



Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez

Alumno:

Isis Marión Hurtado Almazán

Materia:

Residencia profesional

Asesor interno

Dr. Samuel Enciso Sáenz

Proyecto:

Desarrollo de nanoestructuras de Níquel para el aprovechamiento de energía solar

Carrera:

Ing. Química 9° Semestre

Índice

Introducción	4
Justificación.....	5
Objetivos.....	6
Caracterización del área en que participo.....	7
Problemas a resolver.....	8
Alcances y Limitaciones.....	9
Fundamento teórico	10
Elaboración de películas delgadas de Al ₂ O ₃ por medio de electrodeposición.....	10
Anodizado	11
Películas delgadas.....	12
Capas delgadas de Níquel.....	14
Usos de los absorbedores solares.....	15
Recubrimientos electroquímicos de Níquel negro.....	16
Análisis EDS (Espectroscopía de Energía Dispersa)	17
Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy).....	17
Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X.....	18
Procedimiento y descripción de las actividades realizadas	19
Fase 1.- Pulido.....	19
Fase 2.- Decapado	19
Fase 3.- Anodizado	20
Fase 4.- Deposito de níquel	21
Resultados	22
Imágenes de depósitos.....	22
Imágenes SEM.....	24
Análisis EDS.....	26
Espectrometría de fluorescencia.....	29

Conclusiones.....	30
Competencias Desarrolladas	31
Referencias.....	32

Introducción

En el presente trabajo se describe un método electroquímico por el cual se pueden realizar depósitos de Níquel, en un material usado en absorbedores solares. Así también se describen diferentes análisis a los que fueron sometidos los depósitos para observar sus propiedades, y caracterizarlas.

Justificación

Existe poco estudio sobre las caracterizaciones de las nanoestructuras de Ni /Al₂O₃/Al, que proporcione información necesaria para su uso y aplicación en absorbedores solares.

Objetivo general

- Caracterización de nano partículas de níquel, para su posible aplicación en absorbedores solares

Objetivos específicos

- Conocer las propiedades ópticas, y estructurales de las películas delgadas de Ni/Al₂O₃/Al así como su morfología.

Caracterización del área en que participó

Laboratorio de energías renovables. Edificio de recursos naturales y energías, CINVESTAV unidad Saltillo.

Apoyo laboral en la Tesis para doctorado:

“Desarrollo de nanoestructuras de Al/ Al₂O₃/Ni-Fe”

Problema a resolver

El problema a resolver en esta investigación es la poca aportación de información sobre la caracterización de Ni /Al₂O₃/Al en la literatura formal y bibliográfica

Alcances y limitaciones

Alcances: La trascendencia de este trabajo, es aportar nuevos datos e información a profesionales que se interesen por las energías renovables, en especial a alumnos de ingeniería química, para que entiendan el alcance que tiene la profesión, y descubran que es una carrera interdisciplinaria.

Limitaciones: Las limitaciones que tuvo este trabajo fueron las siguientes:

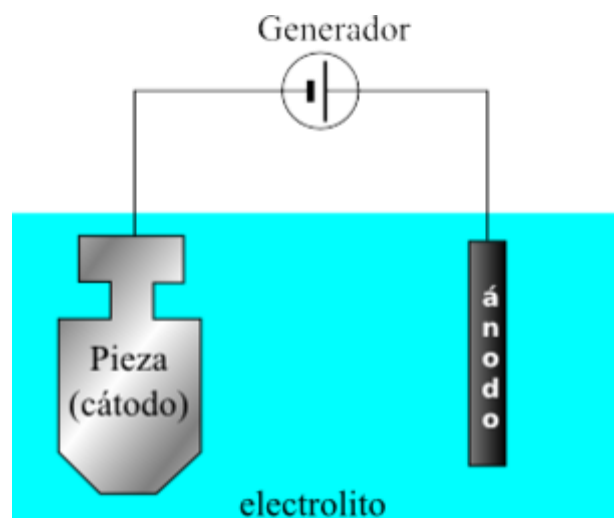
- La falta del reactivo Sulfato de níquel, esto provoco la obtención de otros elementos en los depósitos, y de esta manera se perdían días de prueba.
- La poca disponibilidad de los equipos de caracterización, al no encontrar espacio para poder usarlos provocaban un retraso en la obtención de resultados.

Fundamento Teórico

Elaboración de películas delgadas de Al_2O_3 por medio de electrodeposición.

La electrodeposición, o galvanoplastia, es un proceso electroquímico de chapado donde los cationes metálicos contenidos en una solución acuosa se depositan en una capa sobre un objeto conductor. El proceso utiliza una corriente eléctrica para reducir sobre la superficie del cátodo los cationes contenidos en una solución acuosa. Al ser reducidos los cationes precipitan sobre la superficie creando un recubrimiento. El espesor dependerá de varios factores. El electrodeposito se utiliza principalmente para conferir una capa con una propiedad deseada (por ejemplo, resistencia a la abrasión y al desgaste, protección frente a la corrosión, la necesidad de lubricación, cualidades estéticas, etc.) a una superficie que de otro modo carece de esa propiedad. Otra aplicación del electrodeposito es recrear el espesor de las piezas desgastadas por ejemplo, mediante el cromo duro.

Su funcionamiento es el antagónico al de una celda galvánica, que utiliza una reacción redox para obtener una corriente eléctrica. La pieza que se desea recubrir se sitúa en el cátodo del circuito, mientras que el ánodo es del metal con el que se desea recubrir la pieza. El metal del ánodo se va consumiendo, reponiendo el depositado. En otros procesos de electrodeposición donde se emplea un ánodo no consumible, como los de plomo o grafito, los iones del metal que se deposita deben ser periódicamente repuestos en el baño a medida que se extraen de la solución. (Dufour, Jim, Mohler, James, Todd, Robert, 2014)



Anodizado

El proceso de anodizado consiste en obtener de manera artificial películas de óxido de mucho más espesor y con mejores características de protección que las capas naturales, estas se obtienen mediante procesos químicos y electrolíticos. Artificialmente se pueden obtener películas en las que el espesor es de 25/30 micrones en el tratamiento de protección o decoración y de casi 100 micrones con el procedimiento de endurecimiento superficial (*Anodizado Duro*).

