

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PINTURAS SELECTIVAS DE CoCuMnO_x PARA PINTURAS ABSORBENTES SOLARES

M. C. Gardey Merino¹, A. Estrella¹, M. Rodríguez¹, A. Benito¹, S. Lassa², R. Echazú³, M. Páez⁴,
R. Arreche⁵, G. E. Lascalea⁶

¹ Grupo CLIOPE, Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Mendoza, Rodríguez 273,
(5500), Mendoza, Argentina. mariana_ro24@hotmail.com, alfredoestrella_37@hotmail.com,

²MEByM - IANIGLA CONICET-Mendoza Av. Ruiz Leal s/n Parque Gral. San Martín, CC. 131,
M5502IRA, Mendoza, Argentina. silvina.lassa@gmail.com

³INENCO - Universidad Nacional de Salta Av. Bolivia 5750 - A4408FVY Salta, Argentina.
ricardo.echazu@gmail.com

⁴CIDEPINT, La Plata. Av. 52 e/ 121 y 122. B1900AYB La Plata, Argentina.
direccion@cidepint.gov.ar

⁵CINDECA, CCT CONICET - La Plata, 47 Street N° 257, La Plata (B1900AJK), Buenos Aires,
Argentina. arrecheroмина@gmail.com

⁶LQA - IANIGLA CONICET-Mendoza Av. Ruiz Leal s/n Parque Gral. San Martín, CC. 131,
M5502IRA, Mendoza, Argentina. glascalea@mendoza-conicet.gob.ar
Tel.0261-5244694, e-mail: mcgardey@frm.utn.edu.ar

Recibido 03/09/15, aceptado 06/10/15

RESUMEN: En este trabajo se propone estudiar la obtención de óxidos mixtos tipo espinela como CoMnCuO_x mediante síntesis por combustión estequiométrica originales de un solo paso utilizando ácido aspártico como combustible y la preparación de una pintura absorbente con estos óxidos. Los polvos obtenidos se calcinaron a 500°C y se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión, además las propiedades ópticas de la pintura se estudiaron mediante reflectometría. Como resultado se obtuvieron partículas aglomeradas y poligonales de CoCuMnO_4 de un tamaño aproximado entre 20 y 100nm. En superficies de aluminio pintadas con la pintura absorbente se logró una absorción solar del 96,5% entre 500 y 1000nm de longitud de onda y temperaturas promedios mayores en comparación con superficies pintadas con aerosol comercial, expuestas al sol. Entonces, con estos valores de altos valores de absorción, se sugiere el uso de estos pigmentos en pinturas absorbentes solares.

Palabras clave: Síntesis por combustión, óxidos de Co, Cu y Mn, pinturas absorbentes, pigmentos, nanomateriales.

INTRODUCCIÓN

El uso energía solar supone beneficios desde lo económico, ambiental y social ya que existen muchas zonas donde el gas natural no llega. El empleo de energía solar para el calentamiento de agua disminuye el uso del gas natural de los calefones convencionales y este ahorro puede llegar a ser muy importante. En este trabajo, en particular, se busca aumentar el rendimiento energético del colector solar, componente del calefón solar que recibe la radiación y la transmite al fluido, usando pinturas con alta, una alta absorbancia en el espectro solar para $\lambda < 3\mu\text{m}$ (Duffie y Beckman, 1991).

1 Investigador de la UTN

2 Personal de apoyo de CONICET

3 Personal de apoyo de CONICET

5 Tesista doctoral de CONICET

6 Personal de apoyo de CONICET

Las pinturas selectivas representan la alternativa más económica y están compuestas por partículas, uniformemente distribuidas en una matriz, que es depositada sobre un sustrato metálico, a este sistema se lo denomina tándem reflector- absorbedor (Teshfamichael, 2010). Se suele utilizar aluminio como sustrato porque presenta una alta conductividad térmica y una alta resistencia a la corrosión (Vince et al., 2003). El tamaño promedio de las partículas va a influir en las propiedades ópticas finales de las pinturas donde es conveniente que sea menor a la longitud de onda incidente, que en este caso se encuentra en un rango de 0.25 a 3 μ m. Además, otro factor importante, es la relación porcentual existente entre los constituyentes de las pinturas como los pigmentos, resinas y aditivos (Orel et al., 2001).

