



Universidad de León



Escuela Superior y Técnica  
de Ingenieros de Minas

# GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA

## TRABAJO FIN DE GRADO

### TRABAJO DE REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DE MATERIALES TERMOCRÓMICOS PARA SU INTEGRACIÓN EN APLICACIONES DE USO INDUSTRIAL

León, Julio de 2016

Autor: David de la Calzada Lorenzo

Tutor: Miguel de Simón Martín

El presente proyecto ha sido realizado por D. David de la Calzada Lorenzo, alumno/a de la Escuela Superior y Técnica de Ingenieros de Minas de la Universidad de León para la obtención del título de Grado en Ingeniería de la Energía.

La tutoría de este proyecto ha sido llevada a cabo por D. Miguel de Simón Martín, profesor/a del Grado en Ingeniería de la Energía.

Visto Bueno

Fdo.: D. David de la Calzada Lorenzo  
El autor del Trabajo Fin de Grado

Fdo.: D. Miguel de Simón Martín  
El Tutor del Trabajo Fin de Grado

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi abuelo.

## RESUMEN

La termocromía es la capacidad de una sustancia para cambiar de color debido las fluctuaciones de temperatura. En este trabajo de fin de grado, he intentado recopilar, describir, clasificar y explicar que es el termocromismo en sus diferentes facetas. Esta palabra es desconocida para la mayoría de la gente y sin embargo es muy posible que aplicaciones termocrómicas se hayan cruzado en sus actividades cotidianas, seguramente sin reparar en ello. Hoy en día, ¿quién no se ha comprado una taza que cambia de color cuando echas el café caliente, o un anillo de “estado de ánimo”?

La termocromía y la industria termocrómica, se empezaron a desarrollar a finales del siglo XX. Desde entonces se ha investigado mucho con el fin de asentar unas bases sólidas. Durante el siglo XXI hay una tendencia al alza en el desarrollo de la termocromía, pues las posibilidades que dan los materiales que utiliza este campo son muy grandes de cara a que en un futuro, a través del famoso I+D+i seamos capaces de resolver cuestiones difíciles de solucionar a día de hoy.

## **ABSTRACT**

The thermochromism is the capacity of a substance to change color due to fluctuations in temperature. In this bachelor thesis, I have tried to collect, describe, classify and explain what thermochromism in its different aspects is. This word is unknown for most people, yet it is highly possible that thermochromic applications appear in your daily activities, without you even noticing. Nowadays, who has not bought a cup that changes color when you pour hot coffee into it, or a “mood ring”?

Thermochromism and the thermochromic industry began to develop at the end of the 20th century. Ever since then, it has been studied for its ability to settle solid foundations. During the 21st century, there has been a rise in the development of thermochromism, since the possibilities brought by the materials used in this field are great and may be able to solve difficult unresolved issues of today.

## ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS .....	3
RESUMEN .....	4
ABSTRACT .....	5
ÍNDICE .....	6
ÍNDICE DE FIGURAS .....	9
ÍNDICE DE TABLAS .....	11
1 Introducción .....	12
2 Clasificaciones .....	13
3 Descripción de materiales .....	14
3.1 Origen .....	14
3.2 Materiales termocrómicos basados en la reflexión .....	15
3.2.1 Cristales líquidos termocrómicos .....	17
3.2.1.1 Propiedades de los cristales líquidos termocrómicos .....	17
3.2.1.1.1 Actividad óptica .....	17
3.2.1.1.2 Polaridad .....	18
3.2.1.2 Clases de cristales líquidos termocrómicos .....	18
3.2.1.2.1 Esméticos .....	18
3.2.1.2.2 Nemáticos .....	18
3.2.1.2.3 Colestéricos .....	19
3.2.1.3 Fórmulas sensibles a la temperatura y fórmulas insensibles a la temperatura de cristales líquidos termocrómicos .....	19
3.2.1.4 Propiedades del cambio de color .....	21
3.2.2 Matrices cristalinas coloidales .....	21
3.2.3 Transición de materiales orgánicos semiconductores a metales .....	22
3.3 Materiales termocrómicos basados en absorción de luz .....	23
3.3.1 Materiales termocrómicos inorgánicos .....	24
3.3.1.1 Materiales termocrómicos inorgánicos en estado sólido .....	24
3.3.1.2 Materiales termocrómicos inorgánicos en disoluciones .....	26
3.3.2 Materiales metálicos termocrómicos orgánicos .....	26
3.3.2.1 Materiales metálicos termocrómicos orgánicos en estado sólido .....	26
3.3.2.2 Materiales metálicos termocrómicos orgánicos en disoluciones .....	27
3.3.3 Compuestos espiroheterocíclicos .....	28
3.3.4 Bases de Schiff-salicílico .....	30
3.3.5 Etileno repleto .....	31

3.3.6	Polímeros conjugados.....	32
3.3.7	Tintes Leuco .....	33
3.3.7.1	Ejemplos .....	33
3.3.8	Termocromismo por complejos de transferencia de carga .....	34
3.3.8.1	Termocromismo por complejos de transferencia de carga en estado sólido .....	34
3.3.8.2	Termocromismo por complejos de transferencia de carga en disoluciones .....	35
3.3.9	Tintes indicadores de pH incorporados a las redes de hidrogeles.....	36
3.3.10	Termocromismo de tintes de oligo sustituidos por ciano (p-Phenylene Vinylene) en matrices poliméricas.....	37
3.3.11	Termocromismo basado en la superficie de absorción de plasmones .....	39
3.4	Materiales termocrómicos basados en la dispersión .....	41
3.4.1	Redes de gel termocrómicas.....	42
4	Fabricación industrial.....	44
4.1	Integración con técnicas modernas de fabricación .....	44
4.1.1	Fabricación aditiva .....	44
4.1.1.1	Impresoras 3D .....	44
4.1.1.2	¿Cómo funcionan las impresoras 3D?.....	45
4.1.1.3	Ejemplos de impresoras .....	45
4.2	Principales fabricantes.....	46
4.2.1	NCC México.....	46
4.2.1.1	Perfil corporativo.....	46
4.2.1.2	Tecnología termocrómica.....	46
4.2.2	LCRHallcrest .....	48
4.2.2.1	Perfil corporativo.....	48
4.2.2.2	Tecnología termocrómica.....	48
4.2.2.2.1	Cristales Líquidos .....	48
4.2.2.2.2	Tintes Leuco .....	48
4.2.3	QCR Solutions Corp.....	49
4.2.3.1	Perfil corporativo.....	49
4.2.3.2	Tecnología termocrómica.....	49
4.2.3.2.1	Polvos termocrómicos .....	49
4.2.3.2.2	Lechadas termocrómicas .....	49
4.2.3.2.3	Tintas termocrómicas .....	49

4.2.3.2.4	Concentrado de color termocrómico (Masterbatch) .....	49
5	Aplicaciones industriales actuales .....	50
5.1	Cristales Líquidos Termocrómicos .....	50
5.1.1	Introducción .....	50
5.1.2	Microencapsulación .....	50
5.1.2.1	Introducción .....	50
5.1.2.2	Técnicas de microencapsulación y clasificación .....	50
5.1.3	Cristales líquidos termocrómicos como indicadores de temperatura .....	51
5.1.4	Cristales líquidos termocrómicos en investigaciones y pruebas .....	52
5.1.5	Cristales líquidos termocrómicos en formulaciones cosméticas .....	52
5.2	Papel termosensible .....	53
5.3	Acristalamiento termocrómico: Proyecto termoglaze .....	53
5.3.1	Necesidad del proyecto .....	54
5.3.2	Relevancia del proyecto .....	55
5.3.2.1	Ahorro energético .....	55
5.3.2.2	Relevancia económica .....	55
5.3.2.3	Desarrollo tecnológico .....	55
5.3.3	Objetivos científico-técnicos .....	55
5.3.3.1	Temperatura de transición .....	56
5.3.3.2	Propiedades ópticas del cristal por encima de la temperatura de transición .....	56
5.3.3.3	Velocidad e histéresis del proceso de transición .....	56
5.3.3.4	Durabilidad .....	56
5.3.3.5	Eficiencia de costes .....	57
5.4	Prospección de futuras aplicaciones .....	57
5.4.1	Integración en paneles solares de células fotovoltaicas .....	57
5.4.1.1	Puntos calientes .....	57
5.4.1.1.1	Detección puntos calientes .....	57
5.4.1.1.2	Solución alternativa para la detección de puntos calientes sin necesidad de cámaras termográficas .....	58
6	Conclusiones .....	59
	LISTA DE REFERENCIAS .....	60



## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 3.2.1 - Reflexión y refracción. Fuente [6].	15
Figura 3.2.2 - Polarizador. Fuente [8].	18
Figura 3.2.3 - Tipos de cristales líquidos termocrómicos. Adaptado de [8].	19
Figura 3.2.4 - Secuencia de colores en cristales líquidos termocrómicos. Adaptado de [9].	20
Figura 3.2.5 - Fórmulas sensibles e insensibles a la temperatura. Adaptado de [9].	20
Figura 3.2.6 - Estructuras de VO <sub>2</sub> a alta temperatura (izquierda) y a baja temperatura (derecha). Adaptado de [2].	22
Figura 3.3.1 - Espectro visible por el ojo humano.	23
Figura 3.3.2 - Estructuras cristalinas de [Cu <sub>2</sub> (HgI <sub>4</sub> )]. Estructura a baja temperatura, (izquierda) fase ordenada y a alta temperatura, (derecha) fase desordenada. Adaptado de [2].	25
Figura 3.3.3 - Esquema del efecto del spin de transición sobre el complejo octaédrico Fe (II). Adaptado de [2].	27
Figura 3.3.4 - Estructura molecular del polímero de coordinación Fe (II). Fuente [2].	28
Figura 3.3.5 - Estructura molecular de los compuestos espiropiranos (I), espirooxazinas (II), spin (izquierda) y merocianínica (derecha) y el bis-espiropirano, spin. Fuente [2].	29
Figura 3.3.6 - Estructura molecular de los compuestos espiropiranos (I), espirooxazinas (II), spin (izquierda) y merocianínica (derecha) y el bis-espiropirano, spin. Fuente [2].	30
Figura 3.3.7 - Estructura desplegada (izquierda) y estructura retorcida (derecha) del compuesto bianthrone. Fuente [2].	31
Figura 3.3.8 - Estructura del eteno superpoblado exhibiendo un termocromismo reversible en estado sólido. Fuente [2].	32
Figura 3.3.9 - Estructuras principales de polímeros conjugados: (a) poliacetilenos, (b) polifenileno-vinilenos, (c) litiofenos y (d) polidiacetilenos. Fuente [2].	32
Figura 3.3.10 - Conmutación termocrómica de un tinte leuco durante la transición de líquido a sólido. Foto Fraunhofer (IAP).	33
Figura 3.3.11 - Estructuras moleculares de complejos de transferencia de carga intramoleculares formando compuestos termocrómicos. Fuente [2].	35
Figura 3.3.12 - Estructura molecular de los tintes indicadores: phthalein (X = CO) y sulfophthalein (X = SO <sub>2</sub> ). Fuente [2].	37
Figura 3.3.13 - Equilibrio entre el monómero y la forma agregada de un tinte de oligo sustituido por ciano (vinileno p -fenileno). Fuente [2].	38
Figura 3.3.14 - Estructura molecular del tinte de oligo sustituido por ciano, ( $\alpha$ -fenileno vinileno) usado para crear poli-(tereftalato de etilenglicol) termocrómico. Fuente [2].	39
Figura 3.3.15 - Esquema de la superficie de la banda de absorción de plasmones en parejas de nanopartículas con un efecto de división. Adaptado de [2].	39

Figura 3.3.16 - Esquema de los mecanismos de los cambios de color termocrómicos en nanocompuestos. (a) crecimiento irreversible del tamaño de la partícula, (b) aglomeración irreversible, (c) transformación de partículas de forma de varilla en esféricas, y (d) cambio reversible de las distancias entre partículas. Para los cuatro mecanismos, el estado de transición en el que la absorción de las nanopartículas se produce en las longitudes de onda más largas, se indica mediante nanopartículas coloreadas en negro. Adaptado de [2].....40

Figura 3.4.1 - Índice de refracción. Fuente [39].....41

Figura 3.4.2 - Prisma. ....42

Figura 3.4.1 - Esquema de un diagrama de fase que muestra una parte superior (izquierda) y una temperatura de solución crítica inferior (derecha). Adaptado de [2]. ....44

Figura 4.1.1 - Proceso de creación de una figura en impresoras 3D.....45

Figura 4.2.1 - Cambio una sola fase. Fuente [45]. ....47

Figura 4.2.2 - Multifase. Fuente [45]. ....47

Figura 4.2.3 - QCR Solutions Corp. Adaptado de [47].....49

Figura 5.4.1 - Panel solar.....58

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.2.1 - Temperatura crítica de transición. Fuente [2]. .....	22
Tabla 3.3.1 - Cambios reversibles e irreversibles en materiales termocrómicos inorgánicos sólidos. Fuente [2]. .....	25
Tabla 3.3.2 - Cambios reversibles e irreversibles en materiales termocrómicos orgánicos sólidos. Fuente [2]. .....	26
Tabla 3.3.3 - Tintes indicadores: Phthalein and sulfophthalein con pH entre 7.0 and 9.4. Estructura y dependencia del pH para cambio de color. Fuente [2]. .....	37

## 1 Introducción

Existe una pequeña variedad de compuestos orgánicos que cambian de color al calentarse y vuelven a adquirir su color original al enfriarse. Esta dependencia reversible del color por la temperatura se llama termocromía.

Una cuestión importante planteada por esta definición es: ¿Cuánto tiene que cambiar el color para garantizar el uso de la palabra termocromía? No hay duda en los casos tan espectaculares como el "bianthrone", que cambia de un sólido amarillo claro a un verde fundido, o el "spiropyran" que cambia de incoloro a morado oscuro. También hay un buen número de compuestos que experimentan un cambio bastante perceptible en la intensidad, por un pequeño cambio de temperatura.

En el caso de las disoluciones, podemos apreciar termocromía o no, dependiendo del disolvente elegido, ya que éste puede limitar la concentración de la disolución o alterar otros factores. La agudeza visual del observador también puede ser otro factor a tener en cuenta ya que la termocromía en ciertos casos puede ser muy ligera.

Por estas razones hay desacuerdos en el mundo científico sobre si algunos compuestos son o no termocrómicos.

Es difícil por otro lado, dar una definición en el contexto de curvas espectrales, ya que hay una gran variedad de comportamientos de espectros de diferentes compuestos termocrómicos. Sea cual sea la dependencia de los espectros de la temperatura, que puede ser especificada como termocromía determinante, los cambios sucedidos podrían producirse fuera del campo de visión y por lo tanto no sería apreciable ninguna variación de color.

Para el propósito de esta revisión bibliográfica, la termocromía se define operacionalmente como un evidente cambio de color, reversible, en el rango de temperatura limitado por el punto de ebullición de los compuestos líquidos, al igual que por el punto de ebullición de las disoluciones o el punto de fusión de los sólidos.

El mecanismo responsable de la termocromía varía con la estructura molecular. Un aumento o una disminución de la temperatura, provoca un cambio en el equilibrio entre especies moleculares como "ácido-base", "keto-enol", "lactim-lactam", "estereoisómeros" o diferentes "estructuras cristalinas". Este cambio puede ser debido a una ampliación de una curva de absorción casi ultravioleta, a una abertura de anillo, a una variación de temperatura de configuraciones de triple estado o a la formación de radicales libres. Los "spiropyran", los etilenos cargados y los disulfuros han sido ampliamente investigados, mientras que aún no ha comenzado el estudio de otros numerosos tipos de compuestos.

El observador se dará cuenta de que muchos de los compuestos termocrómicos tienen un parecido a los ya conocidos tintes. Muchos compuestos son también particularmente fluorescencias y el enfriamiento de la temperatura de las fluorescencias puede ser el responsable de la aparente termocromía de algunos de ellos. Por último, un determinado número de elementos muestra un efecto fotocromático o dicroísmo [1].

## 2 Clasificaciones

Clasificación de los materiales termocrómicos según su sistema de funcionamiento [2]:

### 1. Materiales termocrómicos basados en la reflexión

- 1.1. Cristales líquidos
  - 1.1.1. Cristales líquidos colestéricos
    - 1.1.1.1. Fase colistérica de barras de moléculas
    - 1.1.1.2. Fase colistérica discóticas
    - 1.1.1.3. Fase colistérica inducidas
    - 1.1.1.4. Fase colistérica litrópicas
    - 1.1.1.5. Dependencia de la temperatura de la orientación helicoidal
    - 1.1.1.6. Polímeros colistéricos
    - 1.1.1.7. Redes de polímeros colistéricos
  - 1.1.2. Cristales líquidos esméticos
  - 1.1.3. Fases azules y fases TGB de cristales líquidos quirales
- 1.2. Matrices cristalinas coloidales
  - 1.2.1. Formaciones cristalinas coloidales incrustadas en redes de gel
- 1.3. Transición de materiales orgánicos semiconductores a metales

### 2. Materiales termocrómicos basados en la absorción

- 2.1. Materiales termocrómicos inorgánicos
  - 2.1.1. Materiales termocrómicos inorgánicos en estado sólido
  - 2.1.2. Termocromismo en disolución de materiales inorgánicos
- 2.2. Materiales metálicos termocrómicos orgánicos
  - 2.2.1. Materiales metálicos termocrómicos orgánicos en estados sólido o en el punto de fusión
  - 2.2.2. Termocromía de materiales metálicos orgánicos en disolución
  - 2.2.3. Termocromía de redes de gel metálicas orgánicas
- 2.3. Compuestos espiroheterocíclicos
- 2.4. Bases de Schiff-salicílico
- 2.5. Etileno repleto
- 2.6. Polímeros conjugados
  - 2.6.1. Termocromía en politiofenos
  - 2.6.2. Termocromía en polifenilenos vinilenos
  - 2.6.3. Termocromía en polidiacetilenos
    - 2.6.3.1. Termocromía en polidiacetilenos en estado sólido
    - 2.6.3.2. Termocromía en polidiacetilenos en estado cristalino líquido
    - 2.6.3.3. Termocromía en polidiacetilenos en disolución
    - 2.6.3.4. Termocromía en geles de polidiacetilenos
  - 2.6.4. Termocromía en otros polímeros conjugados
- 2.7. Termocromía en tintes Leuco
  - 2.7.1. Termocromía en sistemas reveladores de tintes Leuco
  - 2.7.2. Termocromía en sistemas reveladores solventes de tintes Leuco
- 2.8. Termocromismo por complejos de transferencia de carga
  - 2.8.1. Termocromismo por complejos de transferencia de carga en estado sólido
  - 2.8.2. Termocromismo de capas múltiples debido a un ligado en la transferencia de carga metálica
  - 2.8.3. Termocromismo por complejos de transferencia de carga en soluciones
- 2.9. Tintes indicadores de pH incorporados a las redes de hidrogeles

- 2.10. Termocromismo de tintes de oligo sustituidos por ciano (p-Phenylene Vinylene) en matrices poliméricas
- 2.11. Termocromismo basado en la superficie de absorción de plasmones
- 2.12. Compuestos termocrómicos misceláneos
  - 2.12.1. Termocromismo de tintes de gel de sílice basados en el indicador de PH
  - 2.12.2. Termocromismo de indicadores de PH incorporados a matrices poliméricas
  - 2.12.3. Termocromismo de materiales "Sol-Gel"

### 3. Materiales termocrómicos basados en la dispersión

- 3.1. Redes de gel termocrómicas
  - 3.1.1. Redes híbridas de geles termocrómicos
- 3.2. Agregaciones en sistemas acuosos de polímeros

## 3 Descripción de materiales

### 3.1 Origen

Ya en la antigüedad un amplio rango de civilizaciones tenía constancia del cambio de color de algunas piedras preciosas por la actuación de las altas temperaturas, en torno a unos 1600°C, que se conseguían en diferentes hornos tradicionales. Este tratamiento térmico se consideraba un tipo de mejora natural, ya que es una continuación de los procesos de formación que ocurren en la tierra. Un ejemplo es el rubí, que es calentado casi hasta su punto de fusión, permitiendo que el óxido de aluminio en la piedra se reforme, creando una nueva estructura cristalina. Este proceso permite que el cromo en la piedra se combine con diferentes átomos, lo que permite un cambio en la coloración. Este tratamiento térmico es permanente e irreversible por lo tanto no podemos considerarlo como un sólido termocrómico, pero sí como un punto de partida en la historia de estos materiales.

La primera investigación sistemática de los sistemas reversibles termocrómicos de sólidos inorgánicos, se publicó en 1871 [3]. Pero no fue hasta la década de los 60 cuando los materiales termocrómicos comenzaron a investigarse de una manera continuada en los laboratorios, con novedosas técnicas que no se habían utilizado hasta ese momento. En lugar de utilizar una corriente eléctrica para controlar el tipo de estructura cristalina, se empezó a utilizar calor, que cambiaba el equilibrio de separación entre las láminas alineadas de las moléculas. Esto influía en las longitudes de onda de la luz fuertemente difractada, y por lo tanto en el color percibido del material. Contener y proteger los cristales líquidos fue lo más complicado, pero tan pronto como llegó la microencapsulación, proceso por el cual las micropartículas en estado sólido, líquido o gas se recubren de una pared micrométrica hecha de película soluble, dura o blanda, con el fin de reducir la frecuencia de dosificación y evitar la degradación de los productos [4], la tecnología despegó, y una gama de tintas termocrómicas hicieron posible pigmentos que cambiaban de color. Este descubrimiento, inició un fuerte interés por la termocromía y pronto diferentes familias de moléculas se adaptaron para exhibir la propiedad del cambio de color, entre ellas, destacan los tintes leuco.

