



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

"DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS PARA
INTERCAMBIADORES DE CALOR EMPLEADOS EN INSTALACIONES
GEOTÉRMICAS"

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
ING. OSCAR INTI EHÉCATL RAMOS CAMPOS

TUTOR
DR. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS
FACULTAD DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR
DR. ARTURO BARBA PINGARRÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DR. IGNACIO ALEJANDRO FIGUEROA VARGAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA, MÉXICO.

ABRIL 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Contenido

Lista de Figuras.....	iii
Nomenclatura.....	v
Abreviaturas.....	vi
Resumen.....	vii
Objetivos.....	ix
Objetivos generales.....	ix
Objetivos particulares.....	ix
Introducción.....	1
Capítulo 1: Estado del Arte.....	3
1.1 Geotermia.....	3
1.1.1 ¿Qué es la geotermia?.....	4
1.1.2 ¿Cómo utilizar la geotermia?.....	7
1.2 Intercambiadores de Calor.....	10
1.2.1 Tipos de Intercambiadores de calor.....	11
1.2.2 Intercambiadores de calor de tubo y coraza.....	14
1.2.3 Tecnologías de desalación.....	17
1.2.4 Problemas de corrosión e incrustación en intercambiadores de calor.....	21
1.2.5 Métodos de protección actuales.....	24
1.3 Propuesta <i>sol-gel</i> como recubrimiento.....	27
1.3.1 Síntesis del recubrimiento sol-gel.....	31
1.4 Bases teóricas de las técnicas de caracterización.....	35
1.4.1 Microscopio electrónico de barrido.....	35
1.4.2 Técnicas electroquímicas.....	38
1.4.3 Medidas de rugosidad.....	43
1.4.4 Calorimetría diferencial de barrido.....	45

1.4.5 Análisis termogravimétrico	48
Capítulo 2: Desarrollo experimental.....	51
2.1 Hidrofobicidad en los recubrimientos sol-gel	52
2.2 Descripción experimental	53
2.2.1 Preparación	55
2.2.2 Deposición del recubrimiento y tratamiento térmico.	56
2.3 Caracterización del recubrimiento	61
2.3.1 Caracterización Térmica.....	61
2.3.2 Caracterización superficial y morfológica.....	63
2.3.3 Caracterización del comportamiento a la corrosión.	65
Capítulo 3: Resultados y análisis.....	69
3.1 Estudios térmicos.....	69
3.1.1 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.....	69
3.2 Estudios de morfología superficial.	74
3.2.1 Ángulo de Contacto (AC).....	75
3.2.2 Rugosidad.	78
3.2.3 Microscopia electrónica de barrido y espectrometría de energía dispersada de Rx.	81
3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.	87
3.4 Análisis General.	97
Capítulo 4: Conclusiones y trabajo a futuro.	105
4.1 Conclusiones.....	105
4.2 Trabajo a Futuro.	106
Referencias	107
Anexo A.....	111
Anexo B.....	121

Lista de Figuras.

Figura 1.- Diagrama de un yacimiento geotérmico [3].	5
Figura 2.- Ubicación de zonas con potencial geotérmico en México.	7
Figura 3. - Diagrama de <i>Lindal</i> (izq.) [5]; Usos directos de la geotermia a nivel mundial en el 2015(der.) [6].	8
Figura 4.- Clasificación de los IC de acuerdo a su construcción [8].	13
Figura 5.- Componentes principales de los ICTC [4].	15
Figura 6.- Sistema DMG [4].	20
Figura 7.- Incrustación de sílice en el campo geotermoeléctrico Cerro Prieto [autor].	22
Figura 8.- Síntesis de una espinela [7].	33
Figura 9.- Esquema del SEM [23].	36
Figura 10.- Diagrama de <i>Argand</i> (der.) y diagrama de Nyquist (izq.) [23].	42
Figura 11.- Esquema del rugosímetro [23].	44
Figura 12.- Parámetros de rugosidad [autor].	45
Figura 13.- Esquema termo-gráfico de un DSC [28].	46
Figura 14. - Precursores <i>sol-gel</i> [autor].	54
Figura 15.- Sedimentación del CH _{30%} , lavado de placas, deposición del <i>sol-gel</i> y horno del TT (de arriba abajo) [autor].	57
Figura 16.- Gráfica del proceso de curado [autor].	59
Figura 17.- Muestras finales [autor].	60
Figura 18.- Calorímetro diferencial de barrido DSC2010. Remachadora de las celdas (izq.), cámara del DSC 2010 (der.) [autor].	62
Figura 19. - Analisador termogravimétrico Q50 [autor].	63
Figura 20.- Ángulo de contacto [25].	63
Figura 21. - Microscópico electrónico de barrido [autor].	64

Figura 22.- Prueba EIS [autor].	66
Figura 23.- Gráfica de calorimetrías de las muestras [autor].	71
Figura 24.- Análisis termogravimétrico (verde) y derivada del peso con respecto a la temperatura (azul) [autor].	73
Figura 25.- Ángulos de contacto de las muestras [autor].	76
Figura 26.- Perfiles de rugosidad [autor].	80
Figura 27.- Espectrómetro de Rx y fotografías del microscopio de las muestras [autor]. ...	85
Figura 28.- Gráfica frecuencia-Impedancia (<i>Bode</i>) [autor].	87
Figura 29.- Diagrama de <i>Nyquist</i> [autor].	89
Figura 30.- CE empleado para ajustar los resultados [autor].	90
Figura 31.- Resultados numéricos de los componentes del CE. Resistencias (izquierda) y capacitancias equivalentes (derecha); y resistividades y conductividades de la películas <i>sol-gel</i> (centro) [autor].	91
Figura 32.- Diagrama de <i>Nyquist</i> y <i>Bode</i> ; arriba y abajo respectivamente (rojo, datos de la prueba; y verde, datos del Circuito Equivalente [autor].	92
Figura 33. - Placas recubiertas después de la prueba EIS [autor].	96
Figura 34. –Modelo esquemático de la interfase entre la superficie del recubrimiento y el fluido geotérmico [33].	100
Figura 35. - Esquema de las resistencias térmicas equivalentes al sistema del tubo recubierto por la parte interior [autor].	102

Nomenclatura.

Å	Angstrom	10^{-10} m
Cal	Calorías	
Cp	Capacidad calorífica a presión constante	Cal/kg °C
cP	CentiPoise	mPa·s
eV	Electrón volt	$1.60217657 \times 10^{-19}$ J
E	Potencial eléctrico	
i	Corriente eléctrica	
k	Coefficiente de conductividad térmica	W/m K
ppm	Partes por millón	
\dot{Q}	Flujo de calor	W
S	Siemens	Ω^{-1}
t	tiempo	s
T	Temperatura	
Z	Impedancia	
ρ	Resistencia eléctrica	Ω m
σ	Coefficiente de conductividad eléctrica	S/m
φ	Diferencia de fase	
ω	Frecuencia	Hz

Abreviaturas.

AC	Ángulo de Contacto
CE	Circuito Equivalente
CENISA	Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados
CFE	Comisión Federal de Electricidad
DMG	Desaladora Modular Geotérmica
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EDX	<i>Energy-Dispersive X-ray</i>
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>
IC	Intercambiadores de Calor
iiDEA	Instituto de Ingeniería, Desalación y Energías Alternas
MED	<i>Multi-Effect Distillation</i>
MSF	<i>Multi Stage Flash</i>
PIB	Producto Interno Bruto
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>
VC	<i>Vapour Compression</i>

Resumen

En el presente trabajo se desarrolla un recubrimiento hidrofóbico sintetizado por la ruta *sol-gel* protector de la corrosión en aleaciones de aluminio que evita la incrustación de partículas calcáreas (minerales). Este recubrimiento está pensando en utilizarse en una tubería de un intercambiador de calor que transporta fluidos geotérmicos de baja entalpía que se utiliza como fuente de calor para desalar agua dura.

Durante la realización de este trabajo se explica el origen de los fluidos geotérmicos y sus principales aplicaciones con los materiales utilizados como el intercambiador de calor, que es uno de los principales dispositivos que se emplean para poder extraer energía de estos fluidos. Los fluidos geotérmicos están sujetos a condiciones de desalación térmica que está regida por tres tecnologías principalmente: la desalación de múltiple efecto, desalación de múltiple etapa y compresión de vapor (MED, MSF y VC respectivamente por sus siglas en inglés). Sin embargo, el grupo iiDEA del Instituto de Ingeniería de la UNAM, ha trabajado los últimos años en el desarrollo de una tecnología alternativa capaz de desalar estos fluidos geotérmicos llamada Desaladora Modular Geotérmica (DMG). Para el desarrollo de este dispositivo de desalación se dio a la tarea de realizar un estado del arte de las tecnologías utilizadas normalmente para este tipo de unidades, con la finalidad de presentar una propuesta con base en las tecnologías de desalación existentes.

Con la información recopilada en el estado del arte, se propuso la implementación de la tecnología de recubrimientos *sol-gel* como película protectora de estos tubos. A partir de investigaciones previas realizadas por el grupo de trabajo del Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA) de la Facultad de Ingeniería, UNAM, se investigó qué

tipo de inoculantes o dopantes se podrían emplear para mejorar las propiedades hidrofóbicas de los recubrimientos orgánicos-inorgánicos. Para tal efecto, y con base en los requerimientos hidrofóbicos de estos recubrimientos, se incorporaron compuestos tensoactivos comerciales (*Sigma-Aldrich* y *Chemguard*) para modificar la estructura polimérica del recubrimiento.

Con base en los resultados obtenidos se observaron mejoras positivas del recubrimiento sobre todo al utilizar el producto provisto por la empresa *Chemguard*, tanto en sus propiedades anti-corrosivas como en las anti-incrusivas. A partir de los resultados obtenidos por la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) las propiedades protectoras de los recubrimientos presentaron un aumento en el módulo de impedancia de hasta tres órdenes de magnitud por arriba del recubrimiento sol gel convencional. Asimismo, la modificación de las propiedades superficiales del recubrimiento eliminó la deposición de capas de carbonatos y silicatos.

Como producto final de este trabajo se propusieron dos recubrimientos *sol-gel*, con diferente proporción de los dopantes que demostraron tener mayor capacidad de protección en el sustrato de aluminio, en contacto que el fluido geotérmico a tiempos largos de exposición. También se presentan las áreas de oportunidad para seguir mejorando las propiedades de estos recubrimientos para los propósitos requeridos.

Objetivos

Objetivos generales

El presente trabajo tiene como objetivo principal desarrollar un recubrimiento híbrido (orgánico-inorgánico) hidrofóbico para recubrir sistemas metálicos utilizados en sistemas de intercambiador de calor, expuestos a fluidos geotérmicos. Este recubrimiento debe tener la capacidad de aumentar la vida útil de los componentes metálicos al reducir notablemente la velocidad de corrosión tanto a temperatura ambiente como a temperatura del fluido geotérmico de baja entalpía ($\leq 140^{\circ}\text{C}$).

Objetivos particulares

- Demostrar la factibilidad de que el recubrimiento obtenido por la ruta de síntesis *sol-gel* aplicado en sustratos de aluminio, resulta eficiente en la protección de la corrosión en intercambiadores de calor expuestos a ambientes geotérmicos salinos.
- Optimizar las propiedades dieléctricas e hidrofóbicas del recubrimiento *sol-gel* mediante la incorporación de compuestos tensoactivos que modifiquen la red polimérica del recubrimiento.
- Corroborar que la deposición del recubrimiento *sol-gel* no modifica de manera considerable la transferencia de calor en los tubos del intercambiador de calor, por lo que el sistema recubierto final funciona adecuadamente como dispositivo intercambiador de calor.

Introducción

El prototipo de vida en el cual se puedan implementar los recursos alternos para el desarrollo de las actividades que se realizan día con día es un futuro cada vez más cercano; ya sea por la escasez de los recursos fósiles, la conciencia ecológica mundial o el compromiso de interactuar de manera responsable con el medio ambiente. En México, una de las principales energías alternas es la energía geotérmica, que cuenta con una vasta distribución del recurso a lo largo y ancho de la república; asimismo, el recurso geotérmico cuenta con una ventaja frente al resto de estas energías, y es, que se puede obtener el recurso de manera continua, motivos por lo que el grupo iiDEA del Instituto de Ingeniería de la UNAM ha optado por implementar este recurso para el desarrollo de diferentes dispositivos que aprovechan la energía geotérmica de baja entalpía en diferentes procesos térmicos. En particular, se han venido desarrollando sistemas de desalación debido a la problemática que enfrentan diferentes partes del país con la distribución de este recurso hídrico vital, específicamente la península de Baja California que enfrenta un fuerte desabasto de agua potable para consumo humano. La ventaja con la que ostenta la península es la gran actividad geotérmica y la cercanía de fuentes salinas para abastecer sus necesidades de agua potable.

La desalación térmica demanda áreas de oportunidad muy importantes en el desarrollo de métodos de protección capaces de evitar la corrosión del material que se encuentra en contacto directo con los fluidos geotérmicos; éstos suelen ser muy agresivos en este aspecto, ya que por dentro de los tubos se induce la deposición de minerales disueltos en los fluidos geotérmicos mientras que por fuera, debido a la concentración de sales producto de residuo del proceso de desalación, se origina también un fuerte ataque por corrosión. La necesidad de brindar protección a los materiales empleados en la geotermia de baja entalpía, llevó al grupo iiDEA a trabajar en conjunto con el Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA) de la Facultad de Ingeniería, de la UNAM.

Capítulo 1: Estado del Arte

En este capítulo se expondrá de manera general lo que es la geotermia y una de sus principales áreas de oportunidad, la protección contra la corrosión e incrustación de minerales como; sílice, los carbonatos y sulfuros, de uno de los equipos más comunes en esta industria, los intercambiadores de calor. Con esta ligera pero concisa información se abordarán las tecnologías de desalación térmica empleada comúnmente; esto dará pie a la presentación de uno de los procesos térmicos propuestos por el grupo iiDEA del Instituto de Ingeniería de la UNAM. Finalmente, se concluirá con un panorama de las soluciones empleadas hasta ahora para la solución o control de este problema y una breve explicación de los conceptos básicos que se van a emplear en la caracterización de la propuesta de mejora de los recubrimientos obtenidas por la ruta *sol-gel*.

1.1 Geotermia

La existencia de la energía térmica en el interior de la Tierra es bien conocida desde el tiempo de los romanos. Y las manifestaciones superficiales como: los manantiales, geiseres, fumarolas, pozas de lodo, terrazas de sílice, pozas calientes, suelos vaporizantes, entre otras; son la prueba del calor encerrado en su interior.

Está energía es susceptible de ser aprovechada en algún proceso industrial, y se ha calculado que el calor global de la Tierra disipado a través de su superficie es de 4×10^{13} [W], con un flujo de calor promedio en la corteza continental de 57 [mW/m²] y en la corteza oceánica de 82 [mW/m²] [1]. La mayor parte de este calor no proviene de calor interno del planeta, sino, del decaimiento de isotopos radiactivos en la corteza terrestre. [1].

1.1.1 ¿Qué es la geotermia?

Se puede definir a la geotermia como la energía contenida en la Tierra, en forma de calor. Esta energía se presenta en diferentes ambientes geológicos y tectónicos (zonas de subducción, dispersión, fallas transformadas, puntos calientes, etc.)¹, así como diferentes manifestaciones superficiales como las que se mencionaron al principio de la sección. Los sistemas geotérmicos son zonas que representan un flujo de calor anómalamente alto, el cual puede deberse a una forma más eficiente de transporte de calor del interior de la Tierra o bien a la presencia de fuentes locales de calor. Los sistemas geotérmicos están compuestos por: una fuente de calor, que puede ser un cuerpo magmático o una concentración alta de elementos radioactivos; un conjunto de rocas permeables e impermeables que permitan el transporte del calor por convección y que en ese caso contiene al yacimiento geotérmico.

¹ **Zonas de subducción:** frontera destructiva entre placas; **zonas de dispersión:** centro de creación de nueva litosfera; **fallas transformadas:** movimiento horizontal entre placas o partes de la misma; **puntos calientes:** adelgazamiento de la corteza terrestre por ascenso de material del manto.

También puede incluir una capa de rocas impermeables que constituyen un sello que evita que la energía se disipe rápidamente hacia la superficie. Los yacimientos contienen, en su mayoría agua con una salinidad variable, desde apenas 1 000ppm de sólidos disueltos, hasta más de 100 000 (como en el *Salton Sea*), este fluido geotérmico se encuentra a elevadas temperaturas y presiones [2].

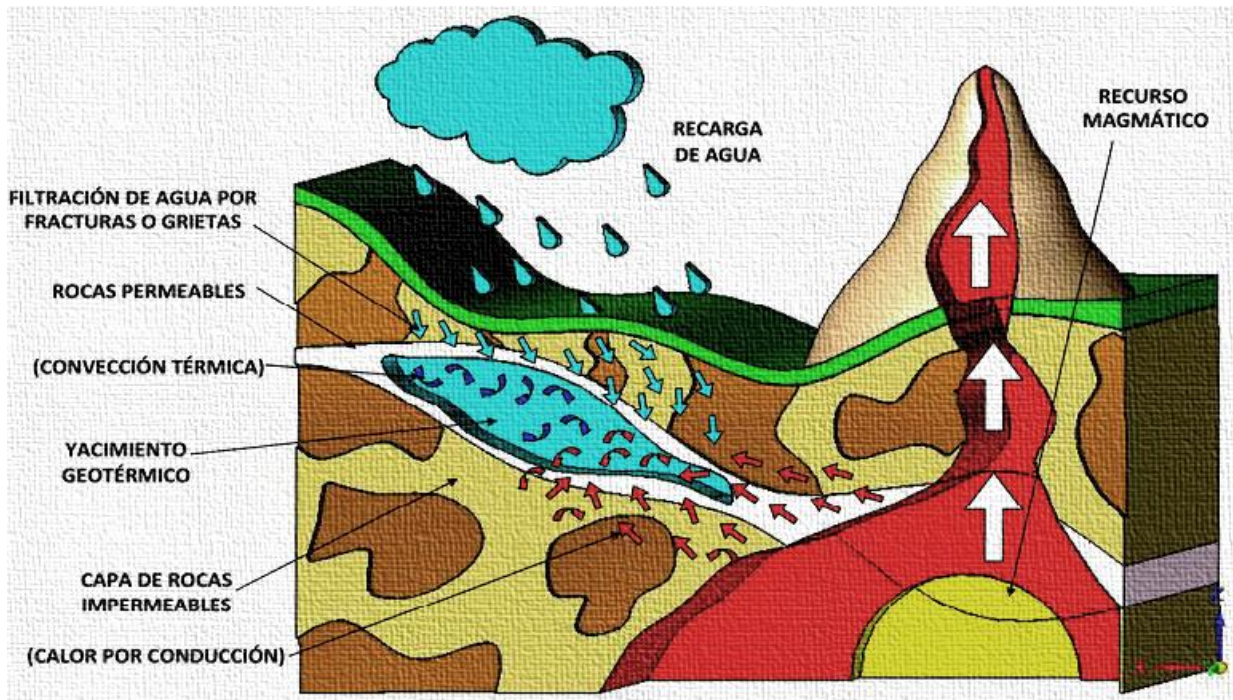


Figura 1.- Diagrama de un yacimiento

El estudio de los sistemas geotérmicos parte de su clasificación, para lo cual toma en cuenta las siguientes características [1]:

- La naturaleza del fluido dominante en la parte principal del yacimiento; puede ser de líquido dominante o de vapor dominante,
- La concentración de los componentes químicos en el fluido dominante; generalmente los fluidos geotérmicos son mezclas de agua y/o vapor, compuesta en su mayoría por sales y gases incondensables y puede ser un fluido muy diluido o muy concentrado (salmuera),

- La descarga superficial de calor; en este caso se cuantifica el flujo de calor descargado por todas las manifestaciones en toda la superficie de la zona geotérmica ,
- La entalpía o contenido energético del fluido en el yacimiento (baja, media y alta entalpía).

Con respecto a esta última clasificación de los recursos geotérmicos, se puede observar en la *Tabla 1*, la manera en que diferentes autores definen al fluido geotérmico con base en su temperatura.

Tabla 1- Clasificación de los recursos geotérmicos por entalpías [3].

Clasificación del recurso geotérmico	<i>Muffer y Cataldi (1978)</i>	<i>Hochstein (1990)</i>	<i>Benderitter y Comy (1990)</i>	<i>Nicholson (1993)</i>	<i>Axelsson y Gunnlaugsson (2000)</i>
Baja entalpía	< 90°C	<125°C	<100°C	≤150°C	≤190°C
Media entalpía	90-150°C	125-225°C	100-200°C	-	-
Alta entalpía	>150°C	>225°C	>200°C	>150°C	>190°C

En México, la Comisión Federal de Electricidad (CFE) realizó en el 2004 una exploración de los recursos geotérmicos de baja, media y alta entalpía del país, *Figura 2. b*. Al año siguiente el Instituto de Geofísica de la UNAM hizo su propia exploración geotérmica, *Figura 2. a*, en la península de Baja California, en donde amplió las zonas de baja y media entalpía en esta región, ya que para la CFE estos recursos no son prioritarios para la generación eléctrica.

Es importante mencionar que la península de Baja California tiene una peculiaridad con respecto al resto de país, y esto es, que se encuentra separado del Sistema Eléctrico Nacional, lo que obliga a muchos de sus pobladores a implementar sistemas de autogeneración.

Aunado a este problema, se encuentra la escasez del agua potable para riego, consumo humano y servicios básicos. Esto genera una gran área de oportunidad para la producción de energía eléctrica de fuentes renovables, que puede ser solventada por la geotermia.

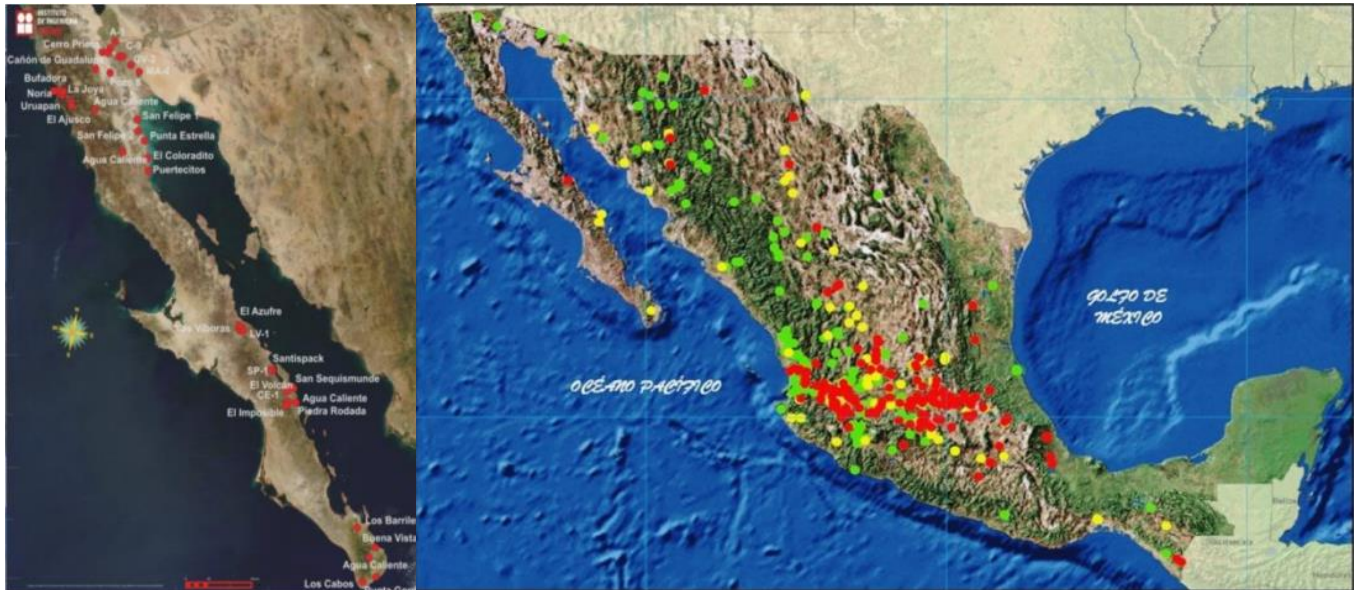


Figura 2.- Ubicación de zonas con potencial geotérmico en México.
a) Instituto de Geofísica UNAM (izq.); b) Comisión Federal de Electricidad (der.) [4].

1.1.2 ¿Cómo utilizar la geotermia?

Para poder hablar de áreas de oportunidad, primero, se presenta un pequeño panorama del uso de la geotermia. Según los datos presentados este año en el *World Geothermal Congress*, en Nueva Zelanda, el potencial térmico instalado en el mundo para la generación de electricidad con recurso es de un poco más de 70 [TW_t] [6].

Posicionándose así como la principal aplicación de la energía geotérmica, con un poco más de dos terceras partes del total de energía. Existen diferentes tecnologías para la producción de energía eléctrica a partir de los recursos geotérmicos. En su mayoría todos los esquemas operan bajo el mismo principio, con excepción de los de ciclo binario. En principio, el fluido que se extrae del pozo geotérmico es llevado a un separador, en donde la mezcla, vapor-agua, del fluido geotérmico es separada. El vapor que se extrae de este proceso es enviado a una turbina la cual está acoplada a un generador, encargado de transformar la energía mecánica de la turbina en energía eléctrica. A la salida de la turbina se acoplan a un condensador, que ayudan a aumentar la eficiencia del ciclo, aunque existen turbinas que descargan directamente a la atmósfera. Finalmente el fluido geotérmico se debe reinyectar al yacimiento para ayudar a la recarga.

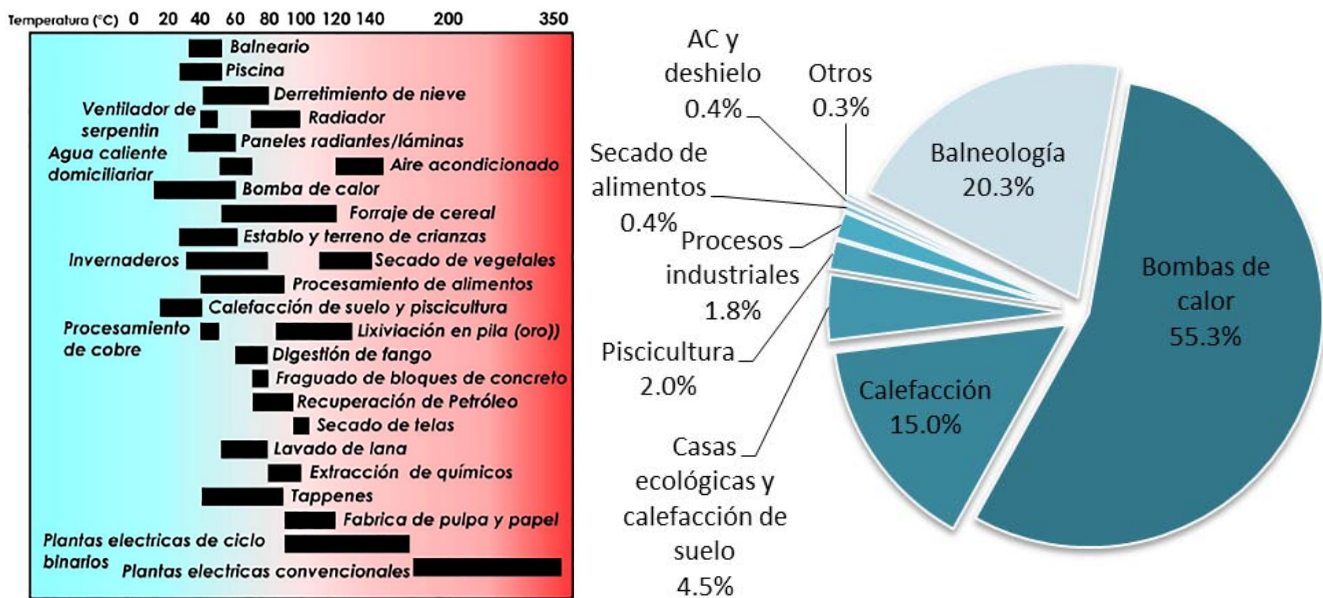


Figura 3. - Diagrama de Lindal (izq.) [5]; Usos directos de la geotermia a nivel mundial en el 2015(der.) [6].

Cuando los recursos geotérmicos son de mediana o baja entalpía (menor a 180°C), se puede utilizar esta energía de manera directa. El aprovechar la energía de manera directa, es una de las formas más comunes, viejas y versátiles de aprovechamiento de la geotermia [6]. En la *Figura 3 (izq.)*, se puede observar algunos de los usos diversos en la geotermia, donde destacan la balneología, bombas de calor, calefacción, usos agropecuarios y usos industriales. Dentro de los ya mencionados, existe una gran área de oportunidad en los siguientes procesos:

- Destilación de aguas salobres para ser utilizadas en irrigación o para consumo humano,
- Extracción de minerales valiosos a partir de fluidos geotérmicos,
- Producción de aguas pesadas,
- Producción de aluminio a partir de bauxita por el proceso *Bayer*,
- Producción de azúcar de caña y betabel,
- Producción de leche y café en polvo [1].

Uno de los problemas más importantes que se presentan en México y el mundo es la distribución del recurso hídrico. Como ya mencionamos antes, la península de Baja California cuenta con características de desabasto de agua y energía eléctrica, no obstante, también cuenta con una distribución de recursos geotérmicos a lo largo de la península, como lo muestra la *Figura 2*. Siendo que la mayor parte del agua se encuentra en los mares, se han desarrollado tecnologías que permiten producir agua potable, separándola de la mayor cantidad de componentes disueltos.