Luego de esta pequeña introducción técnica podemos decir que el proceso de anodizado consiste en formar artificialmente una capa de óxido de aluminio en la superficie del metal, este procedimiento llevado a cabo en un medio sulfúrico produce la oxidación del material desde la superficie hacia el interior, como dijimos anteriormente el material que produce la oxidación, es óxido de aluminio, muy característico por su excelente resistencia a los agentes químicos, dureza, baja conductividad eléctrica y estructura molecular porosa. (Eduardo Barros, 2003)

La inmensa mayoría de los dispositivos tecnológicos avanzados fabricados en la actualidad por cualquier rama de la industria electrónica, mecánica, óptica, energía, transporte, deporte, etc. Requieren en algún momento de su construcción de la síntesis y el apilamiento sucesivo de pequeñas rodajas de materiales sólidos de espesores inferiores a una micra (10^{-3} mm) , que denominamos películas o capas finas. Por su extrema delgadez y fragilidad estas películas no se suelen emplear aisladas, sino que se hallan soportadas sobre otros sólidos de mayor grosor y distintas propiedades físicas o químicas que denominamos sustratos ver (Figura 1a).

En términos generales las películas delgadas se emplean para dos finalidades: la más simple, optimizar alguna o varias de las propiedades de los sustratos a los que recubren o incluso dotarlos de propiedades nuevas. En este caso, nos solemos referir a las películas delgadas con el término "recubrimiento". La segunda aplicación general es la fabricación de dispositivos con propiedades fisicoquímicas específicas y singulares, que guardan muy poca o ninguna relación con las propiedades iniciales del sustrato, que se comporta aquí como un mero soporte físico. Para este segundo tipo de aplicación no se emplean capas sencillas, sino sistemas multilaminares estratificados (figura 1b).(Juan Manzorro, 2010)

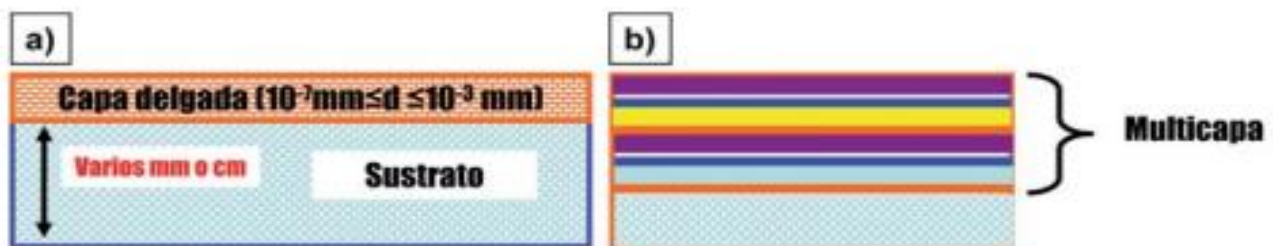


Figura 1. Esquemas de una capa delgada recubriendo un sustrato (a), y de un sistema multicapa estratificado (b), con indicación de los grosores relativos de películas y sustrato.

Existen diversas técnicas de deposición tanto en fase gaseosa como en fase sólida, líquida o vapor, y de estas varían las películas en delgadas o gruesas. Como criterio más generalizado, se consideran a valores de

espesor $\leq 1\mu\text{m}$ incluidos en la denominación (lámina delgada), aunque este valor límite delgada-gruesa no está establecido como tal en la bibliografía, y va disminuyendo a medida que se produce el avance de la tecnología.

Métodos Físicos

- Evaporación (al vacío, reactiva, por haces de electrones.)
- Epitaxia de haces moleculares (MBE, «Molecular Beam Epitaxy»).

Métodos Físico-químicos

- «Sputtering» (de diodo, reactivo, de polarización, magnético).
- Procesos de plasma (multimagnético, MIBERS, ECR, ablación).
- Procesos térmicos de formación (oxidación, nitruración, polimerización).

Métodos Químicos en Fase Gaseosa

- Deposición química en fase vapor (CVD) (MOCVD, APCVD, LPCVD, PHCVD, LCVD, PECVD).
- Epitaxia en fase vapor (VPE, «Vapour Phase Epitaxy»).
- Implantación iónica.

Métodos Químicos en Fase Líquida

- Electrodeposición (anelectrolítica, anodización, por desplazamiento, por reducción, electroforética.)
- Epitaxia en fase líquida (LPE, «Liquid Phase Epitaxy»). -Técnicas mecánicas (inmersión, centrifugación, pulverización). (E. NIETO, J.F. FERNANDEZ, P. DURAN y C. MOURE. (1994)

Las capas delgadas de níquel negro son utilizadas ampliamente como películas decorativas y protectoras para sustratos a base de hierro, y también son candidatos para revestimientos solar-térmicos activos, para absorbedores de IR (infrarrojo). Las películas de níquel negras finas se han desarrollado durante más de 50 años. Hoy en día, diferentes técnicas como la conversión química, la oxidación térmica de películas metálicas, pulverización catódica, deposición por spray-pirolisis, método electrolítico y el método de electrodeposito.

La electrodeposición posee muchas ventajas, incluyendo bajo costo y aplicabilidad industrial, operación simple, versatilidad, algunas limitaciones de tamaño y forma, y la alta probabilidad de la transferencia de esta tecnología a industrias de electrodeposición y electroconformadores existentes. Por consiguiente, la preparación de revestimientos negros por la técnica de electro-deposición ha despertado gran atención en el mundo, ya que a diferencia de los recubrimientos de cromo negro o los recubrimientos de cobalto negro, es posible producir una variedad de recubrimientos de base de níquel negro, con una variedad de diferentes elementos como el Zinc, Cadmio, Molibdeno y Estaño. (Jian-mei LI1, Chao CAI2, Li-xiao SONG3, Jin-feng LI2, Zhao ZHANG3, Min-zhao XUE1 , Yan-gang LIU, 2013)