Los objetos que cambiaban de color inesperadamente eran muy divertidos, así que se hicieron cantidad de ellos, como camisetas y tazas termocrómicas. Al no encontrar aplicaciones más allá de la moda y el ocio, estos materiales cayeron en el olvido y casi todo el mundo renunció a esta inteligente tecnología. No es fácil entender por qué esta

tecnología con numerosas aplicaciones no se ha vuelto a retomar prácticamente hasta principios de siglo XXI.

Recientemente, diseñadores y artistas han comenzado a jugar con pigmentos termocrómicos junto con materiales de cambio de fase, usándolos para diseñar paredes e interfaces multisensoriales. Lo interesante de estos desarrollos, no es sólo su atractivo estético, sino también su impacto ambiental. Por ejemplo una casa que cambia de color cuando está caliente y adquiere tonalidad más blanca, reflejará, por lo tanto, más luz del sol y requerirá menos aportes de energía. Tales consideraciones ambientales a día de hoy, están llevando la termocromía hacia los recubrimientos de vidrio conmutable, entre otros campos de investigación y desarrollo. En este caso la transición está diseñada para ser espectralmente selectiva, es decir que sólo afecte la transparencia de infrarrojos, dejando pasar el calor en el invierno, para aprovecharlo como calefacción solar pasiva y bloqueándolo en el verano. Dado que el 40% de la energía de las economías desarrolladas se consume en calefactar y refrigerar edificios, tales revestimientos podrían desempeñar un papel importante en la lucha contra el calentamiento global en el presente y futuro más inmediato [5].

### 3.2 Materiales termocrómicos basados en la reflexión

Aunque estos materiales están basados en la reflexión, esta propiedad de la luz lleva consigo implícita otra propiedad, la refracción.

La velocidad de la luz en un medio transparente como el aire, el agua o el vidrio es menor a los 299 792 458 m/s que se corresponden a la velocidad de la luz en el vacío. Un medio transparente se caracteriza por su índice de refracción,  $n$ , que se define por el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío,  $c$ , y la velocidad de la luz en este medio,  $v$ :

$$n = \frac{c}{v}$$

Para el agua,  $n = 1,33$ , mientras que para el vidrio  $n$  varía de 1,50 a 1,66 según el tipo de vidrio. El diamante posee un índice de refracción muy elevado, aproximadamente 2,4. El índice de refracción del aire es aproximadamente 1,0003, de modo que para la mayor parte de los casos a estudiar, podemos suponer que la velocidad de la luz en el aire es la misma que en el vacío.

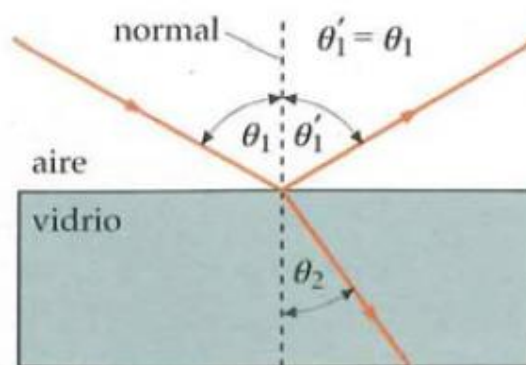


Figura 3.2.1 - Reflexión y refracción. Fuente [6].

Cuando un haz de luz incide sobre una superficie de separación entre dos medios, como una superficie aire-vidrio, parte de la energía luminosa se refleja y parte entra en el segundo medio. Si la luz incidente no es perpendicular a la superficie, entonces la luz transmitida no es paralela a la incidente. El cambio en dirección del rayo transmitido se denomina refracción. La figura 3.2 muestra un rayo de luz que incide sobre una superficie lisa aire-vidrio. El ángulo  $\theta_1$  el entre el rayo incidente y la normal (recta perpendicular a la superficie) se denomina ángulo de incidencia y el plano definido por ambas líneas recibe el nombre de plano de incidencia. El rayo reflejado está situado en el plano de incidencia y forma un ángulo  $\theta_1'$  con la normal que es igual al ángulo de incidencia, como se ve en la figura 3.2. La ley de reflexión se expresa como:

$$\theta_1' = \theta_1$$

El rayo que entra en el vidrio, en la figura anterior, se denomina rayo refractado y el ángulo  $\theta_2$  es el ángulo de refracción. Cuando una onda cruza un límite en el cual se reduce su velocidad, como en el caso de la luz que penetra en el vidrio desde el aire, el ángulo de refracción es menor que el ángulo de incidencia  $\theta_1'$ , es decir, el rayo refractado se aproxima a la normal. En cambio, si el haz luminoso se origina en el vidrio y se refracta en el aire, entonces el rayo refractado se aleja de la normal. El ángulo de refracción  $\theta_2$  depende del ángulo de incidencia y de la velocidad relativa de las ondas luminosas en los dos medios. Si  $v_1$  es la velocidad de la onda en el medio incidente y  $v_2$  la velocidad de la onda en el medio transmisor, los ángulos de incidencia y refracción están relacionados por la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{1}{v_1}\right) \text{sen } \theta_1 = \left(\frac{1}{v_2}\right) \text{sen } \theta_2$$

En función de los índices de refracción la anterior ecuación es conocida como la ley de Snell:

$$n_1 \text{sen} \theta_1 = n_2 \text{sen } \theta_2$$

Este resultado fue descubierto experimentalmente en 1621 por Willebrod Snell, un científico holandés, y se conoce como ley de Snell o ley de la refracción. Algunos años después fue descubierta independientemente por el matemático y filósofo francés René Descartes.

El mecanismo físico de la reflexión de la luz puede comprenderse en función de la absorción e irradiación posterior de la luz por los átomos del medio reflectante o refractante. Cuando la luz que se transmite por el aire incide sobre una superficie de vidrio, los átomos de éste absorben la luz y la irradian inmediatamente con la misma frecuencia en todas las direcciones. Las ondas radiadas hacia atrás por los átomos de vidrio interfieren constructivamente en un ángulo igual al de incidencia, produciendo así la onda reflejada. La onda transmitida es el resultado de la interferencia entre la onda incidente y la onda producida por la absorción e irradiación de la energía de la luz por los átomos del medio. En el caso de que la luz entre en el vidrio procedente del aire, existe un retraso de fase entre la onda irradiada y la onda incidente. Por lo tanto, existe también un retraso de fase entre la onda resultante y la onda incidente. Este retraso de fase significa que la posición de una cresta de la onda transmitida está retardada respecto a la posición de las crestas de la onda incidente en el medio. Por consiguiente, en un tiempo determinado, una cresta de la onda transmitida no llega tan lejos dentro del medio como la de la onda incidente original; es decir, la velocidad de la onda transmitida es menor que la de la onda incidente.



El índice de refracción es, por lo tanto, mayor que 1. Como la frecuencia de la luz en el segundo medio es la misma que la de la luz incidente, los átomos absorben y vuelven a irradiar la luz con la misma frecuencia, pero la velocidad de la luz es diferente, la longitud de onda de la luz transmitida es distinta de la que posee la luz incidente [6]. Si la longitud de onda en el vacío es  $\lambda$ , entonces  $\lambda f = c$ , y si  $\lambda_n$  es la longitud de onda de un medio en el que la velocidad de la luz es  $v$ ,  $\lambda_n f = v$ .

Combinando estas dos relaciones, se obtiene  $\lambda / \lambda_n = c/v$ , o bien:

$$\lambda_n = \frac{\lambda}{c/v} = \frac{\lambda}{n}$$

### **Tipos de reflexión**

#### **Reflexión especular**

La reflexión especular se produce cuando un rayo de luz incide sobre una superficie pulida (espejo) y cambia su dirección sin cambiar el medio por donde se propaga.

#### **Reflexión difusa**

Cuando un rayo de luz incide sobre una superficie "no pulida", los rayos no se reflejan en ninguna dirección, es decir se difunden. Esto se puede producir por ejemplo en la madera.

#### **Reflexión total**

Cuando en la refracción el ángulo de incidencia es mayor que el ángulo crítico, ocurre lo que se conoce como reflexión interna total. Cálculo del ángulo crítico ( $\theta_c$ ):

$$\sin \theta_c = n_{2,1}$$

### **3.2.1 Cristales líquidos termocrómicos**

Un cristal líquido es un tipo especial de estado de agregación de la materia que tiene propiedades de las fases líquida y sólida. La principal característica de estos compuestos es que sus moléculas son altamente anisótropas, es decir, sus cualidades más relevantes como la elasticidad, la temperatura, la conductividad, la velocidad de propagación de la luz, etc. varían según la dirección en que son examinadas. Los cristales líquidos tienen una orientación a largo alcance, pero posiciones ordenadas a corto alcance. El sistema puede pasar por una o más mesofases, fases intermedias desde el estado cristalino hasta el líquido. En estas mesofases el sistema presenta propiedades intermedias entre un cristal y un líquido [7].

#### **3.2.1.1 Propiedades de los cristales líquidos termocrómicos**

##### **3.2.1.1.1 Actividad óptica**

Una sustancia es ópticamente activa si consigue rotar el plano de polarización de un haz de luz polarizada que atraviesa ciertos materiales. Las fuentes luminosas naturales emiten luz constituida por una sucesión de trenes de onda cuyos planos de oscilación del campo electromagnético varían en todas las direcciones. Pero se puede lograr que las vibraciones luminosas se propaguen en un plano único, la luz así obtenida se denomina polarizada. Este proceso se ilustra en la figura 3.2.2.

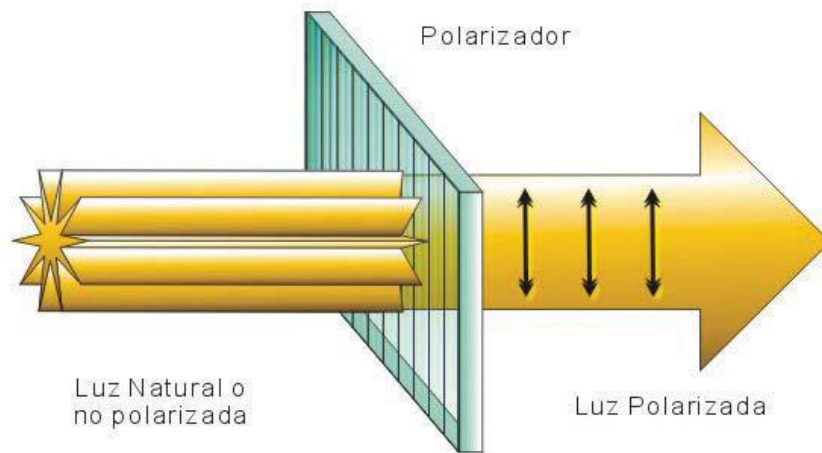


Figura 3.2.2 - Polarizador. Fuente [8].

#### 3.2.1.1.2 Polaridad

Las moléculas de los cristales líquidos pueden ser polares, es decir, pueden presentar una distribución no uniforme de cargas eléctricas, constituyendo un dipolo con dos polos eléctricos, el positivo y el negativo. Éste último, presenta mayor densidad de carga negativa que el positivo, dado que los electrones se encuentran en continuo movimiento.

Ciertas moléculas orgánicas llamadas “calamíticas”, pueden presentar mesofases similares a las descritas en los cristales líquidos. Las moléculas calamíticas son alargadas, rectilíneas, rígidas y muy polares.

En aquellos sólidos formados por moléculas calamíticas, la fusión produce mesofase de fluido viscoso, el cristal líquido, el cual es anisotrópico en sus propiedades ópticas.

Cuando aumenta la temperatura, esta mesofase presenta otro punto de fusión, convirtiéndose en un líquido isotrópico.

### 3.2.1.2 Clases de cristales líquidos termocrómicos

#### 3.2.1.2.1 Esmécticos

La regularidad de posición molecular está parcialmente abolida. Las moléculas se sitúan al azar en estratos paralelos que distan entre sí unos 2 Amströng. La orientación molecular es constante.

#### 3.2.1.2.2 Nemáticos

Ya no existen estratos. La posición de las moléculas es completamente desordenada, pero éstas tienen forma de varilla y están apuntando en la misma dirección. La única regularidad es la constancia de orientación.

3.2.1.2.3 Colestéricos

Estos cristales son llamados así debido a que poseen una estructura molecular similar a la del colesterol. Si bien los cristales líquidos colestéricos se asemejan a los nemáticos, el eje molecular cambia secuencialmente de dirección. Este efecto es explicado mediante el análisis de la estructura molecular del cristal, y produce la rotación del eje de orientación, que al pasar de un plano a otro describe una trayectoria en forma de hélice [8].

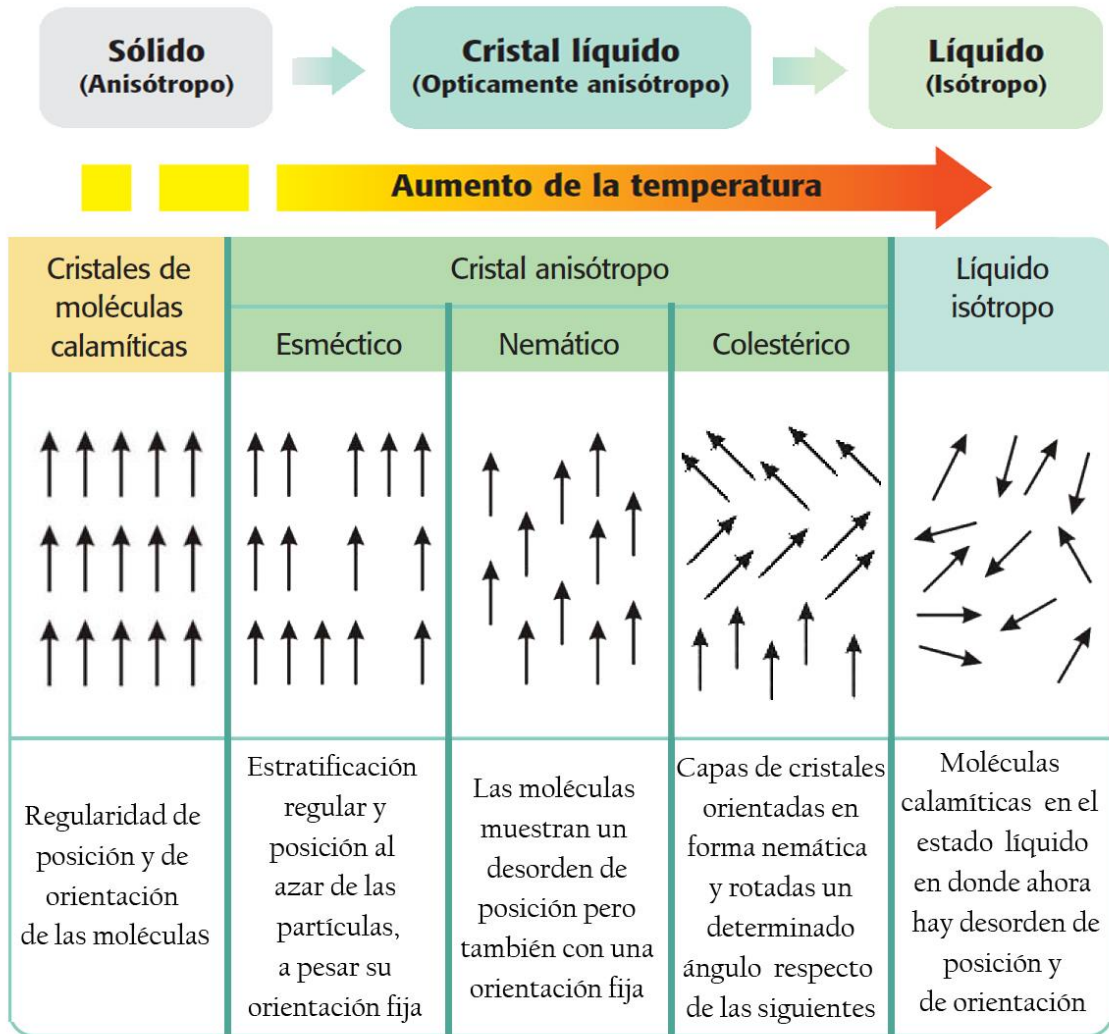


Figura 3.2.3 - Tipos de cristales líquidos termocrómicos. Adaptado de [8].

**3.2.1.3 Fórmulas sensibles a la temperatura y fórmulas insensibles a la temperatura de cristales líquidos termocrómicos**

Los cristales líquidos termocrómicos muestran los diferentes colores al reflejar selectivamente la luz blanca que incide sobre ellos. Las mezclas convencionales sensibles a la temperatura, en películas delgadas, reflejan colores brillantes, casi puros. Éstos se convierten desde negro (incolores) hasta el rojo, con una determinada temperatura, y a medida que aumenta ésta, cambian hacia los demás colores del espectro visible con la siguiente secuencia: naranja, amarillo, verde, azul, violeta; antes de volverse incoloro o negro de nuevo, a una temperatura aún más alta. Los cambios de color son reversibles y

en el enfriamiento produce la misma secuencia pero a la inversa. A continuación se incluye un gráfico de una longitud de onda típica, que genera los diferentes colores en respuesta a la temperatura en fórmulas sensibles e insensibles (véase la figura 3.2.4).

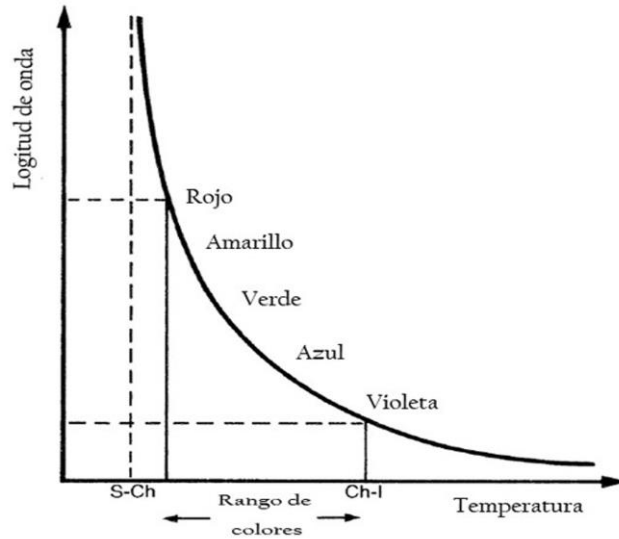


Figura 3.2.4 - Secuencia de colores en cristales líquidos termocrómicos. Adaptado de [9].

También pueden existir fórmulas de los cristales líquidos insensibles a la temperatura. Estas mezclas reflejan sólo un color por debajo de una temperatura de transición determinada (punto de clarificación) y no reflejan ningún color por encima de ella. Ambas formulaciones (sensibles e insensibles) son reversibles y tienen memoria. A continuación, en el siguiente gráfico, representamos los dos tipos de formulaciones en función de la temperatura.

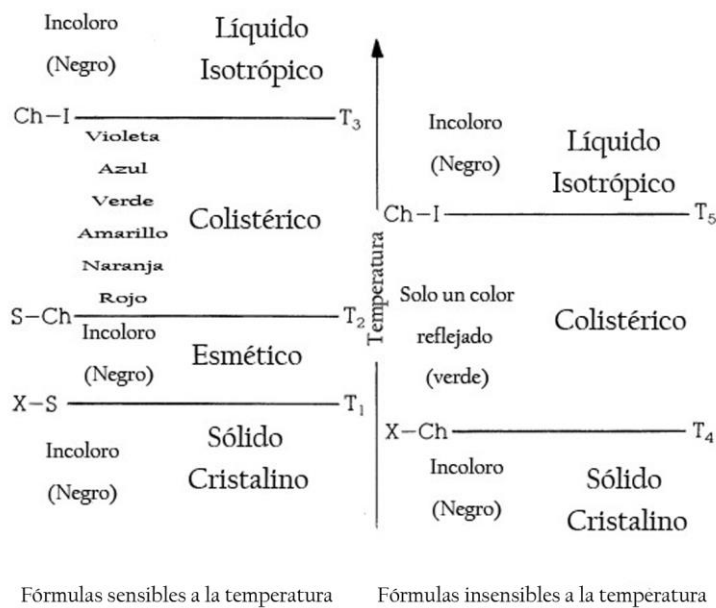


Figura 3.2.5 - Fórmulas sensibles e insensibles a la temperatura. Adaptado de [9].

Todas las mezclas de cristales líquidos termocrómicos deben depositarse en fondos no reflectantes, a poder ser en fondos negros, que son los más absorbentes para una correcta visualización de los colores.

Los efectos de cambio de color descritos anteriormente se producen en una capa fina del material. A granel, estos materiales también reflejan la luz, pero el efecto observado predominante es la iridiscencia, causada por la interferencia y la difracción de la luz reflejada y dispersada. Las mezclas de cristales líquidos termocrómicos a granel, son aparentemente como las aguas de madreperla teñidas con cualquier color de la secuencia mencionada anteriormente: rojo, naranja, amarillo, verde, azul o violeta. Estos materiales como ya se ha comentado dependen de la longitud de onda de reflexión y temperatura a la que se encuentren.

#### 3.2.1.4 Propiedades del cambio de color

Las mezclas y productos elaborados a partir de fórmulas sensibles a la temperatura, comienzan con un rojo al inicio del calentamiento y justo hacia la mitad de éste, aparece una tonalidad verde. Todos estos colores están reflejados dentro del ancho de banda del material. El ancho de banda se define como la temperatura correspondiente al color azul menos la temperatura correspondiente al color rojo. La secuencia de colores de una mezcla de cristales líquidos termocrómicos se define mediante el color rojo (inicio) o el color verde (mitad) y el ancho de banda. Por ejemplo, la mezcla de cristales líquidos termocrómicos R35C1W, tiene su temperatura fijada a 35 °C para generar el color rojo y un ancho de banda de 1 °C, es decir, el color azul comienza en 36 °C. El G100F2W tiene su temperatura fijada en 100 °F para generar el color verde y un ancho de banda de 2 °C.

