$  obtenidos por el método de precursor polimérico (Pechini)*" y C. R. Mariappan et al (2005) [7]. "*Synthesis of nanostructured  $Li(Ti)_2(PO_4)_3$  powder by a Pechini-type polymerizable complex method*" muestran una descripción esquemática bastante clara a cerca del método de depósito de Pechini o complejo polimérico, donde describen las temperaturas de homogenización de la solución y la temperatura de formación del gel, a pesar de que utilizan materiales diferentes para sus síntesis, se puede notar que el esquema del método de Pechini es similar en ambos artículos. El trabajo de Mosquera [8] busca fabricar materia prima para varistores, que son un tipo de material que cambia su resistencia con el voltaje, los cuales son utilizados en la industria para proteger equipos eléctricos y electrónicos de sobrecargas de tensión. La producción de esta materia prima la realiza a través del método de Pechini, una vez obtenido el polvo, realiza un dopaje con este a otro material para darle las capacidades de varistor. La caracterización del polvo cerámico la realiza por medio de difracción de rayos X y análisis térmico (TG/ATD). Con los datos obtenidos de la caracterización eléctrica, encontró que el sistema Sn-Co-Nb-Ti-Al conformado a través del polvo cerámico sintetizado por el método Pechini tiene efectivamente comportamiento de varistor.

En el trabajo de Mariappan [7], se busca sintetizar un material de nano estructura tipo NASICON (acrónimo para  $Na^+$  conductor súper iónico) a través del método Pechini, describe la importancia de los iones sólidos de litio en aplicaciones para dispositivos electroquímicos, así también como para baterías de ion-litio de alta energía. Describe el proceso para la obtención del polvo LTP (acrónimo utilizado para el compuesto  $Li(Ti)_2(PO_4)_3$ ) con el método de precursor polimérico, realiza un esquema donde muestra el momento en el cuál agrega sustancias a la solución para obtener la liberación de los iones requerida. Logra demostrar que utilizando el método de Pechini obtiene un material NASICON LTP nano estructurado con una fase pura, después del calcinarlo en un rango  $650^\circ C$  a  $1050^\circ C$ . Ambas caracterizaciones XDR y TEM muestran partículas de aproximadamente 50 nm formadas desde los  $650^\circ C$ . Concluye que el método reduce considerablemente la temperatura y el tiempo de síntesis en comparación con los del método convencional de estado sólido.

La importancia de ambos trabajos, tanto el de Mosquera como el de Mariappan, se encuentra en que describen claramente como desarrollaron sus síntesis a través del método de Pechini o complejo polimérico, con esquemas y descripciones que ayudan a entender cómo funciona el método, este método fue estudiado por recomendaciones de un experto en la escuela de química

de Universidad Tecnológica de Pereira (UTP). Teniendo como resultado que el método de Pechini es un similar en procedimiento y resultados con el método de Sol Gel, pero los precursores utilizados en Pechini son más económicos y se cuenta con ellos dentro del inventario de la UTP. Con esta información se redactó y diseñó un proceso esquemático de la implementación de la técnica Pechini como el método de depósito del recubrimiento absorbente selectivo  $CoCuMnO_x$  seleccionado previamente.

### 3 Marco Teórico

Se les conoce como energías renovables a aquellas que se van regenerando con el tiempo de manera continua y natural, las más abundantes en la tierra son: solar, eólica, geotérmica, biomasa, minihidroeléctrica y oceánica. Además el uso de este tipo de fuentes energéticas, generalmente, no generan problemas ambientales ni daños al ecosistema.

La energía solar es el resultado de un proceso de fusión nuclear que tiene lugar en el interior el Sol. Nuestro planeta recibe apenas una millonésima parte de toda la energía generada por este proceso, lo cual resulta ser una cantidad enorme en proporción al tamaño de la Tierra. La radiación solar que llega a la superficie terrestre puede ser utilizada directamente como calor o para producir vapor (solar térmica) y para generar electricidad (solar eléctrica). Una de las formas más sencillas de aprovechar la energía solar es utilizando calentadores solares de agua, los cuales son eficientes y fáciles de utilizar [9].

#### 3.1 Calentadores Solares

Los calentadores solares son sistemas fototérmicos, es decir, transforman la radiación solar que incide sobre estos en calor, para luego transferirla a un medio de transporte (generalmente aire, agua o aceite) como energía interna del mismo medio que fluye a través del calentador, es por esto que la parte principal de estos sistemas es la superficie absorbidora. Los calentadores solares están básicamente divididos en dos grandes tipos, los calentadores no-concentradores o estacionarios y los concentradores [9], [10], [11].

Los calentadores solares concentradores generalmente poseen una superficie reflectora cóncava para interceptar y focalizar la radiación solar en un área relativamente pequeños para de este modo incrementar el flujo de radiación. Se dividen en dos grupos los concentradores de movimiento en un eje y de movimiento en dos ejes la cual tiene como función apuntar hacia el Sol en su aparente recorrido a través del firmamento. Estos calentadores pueden ser diseñados de diferentes formas pueden ser cilíndricos o parabólicos y pueden ser continuos o segmentados. Los receptores pueden ser convexos, planos, cilíndricos o cóncavos y pueden ser cubiertos con vidrios o sin cobertura. Éstos calentadores son utilizados principalmente en aplicaciones para radiación solar de alta y media temperatura. En la fig. 1 se observa un diseño de un calentador con reflectores planos simples que aumentan notablemente la cantidad de radiación que llega al calentador. Está constituido por un calentador plano y dos superficies reflectoras planas [10], [11], [12].

En la fig. 2 se observa el diseño de un concentrador cilindro-parabólico que consta de una hoja reflectora doblada en forma parabólica, para concentrar la radiación en su foco, montada en una base con un movimiento de un eje; un tubo de metal negro, por el cual viaja el medio de transporte para calor recolectado, contenido en un cilindro de vidrio para reducir las pérdidas con el ambiente [10].

En la fig. 3 se observa el calentador concentrador reflector lineal Fresnel que consta de múltiples superficies reflectoras, con movimientos en dos ejes, ubicadas en la base de una torre estática que posee en la cima una superficie absorbidora que resiste temperaturas muy elevadas [10].

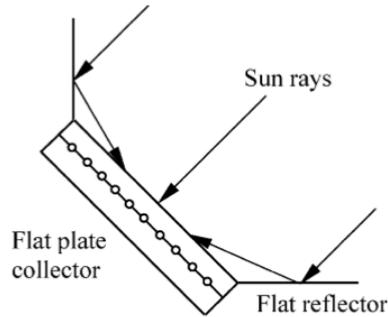


Fig. 1 Calentador de placa plana con reflectores planos [10]

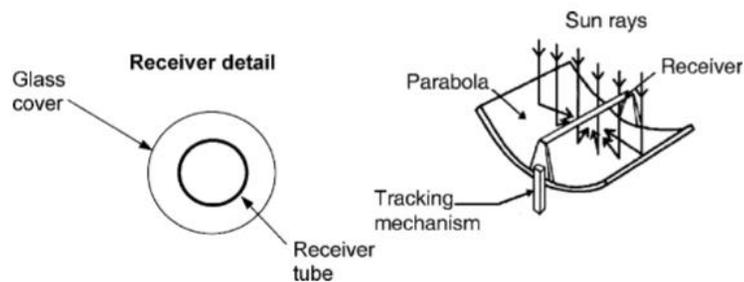


Fig. 2 Esquema de un calentador concentrador cilindro-parabólico [10]

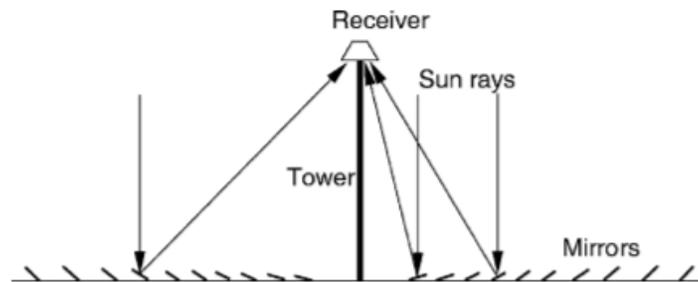


Fig. 3 Diagrama esquemático de un calentador concentrador reflector lineal Fresnel [10]

Los calentadores estacionarios utilizan la misma superficie para interceptar y absorber la radiación solar además, como su nombre lo dice, la mayor diferencia con los calentadores concentradores es que no cambian de posición con respecto al movimiento aparente del Sol. Están constituidos por una superficie absorbedora generalmente en contacto con un tubo negro metálico por el que fluye el medio de transporte del calor; su diseño puede variar entre tener una cobertura de vidrio o sin cobertura, además se dividen en tres tipos: los calentadores parabólicos compuestos, los de tubo de vacío y los de placa plana. En la fig. 4 se observa el calentador parabólico compuesto básico, que consta de dos superficies reflectoras parabólicas conectadas a una superficie absorbente cilíndrica metálica negra por el que fluye el medio de transporte. Este tipo de calentador es concentrador aunque su incapacidad de movimiento es considerado de tipo estacionario [10], [11], [12].

En la fig. 5 se observa el calentador de tubo de vacío que consta de un tubo metálico negro unido a una superficie absorbidora plana contenidos en una cámara de vacío, dentro del tubo el medio de transporte es evaporado y se eleva hacia el condensador que está en la parte superior del tubo, donde nuevamente transfiere este calor a un fluido que pasa a través del tubo principal ubicado en la parte superior [10].

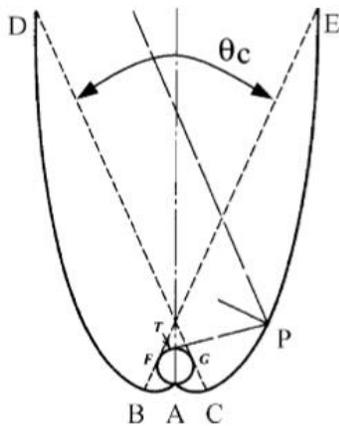


Fig. 4 Diagrama esquemático de un calentador compuesto parabólico [10]

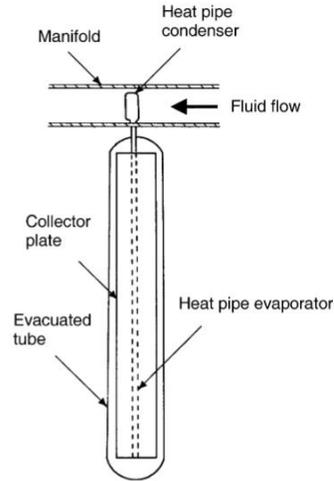


Fig. 5 Diagrama esquemático de un calentador de tubo de vacío [10]

En la fig. 6 se observa un calentador solar de placa plana, como la aplicación directa del presente trabajo está centrada en estos se ampliará la información acerca de éste. Consta de una cubierta transparente para reducir las pérdidas por convección; una estructura sellada que mantiene unido todo el sistema; unos canales de reparación continua que son removibles para realizar mantenimiento al sistema; tubos de calor a través de los cuales fluye el medio de transporte de la energía calórica desde el sistema solar hasta donde esta puede ser utilizada directamente o almacenada; evaporadores de cobre (u otro metal conductor) por los fluye el medio de transporte en menor volumen para recibir la energía solar transformada en calor conduciéndolo a los tubos de calor; un aislante para reducir perdidas por conducción y una placa absorbidora con un acabado selectivo que se encarga de transformar la radiación solar en calor [10], [11].

En la fig. 7 se observa una vista de las piezas ordenadas del calentador de placa plana, el cual consta de: empaque general, cabezote, cobertura de vidrio, tubo elevado, placa absorbidora y aislante. Cabe resaltar la existencia de diferentes diseños para este tipo de calentadores en los cuales este esquema ordenado es igual pero varían los tipos de materiales usados en sus componentes. El objetivo de este sistema es transformar la mayor cantidad de radiación incidente en calor teniendo pocas perdidas por reflexión, emisión y por el intercambio de calor con el medio, es entonces cuando se sobresale la importancia de los materiales de los cuales se fabrican sus piezas, los tubos elevados deben ser materiales conductores opacos o negros para garantizar la mayor absorción de la radiación que incide en ellos, la cobertura de vidrio debe garantizar la transmisión de la radiación en longitudes de onda baja mientras impide la transmisión de las longitudes de onda larga (infrarrojo) desde la superficie absorbidora hacia el medio; la superficie

absorbedora debe tener un acabado selectivo con características de alta absorción en longitudes de onda baja y alta, mientras posee baja o casi nula emitancia en longitudes de onda largas (infrarrojo) [10].

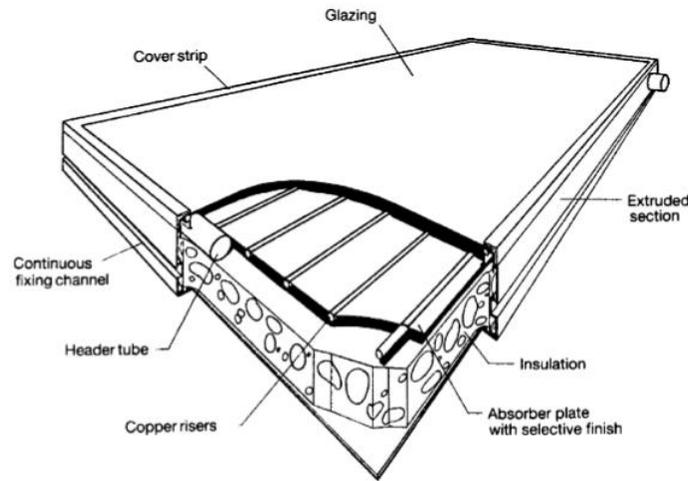


Fig. 6 Vista pictográfica de un calentador de placa plana [10].

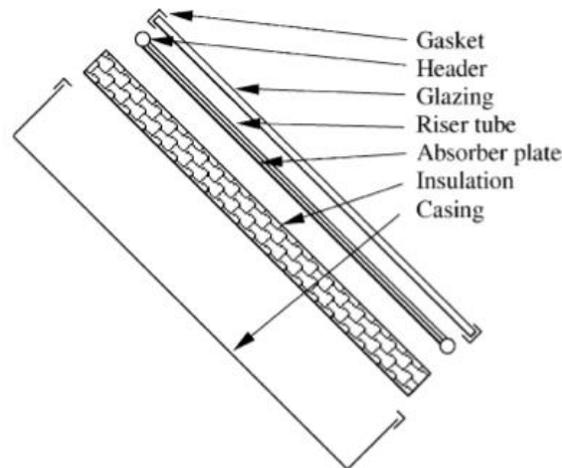


Fig. 7 Vista de piezas ordenadas de un calentador de placa plana [10].

Las aplicaciones de los calentadores solares están asociadas a la sustitución de los combustibles fósiles como fuente de energía calórica, algunas de las cuales son calentar agua, sistemas de calefacción, sistemas de refrigeración, climatización de piscinas, almacenamiento de energía calórica para posterior utilización y generación de energía eléctrica [11], [12].

### 3.2 Recubrimientos

Los recubrimientos tienen como función mejorar las características ópticas, mecánicas, eléctricas y/o de resistencia al intemperismo de las superficies donde estos son depositados; las técnicas utilizadas para la síntesis y depósito del recubrimiento sobre la superficie le dan al recubrimiento sus características físicas y le asignan una función a cumplir dentro del sistema; algunas de las cuales son la de proteger la superficie intemperismo, absorber la radiación solar incidente, dureza

a la superficie, entre otras. El interés de la investigación realizada se centra en los recubrimientos absorbentes que interactúan con la radiación solar incidente sobre ellos convirtiéndola en energía calórica además de que proporcionan selectividad al sistema al poseer una alta absorptividad y baja emisividad [13].

Los recubrimientos absorbentes selectivos son un tipo de película delgada, se les conoce como absorbentes selectivos porque poseen la característica de distinguir entre las longitudes de onda de la radiación incidente, de la cual “eligen” cual absorber y cual no. Los recubrimientos absorbentes selectivos se dividen, según su selectividad, en seis tipos diferentes los cuales se muestran en la fig. 8: absorbedores intrínsecos (fig. 8-a), unión metal-semiconductor (fig. 8-b), absorbentes multicapa (fig. 8-c), compuesto metal-dieléctrico o cermet (fig. 8-d), superficies con textura (fig. 8-e) y cristales fotónicos (fig. 8-f) [2], [13].