No obstante, este tipo de tecnologías pueden ser adaptadas para aprovechar cualquier tipo de agua que se tenga, ya sean residuales o con cierto grado de contaminación. Bajo este esquema, la utilización de energía geotérmica para el desarrollo de un sistema de desalación es viable; técnica y económicamente [7]. Un ejemplo de esta factibilidad es la planta desaladora instalada en la isla de *Kimolos*, Grecia, en donde se tiene en operación en conjunto con una casa ecológica [6].

Más adelante se explicará brevemente las tecnologías de desalación así como sus principales características. De esta manera, se planteará la propuesta del grupo iiDEA para la desalación de agua de mar.

1.2 Intercambiadores de Calor

Los Intercambiadores de Calor (IC) son dispositivos que permiten la transferencia de energía entre dos fluidos en contacto térmico. Para poder realizar esta tarea es importante tomar en cuenta la configuración del equipo; con base en las características como la geometría del sistema, la dirección de los flujos, fenómenos de cambio de fase, etcétera. Por otro lado, tenemos a los elementos para la transferencia de energía en los IC, como son; el núcleo o matriz, que es donde se contiene a las superficies de transferencia de calor; los elementos de distribución de fluidos, cabezales de distribución, colectores, boquillas, tanques y tuberías tanto de entrada como de salida. Estas características son la base para la hacer una clasificación de estos dispositivos.

1.2.1 Tipos de Intercambiadores de calor

La gran versatilidad que presenta la utilización de los IC para poder aprovechar la energía calorífica de cualquier proceso se ve reflejada en la variedad que existen en estos dispositivos. La clasificación de los IC se puede realizar tomando en cuenta aspectos como:

- El proceso de transferencia de calor
- El número de fluidos,
- El tipo de construcción,
- Los mecanismos de transferencia de calor,
- La disposición del flujo,
- La función del proceso,
- El tipo de fluido. [8]

Para la industria, es importante la clasificación que se mostró anteriormente, pero debido a la poca relevancia que pueden aportar al trabajo, no se van a abordar todas las clasificaciones de los IC con excepción del tipo de construcción. La clasificación de acuerdo a la construcción de los IC se divide en tubulares, tipo placas, superficies extendidas y regenerativos.

Los IC tubulares a su vez se separan en: doble tubo; el cual cuenta con dos tubos concéntricos, usualmente tienen forma de “U” y con el fluido en contracorriente. Los de tubo y coraza, son el tipo de intercambiador más utilizado (90%) [3], este consta de un arreglo de tubos (núcleo) dentro de una coraza, que es el recipiente en el cual se realiza la transferencia de calor. Cabe destacar que el éxito de este tipo de IC, recae en que, virtualmente, no existe un límite en las presiones y temperaturas de operación [9]. Los IC con tubos en espiral, son utilizados para los sistemas de licuefacción. Finalmente, los de tubería en rollo presentan una peculiaridad con los de espiral, y esta es que la espiral está unida a la coraza, haciéndola una sola pieza.

Por otro lado se encuentra la clasificación de placas, este tipo de IC es un poco menos utilizado que el de tubos, sin embargo, ofrecen importantes ventajas. En general, se pueden clasificar a los IC de placas en cuatro grupos principalmente; placas y juntas, placas en espiral, placas enroscadas y circuitos impresos. Y en general, estos IC constan de un número de placas de metal corrugadas, en contacto entre sí, y entre placas pasa el fluido de trabajo, por esta razón el juego de placas cuenta con cuatro aberturas, dos de entrada y dos de salida.

En lo que corresponde a las superficies extendidas, es un método para aumentar el coeficiente de intercambio de calor, esto debido a que existen gases y algunos líquidos con esta particularidad, por lo que se necesita aumentar el área de transferencia de calor, y esto se logra agregando aletas a los tubos o a las placas.

Finalmente, los IC del tipo regenerativo es una tecnología ya conocida desde los primeros hogares abiertos que utilizaban estufas de alto horno. Y opera utilizando la energía de desecho de otros procesos como puede ser vidrio, cemento, metalurgia, etc. Esta energía se encuentra en los gases de desecho con temperatura alta, es aquí donde se ocupan este tipo de intercambiadores.

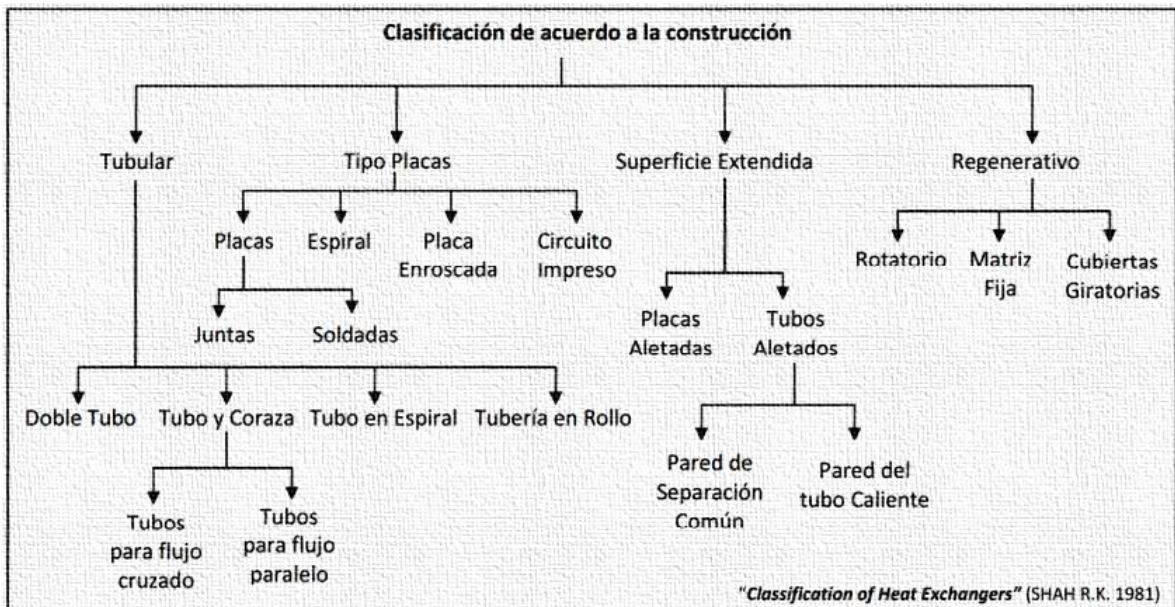


Figura 4.- Clasificación de los IC de acuerdo a su construcción [8].

Como ya se mencionó, la construcción de IC tubulares ofrece mayor flexibilidad en el diseño debido a que la geometría del núcleo se puede variar con facilidad al cambiar el diámetro, longitud y disposición de los tubos [3]. Por la versatilidad que presentan los IC tubulares, en particular los de tubo y coraza (ICTC), a continuación se hará una breve explicación del funcionamiento de los mismos.

1.2.2 Intercambiadores de calor de tubo y coraza.

Los ICTC se construyen mediante un conjunto de tubos dispuestos, de forma lineal o escalonada, dentro de una carcasa de forma cilíndrica. Dentro de estos dispositivos, uno de los flujos circula por dentro del núcleo, mientras que el otro fluido lo hará por las superficies de los tubos del núcleo. Por lo tanto, las variaciones en la disposición interna de los tubos se realiza con base en la tasa de transferencia de calor deseada, caídas de presión y los métodos empleados para reducir los esfuerzos térmicos. [3]

1.2.2.1 Componentes principales de los intercambiadores

Los principales componentes de los intercambiadores de tubo y coraza son: el arreglo de tubos², la coraza, cabezales de distribución, deflectores y espejos. A continuación se describirán brevemente dichos elementos.

Tubos.- Los tubos comúnmente utilizados en estos IC, son los rectos y en forma de “U”. Generalmente los tubos son metálicos, sin costura y pueden ser lisos o aletados. Los tubos son elementos básicos para los ICTC, ya que proveen de una superficie de transferencia entre los fluidos internos y externos.

² Se conoce como arreglo de tubos al ensamble de tubos, deflectores (transversales y longitudinales), espejos y placas de soporte. El arreglo de éstos determina el diámetro de la coraza, además de influir en el número de pasos tanto por los tubos como por la envolvente.

Espejos (placa de tubos).- Los espejos son placas circulares de metal, acondicionadas para soportar a los tubos, empaques, barras separadoras y el círculo de tornillos del acople con la carcasa.

Deflectores (*baffles* o *mamparas*).- Los deflectores son placas que tienen dos finalidades; los deflectores longitudinales, se usan cuando se requiere de dos o más pasos por la carcasa y también se conocen como divisores de paso; mientras que los deflectores transversales, se emplean para soportar los tubos, evitando así el pandeo y mitigando la vibración. Esto se realiza con la finalidad de incrementar el coeficiente de transferencia de calor del dispositivo.

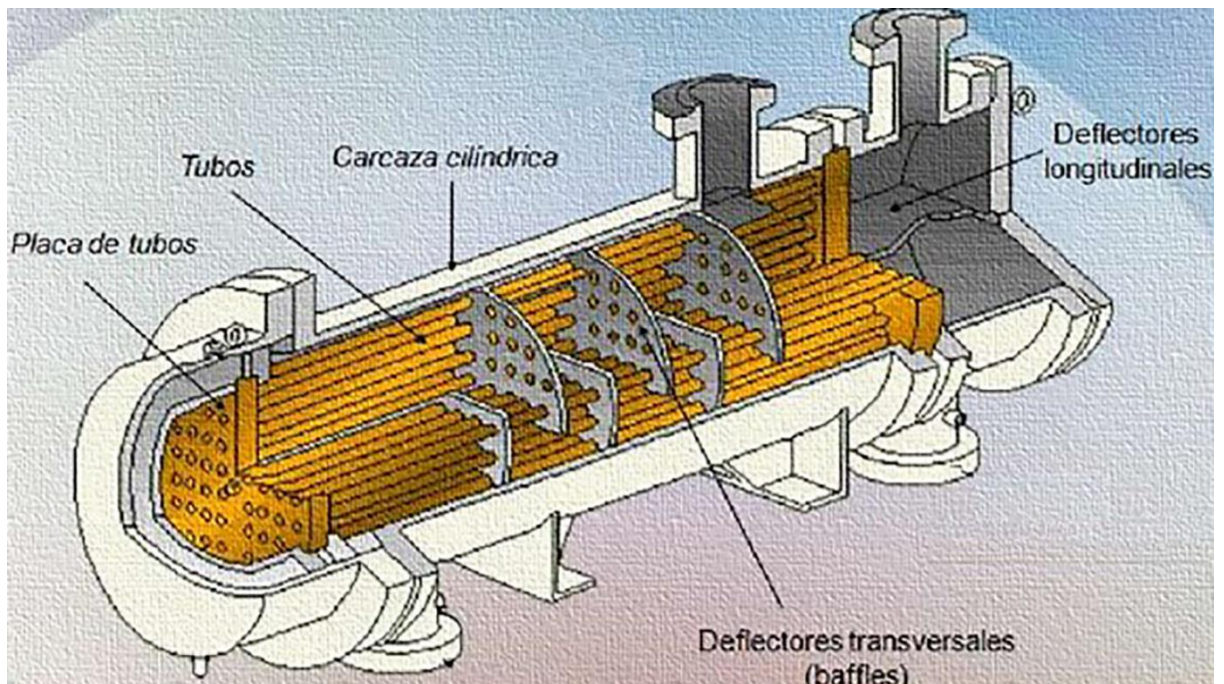


Figura 5.- Componentes principales de los ICTC

Coraza (envolvente o carcasa).- La coraza, es el elemento que tiene la función de aislar al núcleo y a los elementos de distribución del ambiente, también es el contenedor del fluido externo³. La carcasa suele ser de sección circular y fabricada de acero bajo en carbono.

Cabezales de distribución.- en los cabezales se permite la distribución del flujo que viaja dentro de los tubos. Existen dos tipos de cabezales de distribución: los anteriores (fijos) y los posteriores (fijos o móviles) [3].

1.2.2.2 Aplicaciones de los intercambiadores de calor de tubo y coraza

Ya se ha mencionado la flexibilidad que presentan los ICTC con respecto a sus condiciones de operación, y es esta flexibilidad la que también le permite participar en diferentes tipos de procesos. Este tipo de intercambiador tiene la misma función que cualquier otro, transferencia de calor. La dirección en la que se transfiere el calor siempre es del de mayor temperatura al de menor y en este caso en particular se hará sobre las paredes metálicas que separan a los fluidos. Se pueden generalizar las aplicaciones de este tipo de intercambiadores en:

- Calentar un fluido frío con la energía que le cede un fluido con mayor temperatura,
- Evaporar un fluido mediante un fluido de mayor temperatura,
- Condensar un fluido con un fluido de menor temperatura,

³ El fluido que transita por el interior de los tubos se denota como fluido tubular mientras que aquel que se desplaza por la envolvente se denota como fluido de coraza.

- Llevar a ebullición un fluido líquido mientras se condensa un fluido gaseoso con mayor temperatura.

Por lo tanto, dependiendo de cada uno de estos procesos es el nombre que se les da a los intercambiadores. En orden como se presentan sería calentador o enfriador, intercambiadores con cambio de fase líquido vapor (evaporadores o condensadores) y *chillers*.

El tipo y la configuración de los intercambiadores con cambio de fase forman parte de las tecnologías de desalación térmica. Por lo general, son empleados ICTC en tres configuraciones diferentes; horizontales con película líquida, verticales de película líquida y evaporadores verticales ascendentes de película líquida. De acuerdo con la configuración deseada, se tiene que tomar en cuenta el patrón de flujos de entrada [4].

1.2.3 Tecnologías de desalación

Las tecnologías de desalación a gran escala se pueden clasificar en dos tipos: térmicas y de membranas. Existen otros métodos que son poco utilizados por los requerimientos necesarios para su operación.

Del año 1997 al 2007, la capacidad de desalación a nivel mundial se quintuplicó llegando a más de 110 millones de metros cúbicos al día, siendo cerca de más del 60% producidas en unidades con capacidades mayores o iguales a los 100 m³/día.

Dentro de la desalación térmica son tres los procesos principales; evaporación multi-etapa o MSF por sus siglas en inglés (*Multi Stage Flash*), desalación de multi-efecto o MED (*Multi-Effect Distillation*) y compresión de vapor o VC (*Vapour Compression*). Tanto la MED como la MSF, son procesos térmicos, mientras que la VC puede ser considerada como térmica o mecánica [4].

La MED como la MSF consiste en disminuir la presión y la temperatura en una serie de etapas sucesivas. El proceso MSF genera el vapor del agua de mar o salmuera debido a la reducción súbita de presión en el momento en el que el agua de mar entra a una cámara de baja presión. Este proceso se repite sucesivamente de etapa a etapa bajando cada vez más la presión. La temperatura máxima de operación se limita con respecto a la concentración de sal para evitar la incrustación de sales y así evitar bajar el rendimiento del proceso. En la MED, el vapor se genera por la absorción de la energía térmica del agua de mar. El vapor generado en la etapa uno tiene calor disponible en las siguientes etapas de menor presión y temperatura. El desempeño de este tipo de proceso es directamente proporcional al número de etapas que lo componen. Las plantas que utilizan el proceso MED, normalmente usan el vapor externo para suministrar una temperatura cercana a los 70 °C. Finalmente, la VC inicia con un vapor, previamente generado, que es comprimido (mecánica o térmicamente) para generar una producción adicional. [7]

Los procesos de desalación térmicos actualmente empleados tienen principios muy similares y se pueden esquematizar en subsistemas básicos. En general, se tiene una etapa de toma de agua que se envía a un pre-tratamiento para eliminar sólidos disueltos de mayor tamaño, materia orgánica suspendida o neutralización del pH. Una vez realizado el proceso anterior, es cuando pasa el proceso de destilado, ya sea que se empleen sistemas MSF, MED o VC. En esta etapa es cuando se requiere de una fuente de calor para la operación, usualmente vapor. Del proceso de destilado se obtiene una purga o concentrado y un destilado. El destilado se envía a una etapa post-tratamiento para agregar las sales y minerales para obtener el agua producto.

1.2.3.1 Propuesta Desaladora Modular Geotérmica (DMG)

Los recursos geotérmicos de baja temperatura contienen energía suficiente para la desalación [7]. Además, la desalación con energía geotérmica presenta un precio tan bajo como las grandes plantas MED [10]. Para los recursos geotérmicos entre 75 y 90°C se han hecho desarrollos técnico-económicos que concluyen que la tecnología MED es la más indicada para este proceso de destilación [7].

Por este motivo el Instituto de Ingeniería de la UNAM desde su proyecto IMPULSA IV ha tenido como objetivo la implementación de sistemas de desalación de agua de mar con energías renovables, principalmente con geotermia. Actualmente, el grupo iiDEA del mismo instituto, ha planteado la modificación de un sistema MED para su utilización con recurso geotérmico de baja entalpía. Se presentaron diferentes propuestas que consistían en la disposición de los elementos propios del proceso, y finalmente se concluyó que el sistema denominado DMG (Desaladora Modular Geotérmica) era el mejor arreglo ya que optimizaba el gasto de destilado con respecto a la potencia empleada en el proceso. Se decidió darle este nombre para manifestar el tipo de recurso empleado [4].

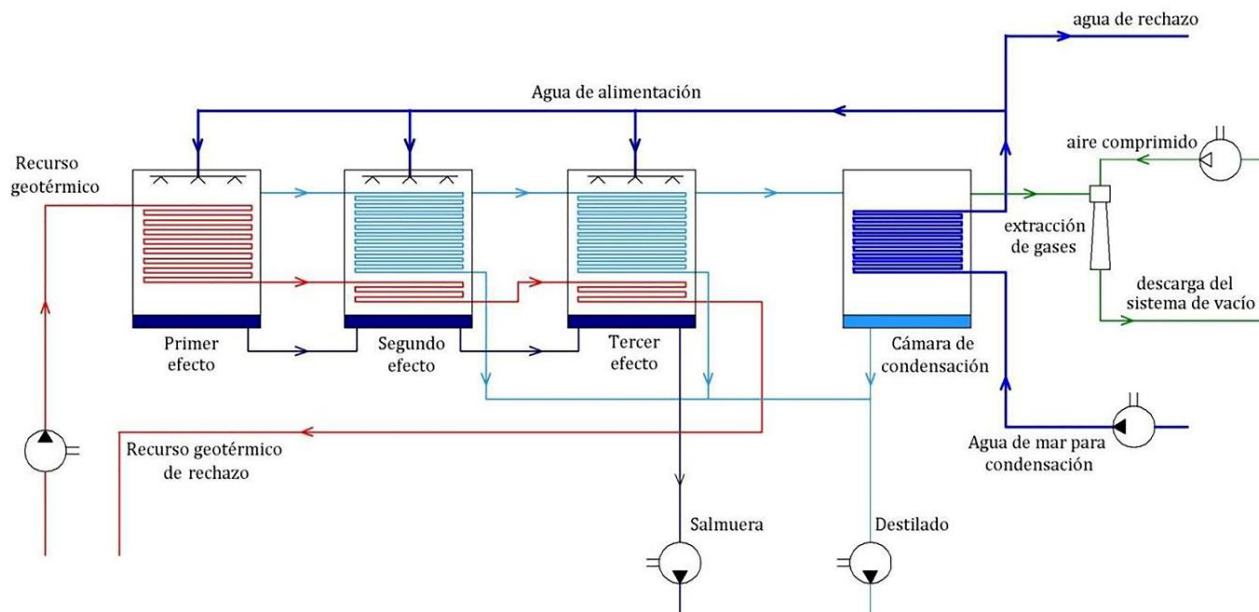


Figura 6.- Sistema DMG

Su funcionamiento es el siguiente: el agua salina entra a la carcasa por la parte superior con ayuda de unos aspersores, mientras que el recurso geotérmico entra por los tubos de la matriz. Al contacto con los tubos, el agua asperizada recibe la energía térmica cedida por el fluido geotérmico y parte de esta se empieza a evaporar y la otra parte cae por gravedad, el agua que no se alcanza a evaporar contiene mayor concentración de sales que a la entrada, a este fluido se le conoce como salmuera. Esto en la primera cámara, para las siguientes cámaras la matriz se compone de los tubos por dónde va pasar el vapor generado anteriormente (a este fluido se le llama destilado) y el fluido geotérmico; el agregarle a la matriz los tubos del recurso geotérmico así como ingresar la salmuera generada una etapa antes es parte de la propuesta *per se*, ya que ambos fluidos aún contienen suficiente energía para ceder. Finalmente, se almacenan el destilado y la salmuera por separado mientras que el fluido geotérmico se regresa para ser reinyectado.

1.2.4 Problemas de corrosión e incrustación en intercambiadores de calor.

La principal función de los tubos es la transferencia de calor desde el fluido caliente hasta el agua de alimentación, por tal motivo se deben considerar parámetros como la conductividad térmica del material así como la longitud de la pared; por dichos motivos o parámetros mencionados la resistencia mecánica es insignificante por las condiciones de operación de la unidad.

En general la corrosión se denomina como un adelgazamiento en la o las paredes de los tubos de la unidad causando enormes daños en la operación y función del proceso. Mientras que la incrustación es la acumulación de material no deseado en las superficies, el precipitado más común es el carbonato de calcio, aunque las incrustaciones de sílice y sulfuros metálicos suelen ocurrir [11]. Ambos problemas presentan una disminución en el desempeño del equipo, ya que van disminuyendo paulatinamente el coeficiente global de transferencia del equipo. El costo por daños relacionados con corrosión en equipos y estructuras suele ser muy elevado, se estima que 1/5 de la energía global y el equivalente 4.2% del PIB se gasta debido a estos gastos, por ejemplo en EUA se estima este gasto en \$ 100 mil millones de dólares anuales [12].



Figura 7.- Incrustación de sílice en el campo geotermoeléctrico Cerro Prieto

Los ambientes geotérmicos tienen diferente composición con respecto al tipo de recurso del que se esté hablando, esto es baja entalpía o alta entalpía [11], cabe destacar que la composición no depende exclusivamente de la entalpía. En los ambientes de baja entalpía, los principales tipos de corrosión presente son la generalizada y localizada, que como sus nombres lo dicen la corrosión localizada se centra en ciertos puntos del objeto; y la corrosión general se presenta en toda la estructura, en este caso la corrosión localizada es la que tiene un mayor daño pues a veces es difícil observar su evolución y los daños que puede provocar. Y entre estos tipos las que se presentan con frecuencia son: galvánica, por picadura y *crevice* (hendiduras o grietas); en general se puede observar tres clases de incrustación con estos fluidos: los de sílice y silicatos, los de carbonatos, y los de sulfatos y sulfuros. La sílice es generalmente en forma de sílice amorfa como el ópalo. Incrustaciones de carbonatos son predominantemente calcita baja magnesio aunque se han encontrado algunos contenidos de alto magnesio. Los sulfatos son principalmente y barita. Mientras que los sulfuros se producen en muchas fases, por lo general bien cristalizadas. Los predominantes son Pb, Zn, Fe, Cu [13].

El control del pH en el agua geotérmica es un factor crucial para la corrosión y la incrustación de sílice, para poder controlar el sistema se agrega a la fuente geotérmica HCl o NaOH, sin embargo; y pese a que este método se probó con resultados alentadores, el costo de los reactivos es muy elevado [13]. Por este motivo, una de las soluciones más recurrentes es el uso de recubrimientos que ayuden a disminuir la incrustación que se puede generar dentro de los tubos.

1.2.5 Métodos de protección actuales

Actualmente no hay IC con tubos de aluminio en la industria de la geotermia, existen intercambiadores para recurso de baja entalpía e intercambiadores con tubos de aluminio para otras industrias pero con los mismos rangos de presión y temperatura que los geotérmicos. El emplear aluminio como material para la conducción de calor tiene sus ventajas; ya que este material cuenta con una mayor conductividad térmica que materiales más comunes como los aceros⁴.

En la industria de la desalinización térmica, los principales problemas de incrustación son de sulfato de calcio (CaSO_4), debido a la alta solubilidad que tiene con el agua. En estos casos, los principales recubrimientos que se emplean son: base solvente, base agua, Ni-P y *sol-gel* nano-estructurado [14]. Los recubrimientos base solvente se preparan directamente mezclando varios materiales (nitruro de boro hexagonal, silicato de aluminio como material de relleno y cera de polietileno flourado) en una solución aglutinante de acetato de butilo diluido. Por otra parte, los recubrimientos base agua son producidos por la dispersión de componentes del recubrimiento (nitruro de boro hexagonal, dióxido de titanio (TiO_2) como relleno y cera de polietileno flourado) en agua. El recubrimiento Ni-P consiste en dos capas con diferente concentración, en nitruros, fosforo y nitruro de boro.

⁴ $k_{\text{aluminio}}=230$ [W/m K]; $k_{\text{aceros}}=$ de 25 a 80 [W/m K].

Finalmente, los recubrimientos *sol-gel* nano-estructurados contienen, como su nombre lo indica, nano partículas de silicio que ayudan a mejorar la hidrofobicidad de la superficie [14].

Normalmente, en la industria de los IC en ambientes geotérmicos se utiliza acero, aceros al carbono. Reemplazar los tubos constantemente representa un costo muy elevado y mucho tiempo de paro. Se han propuesto diferentes soluciones como la implementación de materiales como el titanio y el acero inoxidable, sin embargo, estos metales resultan mucho más caros y con coeficientes de conductividad térmica más bajos [15-17]. Se han realizado diferentes trabajos para la implementación de recubrimientos en estos IC y uno de los recubrimientos más recurrentes es el uso de polímeros orgánicos basados en materiales compuestos para realizar sistemas que provean de protección contra la incrustación sin afectar considerablemente la conductividad térmica . Algunos de estos compuestos emplean trimetacrilato de trimetilolpropano (TMP) en una retícula de copolímeros de metacrilato de etilostireno como el aglutinante y el carburo de silicio (SiC) como material de relleno [15]. Estos sistemas de recubrimiento consisten básicamente en un cebador de fosfato de zinc y el recubrimiento superior de sulfuro de polifenileno (PPS) que contiene varios aditivos diferentes , SiC como un conductor térmico , politetrafluoroetileno (PTFE) como una superficie de polímero lubricante, agente antioxidante de tipo fenol y aluminato de calcio cerámico como el relleno resistente al desgaste [17]. Normalmente, este tipo de recubrimientos se aplican como pinturas.

Como ya se había mencionado, las cualidades conductivas del aluminio puro la hacen un metal atractivo para su implementación en IC. Asegurar una fuerte unión de adherencia para pinturas posteriores, recubrimientos de conversión como capas adherentes a la superficie de óxidos de baja solubilidad, son capaces de hacer al más resistente a la corrosión. Los cromatos, perteneciente al grupo de los revestimientos de conversión, que exhiben un excelente rendimiento inhibidor de corrosión, se han utilizado ampliamente durante mucho tiempo. Sin embargo, en virtud de la creciente preocupación por la protección del medio ambiente y el riesgo potencial para la salud asociado con cromatos, su uso está siendo fuertemente restringido [14, 18,19].

Tomando en cuenta lo anterior, el desarrollo de alternativas amigables con el medio ambiente ha dado lugar a los recubrimientos obtenidos por la ruta *sol-gel*. El interés de este método radica en la preparación de recubrimientos resistentes a la corrosión que ha aumentado de forma notable en los últimos 15 años [20]. Es bien sabido que las películas delgadas de *sol-gel* proporcionan una barrera eficaz contra la difusión de oxígeno a la interfaz del metal.

Para mejorar las propiedades de inhibición de la corrosión de la superficie con estos recubrimientos, se han propuesto varios enfoques que pretenden superar el problema como la optimización del tiempo y la temperatura de curado, la modificación de algunos parámetros de la solución los *sol-gel* tales como el pH , el tipo y cantidad de relación de disolvente/alcóxido, películas cargadas con inhibidores orgánicos (por ejemplo, toliltriazol , benzotriazol) o inhibidores de corrosión inorgánicos (por ejemplo sales de cerio); dispersión de nanopartículas tales como sílice , alúmina y óxido de cerio en las películas delgadas, incluso, mejoras en las técnicas de aplicación que utilizan la deposición electroquímica o la utilización de sistemas multicapa [18, 21]. En resumen, la técnica *sol-gel* ofrece una amplia gama de posibilidades para mejorar las propiedades de los recubrimientos disminuyendo la velocidad de corrosión. Por tal motivo se explorará la posibilidad de incursionar en los dispositivos que ocupan recurso geotérmico de baja entalpía.

1.3 Propuesta *sol-gel* como recubrimiento

Los recubrimientos *sol-gel* se presentan como una alternativa para la protección frente a la corrosión de diferentes metales y aleaciones en una amplia variedad de ambientes agresivos [21]. En particular las películas de *sol-gel* híbrido (orgánico-inorgánico) ha tenido una gran variedad de estudios como una capa de protección contra la corrosión [12].

La versatilidad que ofrece la ruta *sol-gel* para la obtención de recubrimientos con propiedades y composiciones específicas hace que su gama de aplicación sea cada vez mayor. Desde el punto de vista de la protección frente a la corrosión en los materiales metálicos, la utilización de la ruta *sol-gel* estaba limitada, hasta hace poco, por las altas temperaturas de curado necesarias para sellar el recubrimiento. Temperatura que podían inducir a la sensibilización del sustrato y pérdida de su integridad [21,22]. Sin embargo, la aparición de nuevos métodos de obtención de recubrimientos enriquecidos con nanopartículas a partir de compuestos orgánico-inorgánicos reduce notablemente la temperatura de curado, lo que permite preservar las propiedades mecánicas del sustrato metálico [21].