Las fórmulas insensibles a la temperatura se definen especificando el color y el punto de clarificación. El punto de clarificación es la temperatura por encima de la cual el color desaparece. Por debajo de este punto, el cristal es del tipo colestérico y por encima comienza la transición hacia líquido isotrópico (Ch-I). Por ejemplo, la mezcla de cristales líquidos termocrómicos, R50C, muestra un rojo con el incremento de la temperatura y tiene un punto de clarificación a 50 °C.

Aunque los compuestos individuales muestran cambios de color hasta 250 °C (482 °F) o más, a efectos prácticos, el rango de temperatura de trabajo para las fórmulas sensibles a la temperatura que están disponibles en cantidades comerciales, es de aproximadamente -30 °C (-22 °F) a 115 °C (239 °F). Las Fórmulas insensibles a la temperatura tienen sus puntos de clarificación entre -20 °C (-4 °F) y 80 °C (176 °F).

Hay que tener en cuenta que las secuencias de color y los puntos de compensación de todas las mezclas de cristales líquidos termocrómicos, son muy sensibles y susceptibles de cambiar durante cualquier etapa del proceso a la que estos materiales se someten, algunos más que otros, dependiendo del tipo de material. El técnico debe tener un riguroso cuidado cuando se manipulen estos materiales [9].

#### 3.2.2 Matrices cristalinas coloidales

Las partículas coloidales monodispersas altamente cargadas, se auto-ensamblan en medios líquidos con baja carga iónica, como por ejemplo el agua desionizada. De esta manera las estructuras cúbicas de caras centradas en el cuerpo, difractan la luz de acuerdo con la ley de Bragg,  $n\lambda=2d\cdot\text{sen}(\theta)$  [10]. Dicha ley permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias

constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica, como las matrices coloidales cristalinas.

El tamaño de la constante de red puede variar de 50 a 500 nm y por lo tanto, en ciertas matrices coloidales cristalinas la reflexión de Bragg se produce con la luz visible. Algunos cambios estructurales en las matrices coloidales cristalinas pueden producir cierto termocromismo [11].

### 3.2.3 Transición de materiales orgánicos semiconductores a metales

Algunos óxidos metálicos, como el vanadio y óxidos de titanio, muestran temperaturas críticas en una transición de semiconductor a metal. Al aplicar calor, se genera un gran aumento de la reflexividad. La tabla 3.2.3 muestra una relación de los óxidos de vanadio termocrómicos y su temperatura de transición de semiconductor a metal.

Tabla 3.2.1 - Temperatura crítica de transición. Fuente [2].

Óxido de vanadio	Temperatura crítica de transición (°C)
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-123
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	257
VO <sub>2</sub>	68
V <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	-123

De todos los óxidos de vanadio, el más investigado es el VO<sub>2</sub>. Las modificaciones metálicas a alta temperatura del VO<sub>2</sub> contienen rutilo, red tetragonal (grupo espacial P42/MNM). A la baja temperatura se comporta como un semiconductor con una estructura cristalina monoclinica (grupo espacial P21/c).

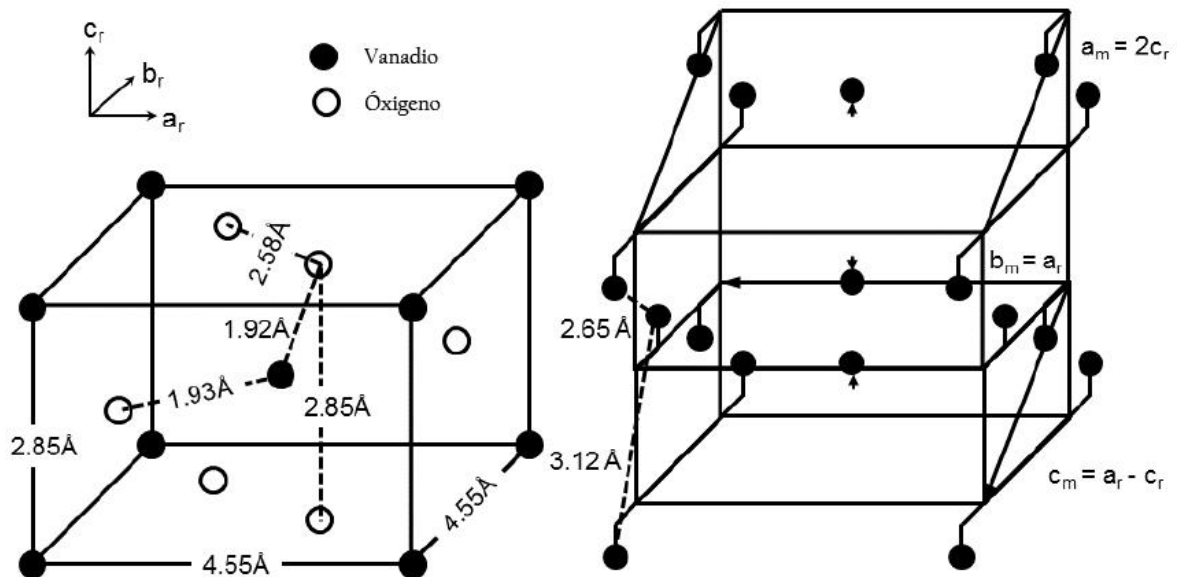


Figura 3.2.6 - Estructuras de VO<sub>2</sub> a alta temperatura (izquierda) y a baja temperatura (derecha). Adaptado de [2].

Esta distorsión de la estructura monoclinica de rutilo a baja temperatura del dióxido de vanadio, implica un emparejamiento y un desplazamiento fuera de los ejes para alternar los iones de vanadio a lo largo del eje de rutilo  $c_r$ . En esta estructura, la distancia V - V está aproximadamente entre 3,12 y 2,65 Å.

Dopando los óxidos de vanadio se permite el ajuste de la transición de materiales orgánicos semiconductores a metales.

La incorporación de nanopartículas de oro a las películas de óxido de vanadio mediante aerosoles híbridos de presión atmosférica han sido recientemente investigados [12].

Independiente de la cantidad de nanopartículas de oro. La transición de materiales orgánicos semiconductores a metales se reduce de 68 °C a aproximadamente 50 °C.

Investigaciones en las propiedades ópticas de una película de dióxido de vanadio dopado con 0,5 % en átomos de Mo y 0,25 % en átomos de W, han revelado que la transición de materiales orgánicos semiconductores a metales pasa de 36 °C a 32 °C, en comparación con la película de dióxido de vanadio no dopado [2].

### 3.3 Materiales termocrómicos basados en absorción de luz

La coloración de los materiales debido a la absorción de la luz, se produce si se absorbe ésta en el rango visible, que tiene aproximadamente unos 400-750 nm de longitud de onda.

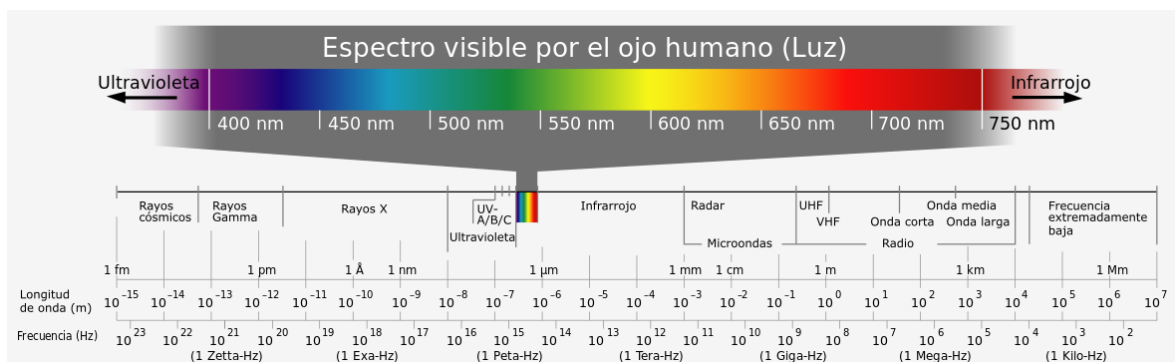


Figura 3.3.1 - Espectro visible por el ojo humano.

A través de la absorción de la luz, la materia se transforma en un estado excitado cuya diferencia de energía con sus estados fundamentales, se debe a la energía correspondiente de los fotones de luz absorbidos. Dado que la materia tiene niveles discretos de energía, sólo algunas longitudes de onda de luz se absorben.

Los niveles de energía de moléculas incluyen diferentes estados de rotación, vibración y de energía de los electrones. La energía de los fotones de la luz visible se corresponde con las diferencias de energía entre diferentes niveles de energía de electrones. Por lo tanto, la absorción de la luz visible generalmente induce cambios en la configuración electrónica de las moléculas.

Todo este proceso se produce en el grupo cromóforo, que es la parte o conjunto de átomos de una molécula capaces de absorber la luz visible para excitarse y así emitir diversos



colores, dependiendo de las longitudes de onda y de la energía emitida por el cambio de nivel energético de los electrones, de estado excitado a estado fundamental.

Cuando una molécula absorbe ciertas longitudes de onda de luz visible y transmite o refleja otras, la molécula tiene un color. Un grupo cromóforo es una región molecular donde la diferencia de energía entre dos orbitales moleculares cae dentro del rango del espectro visible. La luz visible que incide en el grupo cromóforo puede también ser absorbida excitando un electrón a partir de su estado de reposo.

En las moléculas biológicas útiles para capturar o detectar energía lumínica, el cromóforo es la semi-molécula que causa un cambio en la conformación del conjunto al recibir luz.

La primera ley de la fotoquímica, conocida como la ley de Grotthus-Draper de 1818, en honor a los químicos Theodor Grotthuss y John Draper, establece que la luz debe ser absorbida por una sustancia química para que dé lugar a una reacción fotoquímica que generará radicales libres como HO o CH, en las moléculas. Estas reacciones fotoquímicas son típicas de la atmósfera, teniendo un papel importante en la formación de contaminantes secundarios a partir de gases emitidos por combustiones y actividades humanas. La absorción de la radiación ultravioleta es visible y gracias a ella se producen reacciones fotobiológicas. Esta radiación produce modificaciones electrónicas en los átomos constituyentes de las moléculas. El estado básico y fundamental de una molécula es alterado por la absorción de la energía de un fotón, circunstancia en que el fotón se extingue, integrando su energía con la de la molécula. Cada molécula es apenas capaz de absorber energía en una franja de radiación más o menos larga, pero siempre limitada. Esta franja de radiación se conoce como espectro de absorción de la sustancia [13].

En materiales termocrómicos los grupos cromóforos son modificados por la temperatura.

### 3.3.1 Materiales termocrómicos inorgánicos

El cambio de color dependiendo de la temperatura, puede ocurrir en el estado sólido o en disolución y puede ser reversible o irreversible. Como ya se mencionó, la primera investigación sistemática de los sistemas reversibles termocrómicos de sólidos inorgánicos, se publicó en 1871 [3].

#### 3.3.1.1 Materiales termocrómicos inorgánicos en estado sólido

El termocromismo en el estado sólido de los materiales inorgánicos se puede dividir en dos clases:

- a) **Materiales que presentan un cambio gradual de color con el calor.** Esto puede ocurrir debido a una expansión en su estructura por la acción del calor o en el caso de los semiconductores, por la disminución del intervalo de banda con el aumento de la temperatura. El óxido de zinc es un ejemplo de un semiconductor termocrómico. Debido a la disminución en el intervalo de banda por la acción del calor, éste compuesto de un color inicialmente blanco, se vuelve amarillo.
- b) **Materiales que presentan un cambio de color a una temperatura específica.** Esto es debido a un cambio en la modificación del cristal del material inorgánico. Un ejemplo de esta clase de materiales termocrómicos inorgánicos sólidos, son los derivados del cromo y el mercurio

El compuesto termocrómico  $[\text{Cu}_2(\text{HgI}_4)]$  exhibe cambio de color reversible a baja temperatura hacia un color rojo. A alta temperatura (70 °C) cambia hacia un color marrón. Las estructuras consisten en una celda cúbica con sus caras centradas, construida por los



iones de yoduro con ocho huecos tetraédricos, los cuales están ocupados en parte por los tres iones de cobre y mercurio.

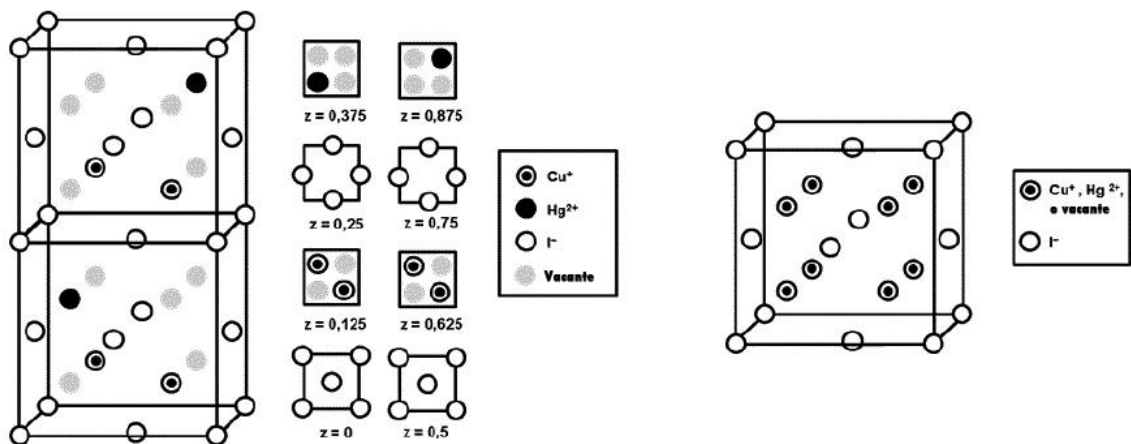


Figura 3.3.2 - Estructuras cristalinas de  $[\text{Cu}_2(\text{HgI}_4)]$ . Estructura a baja temperatura, (izquierda) fase ordenada y a alta temperatura, (derecha) fase desordenada. Adaptado de [2].

A baja temperatura los huecos tetraédricos están ocupados. A alta temperatura los iones de cobre y mercurio están distribuidos al azar a lo largo de todos los huecos tetraédricos.

Tabla 3.3.1 - Cambios reversibles e irreversibles en materiales termocrómicos inorgánicos sólidos. Fuente [2].

Material inorgánico	Cambio de color	Temperatura de transición (°C)
$[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$	verde $\leftrightarrow$ amarillo	38
$\text{Ag}_2(\text{HgI}_4)$	amarillo $\leftrightarrow$ naranja	50
$\text{CuI}$	gris-marrón $\leftrightarrow$ naranja	60-62
$\text{Cu}_2(\text{HgI}_4)$	rojo $\leftrightarrow$ marrón	70
$\text{HgI}_2$	rojo $\leftrightarrow$ amarillo	127
$2\text{Cu}(\text{CNS})_2 \times 2\text{pyridine}$	verde $\rightarrow$ amarillo	135
$\text{NH}_4\text{VO}_3$	amarillo $\rightarrow$ negro	220
	blanco $\rightarrow$ marrón	150
	marrón $\rightarrow$ negro	170
$\text{CoCO}_2$	violeta $\rightarrow$ negro	330
$\text{Mn}(\text{NH}_4)\text{P}_2\text{O}_7$	violeta $\rightarrow$ blanco	400
$\text{NiC}_2\text{O}_4$	azul $\rightarrow$ negro	410

En la mayoría de los casos se produce la transición por encima de 100 °C y es irreversible, como muestra la tabla 3.3.1. Desde el punto de vista práctico, las altas temperaturas de transición son una desventaja para aplicaciones en la vida ordinaria [2].

### 3.3.1.2 Materiales termocrómicos inorgánicos en disoluciones

El termocromismo de materiales inorgánicos en disoluciones, tiene su origen por cambios en el número de coordinación del ligando. Este tipo de termocromismo se produce en un gran número de compuestos con cobalto, níquel y con otros metales de transición.

Las disoluciones de anhídrido de  $\text{CoCl}_2$  en agua o en alcohol, como n-propanol, son termocrómicas debido a los cambios en el número de coordinación del ligando dependientes de la temperatura[14]. Un complejo octaédrico coordinado de color rosa se transforma con la modificación de la temperatura en un complejo tetraédrico coordinado de color azul. La ubicación de las bandas de absorción en los espectros de los dos complejos es básicamente la misma, que la de los cristales que contienen tetraédros u octaedros de iones  $\text{Co}^{2+}$  coordinados, respectivamente. Este termocromismo es totalmente reversible. Las soluciones acuosas de  $\text{CoCl}_2$  son de color rosa a temperatura ambiente, donde los complejos de  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  están presentes. A  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , el color rosa cambia de color hacia tonos violetas, y además las formas de los complejos pasan de ser octaédricas  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  a tetraédricas  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . Se ha demostrado que este cambio se vuelve más pronunciado si se produce un calentamiento adicional a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . La disolución de  $\text{CoCl}_2$  en n-propanol produce complejos tetraédricos  $[\text{CoCl}_2(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH})_2]^{2+}$  de color azul a temperatura ambiente. Al enfriar el compuesto desde la temperatura de  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  a  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , el complejo tetraédrico  $[\text{CoCl}_2(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH})_2]^{2+}$  se transforma en octaédrico  $[\text{CoCl}_2(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH})_4]^{2+}$  y en consecuencia el color cambia de azul por encima de  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , a rosa por debajo de  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  [2].

### 3.3.2 Materiales metálicos termocrómicos orgánicos

El termocromismo de materiales metálicos orgánicos puede ocurrir en estado sólido, en su punto de fusión, en disoluciones, así como en redes de geles.

Las transiciones de estos materiales termocrómicos están basadas en efectos sobre los spines de transición o cambios en la geometría del ligando.

#### 3.3.2.1 Materiales metálicos termocrómicos orgánicos en estado sólido

Tabla 3.3.2 - Cambios reversibles e irreversibles en materiales termocrómicos orgánicos sólidos. Fuente [2].

Material metálico orgánico	Cambio de color	Temperatura de transición ( $^\circ\text{C}$ )
$[\text{Fe}(1\text{-}n\text{-propyltetrazole})_6](\text{BF}_4)_2$	rojo $\leftrightarrow$ incoloro	-138
$[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$	verde $\leftrightarrow$ amarillo	38
Bis( <i>N,N</i> -diethylethylenediamine)- copper (II) perchlorate	rojo $\leftrightarrow$ azul	44
Bistrifluoroacetilacetatonacopper (II)	azul $\leftrightarrow$ verde	189

El  $[\text{Fe}(1\text{-}n\text{-propyltetrazole})_6](\text{BF}_4)_2$  muestra al aumentar la temperatura, una primera fase de transición a  $-138\text{ }^\circ\text{C}$ , y el compuesto cambia de rojo oscuro a incoloro. Este efecto termocrómico es completamente reversible con una histéresis, (capacidad de un material a conservar una de sus propiedades, en ausencia del estímulo que la ha generado) de 7 K. Su origen es el llamado fenómeno del spin de transición. El spin de transición se cambia con

el spin central del ion metálico. Este fenómeno, descubierto en el iron(III)-tris(ditiocarbamates), se publicó por primera vez [15].

Pueden encontrarse en forma continua a través de una amplia gama de hasta varios cientos de grados Kelvin de temperatura o discontinuamente, acompañados de cambios de la estructura cristalina [16]. Los spines de transición de los complejos suelen estar en: Fe (II), Fe (III) o Co (II), pero hay otros ejemplos también conocidos en los cuales el ión metálico central puede ser Ni (II), Co (III) o Mn (III). El  $[\text{Fe}(1\text{-}n\text{-propyltetrazole)}_6](\text{BF}_4)_2$  es uno de los complejos sólidos de spines de transición más estudiados e investigados a lo largo de los últimos 25 años en numerosos proyectos. El spin de este complejo de Fe (II) sufre cambios en sus iones a baja temperatura, estado "low-spin" diamagnético, ( $^1A_1$ , estado fundamental,  $S = 0$ ). También sufre cambios a altas, estado "high-spin" paramagnético, ( $^5T_2$ , estado fundamental,  $S = 2$ ). El esquema de la energía de los orbitales "d" de Fe (II) en un complejo octaédrico y la ocupación de los orbitales en los estados de bajo y alto spin se muestra en la figura 3.3.3.

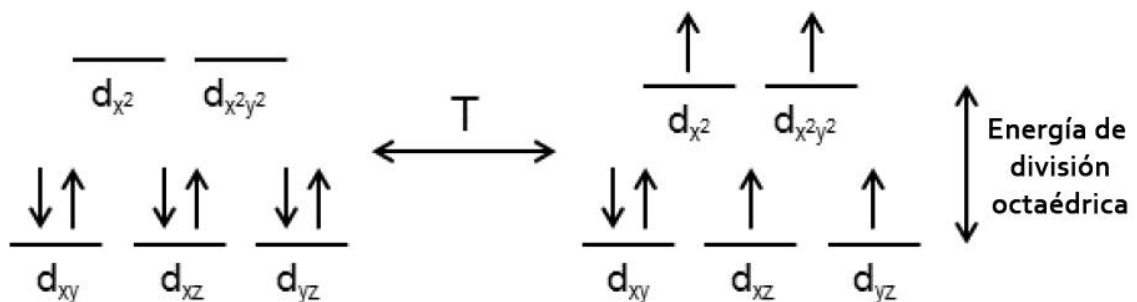


Figura 3.3.3 - Esquema del efecto del spin de transición sobre el complejo octaédrico Fe (II). Adaptado de [2].