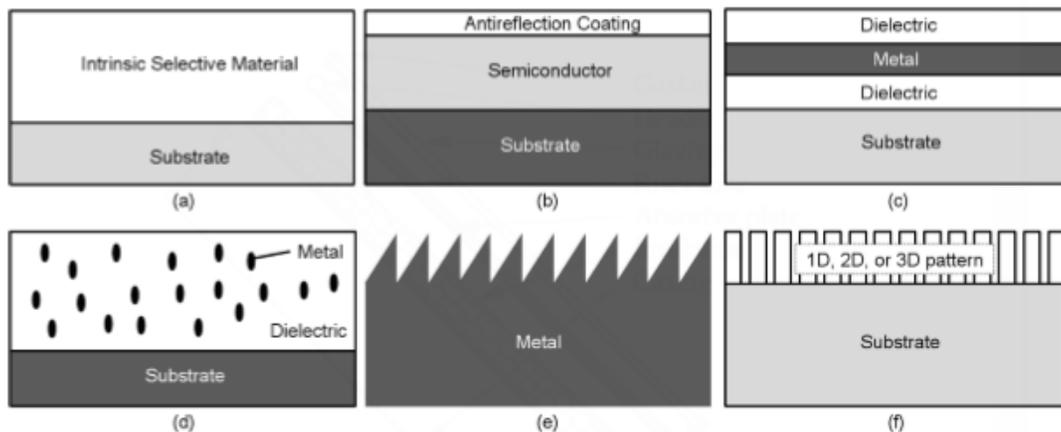


Fig. 8 Esquema de los seis tipos de absorbentes solares selectivos: (a) absorbedor intrínseco, (b) unión metal-semiconductor, (c) absorbedor multicapa, (d) cermet (compuesto metal-dieléctrico), (e) superficie con textura y (f) cristales fotónicos [2].

Los absorbedores intrínsecos, son materiales homogéneos que poseen cierta selectividad espectral inherente inducida por una dispersión dieléctrica en función de la longitud de onda incidente. Por lo general son estructuralmente estables y fáciles de fabricar, pero ofrecen una selectividad poco ideal debido a la no existencia de un material con selectividad natural ideal. Para fabricarlos se deben realizar unas modificaciones en el material con algunas impurezas, estas propiedades de selectividad solar intrínseca se pueden encontrar en los metales de transición y los semiconductores, pero ambos deben ser altamente modificados [13].

Los absorbedores unión metal-semiconductor consisten en realizar un depósito, a manera de capas, de un semiconductor seguida de una capa de un metal; la capa semiconductor cumple la función de absorber longitudes de onda de acuerdo a su banda prohibida o gap, son excelentes absorbedores de las longitudes de onda con energía superior a su gap e ignoran las longitudes de onda con energía menor a su gap. La parte metálica se encarga de reflejar o absorber la longitud de onda en el rango del infrarrojo, son estructuralmente estables pero requiere un acabado con algún recubrimiento antirreflector debido a la alta reflectividad del semiconductor [3].

Los absorbedores multicapa consisten en un arreglo de capas alternadas entre un dieléctrico y un metal las veces que se requiera. Las capas metálicas son de tamaño de nanómetros para lograr una

transparencia parcial en ellas, el dieléctrico o semiconductor de gap alto absorbe en el rango del visible y las capas metálicas absorben o reflejan en el rango del infrarrojo, son estables y se puede controlar la emisividad en el infrarrojo con el grosor de las capas metálicas. La absorción en un rango particular de longitud de onda es causada por las múltiples reflexiones en las interfaces de las capas. El mayor problema de estos absorbedores es el deterioro de las interfaces a altas temperaturas por una difusión entre capas [2].

Los absorbedores de superficies texturizadas consisten en dar forma a la superficie del sustrato o depositar una película delgada con formas específicamente diseñadas, generalmente forma de picos elevados de tamaño similar al rango de longitudes de onda que se desea absorber. La radiación incidente es atrapada en cualquier dirección de incidencia, esta superficie retiene la radiación incidente por medio de múltiples reflexiones hasta ser absorbida totalmente, pero las superficies deben ser cuidadas contra la abrasión y el contacto directo para mantener la textura diseñada. Además, su fabricación requiere métodos con equipos sofisticados y de alta precisión como laser pulsados, fotolitógrafos, entre otros [3].

Los cristales fotónicos son caminos estructurados diseñados sobre la superficie del material a manera de autopistas por donde los fotones se ven condicionados a transitar, es decir, se reflejan en la dirección que estos caminos se lo permiten. Los fotones se ven obligados a recorrer los caminos descritos por el patrón diseñado sobre la superficie absorbidora debido a que estos caminos o autopistas tienen el mismo tamaño de una longitud de onda del tipo de radiación que se desea atrapar, esto permite controlar cuales longitudes de onda serán absorbidos y cuáles serán redireccionadas en una dirección que esta predeterminada por el camino diseñado. La dificultad son las técnicas para diseñar estos caminos para los fotones, se deben utilizar depósitos de películas asistidos por un láser o fotolitografía [13].

Los absorbedores tipo cermet (compuesto metal-dieléctrico) (como el presente trabajo centra su atención en este tipo de absorbedores se ampliará la información de estos), consisten básicamente en depositar partículas metálicas en una matriz dieléctrica, usualmente cerámica. Está conformado por un arreglo de una capa antirrefletores, necesaria en algunas ocasiones, una o más capas de cermet y un sustrato reflexivo. El cermet actúa como el absorbedor primario mientras que el sustrato, usualmente del mismo material que las partículas metálicas, ayuda a controlar la absorción de las longitudes de onda en el rango del infrarrojo. La selectividad puede ser optimizada variando el tipo del metal y cerámico que lo constituyen, las nanopartículas y el espesor, también variando la concentración, forma, tamaño y orientación de las nanopartículas. El grosor de la película controla la emitancia en el rango de longitudes de onda del visible. Son estables y homogéneos, además de que pueden ser fabricados por diferentes técnicas entre las cuales se incluyen técnicas como Sol Gel y Pechini que no requieren equipo sofisticado ni cámaras de alto vacío para el proceso de síntesis. En la fig. 9, se observa un esquema general de un absorbedor tipo cermet con una capa antirreflexiva seguida primero de una capa cermet con partículas metálicas que aumentan la concentración mientras se acercan al sustrato (fig. 9 izquierda) y segundo de dos capas cermet, la primera con una concentración de partículas metálicas baja y la segunda con una concentración alta (fig 9 derecha) [3], [13], [14], [15].

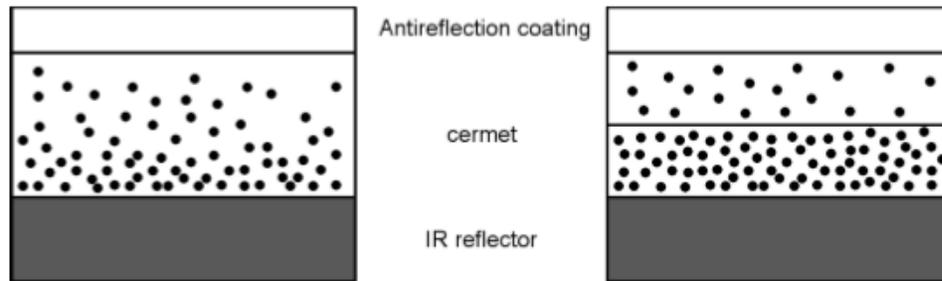


Fig. 9 Esquema de un cermet con una concentración graduada (izquierda) y un cermet doble compuesto por un bajo y alto volumen de concentración de partículas en las capas (derecha) [3]

### 3.3 Métodos de depósito

Son las técnicas físicas o químicas mediante las cuales se pueden realizar la síntesis y depósito de recubrimientos sobre sustratos de diferentes tipos, además permiten controlar características del recubrimiento como grosor, densidad, forma de la película delgada, composición química, entre otras. En el presente trabajo estudiaremos únicamente los métodos por los cuales es posible depositar películas delgadas sobre sustratos metálicos, con precursores no tóxicos y además que no requieran equipos especializados, ni alta precisión, ni de alto vacío. Los métodos que se tendrán en cuenta dentro del presente trabajo serán Sol Gel y Pechini o complejo polimérico [16], los cuales se describen a continuación:

#### 3.3.1 Método de Sol Gel

La técnica de depósito químico Sol Gel es una ruta para la preparación principalmente de óxidos metálicos (simples o mixtos), ya sea en forma de película delgada, polvo o como un material denso. El proceso sol gel consiste en dos fases principales: parte del proceso de obtención del “sol” o suspensión de partículas coloidales o macromoléculas poliméricas de tamaño inferior a los 100 nanómetros en un líquido a este proceso se le conoce como hidrólisis; posteriormente el proceso de la reacción polimerización da finalmente lugar a la formación del gel, que consiste en una red de enlaces M-O-M (metal-oxígeno-metal) interconectados en tres dimensiones rodeados de un solvente, a este proceso se le conoce como condensación o polimerización. Generalmente los precursores utilizados para este proceso son alcóxidos metálicos, cloruros metálicos, acetatos metálicos y sales metálicas [17], [18], [19].

El proceso de hidrólisis en el cual se busca la formación de un óxido metálico, involucra la conexión de centros metálicos a través de puentes oxo (M-O-M) o hidroxilo (M-OH-M) para generar polímeros metal-oxo y metal-hidroxilo en la solución, para esto se utilizan solventes como etanol, etilenglicol, entre otros, y se busca mantener la solución a una temperatura controlada por debajo del punto de ebullición del solvente hasta formar una solución, generalmente la temperatura es inferior a 70°C. El proceso de formación del gel empieza cuando la temperatura supera la temperatura de ebullición del solvente, a medida de que se evapora el solvente se acercan las moléculas metálicas para que formen los esperados enlaces M-O-M en tres dimensiones [17], [18], [19], [20]. En la fig. 10 se observa un esquema de la técnica sol gel, al lado izquierdo se encuentra dos esferas verdes que representan la formación del sol y del gel a partir de la mezcla de alcóxidos y el proceso de hidrólisis y condensación, muestra además que por medio de técnicas diferentes se puede llevar el gel a formar productos distintos, los caminos están marcados por flechas que

indican las técnicas que se deben utilizar para alcanzar el producto deseado [20], en el presente trabajo centra su interés en la formación de recubrimientos sobre sustratos metálicos, se ampliará la información sobre este producto.

A partir del sol pueden obtenerse recubrimientos por ciclos inmersión-extracción (técnica conocida como dip-coating). En la inmersión se recubre el sustrato en el sol, y se extrae a una velocidad controlada. La rápida evaporación del solvente durante la extracción del sustrato da lugar a la formación de un delgado recubrimiento ( $< 1$  micrón) de un gel de óxido. El secado y posterior densificación del gel a temperaturas entre 400 y 600 °C da lugar a la formación de un recubrimiento de óxido cristalino [20].

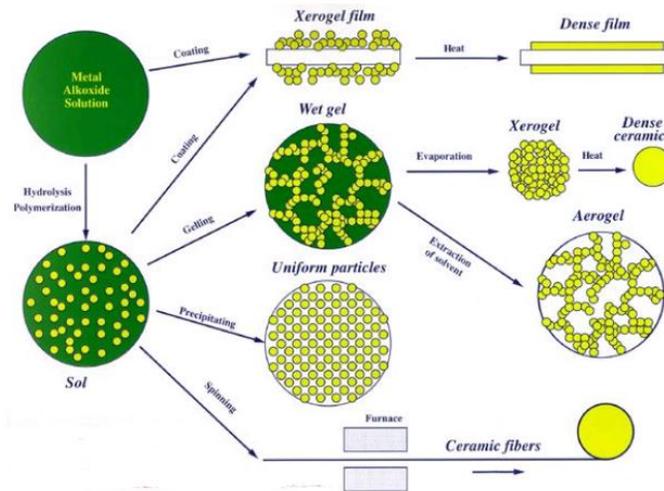


Fig. 10 Esquema de la tecnología sol gel y sus productos. [20].

### 3.3.2 Método Pechini

El método Pechini o complejo polimérico se muestra como la más fácil y elegante variación del método sol gel. Entre las ventajas de esta variación está que no es sensible a la presencia de agua (con alguna rara excepción), no requiere una atmósfera inerte e incluso con casi ningún control sobre las condiciones y el tiempo del proceso del gel, se pueden obtener muestras con alta homogeneidad. La combinación de estos factores explica la popularización de este método para la síntesis de materiales ferroeléctricos, superconductores, ferromagnéticos, fotocatalizadores, celdas de combustible, electrodos, materiales catalíticos y otros óxidos complejos. El proceso para la obtención del gel a través de esta técnica se logra mediante la utilización de ácidos orgánicos multifuncionales capaces de quelar (capturar) iones metálicos dentro de complejos estables y un diol (compuesto químico que contiene puentes de enlace hidroxilo (OH)), que sirve como solvente durante la etapa de formación de complejo y más tarde participa en la reacción de poliesterificación para formar una red polimérica tridimensional con complejos metálicos incorporados mezclados, como se ha supuesto, a escala atómica. En la fig. 11 se observan en esencia los pasos de esta técnica, primero se tiene una solución homogénea, después con la introducción de calor, los metales representados por las letras A y B, son atrapados por la red compleja de ácidos, luego se presenta la polimerización cuando la temperatura supera el punto de ebullición de los solventes,

posteriormente a través de pirólisis se eliminan los materiales orgánicos y por último se obtiene el óxido metálico [21], [22], [23].

En general, las sales metálicas adecuadas son introducidas dentro de una solución compuesta de etilenglicol (EG) y ácido cítrico (CA) que exceden la presencia metálica para formar los complejos metal-citrato, para lograr una homogenización de la solución se mantiene a temperaturas inferiores a 80 °C (punto de ebullición del EG). Luego la temperatura debe incrementarse hasta llegar a 100-130°C para aumentar la velocidad de formación del poliéster debido a la reacción entre el ácido cítrico y el etilenglicol. Después de la formación del gel similar al plástico, la temperatura debe ser aumentada aún más para eliminar el exceso de etilenglicol, la sustancia relativamente dura obtenida debe ser tratada entre 450-600 °C para oxidar los compuestos orgánicos, es decir eliminarlos. El proceso de eliminación de los materiales orgánicos, varía dependiendo de la aplicación y el producto final esperado [23].

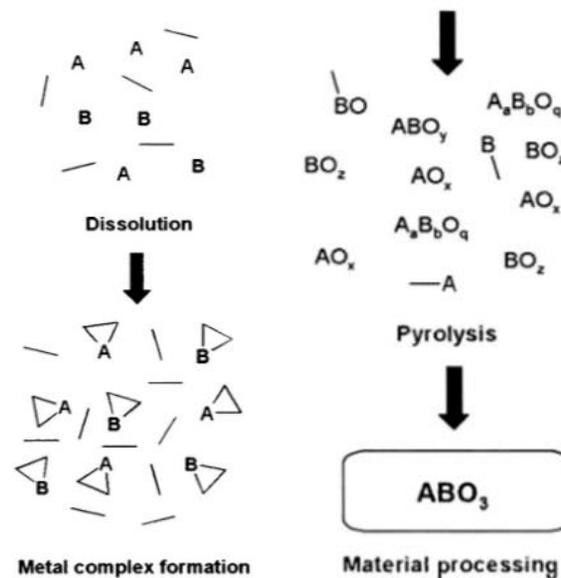


Fig. 11 Esquema del método de gel polimérico (Pechini). [23].

### 3.3.3 Método de dip coating (inmersión)

Esta técnica consiste en realizar una inmersión del sustrato en la solución que contiene los precursores disueltos que se desean depositar en él. Es clave el control de la velocidad de extracción y los ángulos de inmersión y extracción deben ser el mismo, en este caso perpendiculares a la solución.

### 3.4 Caracterización

La caracterización es un tipo de descripción cualitativa que puede recurrir a datos o a lo cuantitativo con el fin de profundizar el conocimiento sobre algo. Para cualificar ese algo previamente se deben identificar y organizar los datos, y a partir de ellos describir (caracterizar) de una forma estructurada para posteriormente, establecer su significado (sistematizar de forma crítica). Las técnicas de caracterización son normas y tecnologías mediante las cuales se puede obtener las características físicas y químicas del objeto de estudio (de un recubrimiento para este

caso), se pueden dividir en dos tipos la caracterización óptica y la no-óptica. En el presente trabajo se llevaron a cabo caracterizaciones del tipo no-ópticas del recubrimiento obtenido, de modo que daremos un referente teórica de cada técnica utilizada [24], [25], [26].