Los óxidos ternarios tipo espinela son muy atractivos como pigmentos absorbentes en conversión fototérmica ya que presentan una alta absorción en el espectro solar. Óxidos como CuFeMnO_4 , CoCuMnO_x y CuCr_2O_4 son utilizados en superficies selectivas para colectores solares, éstos presentan una alta absorción en el espectro solar y una baja emitancia en el infrarrojo, el cociente entre ambos es denominado selectividad óptica. Los métodos utilizados para la obtención de este tipo de óxidos son las rutas sol-gel mediante técnicas de sumergimiento para obtener láminas delgadas y sol-gel combustión. El compuesto CuFeMnO_4 la década pasada fue utilizado como pigmento absorbente, sin embargo los polvos muestran un color marrón rojizo que disminuyen su capacidad de absorción debido a la segregación de la fase Fe_2O_3 por el tratamiento térmico. Por lo que se decidió cambiar el Fe por el Co (Geng et al., 2011) para obtener compuestos tipo CoCuMnO_x , éstos han sido obtenidos mediante rutas sol-gel (Vince et al., 2003) donde frecuentemente son contaminados por algunos óxidos metálicos, cloruros y oxiclорuros (Geng et al., 2011) Por otro lado se han obtenido mediante síntesis por sol-gel combustión pigmentos tipo espinela de CuCr_2O_4 y CoCuMnO_x utilizando ácido cítrico como combustible para superficies selectivas solares. Los resultados obtenidos revelan que los recubrimientos tipo espinela usando CoCuMnO_x como pigmento muestran mejor selectividad óptica que aquellos basados en el pigmento CuCr_2O_4 (Geng et al., 2012). Pero en éstas síntesis no se han encontrado referencias donde se utilicen combustibles diferentes al ácido cítrico.

El objetivo de este trabajo es mostrar los primeros resultados obtenidos de absorbancia en el rango del espectro solar entre 500 y 1100 nm de longitud de onda de superficies absorbentes solares cuyos pigmentos activos son óxidos nano-estructurados de CoCuMnO_4 obtenidos por novedosas técnicas de combustión usando ácido aspártico como combustible. Además se comparan las temperaturas alcanzadas con una pintura comercial negra en las mismas condiciones experimentales.

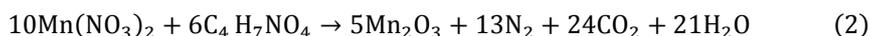
Para ello se llevó a cabo la obtención de óxidos mixtos de Co, Cu y Mn mediante síntesis de combustión estequiométrica de un solo paso partir de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ utilizando Ácido Aspártico (Asp) como combustible. Luego de la combustión las cenizas obtenidas fueron calcinadas a 500°C por dos horas. Los polvos obtenidos luego de la calcinación fueron caracterizados por difracción de Rayos X (DRX) para conocer su estructura cristalina, Microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar su morfología superficial, de transmisión (TEM) con el fin de determinar el tamaño de las partículas.

Luego se elaboraron pinturas utilizando las nanopartículas de CoCuMnO_4 como pigmentos, para determinar la absorbancia en el rango del espectro solar entre 500 y 1000 nm de longitud de onda mediante reflectometría. Finalmente se midieron las temperaturas alcanzadas por superficies metálicas pintada una con la pintura absorbente preparada y otra para comparar con una pintura comercial negra resistente a altas temperaturas.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de los pigmentos de CoCuMnO_x

El procedimiento para obtener las cantidades utilizadas se realizó en base a las reacciones estequiométrica de obtención del Co_3O_4 , del Mn_2O_3 y CuO mostradas en la reacción 1, 2 y 3 respectivamente;



Se disolvieron 5g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) y 1,43g de Asp ($\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$, Aldrich) en agua destilada, luego se preparó una segunda solución disolviendo 5 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) y 1,84 g de Asp en agua destilada. Una tercera solución se preparó disolviendo 5g de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (10 ml) y 2,23 g de Asp en agua destilada. Finalmente se mezclaron las tres soluciones formando la solución precursora. Dicha solución se colocó a concentrar sobre una platina calefactora (HP) a una temperatura de 250°C aprox. Cuando quedaba poco líquido se produjo la combustión. Luego las cenizas obtenidas se colocaron una hora en una estufa a 200 °C para que se termine de producir la reacción. Las cenizas negras resultantes se calcinaron durante 2 horas a 500°C en un horno al aire. En la Figura 1 a la derecha se observa una foto de los pigmentos utilizados.