Si la energía de división octaédrica es mayor que la energía de emparejamiento de los electrones, se produce el estado "low-spin". Por el contrario, el estado "high-spin" se produce en caso de que la energía de división octaédrica sea menor que la energía de emparejamiento. Los recientes estudios de difracción de rayos X de un cristal simple, ponen de manifiesto la cuadruplicación reversible de la célula unidad, correspondiente a la transición de alta a baja temperatura de fase y una disminución en el volumen de celosía del 6,2 % [17]. La disminución en el volumen de celosía es consistente con el incremento de la energía de división octaédrica [2].

### 3.3.2.2 Materiales metálicos termocrómicos orgánicos en disoluciones

La síntesis del "Fe (II)-dodecanesulfonate" con "triazolate", polímero de coordinación, se muestra en la figura 3.3.4 [18].

Este polímero de coordinación es altamente soluble en disolventes aromáticos como el benceno, tolueno y m-xileno, y se presenta a temperatura ambiente en disoluciones de color púrpura. Los espectros de absorción de las disoluciones muestran un ancho de banda de aproximadamente 540 nm, característica del estado "low spin" de los complejos Fe (II). Calentando estas disoluciones, exhiben una transición termorreversible desde el estado "low spin" al estado "high spin" del compuesto Fe (II). Esta transición se lleva a cabo a 30 ° C y el compuesto cambia de púrpura a amarillo pálido. Al enfriar la disolución de nuevo a temperatura ambiente, el estado de "high spin" se vuelve a transformar de nuevo en el

estado de “low spin”, sin embargo esta transición es bastante lenta. Por ejemplo, cuando se enfría rápidamente desde 50 ° C a 20 ° C, la transición de spin de la disolución de 0,6 % en masa en m- xileno no es totalmente completada incluso pasados 300 minutos. Los espectros infrarrojos de la disolución de m- xileno indican la presencia de las redes de enlaces de hidrógeno en el estado “low spin”. Durante la transición al estado “high spin”, se produce una rotura térmica de las redes, lo que desencadena los spines de transición [2].

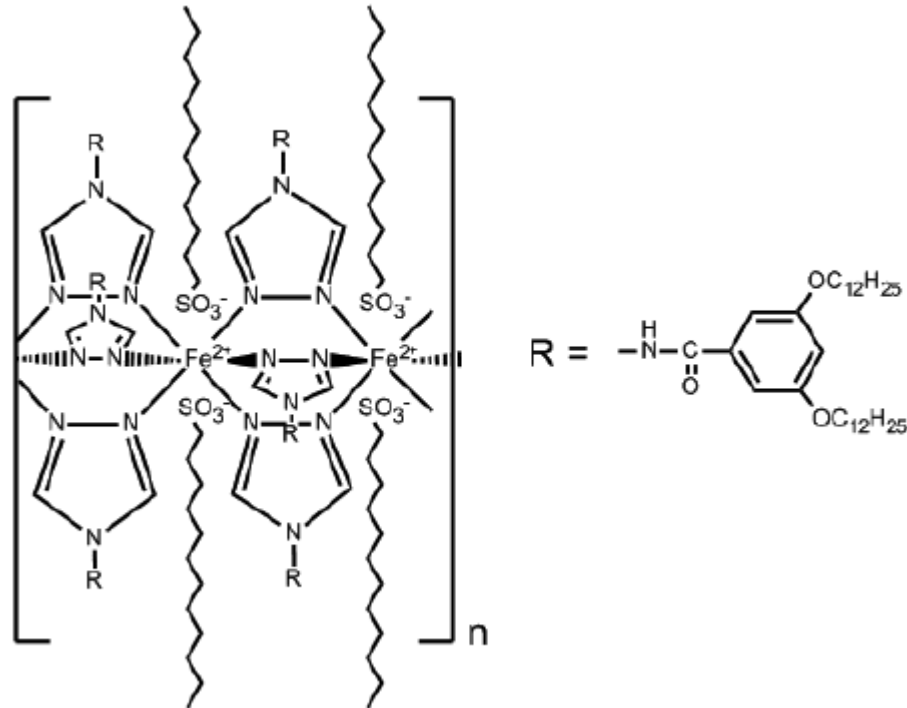


Figura 3.3.4 - Estructura molecular del polímero de coordinación Fe (II). Fuente [2].

### 3.3.3 Compuestos espiroheterocíclicos

El termocromismo de compuestos espiroheterocíclicos como espiropiranos y espirooxazinas se observó por primera vez en 1926 [19], [20], [21] y ha sido ampliamente investigado desde entonces. Un equilibrio dependiente de la temperatura entre la forma del compuesto espiroheterocíclico incoloro y la estructura coloreada abierta merocianina cuasi-planar es el origen de su termocromismo. El cambio de color aparece continuamente durante un amplio intervalo de temperaturas. La distribución electrónica de la estructura de merocianina, que es un resultado de la escisión del enlace C-O, está situada entre una estructura de resonancia zwitteriónica y quinoidal. Dependiendo de la estructura del compuesto espiroheterocíclico, la estructura merocianínica puede ser más zwitteriónica o quinoidal. Por ejemplo, un sustituyente nitro en el grupo fenilo que lleva el átomo de oxígeno, después de la escisión del enlace C-O, estabiliza al zwitterión. Se descubrieron numerosos ejemplos de termocromismo de compuestos espiroheterocíclicos en disoluciones y también algunos ejemplos de termocromismo estado sólido, en el siglo pasado. Para caracterizar el efecto termocrómico, se presentan las variables termodinámicas  $\Delta H^0$  (entalpía estándar) y  $\Delta S^0$  (entropía estándar). La constante de

equilibrio ( $K$ ) y su dependencia de la temperatura se pueden calcular de acuerdo con las siguientes ecuaciones, en la que  $R$  representa la constante de los gases y  $T$  la temperatura.

$$\ln K = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$d \ln \frac{K}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H^0}{R}$$

Los compuestos espiroheterocíclicos también exhiben propiedades fotocromicas. La coloración fotoinducida se basa en el mismo cambio estructural del spin en la forma merocianina [2]. Las estructuras de algunos compuestos espiroheterocíclicos que exhiben termocromismo en disolventes apropiados se muestran en la figura 3.3.5.

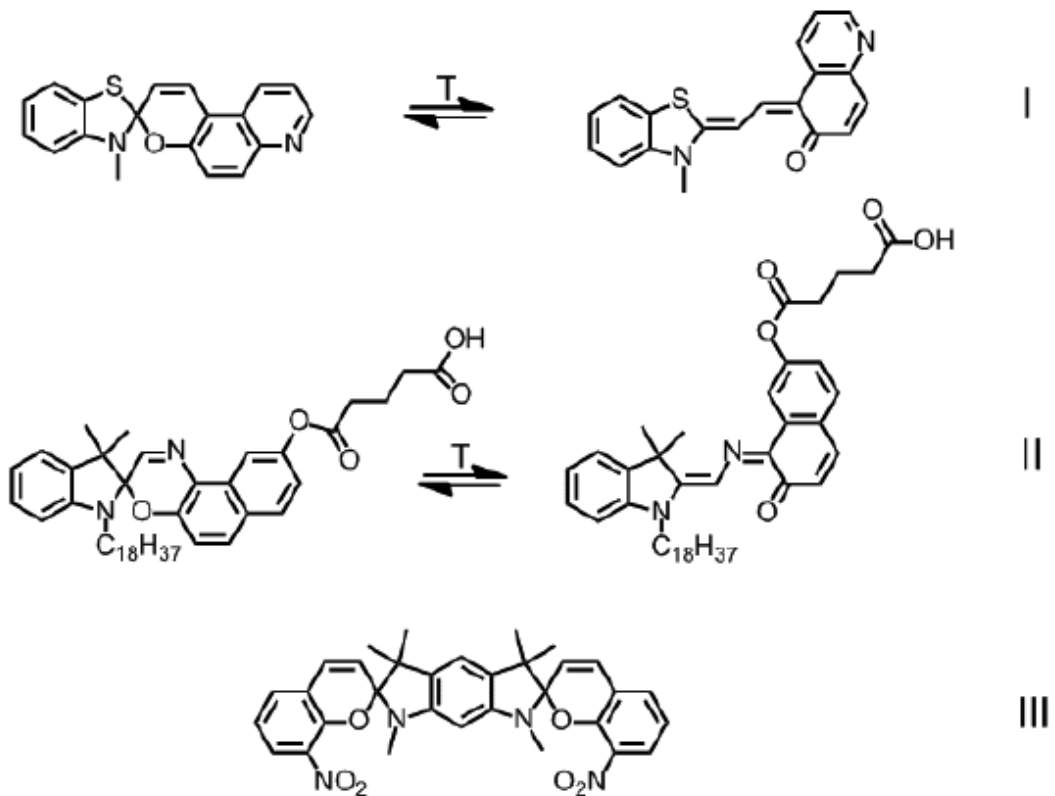


Figura 3.3.5 - Estructura molecular de los compuestos espiropiranos (I), espirooxazinas (II), spin (izquierda) y merocianínica (derecha) y el bis-espiropirano, spin. Fuente [2].

### 3.3.4 Bases de Schiff-salicílico

La primera observación de termocromismo de bases de Schiff-salicílico se plasmó en 1909 [22]. 50 años más tarde, investigaciones sistemáticas sobre este fenómeno, dilucidaban el requisito de que el grupo orto "OH", del complejo salicílico, era vital para el efecto termocrómico [23]. No se observó ningún efecto termocrómico en ausencia de este grupo orto "OH", éste sufría metilación o sustitución en la posición "meta" o "para" para poder hacer que el compuesto cambiase de color. Además, se observó una conformación planar de las moléculas en el estado cristalino, que son estabilizadas por "stack-packing" y que tienen una distancia de aproximadamente 3,5 Å entre los planos. Esta observación es una característica típica de las bases de Schiff-salicílico termocrómicas. Sobre la base de estas observaciones, el equilibrio químico entre la forma "keto" y un "enol", por una transferencia intramolecular de protones, se propuso como el origen del efecto termocrómico en estas bases. Este mecanismo fue posteriormente confirmado por varias investigaciones adicionales. La forma "keto" y un "enol" del compuesto salicylidene-4-chloroaniline se muestran en la figura 3.3.6.

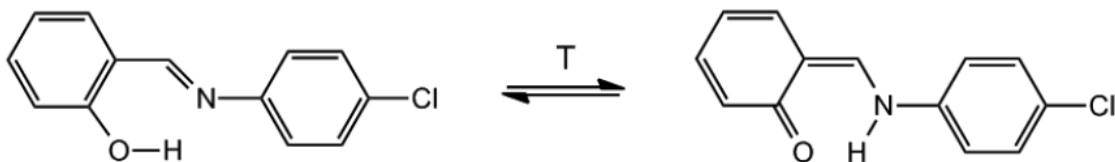


Figura 3.3.6 - Estructura molecular de los compuestos espiropiranos (I), espirooxazinas (II), spin (izquierda) y merocianínica (derecha) y el bis-espiropirano, spin. Fuente [2].

Con el aumento de la temperatura, el equilibrio "keto-enol" se desplaza hacia la forma "keto", que absorbe a longitudes de onda más largas, y se produce así una continua profundización del color en un amplio rango de temperatura. Hasta ahora, se han reportado más de 100 bases de Schiff-salicílico termocrómicas [24]. Los colores de sus diferentes estados cristalinos están restringidos a amarillo, naranja o rojo. Por ejemplo, el compuesto termocrómico 5'-cloro-salicilideno-anilina en estado sólido, es de color amarillo a bajas temperaturas y rojo a altas temperaturas. La diferencia de energía entre los dos estados es de  $1,76 \text{ kcal mol}^{-1}$ . El N-(3',5'-dichlorosalicylidene)-4-aminopyridine es otro ejemplo de termocromismo en bases de Schiff-salicílico [25]. Sin embargo, sus propiedades termocrómicas son más complejas. El N-(3',5'-dichlorosalicylidene)-4-aminepyridine en estado sólido es de color amarillo a temperatura ambiente y cambia a color rojo con el aumento de la temperatura. Al enfriar el sólido de color rojo a la temperatura ambiente, aparece un estado de color naranja, que es probablemente una nueva modificación cristalina. Esta modificación de color naranja exhibe termocromismo reversible. Su color cambia a amarillo cuando se enfría con nitrógeno líquido y vuelve al estado de color naranja al calentarlo hasta la temperatura ambiente. Se observó un comportamiento inusual para el sólido termocrómico N-salicylidene-3-aminopyridine [25]. Con la disminución de la temperatura, se produce una profundización del color. Este fenómeno de termocromismo negativo es fácil de explicar ya que utiliza un mecanismo diferente. La estructura molecular del N-salicylidene-3-aminopyridine en el estado cristalino, se desvía de la planaridad. Con la disminución de la temperatura, la desviación tiende a ser menor, lo que influye en las propiedades de absorción [2].

### 3.3.5 Etileno repleto

Bianthrones y otros etenos superpoblados, pueden sufrir cambios de color reversibles, en disoluciones o en estado sólido. Un equilibrio dependiente de la temperatura entre las especies isoméricas interconvertibles, es el origen del termocromismo en esta clase de compuestos. Las especies isoméricas pueden haber doblado o retorcido sus estructuras (véase la figura 3.3.7).

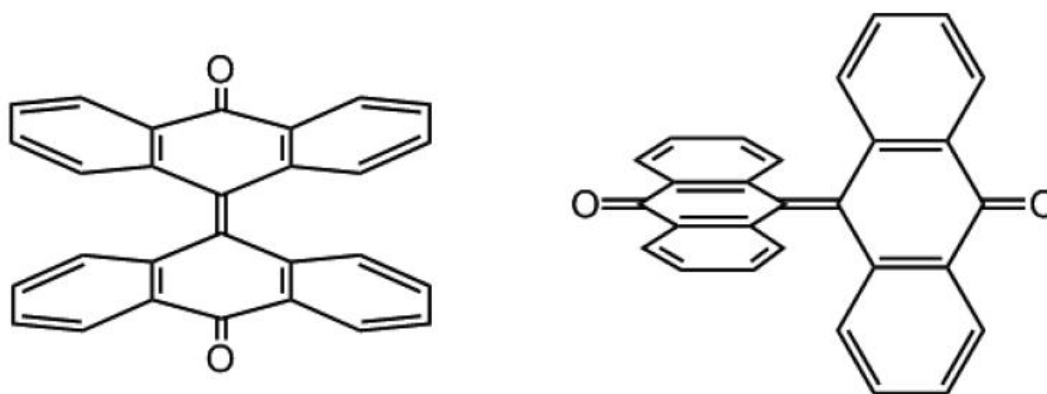


Figura 3.3.7 - Estructura desplegada (izquierda) y estructura retorcida (derecha) del compuesto bianthrone. Fuente [2].

En la forma centro-esimétrica desplegada, los anillos centrales de las unidades de antrona no son planares. Las mitades de antrona se doblan en la dirección opuesta. En la conformación retorcida, las dos mitades antrona tienen una estructura planar. Están trenzados alrededor del doble enlace central C-C, lo que provoca una reducción de la  $\pi$  por solapamiento. El termocromismo del compuesto bianthrone se plasmó por primera vez en 1909 [26]. Una disolución de bianthrone, es de color amarillo a temperatura ambiente. El isómero amarillo tiene una estructura plegada. Tras el calentamiento, aparece un isómero trenzado de color verde (con un ángulo de giro alrededor de  $60^\circ$ ), cuya fracción aumenta con la temperatura. La entalpía del isómero trenzado es  $12,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , mayor que la entalpía del isómero sin trenzar y la energía de activación para la transformación, es de  $84 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Un estudio reciente sobre la influencia de la estructura molecular del aromático superpoblado bistricyclic, en el equilibrio entre el estado trenzado y el desplegado en una disolución, demostró con tres compuestos, un comportamiento termocrómico a temperatura ambiente [27]. Estos tres compuestos son de color amarillo en el estado desplegado, mientras que sus conformaciones retorcidas o trenzadas son de color púrpura, azul o rojo, respectivamente. El bianthrone muestra también termocromismo en estado sólido. En calentamiento por encima de  $170^\circ \text{ C}$ , genera una transformación desde el amarillo (estado desplegado) hacia el verde (conformación trenzada). Sin embargo, este efecto no es totalmente reversible. El eteno superpoblado que se muestra en la figura 3.3.8 exhibe un termocromismo reversible en estado sólido [28].

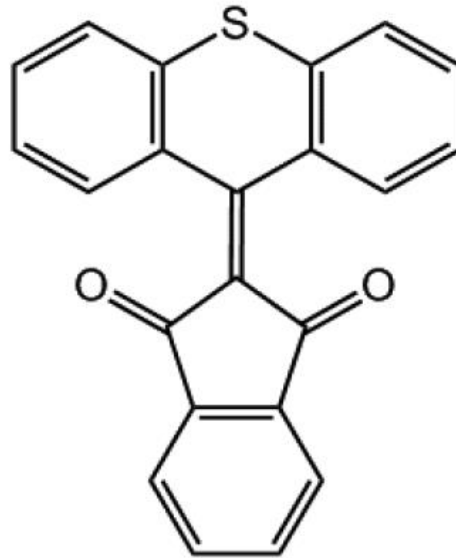


Figura 3.3.8 - Estructura del eteno superpoblado exhibiendo un termocromismo reversible en estado sólido. Fuente [2].

Una transformación reversible entre un estado sólido naranja y un estado sólido de color rojo, puede llevarse a cabo varias veces sin degradación visible. Investigaciones basadas en un cristal simple de difracción de rayos X, confirmaron que el estado cristalino naranja contiene sus moléculas plegadas y ligeramente retorcidas (plegado con un ángulo de  $44,1^\circ$  y un ángulo de torsión  $11,1^\circ$ ). En el estado cristalino de color rojo las moléculas están trenzadas (ángulo torsión de  $45,5^\circ$ ). Experimentos de calorimetría diferencial, realizados en la transformación del estado naranja hacia el estado sólido de color rojo, no pudieron detectar una transición de fase [2].

### 3.3.6 Polímeros conjugados

Entre los polímeros conjugados que exhiben termocromía podemos encontrar: poliacetilenos, polifenileno-vinilenos, litiofenos y polidiacetilenos, como se muestra en la figura 3.3.9, con frecuencia absorben la luz con rango visible y exhiben un alto grado de reflectividad.

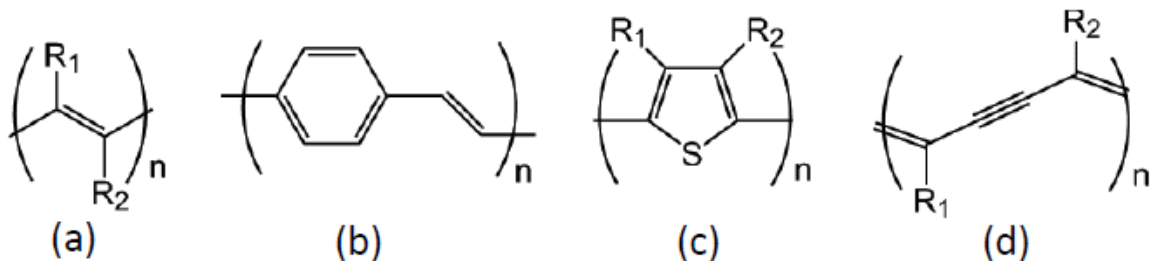


Figura 3.3.9 - Estructuras principales de polímeros conjugados: (a) poliacetilenos, (b) polifenileno-vinilenos, (c) litiofenos y (d) polidiacetilenos. Fuente [2].



Por lo tanto, con la variación de la temperatura, se producen diferentes colores con una apariencia metálica. El termocromismo de polímeros conjugados, tiene su origen en cambios conformacionales que influyen en la conjugación de la longitud eficaz de las cadenas principales de los polímeros. Incluso pequeñas variaciones en la estructura, pueden inducir a cambios variando el color. Resaltar que la planicidad del esqueleto del polímero, tiene una influencia significativa en la conjugación de la longitud eficaz. Cualquier giro reduce la conjugación de la longitud eficaz y provoca un desplazamiento hacia el color azul (efecto hipsocrómico) de la longitud de onda de absorción. Los cambios de color de polímeros conjugados, son generalmente reversibles. Pueden ocurrir dentro de una fase continua o discontinua, en las transiciones de fases [2].

### 3.3.7 Tintes Leuco

Un tinte leuco es un colorante que puede cambiar entre dos formas químicas; una de las cuales es incolora. Estas transformaciones reversibles pueden ser causadas por el calor, la luz o el pH; y creando efectos de termocromismo, fotocromismo y halocromismo respectivamente. Si la transformación es irreversible, normalmente implica la reducción u oxidación. La forma incolora se refiere a veces como la forma leuco, tintes leuco forman la base de papeles de impresión térmica y ciertos indicadores de pH.

#### 3.3.7.1 Ejemplos



Figura 3.3.10 - Conmutación termocrómica de un tinte leuco durante la transición de líquido a sólido. Foto Fraunhofer (IAP).

El ejemplo más común es en la aplicación de colorantes de azufre y colorantes a la tinta; el colorante índigo es un caso clásico. Éste, es púrpura, pero es completamente insoluble en agua, lo que significa que no se puede aplicar a la ropa directamente. En su lugar, se reduce a índigo blanco (a veces leucoíndigo), que es soluble en agua pero incoloro. Cuando el tejido está sumergido, se separa del colorante índigo blanco y se combina rápidamente con el

oxígeno del aire, volviéndose de nuevo insoluble e intensamente coloreado. La etapa de reducción se logra típicamente con ditionito de sodio, hidroxiacetona e hidrógeno, o por métodos electroquímicos [29], [30].