La síntesis *sol-gel* es un método relativamente antiguo, el cual se empleaba para la reparación de materiales inorgánicos de naturaleza cerámica. No fue sino hasta la década de los 80's con los primeros trabajos de incorporación de material orgánico en matriz inorgánicas que este método causo interés en un rango más amplio de aplicaciones [20]. El proceso se puede describir como la producción de un material sólido a partir de pequeñas moléculas en un líquido precursor. El material sólido se produce a través de la conversión de monómeros en forma de una solución coloidal (*sol*), dicha solución actúa como precursor de una red continua tridimensional (*gel*) o bien una cadena de polímeros.

Las ventajas del procedimiento *sol-gel* se encuentra generalmente en la química básica, en el proceso práctico y la disponibilidad de obtener vidrios y sólidos amorfos irregulares [23]. La química básica consiste en la producción de casi todos los óxidos multicomponente, incluyendo elementos dopantes. Los procesos más utilizados para realizar la síntesis *sol-gel* de recubrimientos son dos: la coloidal y la polimérica [20]. En la primera, la síntesis se realiza por medio de suspensiones, estas suspensiones generalmente son coloidales de óxidos, que forman el *sol*, y por la desestabilización de la adición de un electrolito forma un gel. Al final de un proceso de envejecimiento se terminará formando un vidrio. Mientras que la ruta polimérica, se basa en la hidrólisis y condensación de un *sol* para formar estructuras tridimensionales [20]. De las dos rutas, la más utilizada y la que se usará en el presente trabajo será la ruta polimérica.

Este proceso usualmente se compone de 4 pasos:

- Se dispersan partículas coloidales en un líquido para formar el *sol*,
- Las partículas contenidas en el *sol* son polimerizadas a través de la estabilización de alcóxidos metálicos y así producir un *gel*,
- Se deposita la solución producida como recubrimiento en un sustrato (mediante diferentes técnicas),
- Se procede a realizar un tratamiento térmico con la finalidad de retirar componentes orgánicos o inorgánicos y formar un recubrimiento amorfo o cristalino.

Como ya se ha mencionado, los recubrimientos sintetizados por la ruta *sol-gel* se muestran como una alternativa para la protección de metales contra la corrosión en ambientes agresivos. La facilidad para modificar las propiedades y composiciones específicas, aunado con la facilidad de aplicarlo en superficies complejas presumen una aplicación cada vez mayor de esta técnica [21].

El proceso *sol-gel* tiene como finalidad la formación de una red tridimensional de óxidos, a partir de las reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores presentes en un medio coloidal. Una suspensión coloidal es un sistema que se conforma de dos fases diferentes; una continua, normalmente un fluido, y otra dispersa en forma de partículas, normalmente en estado sólido. En la síntesis de este tipo de recubrimientos se ocupa en la investigación a los alcóxidos como precursores para la preparación del coloide, cabe destacar que estas suspensiones coloidales se conocen como *sol*. Elementos metal o metaloides son ocupados para la preparación de los precursores (Si, Ti, Al, Zr,...) [11,13]. En esta primera etapa de síntesis, los precursores forman complejos homopolares en solución alcohólica con los suficientes enlaces requeridos. La solución con los derivados metalorgánicos se debe mezclar perfectamente para posteriormente efectuar la hidrólisis seguida de una policondensación⁵ que es la que finalmente da como resultado la formación de una red tridimensional conocida como *gel* [24].

⁵ Cualquier tipo de polímeros formados a través de una reacción de condensación, donde las moléculas se unen de la pérdida de moléculas pequeñas como subproductos tales como agua o metanol.

De las dos rutas existentes para la síntesis de un recubrimiento *sol-gel* la ruta polimérica es con la que se va a trabajar y de la cual se abordará con detalle a continuación.

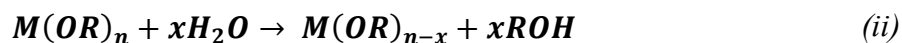
1.3.1 Síntesis del recubrimiento sol-gel.

El primer paso corresponde a la reacción de varios alcóxidos metálicos, en donde el oxígeno en conjunto con el grupo alquilo, aseguran la solubilidad de los precursores. Para la mejor visualización de los procesos posteriores a la composición de los alcóxidos metálicos estos se van a generalizar de la siguiente manera:

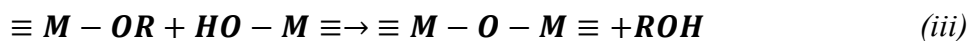


Donde ***M***, es un metal o metaloide; ***R***, es un grupo alquilo: metilo ($-CH_3$), etilo ($-C_2H_5$), propilo ($-C_3H_7$), etc.; y ***n***, es un grado de oxidación.

Posteriormente, en la hidrólisis de los grupos alcóxidos, las moléculas de agua (H_2O) van a interaccionar con los alcóxidos metálicos, en donde van a intercambiar los grupos *OR* por grupos hidroxilo (*OH*), que inducen la reacción de condensación en cadenas y/o polímeros con enlaces cruzados tridimensionales, esta reacción se puede observar a continuación:



Ya para terminar, en las reacciones de policondensación se eliminan tanto los grupos OR como los OH , llevándolo al estado de óxido, donde las partículas o polímeros se conectan entre sí formando una red tridimensional a lo largo de un gel compuesto de agua y alcohol, el cual va aumentando su viscosidad con el tiempo. Cabe destacar que las reacciones de hidrólisis y condensación no ocurren de forma sucesiva, sino que ocurren de manera simultánea al momento que se inicia la hidrólisis [20,25]. El *gel* seco, producto de la evaporación de los disolventes, da lugar a:



A este gel seco se le conoce como *xerogel*, el cual se somete a un pos tratamiento a temperatura del orden de centenas de grados centígrados, con la finalidad de eliminar por completo los disolventes y dejando como producto final un óxido denso [13]. Para poder llegar a convertir el gel en esta capa de óxido, es necesario que el tratamiento se realice por encima de la temperatura de transición vítrea.

En la *Figura 8*, se presenta un ejemplo, la síntesis de una espinela, en donde se esquematiza el anterior proceso.

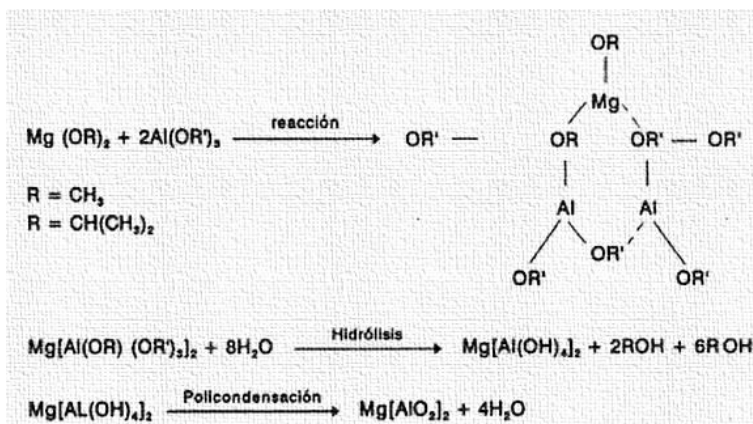


Figura 8.- Síntesis de una espinela [7].

El tipo de enlace que se establece entre las fases orgánica e inorgánica, debido a la utilización de alquilalcóxidos, se da mediante la unión directa del grupo alquilo con el átomo metálico [20]. Esta característica brinda a la matriz del recubrimiento propiedades específicas en función del grupo funcional que sea agregado.

Tabla 2-Principales alcóxidos y alquilalcóxidos empleados para *sol-gel* [20].

Abreviatura	Nombre químico	Grupo funcional
TEOS	Tetraetilortosilicato	
TMOS	Tetrametilortosilicato	
MTES	Metiltrietoxisilano	Metil-
MTMS	Metiltrimetoxisilano	Metil-
VTMN	Viniltrimetoxisilano	Vinil-
VTES	Viniltrietoxisilano	Vinil-
PTMS	Feniltrimetoxisilano	Fenil-
PHS	Dietilfosfonatoetilrietoxisilano	Fosfonato-
APS	2-Aminopropiltrimetoxisilano	Amino-
APTES	3-Aminopropilrietoxisilano	Amino-
AEAPS	3-(2-minoetil)aminopropiltrimetoxisilano	Amino-
GPTMS	3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano	Glicidos-
MAPTS	γ -Metacriloxipropiltrimetoxisilano	Metacril-
MPTMS	γ -Mercaptopropiltrimetoxisilano	Mercapto-
MPTES	3-Mercaptopropilrietoxisilano	
Ti(OEt)₄	Titanio tetraetilato	
TPOZ	n-tetrapropoxido de óxido de zirconio	Propoxi-
ASB	Aluminio tri(2-butilato)	Butil-

En la *Tabla 2* se muestran diferentes alcóxidos y alquilalcóxidos utilizados normalmente en la síntesis de recubrimientos *sol-gel*.

En general, la configuración de los pasos anteriores cambia dependiendo de la aplicación que se le desee dar al recubrimiento. Se pueden generar diferentes estructuras terminales dependiendo de la extensión de las reacciones o el proceso de gelificación, esto da lugar a variaciones en el diámetro y/o volumen de los poros.

Las aplicaciones en las que actualmente se ocupan recubrimientos *sol-gel* son muy variadas, y van desde la modificación de propiedades ópticas en un sustrato hasta células solares pasando claramente con la inhibición de la corrosión en un sustrato.

Tabla 3- Aplicación de los recubrimientos *sol-gel* [23].

Aplicación	Composición	Ejemplos
Películas con propiedades ópticas particulares.	SiO ₂ -TiO ₂ ; SiO ₂ -RmOn SnO ₂ -In ₂ O ₃ SiO ₂ ; SiO ₂ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O SiO ₂ /TiO ₂ Ag ₂ O V ₂ O ₅	Coloreadas y absorbentes; reflectantes, antirreflectantes, fotoconductoras, fotocromicas, electrocromicas, termocromicas.
Protección química del sustrato.	SiO ₂ ; SiO ₂ -ZrO ₂	Incremento de la durabilidad, protección de Si y CSi.
Protección química y anticorrosiva del sustrato.	SiO ₂ ; SiO ₂ -ZrO ₂ ; SiO ₂ -B ₂ O ₃ SiO ₂ +SiO ₂ coloidal	Protección de: plásticos, metales, vidrio, cerámicos y fibras.
Películas ferroeléctricas.	TiO ₃ Ba; TaO ₃ K; PLZT	Capacitores.
Conductores eléctricos.	SnO ₂ -In ₂ O ₃ ; SnO ₂ -CdO β-Al ₂ O ₃	Conductor electrónico, conductor iónico.
Análisis y catálisis.	Ta ₂ O ₅ SiO ₂ ; Ni/SiO ₂ ; Pt/SiO ₂	ISFET, catalizador.
Fotocatálisis.	TiO ₂	Generador de H ₂ .

1.4 Bases teóricas de las técnicas de caracterización

Cuando se realizan los recubrimientos con técnicas *sol-gel*, es importante hacer una correcta caracterización del producto que se está generando. Para esto existen técnicas, físicas y químicas, que ayudan a evaluar parámetros importantes para el desempeño óptimo de dichos recubrimientos. A continuación se harán breves descripciones de los parámetros que miden, así como las bases teóricas que las respaldan a estas técnicas.

1.4.1 Microscopio electrónico de barrido

El Microscopio electrónico de Barrido o SEM por sus siglas en inglés (*Scanning Electron Microscope*), es un equipo que utiliza el haz de electrones, que va “barriendo” un área definida, para producir una imagen superficial de la muestra. Este haz de electrones proviene de un filamento donde estos se aceleran y se focalizan mediante una serie de lentes electromagnéticos. Posteriormente, se reciben las señales de este haz después de interactuar con la superficie de la muestra, a medida que el haz va “barriendo” o recorriendo la muestra, se va ir configurando la imagen de la superficie.

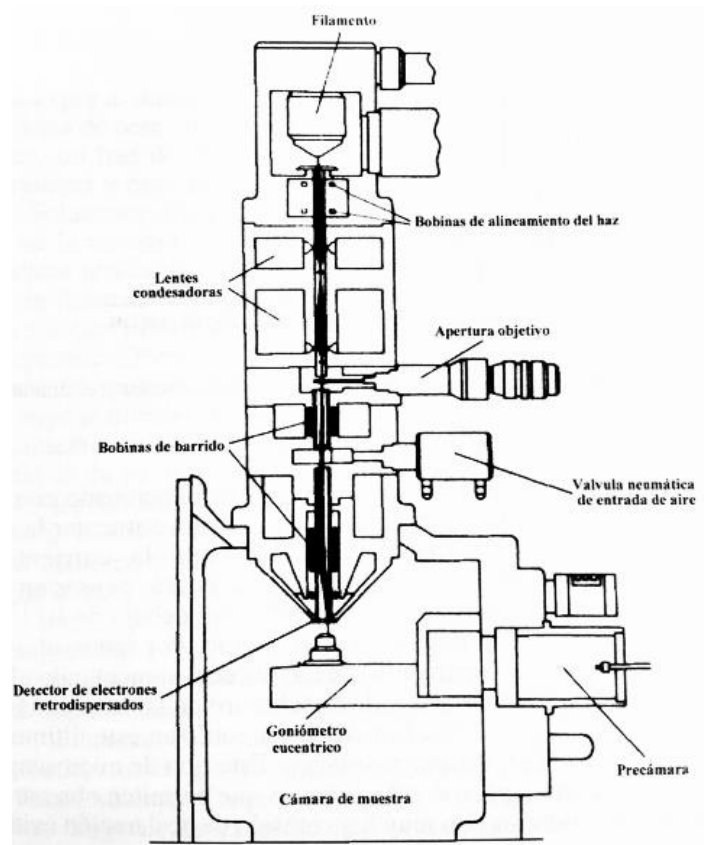


Figura 9.- Esquema del SEM

El funcionamiento de este microscopio no dista mucho del principio de funcionamiento de un microscopio óptico. Y sus componentes básicos son los siguientes:

- Sistema de iluminación compuesto por el cilindro *Wehnelt*, donde se encuentra el filamento, el ánodo,
- Sistema de formación de la imagen constituido por un sistema de lentes electromagnéticas para condensar el haz de luz (lente condensadora), bobinas de barrido, lentes electromagnéticas objetivo, conjunto de aperturas objetivo, detectores y porta-muestras sobre un goniómetro eucentrico provisto de los movimientos x , y , z (inclinación y rotación),
- Sistema de observación de la imagen constituido por una o dos pantallas de rayos catódicos para observación de la muestra y realización de micrografías,

- Unidad de control,
- Sistema de vacío. [23]

Las interacciones que pueden dar información sobre la composición de la muestra se pueden dividir en dos clases, dispersión elástica y dispersión inelástica. Esto debido a la versatilidad de la variación que sufre el haz de electrones en estos equipos. La dispersión elástica afectan las trayectorias del haz de electrones dentro de la muestra sin alterar la energía cinética de los electrones. La dispersión elástica es responsable del fenómeno de retrodispersión electrónica que es la responsable de la formación de algunas técnicas de observación en SEM. Mientras que la dispersión inelástica da origen a diferentes tipos de señales como resultado de la pérdida de energía o transferencia de energía de los átomos de la muestra que conducen a la generación de electrones secundarios. Los dos tipos de microscopía deben trabajar en un sistema de vacío tal que permita el viaje del haz de electrones a través de la columna.

Los parámetros necesarios para conseguir la máxima información en el SEM y así poder implementar correctamente las imágenes son: la resolución; este parámetro depende directamente del voltaje de aceleración, sin embargo, por más voltaje que se logre suministrar existe un límite que acota la resolución a 40 Å [23]. La profundidad del campo se define como la diferencia de alturas que hay entre dos planos cristalográficos que presentan la misma calidad del foco.

Finalmente, el volumen de emisión y penetración máxima son parámetros que tienen que ver con el área de emisión del haz de electrones, y la máxima distancia que puede recorrer un electrón incidente desde la superficie de la muestra [23].

El uso del SEM tiene como finalidad recopilar información micro-estructural mediante la generación de imágenes electrónicas, y así observar y analizar desde superficies oxidadas, tratamientos térmicos o, como es nuestro caso, caracterizar películas delgadas utilizadas como recubrimientos.

1.4.2 Técnicas electroquímicas

Una prueba electroquímica consiste en introducir una señal eléctrica en el sistema, esta señal se estudia posteriormente para obtener información del sistema *per se*. Una vez que se analice la respuesta eléctrica que genera a una señal específica. Gracias a ello, se puede obtener información de que tan resistente contra la corrosión es un material frente a un determinado medio agresivo. Del mismo modo, se puede observar si dicha resistencia frente a la corrosión mejora generando recubrimientos en ese mismo material o variando el pH del electrolito o variando cualquier otro parámetro de interés.

Las reacciones químicas implicadas en los procesos de corrosión son de naturaleza *redox*⁶, las cuales llevan asociado un proceso de transferencia de carga que se verifica en la interface del sistema (metal-medio corrosivo). La corrosión electroquímica o corrosión húmeda, es la que tiene lugar entre un metal y un líquido conductor, con agentes oxidantes. En este tipo de procesos el metal que se corroe (se oxida) se comporta como un polielectrodo, es decir, actúa como electrodo sobre distintos puntos de la superficie metálica [23].

La naturaleza electroquímica de los fenómenos de corrosión ha permitido el desarrollo de diversas técnicas de caracterización de la corrosión con base en las propiedades eléctricas del sistema. La mayor parte de estos métodos ocupan la perturbación controlada de una de las variables eléctricas fundamentales, potencia o corriente. El comportamiento de la respuesta en el tiempo depende tanto de las características de la señal como de las características eléctricas del sistema. Los dispositivos actuales dedicados al estudio de las superficies metálicas ocupan una gran cantidad de técnicas electroquímicas, entre las que destacan las siguientes:

- Técnicas de barrido,
 - Voltamétricas,
 - de barrido lineal,
 - cíclicas,
 - de onda.
 - Voltamétricas o polarográfica de

⁶ Redox (acrónimo de reducción y oxidación) son todas aquellas que incluyen reacciones químicas en las que los átomos tienen su estado de oxidación cambió. En general, las reacciones redox implican la transferencia de electrones entre las especies.

- pulso diferencial,
 - pulso normal,
 - pulso reversible.
- Técnicas basadas en el tiempo,
 - Coulombimetría con potencial controlado,
 - Cronoamperometría,
 - Cronocoulombimetría,
 - Cronopotenciometría [23].

Pero sin duda, e independientemente de las anteriormente mencionadas, la técnica electroquímica más recurrida para este tipo de análisis superficial es la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica o EIS por sus siglas en inglés (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*). Esta herramienta se consolida como una de las principales para la caracterización de numerosas propiedades eléctricas de los materiales y sus interfaces [26].

El método EIS aplica una señal de potencial (E) del tipo sinusoidal, dependiente de la frecuencia (ω) y el tiempo (t).

$$E = E_0 \sin \omega t \quad (\text{iv})$$

La respuesta de un sistema lineal a una señal de excitación de tipo sinusoidal es otra señal sinusoidal, en función de la corriente (i), de la misma frecuencia pero con diferente amplitud y ángulo de fase.

$$i = i_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (v)$$

Donde E_0 e i_0 son las amplitudes máximas de la señal de entrada y de su respuesta en corriente, por otro lado, φ es la diferencia de fase de dichas señales.

La relación entre la señal de potencial aplicada y la corriente de respuesta se conoce como impedancia del sistema. La impedancia dista del voltaje y la corriente, en que esta es una magnitud vectorial cuyo argumento es φ .

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (vi)$$

Z'' y Z' son las componentes imaginaria y real de vector de impedancia respectivamente. Mientras que el modulo del vector está representado por:

$$|Z| = \frac{E_0}{i_0} = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (vii)$$

Al ser la impedancia una magnitud vectorial, el vector impedancia puede ser representado en un diagrama de *Argand*, sin embargo, ya que la impedancia es una función de la frecuencia, a cada uno de estos valores de la frecuencia originan un vector diferente para valores de Z' y Z'' .

El conjunto de estos vectores se ve representado en el diagrama de *Nyquist*, *Figura 10*. En donde la punta de cada vector genera una sucesión de puntos que da origen a este diagrama.

En los diagramas de impedancia suele existir un fenómeno que sucede a bajas frecuencias, la impedancia de difusión. Este efecto es consecuencia de los cambios de concentración producidos por la acción conjunta del campo alterno y del transporte de masa en la interface y su vecindad [23,26].

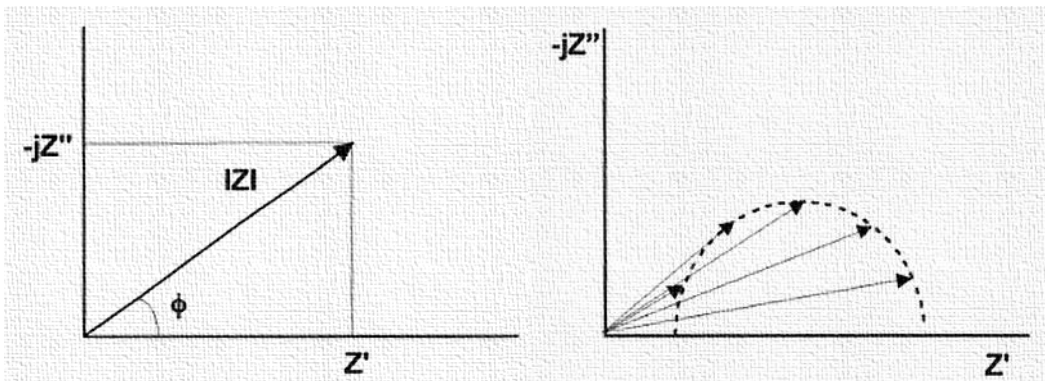


Figura 10.- Diagrama de Argand (der.) y diagrama de Nyquist

Con ayuda de estos diagramas se pueden definir frecuencias características que están directamente relacionadas con impedancias característica de un sistema, con esto pues, se puede hacer una análisis cualitativo de la mejora que llegue a tener un recubrimiento con respecto a un sustrato sin recubrimiento, o en su defecto, entre diferentes tipos de recubrimientos inmersos en el mismo sistema.

De forma analítica, existen muchos *softwares* capaces de realizar ajustes al comportamiento electroquímico de estas pruebas, gracias a la relación directa entre el comportamiento de un sistema real y el denominado circuito equivalente⁷ (CE). La interpretación de la espectroscopia de impedancia mediante los CE nos da una representación numérica de los procesos físicos y químicos que tienen lugar en el sistema de estudio [26].

1.4.3 Medidas de rugosidad

Todas las superficies poseen irregularidades independientemente que estas no sean visibles al ojo humano. Ha este conjunto de irregularidades se les denomina rugosidad. Para la medición de la rugosidad es posible contemplar algunos parámetros como la dirección transversal o la forma de las irregularidades, sin embargo, lo más común es hacer las mediciones respecto a la dirección de las alturas.

⁷ Circuito equivalente, es un circuito eléctrico constituido por un conjunto discreto de componentes eléctricos; principalmente resistencias y capacitancias. El cual es capaz de semejar el comportamiento real de los recubrimientos debido a las analogías con el comportamiento lineal de carga y potencia del mismo. [8]

Para la realización de la medición del perfil superficial se ocupa un equipo conocido como “rugosímetro”, *Figura 11*; el cual consta de una aguda punta de diamante, que va recorriendo la superficie, capaz de detectar cualquier diferencia en el sentido vertical, que por medio de un transductor se amplifica en una señal eléctrica representada en una gráfica [23].

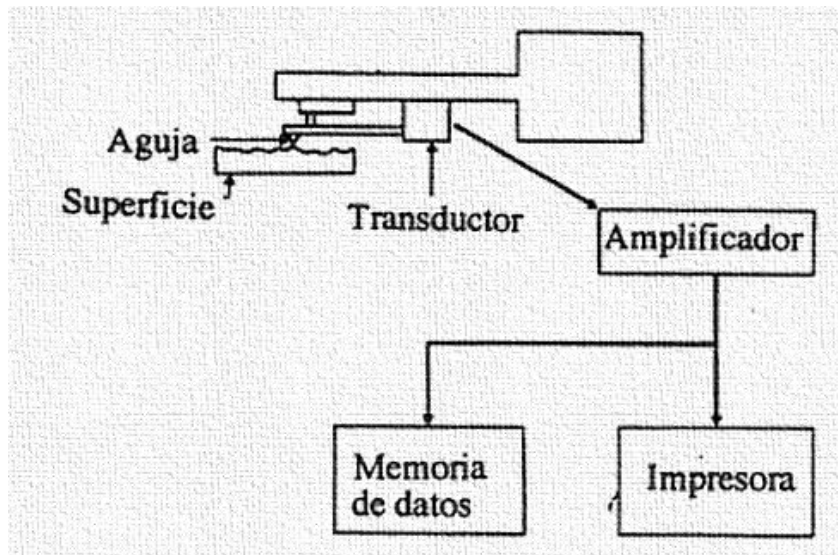


Figura 11.- Esquema del rugosímetro [23].

Finalmente, con estos datos se obtiene un parámetro denominado, rugosidad media (R_a).

$$R_a = \frac{1}{l_c} \int_0^{l_c} |y(x)| dx \quad (\text{viii})$$

Donde l_c es la longitud de evaluación, mientras que $y(x)$ es el desplazamiento en la dirección y con respecto a x .

Además de R_a , existen otros parámetros de rugosidad como: R_p que es la altura del pico máximo con respecto a la media; de manera paralela se tiene R_v , que es la profundidad máxima de valle; y finalmente esta R_t , que se conoce como parámetro de rugosidad y es equivalente a la suma de R_p y R_v .

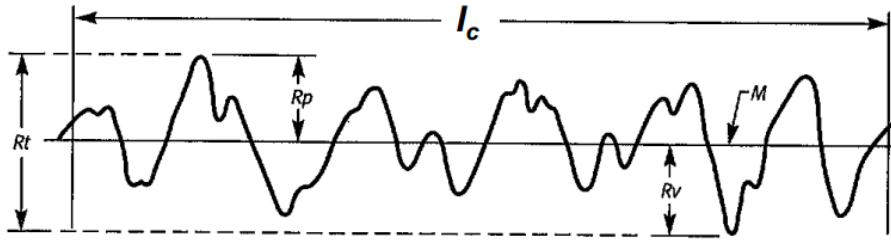


Figura 12.- Parámetros de rugosidad [autor].

1.4.4 Calorimetría diferencial de barrido

La técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido o DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), se realiza con un dispositivo capaz de medir el flujo de calor que entra o sale de una muestra, dichas mediciones las hace con respecto a una referencia, de ahí el nombre diferencial; además, puede calentar la muestra en función de un aumento lineal de la temperatura. Las mediciones de temperatura y flujo de calor están relacionados con las transiciones de fase de un material [27].

Para este trabajo, esta técnica se utilizó para determinar la temperatura óptima de curado⁸ de los recubrimientos modificados, la cual está asociada al pico exotérmico de la curva del DSC como se muestra en la *Figura 13* [29].

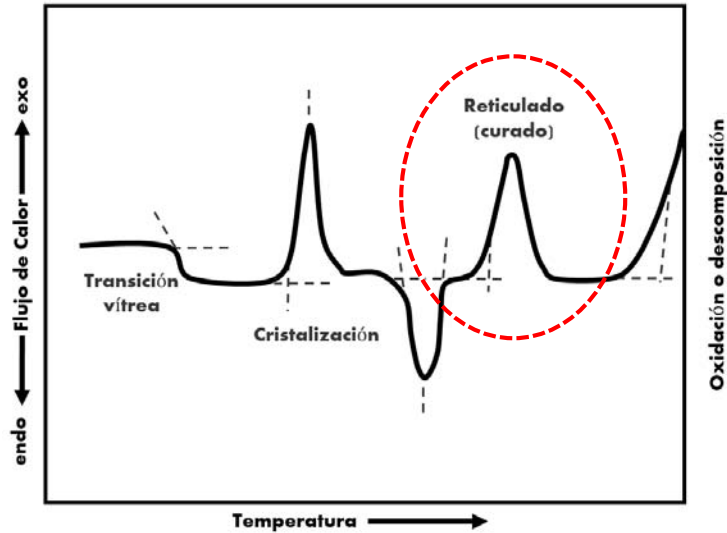


Figura 13.- Esquema termo-gráfico de un DSC

La integral debajo del pico DSC, y sobre la línea base, equivale al cambio total de la entalpía del proceso. Este cambio de entalpía equivale a su vez al flujo de calor.

$$\int \left(\frac{dH}{dt} \right)_{muestra} = \Delta H_{muestra} \quad (ix)$$

⁸ El curado de un polímero se produce cuando las cadenas individuales forman fuertes enlaces con otras cadenas, a este proceso se le conoce como *crosslinking*. Al igual que la cristalización, este proceso de ordenamiento de la cadena y la formación de enlaces es exotérmica [27].

Suponiendo que la capacidad calorífica de la referencia es constante sobre el rango de temperaturas del pico, la diferencia de entalpías de la referencia se puede omitir por estar arriba de la línea base. Y definiendo la capacidad calorífica de la siguiente manera:

$$C_p = \left(\frac{dq}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \quad (x)$$

Si la velocidad de barrido de la temperatura es igual a la diferencial de la temperatura con respecto al tiempo $\left(\frac{dT}{dt} \right)$ y usando la regla de la cadena obtenemos:

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right) = \frac{dH}{dt} \frac{dt}{dT} \quad (xi)$$

En donde $\left(\frac{dH}{dt} \right)$ el cambio en la línea de base del termograma, mientras que la última derivada corresponde al inverso de la velocidad de barrido de la temperatura. Par mediciones diferenciales, se determina la diferencia en la capacidad calorífica de la muestra y de la referencia [27].

$$\Delta C_p = C_p (muestra) - C_p (referencia) \quad (xii)$$

$$\Delta C_p = \Delta \left(\frac{dH}{dT} \right) = \Delta \frac{dH}{dt} \frac{dt}{dT} \quad (xiii)$$

1.4.5 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico o TGA (*Thermogravimetric Analysis*) es una técnica analítica utilizada para determinar la estabilidad térmica de un material y su fracción de componentes volátiles mediante la supervisión del cambio de peso que se produce como una muestra que se calienta. La medición se lleva a cabo normalmente en el aire o en una atmósfera inerte, tal como helio o argón, y el peso se registra como una función de aumento de la temperatura. En ocasiones, la medición se realiza en una atmósfera pobre de oxígeno (1 a 5 % de O₂ en N₂ o He) para reducir la velocidad de oxidación [30].