Usos de los absorbedores solares

La energía solar concentrada (CSP) utiliza sistemas de absorbedores solares para convertir la luz solar en energía eléctrica térmica. El programa CSP está trabajando para reducir el costo de la tecnología de energía solar de colectores cilindro-parabólico. Uno de los enfoques es aumentar la temperatura de funcionamiento del campo solar de aproximadamente 400 ° C a 500 ° C (o superior). Para lograr esto, se necesitan nuevos recubrimientos selectivos más eficientes, que tienen tanto alta absorción solar y baja emisividad térmica a 500 ° C. Aunque los diseños son propensos a usar revestimiento en ambientes evacuados, los recubrimientos deben ser estables en el aire en caso de que se incumpla el vacío. Los recubrimientos actuales no tienen la estabilidad y el rendimiento deseado para pasar a mayores temperaturas de operación. Para una conversión fototérmica eficiente, las superficies del absorbedor solar deben tener alta absorción solar (α) y una emitancia térmica baja (ϵ) a la temperatura operativa. A baja reflectancia ($\rho \approx 0$) a longitudes de onda (λ) $\leq 3\mu\text{m}$ y una alta reflectancia ($\rho \approx 1$) en $\lambda \geq 3\mu\text{m}$. Los rangos de temperatura de funcionamiento de estos materiales para aplicaciones solares pueden ser categorizados como baja temperatura ($T < 100$ ° C), media temperatura (100 ° C $< T < 400$ ° C), y alta temperatura ($T > 400$ ° C). Los sistemas CSP funcionan a alta y media temperatura. Para aplicaciones CSP cilindro-parabólicos, la superficie ideal espectral sería de bajo costo y fácil de fabricar, química y térmicamente estable en el aire a temperaturas elevadas ($T \geq 500$ ° C), y tendría una absorción solar $\geq 0,98$ y una emitancia térmica $\leq 0,05$ a 500 ° C. Sin embargo, un recubrimiento de alta temperatura puede requerir soluciones de compromiso en el rendimiento como la alta absorción solar y de baja emisión. C.E. Kennedy, 2002)

Es por esto que los estudios en recubrimientos son variados, como el recubrimiento de níquel o hierro.

Recubrimientos electroquímicos de Níquel negro

El interés por alcanzar mayores temperaturas de operación de los colectores solares ha conducido las investigaciones hacia la búsqueda de nuevos tratamientos de la superficie del captador, de manera que absorba la mayor parte de la energía solar y emita solamente una pequeña fracción infrarroja del espectro, con lo cual es posible aumentar la eficiencia de los colectores solares disminuyendo las pérdidas de calor radiativas.

La creación de estos recubrimientos negros selectivos es posible debido a que la distribución espectral de la radiación solar y la emitida desde el captador no se superponen. Estos recubrimientos se producen como resultado de la precipitación conjunta de níquel metálico y de los productos secundarios de las reacciones electrolíticas (óxido de zinc hidratado, sulfato de zinc y níquel). La superficie selectiva «níquel negro» se considera una de las más adecuadas como captador en las instalaciones solares, debido a sus características ópticas y técnico-económicas. (Manuel González* , Fayziev. 2014).

Analisis EDS (Espectroscopía de Energía Dispersa)

El análisis EDS es un procedimiento estándar para identificar y cuantificar la composición elemental de áreas de muestra hasta con tamaño tan

pequeño como de algunos micrómetros cúbicos. El material de muestra es bombardeado con electrones de un SEM y los rayos X producidos son medidos con un espectroscopio de rayos X. Cada elemento tiene una longitud de onda característica y puede ser identificado por esta. (American Water Chemicals, 2014)

Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy)

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores científicos y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras (L.Q.I. Nayeli Pineda Aguilar, 2014).

Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X

La técnica de Fluorescencia de Rayos X se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. La radiación incide sobre la muestra excitando los átomos presentes en la misma, que emiten a su vez radiación característica denominada fluorescencia de rayos X. Esta radiación, convenientemente colimada, incide sobre un cristal analizador (con espaciado interatómico d) que la difracta en un ángulo (θ) dependiente de su longitud de onda (λ) por la ley de Bragg ($\text{sen } \theta = n\lambda/2d$). Un detector que puede moverse sobre un determinado rango de dicho ángulo mide el valor de la intensidad de radiación en un ángulo determinado y por tanto para una longitud de onda específica, que es función lineal de la concentración del elemento en la muestra que produce tal radiación de fluorescencia. (Salvador Izquierdo, 2014).

Procedimiento y descripción de las actividades realizadas

Descripción

A placas cuadradas de aluminio de 6m, se les aplica dos tratamientos antes de realizar el anodizado para la formación de la capa de óxido de aluminio, también llamada alúmina.

Fase 1.-Pulido

Las placas de aluminio son sometidas a pulido de una sola cara. De esta manera al momento de realizar el depósito de hierro en la alúmina, este será uniforme, y podrá apreciarse en un microscopio de partículas el depósito.

Fase 2.- Decapado

El decapado consiste en retirar una capa muy delgada del aluminio, puesto que no se conoce las condiciones de esta capa, ya que puede contener impurezas o estar sellada. Por ese motivo, se sumerge el aluminio en Hidróxido de Sodio (NaOH) durante 1 min, se lava con agua destilada al finalizar, para posteriormente introducirlo en ácido nítrico HNO_3 para neutralizar el hidróxido de sodio.(imágenes)



Fase 3.- Anodizado

Usamos una fuente de poder para llevarlo a cabo. Para poder crear nuestra capa de alúmina, creamos un proceso inverso al de un depósito de electro catión. En este caso nuestro ánodo será

el trozo de aluminio, y el cátodo una pieza de grafito no consumible, ambos conectados por los cables de corriente del equipo, sumergiendo ambas piezas en 15 ml de ácido (el electrolito).

El ácido fosfórico es el electrolito a usar y son necesarios 25 min, para obtener la pieza anodizada