La forma espiro de una oxazina, es un colorante leuco incoloro. El sistema conjugado de la oxazina y otra parte de la molécula aromática, está separado por un carbono "espiro"  $sp^3$ -hibridado. Después de la protonación de una parte de la molécula y la irradiación con luz UV, el enlace entre el carbono espiro y las interrupciones de oxazina se abre y el carbono espiro logra la hibridación  $sp^2$  y se vuelve planar. El grupo aromático gira, alineando sus orbitales  $\pi$  con el resto de la molécula, y se forma un sistema conjugado, con capacidad para absorber los fotones de luz visible, y por lo tanto el tinte se coloreará.

Otro ejemplo de un colorante leuco, es la lactona de cristal violeta, que en su forma de lactona es incoloro o ligeramente amarillento, pero en medios con pH bajo, cuando está protonado, se convierte en violeta intenso. Otros ejemplos son la fenolftaleína y timolftaleína, incoloros en medios de pH neutro, pero que se convierten en rosa y azul respectivamente en medios alcalinos. Otro ejemplo son muchos indicadores redox, que se someten a un cambio de color reversible entre la forma de coloreada e incolora, a un potencial de electrodo específico.

### 3.3.8 Termocromismo por complejos de transferencia de carga

#### 3.3.8.1 Termocromismo por complejos de transferencia de carga en estado sólido

Se ha demostrado que el recubrimiento de las moléculas donantes yceptoras en el estado sólido, determinan el color del complejo de transferencia de carga. Por lo tanto, los cambios en el recubrimiento en función de la temperatura, conllevan como resultado cierto termocromismo en la molécula. No se requiere ninguna isomerización dramática de los componentes, como la transferencia de protones.

Los complejos de transferencia de carga con propiedades termocrómicas se relacionan con el "binaphthol" y un "viologen", que se han descubierto recientemente [31]. En estos complejos, el 1,1'-bi-2-naphtol actúa como un donador de electrones y 1,1'-dimetil-4,4'-bipyridinium dichloride (methylviologen) ó 1,1'-dibenzyl-4,4'-dichloride-bipyridinium (benzylviologen), actúan como receptores de electrones. El color del methylviologen que contiene el complejo de transferencia de carga en estado sólido, es de color burdeos profundo a temperatura ambiente y poco a poco se desvanece cuando se enfría, convirtiéndose en rojo a una temperatura 80 K. Un efecto similar se observó para el complejo que contiene benzylviologen, que es de color burdeos a temperatura ambiente y naranja-rojo a 80 K. Un análisis con rayos X, reveló que no se produce una transición de fase dentro de este intervalo de temperaturas, pero que las longitudes de las células unitarias disminuyen a medida que se baja la temperatura. En consecuencia, los cambios de las interacciones intermoleculares debido a las variaciones de volumen de células, resultan ser el origen estructural de las propiedades termocrómicas de los complejos de transferencia de carga investigados.

Los complejos de transferencia de carga con propiedades termocrómicas se pueden crear intramolecularmente [32], [33]. Están formados de compuestos individuales que llevan los donantes y los aceptores de electrones en su estructura molecular. Como ejemplos, se muestra la estructura de cinco complejos de transferencia de carga intramoleculares termocrómicos formando compuestos (figura 3.3.11).

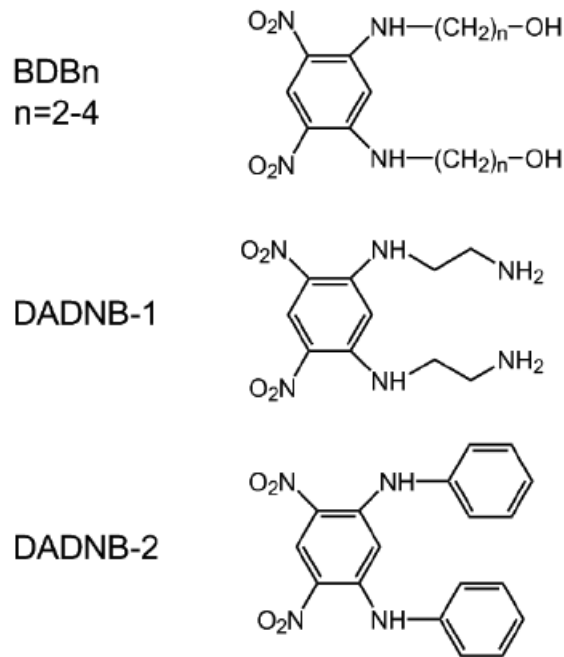


Figura 3.3.11 - Estructuras moleculares de complejos de transferencia de carga intramoleculares formando compuestos termocrómicos. Fuente [2].

BDBn ( $n = 2-4$ ) presentan un cambio de color gradual de amarillo a naranja, seguido de una transición brusca hacia un estado de color rojo. Se demostró que ambos efectos son reversibles. Sin embargo, la cinética depende fuertemente de la longitud de la cadena alquilo. El tiempo de vida del estado a alta temperatura y su transición hasta la temperatura ambiente, varía entre unos segundos, en el caso del compuesto BDB3 y varía en días, si se trata de los compuestos BDB2 y BDB4. El cambio de color gradual, se basa en una mayor separación de los  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos aromáticos, al aumentar la temperatura; mientras que un cambio de color brusco, se basa en los espectros IR, gracias a una transferencia de protones intramolecular, (de un protón amino al grupo nitro), provocada por una transición de fase de estado sólido. Dado que la degradación de la cristalinidad se produce durante la transición de fase, no es posible una determinación estructural. Para confirmar el anterior mecanismo propuesto, se hicieron investigaciones sobre los compuestos DADNB-1 y DADNB-2. El DADNB-1 sufre un fuerte cambio de color reversible de naranja-rojo a marrón, mientras que en el caso de un polimorfo específico de DADNB-2, pasa de un tono rojo hacia un color amarillo, volviendo a su color original al enfriarse. Los resultados en esta clase de compuestos termocrómicos, demuestran que un cambio en el pico de absorción hacia valores mayores, conlleva longitudes de onda más bajas. Las mediciones de DSC, muestran que en ambos casos, hay una transición de fase sólido-sólido acompañada por cambios de color. Estas transiciones de fase sólido-sólido se producen a  $126\text{ }^{\circ}\text{C}$  para DADNB-1 y a  $96\text{ }^{\circ}\text{C}$  para DADNB-2. Mediciones con difracción de rayos X confirman el mecanismo propuesto en las estructuras de los estados sólidos [2].

### 3.3.8.2 Termocromismo por complejos de transferencia de carga en disoluciones

Las propiedades termocrómicas de los complejos de transferencia de carga en disoluciones fueron observadas en varios complejos de *p*-nitrofenol-anilina, en disolventes no polares

como el tolueno [34]. Las aminas primarias y secundarias, tales como butilamina, imidazol y di-isopropilamina son imprescindibles para la formación de complejos termocrómicos de *p*-nitrofenol-amina en tolueno, mientras que las aminas terciarias no lo eran. Enfriando desde la temperatura ambiente hasta  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , las disoluciones incoloras se vuelven amarillas. Este cambio de color es completamente reversible al calentar la disolución. Por ejemplo, una disolución de  $9,4 \times 10^{-5}\text{ M}$  de *p*-nitrofenol y  $0,42\text{ M}$  di-isopropilamina en tolueno exhibe un pico de absorción máximo a  $382\text{ nm}$  y una absorbancia de aproximadamente 1,9 (cubeta de  $1\text{ cm}$ ) a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Con el aumento de la temperatura, se produce una disminución continua de la absorbancia, hasta que alrededor de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  el pico finalmente desaparece. Además de la estructura molecular de la amina, la estequiometría entre el fenol y la amina también juega un papel importante. La adición de di-isopropilamina a una solución de tolueno de 3,3'-dibromo-5,5-dinitro-2,2'-bifenildiól en una relación molar de 1:1, no conduce a termocromismo alguno, mientras que en una relación molar de 2:1 o superior, si se produce este fenómeno. Se requiere un exceso de amina para formar redes de enlaces de hidrógeno en disolventes no polares a bajas temperaturas, ya que estabilizan los complejos de transferencia de protones [2].

### 3.3.9 Tintes indicadores de pH incorporados a las redes de hidrogeles

El efecto termocrómico obtenido por los tintes indicadores de pH incorporados en una matriz de hidrogel transparente e incolora, se plasmó por primera vez en 1999 [35]. El cambio entre su estado incoloro y un estado con un color claro o entre dos estados de colores claros diferentes, fue presentado en dicho año. La red de hidrogel se basa en poli-(alcohol de vinilo), físicamente reticulado por la adición de bórax. Hay que tener en cuenta que la red de hidrogel es esencial para el efecto termocrómico descrito. Los mismos tintes indicadores de pH no muestran cambios significativos de color con la temperatura, en disoluciones de agua, disoluciones poliacuosas-(alcohol de vinilo), disoluciones de agentes tensoactivos o poli-(alcohol de vinilo) si están en las mismas condiciones. Para aumentar la solubilidad de los tintes indicadores, además del tinte se añade un agente tensoactivo específico. El termocromismo aparece si el tinte indicador agregado tiene un valor de pH entre 7,0 y 9,4 pKa, preacondicionado el tinte para que sea soluble en el hidrogel. La tabla 3.3.3 muestra una lista de estructuras de tintes indicadores como phthalein y sulfophthalein con los valores de pH descritos anteriormente. La función de un compuesto o incluso con una mezcla de varios de estos tintes indicadores, es básicamente obtener tintes indicadores poli-(alcohol de vinilo)-borax-tensioactivo termocrómicos de redes. Esta clase particular de tintes indicadores contienen una amplia gama de cambios de color, en comparación con las características dependientes de la temperatura de los tintes indicadores poli-(alcohol de vinilo)-borax-tensioactivo de redes.

Con el aumento de la temperatura, se encontró que el equilibrio sensible al pH de los tintes indicadores es desplazado continuamente hacia sus estados desprotonados. Este efecto se explica por una interacción entre la red de gel del polímero de la matriz y el tinte incorporado. Los cambios de temperatura dependientes del microambiente del tinte indicador, provocan un desplazamiento del equilibrio entre sus formas protonadas y desprotonadas. Sin embargo, el mecanismo detallado del efecto en un nivel molecular es aún desconocido [2].

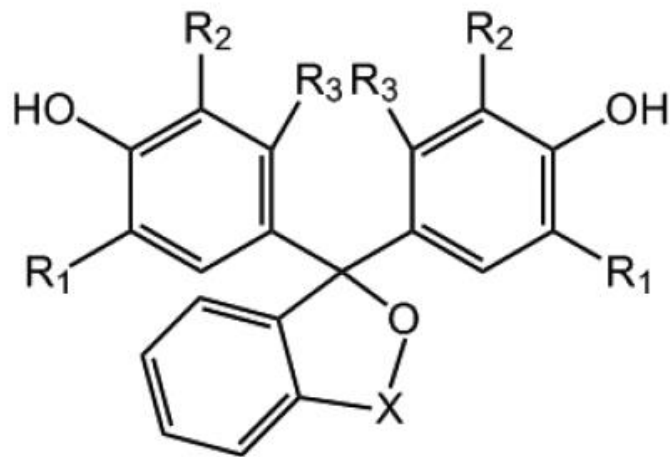


Figura 3.3.12 - Estructura molecular de los tintes indicadores: phthalein (X = CO) y sulfophthalein (X = SO<sub>2</sub>). Fuente [2].

Tabla 3.3.3 - Tintes indicadores: Phthalein and sulfophthalein con pH entre 7.0 and 9.4. Estructura y dependencia del pH para cambio de color. Fuente [2].

Nombre	R1	R2	R3	X	Rango de pH	Cambio de color
Phenolphthalein	H	H	H	CO	8.5-9.0	Incoloro → rojo
Cresolphthalein	CH <sub>3</sub>	H	H	CO	8.2-9.8	Incoloro → rojo
Thymolphthalein	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CO	9.3-10.5	Incoloro → azul
Phenol rojo	H	H	H	SO <sub>2</sub>	6.8-8.4	Amarillo → rojo
Cresol rojo	CH <sub>3</sub>	H	H	SO <sub>2</sub>	7.2-8.8	Amarillo → rojo
Bromothymol azul	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	6.0-7.6	Amarillo → azul
Thymol azul	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	8.0-9.6	Amarillo → azul
Xylenol azul	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	8.0-9.6	Amarillo → azul

### 3.3.10 Termocromismo de tintes de oligo sustituidos por ciano (*p*-Phenylene Vinylene) en matrices poliméricas

Los tintes de oligo sustituidos por ciano (*p*-fenileno vinileno) pueden exhibir grandes cambios en las propiedades de absorción en el rango de la luz visible sobre su autoensamblaje [36]. Los tintes agregados se forman por interacciones  $\pi$ - $\pi$  de apilamiento entre las cadenas principales planas aromáticas, como se muestra esquemáticamente en la figura 3.3.13.

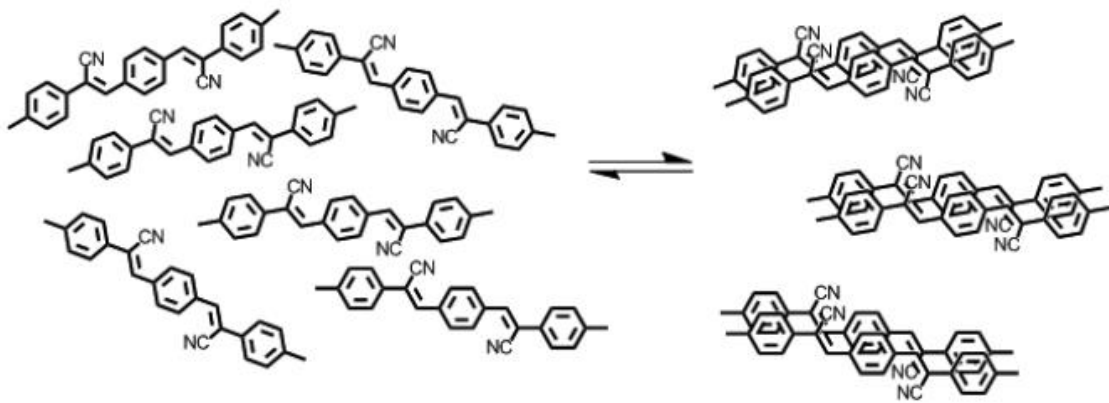


Figura 3.3.13 - Equilibrio entre el monómero y la forma agregada de un tinte de oligo sustituido por ciano (vinileno p-fenileno). Fuente [2].

Las interacciones de transferencia de carga o cambios conformacionales de la estructura del tinte, son el origen de los cambios en la absorción. Cambios iniciados por la temperatura en el equilibrio entre los estados monómero y agregado del tinte, son el resultado del termocromismo. Una mezcla eficiente con un tinte de polímero de conmutación, se plasmó científicamente por primera vez en 2005 [37]. Los tintes de ciano OPV, 1,4-bis( $\alpha$ -ciano-4-metoxiestiril)-benceno fueron incorporados en los polímeros amorfos de poli-(metacrilato de metilo) o (PMMA) y poli-(carbonato de bisfenol A) o (PC). Estos tintes de polímeros binarios se mezclan en concentraciones entre 0,01 y 10 por ciento en masa, y fueron preparados gracias a la fusión de la mezcla a 200-230 ° C, en máquinas especiales y más tarde enfriadas rápidamente por debajo de la temperatura de transición vítrea correspondiente. Gracias a este procedimiento, se evitó la separación de fases entre el tinte, atrapado cinéticamente en la forma monomérica en el interior del matriz polimérica vítrea y el polímero impedido. El calentamiento por encima de la temperatura de transición vítrea conduce a la separación de las fases y la cristalización del tinte si su concentración es suficientemente alta. Este efecto está acompañado por agregaciones de tinte, causando cambios permanentes y significativos en los espectros de fluorescencia. Por ejemplo, tras la excitación con luz UV, una mezcla de tinte PC que contiene 10 por ciento en masa de los tintes de ciano OPV 1,4-bis( $\alpha$ -ciano-4-metoxiestiril)-benceno, emite luz azul antes y luz verde después de aplicar calor a 150 ° C durante 42 horas. Debemos de tener en cuenta, que un cambio en los espectros de fluorescencia del rango visible de la luz con la temperatura, no es un efecto termocrómico. Sin embargo, la misma estrategia se utilizó con éxito para preparar materiales termocrómicos similares [38]. Para ello, se utilizaron colorantes de ciano OPV que cambian su color de absorción tras la agregación. La estructura molecular de uno de los colorantes de OPV ciano investigados se muestra en la figura 3.3.14.

El poli-(tereftalato de etilenglicol), que posee una temperatura de transición vítrea de 78°C, se utilizó como matriz polimérica. El tinte se disuelve completamente en la matriz polimérica, mezclándose en estado fundido, y más tarde, desactivándolo rápidamente por debajo de la temperatura de transición vítrea. Una vez más, el tinte termodinámico es atrapado cinéticamente en la forma monomérica inestable por este procedimiento. No se

produce la agregación de tinte hasta que la mezcla de tinte de polímero se calienta por encima de su temperatura de transición vítrea. Aumentando la temperatura, una muestra con una concentración de tinte de 1,1 por ciento en masa por encima de  $T_g$  conduce a un cambio de color irreversible desde el amarillo hasta el naranja [2].

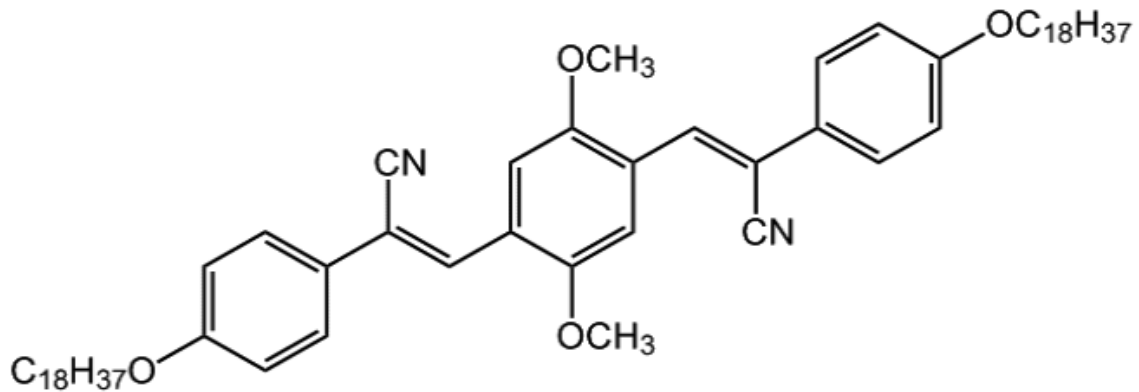


Figura 3.3.14 - Estructura molecular del tinte de oligo sustituido por ciano, ( $\alpha$ -fenileno vinileno) usado para crear poli-(tereftalato de etilenglicol) termocrómico. Fuente [2].

### 3.3.11 Termocromismo basado en la superficie de absorción de plasmones

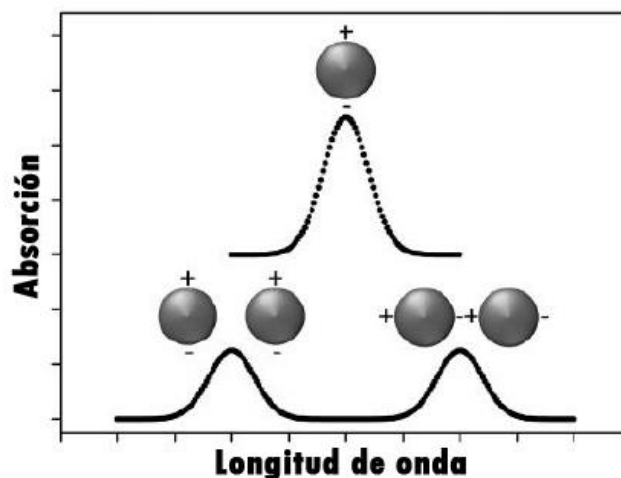


Figura 3.3.15 - Esquema de la superficie de la banda de absorción de plasmones en parejas de nanopartículas con un efecto de división. Adaptado de [2].

La superficie de absorción de plasmones, se basa en oscilaciones de densidad de carga coherentes a la superficie entre dos materiales. La absorción de luz se produce si el vector de onda de la luz incidente coincide con el vector de onda de la superficie del plasmón. Las nanopartículas metálicas aisladas son significativamente más pequeñas que la longitud de onda de la luz y poseen una banda Gauss estrecha y compuesta solo por superficies de absorción de plasmones, cuya ubicación depende de la densidad de electrones en la banda de conducción del metal. Por ejemplo, la superficie de la banda de absorción de plasmones



de las nanopartículas de plata aisladas con un tamaño de partícula de unos pocos nanómetros, se encuentra a aproximadamente 430 nm y por lo tanto crea la coloración en el material. Si las nanopartículas de metal se acercan las unas a las otras, las cargas superficiales de las nanopartículas interactúan, provocando una escisión de la banda de absorción. Los orígenes de la división de la banda de absorción son creados por fuerzas de repulsión en caso de oscilaciones transversales y fuerzas de atracción en cargas con oscilaciones longitudinales. Este efecto de la banda de división se muestra esquemáticamente en la figura 3.3.15.

La superficie de la banda de absorción de plasmones que crea el efecto de división, es aún más intensiva con grandes agregados de nanopartículas, pues pueden dar lugar a picos anchos de absorción, que cubren toda la gama visible. La forma y tamaño de los aglomerados de nanopartículas, influyen en las características de la banda de absorción. El crecimiento del tamaño, la aglomeración y la transformación de partículas tipo varilla en partículas esféricas, bajo la acción del calor, son posibles orígenes de los efectos irreversibles termocrómicos de nanocompuestos. Un factor crucial del efecto de esta banda de división, es la distancia entre partículas. La dispersión de las nanopartículas en una matriz que muestra cambios de volumen con la temperatura, conduce a cambios de absorción dependientes de la temperatura y por lo tanto puede aparecer termocromismo reversible. Estos mecanismos de termocromismo en nanocompuestos se ilustran en la figura 3.3.16 [2].