Los equipos que hacen TGA se pueden dividir en dos tipos: de equilibrio vertical y horizontal. Los de balance vertical tienen una bandeja de muestras que cuelga de la balanza o se encuentra por encima de la balanza en un tallo de la muestra, por otro lado, los de balance horizontal normalmente tienen dos cacerolas (muestra y referencia) y pueden realizar también DSC.

En general, el análisis de TGA se lleva a cabo en una atmósfera oxidante con una rampa de temperatura lineal. La temperatura máxima se selecciona de modo que el peso de la pieza es estable al final del experimento, lo que implica que todas las reacciones químicas se han completado (es decir, todo el carbono se quema dejando tras de óxidos metálicos).

Este enfoque proporciona dos importantes piezas numéricas de información: contenido de ceniza y la temperatura de oxidación. Si bien la definición de contenido de cenizas es inequívoco, la temperatura de oxidación se puede definir de muchas maneras, incluyendo la temperatura máxima de la tasa de pérdida de peso ($\frac{dm}{dT_{max}}$) y la temperatura de inicio de la pérdida de peso (T_{inicio}). En primer lugar, debido a la iniciación gradual de transición (a veces hasta 100 ° C) puede ser difícil determinar precisamente T_{inicio} [30].

Capítulo 2: Desarrollo experimental

Para el desarrollo integral de los objetivos planteados en el grupo iiDEA, desalación y energías alternas, se realizó un convenio de trabajo con el Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados, CENISA, de la Facultad de Ingeniería, el cual cuenta con el equipamiento necesario para la síntesis de recubrimientos mediante la ruta de *sol-gel* en la universidad. El punto de partida fue estudiar la formulación *sol-gel* que tiene el grupo CENISA para después estudiar las posibilidades reformulación para las condiciones de operación de la Desaladora Modular Geotérmica.

Por lo tanto, primero se desplegará la química del proceso junto con la propuesta para la optimización del recubrimiento. Después se continuará con la explicación del proceso experimental para la síntesis del recubrimiento, su deposición, tratamiento de curado y se concluirá con la explicación de las técnicas de caracterización.

2.1 Hidrofobicidad en los recubrimientos sol-gel

Con base en la investigación del estado del arte, se detectaron diferentes maneras para mejorar u optimizar las propiedades protectoras de los recubrimientos *sol-gel*, entre las que destacan: la optimización de los tiempos y temperaturas en el proceso de curado, la modificación de parámetros, como el pH durante la síntesis del *sol-gel*; la incorporación de nano-arcillas [18]; la adición de inhibidores de corrosión [12, 31,32] y la modificación de las propiedades hidrofóbicas [21, 31, 33,34]. Esta última fue la vía por la cual se decidió realizar la mejora, ya que los recubrimientos *sol-gel* base sílice, al tener como matriz organosilanos permiten la incorporación de grupos fluoralquisilano capaces de generar variaciones en la energía superficial del mismo [20,34]. El resultado es un mayor efecto hidrofóbico en la superficie de estos recubrimientos. Los compuestos fluorados son los llamados tensoactivos o surfactantes.

Las superficies metálicas, en general, suelen ser polares con una distribución homogénea de los enlaces de hidrógeno que lo constituyen. Para que el recubrimiento sea una superficie hidrófoba exitosa se debe de mitigar, lo mayor posible, los enlaces de hidrógeno y proteger la superficie del sustrato de la interacción con el agua, a través de la creación de una interface no polar. Esto se dará cuando los hidrógenos de los grupos hidroxilo sean eliminados por la formación de enlaces de oxano con un grupo de organosilanos, lo que proporcionará como resultado un comportamiento hidrofóbico en la superficie [25].

Cabe destacar que los recubrimientos que usan sílice como base, tienen la característica de poseer una excelente adherencia en sustratos de aluminio, debida al enlace covalente que se genera entre los óxidos nativos del sustrato y el recubrimiento (Al-O-Si), en el momento de la reacción de condensación entre los hidroxilos de metal (Al-OH) y los grupos hidrolizables de los alcóxidos [19, 32, 33,34].

Finalmente, se decidió incorporar dos diferentes tipos de compuestos tensoactivos, a base de perfluoroalquilos, como dopantes. Este tipo de dopante incorporado en formulaciones *sol-gel* con 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano como precursor (tal y como la emplea el laboratorio *sol-gel* CENISA), presenta mejoras en las propiedades hidrofóbicas del recubrimiento [33,34].

2.2 Descripción experimental

Como ya se había mencionado antes, el laboratorio *sol-gel* del CENISA, cuenta con una formulación propia para este tipo de recubrimientos para aleaciones de aluminio, a dicha formulación se le incorporó dos diferentes tipos de dopantes

El primero de estos dos dopantes es una emulsión de flúor llamado *FE-5000 un producto de la compañía Chemguard*; y el segundo es un *Tetradecafluorohexano (TDFH) de Sigma Aldrich*. Ambos dopantes se van a incorporar en el proceso de síntesis del recubrimiento en diferentes proporciones para posteriormente evaluar qué proporción de dopante es la óptima. En relación al *FE-5000*, la emulsión consta de un fluoropolimero de cadena corta, seis C, producto de la síntesis de un telómero. Mientras que el *TDFH* de *Sigma Aldrich*, es una mezcla de hexanos perfluorados al 95%. Para más información al respecto en el anexo se encuentran las *Fichas de datos* de ambos dopantes.

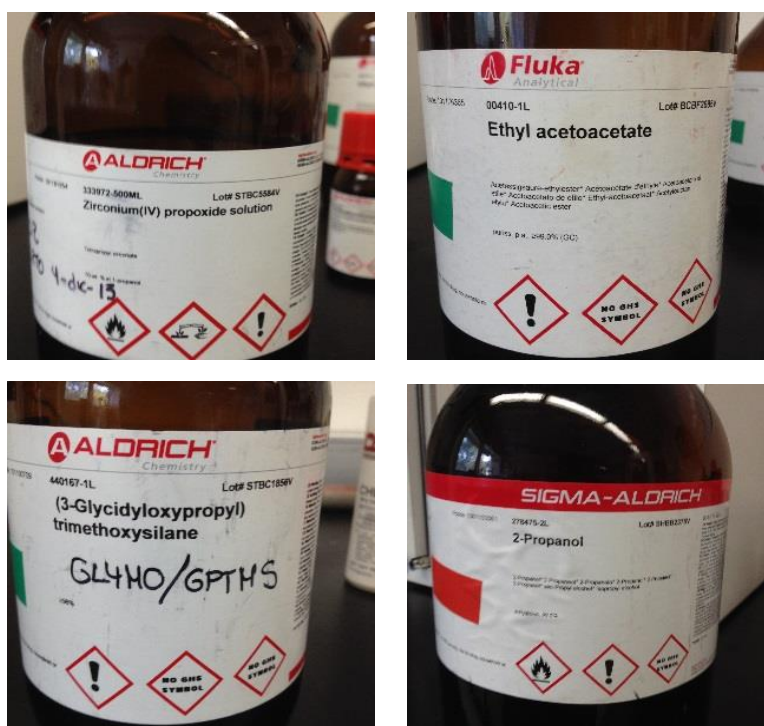


Figura 14. - Precursores *sol-gel* [autor].

El material que se ocupó en este estudio como sustrato metálico de referencia fue aluminio de la serie 1060, en placas de 3 x 3 (cm). Para la preparación del primer *sol*, el *sol* inorgánico, se ocupó IV-tetrapropoxido de óxido de zirconio (TPOZ ó $C_{12}H_{28}O_4Zr$) como el precursor inorgánico y acetoacetato de etilo (ETac ó $C_6H_{10}O_3$), mientras que el *sol* orgánico se preparó con 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTM ó $C_9H_{20}O_5Si$) y 2-Propanol (C_3H_8O); todas suministradas por *Sigma-Aldrich*, *Figura 14*.

2.2.1 Preparación

Se prepararon 6 diferentes muestras; tres de ellas con el dopante **FE-5000** y las otras tres con el **TDFH**. Para cada dopante se realizaron tres diferentes concentraciones: 10, 20 y 30 por ciento en peso del contenido total de silanos empleados en la solución *sol-gel*.

El proceso para la realización de la síntesis del recubrimiento *sol-gel* consiste en la preparación de dos *soles*; para el primero se mezcla ETac con TPOZ en presencia de agua ácida con agitación por ultrasonidos. Posteriormente, se prepara el *sol* 2 de manera similar que al anterior mezclando 2-Propanol con GPTMS en agua ácida. A este segundo *sol* se adicionan las distintas concentraciones de los dopantes especificados en la *Tabla 4*.

Las proporciones se calcularon con base en el contenido de silanos del GPTMS en porcentaje en peso.

Una vez suministradas las proporciones se agitará para obtener una emulsión homogénea. Finalmente, se obtiene el “*sol final*” mezclando los dos anteriores también con agitación con ultrasonidos.

Tabla 4 –Muestras con dopantes [autor].

Muestra	Dopante	Proporción
CH_10%	FE-5000 <i>Chemguard</i>	10% (0.260 ml)
CH_20%		20% (0.515 ml)
CH_30%		30% (0.770 ml)
SA_10%	TDFH <i>Sigma-Aldrich</i>	10% (0.260 ml)
SA_20%		20% (0.515 ml)
SA_30%		30% (0.770 ml)

2.2.2 Deposición del recubrimiento y tratamiento térmico.

La deposición de los recubrimientos *sol-gel* es muy variada, desde una inmersión controlada (*dip coating*), un centrifugado (*spin coating*), pulverización (*spray coating*), etcétera. Sin embargo las más utilizadas son las dos primeras, ya que con ellas se puede tener un mejor control del proceso [20,35].

Una vez realizada la síntesis del recubrimiento es necesario hacer la deposición del mismo en el sustrato. Se realizará mediante la técnica de deposición conocida como *spin coating*. Este procedimiento es utilizado principalmente para realizar la deposición de películas delgadas en superficies planas. El proceso consiste básicamente en dispersar el fluido sobre la superficie plana mediante el efecto centrífugo que se genera al girar el sustrato a alta velocidad, con la finalidad de adelgazar la película [32]. Para esto, es necesario tener control de la viscosidad en el *sol* 3. Ya que, si la viscosidad es muy elevada, este *sol* va oponer más resistencia a deformarse y no cubrirá de manera óptima el sustrato, por el contrario, si la viscosidad es muy baja, el recubrimiento no va adherirse de manera correcta y el fluido saldrá del sustrato.

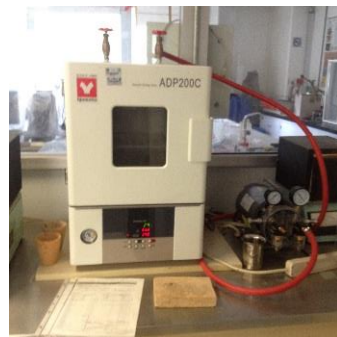
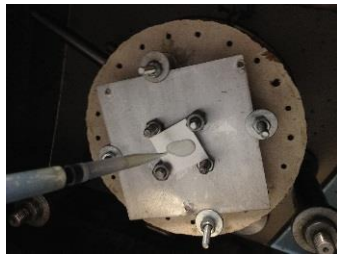
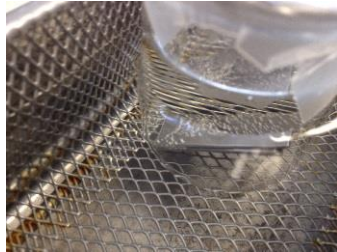
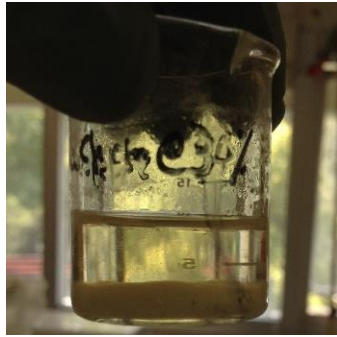
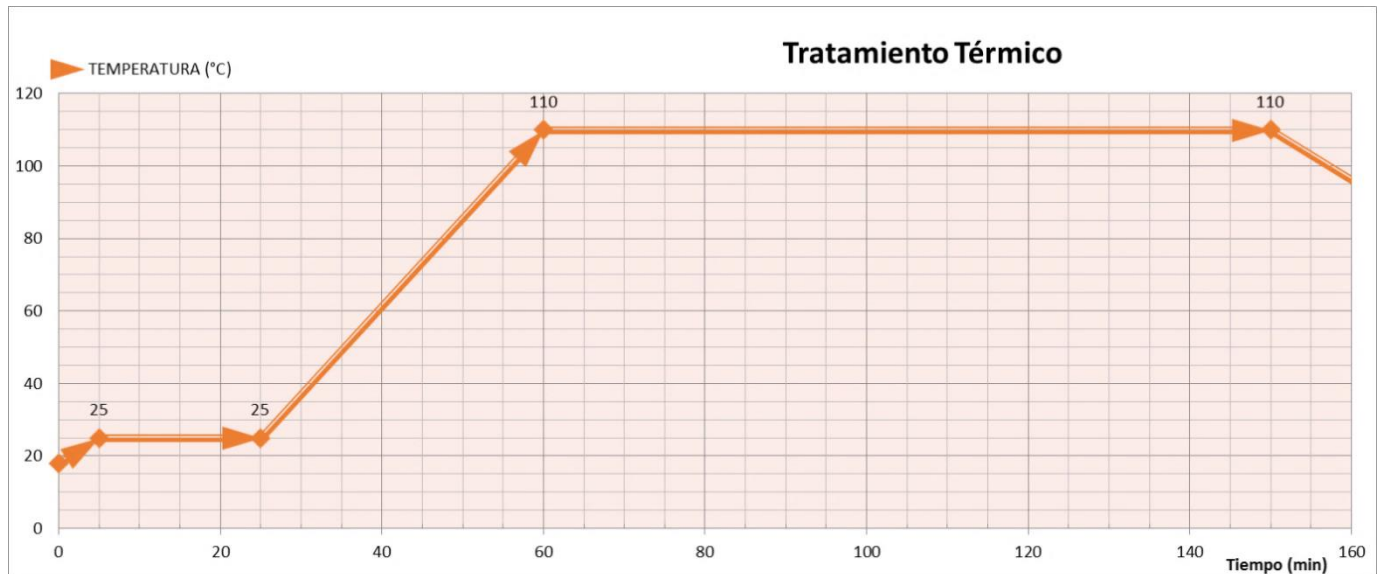


Figura 15.- Sedimentación del CH₃₀%, lavado de placas, deposición del *sol-gel* y horno del TT (de arriba abajo) [autor].

Se ha observado y medido en el laboratorio de *sol-gel* que existe una mejora con la implementación de un lijado superficial previo a la deposición [19,32].

Este lijado se realizó con lija 220 hasta el momento en que el patrón de la lija en la placa presente líneas paralelas, repartidas de manera homogénea sobre la superficie de la misma. Una vez hecho esto, se pusieron las placas en el ultrasonido por 10 minutos, se secaron y se colocaron en el dispositivo *spin coating* con 0.65 ml de cada muestra, durante 28 segundos. Para cada dopante se sacaron tres proporciones diferentes, por lo que se obtuvieron 6 diferentes muestras para analizar; sin embargo, en el dopante *FE-5000* de *Chemguard*, en las proporciones de 20 y 30 se observó una fina sedimentación como se muestra en la imagen izquierda superior, la cual fue mayor en la proporción de 30. Por lo anterior se decidió sacar una muestra extra de cada proporción con dicha sedimentación mezclada antes de ser depositada; estas placas se identificarán por la letra *_M_* de mezclado. Por tal motivo, al final se obtuvieron 8 diferentes muestras de *sol-gel* con dopante. Para comparar las diferentes proporciones de los dopantes, en algunas técnicas de caracterización fue necesario realizar dos muestras referencia, uno con el sustrato sin recubrimiento (blanco) y uno con un recubrimiento *sol-gel* sin ningún tipo de dopante (sin).

Las placas de aluminio, después de efectuarse la deposición, se sometieron a un tratamiento térmico de curado, en un horno ADP200C de *Yamato Scientific America, Inc.* En el que sometió a todas las muestras al mismo proceso de curado, el cual, es descrito en la siguiente imagen.



Este proceso térmico **Figura 16.- Gráfica del proceso de curado [autor].** para este tipo de horno, y en él se observa que en un primer paso se lleva la temperatura a 25°C durante 20 minutos; posteriormente, de manera lineal se elevará la temperatura hasta 110°C en 35 minutos; ahí se mantendrá la temperatura por hora y media más para que finalmente se deje enfriar el horno hasta temperatura ambiente (no se aprecia está pendiente en la *Figura 16* debido a que el proceso fue muy lento y salía de la escala propia del tratamiento térmico).

Las placas se retiraron del horno, una vez que este se enfrió, y se midieron los espesores de las mismas. Las medidas de espesor se hicieron con un medidor de espesores comercial, mediante la mecánica de discretizar la superficie en nueve zonas diferentes para cada plaquita, mediante una cuadrícula imaginaria compuesta de tres filas y tres columnas. Los espesores promedio de las mismas se exponen en la *Tabla 5*.

Tabla 5 –Espesores de las muestras [autor].

Placa	Espesor promedio (μm)	Desviación estándar (%)
Sin	1.99	21.7
SA_10%	2.27	16.1
SA_20%	1.83	27.1
SA_30%	1.74	24.7
CH_10%	2.02	26.7
CH_20%	2.03	27.1
CH_30%	2.36	13.6
CH_M_20%	1.78	20.2
CH_M_30%	2.59	12.0

Como se puede observar en la columna de la desviación estándar en la *Tabla 5*, los recubrimientos generados mantienen un acabado superficial homogéneo, y general podemos decir que los mismos tienen un espesor cercano a los 2 μm .

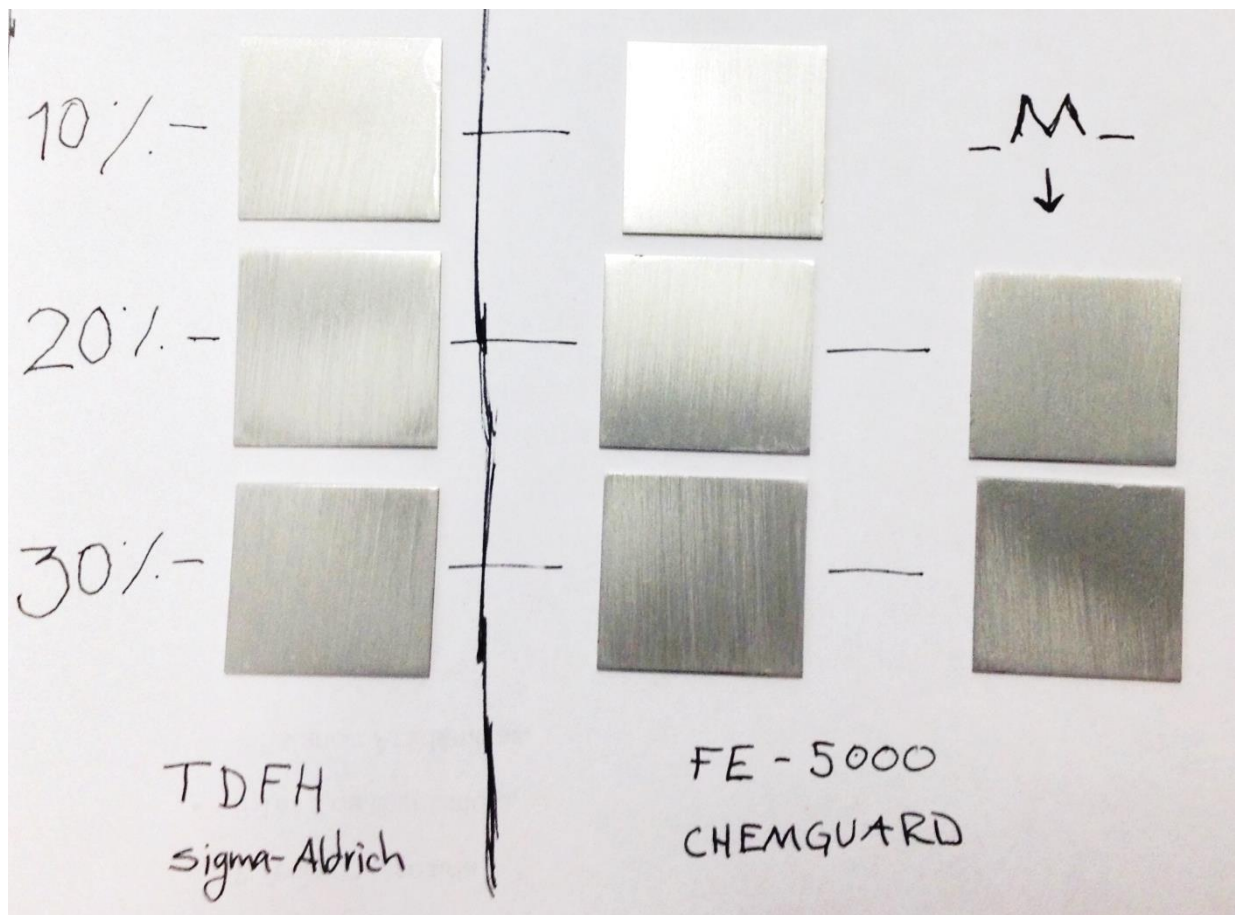


Figura 17.- Muestras finales [autor].

Al final se contó con 8 diferentes muestras con dopantes, mientras que el “blanco” y el “sin” no se evaluarán con todas las técnicas de caracterización, debido a que no en todas las técnicas es necesario realizar comparativas con el sustrato en blanco y con el recubrimiento sin dopantes.

2.3 Caracterización del recubrimiento

Para poder evaluar el comportamiento de los dopantes dentro de los recubrimientos, es necesario hacer uso de diferentes técnicas, dependiendo el tipo de propiedad que se desee evaluar. Se van a dividir las técnicas de caracterización en tres grandes grupos: caracterización térmica, superficial y morfológica, y finalmente la electroquímica. Esta última es una de las primordiales, ya que, con ella se puede cuantificar la protección contra la corrosión del recubrimiento.

2.3.1 Caracterización Térmica.

Como ya se había mencionado antes DSC y TGA, son dos técnicas usadas para la caracterización de películas *sol-gel* [32,33]. La calorimetría diferencial de barrido se realizó en un equipo DSC2010 de *TA Instruments*, el cual es capaz de determinar la temperatura y el flujo de calor asociado con las transmisiones materiales, como el tiempo o la temperatura, durante las transiciones físicas que son causadas por cambios de fase, de fusión, oxidación y otros cambios relacionados con el calor [28,29]. La medición se hizo con una función rampa de la temperatura, de 20 a 350°C y con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Cabe destacar que para esta prueba fue necesario pesar previamente el contenido que se coloca en la charola.

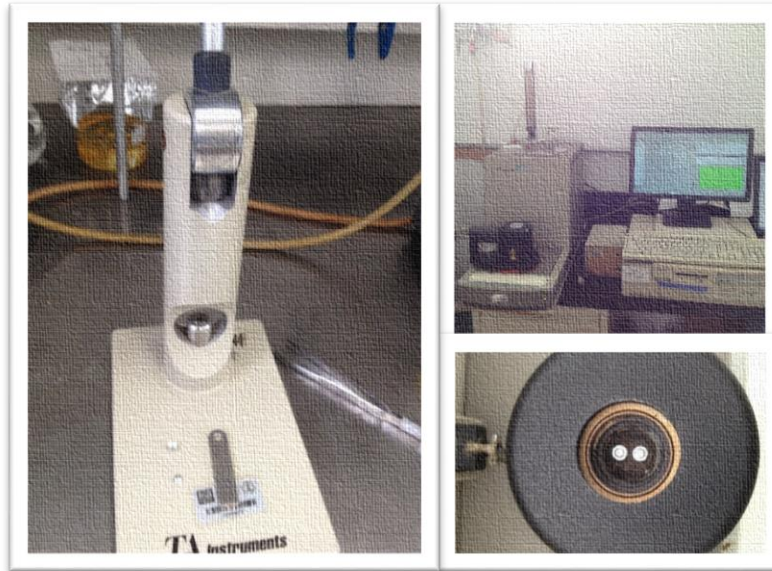


Figura 18.- Calorímetro diferencial de barrido DSC2010. Remachadora de las celdas (izq.), cámara del DSC 2010 (der.) [autor].

Por otra parte, para medir la tasa de cambio en la masa de las muestras, como función de un aumento de la temperatura, se ocupó un equipo TGA Q50 de *TA Instruments*. Este cambio en la masa sirve para detectar cambios de fase debido a la descomposición, oxidación o deshidratación de la muestra, estos cambios están directamente ligados con estructura química, procesamiento y uso final del recubrimiento [21]. Se programó el equipo para que realizase un análisis con una función rampa de temperatura de 25 a 800 °C con una pendiente de 10°C/min

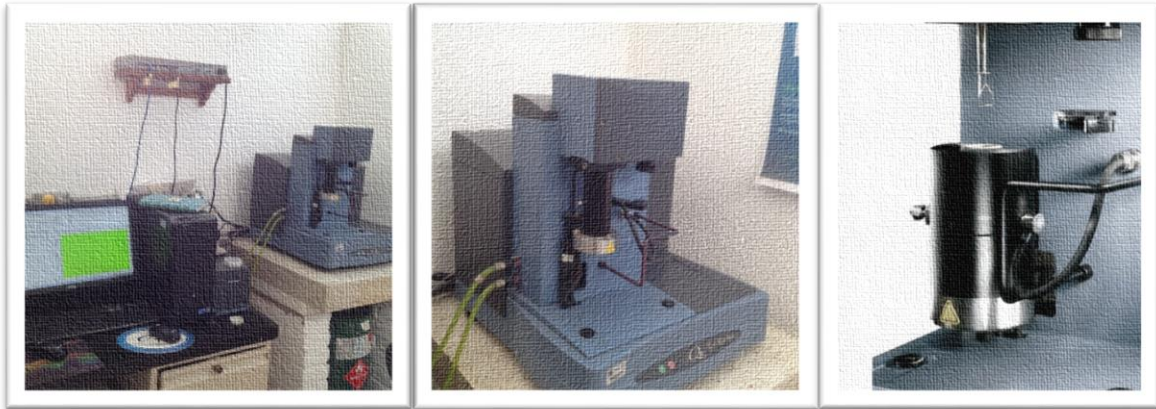


Figura 19. - Analizador termogravimétrico Q50 [autor].

2.3.2 Caracterización superficial y morfológica.

Uno de los principales objetivos que se buscaba lograr al agregar dopantes a la solución *sol-gel* ya existente, fue mejorar las propiedades hidrofóbicas del mismo. Cuando se habla de una superficie hidrofóbica, se refiere a la propiedad que tiene esta para adsorber agua o humedecerse por el agua. En otras palabras, se puede entender como la interacción en la interface creada por una superficie sólida y agua con alto grado de control. Este parámetro se puede cuantificar mediante el ángulo de contacto (AC).

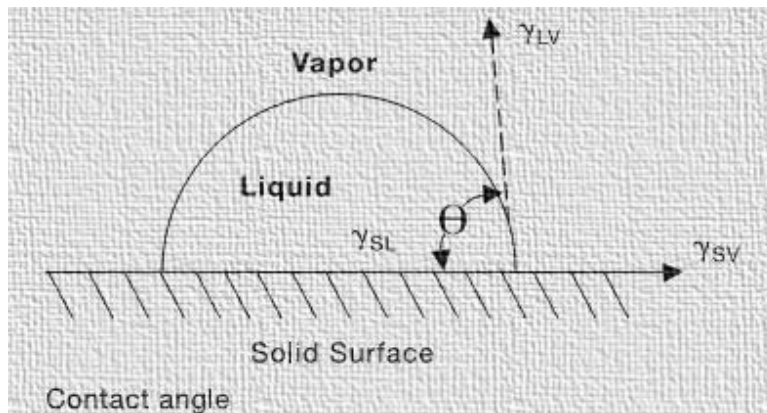


Figura 20.- Ángulo de contacto [25].

El ángulo de contacto es el que forma la superficie de un líquido en contacto con un sólido. El AC depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas del líquido, el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Una superficie se considera hidrófoba, si su AC es mayor a 90° , mientras que si el ángulo es menor a 90° , la superficie se considera húmeda, tomando en cuenta el caso extremo en el que la superficie es menor a 30° donde se considera una superficie hidrofílica.

Para esta prueba se ocupó el analizador de forma de gota (*Drop Shape Analyzer*) de la empresa alemana *Krüess*, el DSA100. En el cual se realizará la medición del ángulo de contacto de las 8 muestras de dopantes, así como del “blanco” y el sustrato “sin”. Con la finalidad de confirmar la repetitividad de los resultados se realizaron dos mediciones de AC en cada una de las muestras.

La hidrofobicidad en la superficie depende mucho de la composición química de esta, como ya lo hemos visto, pero esta propiedad también depende en parte de la topografía superficial [36]. Para realizar este estudio se utilizó un medidor de rugosidad superficial SJ-310 de la marca *Mitutoyo*.



