

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y
Tecnología Avanzada Unidad Legaria



**SÍNTESIS DE PELÍCULAS MICROESTRUCTURADAS CON
PROPIEDADES SUPERHIDROFÓBICAS APLICADAS EN
MATERIALES CERÁMICOS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

PRESENTA

JUAN SANABRIA MAFAILE

DIRECTORES DE TESIS

DR. EDUARDO SAN MARTÍN MARTÍNEZ
DR. ALFREDO CRUZ OREA

Ciudad de México; Julio, 2017.

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y
Tecnología Avanzada Unidad Legaria



CICATA-LEGARIA

**SÍNTESIS DE PELÍCULAS MICROESTRUCTURADAS CON
PROPIEDADES SUPERHIDROFÓBICAS APLICADAS EN
MATERIALES CERÁMICOS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

PRESENTA

JUAN SANABRIA MAFAILE

DIRECTORES DE TESIS

DR. EDUARDO SAN MARTÍN MARTÍNEZ
DR. ALFREDO CRUZ OREA

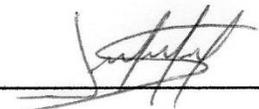


INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 05 del mes Junio del año 2017, el (la) que suscribe Juan Sanabria Mafaile alumno (a) del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro B150579, adscrito al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaria CICATA-Legaria, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Eduardo San Martín Martínez y el Dr. Alfredo Cruz Orea y cede los derechos del trabajo intitulado “Síntesis de películas microestructuradas con propiedades superhidrofóbicas aplicadas en materiales cerámicos”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, Legaria 649, Colonia Irrigación, 11500 Ciudad de México, teléfono 015557296000 ext. 677609, e-mail juan.s.m_civ@hotmail.com, esanmartin@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Juan Sanabria Mafaile



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 12:00 horas del día 09 del mes de Junio del 2017 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-Legaria para examinar la tesis titulada:

"SÍNTESIS DE PELÍCULAS MICROESTRUCTURADAS CON PROPIEDADES SUPERHIDROFÓBICAS APLICADAS EN MATERIALES CERÁMICOS"

Presentada por el alumno:

Sanabria
Apellido paterno

Mafaile
Apellido materno

Juan
Nombre(s)

Con registro:

B	1	5	0	5	7	9
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Dr. Eduardo San Martín Martínez

Dr. Alfredo Cruz Orea

Dr. Miguel Ángel Aguilar Méndez

Dra. Mónica Rosalía Jaime Fonseca

Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dra. Mónica Rosalía Jaime Fonseca



SEP
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA
CICATA - LEGARIA

AGRADECIMIENTOS

A Dios por la vida y por todo lo que me ha dado hasta el día de hoy.

Al Dr. Eduardo San Martín Martínez y al Dr. Alfredo Cruz Orea, mis tutores en este proyecto. Por su gran apoyo en la búsqueda de alternativas para el desarrollo de este proyecto y su contribución en mi formación académica, por darme un trato cordial y comprensión que me brindaron durante este tiempo.

A mi madre Virginia Mafaile, por darme el regalo de la vida, y por nunca frenar alguna idea o emprendimiento que tuve, y que me llevó a hacer lo que hago y a ser lo que soy. A mis hermanos, William, Carola y Mónica, que de alguna manera estuvieron ahí para apoyarme.

A mis tíos Wilma Sanabria y Edwin Chávez, por su ayuda y educación que me brindaron durante mi adolescencia, gracias por todo.

A mis compañeros del laboratorio de Biomateriales de CICATA-Legaria, Erich, Wilson, Fernando, gracias por todo, contribuyeron a mi formación en este tiempo y fueron la crítica que necesitaba para mejorar.

A mis amigos, que a la distancia fueron un soporte para alcanzar mis metas y siempre me animaron para seguir adelante. Gracias.

Al Dpto. de Física del CINVESTAV-IPN, a la Ing. Esther Ayala y al Dr. Rogelio J. Fragoso, por su apoyo en la realización de las mediciones.

Al Instituto Politécnico Nacional y al Centro de investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA) Unidad Legaria por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo. Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico para la realización de la Maestría en Tecnología Avanzada.

Agradezco a todas las personas que de una u otra manera, han contribuido a la realización de este logro.

“La sabiduría suprema consiste en tener sueños lo bastante grandes como para no perderlos de vista mientras se persiguen”.

William Faulkner.

CONTENIDO

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	IV
ÍNDICE DE TABLAS.....	VI
RESUMEN.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
MOTIVACIÓN.....	IX
I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Importancia del uso de películas superhidrofóbicas.....	1
II. ANTECEDENTES TEÓRICOS.....	5
2.1 Fenómenos de superhidrofobicidad en la naturaleza.....	5
2.2 Tipos de superficie según su mojabilidad.....	6
2.2.1 Ángulo de Contacto Estático con Agua (ACE).....	7
2.2.2 Histéresis del Ángulo de Contacto (HAC).....	7
2.2.2.1 Ángulo de Inclinación (AI).....	8
2.3 ¿Qué es una superficie superhidrofóbica?.....	9
2.4 Teoría de superficies superhidrofóbicas.....	10
2.4.1 Ecuación de Young.....	10
2.4.2 Ecuación de Wenzel.....	12
2.4.3 Ecuación de Cassie-Baxter.....	13
2.4.4 Transición entre los estados de Cassie y Wenzel.....	15
2.5 Métodos de síntesis utilizadas para las superficies superhidrofóbicas.....	15
2.5.1 Solidificación de cera.....	16
2.5.2 Litografía.....	16
2.5.3 Deposición química en fase vapor (CVD).....	16
2.5.4 Método de plantilla.....	17
2.5.5 Reformulación de polímeros.....	17
2.5.6 Sublimación.....	18
2.5.7 Electrodinámica / Electrospinning.....	18
2.5.8 Técnica de plasma.....	19
2.5.9 Proceso Sol-gel.....	19
2.5.10 Métodos electroquímicos.....	20
2.5.11 Síntesis hidrotermal.....	20
2.5.12 Métodos capa por capa (LBL).....	21

2.5.13 Reacción en una olla.....	22
2.5.14 Proceso de grabado.....	22
2.5.15 Reacción química húmeda.....	23
2.5.16 Método de separación de fases.....	24
2.5.17 Método de inmersión en solución.....	24
2.5.18 Método de colado.....	25
2.5.19 Depósito galvánico no electrolítico.....	26
2.5.20 Oxidación anódica.....	27
2.5.21 Pulverización.....	28
2.6 Modificaciones de la energía superficial en superficies rugosas.....	29
2.6.1 Monocapa auto-ensamblada de alcanotioles.....	29
2.6.2 Monocapa auto-ensamblada de silanos orgánicos.....	30
2.6.3 Monocapa auto-ensamblada de ácidos grasos.....	30
2.6.4 Modificación superficial con azida aromática.....	30
2.6.5 Perfluorononano revestimiento por centrifugación.....	31
2.7 Materiales estudiados.....	31
2.7.1 Tri-sec-butóxido de aluminio: Al(O-sec-Bu) ₃	31
2.7.1.1 Bohemita: Estructura, propiedades y usos.....	31
2.7.2 Politetrafluoretileno (PTFE): Estructura, propiedades y usos.....	34
2.7.3 Sustrato.....	37
2.7.3.1 Baldosas cerámicas: definición y atributos.....	37
2.8 Aplicaciones de superficies superhidrófobas.....	38
2.8.1 Anti-adhesión y auto-limpieza.....	39
2.8.2 Aplicaciones anti-bioensuciamiento.....	39
2.8.3 Inhibición de la corrosión.....	39
2.8.4 Reducción por arrastre.....	40
III. JUSTIFICACION.....	42
IV. OBJETIVOS.....	43
4.1 Objetivo General.....	43
4.2 Objetivos Específicos.....	43
V. METODOLOGÍA Y MATERIALES.....	45
5.1 Materiales empleados en la síntesis.....	45
5.1.1 Reactivos.....	45

5.2 Procedimiento experimental	45
5.2.1 Síntesis de las nanopartículas de alúmina: Microestructura	46
5.2.2 Modificación química superficial: Disminución de la energía de superficie	46
5.3 Deposición por pulverización de nanopartículas	47
5.4 Técnicas de caracterización	48
5.4.1 Diseño Experimental	48
5.4.1.1 Análisis estadístico.....	49
5.4.2 Análisis de la superficie: Rugosidad	50
5.4.3 Estudio de mojabilidad superficial: Ángulo de contacto estático con el agua	51
5.4.4 Estudio morfológico	51
5.4.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	51
5.4.4.2 Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)	52
5.4.4.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	52
5.4.5 Espectroscopía Fotoacústica	53
5.4.6.1 Celdas fotoacústicas	55
5.4.6.1.1 Celda fotoacústica cerrada (CPC).....	55
5.4.6.1.1.2 Celda fotoacústica abierta (CFA).....	55
5.4.6 Durabilidad por impacto dinámico: Impacto líquido/chorro/impacto de gotas	57
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	60
6.1 Medidas de la rugosidad superficial (Ra).....	61
6.2 Medidas de mojabilidad superficial: Ángulo de contacto estático con el agua	64
6.2.1 Relación rugosidad-ángulo de contacto	67
6.3 Análisis morfológico (SEM) y de elementos (EDS)	67
6.4 Estudio superficial por microscopía de fuerza atómica (AFM)	74
6.5 Análisis de absorción óptica: Técnicas Fototérmicas	79
6.6 Estudio de propiedades térmicas	80
6.6.1 Difusividad térmica.....	81
6.6.2 Efusividad térmica	82
6.6.3 Conductividad térmica	82
6.7 Análisis de estabilidad de SSH: Impacto de gotas.....	85
VII. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	88
VIII. RECOMENDACIONES	90
IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1. (a) Hoja de loto, muestra una extraordinaria repelencia al agua en su parte superior, (b) micrografía del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) muestra la estructura de la superficie y (c) tubos de cera de la parte superior de la hoja. Fuente: Ensikat et al. (2011).	5
Figura 2. Gota de agua sobre una superficie hidrófoba normal (izquierda) y una superficie superhidrofóbica auto-limpiante (derecha). Fuente: Zhang et al. (2008)	9
Figura 3. Modelo de Young, comportamiento de una gota de líquido sobre una superficie sólida lisa.	11
Figura 4. Modelo de Wenzel, comportamiento de una gota de líquido sobre una superficie rugosa, el líquido penetra en los picos.	13
Figura 5. Modelo Cassie-Baxter para la interfaz compuesta con huecos de aire.	14
Figura 6. Bohemita cristalina en roca bauxita.	32
Figura 7. Estructura de la bohemita, a) estructura de un octaedro, b) estructura del grupo funcional, c) estructura de una capa bidimensional y d) disposición esquemática de las capas	33
Figura 8. Polimerización vinílica por radicales libres. Izquierda: tetrafluoruro de etilo. Derecha: politetrafluoruro de etilo.	34
Figura 9. Estructura lineal del PTFE, es altamente resistente	35
Figura 10. Baldosín cerámica de soporte coloreado y poroso	38
Figura 11. Metodología de síntesis de las nanopartículas de alúmina	46
Figura 12. Aerógrafo profesional de doble acción con depósito de alimentación por gravedad	47
Figura 13. Dektak ³ ST, Sistema de medición de perfil de superficie	50
Figura 14. Gotas de agua depositadas en 10 posiciones diferentes anterior y posterior para la medición del ángulo de contacto	51
Figura 15. Microscopio electrónico de barrido (CICATA IPN - LEGARIA)	52
Figura 16. Microscopía de Fuerza Atómica.....	53
Figura 17. Vista en sección transversal de una celda fotoacústica cilíndrica simple, que muestra la posición de la muestra sólida, el material de soporte y la columna	54
Figura 18. Sección transversal de la celda fotoacústica abierta, utilizando la cámara de aire delantera de un micrófono de electroreto común como medio transductor. Fuente: Marquezini et al. (1991).....	56

Figura 19. a) Esquema y b) foto de la configuración de impacto por pulverización usada para investigar la resistencia al impacto de la lluvia en superficie superhidrofóbica.	58
Figura 20. Superficie de respuesta donde indica que la rugosidad es una función de la concentración (X_1) y la temperatura (X_2), en tres tiempos diferentes a) 10, b) 20 y c) 30 min de calcinación.....	63
Figura 21. Superficie de respuesta donde se expresa el ACE como una función de la concentración (X_1) y temperatura (X_2), en tres tiempos diferentes a) 10, b) 20 y c) 30 min de calcinación.	66
Figura 22. Micrografía de diferentes muestras superhidrofóbicas obtenidas mediante SEM (X50)	68
Figura 23. Microscopía EDS de la muestra SST349 a X1000 de aumento	70
Figura 24. Microscopía EDS de la muestra SST400 a X1000 de aumento	70
Figura 25. Microscopía EDS de dos muestras SST475 a X1000 de aumento.....	71
Figura 26. Microscopía EDS de la muestra SST550 a X1000 de aumento	72
Figura 27. Microscopía EDS de la muestra SST601 a X1000 de aumento	73
Figura 28. Topografía 3D del sustrato baldosín con dimensiones de 10x10 μm con su respectivo histograma	74
Figura 29. Topografía 3D de la muestra SST349 de dimensiones de 2x2 μm	75
Figura 30. Topografía 3D de la muestra SST400 de dimensiones 5x5 μm	76
Figura 31. Topografía 3D de la muestra SST475 de dimensiones de 10x10 μm	77
Figura 32. Topografía de la muestra SST475 de dimensiones de 2x2 μm	77
Figura 33. Topografía 3D de la muestra SST550 de dimensiones de 5x5 μm	78
Figura 34. Topografía 3D de la muestra SST601 de dimensiones de 5x5 μm	79
Figura 35. Espectros de absorción fotoacústica de las muestras	80
Figura 36. Datos experimentales para la amplitud de la señal OPC en función de la frecuencia. La curva sólida representa el mejor ajuste de la ecuación 12 a los datos experimentales.	83

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de superficie según el ACE.....	7
Tabla 2. Tensión superficial de líquidos a 20 °C.....	10
Tabla 3. Variables independientes y sus niveles de variación	48
Tabla 4. Diseño de experimentos sugerido por Desing Expert 7.0 (State-Ease, Inc.) para el desarrollo experimental con variables codificadas	49
Tabla 6. Datos experimentales de las propiedades térmicas de superficies superhidrofóbicas	84
Tabla 7. Rendimiento anti-mojabilidad de las muestras de referencia	86

RESUMEN

Numerosos materiales superhidrófobos se han desarrollado en los últimos años utilizando una combinación de dos estrategias: haciendo una superficie rugosa y reduciendo la energía superficial libre. Los materiales superhidrófobos pueden encontrar aplicaciones prometedoras en el campo de la construcción. Sin embargo, su aplicación ha sido muy limitada debido a que las vías de síntesis implican procesos tediosos de múltiples etapas que impiden su aplicación a gran escala. Un segundo inconveniente está relacionado con su vida a corto plazo bajo condiciones al aire libre. En este trabajo de investigación describe una ruta de síntesis innovadora para producir recubrimientos superficiales superhidrófobos, específicamente se desarrolla una ruta de síntesis sencilla y de bajo coste para la producción de películas superhidrófobas sobre materiales de construcción y se evalúa su eficacia y durabilidad en baldosín cerámica de arcilla. Se produce un gel híbrido que contiene nanopartículas de alúmina (Al_2O_3). Las nano-microestructuras producen un régimen de Cassie-Baxter, promoviendo la superhidrofobicidad. El efecto de esto es atrapar aire por debajo de las gotitas de agua, minimizando así significativamente el área de contacto entre la gotita y la superficie. El componente orgánico reduce la energía superficial libre del material, dando como resultado un alto ángulo de contacto estático. Esto tiene el efecto de repeler el agua porque las gotitas de agua que se forman simplemente ruedan rápidamente por la superficie recubierta. El ángulo de contacto se obtuvo a través de una cámara fotográfica réflex y las imágenes obtenidas fueron evaluadas mediante AutoCAD. La morfología de la superficie de la película se examinó por microscopia electrónica de barrido (SEM). La topografía de la película se observó en el microscopio de fuerza atómica (AFM) para corroborar la rugosidad de éstas. Las propiedades térmicas y ópticas de las superficies superhidrofóbicas son evaluadas mediante espectroscopia fotoacústica (EFA). Después de una prueba de impacto de gotas de agua, se mantuvo una alta hidrofobicidad y se evitó completamente la absorción de agua para las muestras de baldosín cerámica que se estaban estudiando. Sin embargo, se observó una transición de un régimen de Cassie-Baxter a un estado de Wenzel como consecuencia del aumento de la distancia entre los pasos de rugosidad producidos por el impacto de gotas sobre el recubrimiento.

Palabras claves: superhidrofobicidad, mojabilidad, ángulo de contacto, energía superficial, nanopartículas de alúmina, politetrafluoretileno, proceso Sol-Gel, fotoacústica.

ABSTRACT

Numerous superhydrophobic materials have been developed in recent years using a combination of two strategies: making a rough surface and reducing free surface energy. Superhydrophobic materials can find promising applications in the field of construction. However, its application has been very limited because the synthetic pathways involve tedious multi-stage processes that prevent its large-scale application. A second drawback is related to its short-term life under outdoor conditions. In this research, we describe an innovative synthesis path to produce superhydrophobic surface coatings. Specifically, a simple and low cost synthesis pathway is developed for the production of superhydrophobic films on building materials and their efficiency and durability are evaluated in ceramic tile clay. A hybrid gel is produced containing alumina (Al_2O_3) nanoparticles. Nano-microstructures produce a Cassie-Baxter regime, promoting super-hydrophobicity. The effect of this is to trap air below the water droplets, thus significantly minimizing the contact area between the droplet and the surface. The organic component reduces the free surface energy of the material, resulting in a high static contact angle. This has the effect of repelling water because the water droplets that are formed simply roll rapidly over the coated surface. The contact angle was obtained through a CMOS camera (Nikon D5300) and the images obtained were evaluated by AutoCAD. The surface morphology of the film was examined by scanning electron microscopy (SEM). The topography of the film was observed in the atomic force microscope (AFM) to corroborate the roughness of these. The thermal and optical properties of the superhydrophobic surfaces are evaluated by photoacoustic spectroscopy (EFA). After an impact test of water droplets, a high hydrophobicity was maintained and the water absorption was completely avoided for the ceramic tile samples being studied. However, a transition from a Cassie-Baxter regime to a Wenzel state was observed as a result of the increase in the distance between the roughness steps produced by the impact of droplets on the coating.

Keywords: super-hydrophobicity, wettability, contact angle, surface energy, alumina nanoparticles, polytetrafluoroethylene, sol-gel process, photoacoustic spectroscopy.

MOTIVACIÓN

Son muchos los fenómenos a nuestro alrededor con lo que estamos tan familiarizados que ni siquiera nos planteamos la complejidad de las leyes físicas que explican su aparición. Sabemos que una gota de agua adopta una forma esférica cuando está suspendida en el aire (de ahí la forma del ARCO IRIS), que el aceite “chorrea” mientras que el agua “gotea”, que no deben introducirse objetos metálicos a un microondas, o que al introducir un cubito de hielo en un café caliente, será el café el que seda calor al cubito de hielo y no al contrario, todos estos fenómenos forman parte de nuestra cotidianidad. Sin embargo, cuando queremos conocer la explicación a dichos fenómenos descubrimos la complejidad de la teoría que subyace, así como muchas e inevitables preconcepciones.

El mojado es una rama de la Termodinámica de Superficies e Interfases que estudia todos los fenómenos que tienen lugar en situaciones donde una fase líquida está en contacto con una fase sólida en el seno de otra fase fluida (líquido o vapor). En definitiva estudia las propiedades físico-químicas que rigen la afinidad de los líquidos por determinados sólidos. Es fácil imaginar las múltiples y heterogéneas aplicaciones de la teoría de mojado. Aplicaciones desde industriales, como el desarrollo y caracterización de adhesivos, pinturas y recubrimientos impermeabilizantes hasta aplicaciones biomédicas, como el estudio de superficies biocompatibles, farmacología, odontología, etc.

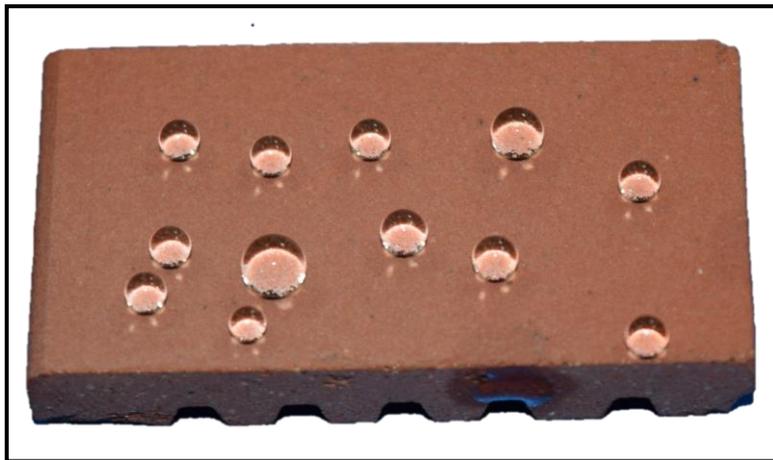
Un aspecto muy importante en las fases de proyecto y construcción de cualquier tipo de edificación es la impermeabilización o el estudio de cómo se impide y controla la entrada del agua mediante impermeabilización para conducirla y evacuarla de forma ordenada por la correspondiente red de drenaje y saneamiento hasta los puntos de desagüe o almacenamiento previstos. Por todo ello, reducir las pendientes en las tuberías, aumentar la capacidad de evacuación y disminuir la sedimentación del material arrastrado o en suspensión en agua que transportan, optimizará el espacio destinado a las instalaciones de suministro y conducción de agua y reduciría el coste del mantenimiento de las mismas evitando problemas como la calcificación, que a la larga acaba obstruyendo y degradando las tuberías.

Sin embargo, a lo largo de mi experiencia profesional en la construcción he podido comprobar la dificultad que existe para encontrar materiales que aprovechen los avances

en temas de control de la mojabilidad y fricción del agua, ya sea por precio, desconocimiento o simplemente porque no existen en el mercado.

En los últimos años han aparecido tratamientos biomiméticos que proporcionan propiedades de autolimpieza, hidrofobicidad y oleobicidad a las superficies sobre las que se aplican. Especialmente se utiliza el llamado “Efecto Loto” que simula en la superficie del material en cuestión de microestructuras de la hoja de flor de loto. En las hojas de la flor de loto la gota de agua que se desliza por su superficie no se rompe, permanece esférica; este fenómeno se conoce como superhidrofobicidad. Tampoco las partículas (polvo, impurezas, etc.) quedan suficientemente adheridas a la superficie de la hoja y así las gotas de agua las arrastra en su desplazamiento sin empapar la hoja. En este caso se habla del fenómeno de autolimpieza.

Existen a la venta diferentes tratamientos que dicen conseguir estos efectos al aplicarlos en elementos de uso común (utensilios de cocina, textiles, vidrios, etc.). Se utilizará este tratamiento sobre baldosín cerámica de arcilla que es muy frecuentemente utilizado como material de construcción, se estudiará cómo se modifica la mojabilidad de la superficie, la pendiente mínima de deslizamiento del agua sobre su superficie, se determinará la posible mejora de la transferencia de calor y la perfección de la capacidad de autolimpieza.



“Lo que sabemos es una gota de agua de agua; lo que ignoramos es el océano”.
Isaac Newton.

CAPITULO



I. INTRODUCCIÓN

1.1 Importancia del uso de películas superhidrofóbicas

La superficie de un sólido se caracteriza por diversas propiedades: propiedades eléctricas, propiedades térmicas, mecánicas, físicas, químicas, resistencia a la fractura, mojabilidad, entre otras. La mojabilidad de una superficie sólida nos lleva a estudiar otro fenómeno como el de la hidrofobicidad, que es frecuentemente usado como un descriptor de superficie, controlar la mojabilidad superficial es crucial en muchas aplicaciones prácticas. La expresión directa de la mojabilidad de una superficie es el ángulo de contacto estático (ACE) que forma una gotita de agua sobre la superficie. Una superficie es hidrofóbica si tiende a no adsorber agua y cuando muestra ángulo un ACE con el agua de 90° hasta 150° aproximadamente. Las superficies con ángulos de contacto de agua muy altos, particularmente mayores a 150° , se denominan superficies superhidrofóbicas (SSH) según Li et al. (2008a). Estas superficies son de especial interés, debido a su amplio potencial de aplicaciones en auto-limpieza, anti-adherente, anti-corrosión, resistencia a las manchas, mejora la transferencia térmica y otras aplicaciones.

La investigación sobre superficies superhidrófobas y el fenómeno relacionado de ángulos de contacto altos se remonta a un largo tiempo. En 1907, Ollivier observó que los ángulos de contacto de casi 180° aparecieron en superficies recubiertas de hollín, trióxido de arsénico y polvo de licopodio. Posteriormente, en 1923 Coghill y Anderson encontraron que después de la deposición de ácidos esteáricos sobre la superficie áspera de galena, esta superficie mostró un alto ángulo de contacto de aproximadamente 160° . Sobre la base de diversos datos experimentales, se han propuesto algunos modelos empíricos para ilustrar las propiedades de mojabilidad superficial, tales como los conocidos modelos Wenzel y Cassie-Baxter, que condujeron a la comprensión de la relación entre la rugosidad superficial y la repelencia al agua. Se puede extraer de estos modelos que la combinación de rugosidad superficial adecuada y materiales de baja energía superficial es responsable de la superhidrofobicidad.

La investigación sobre superficies superhidrófobas recibió atención continua pero relativamente limitada antes de mediados de los años noventa, que se centró en la relación entre ángulos de contacto y geometría de la superficie. Esta línea de investigación se reactiva debido a la explicación del origen y el principio universal del "Efecto Loto" en la

naturaleza por Neinhuis and Barthlott (1997). Han revelado que los cristaloides de cera epicuticular de la superficie de la planta son responsables de sus propiedades de auto-limpieza. Tomando como ejemplo la hoja de loto, la autolimpieza significa que las partículas se adhieren a las superficies de las gotitas de agua sobre superficies rugosas y se pueden quitar fácilmente de las hojas cuando las gotitas ruedan. Debido a que la mayoría del polvo tiene una adherencia más fuerte a la gotita de agua que a la superficie sólida debido a la tensión superficial, una gota de agua esférica sobre la superficie superhidrófoba puede rodar de la superficie con el polvo adherido a ella incluso bajo una pequeña perturbación. Por lo tanto superficies superhidrófobas pueden auto-limpiarse cuando hay polvo sobre ella.

Desde entonces, la investigación sobre superficies superhidrófobas ha sido motivada para emular a la naturaleza. Se ha dedicado mucho esfuerzo a la comprensión de las estructuras superficiales de las diferentes plantas y animales, a fabricar artificialmente estructuras similares. Por otra parte, el ímpetu de esta línea de investigación también se deriva de la demanda de mejorar el rendimiento de los materiales químicos a través de la modificación de la superficie. Más allá de la investigación sobre los métodos de fabricación superhidrófobos, cada vez se ha prestado más atención a las potenciales aplicaciones funcionales de recubrimientos superhidrófobos en diferentes ámbitos.