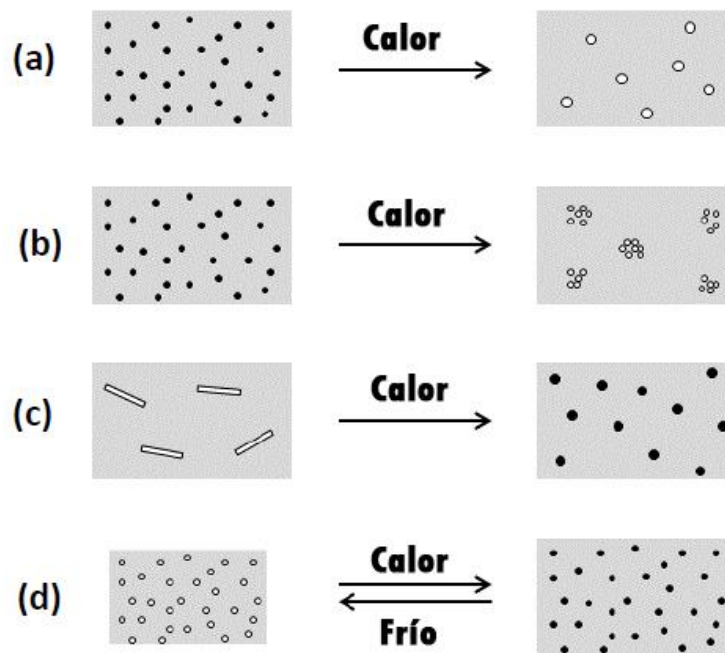


Figura 3.3.16 - Esquema de los mecanismos de los cambios de color termocrómicos en nanocompuestos. (a) crecimiento irreversible del tamaño de la partícula, (b) aglomeración irreversible, (c) transformación de partículas de forma de varilla en esféricas, y (d) cambio reversible de las distancias entre partículas. Para los cuatro mecanismos, el estado de transición en el que la absorción de las nanopartículas se produce en las longitudes de onda más largas, se indica mediante nanopartículas coloreadas en negro. Adaptado de [2].



### 3.4 Materiales termocrómicos basados en la dispersión

La luz blanca ordinaria es una superposición de ondas con longitudes que se extienden a través de todo el espectro visible. La velocidad de la luz *en el vacío* es la misma para todas las longitudes de onda, pero la velocidad en una sustancia material es diferente para distintas longitudes de onda. En consecuencia, el índice de refracción de un material depende de la longitud de onda. La dependencia de la velocidad de onda y del índice de refracción con respecto a la longitud de onda, se llama dispersión.

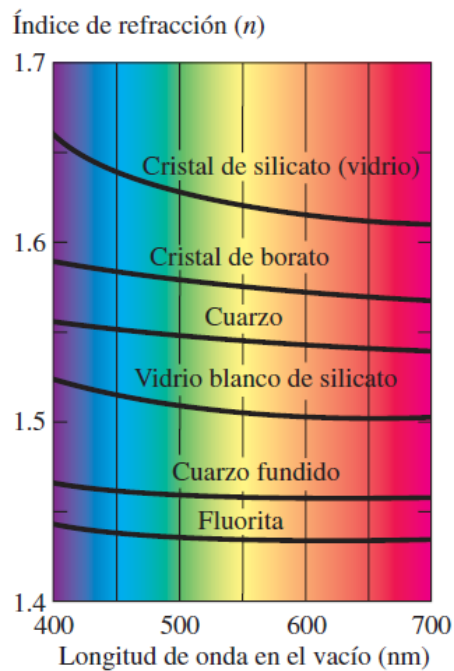


Figura 3.4.1 - Índice de refracción. Fuente [39].

La figura 3.4.1 muestra la variación del índice de refracción  $n$  con la longitud de onda en algunos materiales ópticos comunes. Se observa que el eje de abscisas de la figura es la longitud de onda de la luz *en el vacío*,  $\lambda_0$ ; la longitud de onda en el material está dada por la siguiente ecuación,  $\lambda = \lambda_0 / n$ . En la mayoría de los materiales el valor de  $n$  *disminuye* al aumentar la longitud de onda y disminuir la frecuencia; por lo tanto,  $n$  *aumenta* al disminuir la longitud de onda y aumentar la frecuencia. En un material de ese tipo, la luz de mayor longitud de onda tiene una velocidad mayor que la luz de longitud de onda más corta.

La figura 3.4.2 muestra un rayo de luz blanca que incide sobre un prisma. La desviación (cambio de dirección) producida por el prisma aumenta al incrementarse el índice de refracción y la frecuencia y al disminuir la longitud de onda. La luz violeta es la que se desvía en mayor grado, y la roja es la que se desvía menos; otros colores están en posiciones intermedias. Cuando sale del prisma, la luz se dispersa en un rayo con forma de abanico, como se ilustra. Se dice entonces que la luz se dispersa en un espectro.

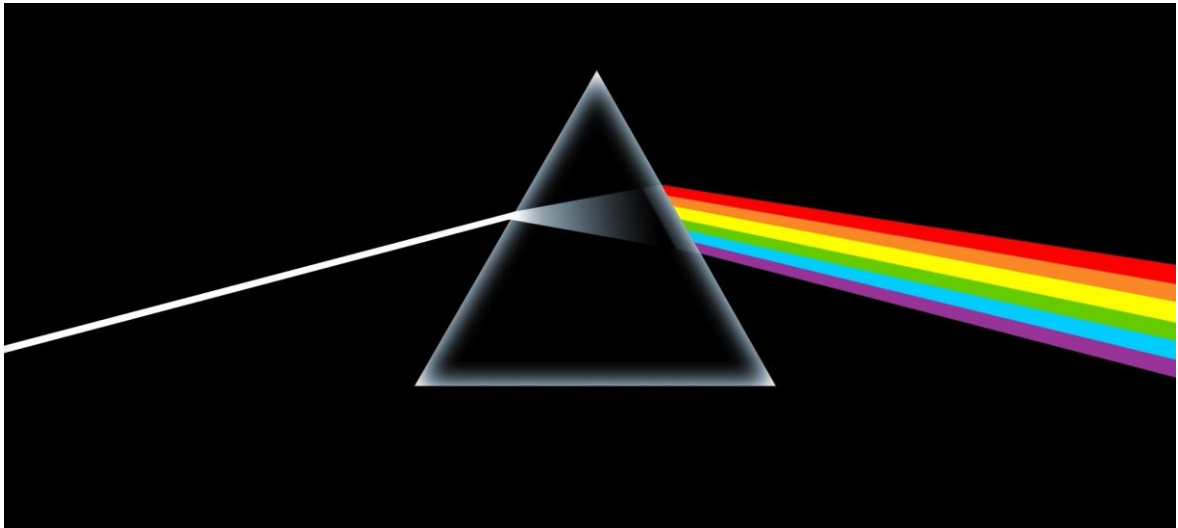


Figura 3.4.2 - Prisma.

La cantidad de dispersión depende de la diferencia entre los índices de refracción para la luz violeta y para la luz roja. En la figura anterior, se observa que para una sustancia como la fluorita, la diferencia entre los índices para el rojo y el violeta es pequeña, y por tanto, la dispersión también será pequeña. Una mejor elección del material para un prisma cuya finalidad es generar un espectro, sería el cristal de silicato, para el que hay una mayor diferencia en el valor de  $n$  entre el rojo y el violeta.

Por ejemplo, el brillo del diamante se debe en parte a su inusual índice de refracción tan grande; otro factor importante es su gran dispersión, el cual ocasiona que la luz que atraviesa el diamante salga como un espectro multicolor.

Los cristales de rutilo y de titanato de estroncio, que se obtienen de forma sintética, tienen alrededor de ocho veces la dispersión del diamante [39].

### 3.4.1 Redes de gel termocrómicas

Las redes de gel que muestran termocromismo, basadas en la dispersión de luz selectiva, se han investigado posteriormente a otros compuesto termocrómicos citados anteriormente. El primer ejemplo plasmado en una revista científica, fue el polipropileno isotáctico hinchado en disoluciones derivadas de benceno, como el benceno y el tolueno [40]. Los geles de polibutileno hinchado, preparados con copos del polímero en benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno o tetracloroetileno, también se usaron para mostrar estos fenómenos termocrómicos [41]. Al principio se esperaba, erróneamente, que el efecto fuera causado por la reflexión o ley de Bragg. Sin embargo, un examen detallado reveló la dispersión de luz como una base física de los cambios de color observados [42]. Se usó un gel compuesto por 0.2 gr de polipropileno isotáctico en 10 ml de o-xileno, para examinar el efecto más detalladamente. Los cambios de color gracias a la temperatura, se observaron tanto por la luz transmitida como por la dispersa. De ese modo, los espectros de luz transmitida y dispersa resultaron ser complementarios entre sí. Calentando de 10°C a 40°C el color de la luz transmitida cambia gradualmente de amarillo a azul, mientras que el color de la luz dispersa cambia gradualmente de azul a amarillo. La transmisión de los espectros medidos a los 10°C, 20°C, 30°C, 40°C y 50°C muestran cambios de transmisión que dependen de la longitud de onda en el rango visible de un 85% a un 100%. A

temperaturas superiores a 30°C, se da un incremento en la transmisión de la longitud de onda creciente en la región visible. A temperaturas más altas ocurre el efecto opuesto. El origen del efecto de coloración observado, reside en la dependencia diferente de temperatura y de longitud de onda de los índices de refracción de polímero y solución. El polipropileno isotáctico muestra un índice de refracción  $n_D^{20}$  de más o menos 1.5, es decir, no depende mucho ni de la temperatura ni de la longitud de onda de la luz incidente visible. En cambio, el índice de refracción del o-xileno decrece con el aumento de la temperatura y el aumento de la longitud de onda de la luz incidente. Por ejemplo, a 30°C el índice de refracción es más o menos 1.517, a una longitud de onda de luz de 450 nm y decrece a más o menos 1.493, a una longitud de onda de luz de 700 nm. Se observa la transmisión máxima en la muestra de gel cuando los índices de refracción de la longitud de onda de luz del polímero y de la solución son iguales. A 30°C, la longitud de onda de luz es más o menos 570 nm. Con la temperatura en ascenso, las curvas del índice de refracción vs la longitud de onda, del polipropileno isotáctico y el o-xileno, atraviesan una longitud de onda más baja y por consiguiente, cambia el color de la luz transmitida.

La transición termotrópica entre la luz clara y la luz dispersa, se puede usar para enmascarar un objeto subyacente coloreado. Esta estrategia se usaba para preparar la dispersión acuosa termocrómica basada en las nanopartículas termotrópicas que cambian de color [43]. Estas nanopartículas, consisten en un núcleo de poliestireno azul con un diámetro de unos 60 nm, cubierto con una gruesa carcasa exterior de un polietileno ligeramente reticulado (N-isopropylacrylamide). En agua el poli (N-isopropylacrylamide) muestra una solución crítica menor a unos 31°C, (ver figura 3.4.3). Por debajo de la temperatura de la disolución crítica menor, la carcasa del poli (N- isopropylacrylamide) está altamente hidratada. El diámetro de las nanopartículas es aprox 90 nm y el índice de refracción es parecido al del agua. Por consiguiente, la carcasa hidratada de la nanopartícula es transparente y se puede ver el color azul del núcleo de la partícula. Si se calienta a la temperatura crítica de la disolución del poli (N-isopropylacrylamide), las carcasas se transforman en un estado colapso hidrofóbico y el tamaño de las partículas baja a menos de 500 nm. El índice de refracción de la carcasa de las nanopartículas ya no concuerda con los del agua y por eso, la luz dispersa se produce en las interacciones agua-nanopartículas. Las medidas de la transmisión llevadas a cabo a 630 nm, revelan una bajada de la transmisión del 60% al 10%, aproximadamente. El efecto de luz dispersa enmascara la coloración del núcleo de la nanopartícula. La intensidad de color de la suspensión, se reduce considerablemente, y la anterior suspensión azul oscura se ve azul clara. Al enfriarse, el efecto es completamente reversible [2].

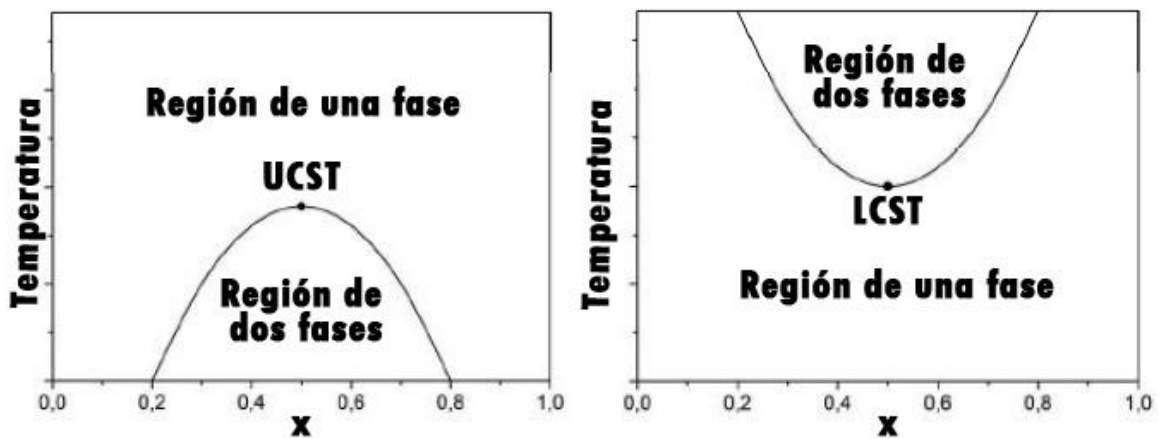


Figura 3.4.1 - Esquema de un diagrama de fase que muestra una parte superior (izquierda) y una temperatura de solución crítica inferior (derecha). Adaptado de [2].

## 4 Fabricación industrial

### 4.1 Integración con técnicas modernas de fabricación

#### 4.1.1 Fabricación aditiva

Con los adecuados materiales termocrómicos, como por ejemplo, los polímeros termocrómicos, podemos crear figuras que cambien de color respecto al cambio de la temperatura, en impresoras 3D con las nuevas técnicas.

##### 4.1.1.1 Impresoras 3D

El concepto de impresora como su propio nombre indica, hace referencia al periférico electrónico que es capaz de plasmar en papel documentos almacenados en nuestros ordenadores, fundamentalmente documentos de texto o documentos gráficos, en color o en blanco y negro.

De esta manera, se conoce como impresión 3D, al proceso de traducir un archivo digital almacenado en el ordenador, en un objeto físico. Una impresora 3D es el periférico tecnológico que convierte en realidad el proceso descrito anteriormente. Es decir, previamente diseñado en el ordenador el objeto, en nuestro caso con propiedades termocrómicas, (por medio de cualquier programa CAD – Diseño Asistido por Ordenador), podremos imprimirlo en la realidad por medio de una impresora 3D y obtener ese producto físico específico [44].

El proceso se crea cuando surge un diseño digital en 3D y se convierte en un archivo con extensión .stl (extensión de archivo más usada en la impresión en 3D). Posteriormente, se envía a la propia impresora 3D, que deposita el material fundido (polímero termocrómico reversible, por ejemplo) capa por capa hasta lograr la creación de un objeto físico.

#### 4.1.1.2 ¿Cómo funcionan las impresoras 3D?

Las impresoras 3D consiguen hacer el objeto con sus 3 dimensiones, esto se construye gracias a las capas sucesivas que conforman el objeto deseado. Este proceso se muestra en la figura 4.1.1.

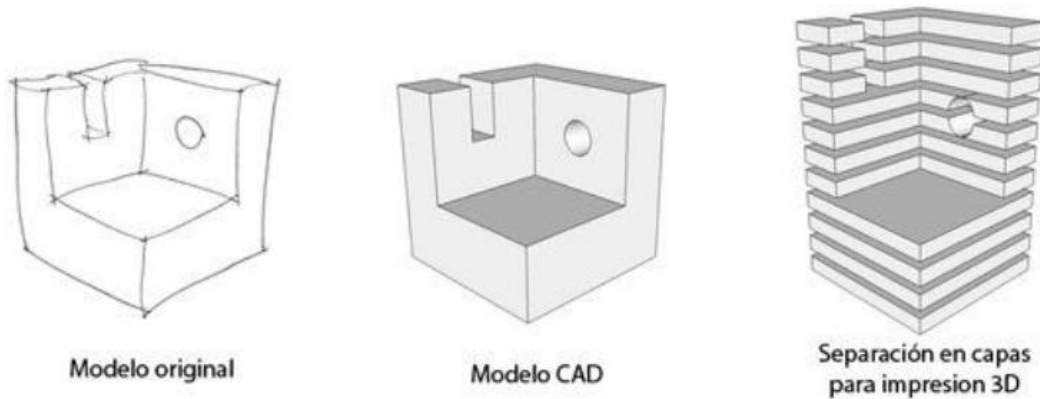


Figura 4.1.1 - Proceso de creación de una figura en impresoras 3D.

La primera imagen se corresponde con boceto sencillo dibujado en un papel, y plasma la idea que tenemos sobre el objeto que queremos imprimir físicamente en 3 dimensiones. En la segunda imagen, con un programa de diseño asistido por ordenador, creamos ese objeto a escala, en base a sus medidas reales y con la ayuda del ordenador. Por último, como se puede observar en la tercera imagen, ese objeto se divide en capas y se va imprimiendo capa por capa en la impresora de 3 dimensiones. Es decir, gracias a esta tecnología, es posible transformar una idea en un objeto real físicamente.

El proceso de impresión consiste al principio en un polvo que se riega como primera capa base, posteriormente este polvo se compacta creando la capa, una vez hecho esto se repite el proceso con varias capas hasta formar todo el objeto. Se usan distintos materiales y formas para compactar el polvo como por ejemplo:

- Compactar con tinta, lo que permite introducir colores aunque el modelo termina algo frágil.
- Compactar con láser, usa un láser para que el polvo gane consistencia, pero luego se debe sumergir en un líquido especial para que sea lo suficientemente duro para manejarse [44].

#### 4.1.1.3 Ejemplos de impresoras

Hoy en día existe mayor variedad de impresoras en 3D, una de ellas es la llamada "Creator Kit". Se trata de una impresora 3D, capaz de transformar un archivo digital en un objeto físico. Está diseñada para conseguir, mayor calidad y espacio de impresión, en menos tiempo.

La "Creator Kit" es el resultado del trabajo por alcanzar la tercera revolución industrial. Esta impresora imprime objetos sólidos modelados en tres dimensiones con filamento PLA o ABS.

Los archivos de diseño 3D se convierten en instrucciones para Creator Kit y son transmitidos por USB al equipo. La Creator Kit calienta el filamento y lo empuja hacia abajo a través de

una boquilla, que estrecha el filamento a 300 micras, sobre una superficie pre calentada, para construir un objeto sólido, capa por capa, a este método se le conoce como fused filament fabrication.

## 4.2 Principales fabricantes

### 4.2.1 NCC México

Información extraída de su página propia web [45].

#### 4.2.1.1 Perfil corporativo

Microencapsulados Mexico S.A. de C.V. es una empresa innovadora y de vanguardia, dedicada a la investigación, desarrollo y fabricación de pigmentos, tintas, plásticos, telas y productos terminados, con la tecnología de cambio de color por diversos elementos.

Su tecnología de cambio de color en materiales (textil, plásticos, vidrio, papel), abre una inmensa gama de aplicaciones en la industria, ya que agregan un valor añadido a los productos.

Mediante la utilización de materiales inteligentes, NCC consigue reflejar una amplia variedad de cambios de color referidos a diferentes circunstancias, tales como, cambios ambientales, cambios en el estado de ánimo, cambios en la presión, cambios de temperatura, cambios de luz y los cambios en el olfato. NCC ayuda a los clientes a desarrollar proyectos, incrementando el valor del producto final.

Con la tecnología de microencapsulación, NCC no sólo fabrica diversos productos con cambio de color funcionales, sino que también participa activamente en las aplicaciones.

Los campos de aplicación incluyen textil plástico, impresión, recubrimiento, tintas, industria, accesorios, etc. Estos materiales con cambio de color, aumentan el valor de los productos y los hacen únicos y diferentes de los demás.

#### 4.2.1.2 Tecnología termocrómica

NCC fabrica microcápsulas que cambian de color con la temperatura. Reaccionan al exponerse a una temperatura programada (frío o caliente), desapareciendo el color (1 fase) o cambiando de color a color (multifases).

Existen 2 tipos de material:

- Reversible:
  - 1 fase caliente- color a transparente.
  - 1 fase frío - transparente a color.
  - 2 fases (caliente o frío) - color a color.
  - Temperaturas disponibles: -15°C a 70°C.
- Irreversible:
  - 1 a 2 fases.
  - Temperaturas disponibles: 60°C a 200°C y de -17°C a 20°C.

Presentación:

- Reversibles: Pigmento, Tintas, Masterbatch, Textil y Productos Terminados.
- Irreversibles: Tintas e Indicadores Chillcheckers.

Disponibles para:

- Procesos de impresión: Serigrafía, Offset, Flexografía, Rotograbado y Tampografía.

- Bases: Agua, Solvente, Curado UV, Plastisol y Epóxica.
- Sustratos: Papel, Plástico y Tela.

### Cambio a 1 Fase



Figura 4.2.1 - Cambio una sola fase. Fuente [45].

### Cambio a 2 Fases



### Cambio a 3 Fases



### Cambio a 4 y 5 Fases



Figura 4.2.2 - Multifase. Fuente [45].

## 4.2.2 LCRHallcrest

Información extraída de su página propia web [46].