### **3.4.1 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)**

Es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewtons (nN). Al rastrear una muestra, es capaz de registrar continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va unida a un voladizo o palanca, conocido como cantiléver, de tamaño microscópico muy flexible de sólo unos 200  $\mu\text{m}$ . La fuerza en el cantiléver está dada por la ley de Hook, es decir funciona como un “resorte”. La constante de deflexión del cantiléver generalmente se encuentra entre 0,001 N/m y 100 N/m. En respuesta a la fuerza entre la punta y la muestra, el cantiléver se desvía y las imágenes son tomadas por el escaneo relativo de la muestra por la punta de sondeo y digitalizando la desviación del cantiléver con ayuda de un fotodetector y un láser dirigido al cantiléver que es reflejado hacia el fotodetector, de este modo se registran las deflexiones en el cantiléver. Además, se registran también los movimiento en el eje z del porta muestras en relación a la posición lateral en x, y. En la fig. 12 se observan las partes principales para el funcionamiento del AFM, en la parte superior se observa la fuente del láser y el fotodetector, en el centro se encuentra la punta sujeta al cantiléver el cual a su vez está sujeto a piezoeléctrico para detectar el movimiento de este; en la parte inferior se encuentra la muestra y el porta muestras donde se resalta los sensores piezoeléctricos de movimiento vertical en z y horizontal en x, y [26], [27].

Los métodos de funcionamiento del AFM se dividen básicamente en dos grupos: modos de contacto continuo y modos dinámicos. En modo de contacto, la punta de la sonda se encuentra en contacto perpetuo con la muestra por lo que también es llamado modo estático; la variable de control es la deflexión del cantiléver la cual es mantenida constante por medio del circuito de retroalimentación. El escáner sobre el que descansa la muestra se encarga de mover la muestra respecto al cantiléver en dirección “x, y” para realizar distintas líneas de escaneo y así generar la imagen. En modo dinámico, se utiliza el mismo escaneo del modo contacto con la diferencia de que la punta se encuentra oscilando a medida que hace el recorrido por la muestra, esto además de evitar el desgaste de la punta, evita los fenómenos de saltos que ocurren en modo contacto. En general el modo dinámico ofrece tres ventajas frente al modo contacto: primero el movimiento de la punta es sensible tanto a fuerzas como a gradientes de fuerzas; segundo el método dinámico se obtiene información más amplia de la interacción incluyendo la amplitud de oscilación, la frecuencia y el cambio de fase; y tercero el daño causado a la punta y la muestra podrían obstaculizar la obtención de imágenes de alta resolución [28].

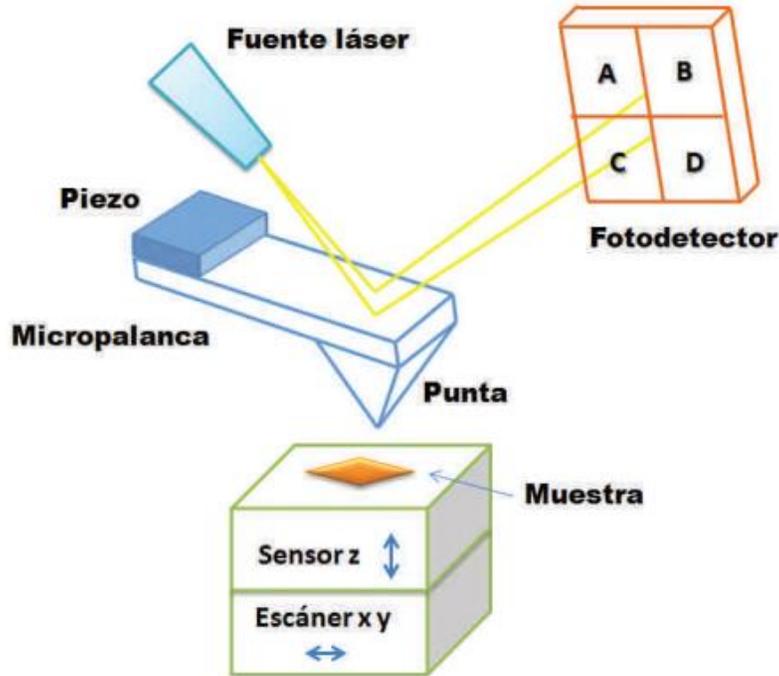


Fig. 12 Componentes del microscopio de fuerza atómica. [28].

### 3.4.2 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Es una técnica de análisis superficial, que consiste en enfocar sobre una muestra un fino haz de electrones acelerado con energías de excitación desde 0.1-30 kV. El haz de electrones se desplaza sobre la superficie de la muestra realizando un barrido que obedece a una trayectoria de líneas paralelas. La variación morfológica de la muestra entrega diversas señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, emisión de rayos X, etc.) que son recogidas por distintos detectores; los cuales permiten la observación, caracterización y microanálisis superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos [29].

Su funcionamiento es con un haz de electrones producido por una fuente de electrones como un cañón termoiónico (filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano) o un cañón de emisión de campo FEG, de las siglas en inglés Field Emission Gun. Al cañón se le aplica un potencial eléctrico que acelera el haz de electrones hacia la tubo o columna, el haz es focalizado por medio de lentes electromagnéticas sobre la muestra (toda la trayectoria de los electrones debe estar en vacío, para evitar colisiones con las moléculas de aire). Los electrones chocan e interactúan con la muestra produciendo varias señales que podrán ser recogidas de acuerdo a los detectores presentes. En la fig. 13 se observa el esquema de un SEM donde se observan sus partes principales, en la parte superior se encuentra el cañón de electrones, en el medio se encuentran los lentes electromagnéticos, al lado derecho está ubicado el monitor donde se genera la imagen y en la parte inferior se encuentra la muestra [24], [29].

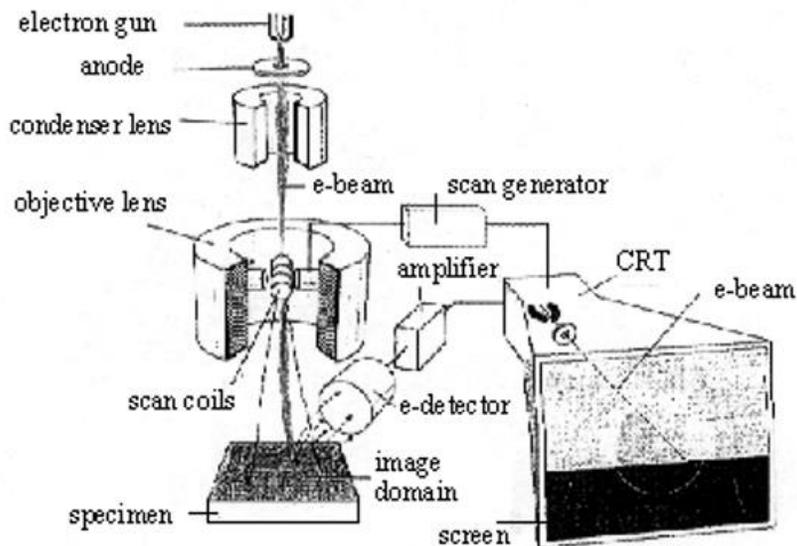
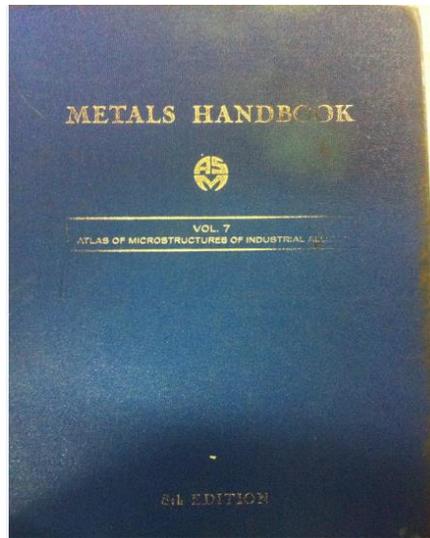


Fig. 13 Diagrama esquemático del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), mostrando la columna de electrones, sistema de deflexión y los detectores de electrones. [24].

Se obtienen imágenes en tres dimensiones con alta resolución y en blanco y negro, además de obtenerse aumentos hasta de doscientos mil veces (200000x). La imagen se reproduce con los datos que se obtiene al recibir señales de las diferentes interacciones de los electrones con la muestra, estas interacciones son: electrones secundarios que son los emitidos por la misma muestra debido a la colisión con el haz incidente; electrones retrodispersados que son necesarios en la obtención de la composición elemental, son los electrones que pierden parte de la energía con la que salen del cañón de electrones al encontrarse con los electrones presentes en la muestra, se mide la diferencia de energía entre la que tienen cuando salen del cañón con la que llegan al detector; absorción de electrones debido al espesor y composición de la muestra lo cual produce contraste en la imagen; emisión de rayos X debido a la expulsión de electrones internos de los átomos de la muestra por la interacción con el haz incidente [29].

### 3.4.3 Metalografía Óptica

La metalografía óptica es una técnica de identificación de materiales en la que se recurre a una toma de imágenes de los granos del metal con ayuda del microscopio, dichas imágenes pasan a ser comparadas con las imágenes presentes en el libro de referencia para la identificación del metal. El libro de referencia para las comparaciones fue “Metals Handbook vol. 7”, proporcionado por la facultada de Ingeniería Mecánica. En la fig. 14 se observa la portada del libro de referencia para las comparaciones con las imágenes tomadas durante el proceso de metalografía [30].



*Fig. 14 Libro Metals Handbook. [Autor]*

El proceso de metalografía óptica consiste en realizar un lijado sobre la superficie metálica de estudio, hasta obtener un brillo espejo en ella; el lijado debe realizarse en una sola dirección para evitar daños en la superficie, se empieza con una lija de un tamaño de grano grande hasta llegar a las de referencia pequeña, es decir, desde la lija 80 hasta la de referencia 1000, pasando por las intermedias, por último se pasa por el paño con alúmina para obtener el brillo de espejo. Antes de tomar la imagen con el microscopio se debe realizar un ataque químico sobre la superficie, generalmente agua regia, para activarla y que sean visibles los granos del metal [30].

En la fig. 15 se observa el microscopio AXIO Vert.A1 con el cual se realizaron la toma de imágenes a la muestra.



*Fig. 15 Microscopio AXIO Vert.A1. [Autor]*

## Capítulo Cuatro

### 4 Proceso Experimental

Todas las pruebas mecánicas se realizaron en la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Universidad Tecnológica de Pereira, además todas las pruebas químicas se realizaron en la Escuela de Química también perteneciente a la Universidad Tecnológica de Pereira. En el presente trabajo, fue necesario dividir el proceso experimental en cuatro etapas definidas así: Identificación del sustrato, Recorte del Sustrato, Limpieza del Sustrato y Depósito del recubrimiento, las cuales se describen a continuación:

#### 4.1 Identificación del Sustrato

Se utilizaron láminas metálicas como sustrato para depositar el recubrimiento, para conocer el acero se utilizó la técnica de identificación de metales, recomendada y utilizada en la facultada de Ingeniería Mecánica de la Universidad Tecnológica de Pereira, metalografía óptica, descrita a continuación.

##### 4.1.1 Proceso de Metalografía Óptica

Para realizar el proceso de metalografía, se procede primero a realizar una probeta en un materiales llamado baquelita (resina) para tener una superficie de agarre a la hora de realizar el lijado. En la fig. 16 se observa la Prensa Incluidora de Especímenes Metalográficos del laboratorio de Metalografía, con el cual se realizó la probeta para el análisis metalográfico. En la fig. 17 se observa la probeta terminada, en el centro de la probeta se encuentra el fragmento del acero que será analizado y alrededor la baquelita se observa de color negro [30].

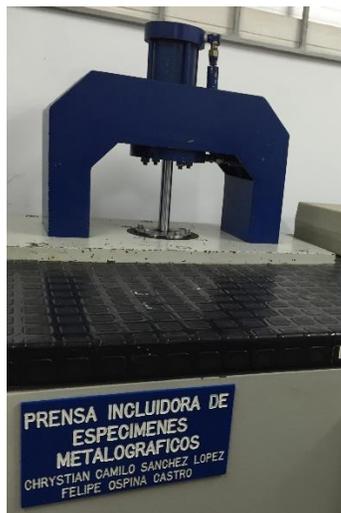


Fig. 16 Prensa Incluidora [Autor]

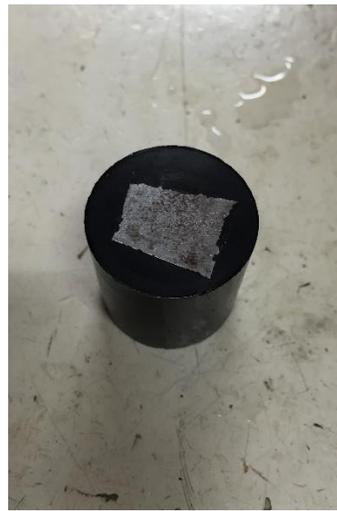


Fig. 17 Probeta en Baquelita [Autor]

Después de realizar todo el proceso de metalografía a la probeta diseñada con ayuda de la prensa de la fig. 16, se procede a realizar la toma de imágenes, para esto se utilizó el microscopio óptico AXIO Vert.A1 que se encuentra en la facultad de Ingeniería Mecánica [30].

#### 4.2 Recorte del sustrato

Para realizar las pruebas de depósito a través del método seleccionado, Pechini, se preparó **5,0162 g** (estequiométricamente calculados) de la solución MnCoCuOx, por lo que fue necesario recortar

el sustrato a una medida acorde a la cantidad de solución preparada. Tal recorte se describe a continuación:

En la fig. 18 se muestra los trazos guía para el recorte de las placas de acero que se utilizaron como sustrato, las medidas fueron de 2,5 cm de lado por 5 cm de alto, además la placa tiene un espesor de 0,1 cm, para un volumen total de  $1,25 \text{ cm}^3$ . Al elegir estas medidas se tuvo en cuenta las pruebas que se le realizarán a la muestra una vez realizado el depósito del recubrimiento.

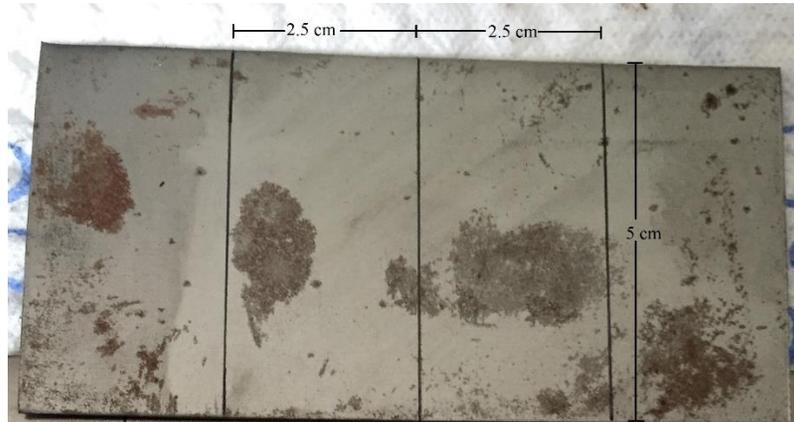


Fig. 18 Medidas en el sustrato de acero [Autor]

EL proceso de recorte del sustrato se tuvo en cuenta que el método utilizado no afectara ni la estructura ni la fase del acero, de modo que la temperatura durante el proceso debería ser la más baja posible. Para lograr esto, el recorte se realizó con la Cizalla Mecánica, marca Strojaren Piesok, la cual ejerce una fuerza de  $42 \text{ kg/mm}^2$ . En la fig. 19 se observa la placa donde aparecen las referencias de la cizalla mecánica. En la fig. 20 se observa los sustratos recortados con la cizalla, los cortes fueron realizados con muy alta precisión y tener ningún efecto térmico sobre el sustrato.



Fig. 19 Placa de referencia de la Cizalla mecánica [Autor]



Fig. 20 Sustrato recortado [Autor]

### 4.3 Limpieza del sustrato

Una vez el sustrato fue recortado se procedió a realizar la limpieza de la superficie. Como el sustrato de acero se encontraba oxidado, como se muestra en la fig. 20, se pusieron a prueba dos métodos no abrasivos para retirar dicho óxido sin dañar la superficie del sustrato [31]. En la fig. 21 se observa dos muestras de prueba del sustrato de acero con presencia de óxido en la superficie,

las cuales fueron sometidas cada una a un método de limpieza diferente, se comparó la eficiencia de cada método y se seleccionó el más óptimo.



Fig. 21 Sustratos de acero con óxido [Autor]

#### 4.3.1 Método 1: Limpieza con Coca-Cola

El método sugiere que dejando en remojo dentro de la Coca-Cola la pieza de acero con óxido por al menos 12 horas, ésta tendría la capacidad de retirar el óxido sin dañar la superficie del acero. Siguiendo los parámetros del experimento, se procedió a dejar en el fondo de un recipiente de vidrio el sustrato de acero, luego se añadió la Coca-Cola y se dejó en remojo desde las 8 pm hasta las 8 am del siguiente día a temperatura ambiente. Pasadas las 12 horas se retiró el sustrato del recipiente y se secó con una toalla de papel [31]. Como resultado el óxido del sustrato fue exitosamente retirado en su totalidad, pero la superficie del sustrato luce opaca y con tonos negros en los bordes, al parecer “quemados” por el efecto de la Coca-Cola. En la fig. 22 se observa el sustrato de acero con óxido al inicio de la prueba experimental de limpieza. En la fig. 23 se observa el resultado la prueba, la superficie opaca y las tonalidades oscuras que parecen quemaduras en los bordes del sustrato.