Se han presentado muchas estrategias para crear superficies superhidrófobas. Muchas de las técnicas de preparación son simples, económicas; sin embargo, algunos de ellos involucraron procedimientos de varias etapas y condiciones severas, o requirieron reactivos y equipos especializados. Hasta ahora, los procedimientos de rugosidad de la superficie seguida por hidrofobización o transformación de materiales de baja energía superficial en superficies rugosas se han utilizado comúnmente para producir superficies superhidrófobas. Actualmente muchos métodos han sido reportados para la síntesis de superficies superhidrófobas, tales como Separación de Fases, Deposición Electroquímica, Método de Plantilla, Emulsión, Método de Plasma, Control de Cristalización, Deposición Química de Vapor, Reacción Química Húmeda, Proceso Sol-Gel, Litografía, Electrospinning, Inmersión en Solución. Aunque hay muchos desafíos emocionantes que enfrentan este campo, hay una serie de oportunidades en el diseño, la síntesis y la ingeniería de superficies superhidrófobas y la naturaleza sirve como un comerciante de inspiraciones sin fin. Entre estos métodos la técnica de Sol-Gel es la mejor opción dado que esta puede producir películas delgadas en varios tipos de sustratos tales como vidrios,

metales, cerámicas y polímeros, las ventajas de esta técnica son el coste del proceso y la facilidad de operación.

En este trabajo de investigación lo que se pretende es generar películas superhidrofóbicas de cristales de bohemita a través de alúminas (sobre sustratos de baldosín cerámica de arcilla), con una superficie microestructurada por la técnica Sol-Gel y proceso de pulverización con aerógrafo. Para ello se estudió el efecto de la concentración, temperatura y tiempo de calcinación en la formación de este tipo de películas. La caracterización de las películas se realizó a través de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para verificar la morfología de la superficie, por Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) se evaluó la proporción y distribución de elementos en la superficie de la película superhidrofóbica, por espectroscopía de fuerza atómica (AFM) se evaluó la topografía superficial de la película y mediante la Espectroscopía Fotoacústica (EFA) se determinaron las propiedades térmicas y espectros de absorción óptico. El sistema de medición del perfil de superficie DEKTAK³ se utilizó para obtener los valores de rugosidad de la película y por un procesamiento digital de imágenes se determinó el ángulo de contacto entre la gota y la película sintetizada.

CAPITULO



2

II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.1 Fenómenos de superhidrofobicidad en la naturaleza

La sorprendente repelencia al agua, la superhidrofobicidad, de algunas plantas han recibido gran interés. Las hojas de varias plantas como *Nelumbo Nucifera* (loto) (Figura 1), repollo, taro, berro, tulipanes y muchas otras, así como las alas de las mariposas (Goodwyn et al., 2009) y las piernas de los patinadores de agua (Gao and Jiang, 2004), son superficies hidrófobas y/o superhidrófobas.

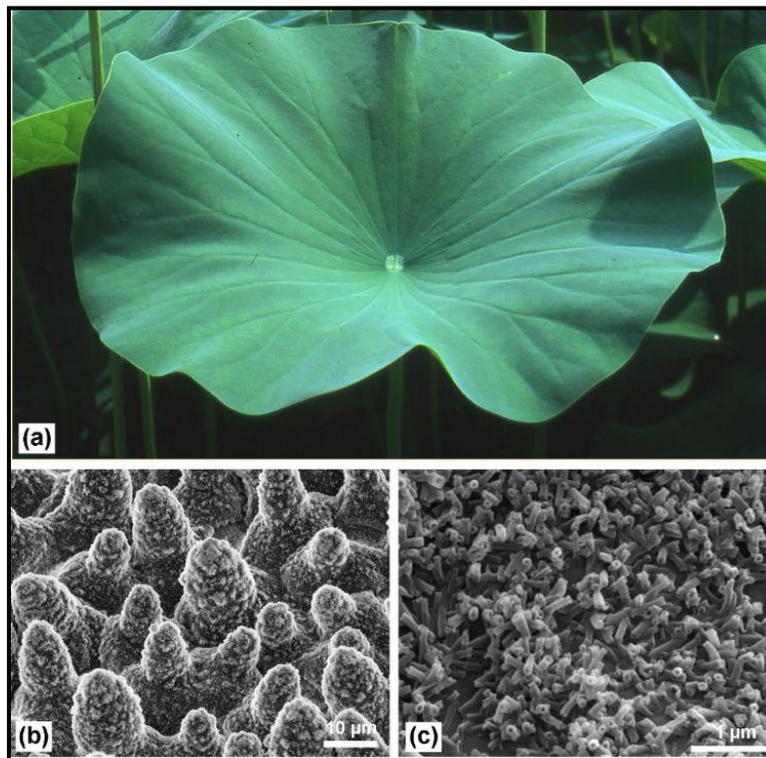


Figura 1. (a) Hoja de loto, muestra una extraordinaria repelencia al agua en su parte superior, (b) micrografía del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) muestra la estructura de la superficie y (c) tubos de cera de la parte superior de la hoja. Fuente: Ensikat et al. (2011).

Gao and Jiang (2004) demostraron que la estructura jerárquica única de las piernas de los patinadores de agua, están cubiertos por un gran número de pelos minúsculos (microseta) con nano-ranuras finas, es responsable de su resistencia al agua. El aire atrapado en los espacios entre la microseta y las nano-ranuras conduce a la propiedad superhidrófoba de las piernas, con un ángulo de contacto que se encuentra alrededor de 167° . Esto permite que los patinadores de agua sobrevivan en ella.

Bechert et al. (2000) confirmaron que la piel del tiburón está cubierta por pequeñas escamas dentales individuales denominadas dentículos dérmicos (pequeños dientes de piel), acanaladas con ranuras longitudinales (alineadas paralelamente a la dirección del flujo local del agua). Estas escamas ranuradas reducen la formación de vórtices presentes en una superficie lisa, dando lugar a que el agua se mueva eficientemente sobre su superficie.

Neinhuis and Barthlott (1997) reportaron los ángulos de contacto de agua de más de 200 especies de plantas e investigaron sus morfologías superficiales. Hay dos tipos diferentes de hojas de plantas repelentes al agua: el primer tipo son las hojas cubiertas de pelo, y el segundo tipo es hojas macroscópicamente lisas como Lotus (Otten and Herminghaus, 2004). Las gotitas de agua salen rodando por completo de las hojas de ambas plantas y sus superficies permanecen secas incluso después de fuertes lluvias.

Aunque muchas plantas han mostrado ángulos de contacto similares (alrededor de 160°), las hojas de loto han mostrado una mejor estabilidad y perfección como repelentes al agua. Estas observaciones han llevado al concepto del "Efecto Loto" y han hecho de la planta de loto un arquetipo y un modelo ideal para la superhidrofobicidad. Algunos trabajos hicieron evidente que el ángulo de contacto por sí solo no es suficiente para comparar la eficiencia de las muestras superhidrófobas. Muchos otros factores interfieren, como la morfología de la estructura epidérmica (superficie papilosa o no papilosa), los cristales de cera epicuticular nanoscópicos de las hojas y la estabilidad de la superhidrofobicidad en condiciones de condensación de humedad. Solamente la planta de loto no mostró ninguna pérdida significativa de la propiedad de repelencia de agua bajo estas condiciones.

Considerándolo todo, la forma única de sus papilas, las propiedades únicas de su cera epicuticular y su superhidrofobicidad estable han hecho de la hoja de loto un modelo sobresaliente para el desarrollo de muchas estructuras superhidrofóbicas.

2.2 Tipos de superficie según su mojabilidad

La clasificación del mojado de superficies es una de las cuestiones claves en la investigación de superficies superhidrofóbicas. Hasta ahora, se han desarrollado muchos métodos para clasificar la superhidrofobicidad de la superficie, tales como ángulo de contacto estático con el agua, el ángulo de inclinación y sensores espesor-corte de modo multiresonancia. Entre ellos, la medición del ángulo de contacto es el método principal para la clasificación de superficies superhidrofóbicas.

2.2.1 Ángulo de Contacto Estático con Agua (ACE)

En función al valor del ACE, el comportamiento de mojabilidad de la superficie se puede dividir en 4 regímenes diferentes (Mohamed et al., 2015) (Tabla 1). Los dos regímenes más convencionales son las hidrófila e hidrófoba, definidos en el intervalo de ángulos de contacto de $10^\circ < \theta < 90^\circ$ y $90^\circ < \theta < 150^\circ$, respectivamente. Existe también otra opinión sobre el borde entre las superficies hidrófilas e hidrófobas, que considera a 65° como punto de inflexión.

Los recubrimientos hidrofóbicos se utilizan intensivamente en muchas aplicaciones de ingeniería, mientras que, los recubrimientos hidrofílicos son ampliamente utilizados en las industrias de pinturas y barnices. A pesar de las aplicaciones de los regímenes hidrofílicos e hidrofóbicos, los otros regímenes superhidrofílicos y superhidrofóbicos, que son los que describen los extremos del comportamiento de mojabilidad superficial, son en su totalidad más interesantes.

La superhidrofilicidad, que se caracteriza por presentar un ACE en el intervalo de $\theta < 10^\circ$, dentro de 1 s (un segundo) de la mojabilidad inicial, describe un mojado casi perfecto. En contraste, la superhidrofobicidad, descrita por ACE de $\theta > 150^\circ$, describe un estado casi perfecto no-mojable.

Tabla 1. Tipos de superficie según el ACE

ACE [°]	Tipo de superficie
$\theta < 10^\circ$	Superhidrófila
$10^\circ < \theta < 90^\circ$	Hidrófila
$90^\circ < \theta < 150^\circ$	Hidrófoba
$\theta > 150^\circ$	Superhidrófoba

Los estados superhidrofóbicos pueden clasificarse adicionalmente considerando la histéresis del ángulo de contacto.

2.2.2 Histéresis del Ángulo de Contacto (HAC)

Al contrario de las superficies ideales, las reales no son perfectamente lisas, rígidas, u homogéneas química. Estas desviaciones de lo ideal producen un fenómeno denominado histéresis del ángulo de contacto, el cual se define como la diferencia entre los ángulos de contacto de avance (θ_a) y de retroceso (θ_r).

$$\theta_H = \theta_a - \theta_r \quad (1)$$

En términos más simples, la histéresis del ángulo de contacto es esencialmente el desplazamiento de una línea de contacto, ya sea por expansión o retracción de la gota.

Convencionalmente, la superhidrofobicidad significa tener una baja histéresis del ángulo de contacto ($\theta_H < 10^\circ$). La baja histéresis del ángulo de contacto de la superficie superhidrófoba es responsable de las propiedades de autolimpieza, lo que significa que una gota de agua puede rodar y rebotar fácilmente fuera de la superficie eliminando las partículas de polvo depositadas en la superficie. La razón física de la autolimpieza es la acción conjunta de una pequeña adherencia de partículas de polvo a la superficie y una alta fuerza capilar que actúa sobre las partículas de polvo en la interfase aire-agua. La autolimpieza es uno de los orígenes más importantes de la aplicación y función de las superficies superhidrofóbicas. Por lo tanto, se han desarrollado muchos métodos y técnicas para medir la histéresis del ángulo de contacto, incluyendo el ángulo de inclinación, el ángulo de avance/retroceso, las mediciones de ángulo de contacto con la solución de tensioactivo, MTSM, etc.

2.2.2.1 Ángulo de Inclinación (AI)

El ángulo de inclinación se refiere al ángulo crítico entre el sustrato y la horizontal, por debajo del cual comienza a moverse la gotita de agua al elevar un extremo del sustrato. Cuando el ángulo de inclinación de una superficie superhidrófoba es inferior a 10° , significa que esta superficie es una superficie auto-limpiante. Debe señalarse, sin embargo, que el ángulo de inclinación no es igual, sino que refleja, la diferencia entre los ángulos de contacto de avance y retroceso. La representación esquemática de las propiedades de autolimpieza y la relación entre el ángulo de avance, el ángulo de retroceso y el ángulo de inclinación se muestran en la Figura 2. Del lado izquierdo de la figura muestra una superficie hidrofóbica normal (ángulo de contacto θ_1) no tiene propiedad de autolimpieza. A medida que la superficie se inclina (θ_4) la gota de agua transporta el polvo a lo largo de la superficie (θ_2 y θ_3 son ángulos de retroceso y avance, respectivamente). Del lado derecho muestra una superficie superhidrofóbica que tiene la propiedad de auto-limpieza. La gota de agua descansa sobre la superficie en forma esférica, cuando la superficie se inclina a un pequeño ángulo (θ_5 ángulo de inclinación) la gota comienza a rodar fuera de la superficie llevando consigo todas las partículas de suciedad.

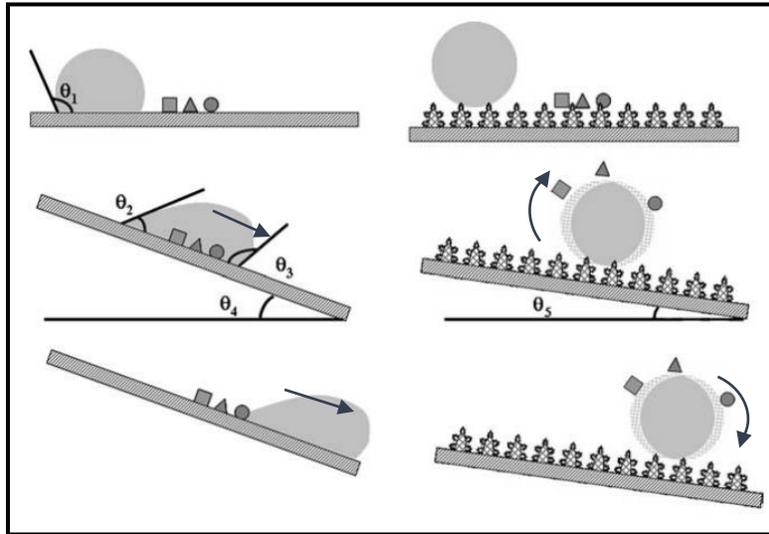


Figura 2. Gota de agua sobre una superficie hidrófoba normal (izquierda) y una superficie superhidrofóbica auto-limpiante (derecha). Fuente: Zhang et al. (2008)

2.3 ¿Qué es una superficie superhidrofóbica?

Una superficie superhidrofóbica se define arbitrariamente como una superficie que ejerce alta repelencia al agua y cuando presenta un ángulo de contacto mayor a 150° entre la superficie y una gota de un fluido que descansa sobre ella. Existen dos factores determinantes para que una superficie sea considerada superhidrofóbica, uno es la rugosidad de la superficie y el otro, la baja energía superficial la combinación de estos dos factores está relacionada con la superhidrofobicidad.

Cuando hablamos de rugosidad nos referimos a superficies no homogéneas en los cuales abundan gránulos, los cuales no permiten que la gota de agua se adhiera a la superficie, por ello superficies con cierto grado de rugosidad muestran propiedades de repelencia al agua al no tener sitios donde pueda quedar retenida la gota de agua (Neinhuis and Barthlott, 1997). Por otro lado, la energía de superficie también juega un papel muy importante en la superhidrofobicidad, ya que de ella depende la fuerza de atracción entre la superficie y la sustancia que va a interactuar con ella, en este caso, el agua. A baja energía superficial, la fuerza de atracción que ejerce la superficie sobre la gota de agua será menor, lo cual origina que la gota de agua no se adhiera, permitiéndole así que esta se desplace libremente por la superficie. Entonces cuando se tiene una superficie rugosa y logramos minimizar su energía superficial obtenemos una película superhidrofóbica con características mejoradas.

2.4 Teoría de superficies superhidrófobas

En esta sección se presentan y discuten las teorías y los fundamentos del mojado de una superficie rugosa y las ecuaciones que rigen el ángulo de contacto de un líquido.

2.4.1 Ecuación de Young

Los átomos o moléculas en la superficie de los sólidos o líquidos poseen menos enlaces con los átomos vecinos que aquellos en el interior, y por lo tanto, tienen una mayor energía. Esta energía superficial o tensión superficial, γ , es igual al trabajo requerido para crear una unidad de área de la superficie a presión y temperatura constante, y se mide en N/m. Los valores de la tensión superficial de algunos materiales a 20 °C que se encuentran en la literatura, se enumeran en la tabla 2.

Tabla 2. Tensión superficial de líquidos a 20 °C

Líquido	γ (mN/m)
Agua	72.8
Acetona	23.70
Acetato de etilo	23.9
Benceno	28.85
Etanol	22.4
Éter etílico	17.01
<i>n</i> -hexano	18.43
Tolueno	28.5
Polietileno PE	33.2
Polipropileno PP	28.0
Cloruro de polivinilo PVC	39.8
Teflón (politetrafluoretileno PTFE)	19
Silicona (polidimetilsiloxano PDMS)	19
Fluorosilicona	14.7
Vidrio	70.0
Acero, pre-tratado	45.0

Fuente: Mohamed et al. (2015)

Cuando una gota de líquido se coloca sobre una superficie sólida (Figura 3), el equilibrio de las superficies sólida y líquida se establecerá con un cierto ángulo denominado ángulo de contacto estático de agua (θ_0), dado por la ecuación de Young (1805).

$$\cos \theta_0 = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}} \quad (2)$$

Donde γ_{SA} , γ_{SL} y γ_{LA} son las tensiones superficiales entre sólido-aire, sólido-líquido y líquido-aire, respectivamente, y θ_0 es el ángulo de contacto con la superficie o ángulo de Young. La ecuación de Young para el ángulo de contacto (θ_0), solo puede aplicarse a una superficie plana, perfectamente lisa y químicamente homogénea.

El análisis no cambia en el caso de otro gas, distinto del aire. De otra manera el ángulo de contacto puede definirse como el ángulo entre la interfaz de líquido-aire y la interfaz del sólido-líquido cuando se coloca una gota de un líquido sobre una superficie sólida.

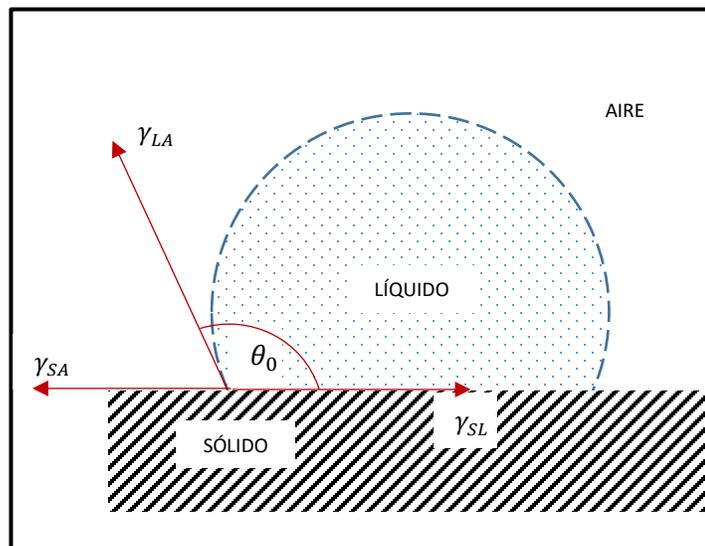


Figura 3. Modelo de Young, comportamiento de una gota de líquido sobre una superficie sólida lisa.

Al término $\frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}}$ de la ecuación (1) se le denomina mojabilidad μ , y con este parámetro la ecuación de Young quedaría.

$$\cos \theta_0 = \mu \quad (3)$$

- Cuando la mojabilidad μ es positiva ($\gamma_{SA} > \gamma_{SL}$) se dice el líquido moja, la superficie es hidrófila.
- Cuando la mojabilidad μ es negativa ($\gamma_{SA} < \gamma_{SL}$) se dice que el líquido no moja, la superficie es hidrófila.

La ecuación de Young indica cómo se extiende un líquido sobre una superficie, es invariante en presencia de gravedad y sólo es válida para superficies ideales, que por definición, son superficies lisas, homogéneas, no porosas, rígidas y químicamente inertes. Una superficie con estas propiedades no existe en la naturaleza, por lo que la ecuación de Young no es válida para superficies reales y por lo tanto el ángulo de Young es un ángulo inaccesible experimentalmente. Sin embargo, todas las superficies tienen defectos e imperfecciones que contribuyen a la rugosidad de la superficie, y esta rugosidad contribuirá al comportamiento de mojado de la superficie (Patankar, 2004). En vista de esta modificación de la mojabilidad inducida por la rugosidad, se han desarrollado dos modelos bien establecidos para tener en cuenta estos efectos: el modelo Wenzel y el modelo Cassie-Baxter.

2.4.2 Ecuación de Wenzel

En las superficies rugosas (Figura 4), la ecuación de Young ya no se aplica, Wenzel (1936) propuso un modelo para describir el ángulo de contacto, θ , con una superficie rugosa, relacionándolo con el de una superficie plana θ_0 . Modificó la ecuación de la siguiente manera.

$$\cos \theta_W = r \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}} = r \cos \theta_0 \quad (4)$$

En esta ecuación, θ_W es el ángulo de contacto aparente en una superficie rugosa, θ_0 es el ángulo de contacto de Young sobre una superficie lisa y r es el parámetro de la rugosidad superficial o razón de rugosidad, definido como la relación de una superficie real y la superficie proyectada ($r = 1$, para superficies perfectamente lisas, y $r > 1$ para superficies rugosas).

$$r = \frac{\text{Superficie Real}}{\text{Superficie Proyectada}} = \frac{A_{SL}}{A_P} \quad (5)$$

Puesto que $r > 1$, la rugosidad de una superficie hidrofóbica ($\theta_0 > 90^\circ$) aumenta el ángulo de contacto y hace que la superficie sea más hidrofóbica, mientras que en una superficie hidrófila ($\theta_0 < 90^\circ$) la rugosidad tiene un efecto contrario, disminuyendo θ_0 y produciendo una superficie más hidrófila. La ecuación de Wenzel es aplicable para aquellas situaciones donde el líquido penetra totalmente en la rugosidad de la superficie, de manera que no quedan burbujas de aire atrapadas entre el sólido y el líquido. Estas situaciones tienen lugar en condiciones de alta rugosidad dando lugar al fenómeno de la superhidrofobicidad.

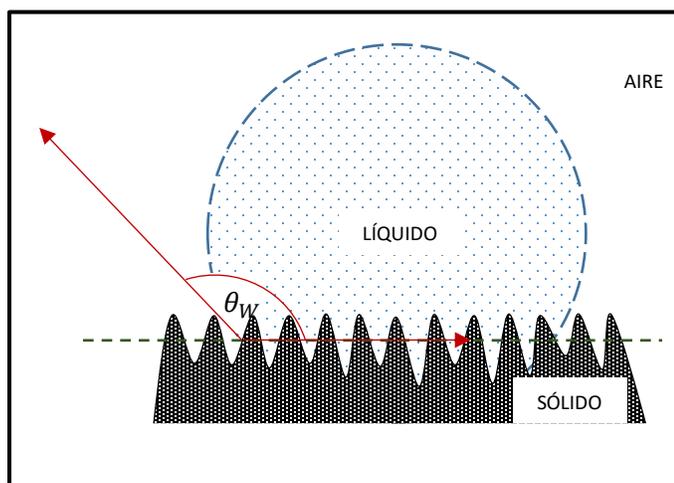


Figura 4. Modelo de Wenzel, comportamiento de una gota de líquido sobre una superficie rugosa, el líquido penetra en los picos.

2.4.3 Ecuación de Cassie-Baxter

El estado de Cassie-Baxter, también conocido como estado compuesto o heterogéneo, es un estado mojable en el que se considera que las ranuras bajo la gotita están llenas de aire en lugar de líquido, como se muestra esquemáticamente en la Figura 5. Este estado es descrito por primera vez por Cassie and Baxter (1944). En este caso, la interfaz sólido-líquido es en realidad una interfaz que consta de dos fases, a saber, una interfaz sólido-líquido y una interfaz líquido-aire. Y el ángulo de contacto aparente es la suma de todas las contribuciones de las diferentes fases como se describe a continuación:

$$\cos \theta_{C/B} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (6)$$

Donde $\theta_{C/B}$ es el ángulo de contacto aparente, f_1 y f_2 son las fracciones superficiales de la fase 1 y fase 2, respectivamente, con $f_1 + f_2 = 1$. θ_1 y θ_2 son los ángulos

de contacto en la fase 1 y fase 2, respectivamente. Esta ecuación es la forma general, que también se aplica cuando no hay rugosidad.

Para el caso de una interfaz compuesta, mostrada en la figura 5, la primera fracción corresponde a la interfaz sólido-líquido ($f_1 = f_{SL}$; $\theta_1 = \theta_W$) y la segunda fracción a la interfase líquido-aire ($f_2 = f_{LA} = 1 - f_{SL}$; $\theta_2 = 180^\circ$ (ángulo de contacto con el aire)). Combinado las ecuaciones (3) y (5) da lugar a la ecuación de Cassie y Baxter, y el ángulo de contacto resultante puede calcularse de la siguiente manera:

$$\cos \theta_{C/B} = r f_{SL} \cos \theta_0 + f_{SL} - 1 \quad (7)$$

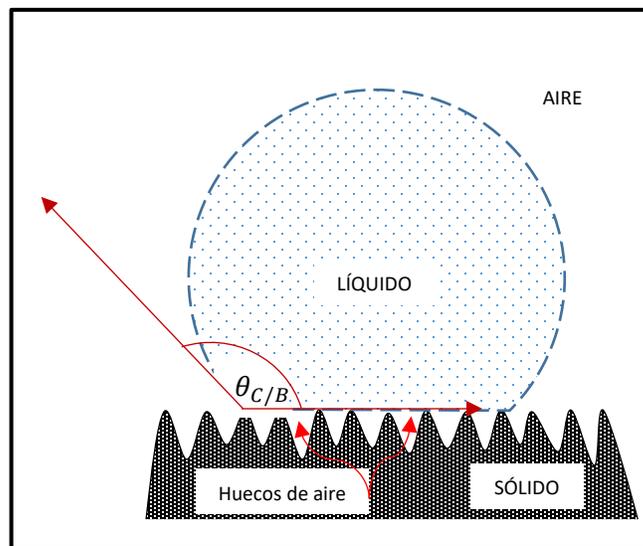


Figura 5. Modelo Cassie-Baxter para la interfaz compuesta con huecos de aire.

De acuerdo con la ecuación (7), para una superficie hidrófoba ($\theta_0 > 90^\circ$), el ángulo de contacto aumenta con un aumento de f_{SL} conduciendo así a una superficie más hidrófoba. Para una superficie hidrófila ($\theta_0 < 90^\circ$), el ángulo de contacto también puede aumentar con f_{SL} . Boinovich and Emelyanenko (2008) revisaron la teoría y los fundamentos de los materiales hidrofóbicos con más detalle.