Preparación de la pintura y superficies

Como referencia se preparó una superficie selectiva cubriendo un sustrato de aluminio con una pintura en aerosol negra (comercial) resistente a altas temperaturas, marca comercial Special purpose Krylon, High Heat & Radiator. El sustrato fue lavado con agua y detergente y enjuagado con agua destilada.

Las superficies absorbentes fueron obtenidas a partir de la aplicación de una pintura de base alquídica sobre un sustrato de una aleación de aluminio de 50cm x 50cm. Primero se aplicó sobre el sustrato un "primer" con una base de cromatos (de acuerdo a la norma SSPC-PT 3-64) con el objetivo de eliminar el óxido de aluminio natural superficial. La pintura se preparó en un mortero mezclando los siguientes ingredientes: 1g de pigmento sintetizado de CoCuMnOx , 5g de ferrite negro, 5g de negro de humo, 5 g de Aluminio en polvo (laminar), 7g de cuarzo superfino, 50g de barniz líquido, 3g de espesante (Aerosil), 1g de dispersante, 0,5g de humectante, 18 g de disolvente (Tolueno) y 4,5g de aguarrás. Con un pincel muy fino luego se pintó un sustrato de aluminio comercial. En la Figura 1 a la izquierda se observa una foto con la pintura obtenida.



Figura 1: Pigmentos obtenidos a la izquierda. Pintura absorbente elaborada a la derecha.

Caracterización de las partículas

Las fases presentes en los polvos calcinados se identificaron mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un Difractómetro PanAnalytical X'Pert PRO operado con ánodo de cobre, además con los patrones obtenidos mediante la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño promedio de cristalita en el pico $2\theta = 36^\circ$. Los polvos fueron caracterizados, además, mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un Microscopio Electrónico JEOL, modelo 6610 LV para determinar la morfología superficial, y la forma y el tamaño de partícula mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM)

con un Microscopio Electrónico JEOL 100 CX II (JAPAN, 1983) con un voltaje de aceleración de 100 kV.

Caracterización de las pinturas absorbentes

La absorbancia espectral de las superficies obtenidas fue determinada mediante un Espectroradiómetro Li-Cor 1800 con rango de medida entre 500 a 1100 nm, con una resolución de 2nm que cuenta con una esfera integradora. Se midió primero la reflectancia espectral respecto de una superficie de sulfato de bario (cuyo valor de reflectancia se toma igual a 1) y luego por diferencia a uno se determinó la absorbancia espectral. Se pintaron y midieron cuatro placas, se muestran los resultados de dos de ellas. Con el resto de las superficies se obtuvieron resultados similares.

Mediciones de Temperatura

Se colocó una termocupla tipo T en la parte inferior (no pintada) y en el centro de la superficie metálica absorbente pintada con aerosol y otra debajo de la superficie con la pintura, colocando la cara superior pintada hacia el sol como se muestra en la Figura 2. Las superficies además colocaron sobre un aglomerado de madera, en un lugar donde el acceso al sol fue durante todo el día. Cada termocupla se conectó a un data logger HOBO independiente.



Figura 2: Mediciones de temperatura de las placas

Las mediciones se realizaron tomando datos cada 1min. en periodos de 22 días aprox., con una cantidad de 32500 aprox. datos por periodo. Se midieron valores de temperatura para cada placa en los siguientes periodos: 13 de enero al 5 de febrero, 3 al 27 de marzo y desde el 1 al 24 de abril.