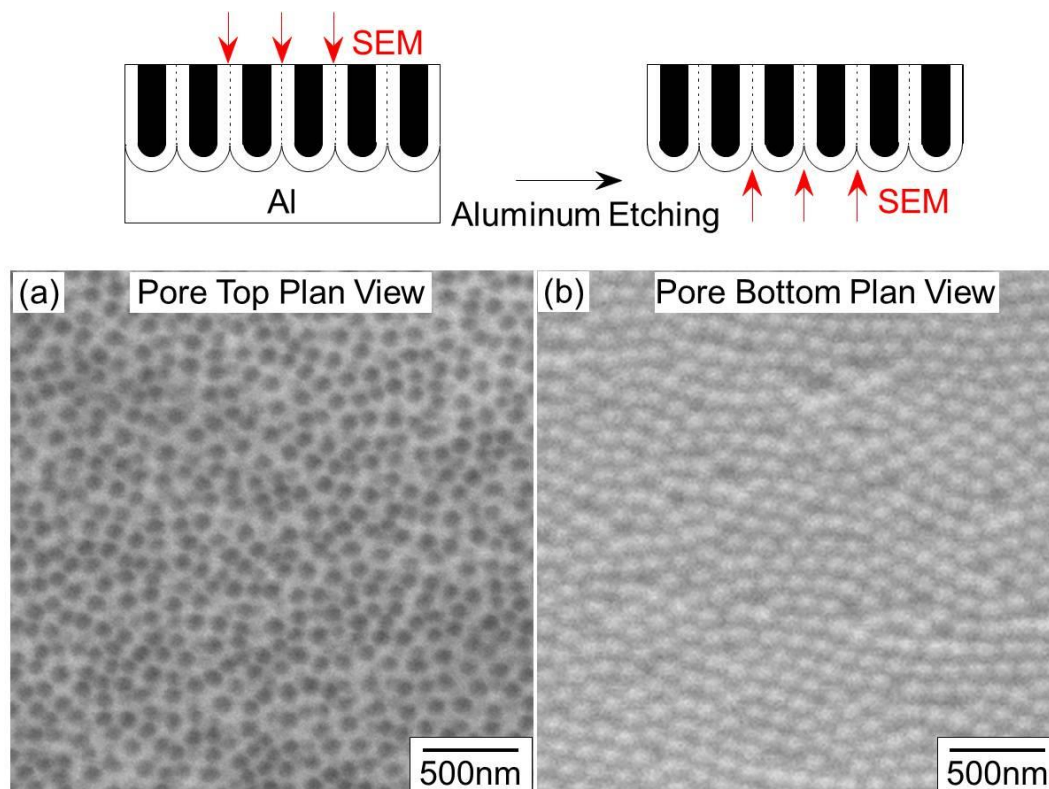
Fase 4.- Deposito de Níquel

Una vez anodizadas obtenemos placas con una superficie lo suficientemente porosa como para poder pintarlas o depositar cualquier

compuesto. Para poder depositar el Níquel se prepara una solución de acetato de níquel ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})$), Cloruro de níquel (NiCl_2), ácido bórico (H_3BO_3), esta solución será nuestro electrolito en la electrodeposición.

El procedimiento es el mismo usado para anodizar, lo único que cambia es que, para el depósito de níquel, se usa una fuente de corriente alterna, o también llamado reóstato, por lo tanto, al ser corriente alterna, no importa la posición de los cables, ya que el cátodo y el ánodo reciben cargas de manera aleatoria.

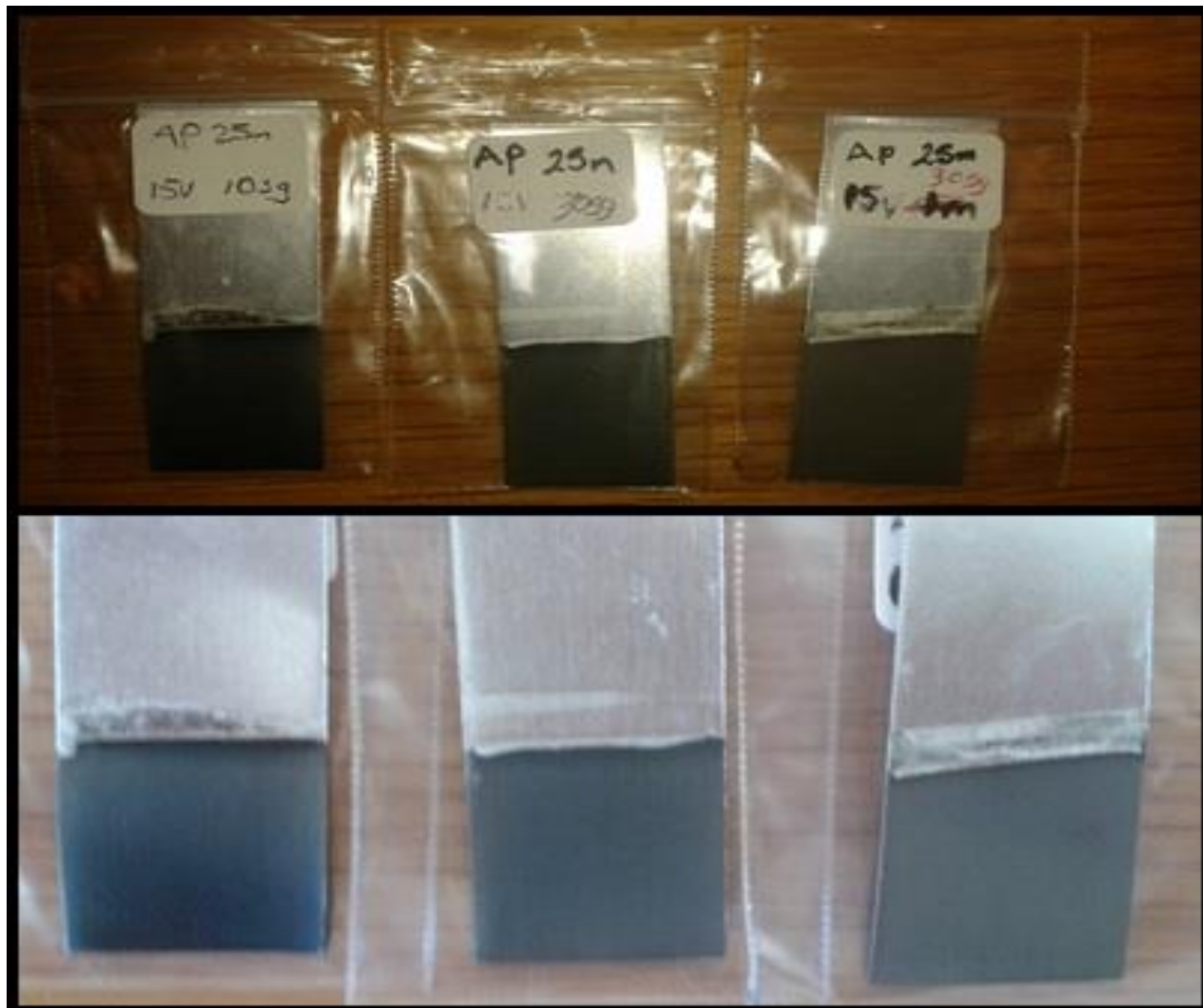
Los depósitos se realizaron con una corriente de 10v, y 15v. Cada voltaje requirió diferentes tiempos de depósito, por lo que, al realizar las pruebas, los parámetros se establecieron en 10v y tiempos de 1sg, 3sg, 5sg, y 10sg.