Se puede concluir que el modelo de Cassie-Baxter es un modelo más general que puede usarse para predecir regímenes de mojado completos de extremo bajo a extremo alto, mientras que el modelo de Wenzel sólo puede predecir regímenes mojable homogéneos moderados entre los dos extremos. A partir del modelo de Cassie-Baxter, se puede observar que una reducción en la fracción sólida y un aumento en la fracción de aire

aumentarían la repelencia al agua de una superficie independientemente de si la superficie es hidrófoba o hidrófila.

2.4.4 Transición entre los estados de Cassie y Wenzel

En general, las gotas de líquido en el estado de Wenzel en las superficies rugosas muestran alto valor de ángulo de deslizamiento que en el estado de Cassie (Barbieri et al., 2007). En realidad, el modo de contacto sólido/líquido cambiará del estado de Cassie al estado de Wenzel en las condiciones de presión de las gotitas, impacto o vibración (Lafuma and Quéré (2003); Jung and Bhushan (2009)). Además de las transiciones de estado, recientemente, Koishi et al. (2009) mostró que los dos estados pueden coexistir en una superficie de nanopilares. Ellos mostraron la evidencia de simulación de la coexistencia del estado de Wenzel/Cassie para las gotitas de agua sobre una superficie hidrofóbica con pilares. Generalmente existe una altura crítica del pilar más allá de la cual las gotas de agua sobre superficies hidrófobas de pilares pueden estar en el estado biestable Wenzel/Cassie, dependiendo de la ubicación inicial de las gotitas.

2.5 Métodos de síntesis utilizadas para las superficies superhidrofóbicas

Las teorías de Wenzel y Cassie-Baxter han señalado que una superficie rugosa es el foco primario para aumentar la hidrofobicidad y la hidrofiliidad. En la práctica, los métodos para la preparación de superficies superhidrofóbicas se pueden clasificar básicamente en dos direcciones, incluyendo métodos físicos y químicos en general: aproximaciones descendentes (top-down) y ascendentes (bottom-up). Se han utilizado diversos materiales para preparar superficies superhidrofóbicas que incluyen tanto materiales orgánicos como inorgánicos. Para materiales poliméricos, que son generalmente inherentemente hidrófobos, la fabricación de la rugosidad superficial es esencial. Para los materiales inorgánicos, que son generalmente hidrófilos, se debe realizar un tratamiento hidrofóbico superficial después de fabricar las estructuras superficiales. Se han investigado y descrito varias técnicas para la preparación de superficies superhidrofóbicas. Una breve descripción y el uso de algunas técnicas importantes para fabricar superficies superhidrofóbicas se presentan en las subsecciones siguientes con sus ventajas y limitaciones.

2.5.1 Solidificación de cera

La solidificación de la cera fue utilizada primero por Onda et al. (1996) para formar una superficie fractal. Se sumerge una placa de vidrio en dímerno de alquilceteno (AKD) fundido, que se calienta a 90 °C, y después se enfría a temperatura ambiente en una atmósfera de gas N₂ seco. AKD experimenta un crecimiento fractal cuando se solidifica. AKD es una especie de cera, cuyo ángulo de contacto sobre una superficie plana es de 109°. Cuando forma una superficie fractal, la mojabilidad superficial cambia de hidrófoba a superhidrófoba con un ángulo de contacto de 174°. Este es un método simple, pero está limitado a unos pocos materiales.

2.5.2 Litografía

La litografía es un método útil para fabricar superficies rugosas con estructuras regulares. Por ejemplo, Öner and McCarthy (2000) han empleado la fotolitografía para transferir los patrones de máscaras sobre obleas de silicio. Posteriormente, se puede obtener una superficie superhidrófoba hidrofobizando la oblea de silicio usando química de silanización. Shiu et al. (2004) han utilizado el revestimiento por centrifugación de bolitas de poliestireno monodisperso para litografía para obtener un patrón de matrices de nanoesferas periódicas de gran área. Después del tratamiento mediante grabado con plasma de oxígeno, las formaciones de nanoesferas se recubren con una película de oro de 20 nm de espesor y se modifican adicionalmente con octadecanotiol. De esta manera, se fabrica una superficie superhidrofóbica bien ordenada y sintonizable cuyo ángulo de contacto con el agua es de 132° a 170°. Recientemente, la litografía de nanoimpresión y los pulsos láser de femtosegundos también se han desarrollado para formar superficies estructuradas. Además de los métodos físicos anteriores, se emplea un ataque químico para la rugosidad superficial en metales policristalinos, tales como aluminio, cobre y zinc. En comparación con los métodos físicos, el grabado químico es una técnica simple, pero genera estructuras superficiales irregulares. En general, el método de litografía es demasiado complicado para formar superficies superhidrófobas a gran escala.

2.5.3 Deposición química en fase vapor (CVD)

Los bosques de nanotubos de carbono son una matriz estructurada útil para imitar el efecto de loto y la fabricación de un bosque de nanotubos de carbono regular se basa en diferentes métodos de deposición química de vapor (CVD). Aunque existe una variedad de métodos diferentes, la CVD potenciada por plasma es una técnica que produce nanotubos

de carbono perfectamente alineados y desembragados con altura y diámetro controlados. Shiu et al. (2004) han creado una superficie superhidrofóbica utilizando la rugosidad nanométrica inherente a un bosque de nanotubos de carbono alineado verticalmente junto con un recubrimiento de PTFE hidrófobo. El desarrollo de CVD potenciado por plasma de microondas, utilizando compuestos de organosilicio y gas Ar como materiales de partida a baja temperatura, ha sido desarrollado por Wu et al. (2002) para preparar películas ultra-repelentes al agua. Las películas producidas de este modo son blandas, sin embargo, y la durabilidad mecánica no se satisface. A continuación, han mejorado su método utilizando CO₂ como un gas aditivo y obtenido película ultra-repelente al agua con mayor durabilidad mecánica. La deposición física en fase vapor (PVD) también se utiliza para generar películas de características ordenadas con textura. Por ejemplo, las superficies superhidrófobas de n-hexatriacontano se pueden obtener directamente mediante PVD.

2.5.4 Método de plantilla

Las membranas porosas con varios diámetros pueden actuar como plantillas para la fabricación de estructuras de matriz con dibujos. Por ejemplo, Feng et al. (2002) establecieron un proceso de extrusión simple con una membrana de óxido de aluminio anódico como plantilla para la formación de nanofibras alineadas de poliácridonitrilo. Las nanofibras alineadas se pueden obtener fácilmente usando plantillas con diferentes diámetros de poro, y este proceso puede aplicarse a diferentes precursores de polímeros, tales como poli (alcohol vinílico). Posteriormente, se demostró un método simple de "prensa de laminación de plantillas" para fabricar la formación de nanopilares de policarbonato bien alineadas a gran escala.

2.5.5 Reformulación de polímeros

La reconformación de polímeros es un método simple y económico para la formación de películas de polímero rugoso y poroso, que conduce a la fabricación de superficies superhidrófobas. Por ejemplo, Erbil et al. (2003) seleccionaron disolventes adecuados y temperatura, para hacer una solución de polipropileno para la fabricación de una película de colada, seguido de evaporación rápida del disolvente para hacer rugosa la superficie. De este modo, se obtuvo una película porosa de tipo gel con un ángulo de contacto de 160°. Pueden aplicarse métodos similares a una variedad de superficies siempre y cuando la mezcla de disolventes no disuelva los materiales subyacentes, tales como polietileno de baja densidad y poli (cloruro de vinilo). La separación de fases también

puede conducir a la reconfiguración del polímero que es útil para controlar la microestructura superficial. Por ejemplo, Nakajima et al. (2000) han utilizado la separación de fases de ortosilicato de tetraetilo inducida por la adición de un polímero acrílico para fabricar películas delgadas superhidrófobas con transmisión de luz visible. Más tarde, Xie et al. (2004) demostraron que se puede obtener una película biónica de microprotuberancias cubiertas por una nanoestructura de polímeros de baja energía superficial en un proceso de una etapa con el uso de autoagregación de poli(metacrilato de metilo), combinado con una separación de fase a nanoescala de extremos de flúor poliuretano durante la evaporación del disolvente.

2.5.6 Sublimación

Para un material de formación de poros sublimable, el método de sublimación se puede emplear para proporcionar rugosidad sobre las superficies. La rugosidad de la superficie se imparte a las películas de boehmita y de sílice mediante la sublimación del acetilacetato de aluminio (ACA) durante la calcinación, y las películas superhidrófobas transparentes de estos materiales se preparan mediante recubrimiento posterior con fluoroalquilsilano (Nakajima et al., 1999). Además, las películas delgadas superhidrófobas transparentes con fotocatalizador de TiO_2 se preparan utilizando un material de sublimación y posterior recubrimiento de un (fluoroalquil) silano.

2.5.7 Electrodinámica / Electrospinning

Electrospinning es un método simple pero versátil para producir fibras continuas con diámetros que van desde el nanómetro hasta la escala submicrónicas. Es un proceso de extrusión en el que se aplica una polarización eléctrica desde la boquilla de extrusión y una placa de recogida conectada a tierra. Pullulan (PULL) es un polímero natural y recientemente Islam et al. (2010) prepararon la membrana superhidrófoba (PULL) por el electrospinning del silicio fluorado PULL funcionalizados. Se observó que tanto el 9% y 12% en peso de las membranas PULL sólo pueden alcanzar ángulos de contacto inferiores a 150° mediante electrospinning de soluciones puras de PULL. Las membranas superhidrófobas con ángulos de contacto de 155° hasta 151° se lograron por electrospinning 9% y 12% en peso de PULL acoplado con silano fluorado, respectivamente.

Las fibras electrohiladas en la oblea de silicio PS fue sintetizada por Kang et al. (2008) exhibieron superhidrofobicidad debido a la estructura protuberante única formada en su superficie, que es similar a la estructura jerárquica de la hoja de loto. Park et al. (2010b)

demonstraron la fabricación de esteras nanofibras superhidrófobas, resistentes al disolvente, mecánicamente robustas por electrospinning de poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF) en presencia de material de silano inorgánico, ortosilicato de tetraetilo (TEOS). La resistencia a los disolventes y la resistencia mecánica de las esteras nanofibras se mejoraron mediante la cristalización de fibras hiladas de PVDF o la incorporación de un sol TEOS en la matriz nanofibrosa. Las esteras nanofibras de electrospun produjeron un ángulo de contacto de agua de 156° que no varió con el contenido de TEOS.

2.5.8 Técnica de plasma

La técnica del plasma es una forma sencilla de preparar superficies que no mojan. Puede proporcionar el material preparado con rugosidad superficial y recubrimientos de baja energía superficial simultáneamente. Washo (1982) introdujo el proceso de polimerización de vapor de polímero de plasma para fabricar superficies superhidrófobas compuestas de revestimientos de PTFE. Posteriormente, se informó una serie de trabajos para fabricar revestimientos superhidrófobos de polímero fluorado mediante tratamiento con plasma de las superficies. Debido a que la rugosidad superficial de los revestimientos fabricados por tratamiento con plasma se sintoniza fácilmente, este método es una manera apropiada de preparar recubrimientos superhidrófobos con propiedades ópticas especiales que tienen requisitos estrictos sobre la rugosidad de la superficie.

2.5.9 Proceso Sol-gel

El método sol-gel es un procedimiento eficiente, de bajo costo, baja temperatura/presión y puede producir superficies rugosas en una variedad de óxidos. Este enfoque es un proceso muy versátil para la preparación de películas superhidrófobas o materiales a granel. La rugosidad de la superficie obtenida con este proceso puede modificarse fácilmente modificando simplemente la composición de la mezcla de reacción y el protocolo seguido. Los revestimientos de sílice son los más utilizados en el método sol-gel. Los procesos Sol-gel pueden producir superficies rugosas sobre una variedad de óxidos tales como sílice, alúmina y titanio (Roig et al., 2004). Tadanaga et al. (1997) han fabricado películas delgadas de alúmina con una rugosidad de 20-50 nm sumergiendo películas de gel de alúmina porosa en agua hirviendo. Después de depositar una capa de silano fluorado, los recubrimientos preparados presentan propiedades superhidrófobas. Este enfoque es un proceso muy versátil para la preparación de películas delgadas superhidrófobas o materiales a granel. El proceso sol-gel puede formar un recubrimiento

superficial plano, recubrimiento de xerogel o recubrimiento de aerogel dependiendo de las condiciones del proceso; tanto el xerogel como el aerogel muestran superficies rugosas o fractales. Debe observarse que ajustando la escala de la rugosidad superficial, el revestimiento superhidrófobo fabricado por el método sol-gel puede ser transparente. Por lo tanto, el método sol-gel es otro candidato para la fabricación de superficies superhidrófobas transparentes.

2.5.10 Métodos electroquímicos

Métodos electroquímicos son ampliamente utilizados para formar estructuras ásperas. Por ejemplo, se han depositado electroquímicamente grupos de oro dendrítico sobre la matriz de una multicapa de polielectrolito. En este experimento se observó que la rugosidad superficial de las nanoestructuras de oro dependía del tiempo de deposición y del voltaje de deposición. Además, aprovechando el hecho de que la deposición electroquímica es independiente de la forma y el tamaño del sustrato, hemos fabricado revestimientos superhidrófobos sobre hilos de oro, con el objetivo de imitar las patas de los patinadores de agua. Pueden emplearse métodos similares para fabricar superficies superhidrófobas de plata, óxido de cinc y cobre. Además de la deposición electroquímica, muchos otros métodos electroquímicos también se han utilizado para formar superficies superhidrófobas, tales como métodos oxidados anódicamente, galvanoplastia química no eléctrica, polimerización electroquímica y reacciones de celdas galvánicas. Zhang et al. (2008) han desarrollado una ruta fácil para la fabricación de una superficie superhidrófoba estable sobre sustratos de plaquitas de silicio tipo p (100) a través de una reacción de celda galvánica, que se logra sumergiendo simplemente obleas de silicio en una solución mixta de HF y AgNO_3 . Además, las morfologías de las micro/nanoestructuras de plata se pueden controlar mediante la concentración de AgNO_3 , la temperatura de la solución y el tiempo de deposición.

2.5.11 Síntesis hidrotérmica

La síntesis hidrotérmica es un método útil para la preparación de nanomateriales con morfologías nuevas e interesantes. Gu et al. (2010) prepararon con éxito películas de nanoestructura de WO_3 superhidrófobas sobre placas de alúmina y láminas de tungsteno por un fácil método hidrotérmico. Mediante el control del proceso de adsorción/desorción del n-dodecanotiol asociado con los depósitos de Ag sobre las superficies de nanoestructura WO_3 , se realizaron cambios rápidos de mojabilidad reversible entre la

superhidrofilicidad y la superhidrofobicidad. Significativamente, se tarda sólo 25 minutos para cumplir con el cambio de mojabilidad de superhidrofilicidad a superhidrofobicidad, y sólo 30 s para terminar el cambio invertido. Se espera que los cambios de mojabilidad reversibles rápidos de superficies WO_3 entre dos casos extremos encuentren aplicaciones en dispositivos inteligentes. Xu and Cai (2008) emplearon un método hidrotérmico para crear superficies superhidrófobas sobre tejidos de algodón. En primer lugar, se prepararon nanocristales de ZnO y se aplicaron a fibras de algodón. A continuación, se fabricaron matrices orientadas de nanovarillas de ZnO sobre las fibras para formar rugosidad a nanoescala. Finalmente, las telas obtenidas fueron modificadas por dodeciltrimetoxisilano para obtener superficies superhidrófobas. Este método mostró muy buena reproducibilidad e implicó equipos de laboratorio de bajo costo usados para procesamiento textil convencional. Wu et al. (2010) fabricaron una superficie con estructura de ZnO micro y nano escala por método hidrotérmico alcalino. El ángulo de contacto con el agua en esta superficie de doble rugosidad era bajo (hasta $\sim 0^\circ$), pero después del recubrimiento con Teflón por rotación, el ángulo de contacto se incrementó a $\sim 168^\circ$. Los estudios microestructurales mostraron una "rosa" como la estructura de superficie de cristal de ZnO, que era responsable de superhidrofilicidad y superhidrofobicidad. La superficie preparada mostró también una alta estabilidad química incluso después de sumergir la muestra en agua durante 15 días. El método es simplemente controlable, rentable y tiene una amplia gama de aplicaciones potenciales tales como el recubrimiento superhidrófobo auto-limpiante en grandes áreas de diferentes sustratos. Song et al. (2010a) presentaron un método directo de síntesis hidrotérmica in situ para construir micro/nano-copos en forma de flor tridimensional (3D) sobre una superficie de placa de hierro. La micro/nanoestructura de la superficie se controló fácilmente ajustando la temperatura de reacción y la concentración de precursor. Después de la modificación química con viniltroxisilano (VTS), la superficie resultante cubierta por flores como micro/nanocopos reveló superhidrofobicidad.

2.5.12 Métodos capa por capa (LBL)

La técnica capa por capa (LBL) ha sido ampliamente para lograr varios nano/micro-estructuras, y también se ha utilizado en la fabricación de superficies superhidrófobas. El primer ejemplo de un revestimiento superhidrófobo creado usando la técnica LbL fue informado por Soeno et al. (2003). Ensamblaron una multicapa de polielectrolito que contenía nanopartículas de SiO_2 a través del proceso LbL y luego calentaron la película multicapa hasta 650°C para crear una morfología superficial adecuada para la

superhidrofobicidad. Más tarde, Zhang et al. (2004), Zhai et al. (2004), Jisr et al. (2005) y Ji et al. (2006) entre otros, desarrollaron la técnica LbL para fabricar más superficies superhidrófobas. Debe señalarse que este método puede usarse para fabricar superficies superhidrófobas en superficies no planas.

2.5.13 Reacción en una olla

Con el fin de realizar aplicaciones prácticas, los métodos de fabricación de revestimientos superhidrófobos deben ser baratos y fáciles como sea posible. La "reacción en una olla" se ajusta a esta tendencia para hacer el proceso de fabricación fácil y ampliamente factible. "Una olla" significa que todos los reactivos en la reacción se mezclan para generar el producto final con una o muy pocas etapas de reacción. Aprovechando este concepto, se han descrito varios ejemplos de revestimientos superhidrófobos. Uno de los ejemplos es sumergir una placa de cobre en una solución de etanol de ácido n-tetradecanoico de cierta concentración durante el tiempo apropiado. El ácido graso graba gradualmente la superficie de cobre para formar grupos de $\text{Cu}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO})_2$, que proporcionan simultáneamente la rugosidad de la superficie y los revestimientos de baja energía superficial requeridos por la superhidrofobicidad (Wang et al., 2006). Muy recientemente, Chen et al. (2007) informaron su método de fabricación de recubrimientos superhidrófobos que también utilizan una reacción en una olla. Mezclan la sal de Cd o Zn con n-dodecanotiol con una relación molar de 1:2 en solución de etanol y obtienen directamente un alto rendimiento de dodecanotiolatos de metal. Sin más pasos de procesamiento, el recubrimiento preparado presenta excelente superhidrofobicidad.

2.5.14 Proceso de grabado

El grabado es otro método simple y eficiente para producir recubrimientos superhidrófobos con superficies rugosas. Diferentes técnicas de grabado, tales como química, plasma y grabado con láser se han utilizado recientemente (Dong et al., 2011).

Song-Mei et al. (2012) utilizaron ácido clorhídrico como solución de grabado químico para preparar la superficie superhidrófoba sobre la aleación de aluminio AA2024. Se ha demostrado que la rugosidad depende del tiempo de grabado químico. Se consiguió un ángulo de contacto mayor de 150° a un tiempo de dekapado de más de 3 min. Pan et al. (2010) establecieron una técnica simple de grabado de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y de ácido nítrico asistido por ultrasonidos HNO_3 para fabricar una superficie rugosa

sobre el sustrato de cobre. Se obtuvo un recubrimiento superhidrófobo con un ángulo de contacto de alrededor de 155° .

Gao et al. (2012) fabricaron una superficie rugosa sobre el sustrato de zinc usando un reactor de plasma de electrólisis de descarga luminosa (GDEP) para grabar. Este aparato consiste en una unidad de alimentación de alto voltaje y dos electrodos sumergidos en una celda electroquímica separada por una pared dieléctrica con un diafragma. Shiu et al. (2005) desarrollaron un enfoque para la fabricación de superficies superhidrófobas sintonizables usando grabado con plasma de oxígeno. Se obtuvieron ángulos de contacto de agua de hasta 170° .

2.5.15 Reacción química húmeda

Para la adopción comercial e industrial de una funcionalidad superhidrofóbica verdaderamente a gran escala, multi-material y jerárquica, es ideal un revestimiento químico húmedo simple. Qi et al. (2009) demostraron una técnica simple para generar una superficie de silicio estructurada superhidrófoba y anti-reflectante a escala de oblea con ataque químico. Mediante el empleo del grabado KOH y el grabado catalítico de plata, se generaron estructuras jerárquicas piramidales sobre la oblea de silicio cristalino, que presentan fuertes propiedades anti-reflectantes y superhidrófobas después de la fluoración. Después del tratamiento con fluoroalquilsilano, la superficie estructurada presenta el ángulo de contacto de 169° y el ángulo de deslizamiento de menos de 3° . La duración del grabado con ayuda de plata juega un papel importante en las características superhidrófobas, que deben ser menores de 30 s, de lo contrario la estructura de la pirámide se dañará y la superhidrofobicidad se degradará. De la misma manera, se utilizó ácido monoalquilsulfónico para preparar superficies superhidrófobas estables y duraderas sobre sustratos de níquel con un proceso químico húmedo. Las microestructuras floridas se formaron gradualmente debido a la reacción química entre el Ni y el ácido monoalquilsulfónico, constituyendo un cobertor continuo (Li et al., 2007). Una estructura rugosa superhidrófoba fueron preparadas por Pan et al. (2010) en la oblea de cobre a través de HNO_3 técnica de grabado con la asistencia de bromuro cetiltrimetil de amonio (CTAB) y ultrasonificación. Después de la modificación con 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodeciltrietoxisilano (FDTES), la oblea de cobre mostró superhidrofobicidad estable. Microfosas densas y esféricas aparecieron en la oblea de cobre después de que fue grabado con ácido nítrico 5 M con 1.2 mM CTAB bajo ultrasonificación. Los estudios de microestructura indicaron que la

acción conjunta de CTAB y ultrasonificación causó la formación de microfosas densas y esféricas. Las superficies preparadas también mostraron propiedades superhidrófobas no sólo para el agua, sino también para los líquidos corrosivos. Estos resultados son muy importantes para el uso del cobre como materiales de ingeniería superhidrófobos tanto en un amplio rango de temperaturas como en los líquidos corrosivos con un amplio rango de pH. Tales propiedades superhidrófobas especiales son capaces de extender considerablemente la aplicación de cobre en muchos campos industriales importantes.

2.5.16 Método de separación de fases

Una separación de fases es un método simple y de bajo coste, se utiliza principalmente para preparar una membrana porosa de polímero. Khoo and Tseng (2008) prepararon con éxito nano-arquitecturas superhidrófobas de metiltriclorosilano 3D (MTS) sobre sustratos de vidrio y SiO₂ comercialmente disponibles con grandes variedades de morfologías mediante el control de varias variables de síntesis basadas en el método de separación de fases del reactivo MTS. La morfología de la nano-arquitectura MTS depende fuertemente de la concentración del reactivo, tiempo de reacción y humedad. Debido al efecto de la concentración, las nanoestructuras MTS evolucionaron de fibras discretas y cortas a cuasi-redes fibrosas aleatoriamente integradas y finalmente se desintegraron en fibras discretas más rugosas a medida que aumentaba la concentración. Song et al. (2010b) mejoraron el método de síntesis de 3,6-O-di-tertbutildimetilsilil quitosano (SC), este polímero se usó para preparar películas superhidrófobas duraderas utilizando un método de separación de fases simple y de bajo costo. La rugosidad de tales películas exhibió tres niveles de organización jerárquica y la película mostró propiedades hidrófobas extremas en toda la gama de pH.

2.5.17 Método de inmersión en solución

Un método de inmersión en solución es un procedimiento que ahorra tiempo y necesita reactivos baratos. El enfoque es bastante fácil de operar y no se requiere ninguna técnica o equipo especial. Kong et al. (2008) informaron un nuevo método de inmersión en solución para la fabricación de superficies superhidrófobas sobre sustratos de cobre. Se preparó una rodaja como el cristal de Cu₂(OH)₃NO₃ sobre la superficie de la lámina de cobre por inmersión secuencial en una solución acuosa de hidróxido sódico y nitrato cúprico y la estructura superhidrofóbica se modificó modificando la rodaja como cristal Cu₂(OH)₃NO₃ con 1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltrietoxisilano (FAS-17). Liu et al. (2008) fabricaron una

nueva arquitectura jerárquica de CuO consistente en nanoplacas y nanocintas densamente empaquetadas directamente sobre hojas de Cu mediante un proceso de inmersión en solución a temperatura ambiente. La película preparada ha demostrado una excelente superhidrofobicidad después de una modificación sencilla con cera comercial, que es un material barato de baja energía superficial. Liu et al. (2009) fabricaron películas superhidrófobas estables sobre sustratos de cinc mediante la técnica de inmersión simple en una solución metanólica hidrolizada de 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltriclorosilano [CF₃(CF₂)₅(CH₂)₂SiCl₃, PFTS], durante 5 días a temperatura ambiente, seguido por un corto recocido a 130 °C en aire durante 1 h. La película superhidrófoba proporciona un recubrimiento resistente a la corrosión eficaz para la interfase de zinc cuando se sumerge en una solución acuosa de cloruro de sodio (NaCl al 3%) durante casi un mes. Li et al. (2008b) utilizaron un reactivo resistente al agua, metil siliconato de potasio (PMS) comercialmente disponible para la fabricación de superficies superhidrófobas sobre materiales a base de celulosa a través del método de inmersión en solución. El silanol, que se formó mediante una reacción de una solución acuosa de PMS con CO₂, se ensambló sobre la superficie de la molécula de celulosa a través de interacciones de enlaces de hidrógeno, y los recubrimientos superhidrófobos se formaron mediante una reacción de policondensación posterior. Este proceso de reacción dio como resultado la unión covalente de una capa de polimetilsilésquioxano a las superficies de las fibras de celulosa. Se obtuvieron protuberancias uniformes de rugosidad a nanoescala con características de rugosidad inherentes a la microescala, lo que dio lugar a un carácter superhidrófobo, junto con una durabilidad satisfactoria.

2.5.18 Método de colado

En comparación con otros métodos sofisticados, el método de colado es simple y no necesita equipo especial o condiciones rigurosas. Hou et al. (2008) prepararon con éxito una película superhidrófoba compuesta, basada en polipropileno/metilsilicona utilizando un método de colada simple. La microestructura y el ángulo de deslizamiento de la superficie preparada fueron influenciados debido al cambio en la relación entre metilsilicona y polipropileno. La mojabilidad de la superficie preparada de acuerdo con la temperatura de secado.