Cálculo de valores promedio de temperatura para cada período

En primer lugar se determinó para un día el valor promedio de temperatura para cada hora del día, resultando entonces 24 datos por día. Después se determinó este valor promedio para los 22 días del período. Finalmente se calculó un promedio para todo el periodo de la temperatura para cada hora, resultando 24 valores en total por período para cada placa. En la Tabla 2 se muestran los valores promedio obtenidos para cada período evaluado entre las 9 y las 20 hs. Además en la Tabla 3 se muestra las diferencias de temperatura promedio entre ambas placas para los tres períodos. Y para poder visualizar mejor esta diferencia en la Figura 7 se muestra un gráfico de la evolución de las temperatura promedio con la hora del día para el período de enero.

RESULTADOS y DISCUSIÓN

Caracterización de las partículas de CoCuMnO_x

El difractograma obtenido para los polvos calcinados se muestra en la Figura 3, donde se obtuvo la fase del CoCuMnO_4 con estructura cúbica centrada en las caras sin la presencia de otros picos. En muestras obtenidas por sol-gel combustión utilizando ácido cítrico como combustible y calcinando a 500°C por una hora se observó la fase CoCuMnO_x pero con la presencia de un pico correspondiente al CuO (Geng et al., 2011). En polvos preparados por sol-gel y calcinados a 450 y 500°C por 30 min se observó la fase del CoCuMnO_x y la presencia de picos del Mn_2O_3 (Kalauža et al., 2001). Una de las ventajas de las síntesis por combustión es la obtención de estructuras cristalinas homogéneas y que implican además un método más simple en comparación con otros métodos.

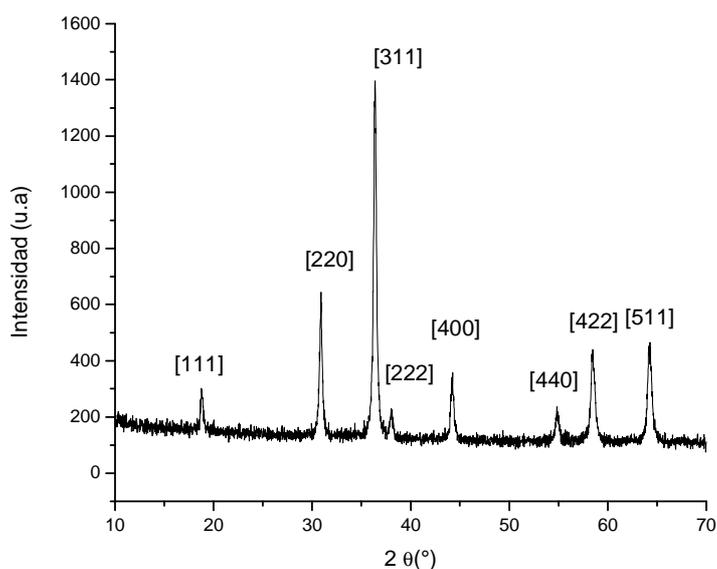


Figura 3: DRX de los pigmentos nano-estructurados de los pigmentos obtenidos.

En la Tabla 1 se observan los tamaños de cristalita promedio y áreas específicas superficiales determinadas mediante BET para los polvos obtenidos de la síntesis, estos valores fueron de 23 nm y $7 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente. Mediante sol-gel combustión utilizando ácido cítrico como combustible y calcinando a 500°C por 1 hora se obtuvieron tamaño de cristalita menores de 14nm en polvos de CoCuMnO_x . Otros autores han estudiado la variación de las propiedades ópticas con la temperatura de calcinación, donde a 700°C pigmentos sintetizados mediante sol-gel combustión alcanzaron la menor emitancia térmica [6].

| Ruta | Fase | Tamaño de cristalita [nm] |
|--------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| CoCuMnO_x - Asp | $\text{Cu}(\text{CoMn})\text{O}_4$ | 23 |

Tabla 1: Fase y tamaño de cristalita para los pigmentos sintetizados.