Figura 21. - Microscópico electrónico de barrido [autor].

Con la finalidad de generar una estadística de rugosidad en las placas, se realizarán tres mediciones en cada una de ellas, presentando al final un promedio de los parámetros de rugosidad.

Finalmente, para completar la caracterización morfológica, se ocupará la técnica de electrones retro proyectados de un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL, JSM-5900LV, con una resolución de 62 eV. El cual está equipado también, con un espectrómetro de energía dispersada de Rayos X o EDX (*Energy-Dispersive X-ray*), con el cual se va a obtener la composición química en la superficie de los recubrimientos.

2.3.3 Caracterización del comportamiento a la corrosión.

La evaluación del comportamiento a la corrosión del recubrimiento *sol-gel* modificado se llevó a cabo mediante la espectrometría de impedancia electroquímica. La celda electroquímica se mantuvo a una temperatura de 85°C mediante un baño térmico. Esta temperatura corresponde a la de operación en los intercambiadores de calor que emplean fluido geotérmico de media y baja entalpía [1-4]. La disolución de trabajo que se utilizó corresponde a un fluido geotérmico obtenido del pozo en activo ubicado en Puertecitos, en la península de Baja California⁹.

⁹ Las especificaciones de este fluido se encuentran en el Anexo B, el cual es un trabajo personal de la Dra. Rosa María Prol Ledesma del Instituto de Geofísica de la UNAM.

Se ocupó un potenciostato Gill AC de *ACM Instruments*, con una configuración de tres electrodos en la celda electroquímica: como electrodo de trabajo se ocupó cada una de las muestras recubiertas, las cuales tuvieron un área de exposición de 1.389 cm²; un electrodo de referencia (KCl) y como electrodo auxiliar una lámina de grafito.

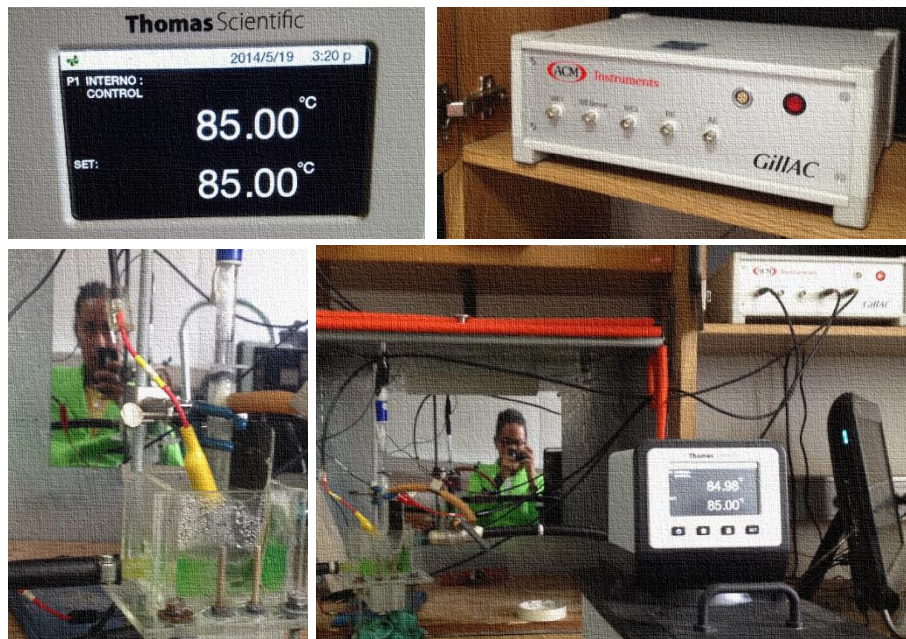


Figura 22.- Prueba EIS [autor].

La celda electrolítica empleada estuvo constituida por un tubo de acrílico de 60 mm de diámetro, fijada a la pared donde se colocó el electrodo de trabajo. A su alrededor se colocó una cámara de temperatura controlada. Una vez montada la celda con los tres electrodos, y permitiendo que el sistema se estabilizara con el electrolito de trabajo (20 minutos) con una temperatura de 85°C, se empezó a realizar la prueba. La frecuencia de barrido fue de 10^{-1} Hz a 10^4 Hz, con 51 puntos por prueba. Las mediciones se realizaron en 0, 24 y 96 horas de inmersión en el fluido geotérmico.

Capítulo 3: Resultados y análisis.

Una vez realizadas las pruebas de caracterización del recubrimiento, abarcando desde su comportamiento térmico hasta sus propiedades protectoras, resulta necesario realizar un análisis comparativo entre ellas para encontrar, no sólo la respuesta del recubrimiento a un electrolito específico, sino indicios de la manera de poder seguir mejorando el recubrimiento para que sea apto de trabajar en las condiciones de operación de los dispositivos de desalación.

3.1 Estudios térmicos

Los estudios térmicos realizados a las muestras con diferentes dosis de dopantes se analizaron mediante DSC y TGA con la finalidad, primeramente, de proponer una temperatura de curado óptima para este tipo de recubrimientos dopados. En los recubrimientos la temperatura óptima de curado ocurre cuando la mayor cantidad de cadenas individuales forman fuertes enlaces con otras cadenas a su alrededor, formando la matriz polimérica, debido al enlace covalente entre los elementos que la componen Si-O-Si [19, 28, 33, 37,38].

3.1.1 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.

Se decidió presentar el análisis de los resultados térmicos de manera conjunta, ya que la interpretación de una de las pruebas involucra a la otra y viceversa.

Empezando con el análisis de la gráfica de calorimetrías, en donde se presentan los resultados de las pruebas de DSC de las diferentes formulaciones de dopante.

En la *Figura 23*, se distingue notoriamente una región próxima a la de un pico exotérmico, generalmente este pico está asociado a la temperatura de curado lo indicado anteriormente en la *Figura 13*. Esta región se encuentra en las cercanías de los 215°C, situando a la temperatura de curado entre los 213° y los 225° centígrados. Es justamente en este rango en dónde se encuentra la temperatura óptima de curado del recubrimiento, lo que ayudará a tener una mejor reticulación de la película *sol-gel* [28]. De este modo, de manera menos clara, se alcanza distinguir una región endotérmica a los 170°C; que se distingue más en la curva SA 10, mientras que en el resto de las curvas es apenas apreciable. Este valle endotérmico puede estar relacionado con la eliminación de una capa intermedia de agua, débilmente unida a la matriz, que cuente con una pequeña fracción de carbonatos [19]. Finalmente, sin ser menos importante, es plausible en todas las curvas un decremento de la temperatura, cercano a los 85°C, que se ha correlacionado con la presencia de una capa intermedia de agua [19,24].

Debido a las limitaciones técnicas del equipo, los análisis de DSC solamente se pudieron realizar hasta 350°C por lo que no se cuenta con información de entalpías de formación por arriba de esta temperatura. No obstante, esta información se puede inferir con los resultados obtenidos por TGA que alcanzaron los 850°C.

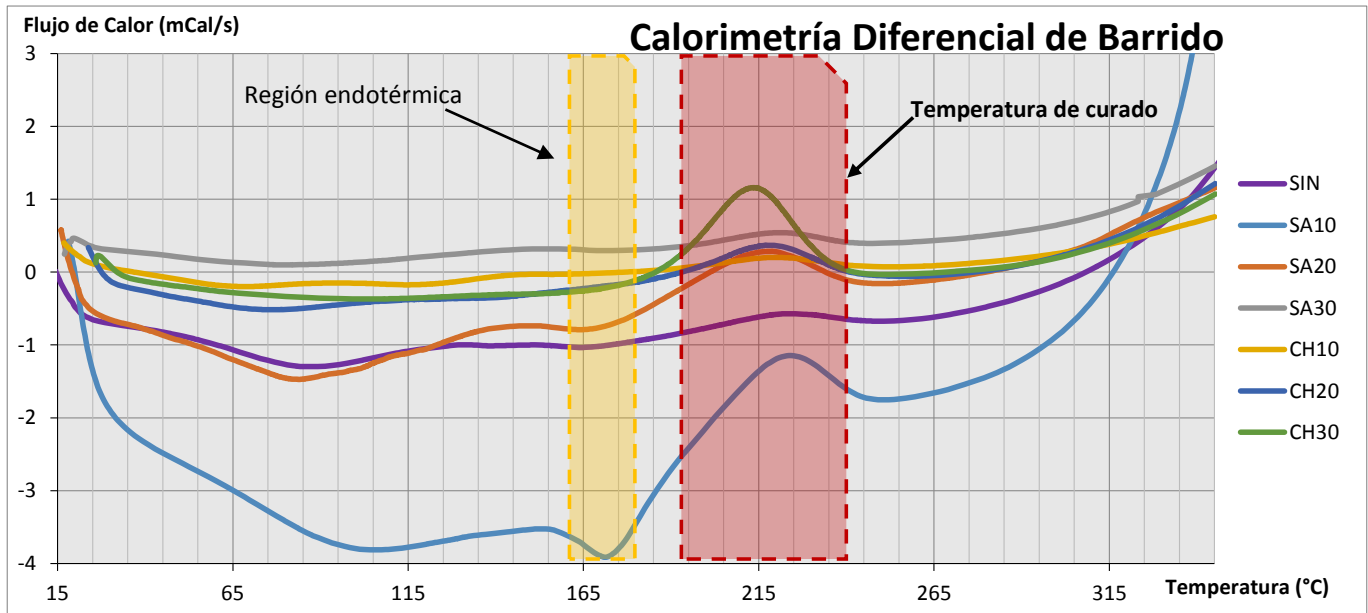


Figura 23.- Gráfica de calorimetrías de las muestras

Con respecto al análisis termogravimétrico de las muestras se observa, en la *Figura 24*, de manera general tres disminuciones importantes en el porcentaje en peso de acuerdo a la derivada obtenida para cada medida. La primera disminución encontrada alrededor de los 110°C está asociada a la remoción de fase acuosa de las capas más externas de la matriz polimérica [19,32], la cual representa aproximadamente el 10% de pérdida de masa. La segunda disminución está asociada a la temperatura de curado de cada muestra identificada en los resultados de DSC. A esta temperatura se le asocia a la mayoría de las muestras una pérdida del 20% del peso. Esta disminución probablemente está coligada con la pérdida de solventes de la condensación *inter e intra* molecular [19,37]. En la tercera y última caída del porcentaje en peso de los recubrimientos se encuentra un pérdida del 60% (± 10) con un pico exotérmico alrededor de los 360°C resultado de la descomposición de los grupos orgánicos del GPTMS en la película híbrida [37-39].

Estos cambios indican claramente la hibridación entre partes orgánicas e inorgánicas. Posteriormente, después de los 450°C se aprecia que ya no se presenta ningún tipo de variación importante del peso de las muestras, lo que indica que a partir de este punto ya no hay procesos térmicos que se desarrollen. Finalmente a partir de los 600°C se ve una estabilización lineal en la pérdida de peso, la cual se mantiene estable a partir de los 700°C con un porcentaje del residuo de alrededor del 40% del peso inicial, la cual indica el fin de la descomposición, es decir, la calcinación de las muestras. [39].

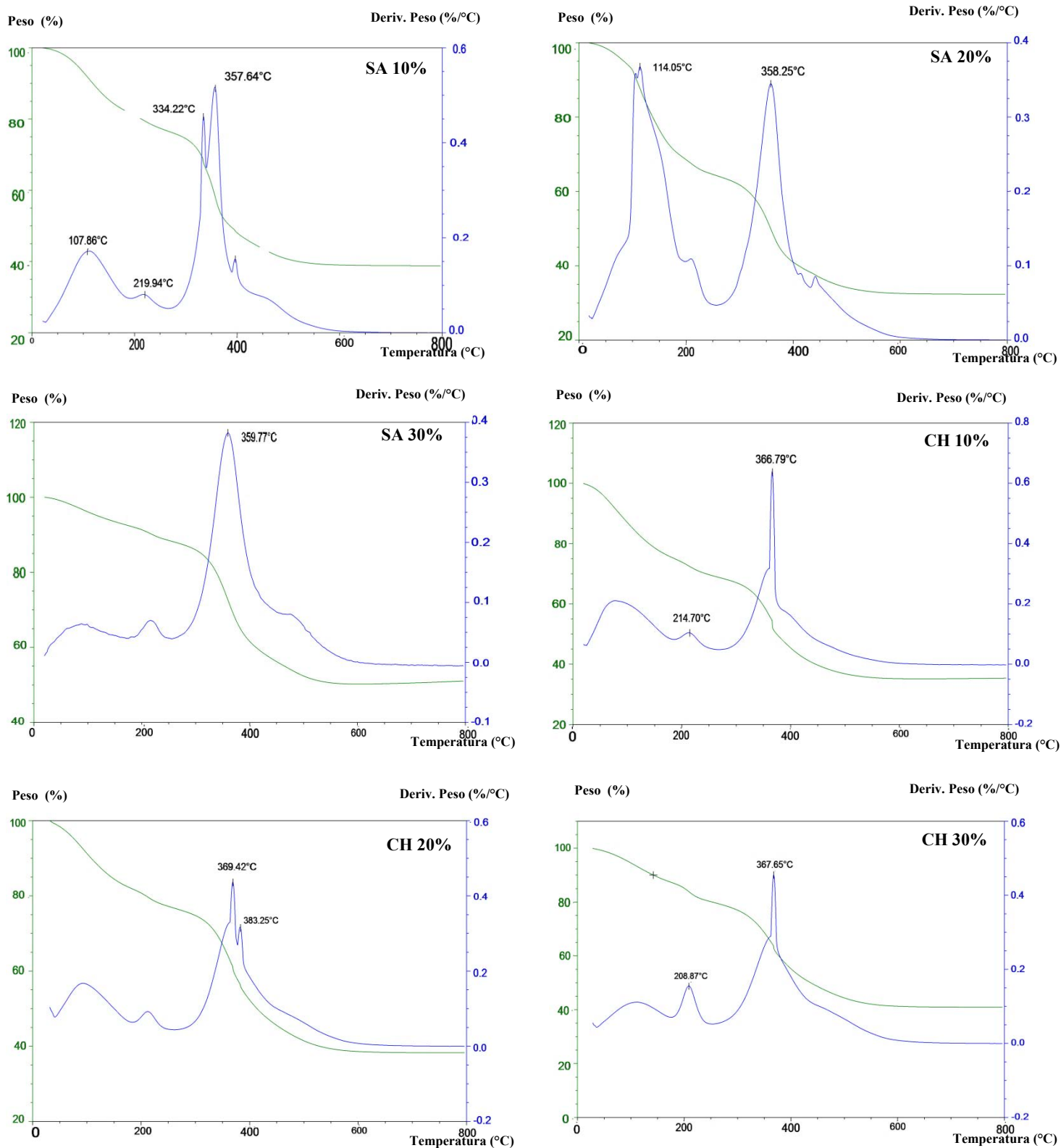


Figura 24.- Análisis termogravimétrico (verde) y derivada del peso con respecto a la temperatura (azul) [autor].

En resumen se pueden resaltar dos aspectos importantes:

- Se puede observar que sin importar el tipo de dopante o la cantidad de éste en la formulación del recubrimiento *sol-gel*, los sistemas no presentan ningún tipo de variación importante por debajo de los 100°C,
- Hay que recordar que estos resultados corresponden a pruebas con muestras líquidas ya que la intención era observar la reactividad de estos sistemas en su fase más volátil, la acuosa, es decir, una vez reticulados los recubrimientos (sólidos), las variaciones de pérdida de peso se minimizan por el hecho de haber evaporado todo tipo de agua y/o solventes atrapados en su matriz polimérica. Por lo tanto, si en estado líquido se verifica que los recubrimientos dopados no presentan cambio alguno por debajo de los 100°C, quiere decir que en estado sólido no habrá tampoco ningún tipo de interacción, con lo que se asegura que el uso de estos recubrimientos dopados en sistemas reales geotérmicos de baja entalpía no cambiará ni alterará su estado físico.

3.2 Estudios de morfología superficial.

Una vez que se ha verificado la estabilidad térmica del recubrimiento *per se*, se analizará el estado hidrofóbico de la superficie del recubrimiento que es la zona de contacto directo con el fluido geotérmico. Este tipo de fluidos es muy rico en iones y en minerales suspendidos en él.

Por tal motivo, es importante comprobar que las propiedades hidrófobas sean las óptimas para este tipo de aplicación. Si el estado de hidrofobicidad es alto, como consecuencia la resistencia a la corrosión también será alta.

3.2.1 Ángulo de Contacto (AC)

La hidrofobicidad de cada uno de los recubrimientos se determinó con base en la medición del ángulo de contacto. Las primeras superficies a evaluar fueron el *blanco*, el cuál presentó un AC de $\sim 67^\circ$, mientras que la muestra *sin dopaje* presentó un valor $\sim 74^\circ$. Este último presentó ya propiedades hidrofóbicas debido a la concentración de silanos inherente a la formulación clásica del recubrimiento [31]. Sin embargo, en las tres proporciones del dopante *TDFH* incorporadas al *sol-gel* no presentaron ninguna mejora significativa con respecto a la muestra *sin dopaje*, ya que sólo las proporciones de 20% y 30% mantienen un AC superior a la muestra referencia de blanco.

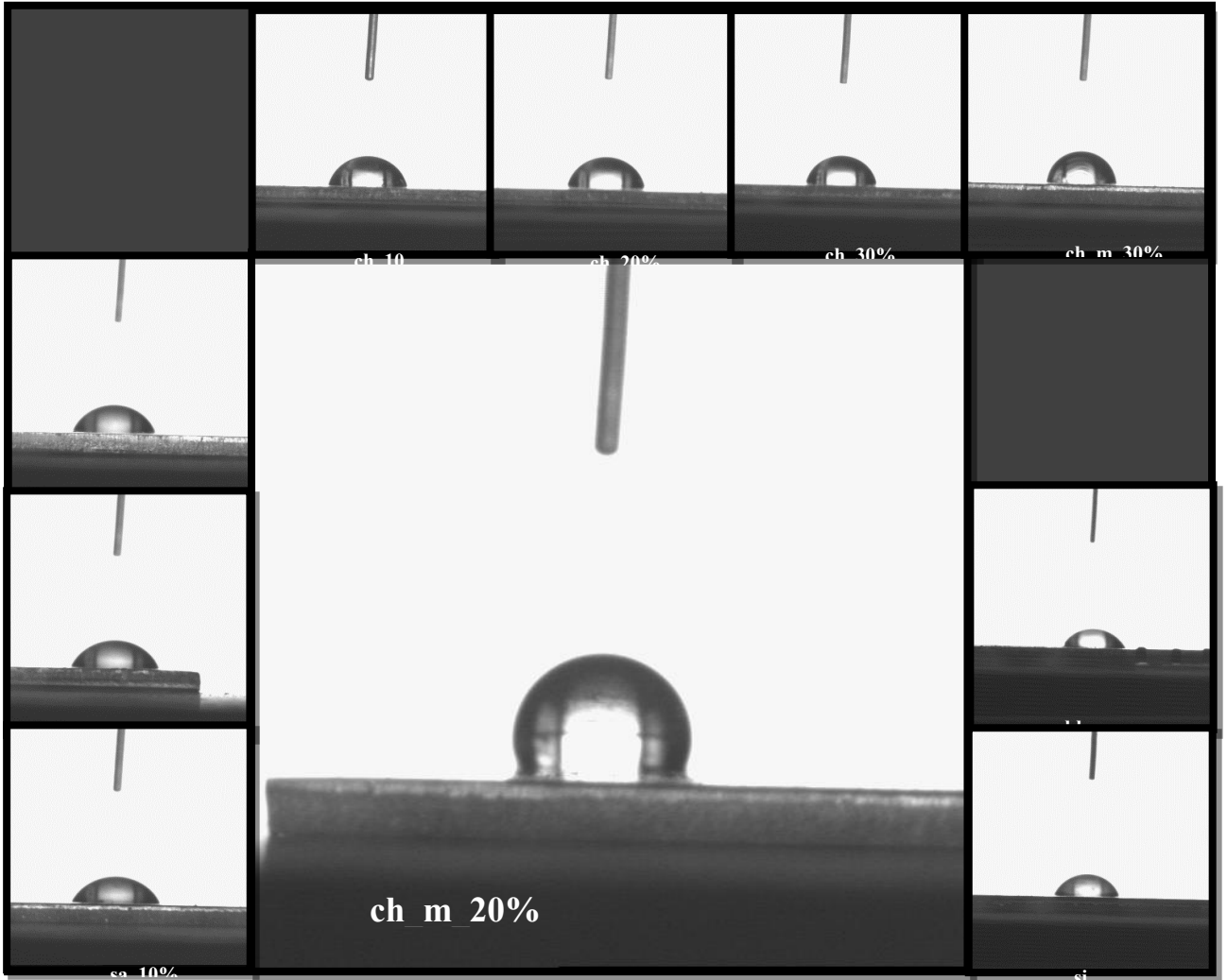


Figura 25.- Ángulos de contacto de las muestras [autor].

Por otra parte, todas las proporciones del dopante *FE-5000* demostraron una mejora considerable sobre todo la muestra CH_M_20% la cual llegó a tener valores de 120° de AC, como se observa en la *Figura 25*. Este resultado realmente es muy satisfactorio, ya que con este valor de ángulo de contacto se puede considerar a la superficie de este recubrimiento con propiedades altamente hidrofóbicas (120°-150° de AC [25]). En relación a las otras proporciones que mostraron mejoras en el aumento del AC la muestra CH_M_30% fue la segunda más alta con 96° seguida de la muestra CH_20% y CH_30% con aproximadamente 90° (*Figura 25*). Ambos casos no dejan de ser menos satisfactorios, ya que sus propiedades hidrófobas se siguen considerando altas.

Tabla 6 –Ángulos de contacto [autor]

Muestra	Vol. [μL]	Área [mm ²]	Temp. [°C]	θ (Izq) [deg]	θ (Der) [deg]	θ (Prom) [deg]
Blanco	0.00808	0.167	23	69	64.4	66.7
Sin	0.01047	0.193	23	72.4	75.3	73.9
SA_10%	0.024	0.34	23	69.5	71.1	70.3
SA_20%	0.024	0.33	23	75.5	77.2	76.4
SA_30%	0.0209	0.3	23	74.3	76.5	75.4
CH_10%	0.023	0.31	23	81.6	83.5	82.6
CH_20%	0.0223	0.31	23	86.3	89.7	88
CH_30%	0.0177	0.26	23	87.2	90.4	88.8
Sistemas que presentaron sedimento						
CH_M_20%	0.0217	0.31	23	118.4	119.3	118.9
CH_M_30%	0.0195	0.28	23	95.7	95.9	95.8

Es innegable la mejora de las propiedades hidrófobas en los recubrimientos que fueron dopados con el *FE-5000*, y más aún en los recubrimientos que fueron depositados con la capa de sedimentos que se había generado previo a la deposición. La disminución de la energía libre en la intercara, sólido-líquido, es probable que se deba a la sustitución de $-OH$, en la matriz de la superficie del recubrimiento por los grupos electronegativos del perfluoro [25,40]. La capacidad hidrofóbica depende de los grupos orgánicos de los precursores, ya que estos grupos son los que toman el lugar de los $-OH$ de las películas durante la síntesis del proceso. Esto origina que al final se obtenga una superficie que no es hidrolizable y que varía con el aumento de las concentraciones del dopante que muestra una limitación al 30% de porcentaje en peso del dopante, probablemente debido al exceso de cadenas de perfluoros que no alcanzan a integrarse en la red de la red de la red del recubrimiento.

3.2.2 Rugosidad.

La morfología de la superficie se analizó, en parte, mediante la obtención de los parámetros de rugosidad¹⁰. Una vez obtenidos estos y en conjunto con los valores de los espesores y la información obtenida por microscopía electrónica de barrido, resulta más fácil realizar la caracterización morfológica superficial de las mismas. La *Tabla 6* presenta los valores de rugosidad de todas las muestras.

¹⁰ Frecuentemente se ocupan los parámetros R_a y R_t para la caracterización de la morfología superficial.

En un principio resalta a la vista que el *sol-gel* sin ningún tipo de dopante es el que tiene menor rugosidad media (R_a), y que este valor ($\sim 0.38\mu\text{m}$) es muy cercano al de las concentraciones del 10% de ambos dopantes. Sin embargo, mientras fueron aumentando las dosis fue aumentando R_a , así como el parámetro de rugosidad, R_t .

Por lo tanto, la morfología superficial depende de la concentración de dopante suministrado, es más, con la misma dosis de dopante pero mezclando los sedimentos en las concentraciones de 20 y 30 del *FE-5000* el aumento en la rugosidad media del 25 y 70 por ciento. Este cambio fue más notorio en R_t , donde el recubrimiento CH_M_30% tuvo un aumento del 135% con respecto al CH_30%, lo que puede ser interpretado como una presencia de agregados de estos sedimentos [19], es decir, los agregados que se depositan en la superficie generan una mayor rugosidad.

Tabla 7 –Parámetros de rugosidad [autor].

Muestra	μm				cP
	R_a	R_p	R_v	R_t	Viscosidad
Sin	0.368	1.251	0.873	2.124	8.50
SA_10%	0.382	1.202	0.653	1.855	10.33
SA_20%	0.492	1.835	1.028	2.863	10.80
SA_30%	0.481	1.562	0.781	2.343	13.97
CH_10%	0.379	1.372	1.114	2.636	11.93
CH_20%	0.552	2.331	1.381	3.712	10.81
CH_30%	0.537	2.598	1.407	4.006	11.81
CH_M_20%	0.760	2.760	1.880	4.640	-
CH_M_30%	1.271	3.955	2.836	6.791	-

Por otro lado, el hecho que la rugosidad aumente a medida que se vaya dopando el recubrimiento *sol-gel* está ligado a la viscosidad de las muestras. Ya que al ser más viscoso, opone mayor resistencia a ser distribuido al momento que se coloca en el *spin-coating* lo que genera las irregularidades en las muestras sin sedimentos, *Tabla 7*.

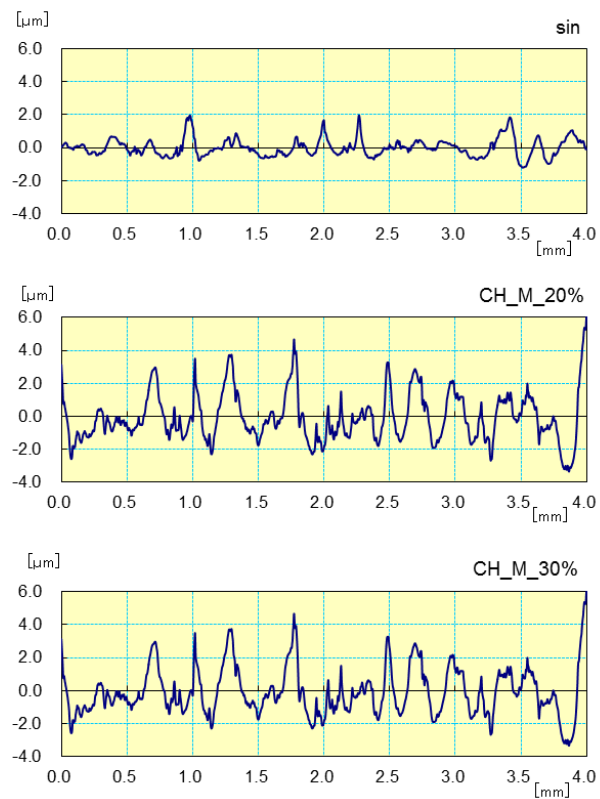


Figura 26.- Perfiles de rugosidad [autor]

3.2.3 Microscopia electrónica de barrido y espectrometría de energía dispersada de Rx.

Con la intención de corroborar la composición química de las partículas depositadas sobre la superficie y la morfología del acabado en las películas, se realizaron las pruebas de SEM y EDX. Gracias al análisis de espectro del EDX, se detectó la presencia de al menos cinco elementos consistentes, y que compone en mayor cantidad la superficie de la película protectora. Cuatro de estos elementos consecuencia directa de la síntesis *per se* del recubrimiento *sol-gel* (C, O, Si, Zr). El quinto elemento corresponde al sustrato; es decir, al aluminio. Este hecho se acredita al ver las imágenes del microscopio electrónico (*Figura 27*), en las cuales, se consigue apreciar a este elemento en color blanco, formando un patrón de líneas paralelas propias del proceso de lijado realizado en todas las placas de aluminios con lija comercial grado 220. Este hecho lleva a la conclusión de que parte del sustrato no se alcanzó a recubrir por la película del *sol-gel*. El porcentaje que se obtiene con EDX no está ligado al área superficial no recubierta sino al peso atómico. Si se requiere tener una aproximación de área no recubierta hay que utilizar un software de procesador de imágenes.

Además de los elementos mayoritarios, las muestras dopadas presentaron pequeñas cantidades de otros elementos. En tres muestras se observó la misma cantidad de magnesio (0.3%) mientras que en dos muestras más se presentaron elementos de F y Cl.