Los experimentos de separación de líquidos mostraron que el material monolítico de PP se puede usar para separar la mezcla de agua y algunos disolventes orgánicos.

Steele et al. (2010) presentaron un proceso de revestimiento conformal para transformar las superficies con micro morfología inherente en superficies superhidrófobas con estructura de superficie jerárquica utilizando la colada en aerosol químico húmedo. Los recubrimientos nanocompuestos constituidos por nanopartículas de óxido de cinc y compuesto de nitrógeno cuaternario de organosilano se dispersan en solución para su aplicación. El revestimiento se aplica a un sustrato de polidimetilsiloxano con patrón micro con un conjunto regular de micropostes cilíndricos, así como una superficie con microestructura aleatoria con el fin de demostrar una no mojabilidad mejorada y un estado superhidrofóbico para gotitas de agua. Recientemente, Guo et al. (2011) fabricaron un recubrimiento de nanocompuestos superhidrófobo de SiO_2 / nailon 6,6 mediante un fácil proceso de colada. En comparación con el nailon puro 6,6 intrínsecamente hidrófilo, el recubrimiento preparado así mostró una propiedad superhidrófoba en el intervalo de pH de 1 a 14. También se encontró que los ángulos de contacto de agua resultantes de la superficie preparada eran siempre mayores que 159° , pero los ángulos de deslizamiento disminuyeron de aproximadamente de 33.40° a 1° , a medida que aumentaba el contenido de nanopartículas de SiO_2 . Este proceso podría aplicarse a otros polímeros hidrófilos para producir superficies superhidrófobas, extendiendo de este modo el uso de tales materiales para aplicaciones de súper mojado. Yang et al. (2009) formaron una película de CNT funcionalizada con polímero con propiedades superhidrófobas y transparentes fabricadas por suspensiones de CNT poliestireno de colada por pulverización en un paso. Dicha película mostró no sólo una propiedad superhidrófoba estable con un ángulo de contacto de agua de aproximadamente 160° y un ángulo de deslizamiento inferior a 3° sino también una alta transmitancia de luz en la región de luz visible.

2.5.19 Depósito galvánico no electrolítico

Métodos electroquímicos que implican reacciones galvánicas se han utilizado para fabricar superficies superhidrofóbicas (Shi et al., 2006). La deposición se produce espontáneamente cuando los iones metálicos están en contacto con un sustrato metálico de menor potencial de oxidación (ejemplo: Ag^+ con Cu). Por lo tanto, la deposición no electrolítica es un método económico y eficiente para hacer rugosos los sustratos metálicos. Normalmente, la energía superficial de las superficies modeladas disminuye con un compuesto de baja energía. Las superficies superhidrófobas se han preparado a partir de la deposición de plata sobre diferentes sustratos. Xu et al. (2009) prepararon películas delgadas de plata depositadas sin electrolisis sobre cobre. La película de plata tenía una

estructura en forma de pluma, y después de la modificación con n-octanotiol, se midió un ángulo de contacto de agua de aproximadamente 169° y un ángulo de deslizamiento de 2° . Por otra parte, también se produjeron películas de plata superhidrófobas en un proceso de una sola etapa mediante placas de cobre de inmersión en solución de nitrato de plata que contenía ácido benzoico (Sarkar and Saleema, 2010). Las superficies micro/nanoestructuradas eran como flores que mostraban un ángulo de contacto de agua de aproximadamente 162° con baja adherencia (ángulo de deslizamiento de aproximadamente 2°). Xu et al. (2012) fabricaron superficies superhidrófobas de Zn mediante deposición galvánica de plata y posteriormente hidrofobización. Se estudió la influencia de los parámetros de reacción sobre la mojabilidad de la película y la rugosidad de la superficie. En particular, estudiaron el efecto de la longitud de la cadena alquílica del tiol en la propiedad mojable de la superficie. Señalaron que la hidrofobicidad de la superficie aumentaba con la longitud de la cadena alquílica, y la superhidrofobicidad se alcanzaba con la cadena de dodecilo. Superficies de platino superhidrófobas han sido fabricadas sobre sustratos de cinc por (Ning et al., 2011). Las superficies se obtuvieron mediante una deposición de reemplazo en una etapa, y no se necesitó ninguna modificación adicional o post-tratamiento. Las superficies preparadas presentaron alta rugosidad y porosidad, caracterizadas por cavidades hexagonales de microescala asociadas a estructuras micro y nanoescalares similares a flores. El ángulo máximo de contacto con el agua alcanzado fue de aproximadamente 170° , y la gotita de agua se desprendió de la superficie.

2.5.20 Oxidación anódica

Técnicas de anodización se han utilizado ampliamente para hacer nanoestructuras porosas sobre sustratos metálicos como el aluminio (Mateo et al., 2010). Se conoce que este proceso produce, para el aluminio, nanoporos cilíndricos compactos en una geometría hexagonal. También se investigaron las propiedades icéfóbicas del aluminio anodizado (Momen et al., 2011). Jafari et al. (2010) fabricaron aleación de aluminio anodizado con estructuras como nido de pájaro. Después de pulverizar una fina capa de PTFE sobre la superficie rugosa, midieron un ángulo de contacto de agua de aproximadamente 165° con una histéresis baja ($\sim 3^\circ$) y una resistencia a la adherencia al hielo 3.5 veces inferior a una superficie de aluminio pulida. Cho et al. (2013) mostraron la posibilidad de modular los parámetros de anodización con el fin de crear nanoestructuras pilar sobre poros (POP). En realidad, mediante la modulación del voltaje de anodización, controlaban la morfología de las estructuras de los pilares creadas en la matriz hexagonal porosa auto-ordenada del Al

anodizado. Estas estructuras híbridas mostraron una alta hidrofiliidad, y después de recubrir una monocapa hidrófoba, se volvieron superhidrófobas y no mojadas (ángulo de contacto con el agua $\sim 170^\circ$ y ángulo de rodadura $\sim 0^\circ$). Recientemente, se han creado estructuras de pilares sobre óxido de aluminio anodizado poroso (AAO) mediante grabado químico (Park et al., 2010a). Lee et al. (2009) demostraron que las paredes de los poros AAO son más propensas al ataque químico que las superficies superiores. Cuando se forman nanopilares afilados en las superficies post-grabadas, se obtienen superficies superhidrófobas y de auto-limpieza. Una combinación de micro/nanoestructuras sobre sustratos de Al fue obtenida por Weibel et al. (2010). A través de un proceso de varios pasos. Según su enfoque, la superficie microestructurada de Al, mediante grabado químico, fue anodizada para crear características de Al_2O_3 nanoestructuradas. La superficie finalmente se hidrofobizó para obtener superficies superhidrófobas y auto-limpias. El titanio superhidrófobo se preparó mediante oxidación anódica seguida de hidrofobización. Mientras que este proceso es conocido por producir nanotubos de titanio (Balaur et al., 2005), la morfología de superficie de titanio/titanio anodizadas obtenidas por Zhang et al. (2011) mostraron cavidades e islas uniformemente distribuidas en la superficie. Después de la modificación con un perfluorosilano, la superficie mostró un ángulo de contacto con el agua de aproximadamente 160° . Además, la superficie preparada mostró buena resistencia a la corrosión. Los procesos anódicos electroquímicos se han utilizado para fabricar micro/nanoestructuras en varias otras superficies metálicas.

2.5.21 Pulverización

La pulverización es un método de un solo paso, ahorro de tiempo, bajo costo y reparable para la preparación de superficies superhidrófobas. Xu et al. (2011) fabricaron mallas de cobre superhidrófobo pulverizando uniformemente una emulsión de n-octadecanotiol y nitrato de plata en etanol sobre la malla de cobre con nitrógeno gaseoso mediante una pistola pulverizadora. Los alcanotioles contienen grupos alquilo de cadena larga que tienen baja energía superficial libre. Una ventaja de este método es que en el caso de daños mecánicos de la superficie, se puede reparar simplemente mediante pulverización parcial. De manera similar, Ogihara et al. (2013) preparó papel superhidrófobo utilizando mezclas que contenían nanopartículas y etanol, rociadas manualmente sobre papel a 20 cm de distancia con un vaporizador. En este caso, la energía superficial y la estructura de rugosidad podrían ser controladas por las condiciones de revestimiento por pulverización, tales como el tipo de nanopartículas y su tamaño.

2.6 Modificaciones de la energía superficial en superficies rugosas

En general, se han desarrollado dos enfoques principales para generar superficies superhidrófobas. Una es aumentar directamente la rugosidad superficial de los materiales de baja energía superficial, como se ha descrito anteriormente; La otra es fabricar una rugosidad superficial adecuada con ciertos materiales y luego modificar la superficie preparada con materiales de baja energía superficial. Este último método ya no se limita a materiales de baja energía superficial, pero puede extender la formación de superficies superhidrófobas a muchos sistemas. Hasta ahora, se han desarrollado diversos recubrimientos de baja energía de superficie (figura 4) para modificar las superficies rugosas orgánicas e inorgánicas, lo que conduce a la fabricación de superficies superhidrofóbicas.

2.6.1 Monocapa auto-ensamblada de alcanotioles

Las monocapas autoensambladas (SAMs) son conjuntos moleculares que se forman espontáneamente mediante la inmersión de un sustrato apropiado en una solución de un tensioactivo activo en un disolvente orgánico. Los alcanotioles son una clase de tensioactivo activo que lleva una cadena alquílica hidrófoba y un grupo tiol como un anclaje superficial. Nuzzo et al. (1987) fueron los primeros en introducir SAMs de alcanotioles sobre superficies doradas. Además, Love et al. (2005) desarrollaron microcontacto litografía para formar superficies con dibujos sobre la base de SAMs para el ajuste de las propiedades de mojado superficial. Se han empleado n-dodecanotiol para modificar la superficie rugosa de los agregados de oro o plata, fabricados por deposición electroquímica. El experimento muestra que los ángulos de contacto pueden alcanzar alrededor de 156° con una gotita de 4 μl después de la modificación por SAMs de n-dodecanotiol en los agregados de plata.

La introducción del recubrimiento de baja energía superficial puede conducir no sólo a la formación de superhidrofobicidad, sino también a la fabricación de una superficie superhidrofóbica que responde al medio ambiente. Por ejemplo, hemos diseñado y sintetizado una nueva molécula reactiva de superficie, un alcanotiol que lleva un grupo de ácido benzoico (MUABA). El cambio de conformación puede ser esencial para el gran cambio de ángulo de contacto con el pH. Bajo condiciones de pH 1, es probable que los grupos fenilo no polares de la monocapa estén situados en la superficie más externa de los MUABA SAMs en contacto con agua; bajo condiciones de pH 13, los grupos de ácido carboxílico se ionizan, induciendo un cambio en la disposición de monocapa exponiendo

los grupos carboxilato a la fase acuosa (Jiang et al., 2006). Después de la modificación de la superficie rugosa con este compuesto, presenta grandes cambios en el ángulo de contacto en función del pH, desde casi superhidrofóbico a superhidrófilo.

2.6.2 Monocapa auto-ensamblada de silanos orgánicos

SAMs de silanos orgánicos fueron introducidos por primera vez por (SAGIV, 1980). Aprovechando la hidrofobicidad de su cadena de alquilo, se utilizó un silano orgánico para modificar superficies que portaban grupos hidroxilo, tales como obleas de silicio, diapositivas de vidrio, nanopartículas de silicio y zeolita, para crear recubrimientos de baja energía superficial. Por ejemplo, hemos demostrado que después de la modificación de una SAM de octiltrimetoxisilano en la superficie de las microestructuras de rosa, la humectación superficial puede sufrir un cambio notable de superhidrofilicidad a superhidrofobicidad con un ángulo de contacto de hasta 154° y un ángulo de inclinación inferior a 3° . Además de los alquil silanos, los silanos perfluorados también se usan ampliamente para ajustar las propiedades de humectación de la superficie.

2.6.3 Monocapa auto-ensamblada de ácidos grasos

El ácido graso es otro agente tensioactivo activo importante para obtener recubrimientos de bajo nivel de energía en la fabricación de superficies superhidrófobas. Zhou y compañeros de trabajo han utilizado ácido láurico para modificar la superficie del hidróxido de cobalto tipo brucita, y obtuvo una superficie superhidrofóbica. Mediante la modificación de superficies de cobre con ácidos grasos que llevan diferentes longitudes de cadena alquílica, se puede obtener capacidad de humectación superficial con diferentes ángulos de contacto (Wang et al., 2005).

2.6.4 Modificación superficial con azida aromática

Aunque los tres métodos SAM anteriores pueden utilizarse para introducir recubrimientos de baja energía superficial en muchos sustratos rugosos, son todos difíciles de aplicar sobre superficies orgánicas. Zhang et al. (2008) han desarrollado un método simple y conveniente para proporcionar recubrimientos estables de baja energía superficial en superficies orgánicas, mediante el uso de la molécula reactiva superficial de 4-azido-*N*-dodecilbenzamida. Esta molécula lleva una cadena alquílica como cola hidrófoba y un grupo azida como ancla superficial reactiva, que puede anclar a casi todos los tipos de superficies orgánicas por foto-reacción superficial. Después de la modificación hidrófoba, las

superficies orgánicas rugosas pueden cambiar sus propiedades humectantes superficiales, desde la superhidrofilicidad hasta la superhidrofobicidad.

2.6.5 Perfluorononano revestimiento por centrifugación

Además de los métodos químicos anteriores, los materiales de baja energía superficial pueden ser recubiertos directamente sobre superficies rugosas. Liu y sus colaboradores han obtenido superficies superhidrófobas de aluminio y sus aleaciones por centrifugación de perfluorononano y poli(dimetilsiloxano) terminado en vinilo (Guo et al., 2005).

2.7 Materiales estudiados

2.7.1 Tri-sec-butóxido de aluminio: $\text{Al}(\text{O-sec-Bu})_3$

El aluminio es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre después del oxígeno y el silicio, y constituye el 7.3% de su masa. Debido a su fuerte afinidad por el oxígeno, no se encuentra en forma metálica, como elemento simple, aparece diferentes compuestos, fundamentalmente óxidos, hidróxidos, oxi-hidróxidos y alúminas. Los compuestos de aluminio se encuentran en mayores o menores porcentajes en más de 250 minerales. Con una producción mundial superior a los 60 millones de toneladas y una demanda prevista para el 2020 de 97 millones de toneladas, el aluminio es el metal no-ferreo más utilizado, empleándose en diferentes sectores industriales como: transporte, construcción, embalaje, electricidad, etc. Esta gran variedad se debe a la combinación de propiedades físicas y químicas, tales como la baja densidad, alta conductividad térmica y eléctrica, elevada resistencia a la corrosión, fácil conformidad y mecanizabilidad, baja toxicidad, etc., junto con la posibilidad de ser reciclado tantas veces como sea necesario sin pérdidas de propiedades (Bagshaw). El aluminio se obtiene en la industria primaria por reducción electrolítica de la alúmina obtenida a partir de la bauxita mediante el proceso de Bayer (Bagshaw). Las fases mineralógicas principales presentes en la bauxita son gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), bohemita ($\gamma\text{-AlOOH}$) y diásporo ($\alpha\text{-AlOOH}$), acompañadas por diferentes óxidos de otros metales (Fe, Ti, Si, etc.), la bauxita es la materia prima principal para la producción de alúmina, que es el producto intermedio que se utiliza para la producción de aluminio.

2.7.1.1 Bohemita: Estructura, propiedades y usos

La bohemita (Figura 6) es un oxi-hidróxido de aluminio (AlOOH), que en la naturaleza se encuentra como constituyente principal de la mayoría de los depósitos de

bauxita (gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$, diásporo (AlOOH) y bohemita (AlOOH)). Presenta contenidos variables en agua, lo que promueve variaciones extremas del tamaño del cristalito y de su cristalinidad. Cristaliza en el sistema rómbico, su grupo espacial es el Amam y su grupo puntual $2/m2/m2/m$ (bipiramidal). Presenta una buena exfoliación según $[010]$ debido a su estructura en capas.

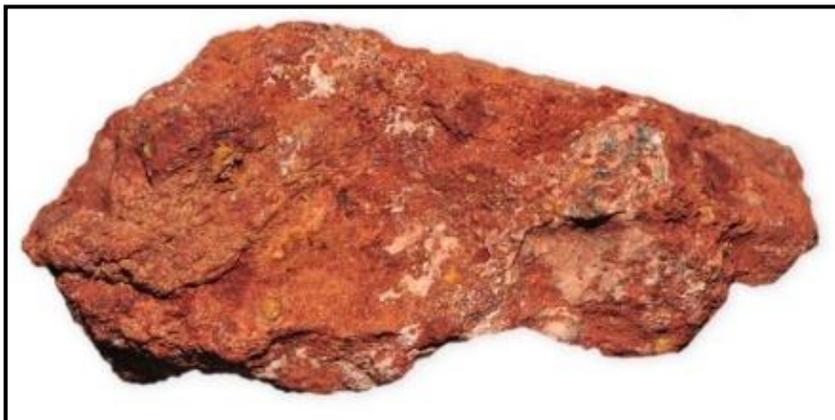
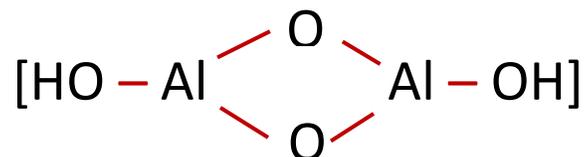


Figura 6. Bohemita cristalina en roca bauxita.

Cada capa está formada por dobles cadenas paralelas de octaedros AlO_6 , que comparten aristas, donde un O de cada octaedro está ligado a un H del grupo OH, con el siguiente grupo funcional.



Las capas se unen a través de enlaces de hidrógeno entre los H de los grupos OH, definiendo un plano de debilidad entre las capas: (010) , con la dirección $[010]$ perpendicular a las mismas (Figura 7).

El grupo espacial utilizado es el $\text{Cmc}21$ y las constantes cristalográficas o parámetros de red son: $a=2.868 \text{ \AA}$, $b=12.227 \text{ \AA}$, $c=3.692 \text{ \AA}$ y $Z=4$ con $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Teniendo en cuenta todas las variaciones composicionales de la bohemita, se han llegado a diferenciar varios tipos de bohemita como diferentes fases minerales en función a estas variaciones. Esta clasificación, aunque generalizada, depende del criterio del autor. De este modo, Mishra et al. (2000) aseguran que existen: pseudobohemita, bohemita gelatinosa y

bohemita pobremente cristalizada que describen diferentes grados de cristalinidad en la bohemita.

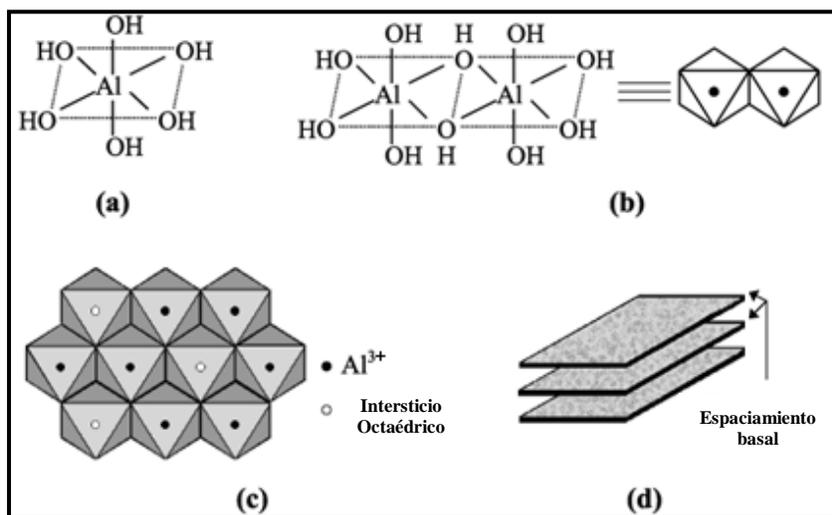


Figura 7. Estructura de la bohemita, a) estructura de un octaedro, b) estructura del grupo funcional, c) estructura de una capa bidimensional y d) disposición esquemática de las capas

En este trabajo de investigación se parte de que la estructura es prácticamente la misma, lo que define una misma fase mineral y únicamente se tiene en cuenta el término bohemita. Las propiedades físico-químicas y ópticas de la bohemita natural son: color variable (blanco, gris claro, marrón, amarillento y rojizo si presenta impurezas), raya blanca y hábito masivo generalmente en agregados granulares (raramente tubular). Su densidad es variable con una densidad media de 3.03 g/cm^3 , con dureza en la escala de Mohs de 3.5, donde 1 está dado por el talco (como material más suave) y presenta brillo vítreo-perlado.

El método de obtención de la bohemita fue a partir de la hidrólisis de tri-sec-butóxido de aluminio (TSEC), utilizando alcohol isopropílico y aceto acetato de etilo como catalizadores de la reacción.

Aplicaciones

Presenta un gran interés industrial debido a sus aplicaciones en diferentes sectores como:

- ✓ Industria cerámica y de composites
- ✓ Industria del cemento y derivados
- ✓ Industria de la catálisis

Además presenta otras aplicaciones directas como:

- ✓ Fabricación de pinturas
- ✓ Recubrimientos
- ✓ Cosméticos
- ✓ Desarrollo de nanomateriales y nano/microestructuras para su utilización en dispositivos e instrumentos.

2.7.2 Politetrafluoretileno (PTFE): Estructura, propiedades y usos

El Politetrafluoretileno (PTFE), conocido por el nombre comercial de “TEFLON”, es un polímero de alto peso molecular, obtenido por polimerización del tetrafluoretileno, obtenido a su vez a partir del triclorometano con HF y posterior condensación del monoclorodifluorometano a 750 °C (con separación de dos moléculas de HCl).

El PTFE es un polímero vinílico, y su estructura, si no su comportamiento, es similar al polietileno. Se forma a partir del monómero tetrafluoretileno por polimerización vinílica de radicales libres (Figura 8).

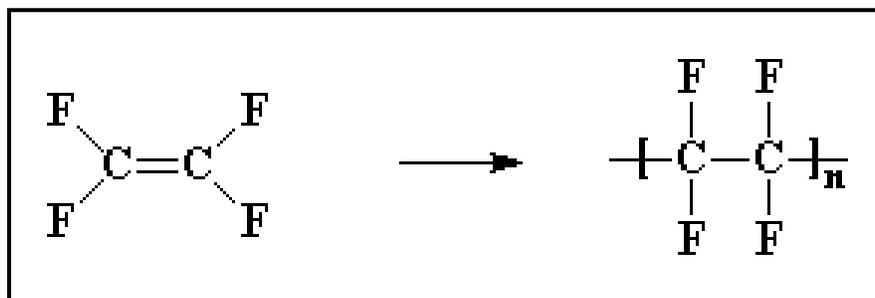


Figura 8. Polimerización vinílica por radicales libres. Izquierda: tetrafluoruro de etilo. Derecha: politetrafluoruro de etilo.

Es de destacar la peligrosidad del monómero, que, en presencia de oxígeno (concentración superior a 20 ppm), explota violentamente.

El teflón lo descubrió por accidente en 1939 el químico norteamericano Roy Plunkett siendo el científico investigador de Kinetic Chemicals, empresa subsidiaria de DuPont, mientras trabajaba en la búsqueda de un nuevo gas refrigerante del tipo CFC (clorofluorocarbono o gas freón). El experimento salió mal y en lugar de un gas para uso de refrigeración lo que obtuvo fue un material blanco baboso que no se adhería a ninguna otra superficie. Un posterior análisis químico determinó que se trataba de politetrafluoretileno.

Dado que los átomos de carbono quedan protegidos por los de flúor, quedando los enlaces C-C inaccesibles a un ataque directo. La compacidad de esta estructura se pone de manifiesto en una densidad muy elevada (2.2 g/cm^3) y por su alto grado de cristalinidad (superior al 94 %). Generalmente, además, el peso molecular es muy alto (entre 5×10^5 y $5 \times 10^6 \text{ g/mol}$). El flúor es un elemento que cuando forma parte de una molécula, no le agrada estar alrededor de otras moléculas, incluso cuando éstas contengan átomos de flúor. Menos aun cuando se trata de otras clases de moléculas. De modo que una molécula de PTFE, estando tan repleta de átomos de flúor como está, quisiera estar lo más alejada posible de otras moléculas. Por esta razón, las moléculas de la superficie de un trozo de PTFE rechazarán cualquier cosa que intente acercárseles. Esta es la razón por la cual nada se pega al PTFE.

El PTFE es algo más que evasivo, es también útil porque no reacciona con ninguna molécula, pueden acercarse otras moléculas y no reaccionan con el PTFE. El enlace entre el átomo de flúor y el átomo de carbono es realmente fuerte. Es tan estable que nada reacciona con él, incluso cuando se calienta a altas temperaturas no reacciona ni con el oxígeno.

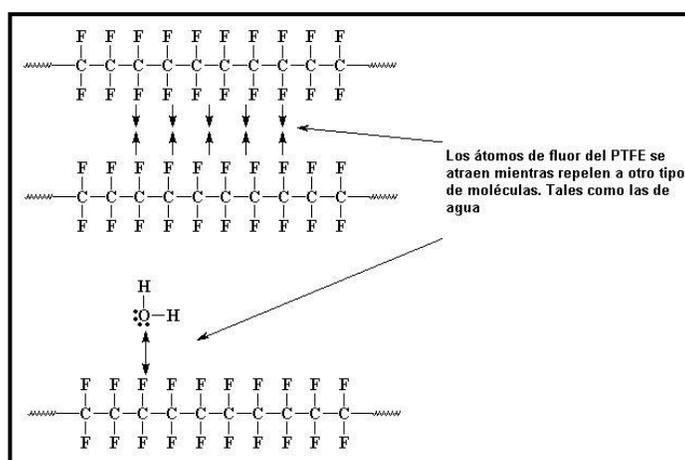


Figura 9. Estructura lineal del PTFE, es altamente resistente

Si bien su estructura es lineal (Figura 9), no puede decirse que sea un material termoplástico, pues no llega a comportarse como un líquido, aunque su fusión cristalina se produce a $342 \text{ }^\circ\text{C}$, dado que su viscosidad es enorme. Por otra parte, no puede calentarse por encima de esta temperatura sin precauciones especiales, porque se desprenden vapores altamente tóxicos. En consecuencia este material no se puede trabajar con las técnicas habituales de los materiales termoplásticos, sino con otras más parecidas a la

sinterización de los metales, dando la forma de la pieza deseada en frío con el polímero en polvo, calentando a 327 °C, con o sin presión, y enfriando según una curva de temperatura-tiempo determinada, en cuyo proceso de macromoléculas se adaptan entre sí formando las esferulitas típicas de todo polímero cristalino. Posteriormente el material se mecaniza con facilidad como si fuera un metal. Su resistencia a la tracción es pequeña (15-30 MPa) y su alargamiento a la rotura puede llegar hasta el 400 %. Las fibras orientadas de PTFE tienen una resistencia a la tracción de 350 MPa.