En cuanto a las micrográficas obtenidas mediante SEM (Figura 4 a la izquierda) se observan partículas aglomeradas características de las síntesis por combustión debido a su tamaño nanométrico. Partículas con una leve aglomeración han sido observadas para óxidos de $\text{CuCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0,5,1$) recién obtenidos de síntesis por combustión [6]. En la Figura 4 a la derecha se observa la micrografía obtenida mediante TEM de los polvos calcinados, donde se observa en tal caso que el tamaño de partícula se

encuentra entre 20 y 110 nm aproximadamente y que poseen una forma poligonal. En síntesis por combustión de polvos de CuCr_2O_4 calcinados a 500°C fueron reportados tamaños promedio de partícula de 80nm (Geng et al., 2012).

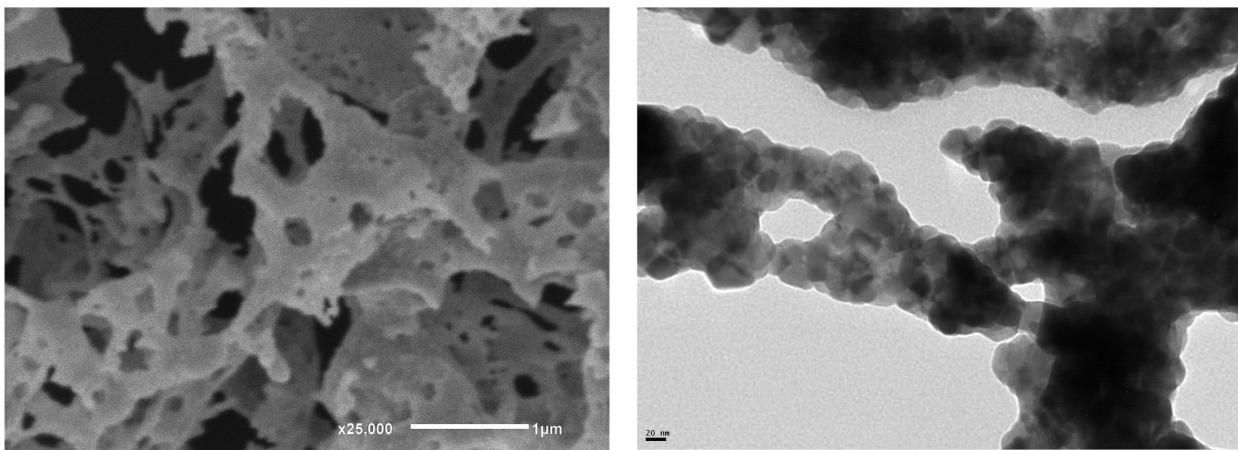


Figura 4: Micrografías: SEM (izquierda) y TEM (derecha). de los pigmentos obtenidos.

Caracterización de las pinturas

Las pinturas se mezclaron en un mortero, mezclando todos los ingredientes y como se observa en la Figura 6, en la foto de la izquierda, resultó con algunos grumos, pero se adhirió muy bien. En la Figura 7 se observan las curvas de absorción solar entre 500 y 1000nm para dos de las superficies pintadas en forma similar en ambos casos se observan valores de absorción entre 96 y 96,5%. Estos valores alcanzados son mayores a los obtenidos en superficies selectivas solares por ejemplo superficies con CuCuMnO_x o $\text{CuCr}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ donde se alcanzaron valores del 93 % (Geng et al., 2012) y (Geng et al., 2012) respectivamente. Estos valores de absorción en comparación con los valores de la literatura sugieren la posibilidad de utilizar estos óxidos como pigmentos activos de pinturas absorbentes solares.

En pinturas selectivas preparadas a partir de pigmentos de Co_3O_4 (Gardey Merino et al., 2009) se obtuvieron curvas con bandas de absorción, que en este caso (con el uso de óxidos mixtos) no se observan, evidenciando un valor constante en todas las longitudes de onda estudiadas. La curva de absorción obtenida en este trabajo es similar a la obtenida por una superficies pintada con aerosol con la cual se compararon los resultados obtenidos con Co_3O_4 (Gardey Merino et al., 2009).



Figura 5: Fotografías de ambas superficies. Placa pintada con pintura absorbente a la izquierda. Placa con aerosol a la derecha.