Resultados

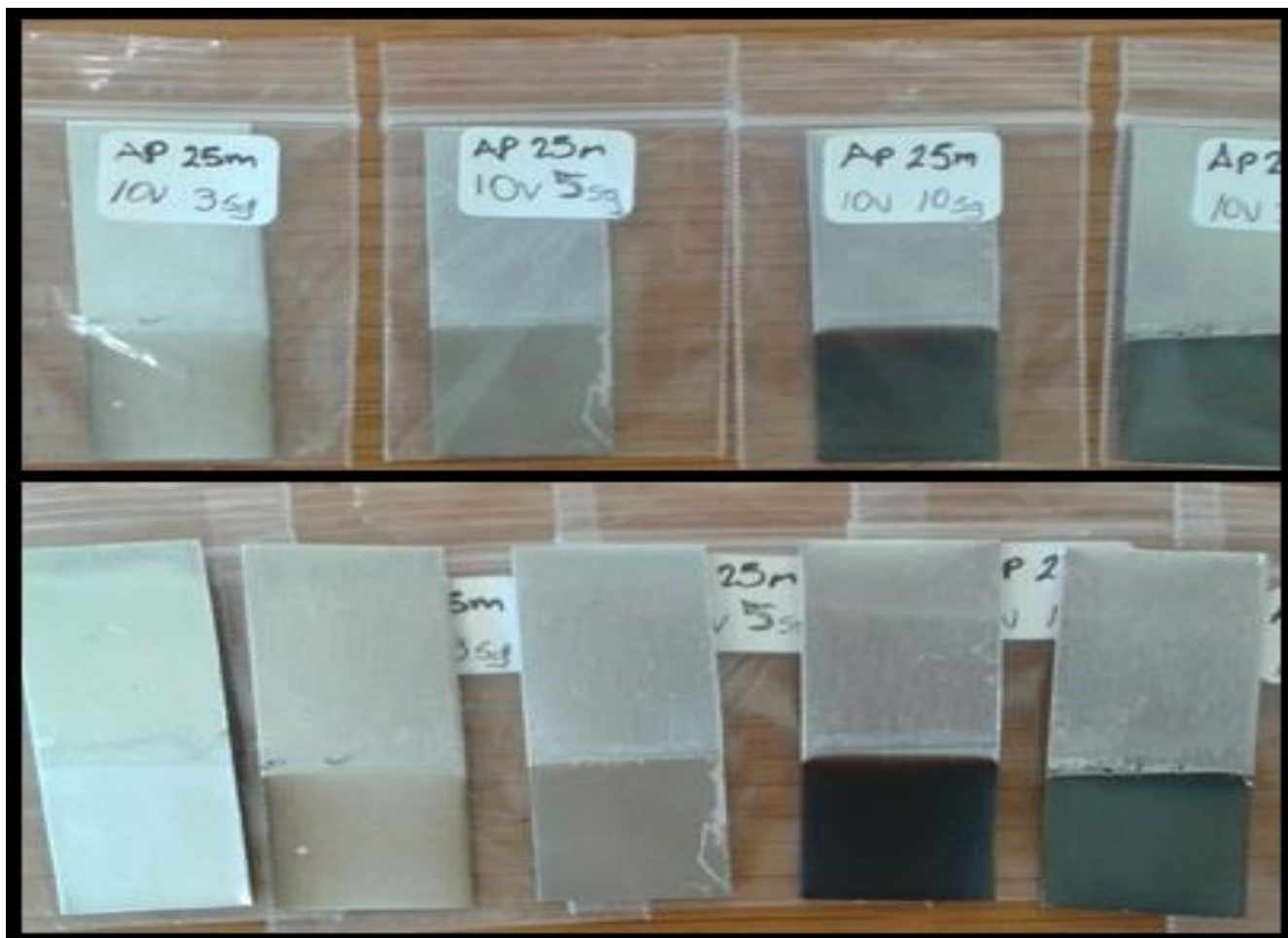
Depositos de 15v a 10sg y 30sg

a)



En la figura a), se pueden apreciar que las películas son muy gruesas, puesto que la coloración es completamente negra.

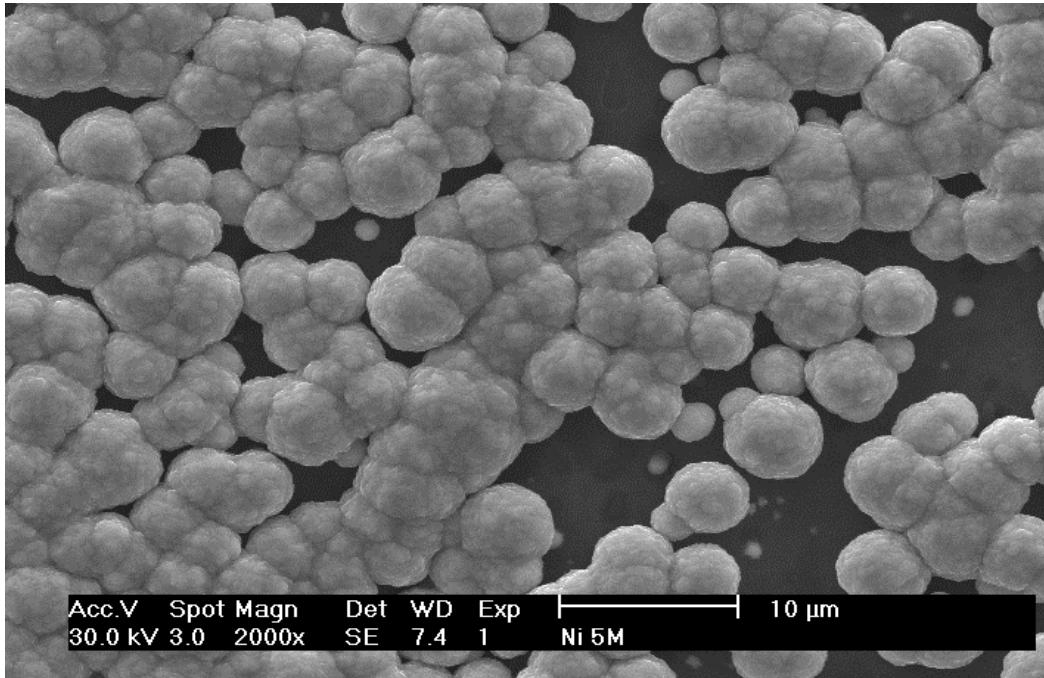
b)