Propiedades

Sus características más notorias son.

- Elevada resistencia térmica
- Elevada resistencia química y a solventes
- Elevada antiadhesividad
- Elevadas características dieléctricas
- Bajo coeficiente de fricción

Aplicaciones

Uno de los primeros usos que se le dio a este material fue en el Proyecto Manhattan como recubrimiento de válvulas y como sellador de tubos que contenían hexafluoruro de uranio (material altamente radioactivo). El PTFE tiene múltiples aplicaciones, aunque no se le dio salida en un principio, algunas de ellas se citan a continuación.

- En revestimientos de aviones, cohetes y naves espaciales debido a las grandes diferencias de temperaturas que es capaz de soportar.
- En la industria se emplea en elementos articulados, ya que su capacidad antifricción permite eliminar el uso de lubricantes como el Krytox.
- En medicina, aprovechando que no reacciona con sustancias o tejidos, y es flexible y antiadherente se utiliza para prótesis, reacción de tejidos artificiales y vasos sanguíneos y operaciones estéticas.
- En electrónica, como revestimiento de cables o dieléctricos de condensadores por su gran capacidad aislante y resistencia a la temperatura.
- En utensilios de cocina, como sartenes y ollas por su capacidad de rozamiento baja, así son fáciles de limpiar y mantiene un grado menor de toxicidad.

- En pinturas y barnices.
- En estructuras y elementos sometidos a ambientes corrosivos, así como mangueras y conductos por los que circulan productos químicos.

2.7.3 Sustrato

La elección del tipo de sustrato a utilizar se hizo en base a la aplicación que se le quiere dar a las películas, en este caso se trabajó con baldosín cerámicas de arcilla, ya que es un material que se utiliza abundantemente en la construcción de viviendas, edificios, y todo tipo de obras civiles.

2.7.3.1 Baldosas cerámicas: definición y atributos

La arcilla ha sido empleada para hacer tejas desde más de 3000 años y todavía sigue siendo el material más popular. Los baldosines cerámicas son productos obtenidos a partir de arcillas naturales y otros componentes minerales, a veces con aditivos de diferente naturaleza, que tras un proceso de modelado (dar forma), se someten a operaciones de secado, aplicación de esmalte y decoraciones, así como otros tratamientos para desembocar en uno o varios procesos de cocción que confieren el estado final y, en consecuencia, las propiedades técnicas y estéticas.

Por su geometría, al ser placas de poco grosor y dimensiones más o menos regulares, se utilizan para el revestimiento de suelos y paredes. Son productos ligados a la Arquitectura que deben considerarse como semielaborados del sector de la construcción, que alcanzan la categoría de producto acabado cuando ya están colocados en el suelo o en la pared. La baldosa cerámica es considerada como un material de revestimiento desde las primeras civilizaciones de la Humanidad. Como material modular, ha permitido la creación de composiciones al mismo nivel de complejidad que los mosaicos utilizados en la antigüedad por Roma y Grecia.

A partir de un elemento plástico como es la arcilla mezclada con agua, la baldosa cerámica puede modelarse en relieve alcanzando con ello la tridimensionalidad, con una propiedad añadida por el efecto óptico que puede generar en función de la incidencia de la luz. Así pues, la modularidad, la textura hasta el relieve tridimensional y como soporte de tratamiento gráfico y cromático, son las principales propiedades de la baldosa cerámica. De estas tres propiedades estéticas de la baldosa cerámica, la modularidad es consecuencia

de la técnica y el arte de revestir paredes y suelos, propias del oficio y especialidad del alicatador solador.

Definición de baldosa cerámica

Producto modular, rígido y esbelto, de naturaleza inorgánica no metálica, modelado en frío, que alcanza su consistencia y características definidas tras uno o varios procesos térmicos y que se utiliza para revestir suelos, paredes y, en general, cualquier elemento constructivo (Figura 10).



Figura 10. Baldosín cerámica de soporte coloreado y poroso

2.8 Aplicaciones de superficies superhidrófobas

El impulso para el desarrollo de materiales con propiedades superhidrófobas es para uso en aplicaciones prácticas. Las superficies superhidrófobas han atraído un interés creciente en las últimas dos décadas debido a su propiedad única de repelencia al agua, autolimpieza y su importancia en diversas aplicaciones, incluyendo ventanas autolimpiantes, tejas, textiles, paneles solares y aplicaciones que requieren anti-bioensuciamiento y reducción de arrastre en fluido (micro/nanocanales) (Bhushan and Jung, 2011).

También se discutieron algunas aplicaciones agrícolas, aplicaciones biomédicas (Xiu et al., 2007), textiles resistentes a las manchas (Satoh et al., 2003) y ventanas (Kako et al., 2004) y muchos otros. Una de las aplicaciones más importantes para superficies superhidrófobas es en el campo de la construcción, por ende el presente trabajo de investigación tiene como propósito de producir un revestimiento sobre baldosín cerámicas de arcilla con el fin de convertirlo en un material de construcción superhidrofóbico y

duradero. En un entorno natural, las superficies se contaminan muy fácilmente y con frecuencia. Limpiarlos requiere esfuerzo, tiempo y dinero. Por lo tanto, la creación de sustratos que son autolimpiantes y que tienen baja adherencia a los contaminantes ha sido un tema candente de investigación durante varias décadas. Como se puede ver en la figura 2, cuando una gota de agua se desprende de una superficie superhidrófoba, arrastra el polvo y los contaminantes con él. Este no es el caso de las superficies normales, donde el polvo permanece.

2.8.1 Anti-adhesión y auto-limpieza

Como se ha mencionado anteriormente, el alto ángulo de contacto con el agua (por encima de 150°) y la histéresis de ángulo de contacto bajo de superficies superhidrófobas las caracterizan con propiedades de baja adherencia y auto limpieza que son extremadamente útiles para aplicaciones prácticas tales como baldosas de cerámicas autolimpiantes. Las superficies superhidrófobas con propiedades de autolimpieza también tienen muchas aplicaciones en la industria textil. Por ejemplo, ya se han sintetizado camisas textiles, blusas, faldas y pantalones autolimpiantes, que son a prueba de manchas. Además, el efecto de autolimpieza se utiliza en aplicaciones ópticas, como paneles solares, lentes y espejos que deben mantenerse limpios (Nosonovsky and Bhushan, 2009).

2.8.2 Aplicaciones anti-bioensuciamiento

El ensuciamiento biológico de las estructuras submarinas y de los cascos de los buques, en particular, aumenta los costos de operación y mantenimiento. Se puede reducir mediante superhidrofobicidad subacuática, es decir, formando una superficie rugosa hidrófoba que soporta una película de aire entre ella misma y el agua (Marmur, 2006). La reducción del área húmeda minimiza la probabilidad de que los organismos biológicos encuentren una superficie sólida. El diseño de tales superficies debe implicar la optimización entre la estabilidad mecánica y el área mojada mínima. Se han investigado las propiedades anti-bioensuciamiento de revestimientos superhidrófobos (Zhang et al., 2005). En comparación con los sustratos normales, que ensuciaron dentro de un día, casi ningún microorganismo se unió a las superficies superhidrófobas en la primera semana después de la inmersión.

2.8.3 Inhibición de la corrosión

El concepto de preparar superficies que repelen el agua crea grandes oportunidades en el área de la inhibición de la corrosión para metales y aleaciones. Dado

su repelencia al agua, los revestimientos superhidrófobos forman un método importante y exitoso para ralentizar la rotura de la capa de óxido de metales y así evitar que la superficie metálica debajo de la corrosión adicional. Se han realizado varios trabajos para estudiar la resistencia a la corrosión de los metales revestidos con superficies superhidrófobas.

2.8.4 Reducción por arrastre

Los flujos turbulentos de un líquido a lo largo de una superficie experimentan fricción friccional, un fenómeno macroscópico que afecta la velocidad y la eficiencia de los buques, el coste del bombeo de petróleo a través de una tubería y un sinnúmero de otros parámetros de ingeniería. El arrastre surge de la tensión de corte, la velocidad por unidad de área de transferencia de momento del flujo a la superficie. Las superficies superhidrófobas pueden ser fabricadas para reducir la resistencia a la tracción basándose en su propiedad altamente repelente al agua y capaces de formar una fina película de aire sobre una superficie submarina que impide que la superficie se moje. La película de aire formada sobre la superficie tiene la propiedad de ser capaz de absorber aire suministrado desde el exterior debido a la tensión superficial del agua. Las superficies superhidrófobas para reducir la fricción se han utilizado en los buques. Cuando se suministra aire desde la sección de proa hasta el casco de un buque con revestimientos superhidrófobos, se une a la superficie superhidrófoba y forma una película de aire sobre ella. El arrastre de fricción puede reducirse por medio de un efecto lubricante de aire.

CAPITULO



3

III. JUSTIFICACION

El agua es un bien esencial para la sociedad, sin embargo, en diversas ocasiones ésta suele ser perjudicial en determinados materiales ya sean de construcción o relacionados con otros campos. Los materiales de construcción deben ser resistentes y duraderos, no obstante, en el medio ambiente hay agentes agresivos que erosionan, corroen y degradan a los materiales cerámicos de construcción. Uno de los agentes más peligrosos es el agua, que combinada con sustancias que disuelve (sales, ácidos y bases) y con los cambios de temperatura se convierte en uno de los peores adversarios para la durabilidad de los materiales cerámicos de construcción. Dichos daños en el material externo de cubierta facilitan la penetración del agua por los poros y grietas de pequeño tamaño y dan lugar a su vez a todos los problemas que la mojabilidad puede ocasionar. Además, en su recorrido por el interior del material, el agua disuelve y arrastra las sales solubles aumentando la porosidad original y creando depósitos de sales en lugares no deseados. También el agua de lluvia que contiene sales o ácidos (lluvia ácida) es más corrosiva, llegando a deteriorar las obras de arte, como monumentos y artes rupestres arqueológicos.

El agua corriente también produce erosión mecánica, como también hacen los ciclos de hielo-deshielo cuando se combina la presencia de agua en los poros y grietas con los cambios cíclicos de temperatura. El agua es además el elemento indispensable para el desarrollo de organismos vivos que agravan la corrosión, así como para que se produzcan algunas reacciones corrosivas; cualquier acción que ayude a minimizar tales efectos es digna de estudio. Por ejemplo la creación de nuevos materiales y productos de autolimpieza sería un aporte relevante por lo que ayudarían a reducir la permeabilidad, creación de hongos, líquenes, musgos y creación de hielo en los techos, que son un proceso de la vida real.

Por esta razón se cree que el diseño de superficies superhidrofóbicas es una buena opción para prevenir la descomposición de la arcilla por acumulación del agua y hielo en los techos, un proceso común en la vida real.

IV. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

Desarrollar una película con propiedades superhidrofóbicas, caracterizar y evaluar sus propiedades físicas en materiales cerámicos de construcción.

4.2 Objetivos Específicos

- I. Llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas microestructuradas.
- II. Determinar y evaluar las variables del proceso que tienen mayor influencia en el desarrollo de la superficie superhidrofóbica.
- III. Comprobar la funcionalidad de las películas mediante la medición del ángulo de contacto con el agua.
- IV. Corroborar el efecto de la rugosidad en la formación de las películas superhidrofóbicas.
- V. Caracterizar la superhidrofobicidad por medio de diferentes técnicas de microscopía: SEM, AFM y Perfilometría.
- VI. Evaluar el efecto de la transferencia térmica de las películas en el sustrato, antes y después de ser depositadas mediante Espectroscopía Fotoacústica.

CAPITULO



V. METODOLOGÍA Y MATERIALES

Este capítulo está dividido en cuatro bloques principales. En ello se describirán los materiales empleados en el desarrollo de la síntesis, se detallará el proceso y caracterización del sustrato, el método experimental, así como la descripción de las distintas medidas realizadas.

5.1 Materiales empleados en la síntesis

5.1.1 Reactivos

Los reactivos empleados como precursores para la obtención de las nanopartículas de alúmina fueron:

- Tri-sec-butóxido de aluminio ($C_{12}H_{27}AlO_3$) con PM de 246.32 g/mol con grado de pureza de 97%, de la marca Aldrich.
- Alcohol Iso-propílico ($CH_3CHOHCH_3$) con PM de 60.10 g/mol con grado de pureza de 99.9%, de la marca Aldrich.
- Acetoacetato de Etilo ($C_6H_{10}O_3$) con PM de 130.14 g/mol con grado de pureza de 99.00%, de la marca Aldrich.
- Agua destilada.
- Politetrafluoretileno 60 wt% dispersión en agua.

5.2 Procedimiento experimental

El proceso experimental que aquí nos ocupa puede dividirse en tres etapas. La primera consiste en un recubrimiento de los baldosines cerámicos con esmalte con el fin de poder encubrir los poros y grietas que presentan estas cerámicas, posteriormente se procede a la realización de la síntesis de las nanopartículas de alúmina (Al_2O_3) y por último se realiza la modificación química de la superficie correspondiente a la disminución de la energía superficial.

5.2.1 Síntesis de las nanopartículas de alúmina: Microestructura

Las nanopartículas de alúmina han sido sintetizadas mediante un procedimiento Sol-gel, como se muestra en la figura 11. Se utiliza como materia prima el Tri-sec-butóxido de Aluminio (TSEC), con diferentes concentraciones y/o diferentes proporciones molares.

Tri-sec-butóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{O-sec-Bu})_3$) y alcohol isopropílico ($i\text{-PrOH}$) se mezclaron y se agitaron a temperatura ambiente durante 1 h. Se añadió acetoacetato de etilo (EAcAc) a la solución como un agente quelante y la solución se agitó durante 3 hrs. Esta solución se usa para el recubrimiento de la formación de la rugosidad superficial. Se prepararon diferentes concentraciones de solución de 0.03M a 0.37M, esto con el propósito de estudiar el efecto que tendrá dicha concentración en la formación de las microestructuras.

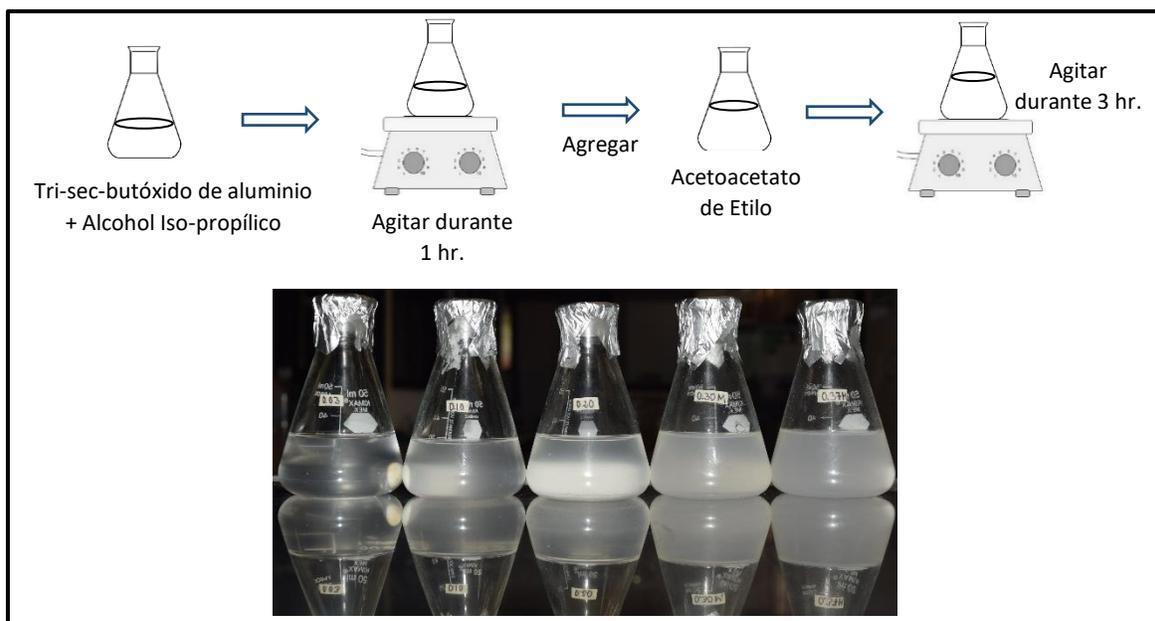


Figura 11. Metodología de síntesis de las nanopartículas de alúmina

5.2.2 Modificación química superficial: Disminución de la energía de superficie

Para la modificación química de la superficie rugosa se utilizó como agente hidrófugo al politetrafluoretileno, denotado como PTFE, el cual ayuda a incrementar la superhidrofobicidad al disminuir la energía superficial de las nanopartículas microestructuradas.

5.3 Deposición por pulverización de nanopartículas

El recubrimiento de los sustratos se lleva a cabo a través de la técnica de deposición por pulverización con aerógrafo, mediante el cual las nanopartículas llegan al sustrato en forma de “lluvia” localizada. Las dimensiones del sustrato empleado en este trabajo son de 450 x 250 x 7 mm. Los sustratos son previamente calentados a una temperatura de 50 °C por 10 min para lograr una mejor adherencia entre las nanopartículas y la superficie del baldosín. Todas las muestras son revestidas por riego en un solo lado. Las muestras son tratadas térmicamente a diferentes temperaturas y tiempo según el diseño experimental (Tabla 3). La química superficial de las películas sintetizadas fue finalmente modificada con el PTFE aplicando la misma técnica. Las muestras así revestidas, son tratadas térmicamente a 450 °C durante una hora, para a continuación imprimirlo en la superficie microestructurada.

Los fundamentos técnicos a la hora de realizar la pulverización se describen a continuación:

Se usa un aerógrafo de doble acción fijo con depósito de alimentación por gravedad (Figura 12), una boquilla de paso de 0.3 mm que es lo suficientemente grande para generar la microestructura, se regula la válvula de control de presión de aire a 80 PSI y el volumen de solución la cual será depositada. Se utiliza un compresor de aire para lanzar una fina aspersion sobre las superficies, se mantiene una distancia de trabajo fija de 25 cm entre la boquilla del aerógrafo y la muestra.



Figura 12. Aerógrafo profesional de doble acción con depósito de alimentación por gravedad

5.4 Técnicas de caracterización

Una vez sintetizadas y depositadas las nanopartículas de alúminas y su correspondiente modificación química superficial, se realiza un estudio de caracterización las muestras para verificar la superhidrofobicidad, ya que cada película posee diversas morfologías las cuales dependen de la variable que se modificó como la concentración de Tri-sec-butóxido de aluminio, temperatura y tiempo de calcinación.

5.4.1 Diseño Experimental

Para la realización del experimento y el análisis de los datos resultantes a fin de obtener conclusiones válidas y objetivas se emplea un Diseño de Experimento. Después de realizar pruebas experimentas preliminares y la correspondiente revisión bibliográfica, fueron seleccionadas las variables independientes y sus niveles, estableciendo los valores máximos y mínimos en cada variable como se indica en la Tabla 3. Las variables seleccionadas fueron: Concentración de solución (X_1) [M], Temperatura de calcinación (X_2) [°C] y Tiempo de calcinación (X_3) [min]. El diseño experimental empleado fue un **Diseño Central Compuesto (DCC)** conformado de un factor de 2^k donde $k = 3$, una serie de corridas axiales o estrella y 6 repeticiones en el punto central (Tabla 4). El diseño completo consiste en 20 puntos experimentales. Para el planteamiento del diseño de experimentos y el desarrollo de la metodología de superficie de respuesta se utilizó el software Design Expert 7.0.0. Todas las corridas se realizaron de manera aleatoria.

Tabla 3. Variables independientes y sus niveles de variación

Factores	Niveles				
	-1.68179	-1	0	1	1.68179
X_1	0.03	0.10	0.20	0.30	0.37
X_2	348.87	400	475	550	601.13
X_3	3.18	10	20	30	37.22

X_1 = Concentración de solución (M)

X_2 = Temperatura de calcinación (°C)

X_3 = Tiempo de calcinación (min)

5.4.1.1 Análisis estadístico

De acuerdo con la metodología de superficie de respuesta, los datos se utilizaron para determinar los coeficientes β_n de la ecuación de expansión de la serie de Taylor (polinomial cuadrática) cuya expresión se muestra en la ecuación (8).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \varepsilon \quad (8)$$

Donde:

Y = función de respuesta genérica

X_1 , X_2 y X_3 = variables independientes

β = coeficientes estimados por los mínimos cuadrados

ε = residuo que mide el error experimental.

Este último término es representado por una distribución normal con medida de cero y variación igual a σ^2 (Montgomery, 1991). El efecto de cada variable fue observado a través de cada superficie de respuesta.

Tabla 4. Diseño de experimentos sugerido por Desing Expert 7.0 (State-Ease, Inc.) para el desarrollo experimental con variables codificadas

Corrida	Factor X_1	Factor X_2	Factor X_3
1	0.10	400.00	10.00
2	0.30	400.00	10.00
3	0.10	550.00	10.00
4	0.30	550.00	10.00
5	0.10	400.00	30.00
6	0.30	400.00	30.00
7	0.10	550.00	30.00
8	0.30	550.00	30.00
9	0.03	475.00	20.00
10	0.37	475.00	20.00
11	0.20	348.87	20.00
12	0.20	601.13	20.00
13	0.20	475.00	3.18

14	0.20	475.00	37.22
15	0.20	475.00	20.00
16	0.20	475.00	20.00
17	0.20	475.00	20.00
18	0.20	475.00	20.00
19	0.20	475.00	20.00
20	0.20	475.00	20.00

5.4.2 Análisis de la superficie: Rugosidad

Para la caracterización de los sustratos, se realizó la medida de su rugosidad superficial mediante un rugosímetro Dektak³ (Figura 13) a lo largo de una línea de evaluación. El perfilómetro de superficie Dektak³ es un instrumento para medir el perfil vertical de las muestras, el grosor de la película delgada y otras características topográficas, como la rugosidad de la película o la curvatura de una oblea. Una aguja de diamante se mueve verticalmente en contacto con la muestra y luego se mueve lateralmente a través de la muestra para una distancia especificada y una fuerza de contacto especificada.



Figura 13. Dektak³ ST, Sistema de medición de perfil de superficie

El instrumento puede medir pequeñas variaciones superficiales en el desplazamiento vertical de la aguja en función de la posición. El perfilómetro de Dektak³ puede medir pequeñas características verticales que varían en altura de 100 Å a 650.000 Å en un estado de muestra de 5" de diámetro. La posición de altura de la aguja de diamante

genera una señal analógica que se convierte en una señal digital almacenada, analizada y mostrada. El radio de la aguja de diamante es de 12.5 micras, y la resolución horizontal es controlada por la velocidad de exploración y la longitud de la exploración. Hay un factor de expansión horizontal que es una función del radio del palpador y de la altura del paso. Este factor de expansión se añade a las dimensiones horizontales de los pasos. La resolución lateral está limitada por la forma de la punta. Una cámara de vídeo con ampliación variable permite la colocación manual de la aguja y el sistema está programado para la longitud de exploración y la velocidad. El nivelado de datos se realiza en el software y se proporcionan impresiones con ubicaciones de cursor y alturas de paso.

5.4.3 Estudio de mojabilidad superficial: Ángulo de contacto estático con el agua

En recientes avances se ha comprobado que la base para la determinación del ángulo de contacto es la imagen de la gota sobre la superficie a caracterizar. En este proyecto se trabajó con un tamaño de gota de 7 μl para su medición. Las gotas de agua son colocadas en diez puntos diferentes (Figura 14) de la superficie superhidrofóbica, buscando evaluar toda la superficie y se optó el valor medio como valor del ángulo de contacto, posteriormente se toman fotos de cada gota y por medio del programa AutoCAD 2016 se lleva a cabo la medición de los respectivos ángulos de contacto con el agua.

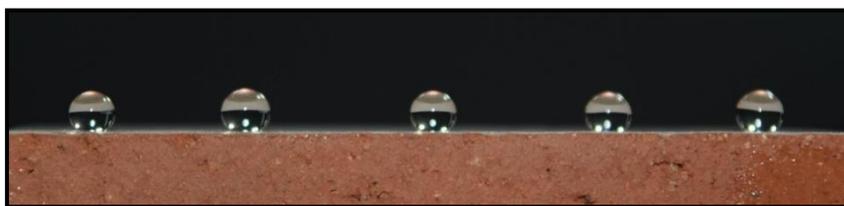


Figura 14. Gotas de agua depositadas en 10 posiciones diferentes anterior y posterior para la medición del ángulo de contacto

Las imágenes obtenidas para la medición del ángulo de contacto fueron tomadas con una cámara fotográfica CMOS Nikon D5300. El agua utilizada es agua potable y para el depósito de las gotas se usó una micropipeta BIOHT (Proline 0.50-10 μl).

5.4.4 Estudio morfológico

5.4.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El estudio morfológico de las películas superhidrofóbicas y las microestructuras obtenidas mediante su tratamiento térmico, se realizó por Microscopía Electrónica de barrido. Las observaciones fueron realizadas en el equipo de la marca JOEL, modelo JSM-

6390LV (Figura 15) dotado de espectrómetros de dispersión de energía de rayos X, lo que permite realizar análisis elemental en zonas elegidas de las muestras.

Dado que el baldosín cerámica no es un material conductor, las muestras son previamente recubiertas con una capa fina de oro (≈ 3 nm) para mejorar la conducción y la calidad de la imagen y así poder llevar a cabo un mejor análisis de la misma. El voltaje utilizado es variado entre 20kV y 10kV, ya que algunas muestras presentaban mejores imágenes a determinado voltaje.

5.4.4.2 Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

Se tomaron espectros de dispersión de energía (EDS) para cada muestra en puntos o áreas específicas de las muestras en estudio, con el fin de verificar la composición química de la película superhidrofóbica, en este caso, aluminio, oxígeno, carbono y flúor. Con este sistema se puede obtener la mayoría de los espectros de rayos X empleando para ello un detector, generalmente de Silicio o Germanio. Este tipo de análisis se emplea frecuentemente para determinar la variación en la composición de uno o varios elementos de la muestra a lo largo de una línea.