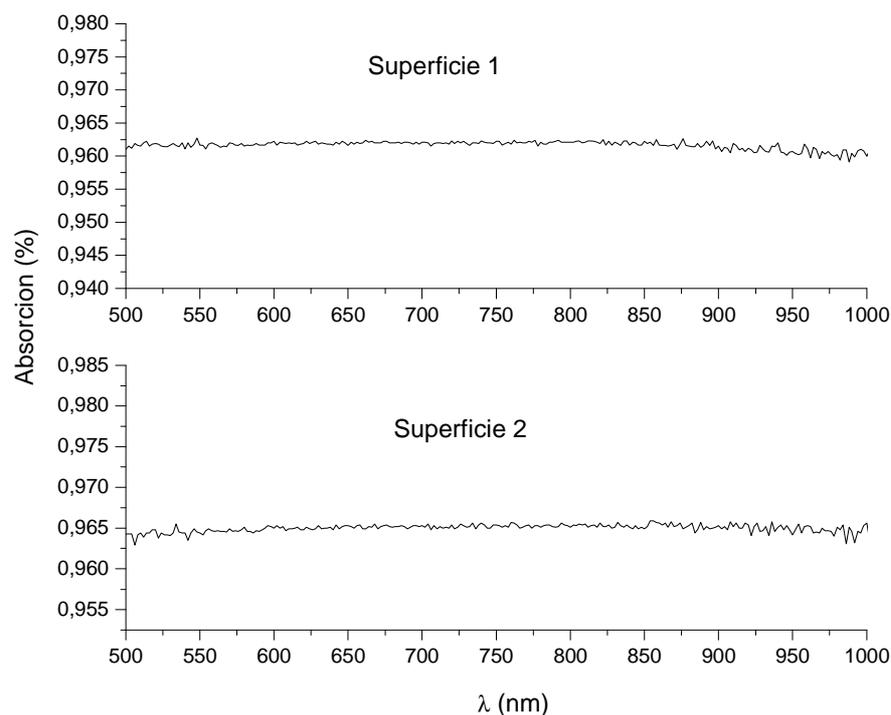


Figura 6: Absorción solar de las superficies absorbentes

Medición de temperaturas en ambas superficies

De los valores promedio obtenidos para los tres periodos y para ambas placas entre las 9 y las 20 hs, se observó que la temperatura de la placa pintada fue en general mayor que la temperatura pintada con aerosol negro comercial a partir de las 11 de la mañana. (Tabla 2).

| Período | Temperatura [°C] | | | | | |
|---------------|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | Enero | | Marzo | | Abril | |
| Tipo de Placa | Aerosol | Pintura | Aerosol | Pintura | Aerosol | Pintura |
| Hora del día | | | | | | |
| 9 | 24,53 | 24,61 | 20,40 | 20,25 | 15,61 | 15,63 |
| 10 | 34,15 | 33,85 | 25,04 | 23,59 | 19,84 | 19,13 |
| 11 | 47,41 | 49,90 | 35,97 | 36,04 | 31,10 | 31,31 |
| 12 | 58,18 | 60,59 | 43,26 | 44,02 | 39,33 | 39,81 |
| 13 | 64,73 | 67,06 | 48,98 | 49,94 | 46,34 | 46,89 |
| 14 | 64,53 | 66,96 | 50,85 | 51,88 | 48,80 | 49,63 |
| 15 | 59,96 | 62,23 | 52,87 | 53,77 | 48,35 | 49,39 |
| 16 | 57,48 | 59,65 | 50,99 | 51,85 | 46,67 | 47,80 |
| 17 | 56,39 | 58,44 | 47,08 | 48,03 | 40,77 | 42,05 |
| 18 | 50,52 | 52,32 | 40,43 | 42,09 | 33,54 | 35,19 |
| 19 | 41,91 | 43,31 | 31,44 | 32,57 | 25,45 | 26,64 |
| 20 | 33,92 | 34,71 | 27,69 | 28,38 | 21,86 | 22,45 |

Tabla 2-Valores promedio de temperatura obtenidos para los diferentes periodos.