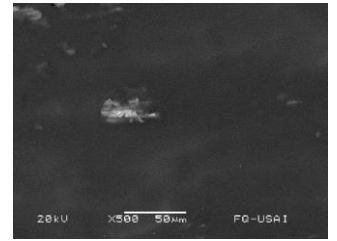
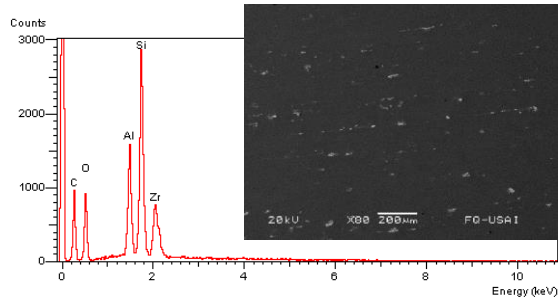
Mientras el F es el elemento con mayor electronegatividad en la tabla periódica, y que como se ha apuntado precedentemente, se tiene una relación directa con la hidrofobicidad superficial. De igual manera, el cloro presenta una alta electronegatividad después del flúor. No es coincidencia que estas dos muestras sean también las que hayan presentado los dos mayores ángulos de contacto, CH_M_20% y CH_M_30%. Como se alcanza a observar en la *Figura 27 (g) y (h)* se distingue una serie de “manchas”, que en ambos casos al aumentar la imagen se distinguen como una serie de conjuntos de partículas esferoidales de diversos tamaños que se agrupan para generar dichos patrones. Estas esferas y de acuerdo al análisis por EDX se asocian con los elementos de Cl y F, que a su vez se relacionan con las muestras más hidrófobas.

En la *Figura 27 (a)*, es la muestra que presenta menos “manchas” blancas; por decirlo de una manera, asociadas al sustrato de aluminio, siendo esta muestra la mejor recubierta visiblemente. Lo que no se puede decir del resto de las muestras, las cuales presentan patrones de lijados muy marcados, como se aprecia en la *Figura 27 (b)* y que se alcanzan a visualizar mejor en la ampliación *x500*.

Un caso particular acontece en las proporciones dopadas con el producto de *Chemguard*. En todas las muestras “CH” se localizan una serie de puntos no muy densos distribuidos por la superficie; estos puntos aumenta en distribución y área a manera en que se fue aumentado la concentración del producto *FE-5000*; y que se hace aún más evidente en las películas provenientes de mezclar los sedimentos, a manera como se ha mencionado con anterioridad.

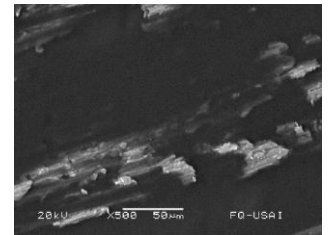
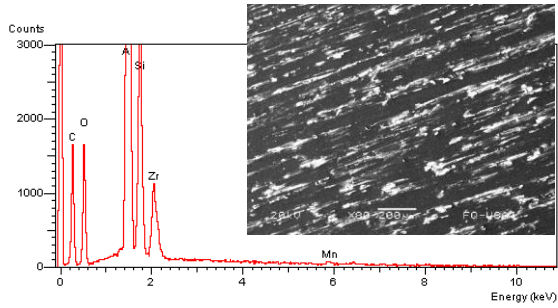
a) SA_10%

Elemento	% de elemento	% atómico
C	47.5	62.76
O	25.9	25.74
Al	5.8	3.40
Si	11.5	6.49
Zr	9.3	1.61
Total	100	100



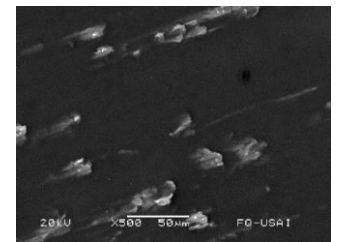
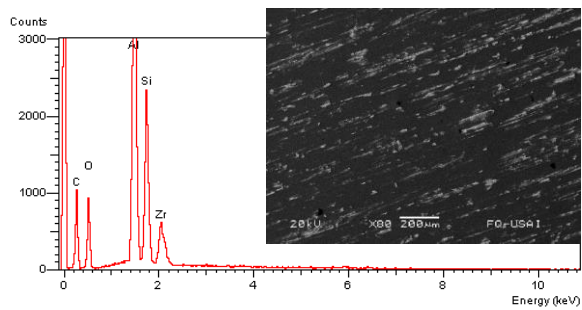
b) SA_20%

Elemento	% de elemento	% atómico
C	39.7	56.35
O	20.6	21.92
Al	24.2	15.28
Si	8.5	5.12
Mn	0.3	0.09
Zr	6.7	1.24
Total	100	100



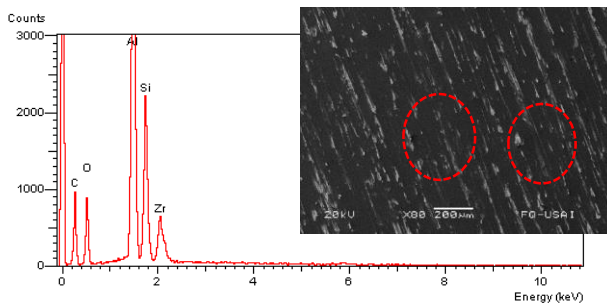
c) SA_30%

Elemento	% de elemento	% atómico
C	45.0	61.08
O	20.7	21.13
Al	18.8	11.38
Si	9.1	5.27
Zr	6.4	1.14
Total	100	100



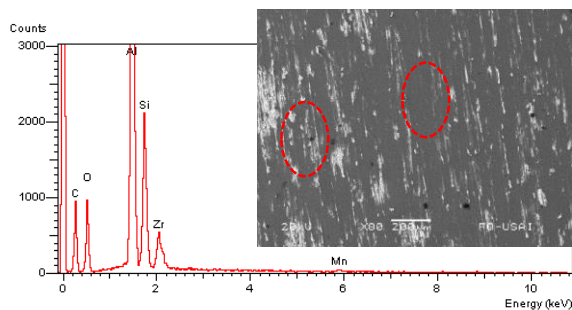
d) CH_10%

Elemento	% de elemento	% atómico
C	44.7	61.17
O	19.7	20.23
Al	20.1	12.27
Si	8.7	5.1
Zr	6.8	1.23
Total	100	100



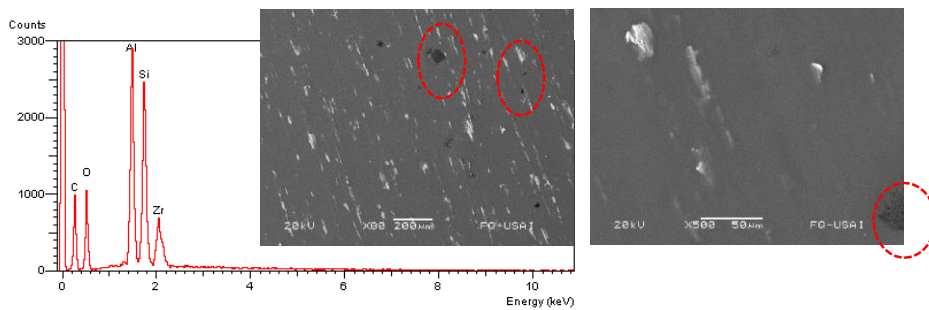
e) CH_20%

Elemento	% de elemento	% atómico
C	46.4	62.49
O	19.1	19.38
Al	20.8	12.46
Si	8.1	4.65
Mn	0.3	0.09
Zr	5.3	0.93
Total	100	100



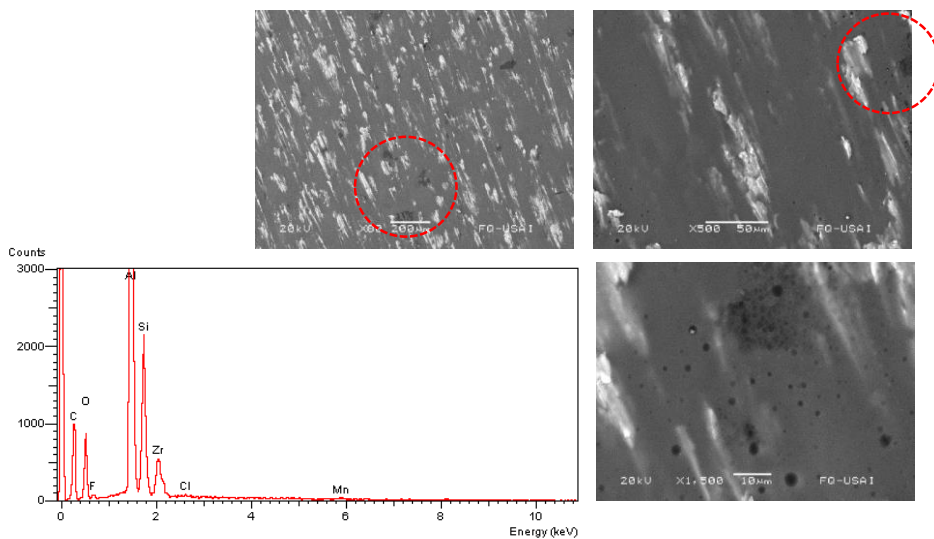
f) CH_30%

Elemento	% de elemento	% atómico
C	47.7	62.83
O	24.3	24.06
Al	10.4	6.12
Si	10.1	5.68
Zr	7.5	1.31
Total	100	100



g) CH_M_20%

Elemento	% de elemento	% atómico
C	46.3	62.74
O	17.8	18.1
F	0.6	0.65
Al	21.2	12.68
Si	8.3	4.70
Cl	0.1	0.05
Mn	0.2	0.08
Zr	5.5	1.00
Total	100	100



h) CH_M_30%

Elemento	% de elemento	% atómico
C	48.4	63.66
O	23.9	23.59
F	0.8	0.76
Al	8.4	4.45
Si	10.7	6.09
Cl	0.3	0.14
Zr	7.5	1.31
Total	100	100

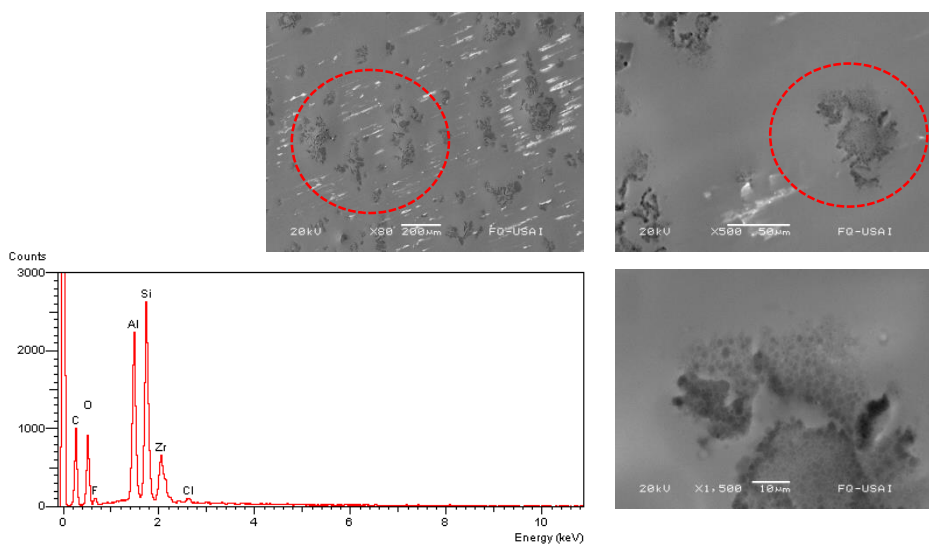


Figura 27.- Espectrómetro de Rx y fotografías del microscopio de las muestras [autor].

Una vez concluida la caracterización morfológica superficial es necesario tomar en cuenta los parámetros de rugosidad, los espesores de las películas, los espectrómetros de EDX y las imágenes del SEM se comparan los resultados del rugosímetro con el espesor promedio de las películas que recubren las muestras, se observa que si el parámetro de rugosidad, R_t , tiene un valor menor al espesor promedio es mejor la cobertura del recubrimiento, lo que se verifica visualmente al ver la Figura 27 (a), en donde es menor la cantidad de aluminio detectado por el EDX y así menor rugosidad. Por el contrario, al ser mayor R_t con respecto al espesor, aumenta el área superficial descubierta por la película y con ello aumenta la rugosidad. Con estos resultados se concluye que parece ser que hay una relación directa entre el grado de hidrofobicidad con el grado de rugosidad de la superficie, es decir, mientras más alto los valores de rugosidad mayor el ángulo de contacto desarrollado.

Resumiendo la información obtenida se tiene que:

- La técnica de deposición *spin-coating* con una monocapa ya sea en las muestras con recubrimientos dopados y sin dopar, exhibe que deja al descubierto áreas del metal desnudo, por lo que es necesario una deposición de multicapas para asegurarse una deposición homogénea en todo el sustrato,
- El efecto del dopante en los recubrimientos *sol-gel* genera partículas esféricas sobre la superficie que origina que aumente el grado de rugosidad y por ello aumenten las características hidrofóbicas del recubrimiento.

3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

Una vez analizado el comportamiento térmico de las películas, con lo que se garantiza la estabilidad de éstas en operación y después de haber determinado las temperaturas óptimas de curado así como de haber comprobado la mejora de las propiedades hidrófobas mediante la medición del ángulo de contacto, lo que se verá reflejado en una disminución en la incrustación superficial, es necesario medir el comportamiento a la corrosión de los recubrimientos mediante EIS. Con esta técnica se obtendrá información para predecir características anticorrosivas del recubrimiento y si así fuese, sentar las bases científicas para la mejora continua de la formulación [26].

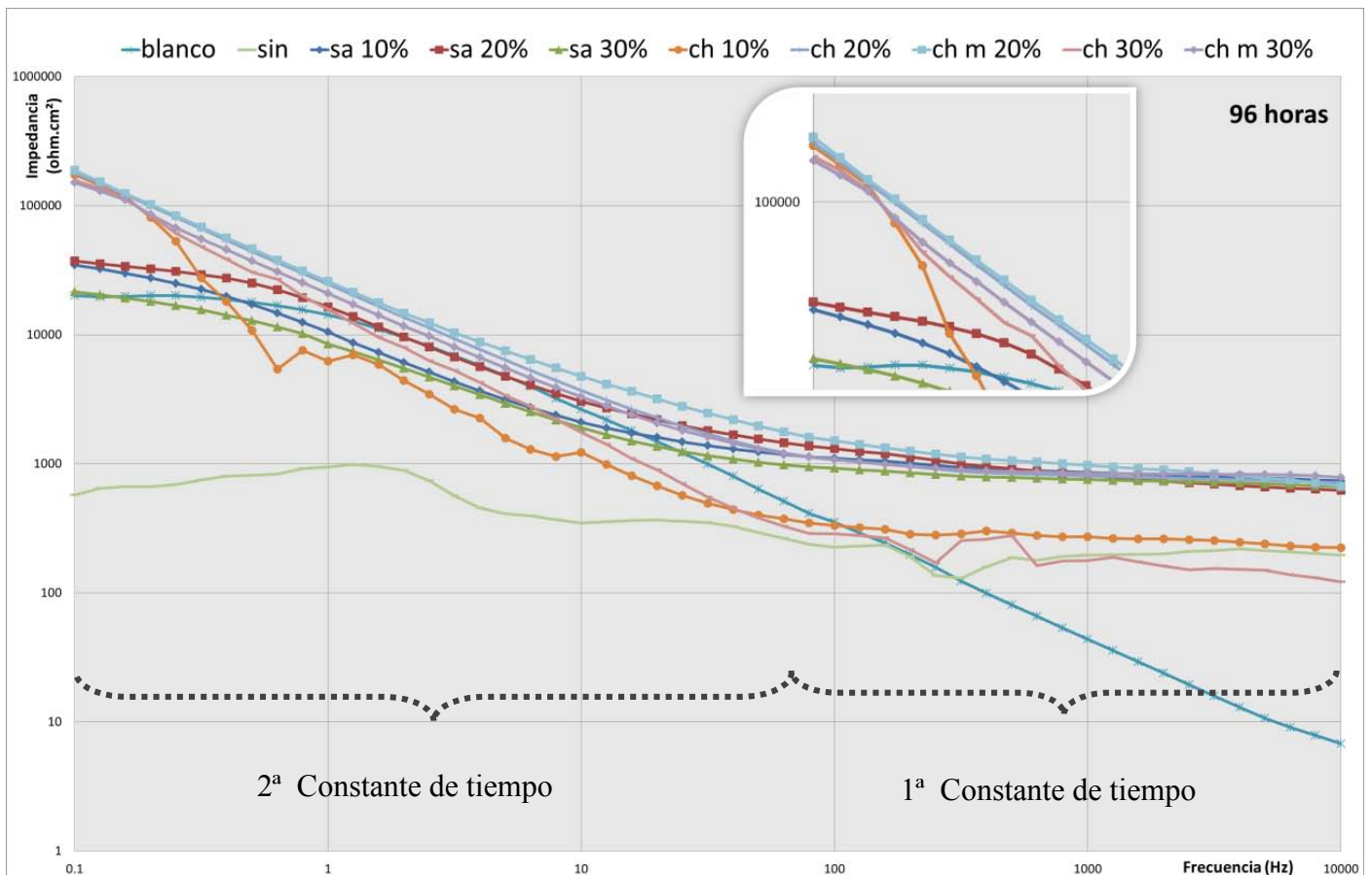


Figura 28.- Gráfica frecuencia-Impedancia (Bode) [autor].

En la gráfica de frecuencia contra impedancia (*Fig. 28*) se observa que todos los sistemas presentan dos constantes de tiempo. La primera a altas frecuencias, 10^2 - 10^4 Hz, describe las propiedades dieléctricas del recubrimiento. El comportamiento para esta constante de tiempo es similar para todos los recubrimientos dopados. Mientras que a bajas frecuencias, segunda constante de tiempo, se puede atribuir a las propiedades de óxidos e hidróxidos presente en la interface metal-recubrimiento [18,19]. No resulta difícil de reputar a las muestras que fueron dopadas con el producto *FE-5000*, que al igual que en la prueba de AC mostraron tener las mejores propiedades hidrófobas, que presentan las mejores propiedades anticorrosivas desde el punto de vista de un sistema interface-recubrimiento. Tanto más es indiscutible el hecho de que dopar a la formulación *sol-gel* del laboratorio CENISA, con cualquier dopante y en todas las proporciones, mejora el sistema proveyéndolo de altas propiedades anti corrosivas, aumentando la impedancia total del sistema dos; y hasta tres, ordenes de magnitud. En el caso del blanco, se observa que la impedancia total del sistema se puede considerar alta, esto se puede explicar debido a la alta concentración de óxidos que se forma sobre el metal desnudo que es muy inestable y fácil de corroer.

Se puede correlacionar las más altas impedancias del sistema con los más altos ángulos de contacto, las muestras CH M 20%, CH 20% y CH 10%; ya que al mejorar la superficie del recubrimiento, disminuyendo la energía superficial y provocando un efecto hidrofóbico sobre está, da como resultado una capa que impide el contacto directo con el fluido.

Esto debido a la no penetración por parte de los iones activos del fluido geotérmico en la superficie del aluminio. Paralelamente a los resultados del comportamiento anticorrosivo de estas tres muestras, coexiste una mejora en la poca incrustación de minerales suspendidos en la solución de trabajo, tal y como se muestra en la *Figura 33*, donde se aprecia que no hay una capa de dichos minerales.

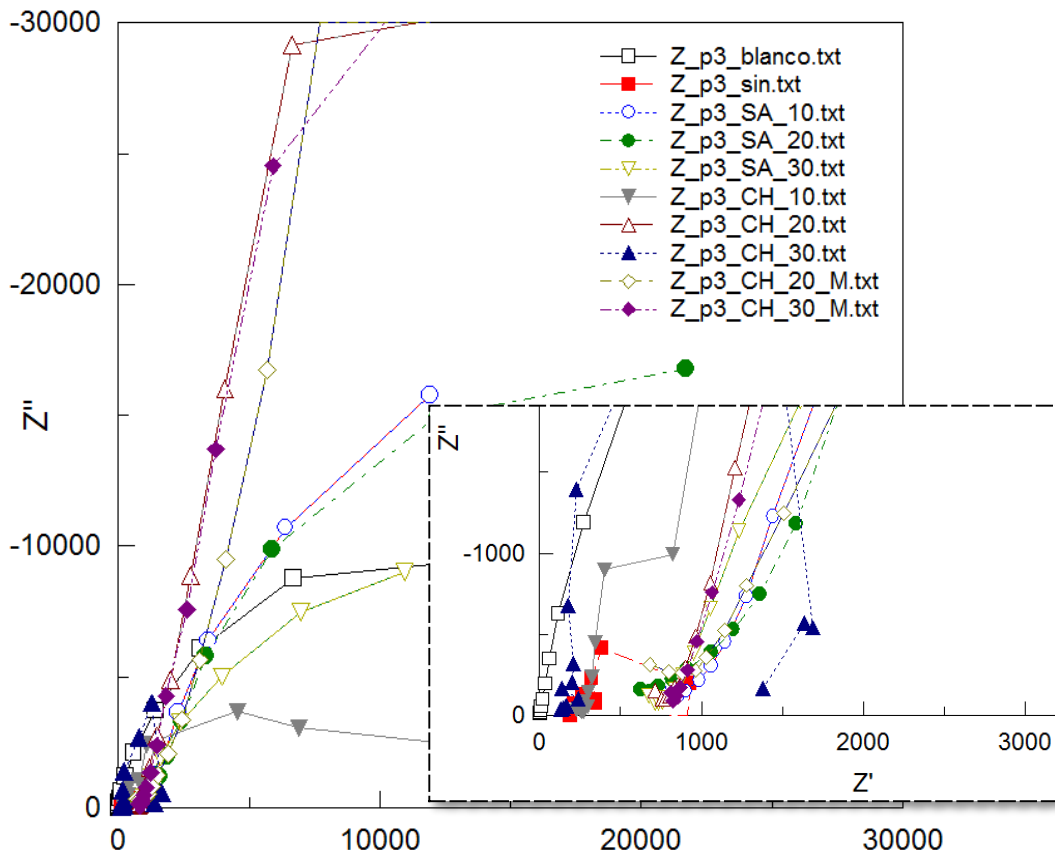


Figura 29.- Diagrama de Nyquist

Los resultados de las gráficas de *Bode*, no proveen los valores precisos de los diferentes componentes electroquímicos involucrados en el sistema. Por ello es necesario ajustar y modelar estos resultados con el circuito eléctrico equivalente (CE) que simula el sistema bajo estudio (metal recubierto). Sin embargo, hay que tener precaución al momento de emplear un CE, ya que suelen existir un gran número de combinaciones numéricas capaces de generar una misma respuesta obtenida experimentalmente para los sistemas bajo estudio [39]. El CE que se ocupó, es el comúnmente usado para analizar metales recubiertos, donde un primer circuito RC (resistencia-capacitancia) pertenece al recubrimiento y el otro circuito RC en paralelo al anterior está asociado al proceso de óxido-reducción [28, 33,34].

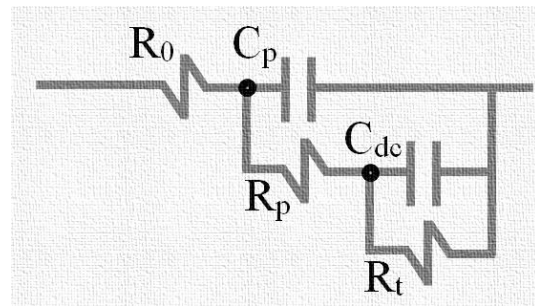


Figura 30.- CE empleado para ajustar los resultados [autor].

En este circuito R_0 , representa la resistencia entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, así como la resistencia óhmica del electrolito; C_p y R_p corresponden a la capacitancia y la resistencia del recubrimiento respectivamente. Es necesario apuntar que C_p es el resultado de la analogía que tiene el recubrimiento sobre el sustrato con un capacitor de placas paralelas infinitas [23, 26, 41,42]. La resistencia y la capacitancia de la película dependen de la porosidad, estos valores son susceptibles a cambios como rallones o la cantidad de agua que absorban [12].

Por otro lado, C_{dc} , es la capacitancia asociada a la doble capa electroquímica del el metal. Finalmente R_{tc} , que es la resistencia de transferencia de carga (ion/electrón) está asociada a la cinética del proceso de corrosión [26,42].

Los resultados del EIS se analizaron en un *software* comercial llamado *Zview 3.3*. Con este software se llegó al ajuste y simulación de los datos. Cabe destacar que al momento de realizar el ajuste, los valores de R_0 son tan bajos que por cuestiones de simplificar las iteraciones y los errores de cálculo se consideró a este parámetro cero. Los resultados se muestran en la *Figura 31*.

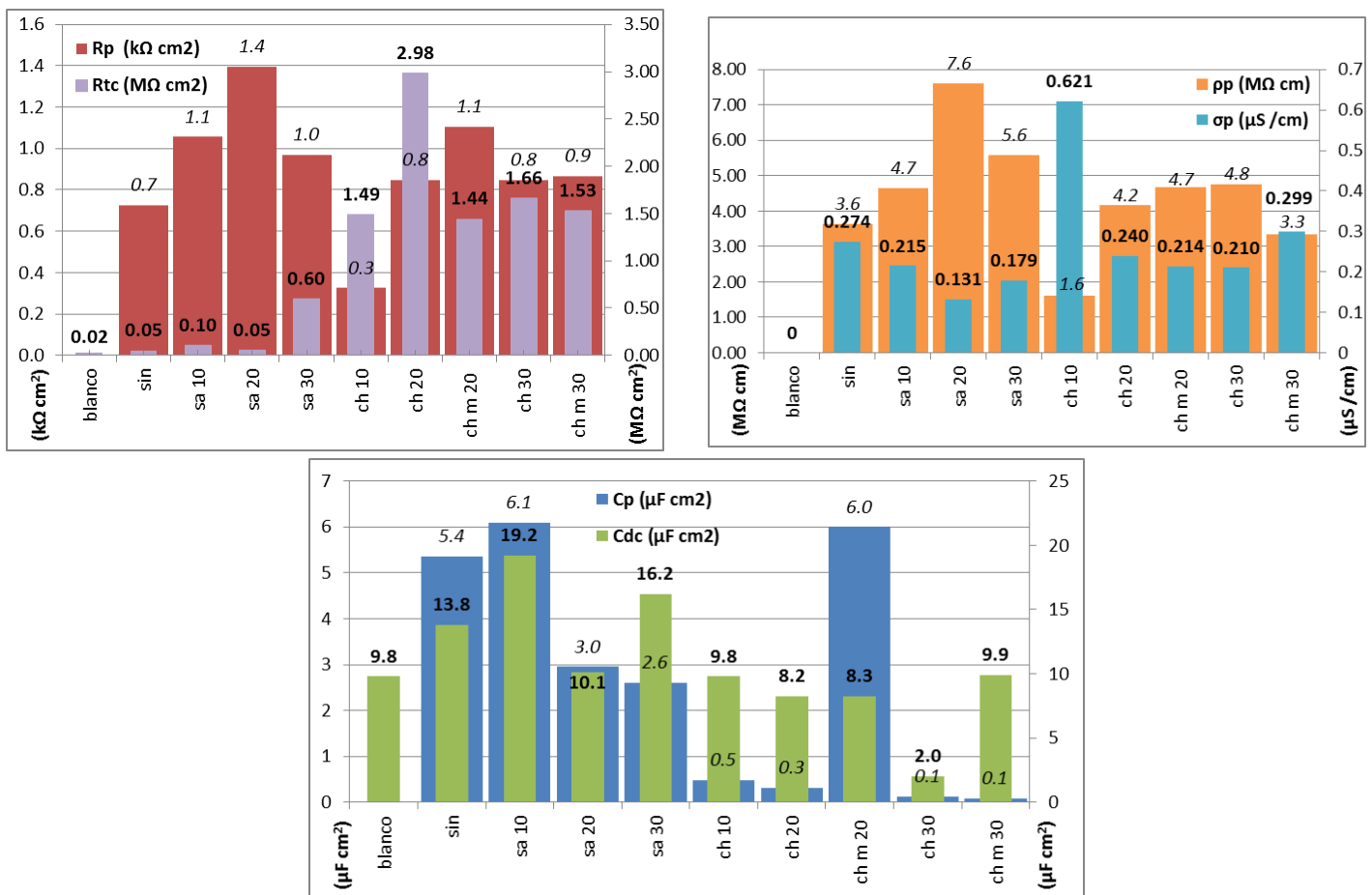


Figura 31.- Resultados numéricos de los componentes del CE. Resistencias (izquierda) y capacitancias equivalentes (derecha); y resistividades y conductividades de la películas *sol-gel* (centro) [autor].