Fig. 22 Método de limpieza con Coca-Cola [Autor]



Fig. 23 Resultado del Método de limpieza con Coca-Cola [Autor]

#### 4.3.2 Método 2: Limpieza con Limón y Bicarbonato de Sodio.

Este método sugiere que realizando una mezcla homogénea de bicarbonato de sodio y limón en un recipiente, se obtiene una sustancia acuosa la cual tiene la capacidad de retirar el óxido del acero

sin dañarlo. Para poner en práctica la prueba experimental, se utilizó un recipiente de plástico, se añadió bicarbonato de sodio y el limón, posteriormente se mezclaron hasta obtener una solución homogénea, luego se sumergió el sustrato dentro de esta solución por 5 minutos, luego se retiró y se limpió con una toalla de papel, el ciclo se repite hasta retirar todo el óxido de la superficie [31]. En la fig. 24 se observa la muestra del sustrato de acero con presencia de óxido en su superficie al inicio de la prueba. En la fig. 25 se observa el sustrato de acero después de la prueba experimental, en la que se observa la superficie totalmente limpia, sin rastro de óxido ni daño alguno causado por la solución.



Fig. 24 Método de limpieza con bicarbonato y limón [Autor]



Fig. 25 Sustrato al final de prueba del Método de limpieza con bicarbonato y limón [Autor]

Con los resultados obtenidos de los experimentos del método 1 y método 2, se concluye que con el uso del método de limpieza con bicarbonato y limón se obtienen resultados mejores que con el método 1, además de que se logró retirar el óxido del sustrato de acero, también se logró un brillo sobre la superficie que demuestra que está libre de grasas y suciedad del ambiente [31].

#### **4.4 Depósito del recubrimiento**

Para realizar el depósito del recubrimiento se requiere dividir el proceso en dos pasos: la síntesis del recubrimiento (método de Pechini) y el segundo paso es utilizar una técnica de depósito de la solución obtenida (inmersión o dip coating). El proceso completo empleado para realizar el depósito se describe a continuación:

##### **4.4.1 Síntesis del recubrimiento**

En la búsqueda de un método económico y “sencillo” para realizar la síntesis del recubrimiento absorbente selectivo, se escogió el método de Pechini como el más indicado para realizar el proceso debido a que el otro método estudiado, el método de Sol-Gel, resultó ser costoso debido a que requiere unos reactivos, precursores, de mucho mayor valor y mayor dificultad de obtención. El método seleccionado, fue sugerido por un experto de la Escuela de Química de la Universidad Tecnológica de Pereira, perteneciente al grupo de investigación en Foto-Catálisis y Estado Sólido GIFES, el cual lo recomendó como un método práctico, además se asemeja al de Sol-Gel, con la diferencia que utiliza reactivos o precursores más económicos y de fácil acceso para la síntesis de la solución [4], [5], [6], [7], [8], [32].

El Método de Pechini consiste básicamente en dos etapas principales, la primera es la disolución de los precursores en una solución de etilenglicol y ácido cítrico, y la segunda etapa es la gelificación de la solución [32]. En el presente trabajo de investigación se realizó el recubrimiento absorbente selectivo  $CuCoMnO_x$  [6], debido a las excelentes características ópticas, una alta absorptividad y una baja emisividad. Los precursores que se utilizaron para realizar la síntesis fueron  $MnCl_2 + 4 H_2O$  (Cloruro de Manganeso(ii) tetra-hidratado 99%) de marca Merck,  $CoCl_2 + 6 H_2O$  (Cloruro de Cobalto(ii) Hexa-hidratado 99%) de marca Fisher Scientific y  $CuCl_2 + 2 H_2O$  (Cloruro de Cobre(ii) di-hidratado 99%) de marca Merck.

Para realizar la primera etapa del proceso se disolvieron los precursores en una solución homogénea de etilenglicol y ácido cítrico con una relación molar de (1:10:6 – metal: etilenglicol: ácido cítrico), se adicionó metanol para ayudar a disolver el ácido cítrico. La relación molar se menciona en los trabajos [7], [8], [32], como la relación más adecuada para que los metales queden suspendidos en la red orgánica esperando que con la inducción de calor empiecen a darse las relaciones entre ellos para formar redes cristalinas esperadas.

En la tabla 1, se presentan las masas utilizadas de cada uno de los componentes, tomando dos gramos de manganeso como referencia, una vez realizado los cálculos estequiométricos se obtuvo la cantidad de masa de cada precursor utilizando la relación molar de los precursores  $CoCuMn$  (1:3:3) [6].

Precursor	Masa
$MnCl_2 + 4 H_2O$ (Cloruro de Manganeso (ii) tetra-hidratado)	7,2046 g
$CoCl_2 + 6 H_2O$ (Cloruro de Cobalto (ii) hexa-hidratado)	2,8850 g
$CuCl_2 + 2 H_2O$ (Cloruro de Cobre (ii) di-hidratado)	6,2016 g
Etilenglicol	22,5964 g
Ácido Cítrico	41,9665 g
Metanol	15 ml

Tabla 1 Peso de los precursores y los solventes

Con los cálculos realizados y valor exacto a pesar de cada uno de los precursores, se procedió a realizar las medidas con el uso de una balanza OHAUS analítica Pioneer con una resolución de 0,0001 g [33], facilitada por la Escuela de Química de la UTP al igual que los laboratorios donde la síntesis fue desarrollada. En la fig. 26, fig. 27, fig. 28 y fig. 29 se observa la medición de la masa de cloruro de cobalto (ii), cloruro de manganeso (ii), cloruro de cobre (ii) y ácido cítrico, respectivamente.

En la fig. 30 y fig. 31 se muestra la medida de la masa de etilenglicol y metanol, respectivamente. Debido a que estos últimos se encuentran en forma líquida su masa debe ser medida en mililitros, para esto se contó con la ayuda de una probeta de vidrio.



Fig. 26 Masa de Cloruro de Cobalto (ii) [Autor]

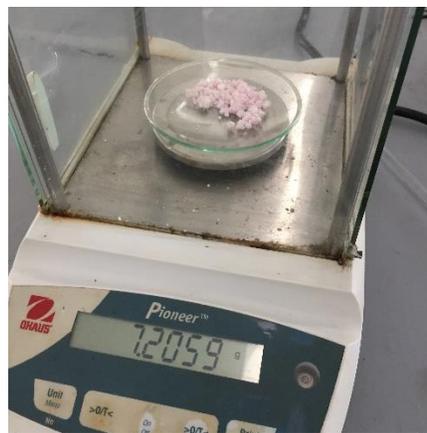


Fig. 27 Masa de Cloruro de Manganeso (ii) [Autor]



Fig. 28 Masa de Cloruro de Cobre (ii) [Autor]

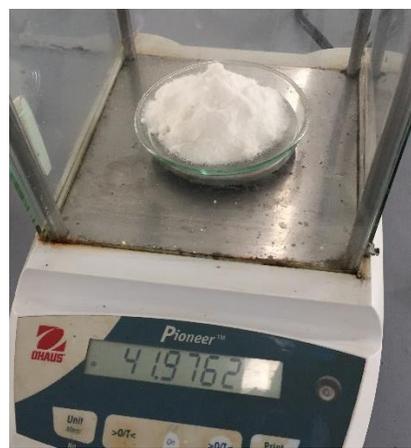


Fig. 29 Masa de Ácido Cítrico [Autor]



Fig. 30. Masa del etilenglicol en ml [Autor]



Fig. 31. Masa del metanol en ml [Autor]

Se obtuvieron los valores más cercanos posibles a los valores teóricos, se procedió a realizar la síntesis del recubrimiento absorbente selectivo según se indica en [7], [8], [32], los cuales sugieren que primero sean disueltos los solventes, etilenglicol y ácido cítrico, se agregó metanol para ayudar a homogenizar los solventes. En la fig. 32 y fig. 33 se observa la mezcla de los solventes que tienen

como función disolver y mantener estables los metales presentes en los precursores hasta recibir el calor suficiente para la reacción entre ellos.



Fig. 32 Mezcla de los solventes [Autor]

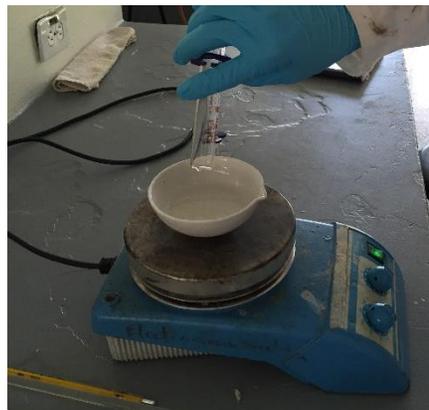


Fig. 33 Mezcla de los solventes [Autor]

Para garantizar la homogenización de la solución se utilizó un agitador magnético con temperatura ARE de marca VELP SCIENTIFICA que alcanza una temperatura máxima de 370°C y tiene una agitación regulada de hasta 1500 rpm [34]. En la fig. 34 se observa la homogenización de los solventes con ayuda de la agitador magnético ARE.



Fig. 34 Homogenización de los solventes [Autor]

Cuando la homogenización de los solventes se completó, y no se observa presencia de ningún grupo de ácido cítrico en la solución, se procede a agregar los precursores metálicos a la mezcla, la elección del orden en que los precursores fueron adicionados al solvente queda en manos del investigador, en este caso se optó por adicionar los precursores metálicos en el orden en que los metales aparecen en la tabla periódica de los elementos, es decir, Mn ( $Z = 25$ ), Co ( $Z = 27$ ) y Cu ( $Z = 29$ ), fueron agregados al solvente de menor a mayor número atómico y luego se procedió a homogenizar la mezcla nuevamente.

En la fig. 35 se observa la homogenización de los precursores, una vez se agregan a la solución todos los precursores, esta se torna de un color marrón. En la fig. 36 se observa como la solución en el proceso de homogenización cambia su color a un tono verdoso en aproximadamente 30 min, este cambio en el color sirve como un marcador de que la homogenización ha sido completada. Para lograr esto, se necesitó de la ayuda del agitador magnético, además el proceso requiere que la temperatura de la solución aumente gradualmente sin superar las 75-80°C según [7], [8], [32], el control de temperatura se realizó con un termómetro de vidrio esmerilado.

En la fig. 37 se observa la separación de la solución en dos recipientes, una parte se mantiene en la cápsula de porcelana, mientras la otra fue puesta en un Baker de vidrio esmerilado con capacidad de 25 ml. Esto con la finalidad de facilitar el uso de la técnica dip coating para el depósito del recubrimiento sobre el sustrato.



Fig. 35 Homogenización de los precursores [Autor]



Fig. 36 Homogenización de los precursores [Autor]



Fig. 37 División de la solución homogénea [Autor]

Una vez se obtiene una solución totalmente homogénea, se procede a la gelificación de la solución por medio del aumento de la temperatura por encima de  $80^{\circ}\text{C}$  y llevándola cerca de  $140^{\circ}\text{C}$  según [7], [8], [32]. Es en este aumento de temperatura donde comienza la evaporación de los solventes orgánicos y la formación del gel da inicio. Con el fin de controlar todos los cambios de viscosidad y la apariencia visible de la solución se examinó la temperatura cada 15 minutos con un termómetro de vidrio esmerilado. El proceso para este control se realizó con un ciclo de toma de temperatura, luego aumento de esta y repitiendo este ciclo cada 15 minutos, con lo cual se obtuvo la tabla 2, en la que se describe además los cambios en la apariencia visual y la viscosidad de la solución, se tomaron los datos tanto para el Baker como para la cápsula de porcelana. En la tabla 2 se observa los valores obtenidos en el control de la temperatura para ambos recipientes, la tabla contiene tiempo desde el inicio del proceso, temperatura en cápsula, temperatura en Baker, viscosidad aparente, características visuales y otras.

<b>Tiempo [min]</b>	<b>Temperatura Cápsula [°C]</b>	<b>Temperatura Baker [°C]</b>	<b>Viscosidad aparente</b>	<b>Características visuales y otras</b>
15	85°	92°	Baja, poca adherencia al vidrio esmerilado.	Muestra un color verde oscuro en ambos recipientes, comienza a dar muestra de burbujas.
30	112°	120°	Baja, la adherencia al vidrio aumenta.	El color verde oscuro se mantiene, la solución muestra signos de ebullición.
45	118°	124°	Baja en aumento, muestra adherencia al vidrio	El color se tornó muy oscuro, aun da muestras de verde. La solución sigue en ebullición con aumento en las burbujas.
60	122°	124°	Media muestra adherencia media al vidrio.	El color se mantiene, la solución sigue en ebullición pero con muestras de ser muy espesa.
75	130°	135°	Media alta, se mantiene la adherencia al vidrio.	Con la apariencia espesa y oscura de la solución se procede a realizar una inmersión de la lámina de acero.
90	132°	138°	Alta, la adherencia al vidrio es alta y se hace difícil de retirar de este.	En el Baker el color se tornó azulado, la viscosidad es perfecta para el proceso de dip coating.
105	136°	138°	Muy alta, la adherencia al vidrio muy alta y en porciones abundantes del fluido	En el Baker la viscosidad aumenta rápidamente y se torna más difícil realizar inmersiones, se recomienda no permitir que la solución pase de este punto.

*Tabla 2 Control de temperatura en el proceso de gelificación de la solución de precursores*

El resultado del control, como se observa en la tabla 2, indica una variación de la temperatura en los recipientes, esto debido al material que compone cada recipiente y el diámetro de estos, esta diferencia entre vidrio esmerilado (Baker) y cerámico (cápsula de porcelana) genera una pérdidas en la transferencia de calor desde la placa con temperatura hasta la solución, además el Baker al tener un diámetro menor permite menos movilidad del fluido y mayor concentración de calor que la cápsula. También se describe una viscosidad aparente y aspecto visual de la solución a medida que aumenta la temperatura, un marcador clave que indica un acercamiento de los metales es el color, cuando este se torna azulado la viscosidad aumenta notablemente.

En la fig. 38 se observa el inicio del proceso de gelificación a 30 min de pasar a la temperatura de formación del gel (>80°C). Al pasar de esta temperatura se empieza a presentar ebullición de la

solución y comienza a incrementarse su viscosidad, esto se puede entender como que los enlaces de las sales donde están anclados los metales se comienzan a romper, quedando libres pero atrapados en la red orgánica formada por el ácido cítrico y el etilenglicol. En la fig. 39 se observa la gelificación a 105 minutos de pasar la temperatura de formación del gel ( $>80^{\circ}\text{C}$ ). Se aprecia el cambio de color en la solución que se encuentra en el Baker a pesar de que la que se encuentra en la cápsula aun no cambia de color, esto es un indicador de que la temperatura se transfiere mejor dentro del Baker y la gelificación fue más rápida allí.



Fig. 38 Gelificación a 30 min con  $T > 80^{\circ}\text{C}$  [Autor]



Fig. 39 Gelificación a 105 min con  $T > 80^{\circ}\text{C}$  [Autor]

Cuando la viscosidad es tal que se logra una adherencia alta al vidrio esmerilado del que está hecho el termómetro, y el color de la solución cambia a verde-azul, es el punto indicado del proceso de gelificación, si se continua el aumento de la temperatura o se deja transcurrir mucho más tiempo, la solución se endurecerá al punto de no permitir la inmersión de ningún objeto dentro de esta.

#### 4.4.2 Técnica de Dip Coating (inmersión)

Se realizó el depósito con la técnica dip coating, no se contó con una máquina que ayudara a controlar ni la velocidad de extracción ni los ángulos de inmersión y extracción del sustrato. Por esto, la técnica fue realizada a mano alzada con ayuda de una pinza común y tanto la velocidad como los ángulos mencionados no fue posible ni medir ni controlar ambas variables. En la fig. 40 se observa el proceso manual de inmersión del sustrato en la solución, esta luce de un color verde-azul y permanece a una temperatura constante mientras realiza el depósito con la técnica dip coating. En la fig. 41 se observa la solución de precursores adherido al sustrato de acero, faltando aun el tratamiento térmico para terminar la fijación de la película y además eliminar todo el material orgánico que aun esté presente en la solución.

#### 4.4.3 Tratamiento térmico

Fue necesario realizar un tratamiento término que elimine la presencia de material orgánico, aun contenido en la solución adherida al sustrato, y además inducir por energía térmica el acercamiento de los metales, presentes también en la solución, para que formen enlaces entre ellos y con el oxígeno circundante [4], [5], [6].