Las mayores diferencia de temperatura (Tabla 3) entre ambas placas se observan para las 14 hs. del periodo de enero y es de 2,43°C. Mientras que para los otros periodos de marzo y abril las diferencias de temperatura observadas fueron máximas a las 18hs cuyos valores fueron 1,67 y 1,65°C respectivamente. Estos resultados se deben probablemente al uso de un pigmento activo formado por un óxido mixto

CoCuMnO₄ que es más absorbente que el pigmento utilizado en la pintura de aerosol negro. Otro aspecto podría ser el espesor de la capa pintada, que si bien no se midió, es evidente a simple vista que el espesor de la capa de pintura es mayor que el producido con aerosol. En enero se observan temperaturas máximas de 67°C para la placa pintada mientras que para marzo de 54°C y abril de 50 °C respectivamente. En la literatura se ha logrado mejorar el rendimiento de un calefón solar en un período de un año 5°C de con el agregado de aleaciones de Al y Ni a pinturas comerciales (AlShamaileh, 2010).

| Hora del día | Diferencia entre la pintura y el aerosol | | |
|--------------|--|-------------|-------------|
| | Enero | Marzo | Abril |
| 9 | 0,08 | -0,15 | 0,02 |
| 10 | -0,30 | -1,45 | -0,71 |
| 11 | 2,49 | 0,08 | 0,21 |
| 12 | 2,41 | 0,76 | 0,48 |
| 13 | 2,33 | 0,97 | 0,54 |
| 14 | 2,43 | 1,03 | 0,83 |
| 15 | 2,28 | 0,90 | 1,03 |
| 16 | 2,17 | 0,86 | 1,13 |
| 17 | 2,06 | 0,96 | 1,28 |
| 18 | 1,81 | 1,67 | 1,65 |
| 19 | 1,40 | 1,12 | 1,19 |
| 20 | 0,79 | 0,68 | 0,59 |

Tabla 3. Diferencia de temperaturas entre la placa pintada con pintura y con aerosol para los tres períodos medidos.

En la Figura 7 se muestra el gráfico de las temperaturas promedio para el período de enero donde es evidente que la placa pintada presentó una mayor temperatura que la placa con aerosol entre las 11 y las 20 hs. Estos resultados muestran la posibilidad de utilizar estos pigmentos en pinturas absorbentes solares.