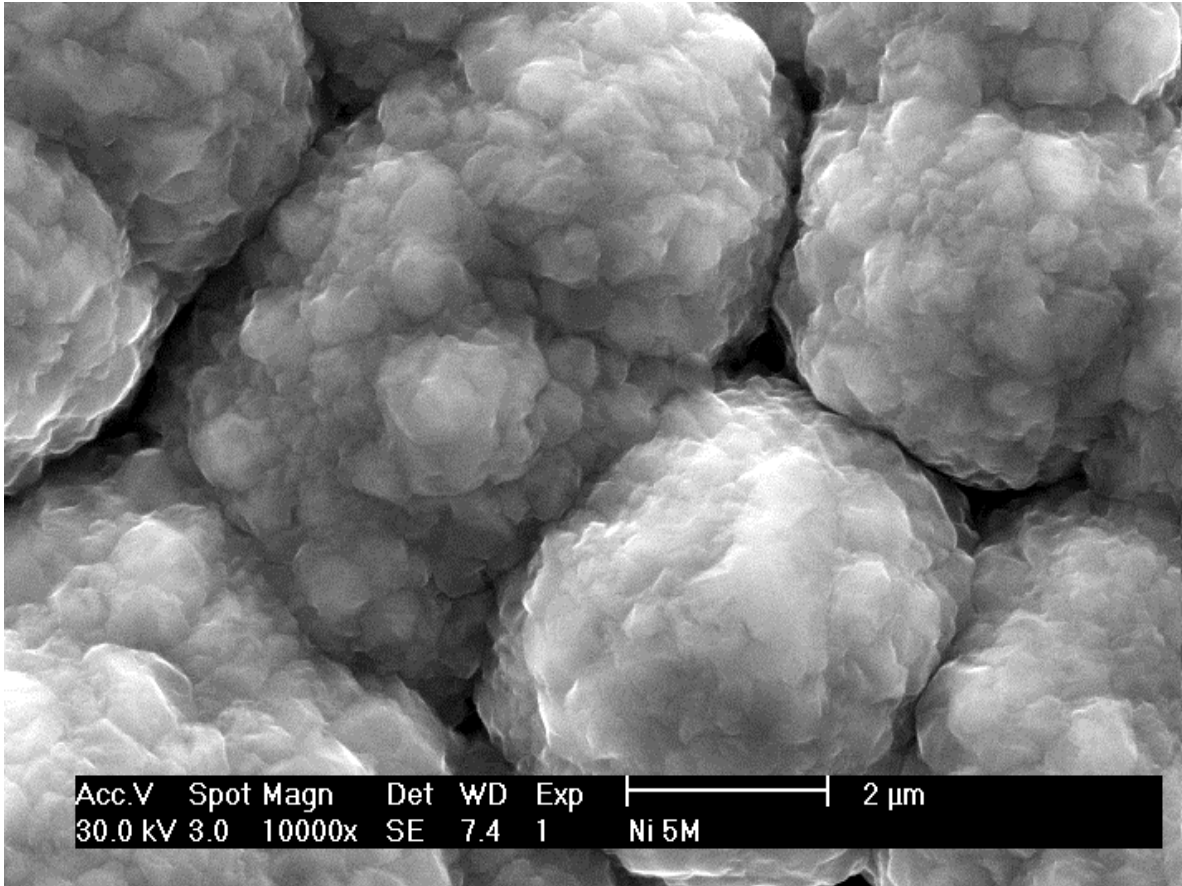
En la figura b), se pueden apreciar que reduciendo el voltaje (10v), los tiempos tambien se ven reducidos, y asi las peliculas son delgadas, entre menos tiempo de deposito menor coloración.

Imágenes SEM para películas delgadas de Níquel

Las películas delgadas de Ni, así como las placas anodizadas se sometieron a pruebas de Microscopia Electronica de Barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy)



- a) Muestra de Aluminio con deposito de Níquel, con un tiempo de 5mn y 3 v de energía, en una escala de 10 micrometros.

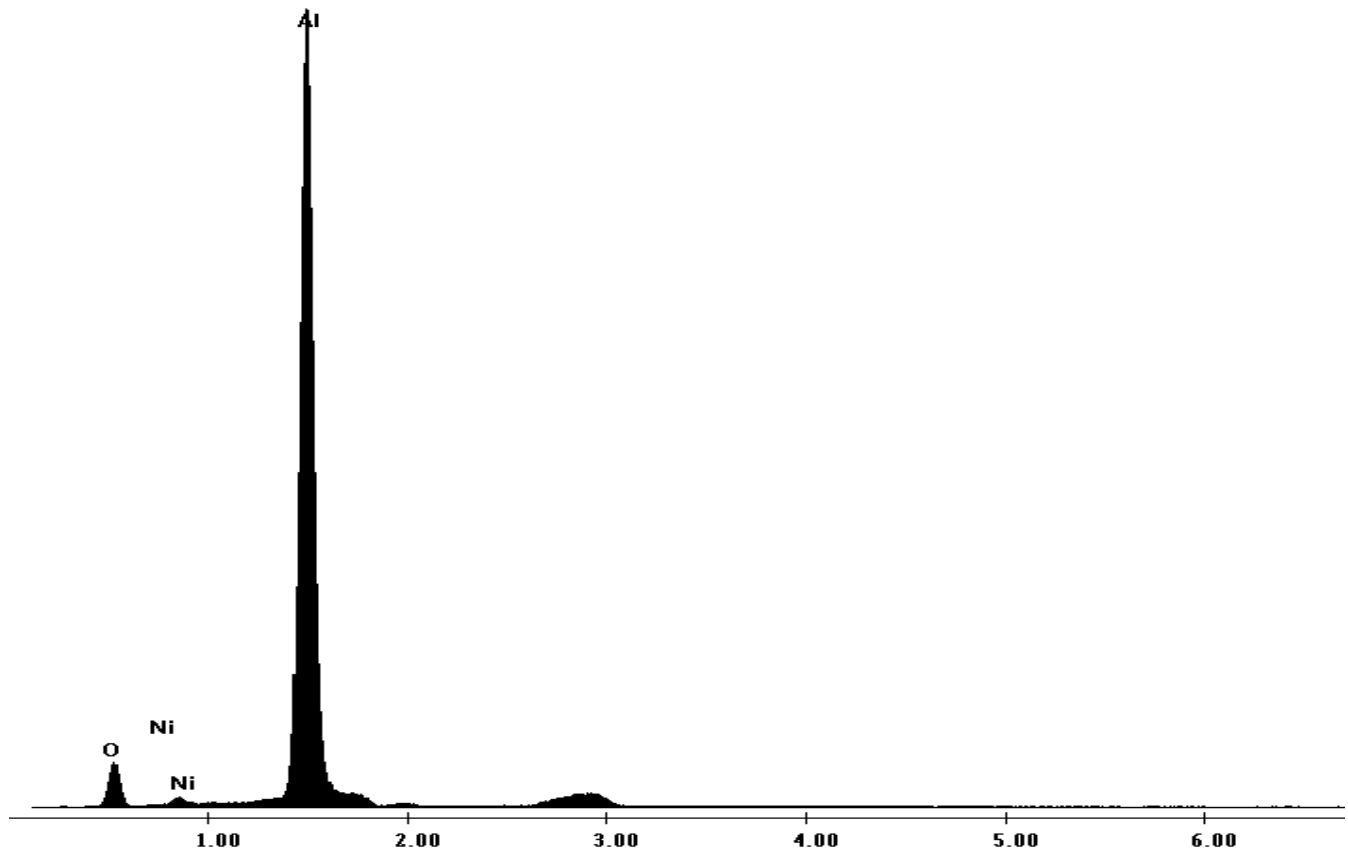


b) Muestra de Aluminio con deposito de Níquel, con un tiempo de 5mn y 3 v de energía, en una escala de 2 micrometros.