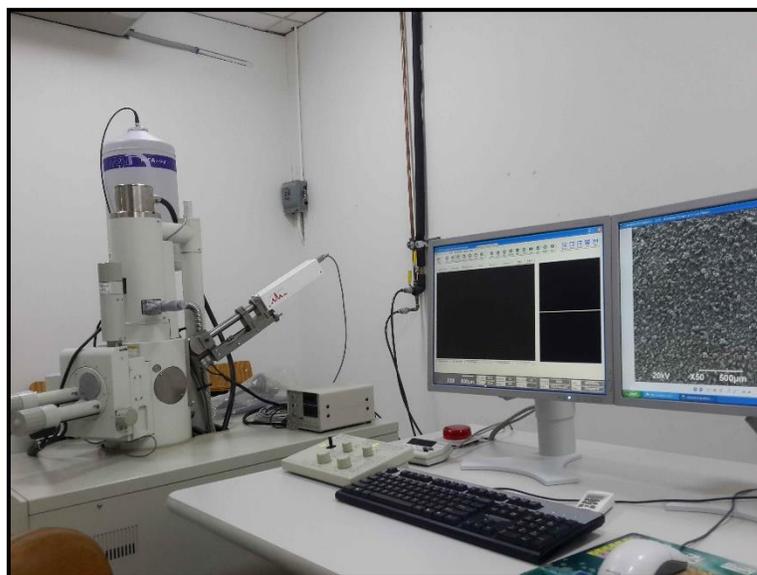
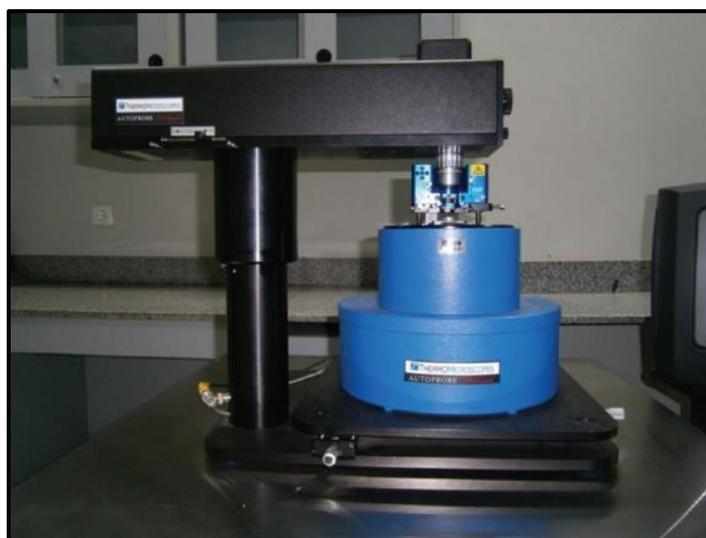


Figura 15. Microscopio electrónico de barrido (CICATA IPN - LEGARIA)

5.4.4.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

En AFM, una sonda de nitruro de 20 nm de diámetro recubierta con diamante localizada en el extremo de un soporte se escanea sobre la superficie. Mediante la medición

de la deflexión del soporte se puede tener una imagen topográfica de la superficie. Los sustratos del baldosín cerámica con propiedades de superhidrofobicidad son colocadas en un porta muestras del equipo. Para enfocar la muestra, esta se acerca poco a poco al soporte a una distancia de $3 \mu\text{m}$ y se hace un acercamiento fino automáticamente de manera que el soporte del microscopio esté a una distancia de la muestra que oscila entre 10 a 3 \AA . Con ello obtenemos alta resolución gracias a las fuerzas de atracción y repulsión que estarán en función a la distancia del soporte a la muestra. El AFM cuenta con tres tipos de modo de trabajo para llevar a cabo el escaneo de las muestras, para la obtención de las muestras se usó el modo contacto y fuerza constante debido a las características de las muestras que se está estudiando. El microscopio utilizado para este proyecto fue Thermo Microscope (grupo veeco), modelo Autoprobe CP research, este equipo se muestra en la figura 16. Esta técnica nos proporciona información acerca de la topografía de la superficie de la película así como los promedios de rugosidad superficial.



**Figura 16. Microscopía de Fuerza Atómica
(CINVESTAV IPN-ZACATENCO)**

5.4.5 Espectroscopía Fotoacústica

La espectroscopía fotoacústica (EFA), estudia los efectos de la interacción radiación-materia y es una herramienta que se aplica a varias áreas de la ciencia. De esta manera se puede obtener información acerca de sus propiedades, tanto microscópicas como macroscópicas para diversos tipos de materiales. Se han desarrollado espectroscopía para rangos de rayos X con longitudes de ondas menores a un angstrom, en el visible, y hasta llegar al lejano infrarrojo. Todas estas espectroscopía son llamadas

ópticas y tienen un gran uso hoy en día para la investigación, en la industria, y en otras áreas como la medicina, etc.

La espectroscopía óptica involucra el estudio de la luz cuando interacciona con la materia. Se distingue por el hecho de que los datos se obtienen al detectarse la luz después de que el haz incidente ha interactuado con el material. Sin embargo, cuando la luz es absorbida por el material, se producen efectos como la conversión de luz a calor, producción de gases (fotosíntesis), etc. Este tipo de fenómeno no se puede estudiar con espectroscopía óptica, para estos casos se han desarrollado nuevas técnicas, en la que se estudian los efectos que producen la absorción de la luz por la materia. Una de las técnicas que se desarrolló para este fin es llamada espectroscopía fotoacústica. Éste se basa en el principio de que cuando la luz modulada incide sobre el material, la interacción entre esa radiación y el material produce difusión modulada de calor, la cual se detecta por medio de ondas acústicas a través de un micrófono.

En 1880 Alexander Graham Bell descubrió el llamado efecto fotoacústico de materiales sólidos, observó que una señal acústica puede producirse iluminando con radiación modulada periódicamente una muestra colocada en una celda cerrada. En la actualidad las técnicas basadas en ese fenómeno tienen muchas aplicaciones.

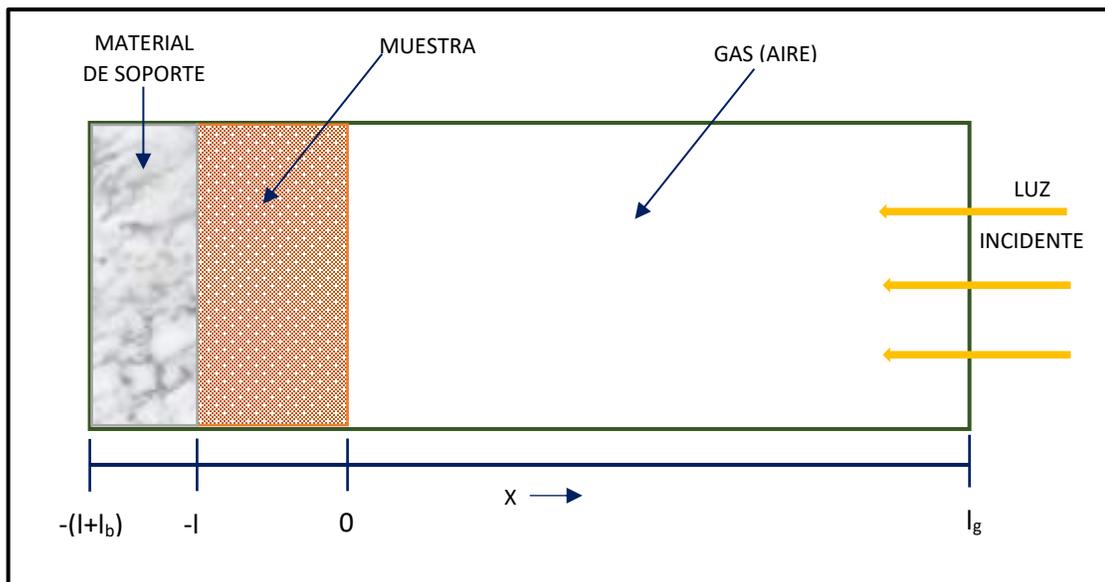


Figura 17. Vista en sección transversal de una celda fotoacústica cilíndrica simple, que muestra la posición de la muestra sólida, el material de soporte y la columna

Fuente: Rosencwaig and Gersho (1976)

5.4.6.1 Celdas fotoacústicas

Las celdas en espectroscopía fotoacústica son los recintos en los cuales es colocada la muestra a analizar, básicamente se puede dividir en dos tipos: Celda Fotoacústica Cerrada (CFC) y Celda Fotoacústica Abierta (CFA).

5.4.6.1.1 Celda fotoacústica cerrada (CPC)

Mediante esta técnica se determinó los espectros de absorción óptica y la efusividad térmica en sólidos de cada muestra a evaluar con y sin recubrimientos superhidrofóbico. Esta consiste en una celda (figura 17), dentro del cual se encuentra la muestra en estudio iluminado con una fuente de luz modulada mecánicamente. La luz pasa a través de una ventana no absorbente hasta llegar a la superficie del sólido donde es absorbida y convertida en calor mediante los procesos antes mencionados. Todo este proceso genera ondas térmicas las cuales producen diferentes cambios térmicos, ópticos y mecánicos en la muestra y su entorno. En este caso el medio circundante es aire, esto hace que una pequeña capa de columna de aire se caliente y enfríe de manera periódica, actuando como pistón, produciéndose entonces el efecto fotoacústico (Marín, 2008).

5.4.6.1.1.2 Celda fotoacústica abierta (CFA)

Por medio de esta técnica se determinó la difusividad térmica de las muestras baldosín cerámica con y sin recubrimiento superhidrofóbico. En la celda fotoacústica abierta, la muestra es montada directamente sobre un micrófono de electreto y la cámara fotoacústica se encuentra entre una de las caras de la muestra y la membrana del electreto. El micrófono consta de un diafragma de electreto metalizado FEP típicamente se 12 nm de espesor, con un electrodo metálico depositado sobre el electreto. Un soporte de metal está separado del diagrama por una brecha de aire y se conecta con el electrodo a través de una resistencia eléctrica (R_e) (Figura 18). Como resultado del calentamiento periódico que sufre la muestra a través de un láser de argón (Omnichrome 543-200 MA) modulado a través de un chopper mecánico SR-540 (Stanford Research Systems), se generan variaciones de presión en la cámara adyacente al micrófono, estas variaciones de presión causan reflexiones en el diagrama, provocando un cambio en la diferencia de potencial entre el electrodo y el soporte.

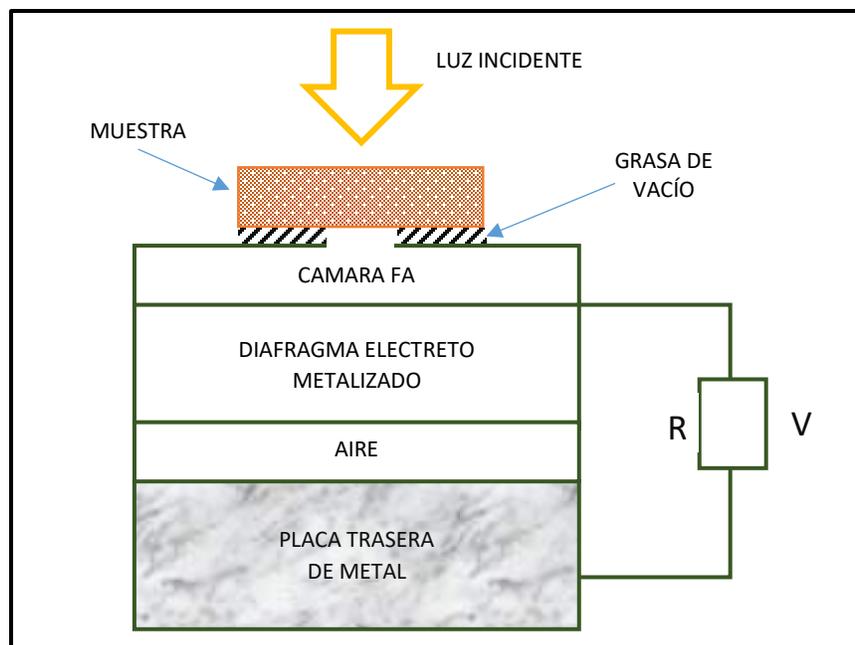


Figura 18. Sección transversal de la celda fotoacústica abierta, utilizando la cámara de aire delantera de un micrófono de electrore común como medio transductor. Fuente: Marquezini et al. (1991)

Esta variación de voltaje se va al Lock-in que inmediatamente manda una señal de frecuencia a la computadora donde se va obteniendo la gráfica de la fase y amplitud en función de la frecuencia de modulación (Marquezini et al., 1991).

Es importante mencionar que las muestras para estas pruebas fueron cuadradas de 1x1 cm con un espesor de 560 a 600 μm . Para poder determinar el valor de la difusividad se empleó el modelo teórico propuesto por Marquezini et al. Con los valores de efusividad y difusividad obtenidos experimentalmente se logra estimar el valor de la conductividad térmica de cada muestra que es a través de la cual se estudiará la propiedad de transferencia de calor.

La conducción térmica es el fenómeno por el cual el calor es transportado desde las regiones de alta temperaturas a las de baja temperatura de una sustancia. La propiedad que caracteriza la capacidad de un material para transferir calor es la **conductividad térmica**. La conductividad térmica es el coeficiente que controla la velocidad de transferencia de calor por conducción (dQ/dt) a través de un área A , debido a un gradiente de temperatura (dT/dx), es decir:

$$k = -\frac{dQ/dt}{A dT/dx} \quad (9)$$

Un material que tiene una gran conductividad térmica es un buen conductor de calor, en cambio un material con pequeña conductividad térmica es un mal conductor de calor, también conocido como material aislante. No existe material que sea un conductor perfecto ($k = \infty$), o un aislador perfecto ($k = 0$).

La técnica de medida de la conductividad térmica utilizada que emplearemos en este trabajo, se basa en la determinación experimental de la efusividad y difusividad térmica de las muestras en estudio, la cual se analizará cada una.

5.4.6 Durabilidad por impacto dinámico: Impacto líquido/chorro/impacto de gotas

La durabilidad de la superficie superhidrofóbica es un parámetro clave para las aplicaciones prácticas, lo que determina el rendimiento de los dispositivos en el funcionamiento a largo plazo. Se puede entender que la superhidrofobicidad puede mantenerse durante un cierto periodo de tiempo, pero todavía no es suficientemente robusta y no puede satisfacer completamente los requisitos para las aplicaciones prácticas, aunque la hidrofobia se mantiene después de que las superficies superhidrofóbicas se sumergen en diversas soluciones. Por lo tanto, aún se necesitan más esfuerzos para desarrollar superficies superhidrofóbicas robustas para aplicaciones (Zhang and Lv, 2015).

Uno de los ensayos de impacto mecánico que es útil para evaluar el rendimiento de superficies no mojables es el ensayo de impacto de líquido. La fase líquida puede estar en forma de micro-gotitas pulverizadas, gotas de tamaño regular o chorro. Dicho ensayo puede imitar la exposición a los impactos de las gotas de lluvia comúnmente encontrados en aplicaciones de recubrimiento al aire libre. Durante las lluvias torrenciales, las gotas de lluvia tienen un diámetro máximo de 4-5 mm y pueden alcanzar una velocidad máxima $u = 7-9$ m/s al impactar una superficie rígida sobre el suelo con una frecuencia de 3.88×10^5 gotas/m²h (Zhang et al., 2014). Cuando se va aumentando la altura de dispensación, el impacto del líquido eyectado sobre la superficie se vuelve más destructivo.

En algunos casos, las superficies no mojables no se dañan por impactos de gotas o chorros, pero gradualmente se observa una pérdida de su no mojabilidad debido a una transición del estado Cassie-Baxter al Wenzel. Davis et al. (2014) han utilizado un sistema de pulverización alimentado con agua para replicar la lluvia prolongada y de alto impacto.

La figura 19 muestra el diseño de prueba que se centró en un conjunto de boquillas suministrado por un caudal de agua y una determinada presión.

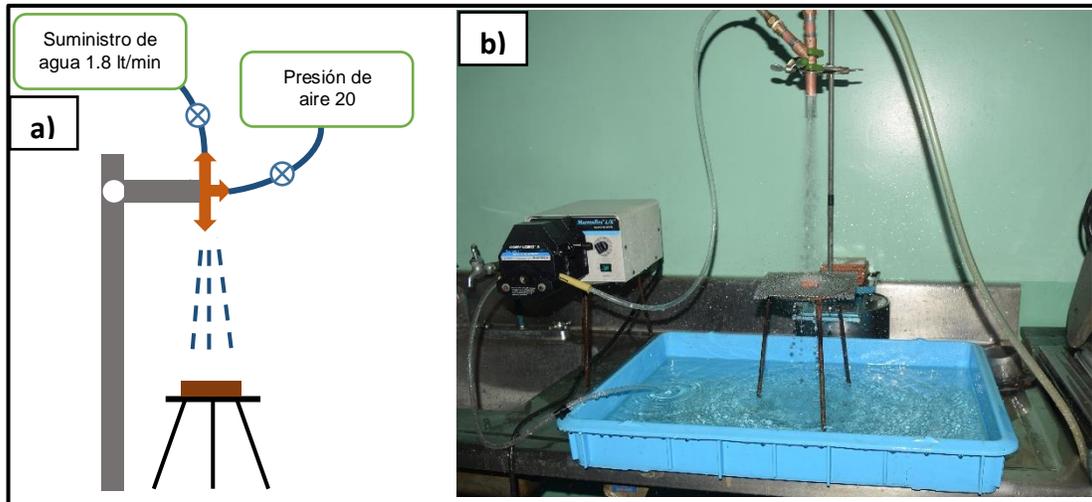


Figura 19. a) Esquema y b) foto de la configuración de impacto por pulverización usada para investigar la resistencia al impacto de la lluvia en superficie superhidrofóbica.

CAPITULO



5

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La combinación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales de la superhidrofobicidad, han sido posible obtenerla gracias a la nanotecnología. En el proceso de obtención de los datos tanto para la rugosidad y el ACE, se realizaron cinco y diez medidas, respectivamente, en diferentes zonas de las muestras y se optó como valor al promedio de las mediciones del parámetro de Ra y ACE, como se muestra en la tabla 5. El efecto que tiene cada factor evaluado en la formación de las películas superhidrofóbicas es determinado con el análisis de varianza (ANOVA), a través de la prueba de distribución F, y se evalúa la significancia de cada factor. Con los factores significativos se selecciona los términos del modelo polinomial que es evaluado nuevamente por ANOVA. Con el modelo significativo se grafica las superficies de respuesta para los factores estudiados.

Corrida	Concentración X_1 [M]	Temperatura X_2 [°C]	Tiempo X_3 [min]	Rugosidad Y_1 [μm]	ACE Y_2 [°]
1	0.10	400.00	10.00	1.228 \pm 0.025	146.4 \pm 0.37
2	0.30	400.00	10.00	1.232 \pm 0.025	146.3 \pm 0.50
3	0.10	550.00	10.00	1.114 \pm 0.040	147.4 \pm 0.34
4	0.30	550.00	10.00	1.182 \pm 0.039	147.6 \pm 0.48
5	0.10	400.00	30.00	1.278 \pm 0.055	151.3 \pm 0.60
6	0.30	400.00	30.00	1.200 \pm 0.038	152.2 \pm 0.55
7	0.10	550.00	30.00	1.104 \pm 0.034	146.7 \pm 0.35
8	0.30	550.00	30.00	1.144 \pm 0.031	152.7 \pm 0.30
9	0.03	475.00	20.00	1.350 \pm 0.037	152.3 \pm 0.94
10	0.37	475.00	20.00	1.256 \pm 0.021	153.3 \pm 0.50
11	0.20	348.87	20.00	1.190 \pm 0.066	138.7 \pm 1.77
12	0.20	601.13	20.00	1.182 \pm 0.013	149.7 \pm 1.02
13	0.20	475.00	3.18	1.250 \pm 0.016	152.1 \pm 0.35
14	0.20	475.00	37.22	1.234 \pm 0.039	155.8 \pm 0.25
15	0.20	475.00	20.00	1.314 \pm 0.039	158.1 \pm 0.46
16	0.20	475.00	20.00	1.310 \pm 0.035	155.4 \pm 0.75
17	0.20	475.00	20.00	1.288 \pm 0.031	155.5 \pm 0.43
18	0.20	475.00	20.00	1.282 \pm 0.041	159.8 \pm 0.47
19	0.20	475.00	20.00	1.310 \pm 0.050	158.4 \pm 0.54
20	0.20	475.00	20.00	1.264 \pm 0.036	150.0 \pm 1.51

6.1 Medidas de la rugosidad superficial (R_a)

Para todas las medidas de rugosidad, la longitud de exploración (l_n) fue de 2000 μm , teniendo 1000 puntos analizados a una velocidad de 2 $\mu\text{m/s}$. Las gráficas que proporcionan el perfilómetro resultan de la aplicación de las condiciones de medición según DIN EN ISO 4288:1998. Con estas medidas se obtuvieron los parámetros de rugosidad aritmética (R_a).

Los resultados obtenidos del análisis ANOVA del DCC particiona la variabilidad de Y_1 (Rugosidad) en valores separados para cada uno de los efectos, prueba de la significancia estadística de cada efecto. El valor del coeficiente de determinación R^2 indica que el modelo, así ajustado, explica 73.45% de la variabilidad en Y_1 . Al mismo tiempo, un bajo valor del coeficiente de variación ($CV= 3.73\%$) indica una buena precisión y confiabilidad del experimento realizado, y una probabilidad ($P < F$) de 0.0220, indicando una buena significancia del modelo debido al ajuste de los resultados de la variable. La capacidad predictiva global del modelo en este criterio es satisfactoria y los resultados experimentales son adecuadamente representados por el modelo.

Análisis estadístico: Modelo matemático

Se realiza la evaluación de los resultados de rugosidad obteniéndose los valores en términos de un modelo matemático ajustado, tal como se señala en la ecuación 10. La importancia de representar cuantitativamente los resultados del experimento en un modelo matemático es a fin de facilitar su comprensión e interpretación.

$$\begin{aligned} \text{Rugosidad} = & -0.4203 - 0.90757(X_1) + 0.00745(X_2) + 0.01445(X_3) + 0.00303 (X_1X_2) \\ & - 0.01375 (X_1X_3) - 0.87282 (X_1)^2 - 8.9055\text{E}-6 (X_2)^2 - 3.0295\text{E}-4 (X_3)^2 \end{aligned} \quad (10)$$

Al analizar la ecuación 10 se observa que la temperatura y el tiempo de calcinación afectan de manera considerable a la formación de la rugosidad superficial de las películas superhidrofóbicas, por lo que al aumentar la temperatura estas van confiriéndoles resistencias a la formación de los cristales de alúmina.

La figura 20 muestra las gráficas de superficie de respuesta, en la cual la rugosidad obtenida es una función de la concentración y temperatura de calcinación examinada combinando el tiempo de calcinación en: (a) 10, (b) 20 y (c) 30 min.

Como se muestra en la figura 20a, cuando se incrementa la concentración de solución de Tri-sec-butóxido de aluminio y que cuando se trabaja con temperaturas menores, estas condiciones no son las indicadas para la formación de la rugosidad. Esto se debe a que temperaturas menores no le confieren resistencia ni maduración a la formación de los cristales de alúminas y por ende no se genera firmeza en la rugosidad superficial. Veamos el siguiente análisis, cuando la concentración y la temperatura se incrementan, se reduce la formación de la rugosidad, aquí se ve un caso contrario puesto que las altas temperaturas afectan a la formación de los cristales de alúmina llegando a romperlos o fragmentarlos.

Para el tiempo de 10 min, teniendo la mayor concentración de solución (0.37M) y temperaturas medias (475 °C) se puede formar valores altos de rugosidades. Puesto que, se hace un estudio más detallado para obtener valores precisos, por lo que se tiene un valor máximo en la rugosidad de 1.275 μm , con una concentración de 0.18M y una temperatura de 450 °C.

En la gráfica 20b, se observa que las mejores condiciones para la obtención de la variable de respuesta en el tiempo de 20 min, se obtienen en condiciones de concentración y temperaturas menores. Indicando valores precisos en la rugosidad de 1.309 μm , con una concentración de 0.12M y una temperatura de 440 °C. Por otro lado, cuando las muestras son procedas con 30 min de calcinación como se muestra en la figura 20c, ésta señala que los valores adecuados para la rugosidad se obtienen a partir de una concentración de 0.10M y temperatura de 435 °C.

Como se dijo anteriormente, la rugosidad de una superficie superhidrofóbica es una característica importante, mientras se obtenga una rugosidad con valores elevados esta condición es favorable para esta propiedad. Es por ello que al momento de caracterizar la el ángulo de contacto ésta es influenciada por la rugosidad, es decir, que a determinados valores de rugosidad se obtendrán ángulos de contactos elevados y mayor superhidrofobicidad de la superficie.

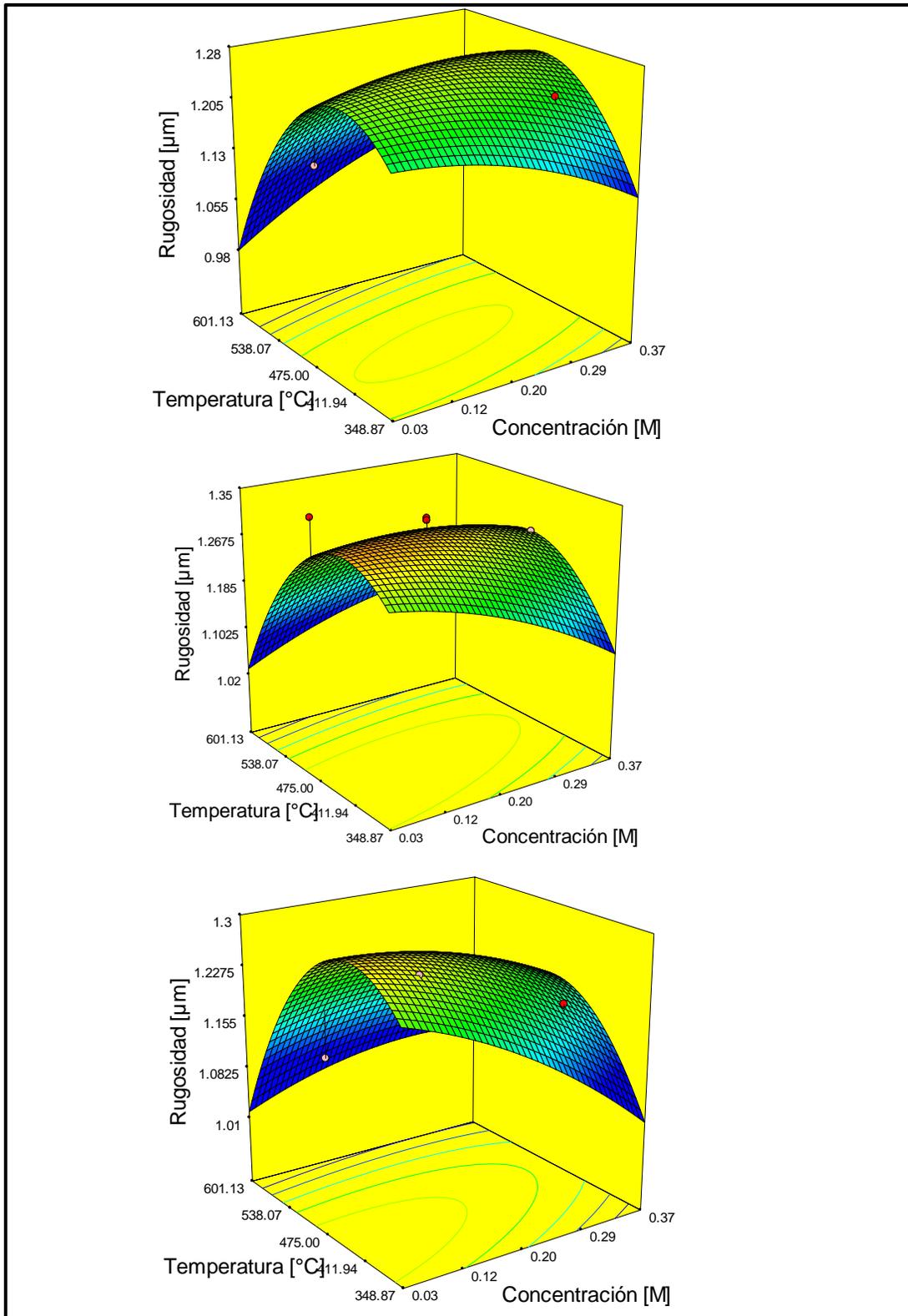


Figura 20. Superficie de respuesta donde indica que la rugosidad es una función de la concentración (X_1) y la temperatura (X_2), en tres tiempos diferentes a) 10, b) 20 y c) 30 min de calcinación.