Como se observó en la fig. 40 el sustrato tiene adherido la solución después del proceso de inmersión descrito anteriormente, para terminar la fijación del recubrimiento al sustrato fue requerido el uso de una mufla térmica de marca Thermo Scientific, modelo FB1418M con rango de temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  a  $1100^{\circ}\text{C}$  [35]. Para lograr obtener el recubrimiento la temperatura fue elevada a  $450^{\circ}\text{C}$  por 1 hora, tal y como se describe en el trabajo guía [6]. En la fig. 42 se observa

la mufla utilizada para el tratamiento térmico. En la fig. 43 se observa la ubicación de los sustratos con la solución adherida a ellos, se ubicaron de tal forma que la gravedad solo afectara la cara posterior del sustrato.



Fig. 40 Técnica dip coating (inmersión) [Autor]



Fig. 41 Sustrato recubierto con la solución de precursores [Autor]



Fig. 42 Mufla Thermolyne [36]



Fig. 43 Ubicación de los sustratos recubiertos [Autor]

Después del tratamiento térmico se obtiene el sustrato con el recubrimiento absorbente selectivo adherido a este. A dos de las cuatro muestras con el recubrimiento se les repitió el ciclo de inmersión-tratamiento térmico para obtener un recubrimiento más homogéneo y comparar los resultados posteriormente. En la fig. 44 se observa las muestras después del tratamiento térmico de una hora a 450°C, tienen un realce negro, compuesto de material orgánico y de recubrimiento, que sobresale en la superficie, esto se debe a que aún contiene mucho material que no se eliminó correctamente con el tratamiento térmico.

Se retiró el exceso de material calcinado de la superficie de las muestras con ayuda de una toalla de papel, una vez retirado todo el exceso de material se seleccionaron aleatoriamente dos muestras para el realizarles el segundo ciclo de inmersión-tratamiento. En la fig. 45 se observan las muestras después de retirado el exceso de material. En la fig. 46 se observan dos muestras con el recubrimiento absorbente selectivo adherido, la de la izquierda solo tiene un ciclo de inmersión-tratamiento, la de la derecha se le realizó dos ciclos de inmersión-tratamiento.



Fig. 44 Sustratos después del tratamiento térmico [Autor]



Fig. 45 Sustrato con recubrimiento absorbente selectivo [Autor]



Fig. 46 Sustratos con recubrimiento absorbente selectivo. Izquierda un ciclo inmersión-tratamiento. Derecha dos ciclos inmersión-tratamiento [Autor]

## 4.5 Caracterización

Para la caracterización de los recubrimientos absorbente selectivo, se utilizaron dos técnicas: Espectroscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Espectroscopía Electrónica de Barrido (SEM), estos equipos fueron facilitados por Tecnoparque Sena nodo Pereira, y por Tecnoacademia Sena Dosquebradas, respectivamente. Se obtuvieron las propiedades de: rugosidad, topografía y espesor con el AFM; y morfología, composición elemental y tamaño de partícula con el SEM. A continuación se describirán los equipos y las condiciones para la toma de las medidas.

### 4.5.1 Microscopía de Fuerza Atómica

Las muestras utilizadas en este proceso tenían medidas de 5,0 cm de alto por 2,5 cm de ancho y 0,1 cm de espesor, con el recubrimiento absorbente selectivo adherido a su superficie. El equipo utilizado en la caracterización del recubrimiento fue el Easyscan 2 FlexAFM, de la marca Nanosoft, el cual utiliza un software llamado Nanosurf Control Software V3.7, con el que se puede configurar los modos de operación del AFM y configurar los parámetros de entrada. En la fig. 47 se observa una imagen del equipo, donde en la parte central se encuentra el cabezal de color naranja que está compuesto por microscopio, cantiléver, laser y fotodetector, debajo de este se ubica la muestra. En la parte superior derecha se observa una cámara cilíndrica negra y naranja, que permite visualizar la punta y la muestra a través del microscopio. En la parte inferior se observa una caja

negra donde van los motores DC. También se observa el contenedor del AFM que posee una cubierta interna de un material que aísla las vibraciones externas.

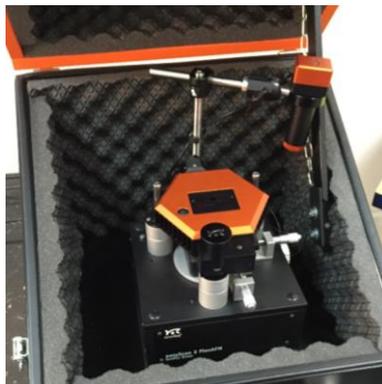


Fig. 47 AFM utilizado para la caracterización, perteneciente al Tecnoparque SENA nodo Pereira [Autor]

#### 4.5.1.1 Topografía

Para la toma de la imagen correspondiente, se utilizó una punta de prueba de no contacto de tipo TMPR-W de silicio con recubrimiento posterior reflectivo de aluminio, de marca Prime Probes; con tamaño de cantiléver entre  $115 - 145 \mu m$ , grosor en un rango de  $3,5 - 4,5 \mu m$ , ancho entre  $35 - 45 \mu m$ , altura entre  $12 - 16 \mu m$ , constante elástica en un rango de  $k = 25 - 75 N/m$  y radio  $< 15 nm$ . Las imágenes fueron realizadas en modo dinámico, dentro de los cuales aparece el modo fase seleccionado, el software toma los datos de la punta y calcula la frecuencia de vibración de ésta, obteniendo como resultado para las medidas realizadas una frecuencia de vibración de  $343023 Hz$  y amplitud de excitación de  $544,6 mV$ . Además los parámetros del software para la resolución fueron: tiempo/línea  $0,8 s$ , puntos/línea  $256$ , P-Gain de  $6600$ , I-Gain de  $1000$  y Set Point de  $50\%$ . Las medidas fueron tomadas del tamaño de  $30 \mu m X 30 \mu m$  según [6] para las muestras sin ciclo de inmersión-tratamiento, un ciclo de inmersión-tratamiento y dos ciclos de inmersión-tratamiento [37].

#### 4.5.1.2 Rugosidad

Para la medida de la rugosidad y la toma de la imagen correspondiente, se utilizó la misma punta de prueba de no contacto con la que se trabajó en la toma de la topografía, de modo que las especificaciones de esta fueron mencionadas anteriormente. También se utilizó el modo fase, que se encuentra dentro de los modos dinámicos. Los parámetros del software utilizados fueron: tiempo/línea  $0,8 s$ , puntos/línea  $256$ , P-Gain de  $5600$ , I-Gain de  $1000$  y Set Point de  $50\%$ . Las imágenes tomadas fueron del tamaño de  $4 \mu m X 4 \mu m$  según [6] para las muestras sin ciclo de inmersión-tratamiento, un ciclo de inmersión-tratamiento y dos ciclos de inmersión-tratamiento [37]. El software traza una línea en medio de la imagen obtenida para calcular la rugosidad tipo  $R_a$  (valor medio aritmético) y  $R_q$  (raíz cuadrada media del promedio), sugeridas por el trabajo guía [6].

#### 4.5.1.3 Grosor

Para la medida y la toma de la imagen correspondiente, se utilizó una punta de prueba de contacto de tipo CMPR-50 de silicio con recubrimiento posterior reflectivo de aluminio, de marca Prime

Probe; con un tamaño de cantiléver de  $425 - 475 \mu m$ , grosor entre  $1,0 - 3,0 \mu m$ , ancho entre  $25 - 35 \mu m$ , altura entre  $12 - 16 \mu m$ , constante elástica de  $0,07 - 0,4 N/m$  y un radio de  $15 nm$ . Las imágenes fueron realizadas en modo contacto o estático. Los parámetros del software fueron: tiempo/línea  $0,8 s$ , puntos/línea  $256$ , P-Gain de  $5600$ , I – Gain de  $1000$  y Set Point de  $75\%$ . Las medidas fueron tomadas del tamaño de  $30 \mu m \times 30 \mu m$  para la muestra con un ciclo de inmersión-tratamiento a la cual se le dejó una pestaña sin recubrimiento [37]. Luego se localizó el borde de la pestaña y se tomó la imagen de este, para luego ser llevada al software Gwyddion (gratis, autor anónimo) para el tratamiento de esta y la obtención de la medida del grosor del recubrimiento.

#### 4.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Debido a que el porta muestras del SEM tiene un diámetro máximo de  $1 cm$ , las muestras utilizadas para la toma de datos fueron recortadas a un tamaño de  $0,64 cm^2$  aproximadamente, las muestras tenían adherido a su superficie el recubrimiento absorbente selectivo, el cual es el objeto de estudio. El equipo utilizado en la caracterización del recubrimiento fue el Phenom ProX SEM de la marca Phenom, el cual utiliza un software Phenom ProSuite Pc con el adicional integrado de EDS (Espectrómetro de dispersión de energía) para la identificación de elementos. El rango de aumento óptico esta entre  $20 - 135 x$  y el aumento electrón-óptico esta entre  $80 - 130000 x$ , resolución  $\leq 10 nm$ . Voltajes de aceleración son por defecto  $5 - 10 - 15 kV$ , en modo avanzado puede tener variar el rango entre  $4,8 - 15 kV$ . Formato de imagen JPEG, TIFF y BMP, con una resolución de  $456 \times 456, 684 \times 684, 1024 \times 1024$  y  $2048 \times 2048$  pixeles. Modos de operación: composición y topográfico. En la fig. 48 se observa del equipo, donde en la parte inferior se encuentra una compuerta que encierra el porta muestra dentro de la cámara de vacío, el cañon de electrones se encuentra en la parte posterior del equipo.



Fig. 48 SEM utilizado para caracterización, perteneciente a Tecnoacademia SENA Dosquebradas [Autor]

##### 4.5.2.1 Morfología

El SEM utiliza un software llamado *Phenom ProX desktop SEM* para realizar las medidas, los parámetros de entrada son la energía de los electrones, el nombre de la imagen, la resolución, el

tipo de archivo y la iluminación. Los controles son externos, para el aumento se maneja con un mouse circular a manera de perilla, cuando se gira la perilla en la dirección derecha o izquierda se aleja o acerca la imagen. Para la toma de las imágenes se utilizó el modo topográfico, el software se configuró con una energía para los electrones de 10 kV, la resolución de 1024x1024 pixeles, formato JPEG. Los aumentos se tomaron entre 2200x – 16000x, dejando solo las imágenes con mejor resolución y con mayor cantidad de información del recubrimiento.

#### **4.5.2.2 Composición Elemental**

Para la obtención de la composición elemental, se utilizan los electrones retrodispersados. El software *Phenom ProX desktop SEM* utiliza unas imágenes tomadas en el modo topográfico, para luego llevarlas al modo composición, posteriormente se marcan unas x donde se quiere saber cuáles elementos están presentes allí. Se marcaron 4 puntos por imagen utilizada, además se tomó un cálculo general de los elementos en toda la imagen. El software entrega un reporte con gráficos que indican en qué proporción se encuentra un elemento con respecto a los otros, dejando ver cual tiene mayor presencia en la muestra.

### 5 Resultados y Análisis

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos y sus respectivos análisis de las medidas realizadas a las muestras de acero con el recubrimiento absorbente selectivo utilizando las técnicas de microscopía óptica, microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Utilizando la primer técnica se estudió la superficie del acero sin recubrimiento (sustrato), Las medidas realizadas en el AFM fueron sobre la muestra sin recubrimiento, la muestra con recubrimiento de un ciclo de inmersión-tratamiento y la muestra con recubrimiento de dos ciclos de inmersión-tratamiento. Mientras que las medidas realizadas en el SEM fueron sobre la muestra con recubrimiento de un ciclo de inmersión-tratamiento y la muestra con recubrimiento de dos ciclos de inmersión-tratamiento.

#### 5.1 Metalografía Óptica

En la fig. 49 y fig. 50 se observan las imágenes tomadas con el microscopio óptico AXIO Vert.A1 de la muestra de acero, las imágenes fueron tomadas a 100x y a 200x respectivamente. En la fig. 51 se observa una imagen tomada del libro Metals Handbook del tipo de acero que por comparación y consultando con un experto, el profesor Manuel Pinzón Candelario de la Facultad de Ingeniería Mecánica, se determinó que era el mismo acero del sustrato. Los puntos brillantes representan poros y las partes oscuras representan los granos.

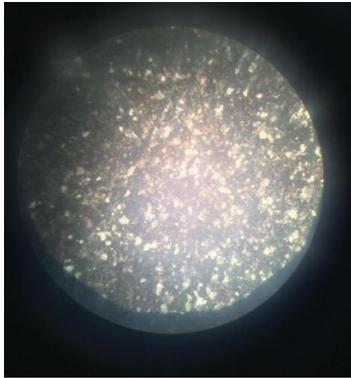


Fig. 49 Imagen óptica tomada a 100x [Autor]



Fig. 50 Imagen óptica tomada a 200x [Autor]



Fig. 51 Imagen de página del libro Metals Handbook [pp.32 fig. 237 structure in 1040 and 1045 steel]

Como resultado de la técnica de metalografía óptica, se concluye que la muestra del metal que será utilizado como sustrato para el recubrimiento, es un acero **AISI/SAE 1045**, de tipo hipoeutectoide,

es decir, aceros que contienen entre 0,08% y 0,89% de carbono. Estos aceros se caracterizan por ser dúctiles, deformables y de baja resistencia. Posee una densidad de  $7,85 \text{ g/cm}^3$  y conductividad térmica de  $52 \text{ W/(m} \cdot \text{°C)}$  [30].

## 5.2 Microscopía de Fuerza Atómica – Topografía

La fig. 52 contiene las imágenes tomadas a la superficie de las muestras, en la figura 52 (a) se observa la superficie del acero sin recubrir; en la figura 52 (b) se observa la superficie del acero con una capa del recubrimiento obtenida con un ciclo de inmersión-tratamiento; en la figura 52 (c) se observa la superficie del acero con una capa del recubrimiento obtenida con dos ciclos de inmersión-tratamiento.

En la superficie sin recubrir (fig. 52 (a)) se observa una serie de ondas sucesivas homogéneas, con unos picos afilados, algunos altos desde el centro hacia la parte inferior derecha, además todos son paralelos al eje “y” de la figura, esta serie ondulatoria se puede asociar a la presencia de dos granos vecinos, aunque se encuentren a diferentes alturas, sus formas son similares como se esperaba debido a que la superficie es homogénea. En la fig. 52 (b) se observa una superficie homogénea con unos picos salientes afilados pero relativamente redondos en el centro de la imagen y otro más en la parte inferior central de esta, los cuales corresponden a la formación del recubrimiento absorbente selectivo en la superficie, las partes homogéneas se pueden atribuir a las formaciones de óxido en la superficie del acero.

En la superficie con dos ciclos de inmersión (fig. 53 (c)) se observa una superficie homogénea con picos elevados afilados pero relativamente redondeados en la parte central izquierda, se encuentran bien localizados y se asocian a la formación del recubrimiento absorbente selectivo más uniforme, en la parte superior derecha se observa donde se empieza a formar otro grupo de estos picos (es decir más recubrimiento), pero es posible que el óxido formado previamente en el primer ciclo de inmersión-tratamiento no permitiera una uniformidad del recubrimiento en la superficie.