### 4.2.2.1 Perfil corporativo

LCR Hallcrest es una empresa familiar que ha sido pionera y líder en el campo de la sensibilidad a la temperatura, cambio de color, y tecnología conocida como termografía. Durante casi 40 años, la termografía se ha utilizado para controlar la temperatura y resolver los problemas de la comunicación e identificación, en una amplia gama de aplicaciones industriales, de ingeniería, de salud, de marketing y de impresión.

LCR Hallcrest Desarrolla, fabrica y comercializa:

- Una amplia gama de termómetros y etiquetas de temperatura que se utilizan prácticamente en cualquier industria, incluyendo la asistencia sanitaria, donde Feverscan® y Clinitrend® se utilizan para controlar la temperatura del paciente durante la cirugía.
- La etiquetas TherMax® de temperatura irreversible, son imprescindibles para proporcionar con exactitud una determinada temperatura alcanzada sobre la temperatura ambiental, asegurando unas condiciones de garantía, calidad y control
- Cambio de color en tintes, pigmentos y tintas, para un determinado uso específico, con unas determinadas condiciones de almacenamiento y que se comprometen con diseños interactivos solicitados.

La compañía opera en una amplia gama de mercados a través de una gran distribución. LCR ha conseguido crear un entorno donde la tecnología y sus soluciones están presentes en varias industrias alrededor del mundo. LCR Hallcrest, es una empresa orientada al cliente, ha prosperado por su capacidad para asumir el reto, requisito o idea, por el uso o expansión de la tecnología creativa y por desarrollar soluciones adecuadas.

LCR Hallcrest sirve a los mercados internacionales de fabricación, así como a laboratorios de investigación y desarrollo ubicados en los EE.UU. y el Reino Unido, con instalaciones de producción que son totalmente compatibles con la norma ISO 13485, las normas CE y registrados con la FDA.

### 4.2.2.2 Tecnología termocrómica

#### 4.2.2.2.1 Cristales Líquidos

Los cristales líquidos se utilizan generalmente para aplicaciones basadas en respuestas a la temperatura para obtener una mayor precisión y obtener mejores diseños. Termómetros, dispositivos médicos y piezas de juegos, son sólo algunas de las aplicaciones más comunes.

#### 4.2.2.2.2 Tintes Leuco

Los tintes Leuco son más fáciles de trabajar. Éstos son utilizados comúnmente para envasados de productos, etiquetados de productos gráficos, juguetes, y controles de procesos de las aplicaciones.



### 4.2.3 QCR Solutions Corp

Información extraída de su página propia web [47].

#### 4.2.3.1 Perfil corporativo

QCR Solutions Corp, es un proveedor de confianza para sus clientes. Proporcionan varios tipos de materiales y soluciones: materiales para la seguridad, soldaduras por láser, gafas protectoras, células solares orgánicas, tintas, recubrimientos especializados, displays, entre otros.

QCR Solutions Corp se centra en relaciones honestas con sus proveedores, vendedores y clientes. Los miembros del equipo proporcionan un toque personal a cada proyecto y aseguran una respuesta rápida, experiencia técnica y fiabilidad en todos los niveles.

#### 4.2.3.2 Tecnología termocrómica

##### 4.2.3.2.1 Polvos termocrómicos

Son microcápsulas termocrómicas con un formato de pigmento en polvo.

##### 4.2.3.2.2 Lechadas termocrómicas

Son microcápsulas termocrómicas con un formato de dispersión en base acuosa.

##### 4.2.3.2.3 Tintas termocrómicas

Están disponibles como pantalla, flexografía o formatos listos para aplicar.

##### 4.2.3.2.4 Concentrado de color termocrómico (Masterbatch)

Este concentrado termocrómico contiene un Masterbatch de polímero y viene en forma de gránulos.

**Colores estándar:** Negro, azul, verde, magenta, naranja y rojo.



**Colores de encargo:** violeta, marrón, turquesa, azul oscuro y colores personalizados.

**Las temperaturas de activación estándar:** 15 °C, 31 °C y 47 °C  
**Las temperaturas de activación personalizado:** -10 °C a 69 °C



Figura 4.2.3 - QCR Solutions Corp. Adaptado de [47].

## 5 Aplicaciones industriales actuales

### 5.1 Cristales Líquidos Termocrómicos

Información recopilada de [9].

#### 5.1.1 Introducción

Aunque hay muchas posibles aplicaciones para los productos basados en cristales líquidos termocrómicos, se pueden dividir en tres principales áreas. Esta segregación se basa generalmente en los diferentes usos finales de dichos productos. Los diferentes enfoques de marketing y ventas necesarias para desarrollar cada área de negocio, también se tienen en cuenta, junto con las diferentes formas que llevan los productos y las diferentes formas en que se fabrican. Las tres áreas de negocio son las siguientes:

- a) Las aplicaciones indicadoras de temperatura.
- b) Ingredientes cosméticos.
- c) Productos para investigación y ensayo.

#### 5.1.2 Microencapsulación

##### 5.1.2.1 Introducción

Hasta la fecha, el proceso de microencapsulación ha sido la forma más versátil para la fabricación de dichos materiales termocrómicos, por el amplio rango de aplicación, de estabilización, de embalaje y de protección de las mezclas de cristales líquidos termocrómicos. El cristal líquido está aislado de la atmósfera por una barrera de protección. En términos simples, una microcápsula, es una pequeña esfera con una pared uniforme alrededor de ella. En el proceso de microencapsulación, las pequeñas gotas de cristal líquido, están rodeadas con un recubrimiento de diferentes polímeros que conforman dichas microcapsulas. Los diámetros de estas microcápsulas son generalmente de entre unos pocos micrómetros y unos pocos milímetros.

Hay dos ventajas específicas adicionales la microencapsulación de cristales líquidos termocrómicos:

- a) Cada gotita individual de cristal líquido está totalmente encerrada. La inhibición de la cristalización de la mezcla y la prevención de la extrusión del aceite, crean películas revestidas o impresas.
- b) Diferentes microcápsulas de cristales líquidos termocrómicos, se pueden mezclar juntas para producir recubrimientos específicos y películas con múltiples juegos de color.

##### 5.1.2.2 Técnicas de microencapsulación y clasificación

Existen muchos tipos de procesos de microencapsulación, la mayor parte de los cuales, están reflejados en diferentes patentes. Aunque hay muchos procesos, son bastante similares. A través de los años, se han propuesto métodos diferentes de procedimientos de microencapsulación.

Clasificación:

- a) **Procesos de tipo I:** son aquellos en los que se utiliza un líquido como medio de suspensión para las microcápsulas. Uno de los pasos clave es la dispersión de dos o más fases no miscibles.

- b) **Procesos de tipo II:** son aquellos en los que un gas es el medio de suspensión de las microcápsulas, donde uno de los pasos más importantes es la atomización de una fase líquida.

Haciendo una clasificación más exhaustiva de las técnicas de microencapsulación, tenemos:

### Tipo I

Medios líquidos de suspensión: aceite en agua o agua en aceite.

- Polimerización interfacial.
- Polimerización in situ.
- Evaporación del disolvente.
- Desolvatación.
- Coacervación simple.
- Coacervación compleja.
- Incompatibilidad de polímero-polímero.
- Solidificación.
- Extrusión de presión.
- Liposomas y vesículas tensioactivas.

### Tipo II

Gas medios de suspensión: disolvente o libre de disolvente.

- Secado por pulverización, congelamiento, etc.
- Recubrimientos de lecho fluidizado, suspensión de aire.
- Recubrimiento en bombo.
- Co-extrusión.
- Revestimiento al vacío.
- Deposición por vapor.
- Procesos electrostáticos.
- Procesos centrífugos.

### 5.1.3 Cristales líquidos termocrómicos como indicadores de temperatura

Las propiedades únicas de los cristales líquidos termocrómicos son una ventaja, pueden ser controlados y se puede predecir el comportamiento de los materiales, durante un período determinado de tiempo.

Los productos químicos son esencialmente aceites, ya sean en origen nemáticos, quirales o colestéricos, y la consistencia de la mayoría de las mezclas no selladas de cristales líquidos termocrómicos, oscila entre aceites de cocina y pastas viscosas como la lanolina, que son más difíciles de usar. Además, las películas de dichas mezclas son muy susceptibles a la degradación, en particular a la de la luz UV y también son muy sensibles a ciertos productos químicos orgánicos como grasas y disolventes.

En general, el grado de estabilidad ofrecido por estos materiales es bastante bueno. Las mezclas sin sellar de cristales líquidos termocrómicos, en la mayoría de las aplicaciones de indicadores de temperatura, está muy por debajo de la requerida para la explotación comercial exitosa de sus propiedades únicas. Las mezclas sin sellar de cristales líquidos termocrómicos, deben estar protegidas y estabilizadas, para ser utilizadas con éxito en aplicaciones que requieren algún grado de la longevidad.

#### 5.1.4 Cristales líquidos termocrómicos en investigaciones y pruebas

El uso de cristales líquidos termocrómicos en la investigación y la ingeniería aeroespacial se ha extendido más cada vez en los últimos años. Las principales áreas de aplicación son: estudios de transferencia de calor y de visualización de flujo, aunque los materiales también se pueden usar en prácticamente cualquier trabajo que implique indicaciones de los campos de temperatura y mapeo térmico.

Tras el aumento de la publicidad dada a dichos productos termocrómicos a través de publicaciones científicas en el campo de la ingeniería, el interés en dichos materiales ha crecido. Algunas de las aplicaciones en este campo son:

- a) Medidas de transferencia de calor.
- b) NDT general y cartografía térmica (en aire o agua).
  - a. Láminas de poliéster recubiertas que contienen mezclas de cristales líquidos termocrómicos microencapsulados.
  - b. Recubrimientos pulverizables que contienen microencápsulas de cristales nemáticos quirales y combinaciones de tipos diferentes.
- c) Estudios de visualización en los fluidos.
  - a. Mezclas de cristales líquidos termocrómicos microencapsulados para su uso como partículas trazadoras; nemáticos, quirales, colestéricos o combinaciones.
  - b. Mezclas sin sellar de cristales líquidos termocrómicos, nemáticos y quirales; se puede emulsionar directamente en el líquido portador.
- d) Flujo de estudios de visualización en superficies sólidas.
  - a. Mezclas sin sellar de cristales líquidos termocrómicos sensibles al corte: nemáticos, quirales, colestéricos y la combinaciones de tipos diferentes.

#### 5.1.5 Cristales líquidos termocrómicos en formulaciones cosméticas

Tras la introducción del primer producto cosmético que contiene una mezcla sin sellar de cristales líquidos termocrómicos a principios de 1987 y su posterior éxito de ventas, el uso de mezclas de cristales líquidos termocrómicos como materias primas en la formulación de productos cosméticos se ha consolidado. Muchos de los productos que contienen los materiales se han desarrollado y comercializado con diversos grados de éxito.

La aplicación inicial de cristales líquidos termocrómicos en el campo de la cosmética, se utilizó en productos de reparación de la piel, donde se suspendían hebras de mezclas no selladas insensibles a la temperatura de cristales líquidos termocrómicos en geles transparentes, con base de agua. Las hebras de los cristales líquidos termocrómicos dieron a estos productos una apariencia iridiscente y convirtiéndolos en únicos.

En resumen, existe un considerable potencial para la utilización de cristales líquidos termocrómicos en la industria cosmética.

Estos cosméticos contienen cristales con diferentes características:

- Sensibles a la temperatura o sensibles a la temperatura.
- Colestéricos, nemáticos, quirales o combinaciones.
- Sin sellar, o en forma microencapsuladas
- Puramente decorativos o funcionales.

## 5.2 Papel termosensible

El papel de registro termosensible fue lanzado al mercado en 1968 por la National Cash Register Company. Hoy en día es ampliamente utilizado en los dispositivos de impresión sin necesidad de mantenimiento. Los campos de aplicación son, por ejemplo, la caja registradora de rollos de papel, billetes de lotería, billetes de autobús y las tarjetas de entrada. El papel termosensible consta de una sola capa termosensible revestida por una lámina de papel que se fabrica a altas presiones. La capa termosensible se compone de un tinte leuco y un revelador, que son los componentes esenciales de la formación de color, así como de varios otros aditivos incluyendo sensibilizadores, cargas y estabilizadores. Un sensibilizador se utiliza para reducir la temperatura de desarrollo. Se añaden rellenos que absorben la masa fundida de color para evitar una adhesión del tinte leuco y el complejo desarrollador en la cabeza térmica. La función de los estabilizadores es aumentar la estabilidad a la luz y la estabilidad en el almacenamiento. En contacto con una pluma térmica, el papel se calienta localmente. El calentamiento trae los componentes de color dentro de una reacción de contacto y una imagen distinta aparece.

## 5.3 Acristalamiento termocrómico: Proyecto termoglaze

Transcrito íntegramente de [49]:

Las superficies acristaladas están siendo adoptadas cada vez más en los edificios, ya que son responsables de la mayor parte de las necesidades energéticas de éstos (en torno a un 25-30% del consumo energético de calefacción/refrigeración puede atribuirse a pérdidas a través de las ventanas), lo cual representa el 40% del consumo total de la energía en Europa.

En los climas moderados, típicos de muchas regiones europeas, los edificios son sometidos a sobrecalentamiento en algunas estaciones, mientras que en otras las ganancias solares son deseables para contribuir a la calefacción de los espacios. Por tanto, un acristalamiento óptimo debería tener una alta transmitancia solar en invierno para mejorar la utilización pasiva de la energía solar, mientras que en verano la transmisión en la región infrarroja solar debería ser baja, para evitar el sobrecalentamiento y/o cargas de refrigeración elevadas.

Por todo ello Enercome, empresa dedicada a la climatización mediante sistemas eficientes y energías renovables, participa en el Proyecto Europeo de Investigación Cooperativa TERMOGLAZE, dentro del 6º Programa Marco de Investigación de la Comisión Europea. Dicho proyecto se engloba en la prioridad de Sistemas de energía sostenible de este Programa, concretamente en el objetivo estratégico de Integración de nanotecnologías, nuevos materiales y tecnologías de producción para mejoras en la construcción, productos químicos y el transporte en superficie. Termoglaze es un proyecto de investigación cooperativa del que forman parte empresas y organismos de Italia, Portugal, Reino Unido y España.

El objetivo de Termoglaze es llevar a cabo un acristalamiento termocrómico variable, que se adapte por sí solo a las condiciones climáticas externas para optimizar su comportamiento, comportándose como una superficie clara bajo la temperatura de transición (permitiendo altas ganancias de calor debidas a la radiación solar, y alta transmitancia de luz visible), y como una superficie espectralmente selectiva por encima de dicha temperatura (obstaculizando la ganancia de calor pero sin perder apenas la visibilidad del exterior).

La finalidad del proyecto Termoglaze es desarrollar este innovador producto y un proceso de producción asumible y de bajo coste, basado en procesos de deposición CVD (chemical vapour deposition) a presión atmosférica. Las características deseadas de estos cristales son: cambio limitado en el espectro visible, pero muy significativo en la porción IR por encima de la temperatura de transición (transmitancia visible del 50-60% y coeficiente de sombra del 40%); cambio virtualmente inexistente en el aspecto visual (color y visibilidad); temperaturas de transición optimizadas para diferentes condiciones climáticas en el rango de 20-35°C; amplitud de histéresis muy reducida en torno a la temperatura de transición; buena durabilidad física y mecánica de la capa termocrómica, de modo que pueda ser implementada como una capa muy fina de estado sólido (menos de 250 nm); coste reducido de inversión para la instalación del equipamiento; y un coste de producción de la capa termocrómica no mayor del 20% del coste de la ventana subyacente.

### 5.3.1 Necesidad del proyecto

El objetivo principal de una ventana es permitir la entrada de la luz del día, asegurando que los ocupantes puedan tener vistas del exterior. Sin embargo, las ventanas han de cumplir varias funciones adicionales importantes de la envolvente del edificio: confort visual, confort térmico y aspectos estéticos.

Centrándonos en el rendimiento energético, pueden identificarse como factores primarios en las ventanas tres tipos principales de flujos de energía:

1. Ganancias solares térmicas debidas a la radiación solar.
2. Pérdidas de calor por mecanismos de conducción, convección y radiación.
3. Flujos de aire: intencionados (ventilación) y no intencionados (filtraciones).

Los objetivos de rendimiento en acristalamientos y ventanas para mejorar la eficiencia energética dependen fuertemente de las condiciones climáticas y el tipo de edificio en cada caso:

1. En climas fríos lo primordial es la reducción de las pérdidas de calor, manteniendo un nivel alto de ganancias solares, para reducir los requerimientos energéticos: la elección óptima es un acristalamiento de baja emisión que minimice estas pérdidas, pero permita la entrada del calor del sol y mantenga un ambiente cálido en la habitación.
2. En climas cálidos el objetivo es controlar las ganancias solares para ahorrar energía de refrigeración: la mejor solución es un acristalamiento con una alta transmitancia visible, y un bajo coeficiente de sombra; dicho acristalamiento debería maximizar la luz del sol, reducir las cargas lumínicas y minimizar la ganancia de calor en verano.
3. En un clima moderado y en edificios comerciales con altas ganancias internas, se dan ambas situaciones: los edificios están expuestos a inviernos relativamente fríos, pero también a veranos muy cálidos. Por tanto, un sistema de acristalamiento óptimo debería autoadaptarse a las condiciones climáticas externas para optimizar su comportamiento y así reducir las necesidades energéticas, tanto de calefacción como de refrigeración.

La respuesta tecnológica para esta solución la constituyen los vidrios que cambian sus propiedades en respuesta a señales exteriores. Estos vidrios son capaces de alterar sus propiedades ópticas para controlar el flujo de calor solar por radiación hacia el edificio, bien por aplicación de un campo magnético (vidrios electrocrómicos), bien por influencia de la iluminación (fotocrómicos), o bien por cambio de temperaturas (termocrómicos).

Actualmente ninguno de estos sistemas está accesible por lo general en el mercado, exceptuando ciertas ventanas electrocrómicas de elevado coste. Sin embargo, están emergiendo nuevas tecnologías de cristales termocrómicos. Las ventanas que cuenten con ellos pueden constituir la mejor elección, autoadaptándose a las condiciones climáticas, y cambiando su reflectividad en el infrarrojo cercano a cierta temperatura crítica, permitiendo el paso de la radiación en el espectro visible y reflejando la porción infrarroja.

Estos vidrios así descritos contribuirían considerablemente al ahorro energético en los edificios (hasta un 25%).

### **5.3.2 Relevancia del proyecto**

#### **5.3.2.1 Ahorro energético**

Nos enfrentamos a una situación de continuo incremento del gasto energético como consecuencia de la generalización de los sistemas de climatización. La aparición de sistemas de climatización de bajo coste en los hogares supone, además, el agravamiento de las puntas veraniegas en el consumo eléctrico a que nos obliga nuestra climatología.

Se trata, en definitiva, de un serio reto en cuanto a la producción, distribución y racionalización y ahorro de la energía; la oportunidad de esta investigación se centra en la reducción del consumo energético en los edificios, al tiempo que en el incremento del confort y la calidad de vida en su interior.

El escenario actual de precios en el mercado del petróleo, junto con el hecho de que se haya alcanzado ya el cenit de producción, debe servir de acicate para el desarrollo de elementos precursores de bajo consumo energético y reducida emisión de CO<sup>2</sup>.

El presente proyecto de investigación y la tecnología resultante del mismo contribuirían de forma directa al cumplimiento de los compromisos internacionales adquiridos (Protocolo de Kioto), las normativas y recomendaciones medioambientales (Código Técnico de la Edificación...), y los Planes Energéticos nacionales y autonómicos.

#### **5.3.2.2 Relevancia económica**

La incorporación a los edificios de los cristales termocrómicos desarrollados, conseguiría reducir significativamente el capítulo de gasto energético en el sector residencial y de servicios.

#### **5.3.2.3 Desarrollo tecnológico**

El desarrollo del proyecto de investigación Enercome-Termoglaze contribuirá al acercamiento español a una tecnología tan prometedora como es el campo de las capas termocrómicas. El desarrollo de dispositivos de propiedades cambiantes según las condiciones ambientales es un campo de investigación cuyas implicaciones pueden revolucionar numerosos aspectos cotidianos.

El proyecto Enercome-Termoglaze también supondrá el desarrollo de una utilidad informática de cálculos energéticos en ventanas de edificios (con vidrios de cualquier tipo), lo que significará un avance en las herramientas que los diseñadores e instaladores tienen para optimizar los consumos de climatización.

### **5.3.3 Objetivos científico-técnicos**

El objetivo de Termoglaze es hacer realidad un producto duradero y un proceso de producción económicamente eficiente para superficies de cristal termocrómicas, con



temperatura de transición y especificaciones optimizadas para condiciones climáticas y aplicaciones diferentes, que se emplearían en edificios e invernaderos.

Idealmente el producto Termoglaze debería presentar un comportamiento óptimo en cada condición climática:

1. Comportamiento de superficie transparente bajo la temperatura de transición: alto coeficiente de sombra (es decir, alta ganancia de calor debida a la radiación solar), y alta transmitancia en el espectro visible.
2. Comportamiento de superficie espectralmente selectiva sobre la temperatura de transición: bajo coeficiente de sombra (es decir, baja ganancia de calor), y alta transmitancia en el espectro visible; por tanto, sin perder demasiada visibilidad hacia el exterior.

Para conseguir un producto optimizado para la aplicación a la construcción, y apropiado para la manufactura industrial de vidrios, los factores clave de la investigación que ha de perseguir el proyecto son los siguientes:

#### **5.3.3.1 Temperatura de transición**

1. Niveles diferentes de dopado en el semiconductor dopado con metales (dióxido de vanadio) permiten obtener temperaturas de transición diferentes.
2. El objetivo es producir al menos dos productos con temperaturas de transición diferentes en el rango de 20-35°C para aplicaciones en edificios e invernaderos.