6.2 Medidas de mojabilidad superficial: Ángulo de contacto estático con el agua

Las mediciones del Ángulo de Contacto Estático es un método fiable para caracterizar la interacción entre un líquido y una superficie, es utilizado con frecuencia para estudiar la mojabilidad de una superficie. Cada dato de ángulo de contacto determinado es el resultado del promedio de 10 medidas de ACE, los resultados se muestran en la tabla 5.

En el caso del ACE, el estadístico de prueba F indica que el modelo es significativo. El valor del coeficiente de determinación R^2 señala que el modelo, así ajustado, explica 77.36% de la variabilidad en Y_2 (ACE). De igual manera, el modelo muestra un bajo coeficiente de variación de 2.21%, indicando una buena precisión y confiabilidad del experimento, una desviación estándar de 3.34 y una probabilidad ($P < F$) de 0.0246, indicando una buena significancia del modelo debido al ajuste de los resultados de la variable. La capacidad predictiva global del modelo en este criterio es satisfactoria.

Análisis estadístico: modelo matemático

De forma similar, en la evaluación de los resultados obtenidos para el ACE, los resultados son evaluados estadísticamente y obteniendo un modelo matemático ajustado presentado en la ecuación 11.

$$ACE = -43.78817 + 4.26901(X_1) + 0.77662(X_2) + 0.90751(X_3) + 0.09(X_1X_2) + 0.85(X_1X_3) - 1.06667E-3 (X_1X_3) - 144.1548 (X_1)^2 - 7.96819E-4 (X_2)^2 - 0.01035 (X_3)^2 \quad (11)$$

El modelo obtenido del ANOVA indica el comportamiento de las variables en el proceso, demostrando que la concentración de solución de Tri-sec-butóxido de aluminio posee un efecto positivo sobre el proceso, seguida por el tiempo, mientras que la temperatura presenta una significancia pequeña.

Es bien sabido que el ángulo de contacto es influenciada por gran parte por la formación de la rugosidad superficial, de ella depende que logremos incrementar el valor del ACE. En la figura 21 se realiza la representación de las gráficas de superficie de respuesta, considerando los datos estadísticos y el modelo matemático (ecuación 11). Al igual que en la obtención de la rugosidad, la influencia en la repuesta Y_2 (ACE), pueden ser observadas en las gráficas de superficie de respuesta en tres tiempos diferentes: (a) 10, (b) 20 y (c) 30 min.

Observamos en la figura 21a que, al variar la concentración desde un nivel bajo hasta un nivel alto y trabajando la temperatura en su nivel bajo, los valores que se tendrán en el ACE son bajos, esto se debe a que a bajas temperaturas no se logró obtener la rugosidad adecuada por lo que los cristales de alúmina no lograron formarse en la superficie del baldosín, aunque la modificación química favorece notablemente a incrementar el ACE no se llega a los valores que debe tener una superficie superhidrofóbica es por eso que al ocurrir este fenómeno los valores del ACE son inferiores a los que se requiere. De igual forma este efecto aparece, cuando se mantiene la concentración desde un nivel bajo hasta su nivel alto, con la diferencia de alta temperatura, en estas condiciones los valores del ACE son también bajos, probablemente por la formación de los cristales de alúmina que se reducen debido a la fragmentación, disminuyendo la rugosidad y los valores de ACE deseados.

De este primer análisis podemos decir que, las condiciones adecuadas para lograr los valores de ACE elevados son que la concentración esté alrededor de 0.20M y temperatura de 490 °C, con un tiempo de calcinación de 10 min, lográndose valores de ACE hasta de 154°.

Con respecto a la figura 21b, las condiciones y criterios son análogas a la figura 21a, con la diferencia de que el tiempo de calcinación es incrementada a 20 min. Las condiciones adecuadas para este tiempo de calcinación serían una concentración de 0.23M, una temperatura de 485 °C, alcanzando un valor de ACE hasta de 156.41°, siendo estas condiciones las más adecuadas para este tiempo de calcinación.

En la figura 21c, las muestras obtenidas desarrollaron los mejores valores de ACE. Las interpretaciones son similares, puesto que las muestras tienen el mismo comportamiento y criterio al ser analizadas. En este caso las condiciones adecuadas para lograr los valores altos de ACE se los obtienen a partir de una concentración de 0.25M y temperatura de 485 °C, estas con un tiempo de calcinación de 30 min, alcanzándose valores hasta de 157.7°.

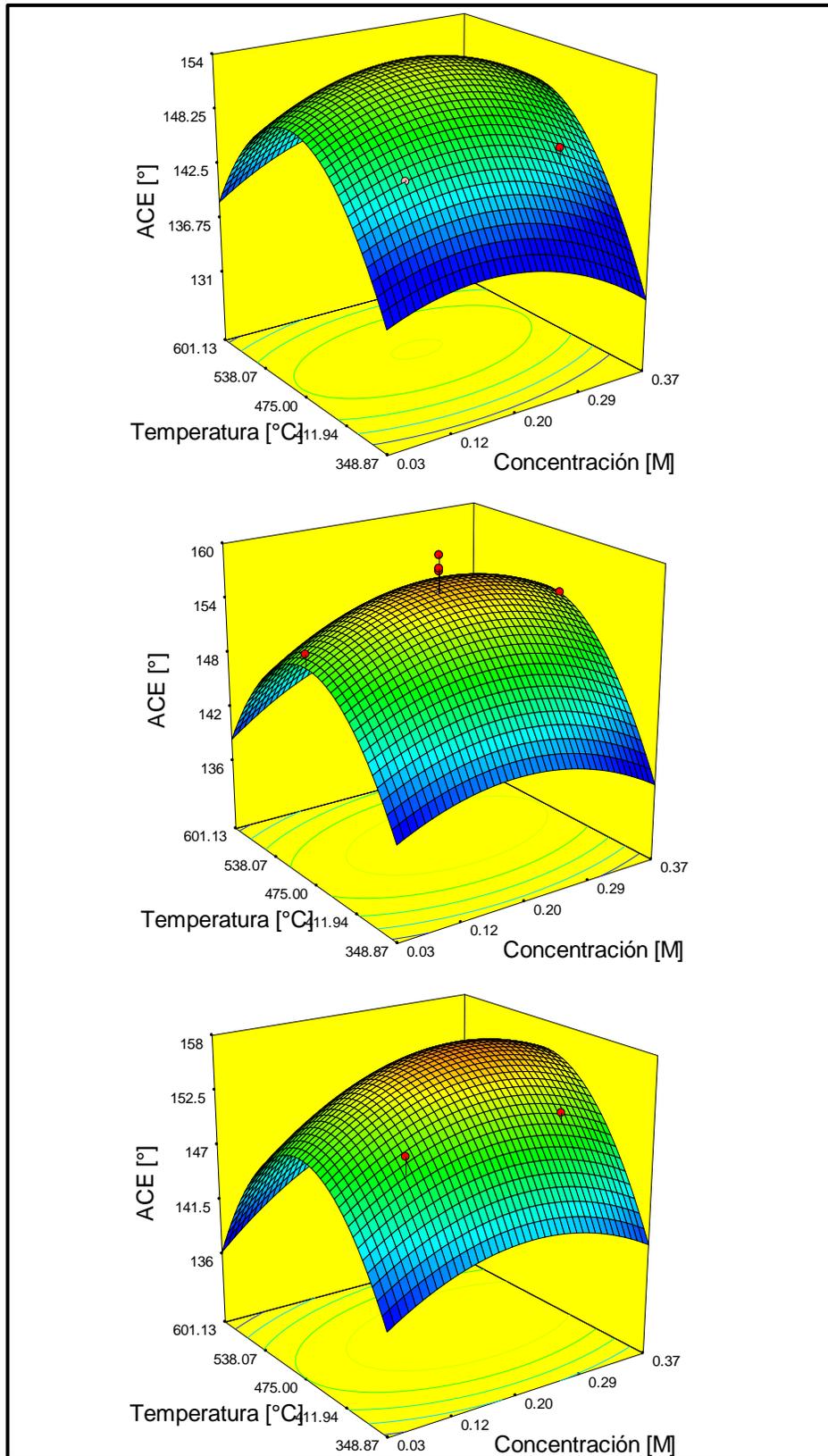


Figura 21. Superficie de respuesta donde se expresa el ACE como una función de la concentración (X_1) y temperatura (X_2), en tres tiempos diferentes a) 10, b) 20 y c) 30 min de calcinación.

6.2.1 Relación rugosidad-ángulo de contacto

Con el objeto de resumir la relación del fenómeno de rugosidad-hidrofobicidad (ACE), se presenta a continuación un análisis final de la formación de las películas superhidrofóbicas. Se mencionó que la rugosidad superficial y su baja energía de superficie son muy importantes para lograr la superhidrofobicidad en una superficie ($ACE > 150^\circ$), ahora bien, al momento de realizar las mediciones correspondientes y el análisis del ANOVA se observa que los valores del ángulo de contacto están por encima de los 90° indicando que algunas muestras poseen carácter hidrofóbico mientras que otras poseen carácter superhidrofóbico. Las ilustraciones de superficie de respuesta muestran que tanto la formación de la rugosidad como la disminución de la energía superficial son factores importantes que están vinculados en la formación de la superhidrofobicidad. Se pudo ver que, el valor del ACE aumenta con el incremento de la rugosidad y al momento de disminuir la energía de superficie. Podemos concluir que el ACE se relaciona directamente con la rugosidad (Ra). Esto coincide con la teoría de Wenzel y la teoría de Cassie-Baxter. Vale la pena señalar que la combinación de micro y nano-rugosidad es útil para obtener superficies con alto ángulo de contacto y bajo ángulo de inclinación.

Es importante manifestar que en la formación de la rugosidad, la temperatura es un factor muy crítico la cual se corroboró con el ANOVA siendo una variable significativa, de ella dependerá la gran parte en la formación de la superficie rugosa y que el criterio de caracterización de las muestras se la realiza en base a esta variable en estudio. Los niveles de variación seleccionados para la variable temperatura se mostraron en la tabla 3, se seleccionaron cinco muestras pertenecientes a los cinco niveles y una adicional sacada de los puntos centrales, así entonces las muestras se las nombran como: Baldosín sin recubrimiento alguno es llamada SST0, superficie superhidrofóbica a temperaturas de 349, 400, 475, 550 y 601 °C, son identificadas como SST349, SST400, SST475, SST550 y SST601 respectivamente.

6.3 Análisis morfológico (SEM) y de elementos (EDS)

Para discutir la morfología superficial, se obtuvieron imágenes SEM de los recubrimientos de las nanopartículas de alúmina depositadas en el sustrato del baldosín. La morfología de las películas evaluadas revela superficies microestructuradas homogéneas y no homogéneas, con distancias de 120 nm entre los picos sobre las superficies tratadas.

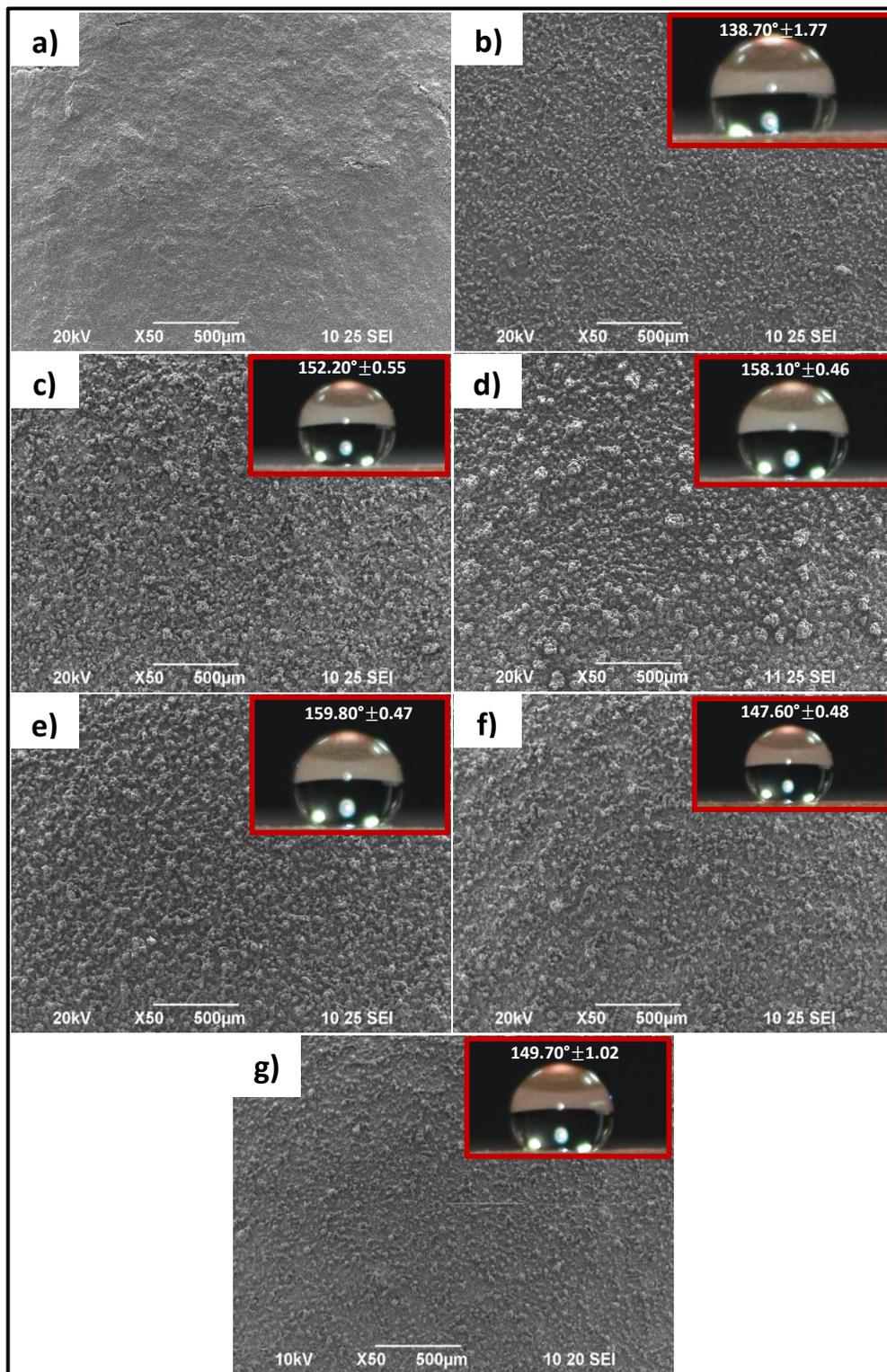


Figura 22. Micrografía de diferentes muestras superhidrofóbicas obtenidas mediante SEM (X50)

Al mismo tiempo se presenta el análisis de EDS, el cual indica los elementos que componen la superhidrofobicidad como el aluminio y el oxígeno, los cuales corresponden a la formación de la fase alúmina (bohemita), el carbono y flúor, correspondiente a los elementos de la cadena polimérica del PTFE. A continuación se muestran las micrografías de los sustratos que han sido seleccionados para el análisis morfológico según la variable más significativa empleando el diseño de experimento, las cuales son llamadas como muestras representativas y son identificadas como SST349, SST400, SST475, SST550 y SST601 respectivamente.

En la figura 22 se muestran micrografías SEM y sus respectivos ángulos de contacto con agua sobre las películas. Las microestructuras de todas las muestras son similares con pequeñas variaciones, además muestran que las nanopartículas de alúmina cubren uniformemente los sustratos del baldosín cerámica de arcilla. Basándonos en estas imágenes de SEM, es razonable que la superhidrofobicidad se exhibiera cuando se formaron las nanopartículas, porque de ellas depende la creación de una superficie jerárquicamente más rugosa, la cual son funciones de las condiciones experimentales durante la síntesis, los tratamientos térmicos y la disminución de la energía superficial. Generalmente, la superhidrofobicidad tiende a ser exhibida cuando las superficies hidrófobas tienen rugosidad jerárquica (tanto nanométrica como micrométrica).

En el análisis morfológico la diferencia que existirá en la formación de la rugosidad se atribuirá a los niveles de las variables seleccionadas, siendo la temperatura la más significativa, esto en cuanto a la formación de las nanopartículas de alúmina. En la figura 22a, se muestra la micrografía del sustrato baldosín sin ningún tipo de recubrimiento superficial en la que se puede observar pequeñas grietas, la superficie del sustrato se ha elegido como referencia para compararlas con aquellas muestras que contienen la propiedad de superhidrofobicidad.

De la figura 22b, la muestra SST349 tiene una concentración de 0.20M y fue sometida a un tratamiento térmico de 349 °C durante 20 min, en esta micrografía se observa que la microestructura formada presenta una distribución regularmente uniforme de las nanopartículas de alúminas en toda el área de la superficie del baldosín cerámica, la cual está formada por tamaños de gránulos variables, obteniéndose en estas condiciones un ángulo de contacto estático de $138.70^{\circ} \pm 1.77$, en esta muestra se puede ver con claridad que existe algunas zonas en las que las nanopartículas no llegaron a adherirse, esto se

debe a que la temperatura no fue lo suficiente para llegar a depositar y cubrir con las nanopartículas de alúmina. El porcentaje de peso atómico de los elementos la cual está formada la película superhidrofóbica para esta muestra se detallan en la figura 23.

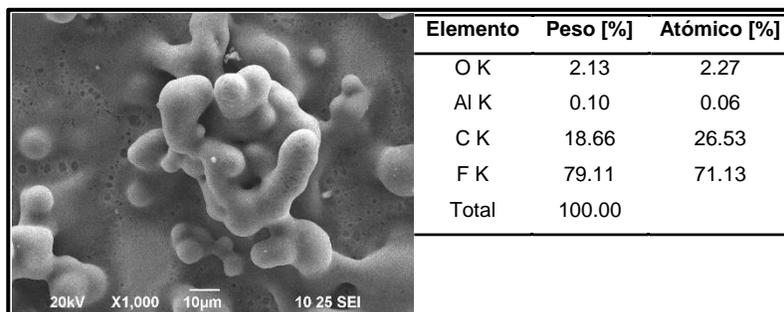


Figura 23. Microscopía EDS de la muestra SST349 a X1000 de aumento

Los resultados mostrados en la figura 23 indican que el elemento con mayor contribución en peso atómico en la formación de la película superhidrofóbica corresponden al flúor y carbono, que son los elementos que componen al PTFE, dando indicios que la superficie microestructurada está totalmente cubierta con las moléculas del PTFE que son las que darán mayor aportación a las propiedades de anti-adherencia y autolimpieza de la superficie, a la formación de rebote y rodadura de las gotas de agua.

Las figuras 22c, presenta la micrografía de muestras SST400, las condiciones de elaboración para esta muestra fue a una concentración 0.30M, con un tratamiento térmico de 400 °C durante 30 min, siendo el nivel alto de la concentración. En esta micrografía se aprecia la mejora de la distribución de nanopartículas de alúmina comportándose más homogénea y por tamaños de gránulos variables, obteniéndose en estas condiciones un ángulo de contacto estático con el agua de $152.20^{\circ} \pm 0.55$, esto se correlaciona en la figura 24, con el porcentaje de peso atómico de la muestra.

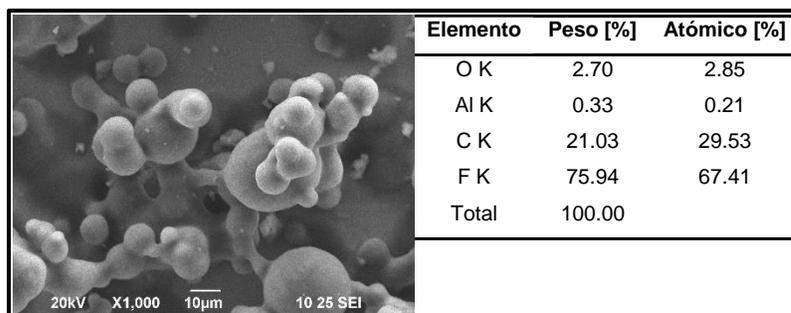


Figura 24. Microscopía EDS de la muestra SST400 a X1000 de aumento

Al igual que en el anterior análisis, los elementos presentes en estas muestras tienen al flúor y al carbono como principales compuestos depositados en la superficie del baldosín, indicando que las microestructuras de alúmina están cubiertas por las moléculas del PTFE. Existe una notable diferencia entre pesos atómicos de los elementos que pertenecen al politetrafluoretileno, probablemente se deba a que, al tener mayor concentración de Tri-sec-butóxido de aluminio las nanopartículas estén logrando una mejor adherencia al sustrato provocando así al PTFE pueda recubrirse y adherirse con mayor facilidad a la alúmina, por lo que podemos confirmar que en toda la superficie del baldosín está presente la superhidrofobicidad de la muestra.

La figura 22d-e, revela dos micrografías de muestras SST475 la cual fueron elaboradas con una concentración 0.20M, y son calcinadas a temperaturas de 475 °C durante 20 min, estas condiciones representan a los puntos centrales del DCC. En estas micrografías se aprecian las morfologías definidas de la estructura superficial de la película, esta muestra presenta morfología similar a la anterior a pesar de presentar condiciones de elaboración ajenas a la muestra SST400. En esta película la concentración y el tiempo de calcinación son los similares al de la muestra SST349 (figura 22b), con la diferencia que se incrementó la temperatura lográndose que el tamaño de gránulo sea más homogéneo con mejor distribución y adherencia de las nanopartículas de alúmina sobre el sustrato. En estas condiciones de preparación, los valores de ACE son altos pequeñas variaciones, tal como se puede observar en estas dos muestras, en este caso el ángulo para esta muestra es $158.10^{\circ} \pm 0.46$ y $159.80^{\circ} \pm 0.47$, respectivamente.

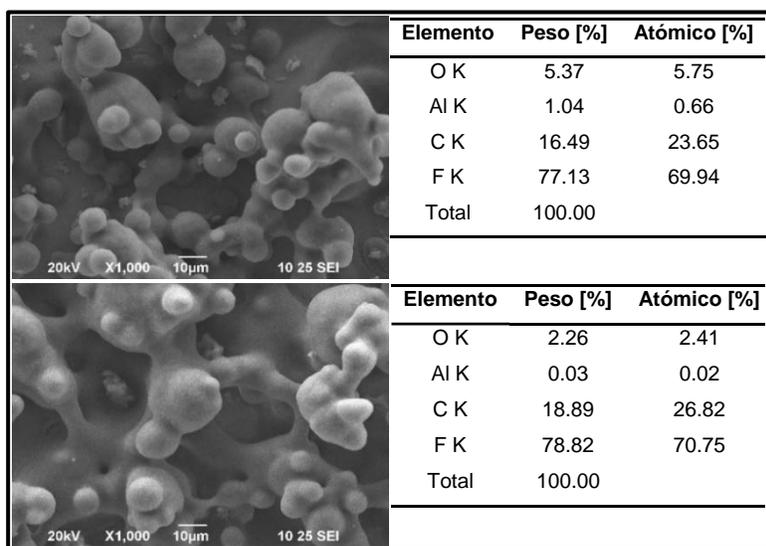


Figura 25. Microscopía EDS de dos muestras SST475 a X1000 de aumento

De manera similar que en el anterior análisis, los elementos presentes en estas muestras (figura 25) tiene al flúor y al carbono como principales compuestos depositados en la superficie del baldosín cerámica, indicando que las microestructuras de alúmina están totalmente cubiertas por las moléculas del PTFE. Existe muy poca diferencia entre pesos atómicos de los elementos que pertenecen al PTFE, puesto que las dos muestras tienen las mismas condiciones de preparación, por lo que podemos confirmar que en toda la superficie del baldosín está presente la superhidrofobicidad de las muestras.

La micrografía de la figura 22f, indica la morfología de la muestra SST550 que fue elaborada con los niveles altos de concentración (0.30M), temperatura (550 °C) y tiempo (30 min), en estas condiciones de elaboración de la película se percibe claramente una disminución en valor del ACE hasta $147.60^{\circ} \pm 0.48$, en esta muestra el efecto de la temperatura es más notoria a pesar de haber utilizado el nivel alto de concentración, en la que se puede observar que en partes de la superficie mostrada se ven algunos gránulos separados en relación a las anteriores provocando esto la no homogeneidad en la distribución de las nanopartículas de alúmina y por ende a la disminución del ACE. Los elementos presentes en esta muestra se señalan en la figura 26.

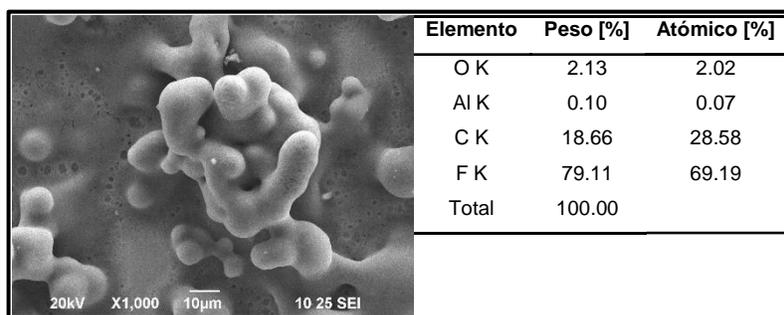


Figura 26. Microscopía EDS de la muestra SST550 a X1000 de aumento

En la formación de estas películas se observa que al utilizar concentraciones de 0.3M y temperaturas superiores a los 550 °C, se producen gránulos muy distanciados que al observarse en el microscopio muestran claramente espacios vacíos o sin llegar a formar los suficientes gránulos de alúmina. También en la figura 26 se aprecia pequeños poros formados en la superficie del baldosín cerámica esto probablemente se deba a la deshidratación que sufren los soles de la síntesis cuando son sometidos a altas temperaturas. Las observaciones se pueden corroborar en el análisis realizadas por el EDS de estas películas, en los cuales se observa un menor porcentaje atómico del aluminio con

relación al oxígeno al aumentar la temperatura siendo el nivel bajo de concentración, también se aprecia que en la superficie microestructurada continúa predominando las moléculas de flúor y carbono, dando indicios como en los anteriores casos que toda la superficie está cubierta con dichas moléculas, correspondientes al PTFE.