Según N. E. Mahallawy et al [6], la rugosidad superficial debería ser homogénea, pero comparando el resultado obtenido de las tres imágenes, puede considerarse que la alta presencia de óxido en la superficie del sustrato no permitió la formación de una capa uniforme del recubrimiento absorbente selectivo, además esta formación rápida de óxido puede atribuirse, en principio, a la presencia de agua en el solvente en el momento de realizar la inmersión, también puede deberse a la susceptibilidad del sustrato a oxidarse en presencia de calor

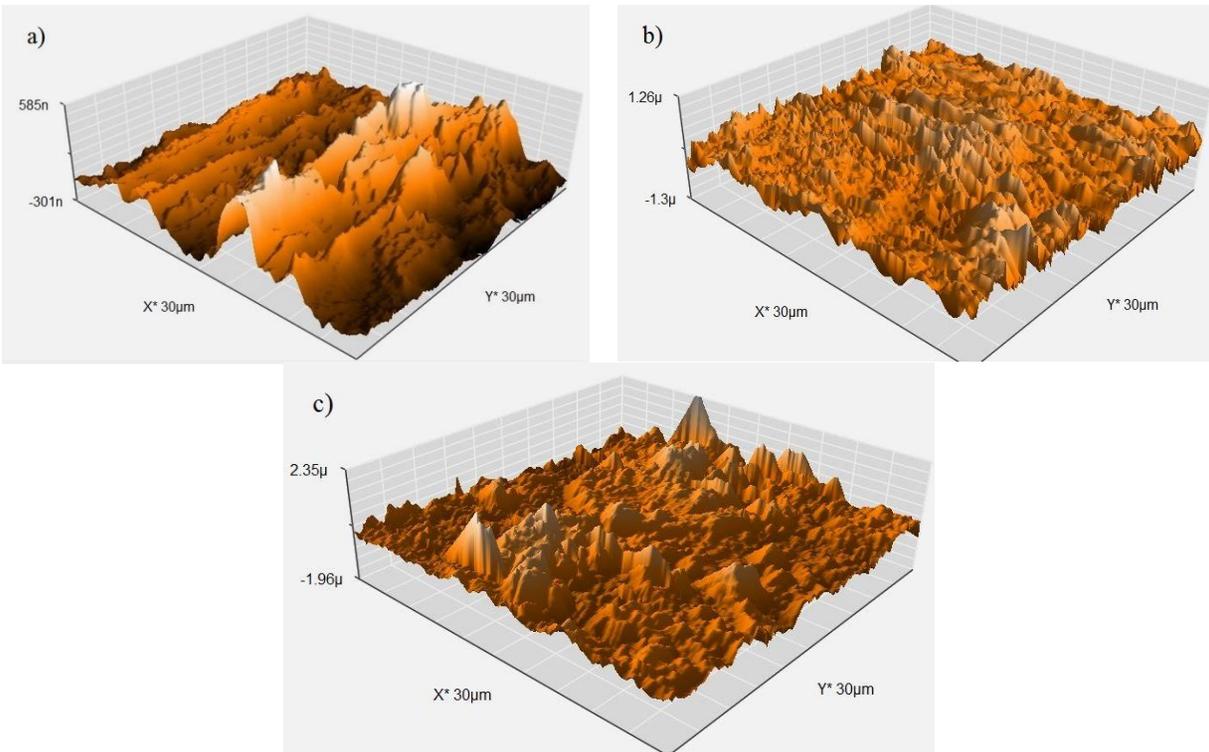


Fig. 52 AFM en modo dinámico, superficie del acero: a) sin recubrimiento (dim:  $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ ), b) sintetizado con un ciclo de inmersión-tratamiento (dim:  $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ ), c) sintetizado con dos ciclos de inmersión-tratamiento (dim:  $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ ) [Autor]

### 5.3 Microscopía de Fuerza Atómica – Rugosidad

La fig. 53 (a) se observa la superficie del sustrato sin recubrimiento, donde se tiene granos de la superficie en un valle rodeado de dos plataformas uniformes, como si fueran montañas, lo que muestra que la superficie es homogénea y los granos que componen el sustrato también son homogéneos. La fig. 53 (b) es la misma imagen tomada desde una vista superior, en la figura se observa una línea punteada en el centro de esta que se extiende desde el lado izquierdo hasta el lado derecho, esta línea simboliza la cantidad de datos y de donde serán tomados para realizar el cálculo de la rugosidad. Los valores obtenidos son  $Ra = 85,155\ \text{nm}$  y  $Rq = 91,494\ \text{nm}$ .

En la fig. 53 (c) es la imagen de la superficie del sustrato con recubrimiento sintetizado con un ciclo de inmersión-tratamiento donde se observan formas de picos con puntas redondas, en colores claros, y valles en tonos oscuros; los tonos claros muestran la formación del recubrimiento en el sustrato así como los tonos oscuros muestran la formación de óxido en este. También se nota el aumento de la rugosidad de la superficie en comparación con la imagen 53 (a). La fig. 53 (d) es la misma imagen tomada desde una vista superior, donde se observa, en tonos claros, los granos de la formación del recubrimiento sobre el sustrato. La línea punteada en el centro de la imagen que va desde el lado izquierdo hasta el derecho indica los datos tomados para el cálculo de la rugosidad. Los valores obtenidos son  $Ra = 121,16\ \text{nm}$  y  $Rq = 145,76\ \text{nm}$ , mostrando un aumento en la rugosidad de la superficie, siendo óptimo porque aumenta la absorción del sustrato según N. E. Mahallawy et al [6], pero también mostrando signos de oxidación de este.

La fig. 53 (e) es la topografía de la superficie del sustrato con el recubrimiento sintetizado con dos ciclos de inmersión-tratamiento, donde se observa una distribución de picos con puntas redondas y pocos valles, lo que muestra que con el segundo ciclo de inmersión-tratamiento se aumentó la formación del recubrimiento en la superficie, aunque en algunas zonas que se encontraban cubiertas con óxido no fue posible la formación del recubrimiento.

La fig. 54 (f) es la misma imagen tomada desde una vista superior, con una línea punteada en el centro que va desde el lado izquierdo hasta el derecho de donde se obtuvieron los datos para el cálculo de la rugosidad. Los valores obtenidos fueron  $Ra = 61,326 \text{ nm}$  y  $Rq = 75,66 \text{ nm}$ , indicando que se ha suavizado la superficie en niveles sub-micrométricos.

Superficie	Rugosidad de tipo <b>Ra</b>	Rugosidad de tipo <b>Rq</b>
Sin Inmersiones	85,155 nm	91,494 nm
Con un ciclo de inmersión-tratamiento	121,16 nm	145,76 nm
Con dos ciclos de inmersión-tratamiento	61,326 nm	75,66 nm

Tabla 3 Resultados de la rugosidad del tipo Rugosidad Aritmética (Ra) y Rugosidad Cuadrada del Promedio (Rq)

#### 5.4 Microscopía de Fuerza Atómica – Grosor

La fig. 54 contiene las imágenes utilizadas para calcular el grosor del recubrimiento absorbente selectivo, utilizando una muestra del sustrato con recubrimiento sintetizado con un ciclo de inmersión-tratamiento al cual se le dejó una pestaña sin recubrimiento.

En la fig. 54 (a) se observa la topografía de la superficie del sustrato con recubrimiento sintetizado con un ciclo de inmersión-tratamiento donde aparece la pestaña, este borde fue resaltado en un área encerrada por una línea azul. En esta área se presenta picos afilados con puntas relativamente redondas y claros que representan la formación del recubrimiento absorbente selectivo en el sustrato, fuera de esta área se encuentran zonas donde no hay formación del recubrimiento, en la parte superior de la imagen se encuentra la pestaña sin presencia del recubrimiento, donde se observan picos homogéneos, dejada adrede para obtener el grosor de este. En la fig. 54 (b) se observa un vista superior de la superficie en la que se aprecia la pestaña como una montaña afilada desde la parte central derecha hasta la parte superior derecha de la imagen, este fue el punto donde se apreciaba a través del microscopio que posee el AFM la pestaña con mayor claridad, es por esto que la imagen fue tomada en este punto. Además aparecen otras formaciones de recubrimiento en la parte superior derecha de la imagen.

En la fig. 54 (c) se observa una imagen tomada al programa Gwyddion, la imagen aparece en escala de grises, configurada así de manera automática por el programa, donde aparece un área cuadrada que encierra la pestaña del recubrimiento, en la cual operan las herramientas del programa para calcular la altura promedio dentro del área, además el programa permite realizar un gráfico de alturas. En la fig. 55 (d) se observa el gráfico obtenido como resultado del análisis con el programa Gwyddion, este calcula dentro del área seleccionada previamente las alturas y grafica la amplitud de los datos contra la altura en el eje z, que visto desde la perspectiva de la imagen el eje z esta direccionado saliendo de la imagen. El grosor obtenido para el recubrimiento fue de un valor de **0,105  $\mu\text{m}$** , calculado como el promedio de los valores presentes en el gráfico.

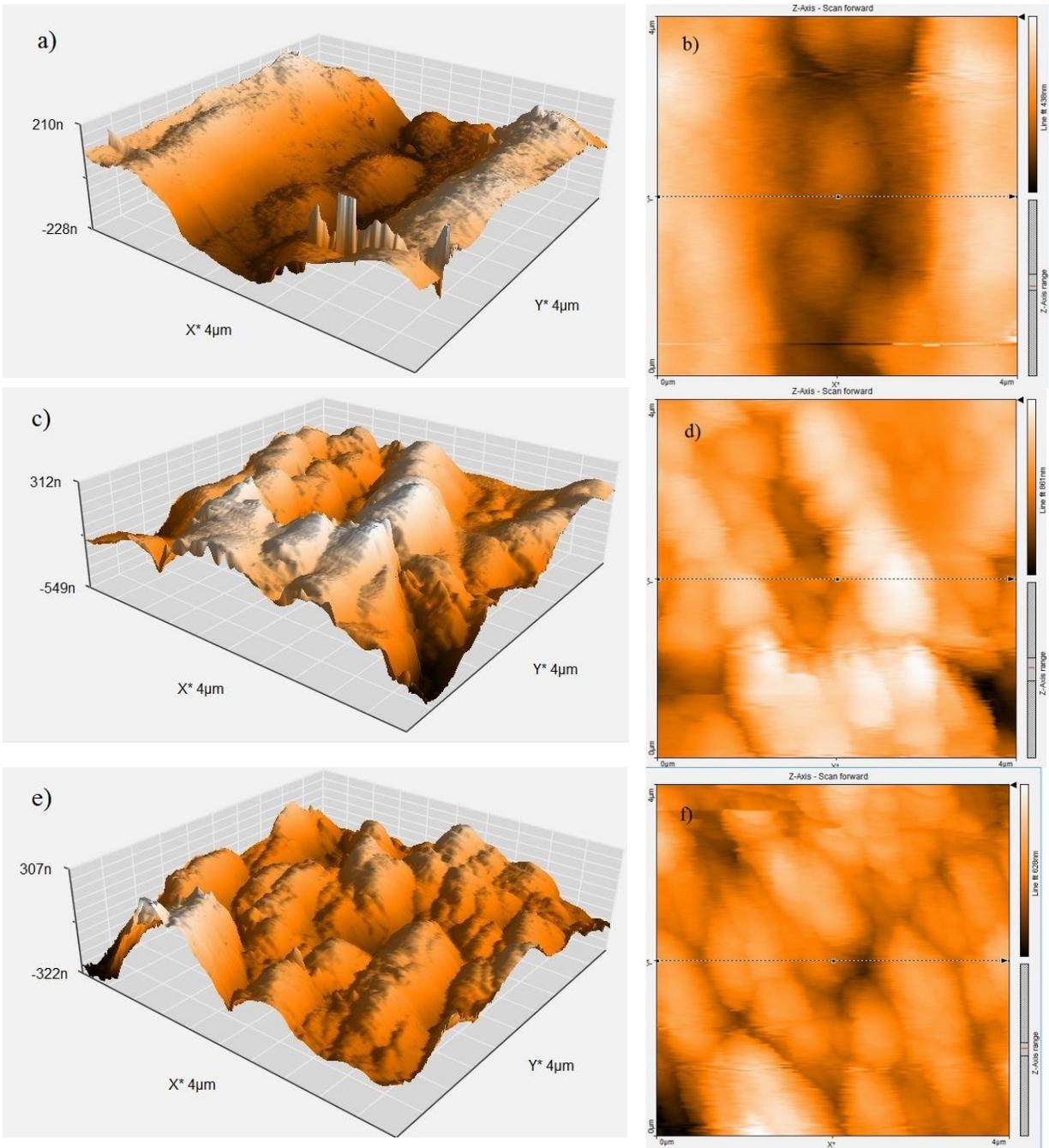


Fig. 53 AFM en modo dinámico superficie del acero (dim:  $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ ): sin recubrimiento a) zona general, b) zona cálculo de rugosidad; síntesis con un ciclo de inmersión-tratamiento c) zona general, d) zona cálculo de rugosidad; síntesis con dos ciclos de inmersión-tratamiento e) zona general, f) zona cálculo de rugosidad. [Autor]

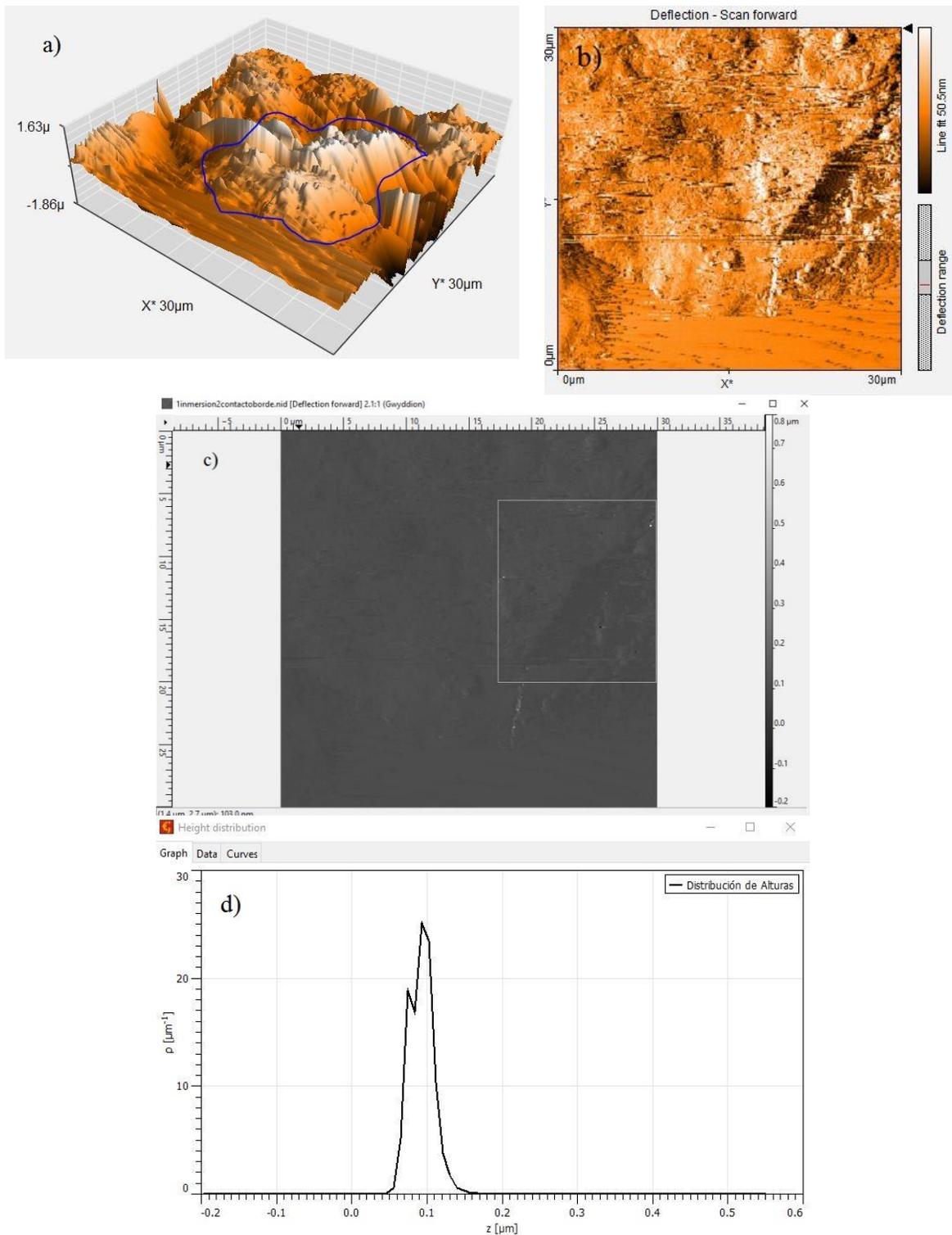


Fig. 54 AFM en modo estático: a) Topografía de la superficie con recubrimiento sintetizado con un ciclo de inmersión-tratamiento y pestaña, b) vista superior, c) Procesamiento de la imagen con el programa Gwyddion, d) gráfico de alturas. [Autor]

## 5.5 Microscopía Electrónica de Barrido – Morfología

La fig. 55 contiene las imágenes tomadas a la superficie de las muestras, en la fig. 55 (a) se observa una imagen tomada a 2600x de aumento de la superficie con recubrimiento sintetizado con un ciclo de inmersión-tratamiento. Se observa una superficie blanca homogénea, que según su análisis, corresponde a la formación de óxido de hierro, también se observa al lado derecho una fractura de la superficie, esto se puede atribuir al tratamiento térmico que induce la salida del carbono contenido en el acero y causa estas fracturas. No se observa una formación del recubrimiento homogénea, la formación se dio parcialmente y por picos con forma circular.

En la fig. 55 (b) se observa una imagen tomada a 5700x de la superficie con recubrimiento sintetizado con un ciclo de inmersión-tratamiento. Presenta un acercamiento en la superficie blanca homogénea, lo que permite observar mejor las zonas donde hay presencia de óxido de hierro. Además se aprecia acero derretido en la superficie formando capas de material fundido y poros en la superficie, causados posiblemente por el tratamiento térmico. No se encuentran grandes zonas de formación del recubrimiento debido a la reacción del sustrato al tratamiento térmico y al exceso de agua presente en la solución antes de formarse el recubrimiento en la superficie.