Análisis EDS (Espectroscopia de Energía Dispersa)

El análisis EDS se ah aplicado a la superficie de la placa de aliminio, figura (a)

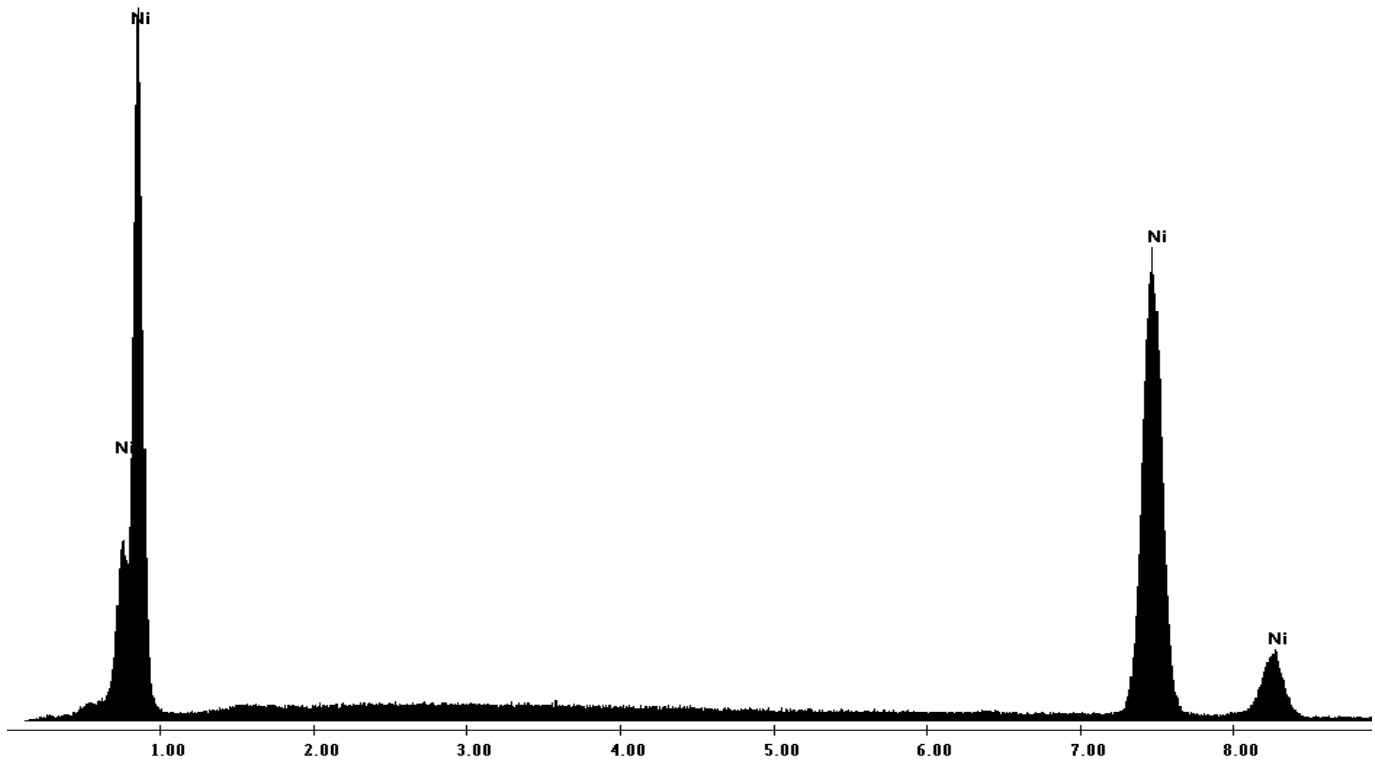
Label A: Ni 5m Superficie



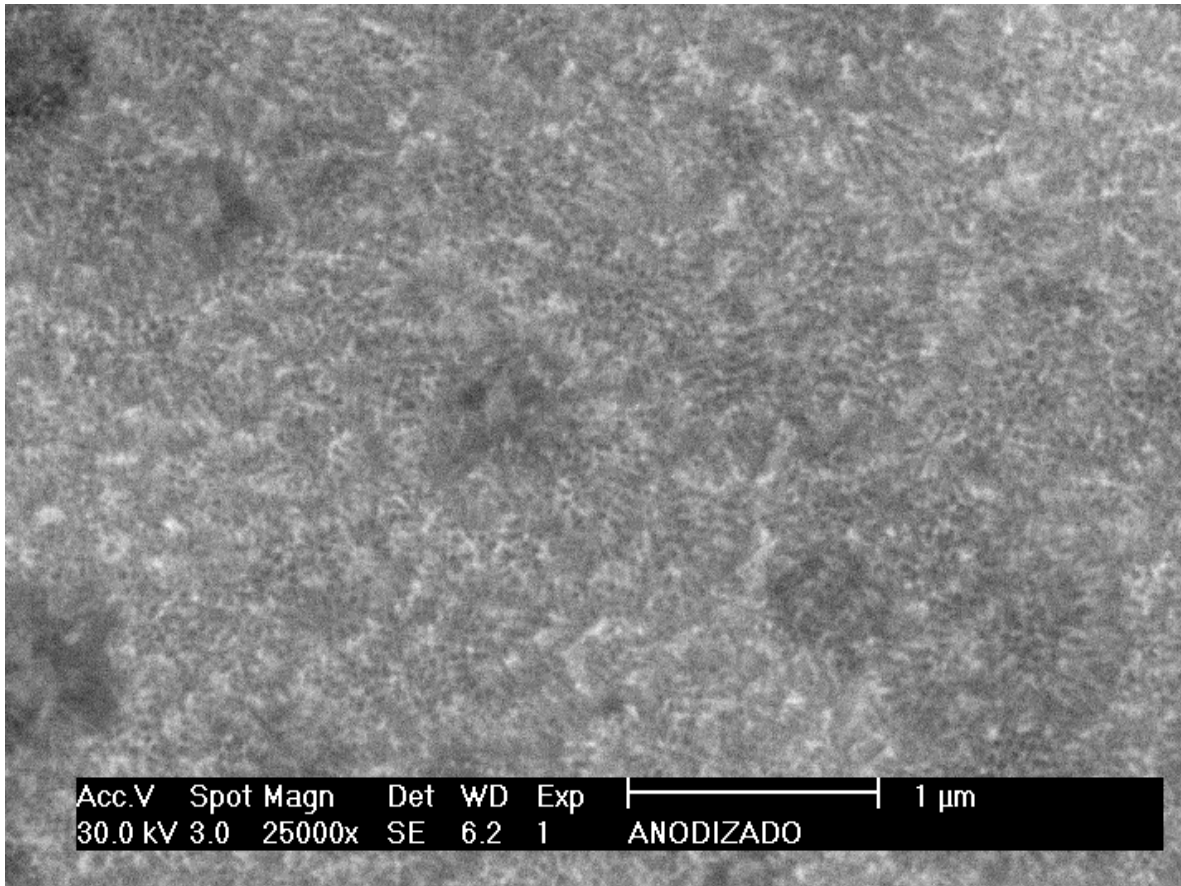
c) Grafica 1 (superficie)- El analisis de la primera capa de la placa arroja una composición unicamente de alumina(Al_2O_3), con formaciones iniciales de Níquel.