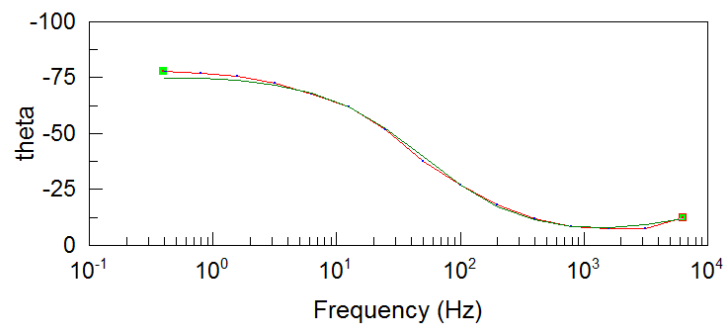
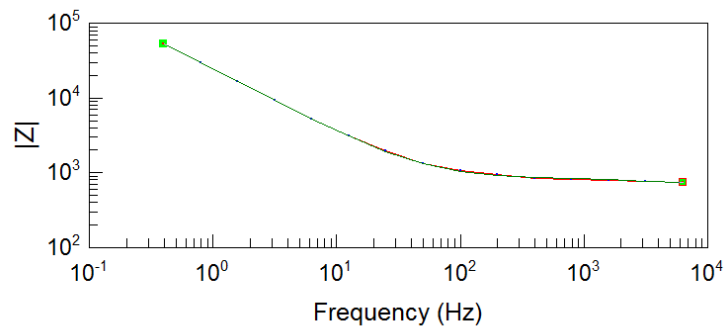
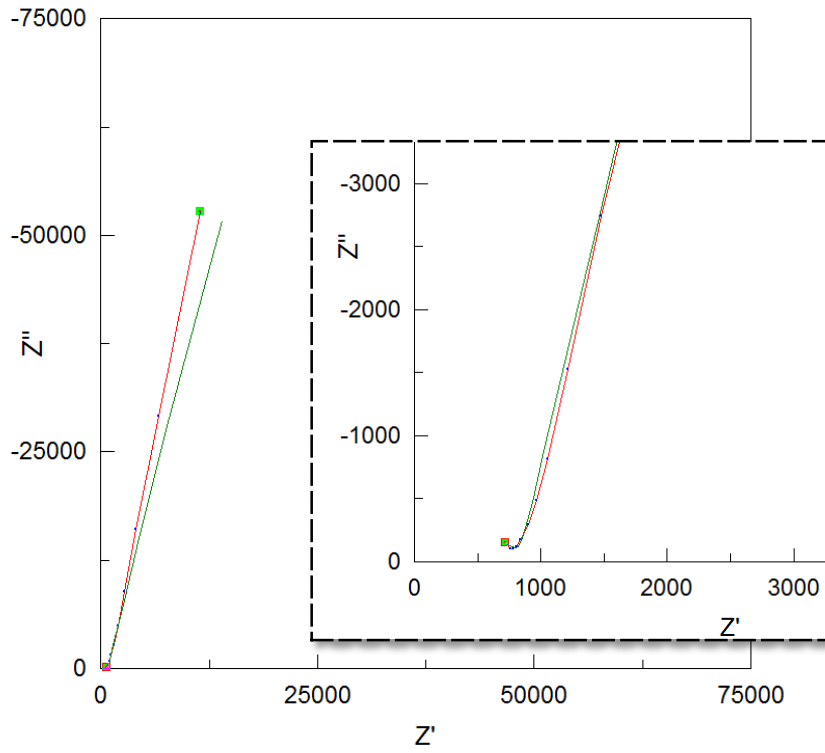


Figura 32.- Diagrama de Nyquist y Bode; arriba y abajo respectivamente (rojo, datos de la prueba; y verde, datos del Circuito Equivalente [autor]).

En la *Figura 32*, se encuentra el diagrama de *Nyquist* y *Bode*, en donde es posible dar razón de los resultados obtenidos por el *software*; que contó con bajos porcentajes de error, como se observa. En dichas gráficas se aprecia de color rojo los datos que se obtuvieron de la prueba EIS, y de color verde el resultado numérico producto del circuito equivalente, donde ambas curvas, en los tres gráficos, presentan un comportamiento muy similar entre sí. Cabe destacar, que diagrama de *Nyquist* (*Figura 29*) se ocupó para corroborar que los datos obtenidos en *Zview*, ya que, los valores de R_p deben de encontrarse en el rango de la primera constante de tiempo [19,26, 32] que en nuestro caso se encuentra en aproximadamente $1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$.

Una vez valuada la resistencia de la película es posible calcular dos parámetros importantes, la resistividad (ρ_p) y la conductividad de la película (σ_p), con dichos valores es posible tener una idea cualitativa de que tan alta será la pérdida en la transferencia de calor a la hora de escoger el recubrimiento o recubrimientos óptimos. La resistividad de película se obtiene de normalizar el valor de resistencia de película (R_p) con el espesor de cada recubrimiento. Mientras que la conductividad es la inversa de ρ_p ; por lo tanto, si se tienen una alta resistencia al paso de corriente eléctrica, se tiene una baja conductividad de dicho material.

Como se aprecia en la *Figura 31 (centro)*, se puede considerar una resistencia promedio de $4.4 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ y conductancia de $0.23 \text{ }\mu\text{S/cm}$. Sin embargo, la muestra que presenta la menor resistencia y la mayor conductividad es la muestra CH 10, con $1.6 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ y $0.62 \text{ }\mu\text{S/cm}$ respectivamente. El orden en que operan estas propiedades se encuentra en un valor intermedio entre las conductividades de materiales conductores, como los metales que están en el orden de 100 kS/cm y la de materiales aislantes, del orden de 10^{-18} a 10^{-25} S/cm . Con estos datos es probable esperar que la conductividad térmica oscile en valores de materiales semiconductores, debido a la fuerte relación que existe entre la conductividad térmica y la eléctrica. Por lo tanto, se podría esperar que la muestra CH 10% presentara la menor conductividad térmica, sin embargo, al no ser considerable la variación de esta muestra con el resto de ellas, es probable utilizar cualquier muestra esperando tener un valor de pérdida en la transferencia de calor similar entre todas las muestras. Las pérdidas en la transferencia de calor no deberán ser tan grandes debido a los delgados espesores de las películas, resultado de la deposición mediante la técnica *spin coating*.

Aquí se observa que no existe un cambio aparente en las capacitancias de doble capa, independientemente de las dosis de dopante. Pero si se ve que la resistencia, R_{tc} , aumenta en todas las concentraciones de FE-5000. De igual manera se percibe una disminución en las capacitancias con este dopante, que se podría asociar al efecto hidrófobo de estas que evita que la película absorba solución del electrolito. Esto se ve reflejado en las impedancias totales del sistema, en donde las concentraciones “CH_” se encuentran al menos un orden de magnitud por encima de las demás muestras (*Figura 28*). Los resultados del módulo de impedancia, en conjunto con los de ángulo de contacto se ven respaldados en *Figura 32*, donde se exponen las placas recubiertas después de la prueba EIS expuestas al fluido geotérmico durante 96 horas, en donde se observa el área de exposición corroída y con una fina capa de minerales depuestos. Al mismo tiempo de inmersión las muestras CH_20%, CH_M_20% y CH_10% no presentaron corrosión o incrustaciones de minerales haciendo una inspección visual. Por otro lado, en las muestras CH_30% y CH_M_30%, contrario a lo esperado si presentó una ligera concentración de óxidos, independientemente que sus AC y sus comportamientos altos módulos de impedancia total del sistema.

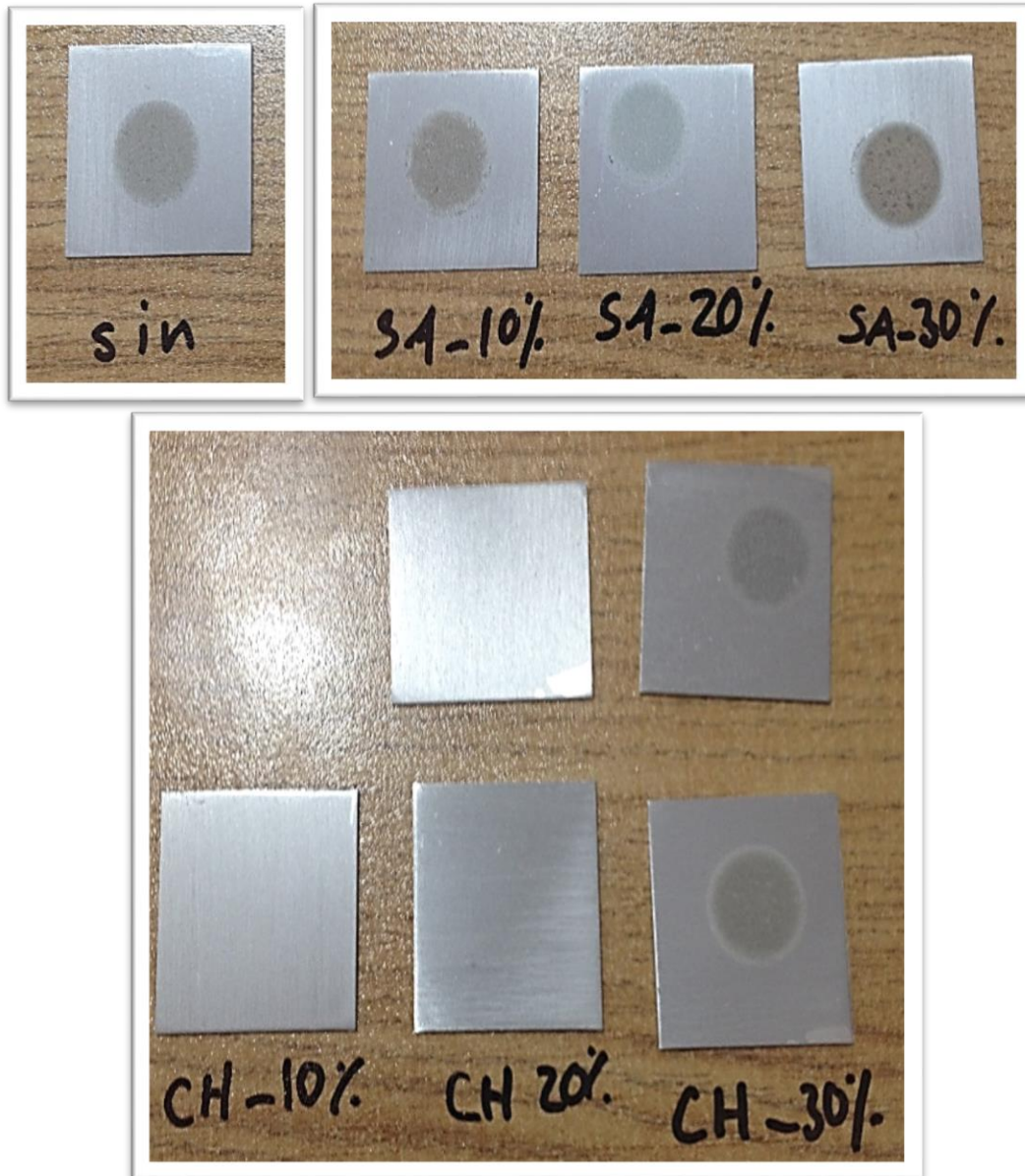


Figura 33. - Placas recubiertas después de la prueba EIS [autor].

3.4 Análisis General.

Es posible hablar, en grandes rasgos, de un cumplimiento pleno en los objetivos planteados anteriormente. Ya que el conjunto de estudios realizados a los recubrimientos *sol-gel*; dopados en diferentes proporciones y con diferentes productos, indica que la incorporación del *FE-5000* en 10 y 20 por ciento, mejora el desempeño de dichas películas como recubrimientos protectores contra la corrosión e incrustación de minerales que se encuentran expuestos ante un fluido geotérmico de baja entalpía. No solo se mejoraron las propiedades hidrofóbicas de la formulación del Laboratorio *sol-gel* del CENISA, las cuales llegaron a presentar un ángulo de contacto de 120°; también, se observó una mejora en las propiedades dieléctricas de las películas dopadas, con muestras que presentaron valores de impedancia de hasta tres órdenes de magnitud por encima del recubrimiento sin dopar. Por otro lado, se validó que las películas generadas no sufrieran afectaciones en su estructura por causa de las variaciones de temperatura propias del proceso al que se va a someter y de manera paralela se obtuvo la temperatura óptima del tratamiento de curado, de la cual, se propondrá una nueva curva de curado para todas las películas *sol-gel*.

Tabla 8. – Mejores propuestas de recubrimiento

Muestra	AC	Ra (μm)	 Z ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	σ_p ($\mu\text{S/cm}$)	Corrosión visible
ch 10%	83°	0.38	173.2	0.62	No
ch 20%	88°	0.55	178.0	0.24	No
ch m 20%	119°	0.76	188.2	0.21	No

Tras evaluar los resultados de las pruebas realizadas, y compararlos entre sí, se concluyó que tres muestras se presentan como posibles candidatas para aplicarse como recubrimiento en tubos de aluminio, que serán expuestos al fluido geotérmico *in situ*.

Estas muestras son la CH_10%, CH_20% y CH_M_20%; que al no ser considerable la diferencia en los resultados de las pruebas (menor al 10%), se optó por seguir con las tres proporciones en las pruebas que se pretenden realizar sobre los tubos de aluminio. Este tema se abordará más adelante. Se encontró una relación estrecha entre los altos valores del ángulo de contacto y las altas rugosidades promedio en las superficies de las películas, y aunque CH_10% no fue de las primeras tres en estas pruebas, su desempeño en el resto fue el que colocho como posible propuesta. En la impedancia total se localizó entre las tres más altas pero fue su conductancia que se mantuvo por encima de las demás lo que le dio la oportunidad de ser tomada en cuenta. En el caso de CH_20%, su permanencia se debió a que coexistió como la segunda mejor muestra, con altos valores en el AC, así como en los datos de impedancia total; y con un valor de conductancia promedio. Esta muestra fue superada solo por la muestra CH_M_20%, que fue la que presentó un ángulo de contacto de casi 120°, posicionando a este recubrimiento dentro del rango de una superficie súper-hidrofóbica.

Es posible que al mejorar esta propiedad superficial del recubrimiento, la solución que se encuentra en contacto con dicha superficie no es absorbida por la película, evitando así la degradación del recubrimiento, lo que garantiza la protección anticorrosión, e impidiendo que se generen capas de carbonatos y/o silicatos en las muestras, como se observa en la *Figura 33* en donde en ninguna de estas muestras es posible detectar incrustación alguna.

Está claro que al aumentar la hidrofobicidad de la superficie (aumentando el ángulo de contacto) evitamos la penetración de agua en película *sol-gel*, lo que causa el deterioro de la misma y su subsecuente degradación; por otro lado, si la superficie es hidrofílica (0° de AC) el agua penetra completamente el detrimento del recubrimiento híbrido será más rápido aún [33,34]. Sin embargo, este efecto no solo depende de la disminución en la energía superficial del recubrimiento, causado por la ubicación de los grupos perfluorados que migran a la parte superior del recubrimiento y permiten la disminución en la energía superficial (*Figura 34*). Asimismo, la presencia de estos grupos acrecienta la rugosidad superficial en las películas como se observa en la *Tabla 8*. Es probable que, además de la incorporación correcta de grupos perfluorados (20%) en el precursor, los sedimentos disueltos previamente a la deposición del recubrimiento permitieran el aumento extra en la rugosidad superficial de la muestra CH_M_20%. Este efecto del aumento en la hidrofobicidad y su estrecha relación con la rugosidad se puede explicar con el ejemplo de las hojas de loto. En la superficie de las hojas de loto, su estructura está formada por protuberancias micro y nanométricas.

Estas protuberancias se llaman ceras epicuticulares. Las salientes de cera equipan la superficie de las hojas de loto con la baja energía superficial y una superficie rugosa, lo que dota a las hojas de loto de un efecto hidrofóbico. [34].

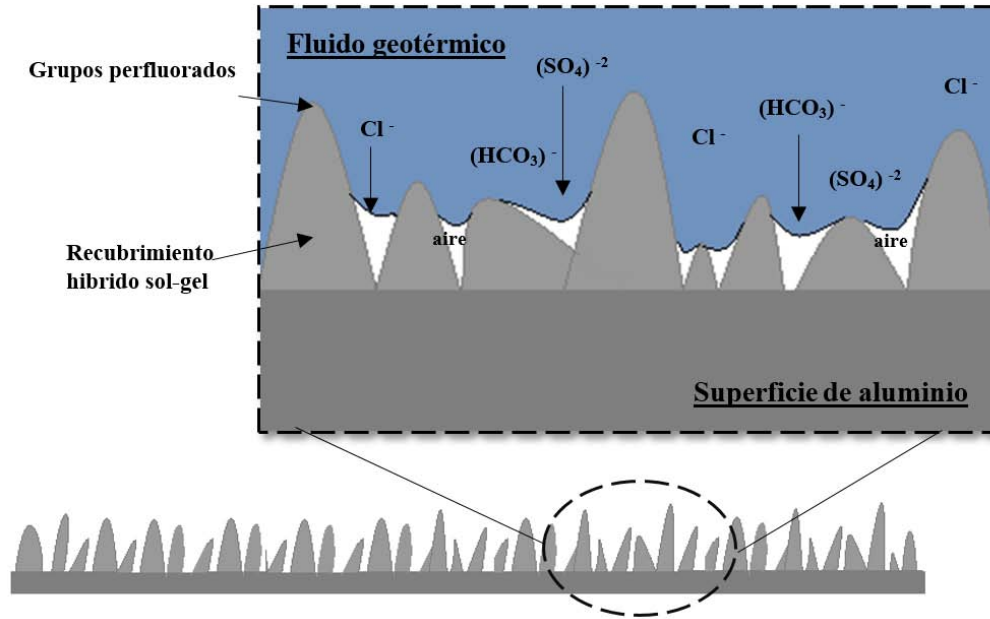


Figura 34. –Modelo esquemático de la interfaz entre la superficie del recubrimiento y el fluido geotérmico [33]

Por debajo de estas tres muestras, existe mucha cercanía con los valores obtenidos en CH_30% y CH_M:30%. Y su principal complicación fue la aparición de una capa de minerales en su superficie después de la prueba de EIS. Y aunque las muestras dopadas con el *TDFH* no fueron las óptimas, todas presenta una considerable mejora (de dos órdenes de magnitud) con respecto al *sol-gel* original; del que se puede considera hidrófobo, al igual que las muestras con *FE-5000*, independientemente de su bajo módulo de impedancia.

Finalmente, para corroborar en qué nivel la deposición del recubrimiento altera la conductividad térmica del sistema; ya que, no hay que olvidar la finalidad del recubrimiento, que es la aplicación en intercambiadores de calor, es necesario primeramente medir la conductividad térmica del recubrimiento. Para tal efecto, se ocupó un aparato para medir la conductividad térmica unidireccional. En este dispositivo se mantiene un flujo de calor constante sobre una probeta que se coloca entre dos termopares, con la finalidad de implementar la ley de Fourier para determinar la conductividad de un sistema.

$$\dot{Q} = -k A \frac{dT}{dx} \quad (xiv)$$

En donde k , es la conductividad térmica del material, A el área; T es la temperatura en Kelvin; x , es el largo de la probeta y \dot{Q} es el flujo de calor. Tomando en cuenta un sistema, probeta-recubierta y otro, probeta sin recubrir, es factible estimar la conductividad térmica del recubrimiento, la cual fue de **1.8 [W/m K]**.

Para determinar las pérdidas de manera cualitativa, a continuación se realizará un pequeño ejercicio de la transferencia de calor, mediante resistencias térmicas, en un tubo cilíndrico de aluminio, cubierto por la parte interna con las propuestas de recubrimiento *sol-gel*. Dicho análisis se hará por unidad de longitud, lo que significa que l_0 es igual a 1m.

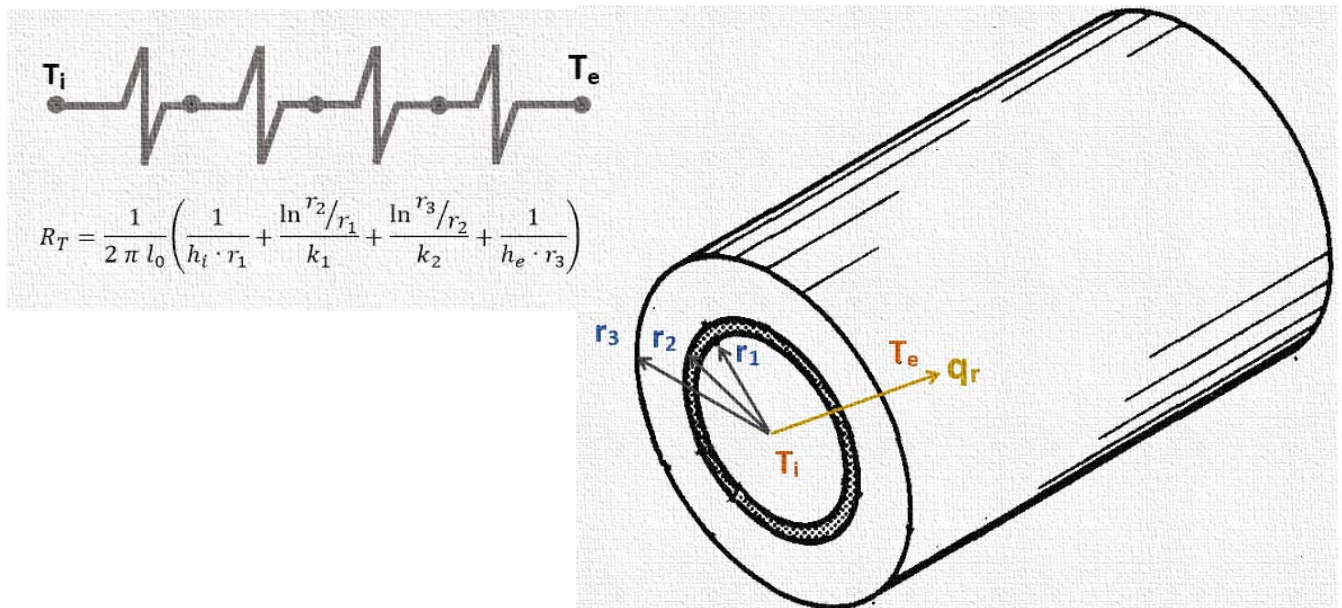


Figura 35. - Esquema de las resistencias térmicas equivalentes al sistema del tubo recubierto por la parte interior [autor].

Como se observa en la *Figura 35*, h_i corresponde al coeficiente de convección interna en el tubo, h_e es el correspondiente exterior [4]. Mientras que k_l es el coeficiente de conductividad térmica, obtenido anteriormente y k_2 corresponde al coeficiente del aluminio. El radio del centro del tubo a la superficie de la película corresponde a r_1 , del centro a la interface recubrimiento-metal se le denominó r_2 y r_3 corresponde del mismo punto de partida hasta la superficie exterior del tubo de aluminio. Y R_T es igual a la resistencia total del sistema, que equivale a la suma de cada elemento resistivo del sistema.

$$q_r = \frac{T_i - T_e}{R_T} \quad (xv)$$

El flujo de calor por metro cuadrado en el sistema (q_r); es el que corresponde por metro de tubo de (1/8") de aluminio recubierto internamente, con un fluido geotérmico a 85°C que fluye por la parte interna, que esta insertado en una desaladora geotérmica y que funciona según los parámetros de operación obtenidos en el trabajo de **J. Salmerón** [4] (h_e , h_i , ΔT). Comparando el sistema del tubo recubierto, mediante resistencias equivalentes, se estima una pérdida en el flujo de calor por unidad de área de aproximadamente el 1% con respecto al tubo sin recubrir, por lo tanto, no se afecta de manera considerable la transferencia de calor.

Capítulo 4: Conclusiones y trabajo a futuro.

4.1 Conclusiones

1. De las muestras que se analizaron, tres de ellas se presentan como posibles candidatas para implementarse en los tubos del intercambiador de calor, debido a los valores altos en la impedancia electroquímica, los altos ángulos de contacto y la mínima incrustación que presentaron las mismas. Estas son las dopadas con el FE-5000 a 10 y 20 %, considerando la de 20% con y sin mezclar los sedimentos.
2. Se observó una relación directamente proporcional entre la rugosidad de la superficie y el ángulo de contacto. A mayor ángulo de contacto se promueve una degradación menor en los recubrimientos así como una deposición mínima de partículas calcáreas.
3. El recubrimiento que se empleó en las placas de aluminio puede aumentar un poco su espesor, ya que no se ve afectada de manera considerable la transferencia de calor en los tubos. Independientemente que la conductividad térmica del aluminio es mucho mayor que las películas *sol-gel*, el espesor de las películas permite que la pérdida n sea tan considerable y da la opción de que al aumentar el espesor se presente una cobertura mejor del recubrimiento.

4.2 Trabajo a Futuro.

Como se mencionó, es imprescindible contar con un método que brinde mayor confianza en la medición de la conductividad térmica de cada una de las muestras con las que se va continuar trabajando. Es por tal motivo que ya se está llevando a cabo la construcción de una probeta que cuente con las condiciones necesarias para poder operar en el banco de conductividad térmica del Laboratorio de Termofluidos de la Facultad de Ingeniería, con la cual se espera determinar de manera directa el coeficiente de conductividad térmica de dichas formulaciones.

Una vez confirmada la temperatura óptima de curado de todas las formulaciones *sol-gel*, se procederá a realizar experimentaciones para desarrollar una curva de curado que permite tener recubrimientos con un mejor tratamiento térmico, lo que es probable mejore las propiedades anti corrosivas de las muestras al estar seguros de una reticulación completa por parte de las películas.

Una de las actividades más importantes a realizar en un futuro próximo, es la realización de pruebas en campo de los recubrimientos a probar. Sin embargo, antes de llegar a esto es necesario terminar con un banco de pruebas, en donde se puedan montar y desmontar los tubos recubiertos, en el que se pueda poner en contacto el fluido geotérmico para cuantificar la durabilidad de los recubrimientos. Paralelamente se realizarán el diseño u construcción de un dispositivo capaz de recubrir los tubos de manera interna, garantizando la cobertura total de la superficie, evitando lo observado en la *Figura 27*.

Referencias

- [1] E. Barbier. *Nature And Technology Of Geothermal Energy: A Review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 1, pp 1-69. 1997.
- [2] C. Nava Escudero, G. Hiriart Le Bert. *Desalación de agua con energías renovables*. Instituto de Investigaciones Jurídicas UNAM; 1^{er} edición, México, 2008.
- [3] Alarcón R., *Propuesta de diseño de un intercambiador de calor tubular para el aprovechamiento de recursos geotérmicos de baja entalpía*, Facultad de Ingeniería UNAM, Ciudad Universitaria, México, 2012.
- [4] Salmerón J, *Análisis y diseño de una desaladora de agua de mar de múltiple efecto con recurso geotérmico de baja entalpía MED-LE*, Facultad de Ingeniería UNAM, Ciudad Universitaria, México, 2012.
- [5] http://www.geothermal-energy.org/print/geothermal_energy/que_es_la_energia_geotermica.html (abril 2014)
- [6] J. Lund, Tonya L. Boyd. *Direct Utilization of Geothermal Energy 2015 Worldwide Review*, Proceedings World Geothermal Congress, 2010.
- [7] M. L. García, *Renewable energy applications in desalination: state of art*, Solar Energy, num. 75, 2003.
- [8] R. K Shah. "Clasificación of Heat Exchangers. In *Heat Exchangers Thermo-Hydraulic Fundamentals and Design*". S. Kakac, A. E. Begles and F. Mayinger (Eds.), Wiley, New York.
- [9] T. Kuppan, *Heat Exchanger Design Handbook*, Marcel Dekker, Inc. New York, NY. 2000.
- [10] Rodríguez-Giron, M. Rodríguez, J. Pérez. *A systematic approach to desalination powered by solar, wind and geothermal energy sources. In: Proceedings of the Mediterranean Conference on Renewable Energy Sources for Water Production*. European Commission, EUORED Network, CRES, EDS, Santorini, Greece. 1996.

- [11] H. Kristmannsdóttir. *Types of scaling occurring by geothermal utilization in Iceland*. Geothermics, Vol. 18, No. ½, pp. 183-190, 1989.
- [12] S.A. Dias, et al. *Sol-gel coatings modified with zeolite fillers for active corrosion protection of AA2024*. Corrosion Science, Vol. 32, pp. 153-162. 2012.
- [13] R. Corsi. *Scaling and corrosion in geothermal equipment: problems and preventive measures*. Georhermics, Vol. 15, No. 5/6, pp. 839-856, 1986
- [14] A. Al-Janabi, et al. *Field evaluation of coated plates of a compact heat exchanger to mitigate crystallization deposit formation in an MD desalination plant*. Desalination. Vol. 324. pp. 21-33. 2013.
- [15] T. Sugama, R. Webster, W. Reams. *High-performance polymer coatings for carbon steel heat exchanger tubes in geothermal environments*. Journal of Materials Science. Vol. 35, pp. 2145-2154. 2000.
- [16] T. Sugama, K. Gawlik. *Anti-silica fouling coatings in geothermal environments*. Materials Letters, VOL. 54, pp. 666-673. 2002.
- [17] T. Sugama, K. Gawlink. *Poly(tetrafluoroethylene)/(hexafluoropropylene) coatings for mitigating the corrosion of steel in a simulated geothermal environment*. Progress in Organic Coatings, Vol. 42, pp. 202-208. 2001.
- [18] R. Naderi, et al. *Optimization of silane sol-gel coatings for the protection of aluminium components of heat exchangers*. Surface and Interface Analysis, Special issue article. Vol. 5249. 2013.
- [19] D. Álvarez, et al. *Characterization of hybrid sol-gel coating doped with hydrotalcite-like compounds to improve corrosion resistance of AA2024-T3 alloys*. Progress in Organic Coatings. Vol. 67, pp. 152-160. 2010.
- [20] A. Tiwari, et al. *Intelligent Coatings for Corrosion Control*. Butterworth-Heinemann, 1st edition, 2014.
- [21] A. Conde, et al. *Protección contra la corrosión de aleaciones de aluminio mediante recubrimientos sol-gel*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, Vol 41, pp. 319-323. 2002.

- [22] A. Ureña, et al. *Estudio de la protección del refuerzo de partículas de SiC mediante barreras activas por sol-gel en materiales compuestos de matriz de aluminio*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, Vol 43, pp. 397-400. 2004.
- [23] A. J. Vázquez, J. J. de Damborenea. *Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos*. CSIC. Madrid, España, 2000.
- [24] C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, Inc. UK, 1990.
- [25] B. Arkles. *Hydrophobicity, hydrophilicity and silanes*. Paint & Coatings Industry. pp. 114-124, 2006
- [26] Pérez Pérez, María del Carmen, *Estudio de los sistemas de protección de las superficies metálicas expuestas a la intemperie*. Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Santiago de Compostela. España, 1998
- [27] Manual PST 522E, *Chapter 11: Synthesis and Characterization of Macromolecules*. Institute of Science and Technology, Istanbul Technical University.
- [28] Manual de operación, *TA Instruments Differential Scanning Calorimeter (DSC)*.
- [29] H. K. D. H. Bhadeshia. *Differential Scanning Calorimetry*. University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy.
- [30] S. Anandhan. *Thermal Analysis*. Dept. of Met. and Mat. Engg. NITK.
- [31] R. B. Vignesh, M. G. Sethuraman. *Corrosion protection behavior of sol-gel derived N, N-dimethyl thiourea deped 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane on aluminium*. Progress in Organic Coatings. Vol. 77, pp. 136-141. 2014.
- [32] A. Collazo, et al. *Effect of the addition of thermally activated hydrotalcite of the protective featuresn of sol-gel coatings applied on AA2024 aluminum alloys*. Electrochimica Acta. Vol. 56, pp. 7805-7814. 2011.
- [33] R. Grove W, et al. *Development of water-repellent organic-inorganic hybrid sol-gel coating on aluminium using short chain perfluoro polymer emulsion*. Applied Surface Science. Vol. 283, pp. 1051-1059. 2013.