En la fig. 55 (c) se observa una imagen tomada a 16000x de aumento de la superficie con recubrimiento sintetizado con un ciclo de inmersión-tratamiento. Muestra un acercamiento más en la superficie blanca homogénea, con lo que se aprecia las zonas de material fundido y porosidades, además en la parte superior izquierda se observa una zona de un tono gris opaco con puntos blancos entre ella, estos puntos blancos, según el análisis, son formaciones de partículas del recubrimiento, lo que indica que con un ciclo de inmersión-tratamiento se alcanza una formación apenas parcial del recubrimiento en la superficie.

En la fig. 55 (d) se observa una imagen tomada a 2200x de aumento de la superficie con recubrimiento sintetizado con dos ciclos de inmersión-tratamiento. La superficie presenta una fractura en el centro causada por el tratamiento térmico, además se observa grandes zonas con una capa blanca homogénea, que según su análisis, es óxido de hierro. Además se encuentran algunas aglomeraciones de puntos blancos, que según su análisis, son formación del recubrimiento. A diferencia de las figuras anteriores donde se observaban pocas formaciones, en esta se observa una mayor cantidad de zonas con formación del recubrimiento, lo que indica que al realizar más ciclos de inmersión-tratamiento también se aumentó la presencia del recubrimiento en la superficie lo cual es un hecho esperado.

En la fig. 55 (e) se observa una imagen tomada a 5400x de la superficie con recubrimiento sintetizado con dos ciclos de inmersión-tratamiento. Muestra un acercamiento a la línea de fractura donde se observan esferas blancas alrededor de esta, que según el análisis, son formación del recubrimiento. En las partes lejanas a la línea de fractura se observan zonas homogéneas, que al igual que en las fig. 55 (a), fig. 55 (b) y fig. 55 (c), se pueden relacionar con la formación de óxido de hierro. La superficie presenta porosidades distribuidas por toda la imagen que pueden ser atribuidas a los lugares intercalados entre la formación de óxido, formación del recubrimiento y zonas sin reacción.

En la figura 55 (f) se observa una imagen tomada a 12000x de aumento de la superficie con recubrimiento sintetizado con dos ciclos de inmersión-tratamiento. Muestra un acercamiento a una de las zonas con presencia de esferas blancas, como ha sido mencionado, representan la formación del recubrimiento. Según N. E. Mahallawy et al [6], posiblemente si estas formaciones fueran homogéneas por toda la superficie se podría obtener una absorptividad alta y una baja emisividad. Se observa que con el aumento de los ciclos de inmersión-tratamiento fue posible formar una mayor cantidad de esferas del recubrimiento, así que, con los resultados obtenidos, se puede concluir que se puede mejorar la homogeneidad del recubrimiento al aumentar la cantidad de ciclos inmersión-tratamiento.

Con la observación de las imágenes obtenidas, se concluye que el proceso de tratamiento térmico afectó la superficie del sustrato con formación de óxido y fracturas sobre este, previamente a la fijación del recubrimiento al sustrato. También se concluye que al aumentar los ciclos de inmersión-tratamiento se aumenta la formación del recubrimiento en la superficie, pero como el sustrato se ve afectado por el primer ciclo, el óxido de hierro formado en el primer ciclo no permite que el recubrimiento se adhiera adecuadamente a este.

### **5.6 Microscopía Electrónica de Barrido – Composición Elemental**

La fig. 56 contiene las imágenes utilizadas para calcular la cantidad de elementos presentes en la imagen, con sus respectivas gráficas. En la fig. 56 (a) se observa la imagen seleccionada para realizar el análisis elemental de la superficie con recubrimiento sintetizado con un ciclo de inmersión-tratamiento. Muestra, en los círculos rojos, los puntos seleccionados para realizar el análisis elemental. Se tomaron dichos puntos debido a que se encuentran en zonas de interés por su presencia en diferentes puntos de las imágenes, se verificó la composición elemental de las formas observadas en los puntos marcados. Los puntos 4 y 2 son formaciones de óxido de hierro. En el punto 1 y 2 se encontró presencia de elementos que componen el recubrimiento como lo son el manganeso (Mn), cobre (Cu) y cobalto (Co).

En la fig. 56 (b) se observa la imagen seleccionada para realizar el análisis elemental de la superficie con recubrimiento sintetizado con dos ciclos de inmersión-tratamiento. Se observa al igual que la anterior, en círculos rojos los puntos de análisis elemental. Se tomaron de igual forma que antes, los puntos de mayor concurrencia en la imagen para obtener su composición elemental. Los puntos 3 y 4 corresponden a formaciones de óxido de hierro. En los puntos 1 y 2 se encontró presencia dos elementos que componen el recubrimiento, los cuales son manganeso (Mn) y cobre (Cu). En la fig. 56 (c) se observa la gráfica obtenida al realizar el análisis elemental de la fig. 56 (a). Muestra el espectro de energías de los elementos presentes en la fig. 56 (a), un promedio de los 4 puntos tomados y del resto de la imagen. En el gráfico se muestra el eje “y” como el conteo por segundo de los elementos y el eje “x” como la cantidad de energía que llevaban los electrones en kV. En este gráfico se aprecian los elementos pertenecientes al recubrimiento como lo son Cobre (Cu), cobalto (Co) y Manganeso (Mn), lo cual indica la formación de este en la superficie.

En la fig. 56 (d) se observa la gráfica obtenida al realizar el análisis elemental de la fig. 56 (b). Presenta el espectro de energías de los elementos presentes en la fig. 56 (b), un promedio entre los 4 puntos tomados y el resto de la imagen. Como se mencionó anteriormente, el eje “y” muestra el conteo por segundo y el eje “x” muestra la energía en kV. En este gráfico aumenta la presencia de

los componentes del recubrimiento como lo son el cobre (Cu) y el manganeso (Mn), pero desaparece el cobalto (Co), lo que indica una mala distribución en la superficie del recubrimiento.

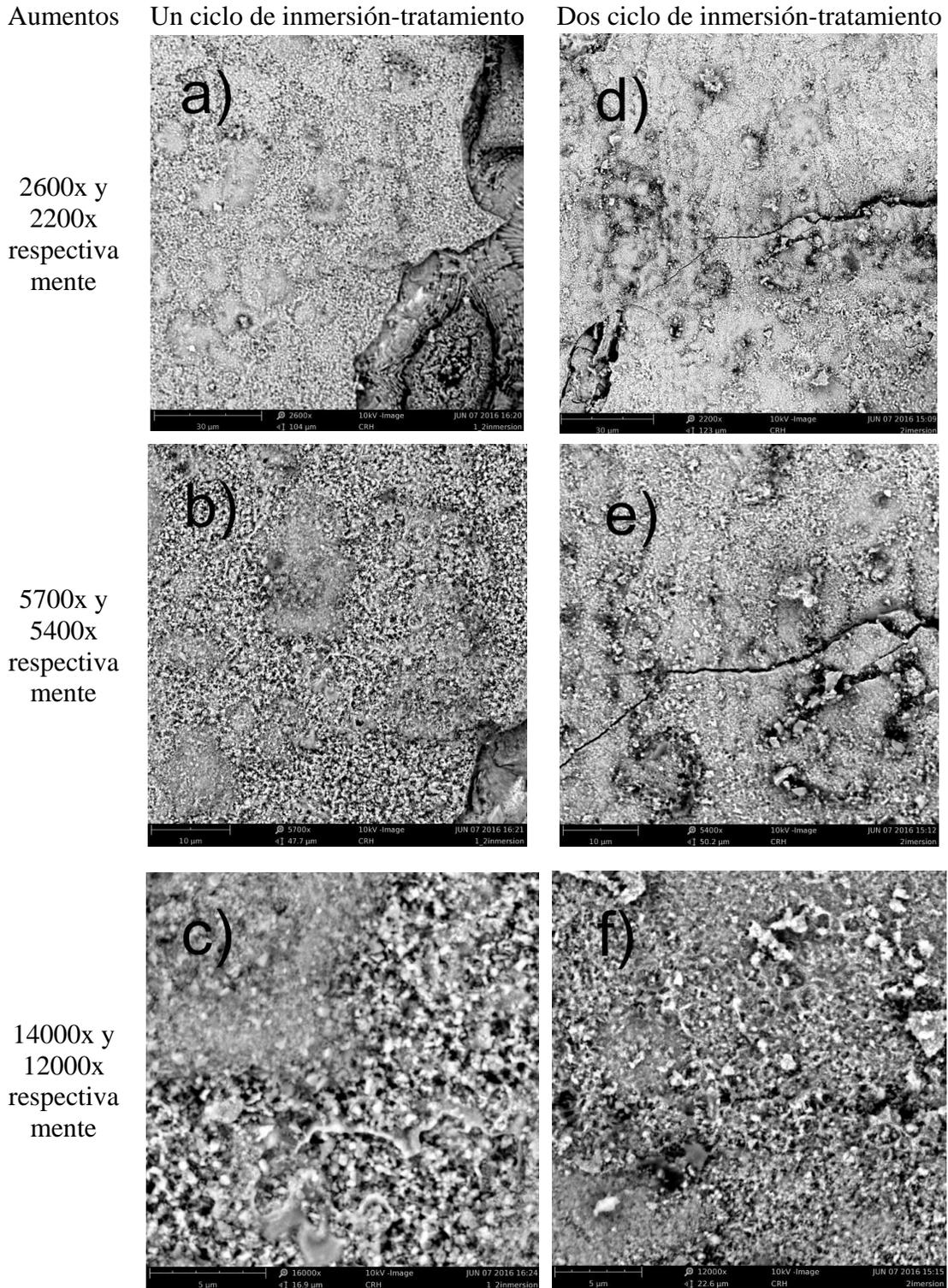


Fig. 55 SEM utilizando modo topográfico: Morfología del recubrimiento sintetizado con un ciclo de inmersión-tratamiento: a) 2600x, b) 5700x, c) 14000x; Morfología del recubrimiento sintetizado con dos ciclos de inmersión-tratamiento: d) 2200x, e) 5400x, f) 12000x. [Autor]

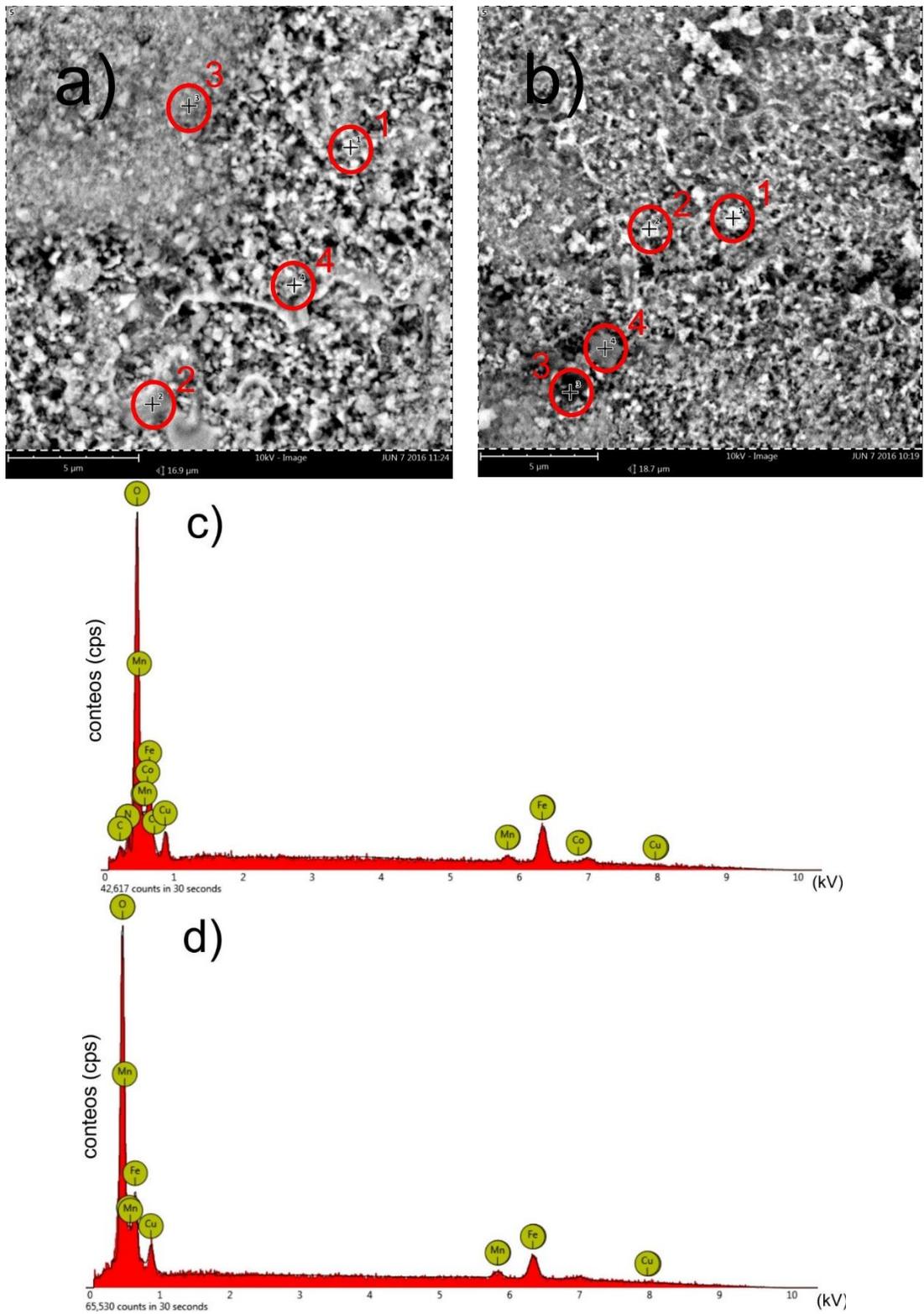


Fig. 56 SEM utilizando modo composición: Superficie con recubrimiento sintetizado con un ciclo de inmersión-tratamiento a) puntos seleccionados para el análisis, b) gráfica del espectro; superficie con recubrimiento sintetizado con dos ciclos de inmersión-tratamiento c) puntos seleccionados para el análisis, d) gráfica del espectro [Autor]

En la tabla 4 se observa el resultado cuantitativo obtenido en el análisis de la fig. 56 (a), donde aparece distribuida por columnas la información para cada elemento encontrado de la siguiente manera: en la primera columna el número atómico, en la segunda columna el símbolo, en la tercera columna el nombre, en la cuarta columna la concentración en porcentaje y en la quinta columna el porcentaje de certeza con la que se reconoce el elemento. Como se observa aparecen los componentes del recubrimiento de la siguiente forma: el cobalto (Co) con una presencia del 12,8%, el cobre (Cu) con una presencia del 8,5% y el manganeso (Mn) con una presencia del 4,7%. Además aparecen de manera esperada, hierro (Fe) y oxígeno (O) en porcentajes altos, y de forma inesperada algunas impurezas como nitrógeno (N) y carbono (C) en porcentajes bajos.

En la tabla 5 se observa el resultado cuantitativo obtenido en el análisis de la figura 57 (b), donde aparece distribuida la información por columnas de igual manera que la tabla N°3. Como se observa aparecen dos componentes del recubrimiento los cuales son: el cobre (Cu) con una presencia del 11,3% y el manganeso (Mn) con una presencia del 8,3%. Además aparecen de manera esperada, hierro (Fe) y oxígeno (O) en porcentajes altos. En comparación con la tabla N°3 se observa un aumento de la presencia de los elementos que componen el recubrimiento, lo que indica que al aplicar el segundo ciclo de inmersión-tratamiento aumenta la presencia del recubrimiento en la superficie, a pesar de que el óxido de hierro de la superficie no permite una formación homogénea.

Número atómico	Símbolo del elemento	Nombre del elemento	Concentración en porcentaje	Certeza [%]
26	Fe	Hierro	46.8	97
8	O	Oxígeno	21	99
27	Co	Cobalto	12.8	95
29	Cu	Cobre	8.5	95
25	Mn	Manganeso	4.7	88
7	N	Nitrógeno	3.7	94
6	C	Carbono	2.4	91

*Tabla 4 Resultados del análisis elemental de la fig. 56 (a)*

Número atómico	Símbolo del elemento	Nombre del elemento	Concentración en porcentaje	Certeza [%]
26	Fe	Hierro	51.2	96
8	O	Oxígeno	29.1	99
29	Cu	Cobre	11.3	95
25	Mn	Manganeso	8.3	90

*Tabla 5 Resultado del análisis elemental de la figura 57 (b)*

## 5.7 Resultados relevantes y recomendaciones

De acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente a través de la caracterización por medio del AFM y el SEM, se observó que el recubrimiento absorbente selectivo comenzó su formación en la superficie del sustrato con el primer ciclo de inmersión-tratamiento pero debido a que el sustrato reaccionó con el calor durante el tratamiento térmico, el recubrimiento no pudo adherirse a toda la superficie mostrando baja homogeneidad. Esto se puede atribuir a que el tipo de sustrato, acero 1045, a pesar que su conductividad térmica es comparable con el cobre y aluminio (los cuales son utilizados también como absorbedores), mostró ser susceptible al contacto con el material orgánico y agua presentes en la solución de los precursores, lo cual se debe tal vez a su contenido de carbono. Cuando se aumentó la temperatura se formó una capa de óxido de hierro en algunas zonas de la superficie. Además, es posible que el carbono contenido en el sustrato comenzara a migrar hacia la superficie y a formar una especie de capa de carbono sobre ésta, la cual presentó fracturas como se observa en la fig. 56.