d) Grafica 2 (comulos)- El analisis refleja una composición unicamente de Níquel.

Label A: Ni 5m Roseta



Imágenes SEM para placas anodizadas



- e) Muestra de Aluminio con superficie anodizada, con un tiempo de 25mn y 15 v de energía, en una escala de 1 micrometro.

Espectometría de fluorescencia

La muestra fue analizada por el método Semicuantitativo en espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX) con dispersión de longitud de onda, para la cual se utilizó un equipo marca BRUKER modelo S4 PIONNER, el cual está provisto de una fuente de excitación de 4kW. Se realizó un barrido al vacío de 71 elementos (desde Na a U), con un % RSD (porcentaje de error) aproximado para concentraciones >1% de 5 a 10 y para concentraciones <1% de con 10 a 20 bajo las siguientes condiciones:

- Tubo de RX con ánodo de Rh
- Voltaje de excitación de 25 a 60Kv
- Colimador (instrumento de precisión encargado que el eje óptico de cada lente o espejo coincida con el rayo central del sistema) ,de 0.46dg
- Máscara de colimador de 34mm
- Cristales LIF200 (lithium fluoride) y PET (pentaerithrit)

Pb	0.040	%
Ti	0.041	%
Cr	0.071	%
S	0.179	%
Cu	0.195	%
Mg	0.281	%
Mn	0.356	%
Si	0.418	%
Zn	0.490	%
P	0.783	%
Fe	0.886	%
Cl	1.260	%
Ni	5.139	%
Al	89.810	%

Con el analisis se detecta una cantidad de níquel de 5.139% en la placa sometida a la prueba, con lo que respalda los resultados de la Microscopia Electronica de Barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), detectando níquel en la película depositada.

Conclusiones y recomendaciones

Los depósitos de níquel realizados en este periodo de tiempo, tienen características que los hacen competentes para ser usados en absorbedores solares, pues los resultados obtenidos en los estudios a los que fueron sometidas las placas, pueden ser comparados con otros recubrimientos elaborados por el mismo proceso. Si bien, hacen falta más pruebas, hasta ahora, los recubrimientos arrojan una caracterización que no se ha encontrado en biografías o documentos,

Recomendaciones: Dentro de los experimentos, procurar limpiar siempre el ánodo, puesto que el depósito de níquel es simultáneo y esto afecta el recubrimiento de níquel en la pieza de aluminio.

Competencias desarrolladas

- Aplicación de conocimientos básicos de química analítica.
- Aplicación de conocimientos básicos de química orgánica
- Conocimiento de la aplicación de la electroquímica
- Conocimiento del funcionamiento básico de las técnicas de microscopia electrónica de transmisión y barrido, SEM y TEM.
- Aplicación de conocimientos adquiridos en las materias de taller II y taller II.

Dufour, Jim, Mohler, James B, Todd, Robert H. Electrodeposición. Recuperación 4 julio 2014, Tecnológico.

<http://www.mitecnologico.com/Main/ElectroDeposito>

Eduardo Barros, Noviembre 2003, Anodizado, Recuperación Marzo 2004.

<http://www.kr2-egb.com.ar/anodizado.htm>

JUAN PEDRO ESPINÓS MANZORRO, año de publicación 2010, Aplicaciones tecnológicas de películas delgadas.

<http://digital.csic.es/bitstream/10261/40689/1/P%C3%A1ginas%20de%20EVENOS309994%5B1%5D.pdf>

E. NIETO, |.F. FERNANDEZ, P. DURAN y C. MOURE. (1994). Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. BOLETÍN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE Cerámica y Vidrio, 33, 14.

Jian-mei LI1, Chao CAI2, Li-xiao SONG3, Jin-feng LI2, Zhao ZHANG3, Min-zhao XUE1 , Yan-gang LIU1. (3 May 2013). Electrodeposition and characterization of nano-structured black nickel thin films. ScienceDirect, 1,

C.E. Kennedy. (July 2002). Review of Mid- to High- Temperature Solar Selective Absorber Materials. National Renewable Energy Laboratory, 1, 58

Manuel Álvarez González* y Sh. Fayziev. (2014). Recubrimiento electroquímico selectivo del tipo «níquel negro» para colectores solares. Octubre 2014, de Centro de Gestión de la Información y Desarrollo de la Energía (CUBAENERGÍA) Sitio web:

<http://www.cubasolar.cu/biblioteca/Ecosolar/Ecosolar37/HTML/articulo01N.htm>

American Water Chemicals. (2014). EDS: Espectroscopia de Energía Dispersiva. 19 Octubre 2014, de American water Chemicals Sitio web:

<http://www.membranechemicals.com/es/membrane-test/eds-energy-dispersive-spectroscopy/>

L.Q.I. Nayeli Pineda Aguilar. (2014). Microscopia Electrónica de Barrido. Octubre 2014, de cimav Sitio web: <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>

Salvador Azpeleta Izquierdo. (2014). Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X. Octubre 2014, de Laboratorio de Técnicas Instrumentales Sitio web: <http://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisisquimicos/espectrometra-de-fluorescencia-de-rayos-x>