#### **5.3.3.2 Propiedades ópticas del cristal por encima de la temperatura de transición**

En relación a estos objetivos, deben perseguirse tres aspectos de I+D:

1. Minimizar el espesor de la capa termocrómica para alcanzar una alta reflexión en el infrarrojo, pero manteniendo una alta transmisión de luz tras la transición; hay, de hecho, un compromiso entre el espesor de las películas termocrómicas y las propiedades ópticas del cristal termocrómico. Típicamente, las películas termocrómicas mantienen un 20% de la transmisión visible tras la transición; optimizar el proceso de deposición para obtener capas menores de 250 nm puede triplicar la transmisión visible, elevándola a un 60%.
2. Llevar a cabo un co-dopado F para conseguir películas más transparentes sobre la temperatura de transición.
3. Investigar la adición de capas refractivas para optimizar o eliminar el color del vidrio.

#### **5.3.3.3 Velocidad e histéresis del proceso de transición**

1. La velocidad deber ser lo más elevada posible, manteniendo a su vez una amplitud de histéresis lo más reducida posible; esto debe alcanzarse optimizando la composición y microestructura de la capa termocrómica.
2. La estabilidad ante múltiples ciclos térmicos depende de la composición de la capa termocrómica y el proceso de deposición.

#### **5.3.3.4 Durabilidad**

1. El proceso de deposición (CVD, PVD o eventualmente sol-gel) es fundamental para producir una capa sólida que sea robusta y resistente ante agentes externos tales como la atmósfera o las abrasiones.



2. El diseño del vidrio y el tratamiento superficial son claves para conseguir un producto duradero y resistente al rayado y la abrasión; el diseño óptico podría consistir en una unidad de doble acristalamiento con una cara interna tratada con la capa termocrómica, para hacerla segura ante ataques externos.

#### 5.3.3.5 Eficiencia de costes

Junto con la controlabilidad del proceso de fabricación, es uno de los principales aspectos del proyecto; la deposición CVD parece, por el momento, la mejor solución para permitir que el tratamiento con capa termocrómica sea incorporado de manera fácil y económica al proceso de producción del cristal, ya que este tipo de tratamiento ya se aplica en la fabricación de vidrios.

### 5.4 Prospección de futuras aplicaciones

#### 5.4.1 Integración en paneles solares de células fotovoltaicas

##### 5.4.1.1 Puntos calientes

Se define punto caliente como la situación existente cuando una célula solar dentro de un módulo genera menos corriente que la corriente del string del módulo en el que se encuentra o del generador fotovoltaico. O lo que es lo mismo, cuando la corriente de operación de un módulo excede a la de cortocircuito de una célula sombreada o defectuosa. Esto ocurre cuando la célula está total o parcialmente sombreada, dañada o cuando no coinciden eléctricamente. La célula sombreada comienza a polarizarse inversamente y disipa energía en forma de calor. Si no se toman medidas como por ejemplo la integración de los diodos de by-pass en el circuito de interconexión de células de los módulos, una situación de sombra puede conducir a lo que se denomina célula dañada irreversiblemente donde su corriente se concentra con corrientes de fuga localmente altas. Esto provoca el punto focal de calentamiento con temperaturas mayores de 150°C, lo que está por encima de la temperatura crítica del encapsulante de la célula de módulos comerciales. Por lo tanto, la aparición de punto caliente aparece cuando la célula está trabajando en polarización inversa [50].

##### 5.4.1.1.1 Detección puntos calientes

La forma de proceder para realizar un análisis termográfico en paneles solares, que pueda detectar puntos calientes, ha de ser mediante una cámara termográfica.

La cámara va a capturar una imagen térmica totalmente radiométrica junto con una imagen de luz visible superponiéndolas píxel a píxel con diferentes grados de fundido. La imagen así obtenida va a mostrar, por un lado las temperaturas de la superficie de los paneles fotovoltaicos a través de una paleta de colores que presentará las diferentes temperaturas. Además se representará una imagen de luz visible que facilite la identificación de los elementos. Gracias a la imagen térmica podremos ver el sobrecalentamiento de las celdas defectuosas.

Las condiciones más favorables para la detección de este tipo de problemas serán aquellas en las que el panel proporcione la máxima potencia, normalmente al mediodía en un día despejado. En estas circunstancias se pueden encontrar celdas a temperaturas muy elevadas.

La inspección de paneles fotovoltaicos con una cámara termográfica se puede realizar tanto desde la parte frontal como desde la parte posterior del panel. En este último caso

se presenta la ventaja de que se evitarán problemas relacionados con reflejos solares o aquellos derivados de la baja emisividad asociada a la superficie cristalina del panel.

En cualquier caso, la termografía nos va a permitir identificar a distancia y de una forma muy rápida los paneles que presentan puntos calientes. Simplemente hay que hacer un barrido de la instalación con la cámara termográfica.

Para tratar de evitar los problemas asociados a la polarización inversa de las celdas, los módulos fotovoltaicos pueden incluir diodos de protección (bloqueo, anti-retorno o by-pass), los cuales van a disipar más potencia cuanto mayor sea el número de células defectuosas, como se mencionó anteriormente. Este calentamiento podrá ser detectado también con el uso de la cámara termográfica revisando el panel por el lado de las conexiones.

Se debe prestar especial atención a la presencia de sombras sobre los paneles fotovoltaicos provocadas por árboles, torres de media tensión, otros paneles, etc., las cuales pueden originar la aparición de áreas térmicas irregulares que den lugar a una falsa interpretación (especialmente si las termografías son tomadas demasiado pronto en la mañana o demasiado tarde por la tarde).

Igualmente se debe tener en cuenta la presencia de viento ya que éste, por convección, va a reducir la temperatura de los puntos calientes, los cuales podrían no considerarse como fallos reales.

#### 5.4.1.1.2 Solución alternativa para la detección de puntos calientes sin necesidad de cámaras termográficas

##### Detalles constructivos:

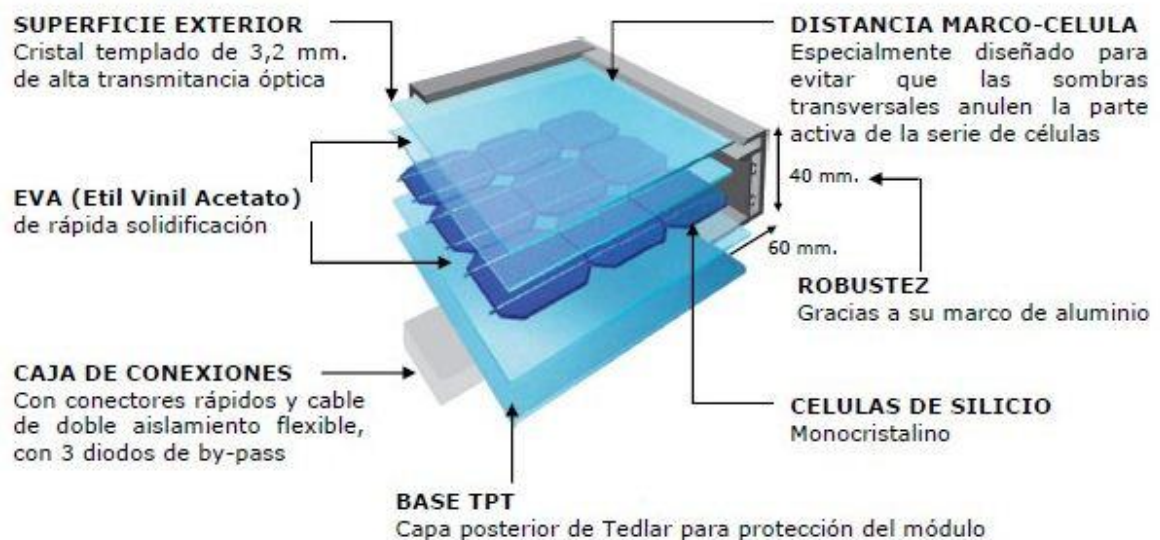


Figura 5.4.1 - Panel solar.

Simplemente sería aditvar la capa de Etil Vinil Acetato con un material termocrómico que se adapte a las características que necesitemos.

Este material termocrómico podría ser una mezcla de cristales líquidos, que fuesen transparentes hasta unos 60° y a partir de 70° se coloreasen de un determinado color, pues

los puntos calientes rondan esas temperaturas. Así podríamos detectar si el panel contiene defectos de puntos calientes directamente sin necesidad de una costosa cámara termográfica.

Además los costes no se dispararían pues el proceso de fabricación sería el mismo, simplemente implementando una capa más al panel.

## 6 Conclusiones

El objetivo principal de este trabajo de fin de grado era recopilar información sobre la termocromía, para dejar un punto de partida a futuros proyectos con diferentes materiales termocrómicos. Personalmente creo que ese objetivo se ha cumplido y este trabajo puede ser de gran ayuda a personas que quieran investigar sobre ello más a fondo.

Tras concluir este trabajo, me he dado cuenta de que la termocromía es un tema muy complejo pero con muchas posibilidades. Con la tecnología de hoy en día, podemos acceder a un mundo muy extenso y completamente personalizable de este tipo de materiales. Haciendo una valoración personal, la verdad que con la infinidad de posibles usos, éstos están muy poco extendidos. Espero, que en un futuro inmediato, se comience a fabricar productos con las características descritas en el trabajo, pues mostrar una indicación en función de la temperatura, a veces, puede ser muy útil. Quiero resaltar el posible caso de la implantación en paneles solares que he descrito en el apartado correspondiente.

Para concluir este apartado, me gustaría indicar un aspecto que considero muy importante, la implantación de vidrios termocrómicos en las viviendas. Pienso, como estudiante de grado en ingeniería de la energía, que el futuro, a parte de las energías renovables, está en la eficiencia energética y en bajar niveles de consumo energético, es clave para nuestro planeta, y quizá este apartado del trabajo se convierta en un aspecto relevante en ahorro energético.

## LISTA DE REFERENCIAS

- [1] J. H. Day, «Thermochromism.», *Chem. Rev.*, vol. 63, n.º 1, pp. 65-80, feb. 1963.
- [2] A. Seeboth y D. Löttsch, *Thermochromic and Thermotropic Materials*. CRC Press, 2013.
- [3] E. J. Houston, «On the change of color produced in certain chemical compounds by heat», *Journal of the Franklin Institute*, vol. 92, n.º 2, pp. 115-127, Agosto 1871.
- [4] A. F. L. C, L. Deladino, S. N. Alba, y N. M. Miriam, «Encapsulación de compuestos bioactivos con alginatos para la industria de alimentos», *@limentech, Ciencia y Tecnología Alimentaria*, vol. 10, n.º 1, nov. 2011.
- [5] M. Miodownik, «The Time For Thermochromics», *Materials Today*, vol. 11, n.º 11, p. 6, nov. 2008.
- [6] P. A. Tipler y G. Mosca, *Física para la ciencia y la tecnología, Vol. 2: Electricidad y magnetismo/ Luz, 6ª Edición*, Edición: 6. Barcelona: Editorial Reverte, 2010.
- [7] P. Raynes, «LIQUID CRYSTALS — Second Edition, by S CHANDRASEKHAR, Cambridge University Press, (1992), ISBN 0-521-41747-3 (HB), ISBN 0-521-42741-X (PB)», *Liquid Crystals Today*, vol. 3, n.º 3, pp. 7-7, nov. 1993.
- [8] S. Martínez Riachi, Ed., *Cristales líquidos: un ejemplo fantástico de aplicación tecnológica de las propiedades de la materia*, 1a ed. Córdoba: Agencia Córdoba Ciencia, 2005.
- [9] LRC Hallcrest, *Handbook of Thermochromic Liquid Crystal Technology*. 1991.
- [10] B. D. Cullity, *Elements Of X Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956.
- [11] J. Ge y Y. Yin, «Responsive photonic Kristalle», *Angew. Chem.*, vol. 123, n.º 7, pp. 1530-1561, feb. 2011.
- [12] R. Binions, C. Piccirillo, R. G. Palgrave, y I. P. Parkin, «Hybrid Aerosol Assisted and Atmospheric Pressure CVD of Gold-Doped Vanadium Dioxide», *Chemical Vapor Deposition*, vol. 14, n.º 1-2, pp. 33-39, feb. 2008.
- [13] M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, y A. McNaught, Eds., «chromophore», en *IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2.1.0.*, Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009.
- [14] W. C. Nieuwpoort, G. A. Wesselink, y E. H. a. M. van der Wee, «Thermochromic and solvchromic behaviour of cobalt (II) chloride solutions in various solvents», *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, vol. 85, n.º 4, pp. 397-404, Enero 1966.
- [15] L. Cambi y L. Szegö, «Über die magnetische Susceptibilität der komplexen Verbindungen», *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B*, vol. 64, n.º 10, pp. 2591-2598, nov. 1931.
- [16] P. Gütlich, A. Hauser, y H. Spiering, «Thermisch und optisch schaltbare Eisen(II)-Komplexe», *Angewandte Chemie*, vol. 106, n.º 20, pp. 2109-2141, oct. 1994.
- [17] M.-H. Lemée-Cailleau, C. Ecolivet, B. Ouladdiaf, F. Moussa, y J.-F. Létard, «Multi-phase spin crossover in Fe(ptz)<sub>6</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>», *Physica B: Condensed Matter*, vol. 404, n.º 3-4, pp. 379-381, mar. 2009.
- [18] T. Fujigaya, D.-L. Jiang, y T. Aida, «Spin-crossover physical gels: a quick thermoreversible response assisted by dynamic self-organization», *Chem Asian J*, vol. 2, n.º 1, pp. 106-113, ene. 2007.
- [19] A. Löwenbein y W. Katz, «Über substituierte spiro-Dibenzopyrane», *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B*, vol. 59, n.º 7, pp. 1377-1383, jul. 1926.
- [20] W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff, y H. Wübken, «Beitrag Zur Kenntnis der Spiro-dibenzopyrane (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen. IV)», *J. Prakt. Chem.*, vol. 114, n.º 1, pp. 179-198, oct. 1926.

- [21] R. Dickinson y I. M. Heilbron, «II.—Styrylpyrylium salts. Part VIII. 3-Styryl derivatives of  $\beta$ -naphthapyrylium chloride», *J. Chem. Soc.*, n.º 0, pp. 14-20, ene. 1927.
- [22] A. Senier y F. G. Shepherd, «CCXIV.—Studies in phototropy and thermotropy. Part I. Arylidene- and naphthylidene-amines», *J. Chem. Soc., Trans.*, vol. 95, n.º 0, pp. 1943-1955, ene. 1909.
- [23] M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, y S. Flavian, «388. Topochemistry. Part VI. Experiments on photochromy and thermochromy of crystalline anils of salicylaldehydes», *J. Chem. Soc.*, n.º 0, pp. 2041-2051, ene. 1964.
- [24] E. Hadjoudis, «Photochromic and thermochromic anils», *Mol Eng*, vol. 5, n.º 4, pp. 301-337, dic. 1995.
- [25] E. Hadjoudis, «Photochromism and thermochromism of N-salicylideneanilines and N-salicylideneamino-pyridines», *Journal of Photochemistry*, vol. 17, n.º 2, pp. 355-363, Enero 1981.
- [26] H. Meyer, «über neue Derivate des Anthrachinons», *Monatshefte für Chemie*, vol. 30, n.º 2, pp. 165-177, feb. 1909.
- [27] A. Levy, S. Pogodin, S. Cohen, y I. Agranat, «Thermochromism at Room Temperature in Overcrowded Bistricyclic Aromatic Enes: Closely Populated Twisted and Folded Conformations», *Eur. J. Org. Chem.*, vol. 2007, n.º 31, pp. 5198-5211, nov. 2007.
- [28] J. J. Stezowski, P. U. Biedermann, T. Hildenbrand, J. A. Dorsch, C. J. Eckhardt, y I. Agranat, «Overcrowded enes of the tricycloindane-1,3-dione series: interplay of twisting, folding and pyramidalization», *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, n.º 3, pp. 213-215, ene. 1993.
- [29] M. Božič y V. Kokol, «Ecological alternatives to the reduction and oxidation processes in dyeing with vat and sulphur dyes», *Dyes and Pigments*, vol. 76, n.º 2, pp. 299-309, 2008.
- [30] A. Roessler y X. Jin, «State of the art technologies and new electrochemical methods for the reduction of vat dyes», *Dyes and Pigments*, vol. 59, n.º 3, pp. 223-235, Diciembre 2003.
- [31] T. Kinuta, T. Sato, N. Tajima, R. Kuroda, Y. Matsubara, y Y. Imai, «Solid-state thermochromism observed in charge-transfer complex composed of binaphthol and viologen», *Journal of Molecular Structure*, vol. 982, n.º 1-3, pp. 45-49, oct. 2010.
- [32] P. Naumov, S. C. Lee, N. Ishizawa, Y. G. Jeong, I. H. Chung, y S. Fukuzumi, «New type of dual solid-state thermochromism: modulation of intramolecular charge transfer by intermolecular pi-pi interactions, kinetic trapping of the aci-nitro group, and reversible molecular locking», *J Phys Chem A*, vol. 113, n.º 42, pp. 11354-11366, oct. 2009.
- [33] J. H. Lee, P. Naumov, I. H. Chung, y S. C. Lee, «Solid-State Thermochromism and Phase Transitions of Charge Transfer 1,3-Diamino-4,6-dinitrobenzene Dyes», *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, n.º 35, pp. 10087-10096, sep. 2011.
- [34] T. Mizutani, H. Takagi, Y. Ueno, T. Horiguchi, K. Yamamura, y H. Ogoshi, «Hydrogen-bonding-based thermochromic phenol-amine complexes», *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 11, n.º 10, pp. 737-742, oct. 1998.
- [35] A. Seeboth, J. Kriwanek, y R. Vetter, «The first example of thermochromism of dyes embedded in transparent polymer gel networks», *J. Mater. Chem.*, vol. 9, n.º 10, pp. 2277-2278, ene. 1999.
- [36] A. Pucci, R. Bizzarri, y G. Ruggeri, «Polymer composites with smart optical properties», *Soft Matter*, vol. 7, n.º 8, pp. 3689-3700, abr. 2011.

- [37] B. R. Crenshaw y C. Weder, «Phase Separation of Excimer-Forming Fluorescent Dyes and Amorphous Polymers: A Versatile Mechanism for Sensor Applications», *Adv. Mater.*, vol. 17, n.º 12, pp. 1471-1476, jun. 2005.
- [38] J. Kunzleman, B. R. Crenshaw, M. Kinami, y C. Weder, «Self-Assembly and Dispersion of Chromogenic Molecules: A Versatile and General Approach for Self-Assessing Polymers», *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 27, n.º 23, pp. 1981-1987, Diciembre 2006.
- [39] H. D. Young Freedman, Roger A. ,Ford, Lewis, *Sears and Zemansky's University Physics, Vol. 2 Ch 21-37 With Mastering Physics 12th edition by Young, Hugh D., Freedman, Roger A., Ford, Lewis (2007) Paperback*. Addison-Wesley, 1600.
- [40] H. Fujimatsu y S. Kuroiwa, «Thermochromism of polypropylene gels», *Colloid & Polymer Sci*, vol. 265, n.º 10, pp. 938-941, oct. 1987.
- [41] H. Fujimatsu, S. Ogasawara, H. Ihara, T. Takashima, K. Toyaba, y S. Kuroiwa, «Thermochromism of poly-1-butene gels», *Colloid & Polymer Sci*, vol. 266, n.º 8, pp. 688-691, ago. 1988.
- [42] H. Fujimatsu, Y. Ideta, H. Nakamura, H. Usami, y S. Ogasawara, «Relationship between Coloration of Polypropylene Gels and Wavelength Dispersions of Refractive Indices of Components», *Polym J*, vol. 33, n.º 1, pp. 89-94, Enero 2001.
- [43] B. Yuan y D. A. Wicks, «Thermotropic color changing nanoparticles prepared by encapsulating blue polystyrene particles with a poly-N-isopropylacrylamide gel», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 105, n.º 2, pp. 446-452, jul. 2007.
- [44] K. Samuels y J. Flowers, «3D Printing: Exploring Capabilities», *Technology and Engineering Teacher*, abr. 2015.
- [45] «NCC México - Página web de colorchange». [En línea]. Disponible en: <http://www.colorchange.com.mx/>. [Accedido: 07-jun-2016].
- [46] «Color Changing Thermometer Strips & Temperature Indicators». [En línea]. Disponible en: <http://www.hallcrest.com/>. [Accedido: 07-jun-2016].
- [47] «QCR Solutions Corp | Home Page». [En línea]. Disponible en: [http://www.qcrsolutions.com/Site/Home\\_\\_\\_QCR\\_Solutions\\_Corp.html](http://www.qcrsolutions.com/Site/Home___QCR_Solutions_Corp.html). [Accedido: 07-jun-2016].
- [48] S. Matsumoto, S. Takeshima, S. Satoh, y K. Kabashima, «The crystal structure of two new developers for high-performance thermo-sensitive paper: H-bonded network in urea-urethane derivatives», *Dyes and Pigments*, vol. 85, n.º 3, pp. 139-142, may 2010.
- [49] «IDI 62.indd - pdf\_AM/AM\_2007\_62\_60\_62.pdf». [En línea]. Disponible en: <http://www.magrama.gob.es/ministerio/pags/Biblioteca/Revistas/pdf%5FAM%2FA M%5F2007%5F62%5F60%5F62%2Epdf>. [Accedido: 12-jun-2016].
- [50] «PFC\_Resu\_Iturri\_Buzunariz - 577401.pdf». [En línea]. Disponible en: <http://academica-e.unavarra.es/xmlui/bitstream/handle/2454/3144/577401.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. [Accedido: 13-jun-2016].