- [34] S. Zheng, J. Li. *Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals*. J sol-gel Sci Technol. Vol.54, pp 174-187. 2010.
- [35] D. Hall, et al. *Spin coating of thin and ultrathin polymer films*. Polymer Engineering and Science. Vol. 38, pp 2039-2045. 1998.
- [36] V. Purcar, et al. *Fabrication of hydrophobic and antireflective coatings based on hybrid silica films by sol-gel process*. Polymer Engineering and Science. Vol. 38, pp 2039-2045. 1998.
- [37] C. Shen, et al. *Preparation of inorganic-organic hybrid proton exchange membrane with chemically bound hydroxyethane diphosphonic acid*. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 126, pp 954-959. 2012.
- [38] P. Dhawade, R. Jagtap. *Comparative Study of Physical and Thermal Properties of Chitosan-Silica Hybrid Coatings Prepared by Sol-Gel Method*. Der Chemica Sinica. Vol. 3, pp 589-601. 2012.
- [39] J. Wang, et al. *Ring-opening polymerization of γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane catalyzed by multi-metalcyanide catalyst*. J Polym Res. Vol. 18, pp 2133-2139. 2011.
- [40] R. Cottis, S. Turgoose. *Electrochemical Impedance and Noise*. NACE International, US, 1999.
- [41] J. Genesca *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*. Primera edición. UNAM, ISBN: 970-320540-2 (2001)
- [42] Armstead, H. Cristopher. *Energía Geotérmica*. LIMUSA, México, 1989.
- [43] W. Cando, M. Carvajal. *Intercambiadores de Calor*.
- [44] IMPULSA IV. *Detección, Análisis y diseño de materiales en los intercambiadores de calor (MED-LE)*. Instituto de Ingeniería UNAM 2012.



CHEMGUARD FE-5000

High Performance Fluoro-Emulsion Repellent

Product Description

CHEMGUARD FE-5000 is a fluoro-emulsion material. It provides exceptional oil, water, alcohol and soil repellency. It has wide application in protecting fabrics, leather, carpets, wood, concrete, tile stone, and as a grout sealer.

Chemguard FE-5000

- Exceptional Oil, Water, Alcohol and Soil Repellency
- Water-based
- Harder TG for fabrics and leather
- Vapor permeable to reduce cracking of outdoor hard surfaces
- Good stability on alkaline surfaces (Masonry, grout, concrete)
- Readily dilutes in water
- Excellent stability

Typical Properties¹

Appearance	Liquid, white dispersion
Ionic Character	Weakly cationic
Density	1.1 g/ml at 25°C
Solids Content	35%
pH	5-6
Flash Point	>220°F, TCC
Odor	Mild
Water solubility	Dispersible

¹ Not for specification purposes.

Performance:

Hard Surfaces:

Chemguard FE-5000 is designed for applications on hard surfaces at room temperature. No heat curing is required. It is supplied as a concentrate that readily dilutes in distilled or softened water and has excellent storage stability as received and after dilution.

Chemguard FE-5000 can be diluted with up to 20 parts water before application and coverage will vary depending on porosity of the surface coated. Excess liquid applied should be wiped up if it has not penetrated after 10 to 15 minutes to avoid hazing.

Fabrics and leather:

Chemguard FE-5000 can be applied by foam, spray, and padding methods. Use levels of 15-70 g/L (2-9 oz/gallon) are typically used. The pH of the applied solution should be maintained at 4-5 using 60% acetic acid. Dry at 80-100°C and cure at 120-150°C for 3 minutes.

Storage and Shelf Life

Chemguard FE-5000 should be stored between 5°C and 40°C.

If frozen, warm to room temperature before use. Freezing and thawing will affect the properties and performance.

Shelf life is at least one year if stored tightly sealed in the original container at temperatures below 40°C (104°F).

Health and Safety

Chemguard does not recommend this product for use in applications involving repeated exposure to skin contact, inhalation, or ingestion. This product is not intended to be used for medical, cosmetic, food or pharmaceutical applications.

Chemguard fluorosurfactants are based on telomer synthesis. No PFOS, no PFOA, and no derivatives that decompose to them are used in the manufacturing process. Chemguard FE-5000 is composed of predominately six carbon (greater than 95%) and shorter perfluoro chains with no known pathway of decomposing to PFOS or PFOA.

Please refer to the material safety data sheet (MSDS) for recommended disposal, handling, and protection information.

SELLER MAKES NO REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESSED OR IMPLIED. INCLUDING MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. No statements herein are to be construed as inducements to infringe upon a relevant patent. Under no circumstances shall the Seller be liable for incidental, consequential or indirect damages for negligence, breach of warranty, strict liability, tort or contract arising in connection with the product(s). Buyer's sole remedy and Seller's sole liability for any claims shall be Buyer's purchase price. Data and results are based on controlled or lab work and must be confirmed by Buyer by testing for its intended conditions of use.

**Vertriebspartner
Schweiz:**

Cordulan Vertriebs AG
Schützenmattweg 24
CH-5610 Wohlen

Telefon: +41 56 622 95 55
Fax: +41 56 622 95 71

E-Mail: info@cordulan.ch
<http://www.cordulan.ch>

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

Versión 3.6

Fecha de revisión 07/19/2014

Fecha de impresión 11/26/2014

1. IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO Y DE LA COMPAÑÍA**1.1 Identificadores del producto**

Nombre del producto : Tetradecafluorohexano

Referencia : 379247

Marca : Aldrich

No. CAS : 355-42-0

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Fabricación de sustancias

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía : Sigma-Aldrich Química, S. de R.L. de C.V
 Parque Industrial Toluca 2000
 Calle 6 Norte No. 107
 50200 TOLUCA
 MEXICO

Teléfono : +52 (0)1-800-007-5300

Fax : +52 (0)1-800-712-9920

1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de Urgencia :

2. IDENTIFICACION DE LOS PELIGROS**2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla**

Clasificación SGA de acuerdo con 29 CFR 1910 (OSHA HCS).

Iritación cutáneas (Categoría 2), H315

Iritación ocular (Categoría 2A), H319

Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única (Categoría 3), Sistema respiratorio, H335

Para el texto íntegro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

2.2 Elementos de las etiquetas del SGA, incluidos los consejos de prudencia

Pictograma



Palabra de advertencia

Atención

Indicación(es) de peligro

H315

Provoca irritación cutánea.

H319

Provoca irritación ocular grave.

H335

Puede irritar las vías respiratorias.

Declaración(es) de prudencia

P261

Evitar respirar el polvo/ el humo/ el gas/ la niebla/ los vapores/ el aerosol.

P264

Lavarse la piel concienzudamente tras la manipulación.

P271

Utilizar únicamente en exteriores o en un lugar bien ventilado.

P280

Llevar guantes de protección/ gafas de protección/ máscara de protección.

P302 + P352

EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con agua y jabón abundantes.

P304 + P340	EN CASO DE INHALACIÓN: Transportar a la víctima al exterior y mantenerla en reposo en una posición confortable para respirar.
P305 + P351 + P338	EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Proseguir con el lavado.
P312	Llamar a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un médico en caso de malestar.
P321	Se necesita un tratamiento específico (véase las instrucciones suplementarias de primeros auxilios en esta etiqueta).
P332 + P313	En caso de irritación cutánea: Consultar a un médico.
P337 + P313	Si persiste la irritación ocular: Consultar a un médico.
P362	Quitarse las prendas contaminadas y lavarlas antes de volver a usarlas.
P403 + P233	Almacenar en un lugar bien ventilado. Mantener el recipiente cerrado herméticamente.
P405	Guardar bajo llave.
P501	Eliminar el contenido/ el recipiente en una planta de eliminación de residuos aprobada.

2.3 Peligros no clasificados de otra manera - ninguno(a)

3. COMPOSICIÓN/INFORMACIÓN SOBRE LOS COMPONENTES

3.1 Sustancias	
Sinónimos	: Perfluorohexane
Formula	: C ₆ F ₁₄
Peso molecular	: 338.04 g/mol
No. CAS	: 355-42-0
No. CE	: 206-585-0

Componentes peligrosos

Componente	Clasificación	Concentración
Tetradecafluorohexane	Skin Irrit. 2; Eye Irrit. 2A; STOT SE 3; H315, H319, H335	-

Para el texto íntegro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

4. PRIMEROS AUXILIOS

4.1 Descripción de los primeros auxilios

Recomendaciones generales

Consultar a un médico. Mostrar esta ficha de seguridad al doctor que esté de servicio. Retire a la persona de la zona peligrosa.

Si es inhalado

Si aspiró, mueva la persona al aire fresco. Si ha parado de respirar, hacer la respiración artificial. Consultar a un médico.

En caso de contacto con la piel

Eliminar lavando con jabón y mucha agua. Consultar a un médico.

En caso de contacto con los ojos

Lávese a fondo con agua abundante durante 15 minutos por lo menos y consulte al médico.

Si es tragado

Nunca debe administrarse nada por la boca a una persona inconsciente. Enjuague la boca con agua. Consultar a un médico.

4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados

Los síntomas y efectos más importantes conocidos se describen en la etiqueta (ver sección 2.2) y / o en la sección 11

- 4.3 **Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente sin datos disponibles**

5. MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS

5.1 Medios de extinción

Medios de extinción apropiados

Usar agua pulverizada, espuma resistente al alcohol, polvo seco o dióxido de carbono.

5.2 Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla

Óxidos de carbono, Fluoruro de hidrógeno

5.3 Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios

Si es necesario, usar equipo de respiración autónomo para la lucha contra el fuego.

5.4 Otros datos

sin datos disponibles

6. MEDIDAS EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL

6.1 Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia

Utilícese equipo de protección individual. Evitar respirar los vapores, la neblina o el gas. Asegúrese una ventilación apropiada. Evacuar el personal a zonas seguras.

Equipo de protección individual, ver sección 8.

6.2 Precauciones relativas al medio ambiente

No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado.

6.3 Métodos y material de contención y de limpieza

Empapar con material absorbente inerte y eliminar como un desecho especial. Guardar en contenedores apropiados y cerrados para su eliminación.

6.4 Referencia a otras secciones

Para eliminación de desechos ver sección 13.

7. MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

7.1 Precauciones para una manipulación segura

Evítese el contacto con los ojos y la piel. Evitar la inhalación de vapor o neblina.

Ver precauciones en la sección 2.2

7.2 Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades

Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Los contenedores que se abren deben volverse a cerrar cuidadosamente y mantener en posición vertical para evitar pérdidas.

7.3 Usos específicos finales

Aparte de los usos mencionados en la sección 1.2 no se estipulan otros usos específicos

8. CONTROLES DE EXPOSICIÓN/ PROTECCIÓN INDIVIDUAL

8.1 Parámetros de control

Componentes con valores límite ambientales de exposición profesional.

No contiene sustancias con valores límites de exposición profesional.

8.2 Controles de la exposición

Controles técnicos apropiados

Manipular con las precauciones de higiene industrial adecuadas, y respetar las prácticas de seguridad. Lávense las manos antes de los descansos y después de terminar la jornada laboral.

Protección personal

Protección de los ojos/ la cara

Gafas de seguridad con protecciones laterales conformes con la EN166 Use equipo de protección para los ojos probado y aprobado según las normas gubernamentales correspondientes, tales como NIOSH (EE.UU.) o EN 166 (UE).

Protección de la piel

Manipular con guantes. Los guantes deben ser inspeccionados antes de su uso. Utilice la técnica correcta de quitarse los guantes (sin tocar la superficie exterior del guante) para evitar el contacto de la piel con este producto. Deseche los guantes contaminados después de su uso, de conformidad con las leyes aplicables y buenas prácticas de laboratorio. Lavar y secar las manos.

Sumerción

Material: Caucho nitrilo

espesura mínima de capa: 0.4 mm

Tiempo de perforación: 480 min

Material probado:Camatril® (KCL 730 / Aldrich Z677442, Talla M)

Salpicaduras

Material: Caucho nitrilo

espesura mínima de capa: 0.11 mm

Tiempo de perforación: 164 min

Material probado:Dermatril® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Talla M)

origen de datos: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Teléfono +49 (0)6659 87300, e-mail sales@kcl.de, Método de prueba: EN374

Si es utilizado en solución, o mezclado con otras sustancias, y bajo condiciones diferentes de la EN 374, ponerse en contacto con el proveedor de los guantes aprobados CE. Esta recomendación es meramente aconsejable y deberá ser evaluada por un responsable de seguridad e higiene industrial familiarizado con la situación específica de uso previsto por nuestros clientes. No debe interpretarse como una aprobación de oferta para cualquier escenario de uso específico.

Protección Corporal

indumentaria impermeable. El tipo de equipamiento de protección debe ser elegido según la concentración y la cantidad de sustancia peligrosa al lugar específico de trabajo.

Protección respiratoria

Donde el asesoramiento de riesgo muestre que los respiradores purificadores de aire son apropiados, usar un respirador que cubra toda la cara con combinación multi-proposito (EEUU) o tipo AXBEK (EN 14387) respiradores de cartucho de respuesto para controles de ingeniería. Si el respirador es la única protección, usar un respirador suministrado que cubra toda la cara Usar respiradores y componentes testados y aprobados bajo los estándares gubernamentales apropiados como NIOSH (EEUU) o CEN (UE)

Control de exposición ambiental

No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado.

9. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas

- | | |
|--|---|
| a) Aspecto | Forma: claro, líquido
Color: incoloro |
| b) Olor | sin datos disponibles |
| c) Umbral olfativo | sin datos disponibles |
| d) pH | sin datos disponibles |
| e) Punto de fusión/ punto de congelación | Punto/intervalo de fusión: -4 °C (25 °F) - lit. |
| f) Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición | 58 - 60 °C (136 - 140 °F) - lit. |
| g) Punto de inflamación | sin datos disponibles |
| h) Tasa de evaporación | sin datos disponibles |
| i) Inflamabilidad (sólido, gas) | sin datos disponibles |
| j) Inflamabilidad superior/inferior o | sin datos disponibles |

limites explosivos

- | | | |
|----|---|---|
| k) | Presión de vapor | sin datos disponibles |
| l) | Densidad de vapor | sin datos disponibles |
| m) | Densidad relativa | 1.669 g/cm ³ a 25 °C (77 °F) |
| n) | Solubilidad en agua | sin datos disponibles |
| o) | Coefficiente de reparto
n-octanol/agua | sin datos disponibles |
| p) | Temperatura de auto-
inflamación | sin datos disponibles |
| q) | Temperatura de
descomposición | sin datos disponibles |
| r) | Viscosidad | sin datos disponibles |
| s) | Propiedades explosivas | sin datos disponibles |
| t) | Propiedades
comburentes | sin datos disponibles |

- 9.2 Otra información de seguridad
sin datos disponibles

10. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

- 10.1 **Reactividad**
sin datos disponibles
- 10.2 **Estabilidad química**
Estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.
- 10.3 **Posibilidad de reacciones peligrosas**
sin datos disponibles
- 10.4 **Condiciones que deben evitarse**
sin datos disponibles
- 10.5 **Materiales incompatibles**
Agentes oxidantes fuertes
- 10.6 **Productos de descomposición peligrosos**
Otros productos de descomposición peligrosos - sin datos disponibles
En caso de incendio: véase sección 5

11. INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA

11.1 Información sobre los efectos toxicológicos

Toxicidad aguda

DL50 Oral - rata - > 5,000 mg/kg

Cutáneo: sin datos disponibles

sin datos disponibles

Corrosión o irritación cutáneas

sin datos disponibles

Lesiones o irritación ocular graves

sin datos disponibles

Sensibilización respiratoria o cutánea

sin datos disponibles

Mutagenicidad en células germinales

sin datos disponibles

Carcinogenicidad

- IARC:** No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as probable, possible or confirmed human carcinogen by IARC.
- ACGIH:** No se identifica ningún componente de este producto, que presente niveles mayores que o el igual a 0,1% como cancerígeno o como carcinógeno potencial por la ACGIH.
- NTP:** En este producto no se identifica ningún componente, que presente niveles mayores que o iguales a 0.1%, como agente carcinógeno conocido o anticipado por el (NTP) Programa Nacional de Toxicología.
- OSHA:** No se identifica ningún componente de este producto, que presente niveles mayores que o el igual a 0,1% como cancerígeno o como carcinógeno potencial por la (OSHA) Administración de Salud y Seguridad Ocupacional.

Toxicidad para la reproducción sin datos disponibles

sin datos disponibles

Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única Inhalación - Puede irritar las vías respiratorias.

Toxicidad específica en determinados órganos - exposiciones repetidas sin datos disponibles

Peligro de aspiración sin datos disponibles

Información Adicional

RTECS: sin datos disponibles

Según nuestras informaciones, creemos que no se han investigado adecuadamente las propiedades químicas, físicas y toxicológicas.

12. INFORMACIÓN ECOLÓGICA

12.1 Toxicidad sin datos disponibles

12.2 Persistencia y degradabilidad sin datos disponibles

12.3 Potencial de bioacumulación sin datos disponibles

12.4 Movilidad en el suelo sin datos disponibles

12.5 Resultados de la valoración PBT y mPmB La valoración de PBT / mPmB no está disponible ya que la evaluación de la seguridad química no es necesaria / no se ha realizado

12.6 Otros efectos adversos sin datos disponibles

13. CONSIDERACIONES RELATIVAS A LA ELIMINACIÓN

13.1 Métodos para el tratamiento de residuos

Producto

Ofertar el sobrante y las soluciones no-aprovechables a una compañía de vertidos acreditada. Para la eliminación de este producto, dirigirse a un servicio profesional autorizado.

Envases contaminados

Eliminar como producto no usado.

14. INFORMACIÓN RELATIVA AL TRANSPORTE

DOT (US)

Mercancía no peligrosa

IMDG

Mercancía no peligrosa

IATA

Mercancía no peligrosa

15. INFORMACIÓN REGLAMENTARIA

SARA 302 Componentes

SARA 302: Este material no contiene productos químicos sujetos a los requisitos reportados por SARA Título III, sección 302.

SARA 313 Componentes

SARA 313: Este material no contiene ningún componente químico con los conocidos números CAS que exceden el umbral de los niveles reportados (De Minimis) establecidos por SARA título III, sección 313.

SARA 311/312 Peligros

Peligro Agudo para la Salud

Massachusetts Right To Know Componentes

No hay componentes sujetos al Acta de Derecho a Saber de Massachussets.

Pennsylvania Right To Know Componentes

	No. CAS	Fecha de revisión
Tetradecafluorohexane	355-42-0	2009-07-17

New Jersey Right To Know Componentes

	No. CAS	Fecha de revisión
Tetradecafluorohexane	355-42-0	2009-07-17

Prop. 65 de California Componentes

Este producto no contiene ninguna sustancia química conocida para el de Estado de California que pueden causar cáncer, defectos de nacimiento, o cualquier otro daño reproductivo.

16. OTRA INFORMACION

Texto íntegro de las Declaraciones-H referidas en las secciones 2 y 3.

Eye Irrit.	Iritación ocular
H315	Provoca irritación cutánea.
H319	Provoca irritación ocular grave.
H335	Puede irritar las vías respiratorias.
Skin Irrit.	Iritación cutáneas
STOT SE	Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única

Clasificación HMIS/NFPA

Peligro para la salud: 2

Peligro Crónico para la

Salud:

Inflamabilidad: 0

Peligro Físico: 0

Clasificación NFPA

Peligro para la salud: 2

Peligro de Incendio: 0

Peligro de Reactividad: 0

Otros datos

Copyright 2014 Sigma-Aldrich Co. LLC. Se autoriza la reproducción en número ilimitado de copias para uso exclusivamente interno.

La información indicada arriba se considera correcta pero no pretende ser exhaustiva y deberá utilizarse únicamente como orientación. La información contenida en este documento esta basada en el presente estado de nuestro conocimiento y es aplicable a las precauciones de seguridad apropiadas para el producto. No representa ninguna garantía de las propiedades del producto. La Corporación Sigma-Aldrich y sus Compañías Afiliadas, no responderán por ningún daño resultante de la manipulación o contacto con el producto indicado arriba. Dirijase a www.sigma-aldrich.com y/o a los términos y condiciones de venta en el reverso de la factura o de la nota de entrega.

Información suministrada por
Corporación Sigma-Aldrich
Product Safety – Americas Region
1-800-521-8956

Versión: 3.6

Fecha de revisión:
07/19/2014

Fecha de impresión:
11/26/2014

Anexo B.

Anexo A1. Tabla donde se indica la identificación de la muestra, fuente original donde se tomaron los datos y coordenadas geográficas reportadas correspondientes a la zona norte de la península de Baja California (Laguna salada, Tulechek, Valle Chico, El Coloradito, Puertecitos, San Felipe, Punta Estrella, Ensenada, Cerro Prieto y Valle de Mexicali). El ID es la identificación proveniente del artículo original.

Sitio de interés geotérmico	Fuente	Localización	ID	Localidad	Coordenadas UTM		
					x	y	
Ensenada	Álvarez-Rosales_1993 y C.F.E_1995	Manantial	Agua Caliente Hot Sprig water	Agua Caliente	557069	3520720	
		Pozo	Pozo N-362	N.R	N.R	N.R	N.R
			Pozo N-370	N.R	N.R	N.R	N.R
			Pozo N-371	N.R	N.R	N.R	N.R
			02 Pozo 363	N.R	532771	3508910	
			09 Pozo 369	N.R	533377	3508366	
			10 Pozo 449	N.R	536701	3505872	
			La Jolla	La Jolla	N.R	N.R	
			La Jolla	La Jolla	N.R	N.R	
			Acapulco	Acapulco	N.R	N.R	
	Providencia		Providencia	N.R	N.R		
	01 Noria 451	N.R	533437	3509455			
	Vidal_Lorandi_1981	agua subterránea	Mand GW	N.R	N.R	N.R	
		Submarina	Vent PBSHS (submarine)	N.R	526408	3507306	
	Arango-Galván_2011	Pozo	SnC	San Carlos	552634	3517917	
			JII-3	La Jolla	532185	3508941	
		Intermareal	JII-1	La Jolla	531976	3509328	
			JII-2	La Jolla	531971	3509330	
			AgCln-1	Agua Caliente	532042	3509368	
			AgCln-2	Agua Caliente	532042	3509368	
AgCln-3	Agua Caliente	532118	3509362				

Anexo B1. Composición química del fluido descargado de las muestras correspondientes a la zona norte de la península de Baja California (Laguna salada, Tulechek, Valle Chico, El Coloradito, Puertecitos, San Felipe, Punta Estrella, Ensenada, Cerro Prieto y Valle de Mexicali). Se presentan los parámetros fisicoquímicos (temperatura in situ, pH, conductividad eléctrica), así como la concentración de los iones mayoritarios (mg/L) y de otros iones en concentraciones traza (mg/L) que se consideraron para el balance iónico.

	ID	Temperatura in situ (°C)	pH	Conductividad Eléctrica (mS/cm)	Iones mayoritarios mg/L							Li	F	Balance iónico	Isotopos	
					Na	K	Ca	Mg	Cl	SO4	HCO3				δ18O (‰)	D (‰)
122	Agua Caliente Hot Sprig water	N.R	N.R	N.R	70.0	8.0	86.1	20.5	121.1	N.R	291.5	N.R	N.R	6.0	N.R	N.R
	Pozo N-362	N.R	7.6	16.0	2185.0	N.R	840.0	144.0	5857.0	336.0	122.0	N.R	N.R	-7.8	N.R	N.R
	Pozo N-370	N.R	7.4	5.2	747.0	N.R	188.0	108.0	1605.0	134.0	244.0	N.R	N.R	-1.2	N.R	N.R
	Pozo N-371	N.R	7.1	9.5	1477.0	N.R	448.0	77.0	3309.0	576.0	293.0	N.R	N.R	-8.4	N.R	N.R
	02 Pozo 363*	N.R	N.R	N.R	2000.0	150.0	700.0	40.0	5000.0	N.R	N.R	N.R	N.R	-4.4	N.R	N.R
	09 Pozo 369*	N.R	N.R	N.R	2500.0	150.0	670.0	10.0	5000.0	N.R	N.R	N.R	N.R	2.1	N.R	N.R
	10 Pozo 449*	N.R	N.R	N.R	95.0	4.0	64.0	28.9	300.0	N.R	N.R	N.R	N.R	7.4	N.R	N.R
	Well 368, La Jolla*	49	7.0	N.R	2500.0	126.0	914.0	63.0	5552.0	0.0	0.0	N.R	N.R	2.0	N.R	N.R
	Well 369, La Jolla*	70	5.0	N.R	2125.0	123.0	676.0	8.0	4670.0	0.0	0.0	N.R	N.R	-0.6	N.R	N.R
	Well Acapulco*	40	7.0	N.R	771.0	19.0	295.0	188.0	2203.0	0.0	0.0	N.R	N.R	1.7	N.R	N.R
	Well Providencia*	42	7.0	N.R	813.0	19.0	276.0	186.0	2203.0	0.0	0.0	N.R	N.R	2.2	N.R	N.R
	01 Noria 451*	N.R	N.R	N.R	3000.0	150.0	750.0	50.0	5500.0	N.R	N.R	N.R	N.R	6.3	N.R	N.R
	Mand GW+	20	7.0	N.R	310.0	9.0	480.0	107.0	1500.0	335.0	230.0	N.R	N.R	-6.6	N.R	N.R
	Vent PBSHS (submarine)+	102	6.0	N.R	5200.0	410.0	1600.0	80.0	10800.0	351.0	347.0	N.R	N.R	0.9	N.R	N.R
	SnC	49	8.4	0.6	183.0	4.0	45.0	0.0	126.0	166.0	167.0	0.05	N.R	2.8	-7	-52
	JII-3	74	6.3	11.8	2533.0	122.0	120.0	6.0	4460.0	334.0	74.0	1.00	N.R	-5.5	-2	-33
	JII-1	50	7.3	26.0	5756.0	217.0	1768.0	391.0	10800.0	1330.0	223.0	1.00	N.R	5.7	-3	-26
	JII-2	55	6.9	25.0	5707.0	177.0	2446.0	342.0	10700.0	1270.0	242.0	0.80	N.R	9.7	-3	-28
	AgCln-1	62	7.0	16.6	3512.0	146.0	408.0	115.0	4873.0	472.0	242.0	1.10	N.R	10.5	-5	-37
AgCln-2	53	6.8	21.6	4230.0	213.0	898.0	334.0	7928.0	815.0	186.0	1.10	N.R	3.7	-3	-26	
AgCln-3	47	6.7	18.7	3580.0	194.0	886.0	256.0	6693.0	664.0	233.0	1.10	N.R	4.6	-4	-30	

Anexo C. Estimación de la temperatura del reservorio utilizando geotermómetros de Sodio-Potasio y SiO₂

ID	Na-K		Na-K-Ca	TQA	TQC	TCH
	Fournier 1979	Giggenbach 1988	Na-K-Ca			
Agua Caliente Hot Sprig water	229	243	N.A.	67	62	29
Pozo N-362	N.C.	N.C.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Pozo N-370	N.C.	N.C.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Pozo N-371	N.C.	N.C.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
02 Pozo 363	194	210	N.A.	130	134	107
09 Pozo 369	177	195	N.A.	127	130	103
10 Pozo 449	153	172	N.A.	79	75	44
La Jolla	165	183	N.A.	104	103	73
La Jolla	174	192	N.A.	127	130	103
Acapulco	121	141	N.A.	86	82	51
Providencia	118	138	N.A.	90	88	57
01 Noria 451	164	182	N.A.	133	137	110
Mand GW	130	150	N.A.	90	88	57
Vent PBSHS (submarine)	197	214	N.A.	155	164	140
SnC	114	134	N.A.	71	65	33
JII-3	161	180	N.A.	108	94	63
JII-1	146	165	N.A.	113	108	79
JII-2	134	153	N.A.	96	114	85
AgCIn-1	152	171	N.A.	121	124	96
AgCIn-2	164	183	N.A.	135	140	114
AgCIn-3	170	188	N.A.	128	131	104

Anexo D. Elementos traza y Silice

Muestra	Elementos traza mg/L											
	B	Rb	Ba	Br	Sr	Mn	Al	Fe	As	V	Cs	SiO2
Agua Caliente Hot Sprig water	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	19
Pozo N-362	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
Pozo N-370	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
Pozo N-371	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
02 Pozo 363	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	95
09 Pozo 369	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	88
10 Pozo 449	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	27
Well 368, La Jolla*	10	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	51.4
Well 369, La Jolla*	11	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	87.7
Well Acapulco*	1	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	32.1
Well Providencia*	1	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	36.4
01 Noria 451	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	100
Mand GW+	ND	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	36.4
Vent PBSHS (submarine)+	ND	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	156.2
SnC	0.3	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	21
JII-3	9.4	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	42
JII-1	7.9	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	57
JII-2	6.6	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	64
AgClIn-1	9.7	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	78
AgClIn-2	8.4	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	105
AgClIn-3	8.6	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	90