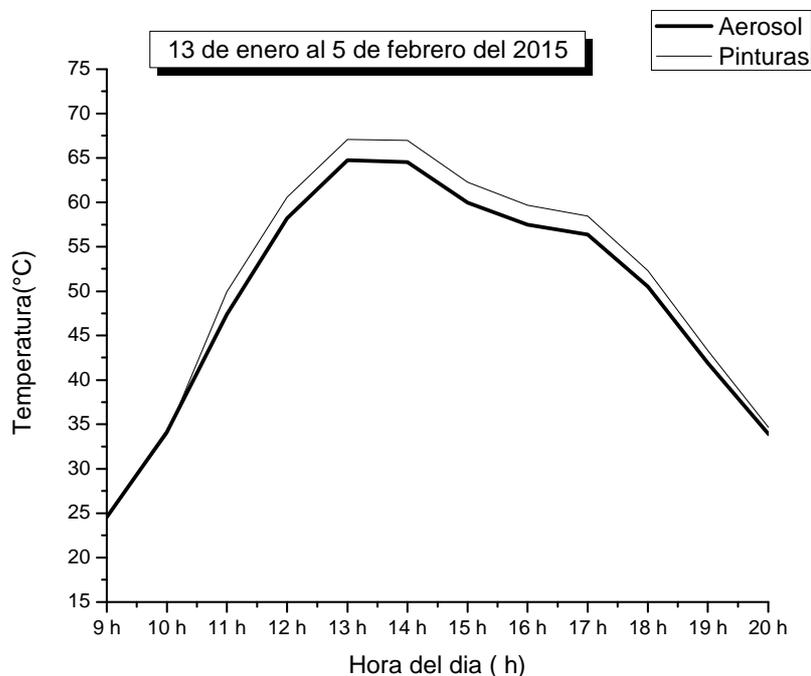


Figura 7. Evolución de la temperatura promedio del periodo de enero.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron óxidos mixtos nanoestructurados de CoCuMnO_4 mediante síntesis novedosas de combustión de un solo paso utilizando Ácido Aspártico (Asp) como combustible. Luego de la combustión las cenizas obtenidas fueron calcinadas a 500°C por dos horas. El tamaño promedio de cristalito obtenido por Scherrer fue aproximadamente de 23 nm. Mientras que el área específica fue de $7 \text{ m}^2/\text{g}$. El tamaño de partícula promedio se encontró entre 20 y 110nm. Las películas obtenidas a partir de los pigmentos sintetizados de CoCuMnO_4 aplicados sobre aluminio alcanzaron una mayor temperatura promedio que el pintado con aerosol negro comercial Se obtuvo un valor de absorbancia entre el 96,5 y 97% aprox. en el rango de 500 a 1000nm de longitud de onda. Se concluye que los óxidos de CoCuMnO_4 podrían ser utilizados como pigmentos activos en pinturas absorbentes para mejorar el rendimiento de colectores solares.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a los fondos recibidos por la Universidad Tecnológica Nacional a través del Proyecto PID, código MSUTNME0002318.

REFERENCIAS

- AlShamaileh E. (2010) Testing of a new solar coating for solar water heating applications. *Solar Energy* 84, 1637–1643.
- Duffie J.A. y Beckman W.A. (1991). *Solar Engineering of Thermal Processes*. 2^a edición, pp. 199-204. Wiley Interscience, New York.
- Gardey Merino M. C., Belda R., Lascalea G.E y Vázquez P. (2009) Síntesis y caracterización de pinturas selectivas de Co_3O_4 para superficies selectivas en colectores solares de baja temperatura. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* 13, 9.21-9.26, Impreso en la Argentina. ISSN 0329-51-84.
- Geng Q., Zhao X., Gao X. and Liu G. (2011). Sol–Gel Combustion-Derived CoCuMnO_x Spinel as Pigment for Spectrally Selective Paints. *Journal of the American Ceramic Society* 94 ,3, 827-832.
- Geng, Q. Zhao, X , Gao X., Yu b H., Yang S. and Liu G. (2012) Optimization design of $\text{CuCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ -based paint coatings used for solar selective applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 105, 293-301.
- Kalauža L., Orel B., Dražič, G., Kohl M. (2001) “Sol–gel derived CuCoMnO_x spinel coatings for solar absorbers: Structural and optical properties”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 70, 187-201.
- Orel Z.C. y Klanjek Gunde M. (2001). Spectrally selective paint coatings: Preparation and characterization. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 68, 337-353.
- Tesfamichael T. (2000). *Characterization of Selective Solar Absorbers Experimental and Theoretical Modeling*. ISSN 1104-232X, ISBN 91-554-4772-4. Sweden by University Printers, Uppsala.
- Vince J., Surca Vuk A., Opara Krasovec U., Orel B., Kohl M. y Heck M. (2003). Solar absorber coatings based on CoCuMnO_x spinels prepared via the sol-gel process: structural and optical properties. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 79, 313-330.

Abstract: This work is aimed to study the production of mixed oxides spinel type as CoMnCuO_x by means of original one-step stoichiometric combustion methods using aspartic acid as fuel and elaboration of absorbent enamel with these oxides. Once obtained the ashes from the combustion processes, they were calcined at 500°C . The obtained powders were characterized by x-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and optical properties of enamels were analyzed by reflectometry. As a results agglomerated, polygonal nano-particles of CoCuMnO_4 with a particle size between 20 and 100 nm were obtained. Aluminum surfaces painted with absorbent enamel resulted with a solar absorption of 96,5% between 500 and 1000 nm length wave and average temperatures higher than surfaces with painted with an commercial aerosol. Then, considering these high absorption values suggest the possibility of utilizing these oxides as active pigments, in absorbent solar enamels.

Keywords: Combustion synthesis; Co, Cu and Mn oxides, absorbent enamel, pigments, nanomaterials.