En el segundo ciclo de inmersión-tratamiento, se observa que la formación del recubrimiento absorbente selectivo no se presenta en las lugares donde se formó el óxido de hierro, sin embargo, en los lugares donde había empezado la formación del recubrimiento se encontró, en la figura 56 (f) un crecimiento del recubrimiento en forma de esferas, como se esperaba según N. E. Mahallawy et al [6].

Se recomienda cambiar el tipo del sustrato porque pese a sus propiedades como conductor térmico, se necesita uno que no reaccione al calor con formación inmediata de óxido, como sugiere N. E. Mahallawy et al en [6], los sustratos pueden ser de cobre o aluminio. De acuerdo a estudios previos estos materiales presentan una alta conductividad térmica, lo cual favorece el sistema de transferencia de calor en los calentadores solares. Se recomienda mirar la posibilidad de otros materiales que tengan características de conductividad térmica similares a estos. En la síntesis del recubrimiento se sugiere, de ser posible, que los precursores para realizar la solución no sean hidratados como los utilizados en el presente trabajo. En caso de ser hidratados se debería intentar realizar una disminución del volumen de la solución a una temperatura inferior a los 70°C, mantener la temperatura constante y esperar que la solución se disminuya a la mitad de su volumen con el fin de disminuir la probabilidad de oxidación del sustrato.

Al realizar el ciclo de inmersión-tratamiento se recomienda una etapa intermedia de secado, es decir, ciclo-secado-tratamiento, con una temperatura para el secado apenas levemente mayor de la temperatura de la solución cuando se realiza la técnica de dip coating (inmersión), en el presente trabajo esa temperatura fue de 135°C a 140°C.

El grosor obtenido fue menor al esperado según N. E. Mahallawy et al en [6], este resultado se le atribuye al hecho de que no se controló la velocidad de inmersión y extracción durante el proceso de dip coating, esto debido a que el proceso se realizó de manera manual. Se recomienda entonces controlar la velocidad del proceso de dip coating para garantizar un grosor apropiado en el recubrimiento.

La rugosidad obtenida para la superficie con recubrimiento sintetizado con un ciclo de inmersión-tratamiento no fue la esperada, hubo un incremento en la rugosidad del tipo Ra y Rq lo cual indica

que la superficie tiene baja homogeneidad, esto debido a la formación de óxido y a las fracturas observadas. Sin embargo, al realizar el segundo ciclo de inmersión-tratamiento, se logró suavizar la superficie obteniendo una rugosidad más baja que la rugosidad obtenida para la superficie sin recubrimiento y con recubrimiento sintetizado con un ciclo de inmersión-tratamiento, es posible atribuirle esto a la formación homogénea de óxido de hierro en la superficie debido al calor, además a la formación de recubrimiento en forma de esferas en zonas donde se encontraba el recubrimiento formado con el primer ciclo, esta combinación de crecimientos homogéneos resultó en una superficie suavizada.

En conclusión, el sustrato seleccionado presenta unas propiedades óptimas como conductor térmico para las aplicaciones en calentadores solares, pero debido a su contenido de carbono y su habilidad para formar óxido en presencia de calor, no se recomienda su uso en calentadores solares. Además, se concluye que el método Pechini es un posible candidato a ser el más económico sintetizador de recubrimientos absorbentes selectivos con aplicaciones solares, sin causar daños al medio ambiente.

### 6 Conclusiones

- Después de la revisión bibliográfica en bases de datos nacionales e internacionales, se seleccionó el recubrimiento absorbente selectivo  $CuCoMnO_x$  como el más óptimo para aplicaciones en calentadores solares, debido a sus propiedades ópticas de alta absorptividad y baja emisividad, además sus componentes no son tóxicos. Asimismo se escogió la técnica química Pechini para realizar el depósito del recubrimiento, debido a que no se requieren equipos especializados para su proceso y además los precursores son económicos y asequibles en las instalaciones de la UTP.
- Se utilizó un sustrato metálico que se identificó como acero 1045, cuyas propiedades de conductividad térmica y bajo costo lo hacían parecer un candidato a superficie absorbedora para calentadores solares, pero su susceptibilidad a oxidarse no permitió la adherencia del recubrimiento en toda la superficie de este, por esto se descarta como opción para esta aplicación.
- Se realizó el depósito del recubrimiento sobre el sustrato a través del método de Pechini, realizando un ciclo y dos ciclos de inmersión-tratamiento térmico, en el cual la solución de precursores se mantuvo a una temperatura de  $140^{\circ}\text{C}$  y el tratamiento térmico se realizó durante una hora a  $450^{\circ}\text{C}$ .
- Se caracterizaron los recubrimientos utilizando las técnicas de Microscopia de fuerza atómica (AFM) y Microscopia electrónica de barrido (SEM), se analizaron los datos obtenidos para obtener el grosor del recubrimiento, su rugosidad, su topografía, su morfología y su composición elemental.
- Se obtuvo un grosor de  $0,101\ \mu\text{m}$  para el recubrimiento con un ciclo de inmersión-tratamiento, además una rugosidad aritmética (Ra) de  $121,16\ \text{nm}$ . Para el recubrimiento sintetizado con dos ciclos se obtuvo una rugosidad aritmética (Ra) de  $61,326\ \text{nm}$ . Se concluye entonces que el grosor de recubrimiento se vio afectado por la velocidad de inmersión no controlada y que con dos ciclos se disminuye la rugosidad de la superficie lo cual mejora las condiciones de absorción de la radiación solar [6].
- Realizar un mayor número de ciclos de inmersión-tratamiento, genera mayor homogeneidad en la formación del recubrimiento sobre la superficie, sin embargo la superficie no debe oxidarse durante el tratamiento térmico porque afecta la adherencia y homogeneidad del recubrimiento.

## Bibliografía

- [1] M. L. Trejos, “Estudio Experimental Comparativo De Las Propiedades Ópticas Y Mecánicas De Superficies De Captación Solar”, tesis de grado, Facultad de Ingenierías, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, 2014.
- [2] M. Nejati, “Cermet based solar selective absorber; further selectivity improvement and developing new fractionation technique”, tesis doctoral, Lehrstuhl für Pulvertechnologie von Glas und Keramik, Saarbrücken, 2008.
- [3] P. Bermel, et al. “Selective Solar Absorber”, *Annual Review Of Heat Transfer*, Begell House Inc., 2012, 231-254 pp. West Lafayette IN, USA.
- [4] M. He, et al, “A one-step sol-gel route derived Ag-CuO film as a novel solar selective absorber”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 144 (2016) 264-272. Jiangsu, China.
- [5] R. Bayón, et al, “Preparation of selective absorbers based on CuMn spinels by dip-coating method”, *Science Direct, Renewable Energy* 33 (2008) 348-353, Madrid, Spain.
- [6] N. E. Mahallawy, et al, “Application of CuCoMnOx coat by sol gel technique on aluminum and copper substrates for solar absorber application”, *J. Coat. Technol. Res.*, 11 (6) 979–991, Cairo, Egipto, 2014.
- [7] C.R. Mariappan, et al, “Synthesis of nanostructured LiTi<sub>2</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> powder by a Pechini-type polymerizable complex method”, *Journal of Solid State Chemistry* 179(2006) 450-456, France.
- [8] A. Mosquera, et al, “Varistores de SNO<sub>2</sub> obtenidos por el método de precursor polimérico (Pechini)”, *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 31 (118): 89-96, 2007, Cauca, Colombia.
- [9] J. M. Vertiz, “Calentadores solares: Energía renovable en tu hogar” [Online], GreenPeace México, revisado en Enero de 2016, disponible en: <http://www.greenpeace.org/mexico/Global/mexico/report/2006/1/calentadores-solares-energia.pdf>
- [10] S. A. Kalogirou, et al, “Solar thermal collectors and applications”, *Science Direct, Progress in Energy and Combustion Science* 30 (2004) 231-295, Nicosia, Chipre.
- [11] C. Placco, et al, “Colectores Solares Para Agua Caliente” [online], INENCO CONNICTET, Universidad Nacional de Salta, revisado en Abril 2016. Salta, Argentina. Disponible en: [http://www.inti.gob.ar/e-renova/pdf/colectores\\_solares\\_aguacaliente.pdf](http://www.inti.gob.ar/e-renova/pdf/colectores_solares_aguacaliente.pdf)
- [12] C. K. Ho, et al, “Review of high-temperature central receiver designs for concentrating solar power”, *Science Direct, Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29 (2014) 835-846. Albuquerque, USA.
- [13] C.E. Kennedy, “Review of Mid- to High- Temperature Solar Selective Absorber Materials”, National Renewable Energy Laboratory, Golden CO, USA, Tech. Rep. NREL/TP-520-31267. July 2002

- [14] Y. Xue, et al, "Spectral proprieties and thermal stability of solar selective absorbing AlNi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermet coating", Science Direct, Solar Energy 96 (2013) 113-118. Beijing, China.
- [15] I. Rebouta, et al, "Solar selective absorbers based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:W cermets and AlSiN/AlSiON layers", Science Direct, Solar Energy Materials & Solar Cells 137 (2015) 93-100. Guimaraes, Portugal.
- [16] C. G. Granqvist, "Preparation of thin films and nanostructured coating for clean tech applications: A primer", Science Direct, Solar Energy Materials & Solar Cells 99 (2012) 166-175. Uppsala, Sweden.
- [17] A. Amri, et al, "Developments in the synthesis of flat plate solar selective absorber materials via sol-gel methods: A review", Science Direct, Renewable and Sustainable Energy Reviews 36 (2014) 316-328. Pekambaru, Indonesia.
- [18] M. Joly, et al, "Novel black selective coating for tubular solar absorber based on a sol-gel method", Science Direct, Solar Energy 94 (2013), 233-239. Lausanne, Switzerland.
- [19] D. Tulchinsky, et al, "A novel non-selective coating material for solar thermal potential application formed by reaction between sol-gel titania and copper manganese spinel", Science Direct, Solar Energy Materials & Cells 120 (2014) 23-29. Jerusalem, Israel.
- [20] A. E. Jiménez, "depósito químico sol gel" [Online], UNAM, Centro de Investigación en Energías, revisado en Junio 2016. Disponible en: [http://www.cie.unam.mx/lifycs/ITaller2011/Sesiones/9Marzo-Characterizacion-y-Materiales/Sesion6-Sintesis-de-MaterialesII/T%C3%A9cnica%20de%20dep%C3%B3sito%20qu%C3%ADmico%20sol-gel%20\(Antonio%20E.%20Jim%C3%A9nez\).pdf](http://www.cie.unam.mx/lifycs/ITaller2011/Sesiones/9Marzo-Characterizacion-y-Materiales/Sesion6-Sintesis-de-MaterialesII/T%C3%A9cnica%20de%20dep%C3%B3sito%20qu%C3%ADmico%20sol-gel%20(Antonio%20E.%20Jim%C3%A9nez).pdf)
- [21] H. G. Kim, et al, "Photocatalytic water splitting over La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> synthesized by the polymerizable complex Method", Catalysis Letters Vol 91 Nos. 3-4 (2003). Pohang, Republic of Korea.
- [22] Y. Yamashita, et al, "Synthesis of RuO<sub>2</sub>-loaded BaTi(n)O(2n+1) (n = 1,2 and 5) using a polymerizable complex method and its photocatalytic activity for the decomposition of water", Journal Of Materials Chemist 12 (2002) 1782-1786. Saitama, Japan.
- [23] S. Sakka et al, "Chapter 4, Chemistry and Applications of Polymeric Gel Precursors". In *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications Vol. 1*, H. Kozuka, Ed. Kluwer Academic Publishers, New York, 2005, pp. 77-103.
- [24] T. Tesfamichael, "Characterization of Selective Solar Absorbers", Faculty of Science and Technology, tesis doctoral, Faculty of Science and Technology, Uppsala University (2000). Uppsala Sweden.
- [25] J. E. Quiñonez, et al, "Primeros ensayos de caracterización de un Nuevo recubrimiento selectivos para placas absorbedoras de colectores solares calentadores de aire", Avances en Energía Renovables y Medio Ambiente Vol. 18 pp. 03-43 03-50 (2014). Salta, Argentina.

- [26] R. Elyasi, et al, “Preparation and characterization of absorbing tubes with spectrally selective coating using economical methods for low- to mid-temperature solar thermal collectors”, Science Direct, Solar Energy Materials & Solar Cells 141 (2015) 57-70. Meshhad, Iran.
- [27] E. Meyer, “Atomic Force Microscopy”, Institute of Physics, University of Basel (2001), Surface Science vol. 41 pp. 3-49. Basel, Switzerland.
- [28] E. A. Lopez et al, “El Microscopio de Fuerza Atómica: métodos y aplicaciones” [Online], Universidad del Valle de Guatemala, revisado en Junio 2016. Disponible en: <http://www.uvg.edu.gt/publicaciones/revista/volumenes/numero-28/ART-2-pags-14-23.pdf>
- [29] B. Hafner, “Scanning Electron Microscopy Primer”, University of Minnesota’s Characterization Facility, Twin Cities 4-16 (2007). Minnesota, USA.
- [30] C. A. Celis et al, “Análisis Metalográfico de Aceros”, Informe 2, Laboratorio de Metalografía de Ingeniería Mecánica (2016), Pereira, Colombia.
- [31] L. Serrano et al, “Tienda Medieval: Venta de Espadas y Armas Medievales”, Como quitar el óxido de las espadas de acero [Online]. Revisado en Enero 2016. Zaragoza, España. Disponible en: <http://www.tienda-medieval.com/blog/como-quitarel-oxido-en-las-hojas-de-acero-de-las-espadas.html>
- [32] Y. Ochoa, “Síntesis de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método Pechini”, Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009, S1(3): 931-937. Colombia.
- [33] Analytica página oficial, Productos Balanzas OHAUS [Online], revisada en Abril 2016, disponible en: <http://www.analytica.com.co/productos/details/25/balanzas-ohaus-analiticas-pioneer?pop=0>
- [34] Velp Scientifica página oficial, Products Aluminum Hot Plate Stirrer – ARE [Online], revisada en Abril 2016, disponible en: [http://www.velp.com/en/products/lines/3/family/38/heating\\_magnetic\\_stirrers/25/aluminum\\_hot\\_plate\\_stirrer\\_are](http://www.velp.com/en/products/lines/3/family/38/heating_magnetic_stirrers/25/aluminum_hot_plate_stirrer_are)
- [35] Equipo y Laboratorio Colombia página oficial, productos muflas [Online], revisado en Junio 2016, disponible en: [http://www.equiposylaboratorio.com/sitio/productos\\_mo.php?it=4651](http://www.equiposylaboratorio.com/sitio/productos_mo.php?it=4651)
- [36] Ebay página oficial, ITM Muflas Thermo-Scientific Thermolyne [Online], revisado en Junio 2016, disponible en: [http://www.ebay.com/itm/Thermo-Scientific-ELED-FB1418M-Thermolyne-Digital-Lab-Muffle-Furnace-Oven-/381452032708?\\_ul=BO&nma=true&si=3sndF24A5s8kE6Jp3sw4hxrdc48%253D&orig\\_cvip=true&rt=nc&trksid=p2047675.l2557](http://www.ebay.com/itm/Thermo-Scientific-ELED-FB1418M-Thermolyne-Digital-Lab-Muffle-Furnace-Oven-/381452032708?_ul=BO&nma=true&si=3sndF24A5s8kE6Jp3sw4hxrdc48%253D&orig_cvip=true&rt=nc&trksid=p2047675.l2557)
- [37] Nanosurf página oficial, Flex-ANA – AFM for force mapping [Online], revisado en Junio 2016, disponible en: <https://www.nanosurf.com/en/produkte/flex-ana-afm-for-force-mapping>
- [38] Phenom World página oficial, Phenom ProX microscopes [Online], revisado en Junio 2016, disponible en: <http://www.phenom-world.com/microscopes/phenom-prox>