La muestra SST601 se obtuvo a una temperatura de síntesis de 601 °C, concentración de 0.20M, durante 20 min (figura 22g). En ella se observa que la distribución de las nanopartículas va disminuyéndose en pequeñas zonas de la muestra. Aquí se observa que una textura con cierto grado de rugosidad, para obtener esta micrografía el SEM se tuvo que reducir el voltaje a 10kv, debido a que a mayor voltaje la imagen es más difusa. A diferencia de las anteriores muestras y como ya se había descrito anteriormente, en la que se dijo que las altas temperaturas afectan a la formación de la microestructura superficial, ya que al utilizar temperaturas superiores a 500 °C se observa cierto gradiente de rugosidad en las superficies de las películas. Con estas variables de proceso y condiciones de elaboración de las películas el valor del ACE es de $149.70^\circ \pm 1.02$. Para esta muestra también se señala el análisis de elementos como indica la figura 27.

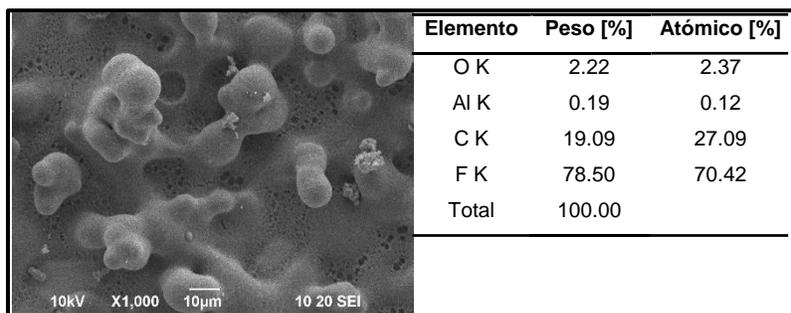


Figura 27. Microscopía EDS de la muestra SST601 a X1000 de aumento

En una primera impresión y de similar manera que en la figura 27, en esta muestra se aprecia muy claramente que la superficie presenta algunos diminutos huecos que son llamados poros, estos pequeños poros probablemente se da por la deshidratación que sufren los soles del Tri-sec-butóxido de aluminio al ser sometidos a altas temperaturas formando bohemia y diásporo con la pérdida correspondiente de CO_2 y H_2O . Estas observaciones se pueden corroborar por el análisis de EDS que tienen cada una de estas películas en los cuales observamos un menor porcentaje atómico del aluminio con relación al oxígeno al aumentar la temperatura, también se aprecia que en la superficie

microestructurada siguen predominando las moléculas de flúor y la del carbono, indicando una vez más que toda la superficie está cubierta con dichas moléculas.

6.4 Estudio superficial por microscopía de fuerza atómica (AFM)

En la figura 28 se muestran las imágenes de la topografía del baldosín cerámica de arcilla sin ningún tratamiento superficial. Estas muestras no contienen ningún recubrimiento, ha sido tomada como referencia para compararlas con aquellas muestras que contienen la propiedad de superhidrofobicidad. Es esencial mencionar que las imágenes se obtienen variando el tamaño de la región de muestreo por lo que en determinados sustratos se ve complicado la obtención de los datos a ciertas dimensiones.

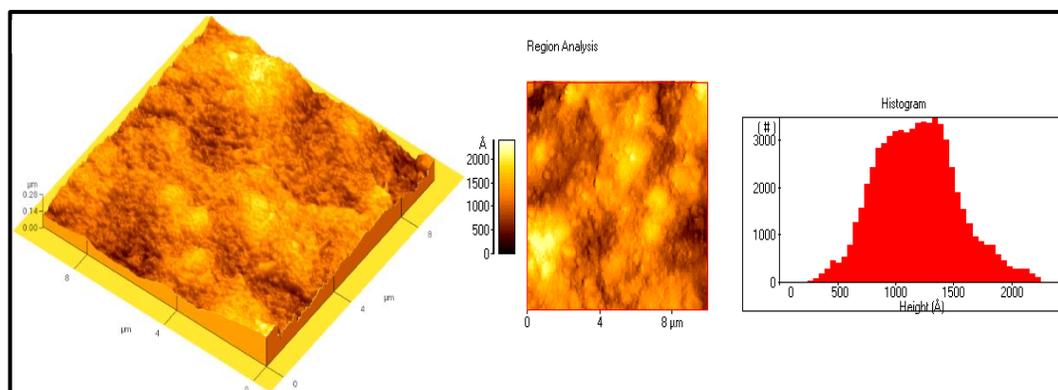


Figura 28. Topografía 3D del sustrato baldosín con dimensiones de 10x10 μm con su respectivo histograma

Las imágenes que se presentan a continuación corresponden a las muestras procesadas con películas superhidrofóbicas sobre el sustrato del baldosín cerámica, cabe recordar que todas las muestras fueron recubiertas mediante la técnica de pulverización con aerógrafo.

La figura 29 indica la topografía de la muestra SST349, que fue elaborada con una concentración de 0.2M, la cual fue sometida a una temperatura de 349 °C durante 20 min, para estas condiciones se observa una distribución de rugosidad parcialmente homogénea generadas por las nanopartículas de alúminas alcanzando una altura promedio de 14.72 nm.

El histograma muestra un valor de R_a igual a 2.93 nm y una distribución de nanopartículas en el intervalo de 10 a 17 nm, lo cual se atribuye a que la baja temperatura de calcinación no fue lo suficiente para generar la rugosidad deseada, también se pudo

observar con el microscopio que en pequeñas regiones de la superficie las nanopartículas no se lograron adherir a la superficie del baldosín provocando el fácil desprendimiento. Cabe mencionar que para la obtención de esta imagen se realizó en un área de la muestra de $2 \times 2 \mu\text{m}$, por lo que en esta dimensión se logró la mejor lectura de los datos en el microscopio.

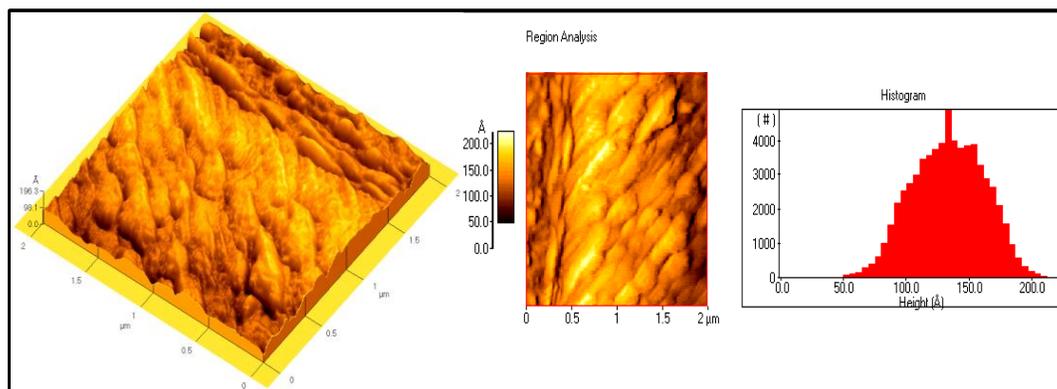


Figura 29. Topografía 3D de la muestra SST349 de dimensiones de $2 \times 2 \mu\text{m}$

El siguiente gráfico (figura 30) indica la topografía del sustrato SST400 cuya película superhidrofóbica fue elaborada con una concentración de 0.30M, con temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min, en ella se observa la formación de la rugosidad relativamente homogénea con una altura de 195 nm aproximadamente. El histograma muestra una rugosidad promedio de 27.4 nm, aquí se aprecia un incremento en el valor de la rugosidad por lo que a esta temperatura las nanopartículas de alúmina van adquiriendo una mejor formación en la superficie del sustrato, de igual manera el histograma señala la zona de mayor proporción de nanopartículas que están distribuidas en el intervalo de 75 a 110 nm aproximadamente.

A diferencia de la muestra tratada térmicamente a $349 \text{ }^\circ\text{C}$ (figura 29) se observa, que por efecto de la temperatura una leve mejoría en la obtención de la rugosidad ya que al ir incrementando la temperatura ésta va adquiriendo una mejor adherencia y formación de las nanopartículas depositadas en el baldosín, lo cual va mejorando la formación de la rugosidad. La mejor lectura que se realizó en el microscopio para esta muestra fue en un área comprendida de $5 \times 5 \mu\text{m}$.

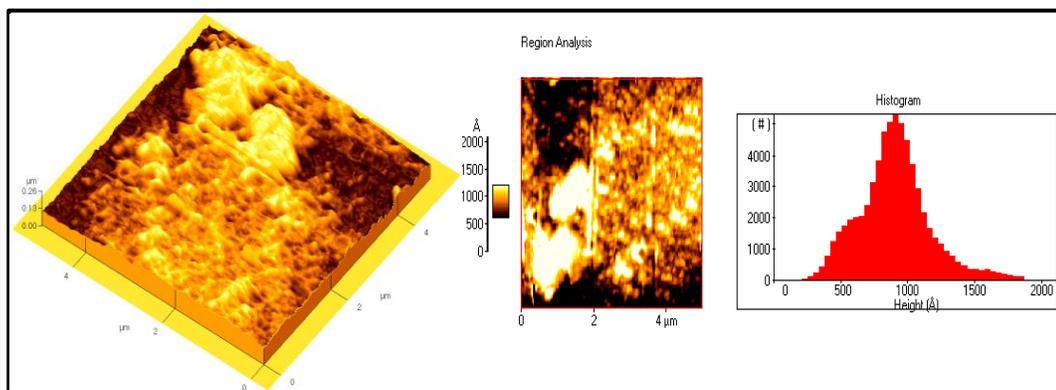


Figura 30. Topografía 3D de la muestra SST400 de dimensiones 5x5 μm

La muestra SST475, cuya temperatura de calcinación utilizada para la formación de la microestructura del siguiente sustrato fue de 475 °C durante 20 min y teniendo una concentración de 0.20M. En la figura 31, se observa una distribución perfectamente uniforme y homogénea de las nanopartículas de alúmina con una altura de 125.85 nm aproximadamente. En estas condiciones el histograma proporciona una rugosidad promedio de 14.5 nm teniéndose la mayor proporción de nanopartículas distribuidas en un intervalo de 20 a 42 nm, a pesar de ser un valor menor de rugosidad en comparación al anterior, aquí el sustrato muestra una topografía de la alúmina mejor distribuida en la superficie de la muestra, probablemente esta mejora en la formación y distribución se deba a que a esta temperatura las nanopartículas de alúmina tuvieron la mayor adherencia a la superficie del sustrato. En esta serie de películas correspondiente a los puntos centrales según el DCC, se observan diferencias en la formación de la rugosidad como efecto de la temperatura, si bien todas las muestras elaboradas en estas condiciones presentaron ACE por encima de 150° no mostraron el mismo comportamiento tanto en los valores del ACE y la rugosidad. En cuanto al valor de las alturas promedio para cada película, este valor no solo pertenece al de la película, sino también el valor adicional del propio sustrato en la es depositada. La imagen del microscopio para esta muestra fue en un área de dimensiones 10x10 μm .

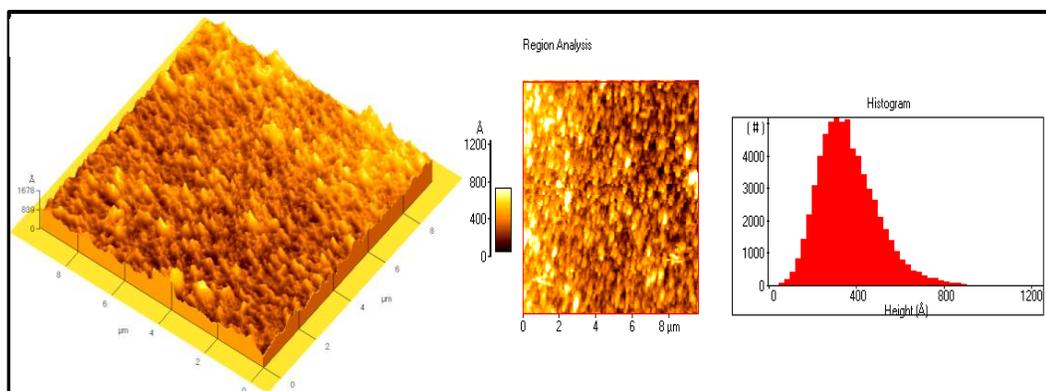


Figura 31. Topografía 3D de la muestra SST475 de dimensiones de 10x10 μm

La figura 32 corresponde a una muestra que fue elaborada en las mismas condiciones que se describió en la figura 31, aquí se obtuvo una rugosidad superficial R_a de 10.4 nm, con una distribución homogénea centrada en 30 a 40 nm aproximadamente y una altura promedio de 57.95 nm. A pesar de ser muestras con las mismas condiciones de procesamiento se tiene cierta variabilidad en el valor de la rugosidad, no obstante, el valor del ángulo de contacto estático para el agua se logró el mejor valor siendo de 159.80° considerándose una superficie imposible de mojar.

La lectura en el microscopio para esta muestra se la realizó en una zona cuyas medidas son de $2 \times 2 \mu\text{m}$, como se mencionó con anterioridad que a ciertas medidas se llegaba a obtener los mejores datos.

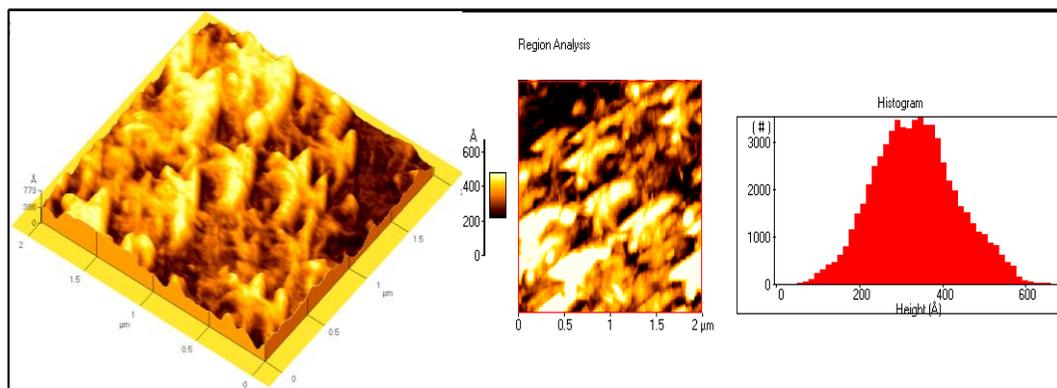


Figura 32. Topografía de la muestra SST475 de dimensiones de $2 \times 2 \mu\text{m}$

La temperatura de calcinación para la siguiente muestra presentada en la figura 33 fue de 550°C durante 10 min y una concentración de solución de 0.30M. En ella podemos ver una distribución de nanopartículas en la superficie las cuales se encuentran en un intervalo de 10 a 16 nm aproximadamente. El valor de R_a obtenido fue de 2.69 nm y una altura promedio de 24.45 nm. En esta muestra, a pesar de que la temperatura se ha

incrementado se logró obtener una buena distribución uniforme de rugosidad a lo largo de la superficie del sustrato, esto es debido al efecto de la concentración, llegándose a alcanzar valores de ángulo de contacto de $147.40^\circ \pm 0.34$.

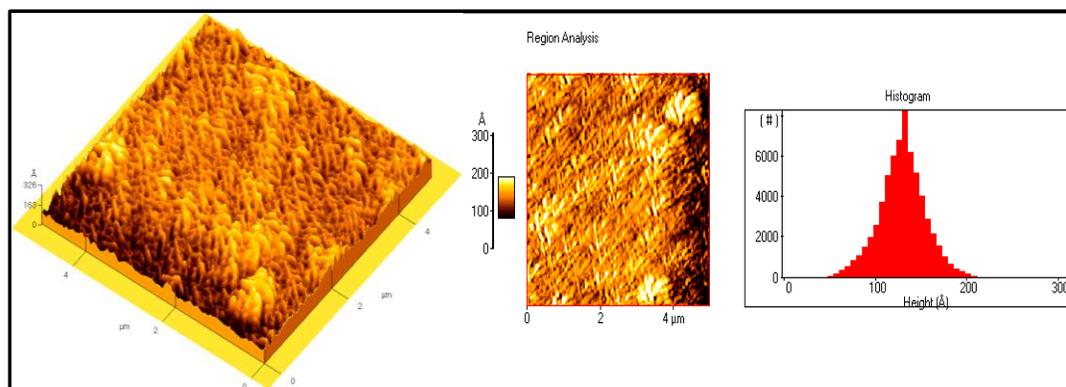


Figura 33. Topografía 3D de la muestra SST550 de dimensiones de 5x5 μm

Cuando se trabaja con el nivel alto de la temperatura de calcinación (601°C) según el DCC, se observan zonas relativamente lisas y zonas con algunos valles y crestas no muy bien definidos (figura 34), teniendo una altura de 22.40 nm aproximadamente.

La distribución de la rugosidad sobre este sustrato se encuentra dentro de un intervalo de tamaños 12 a 20 nm, también se puede observar que en esta muestra la distribución de las nanopartículas sigue una alineación, que se la puede asignar al efecto de las altas temperaturas.

Estos resultados se atribuyen a que a altas temperaturas los cristales de alúmina se van rompiendo de forma muy robusta llegando a separarse del todo de sus partes. Sin embargo, en estas condiciones el ángulo de contacto para el agua dio como valor numérico de $149.70^\circ \pm 1.02$. Si se compara con la muestra analizada anteriormente, se encuentran algunas similitudes, observándose una moderada aglomeración de nanopartículas con lo que se forma una rugosidad relativamente homogénea a lo largo del sustrato además de que se utiliza una mayor cantidad de Tri-sec-butóxido de aluminio.

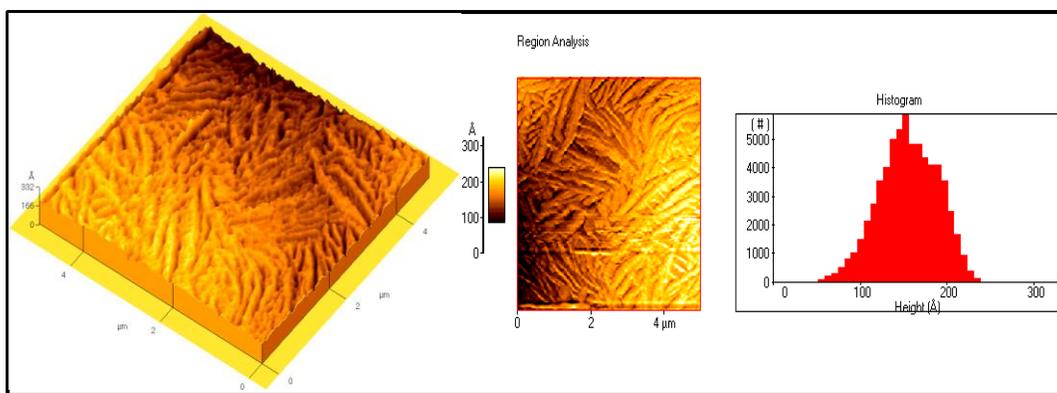


Figura 34. Topografía 3D de la muestra SST601 de dimensiones de 5x5 μm

El análisis del ANOVA dio como resultado que la variable concentración es no significativo en la formación de la rugosidad superficial de la película superhidrofóbica, sin embargo, en algunas muestras que presentan baja concentración (0.03M) se logró obtener valores de rugosidad elevada o similar a las que son sintetizadas a mayor concentración (0.37M), probablemente se deba a que la rugosidad propiamente del sustrato también contribuya en gran cantidad.

6.5 Análisis de absorción óptica: Técnicas Fototérmicas

La del espectro de absorción óptico de las muestras superhidrofóbicas se hizo mediante la técnica de espectroscopia fotoacústica (EFA). Al tratarse de una muestra ópticamente opaca y térmicamente gruesa ($a_s l_s \gg 1$), se utilizó la configuración de la celda fotoacústica cerrada, de un espectrómetro fotoacústico montado en el Departamento de Física del CINVESTAV-IPN. La instrumentación fotoacústica consistió de una lámpara de Xenón (Oriol) como fuente de haz de luz, un monocromador (Oriol) para la selección de diferentes longitudes de onda proveniente de la lámpara, un cortador óptico mecánico para modular la luz monocromática de frecuencia variable ajustado a 17 Hz, una fibra óptica la cual guía la luz monocromática y modulada hacia la celda fotoacústica cerrada. Como elemento sensor se usó un micrófono de electrore que cuya señal es captada por medio de un amplificador Lock-in (EG&G), que está conectado a un ordenador personal, mostrando simultáneamente la amplitud y la fase de la señal dependientes de la longitud de onda. Las muestras son previamente cortadas a dimensiones de 4x4x2 mm, son colocadas dentro de la celda y sellada herméticamente con grasa de vacío por una ventana de vidrio en la parte inferior, y una ventana de cuarzo en la parte superior donde incide la luz. Con el fin de tener en cuenta el espectro de emisión de la lámpara Xe, la señal FA se normalizó a la señal

obtenida de polvo de grafito. La adquisición de datos se la realiza a través de un programa estructurado en LabVIEW, los datos son procesados y analizados en el programa Origin 8.5. Las mediciones de los espectros de absorción ópticos mediante la EFA son obtenidos en un rango de longitud de onda (λ) de 270-800 nm a temperatura de 22 °C. Calibrando la lámpara de Xenón a una potencia de 700W, los datos en amplitud y fase fueron registrados en el computador. La figura 35, muestra los espectros de absorción obtenido de las muestras, el espectro de la muestra SST0 (figura 35a, línea color negro) es tomada como referencia para los posteriores análisis.

En la muestra SST0, podemos observar que existen centros principales de absorción de energía en el rango de longitud de onda de 400 a 550 nm siendo la región visible.

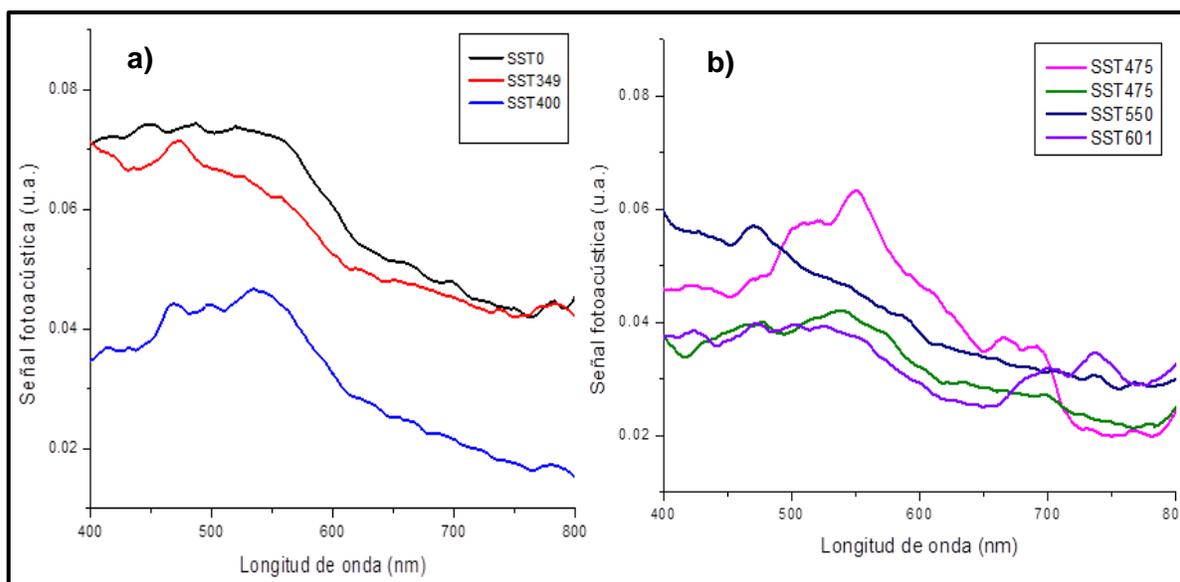


Figura 35. Espectros de absorción fotoacústica de las muestras

Por otro lado, en la figura 35a es posible observar que los espectros tienen una importante disminución a 550 nm, esto es debido a que la muestra presenta un color rojizo y al ser la región del infrarrojo los espectros de absorción tienden a disminuir.

6.6 Estudio de propiedades térmicas

El diseño y preparación de superficies superhidrofóbicas sigue teniendo un gran crecimiento debido a su amplio potencial de aplicaciones como las que ya han sido mencionadas. La transferencia térmica de las superficies superhidrofóbicas es una

propiedad a evaluar, que se determinará mediante el estudio de las propiedades térmicas del material usando la espectroscopía fotoacústica. Se espera que el material utilizado en la preparación de la superhidrofobicidad sirva como material de aislamiento térmico.

6.6.1 Difusividad térmica

La difusividad térmica de las películas superhidrofóbicas se determinó mediante fotoacústica, específicamente, se utilizó el método de Celda Fotoacústicas Abiertas (OPC). Este método consiste en montar la muestra sobre la entrada de sonido delantera de un micrófono de electreto cilíndrico de tal manera que la muestra y las paredes interiores y la membrana del micrófono formen una celda fotoacústica (PA) (Delgadillo et al., 1997). Se utiliza un haz de luz cortada de longitud de onda apropiada para excitar la muestra. Cuando se producen procesos de desexcitación no radiativa, se pueden observar diferentes mecanismos de generación de calor, por ejemplo, difusión térmica, flexión termoelástica y expansión térmica. Dependiendo de la frecuencia de chopper del haz de luz, el espesor y propiedades termomecánicas de las muestras, uno o más de estos mecanismos pueden contribuir a la señal de PA.

La configuración experimental empleada para obtener la difusividad térmica (α) de las muestras consistió en un láser de argón (Ar) de 100 mW cuyo haz de luz se moduló mecánicamente con un chopper. Las muestras se sujetaron con grasa al vacío sobre la entrada de un micrófono de electreto. La señal de salida del micrófono se amplificó con un amplificador lock-in, y la amplitud y la fase de PA se midieron como una función de la frecuencia de modulación de luz (f). La señal de PA se generó por difusión térmica o por el efecto de flexión termoelástica. La expresión teórica para OPC en la configuración de transmisión de calor, para muestras ópticamente opacas y térmicamente gruesas (es decir, $l_s a_s \gg 1$, donde l_s es el espesor de la muestra y $a_s = \sqrt{\pi f / \alpha_s}$), usada para ajustar los valores experimentales es:

$$V_{OPC} = V_0 \frac{j\omega RC}{1+j\omega RC} \frac{I_0 \exp(-l_s \sigma_s) \exp(j\omega t)}{T_0 l_g \sigma_g k_s \sigma_s} \quad (12)$$

Donde V_{OPC} es el voltaje OPC obtenido del micrófono de electreto, RC es la constante de tiempo del micrófono, l_s es el grosor de la muestra, ω es la frecuencia de

modulación en rad / s, $\sigma_i = (1 + j)\sqrt{\pi f / \alpha_i}$ con $j = \sqrt{-1}$, y α_i es la difusividad térmica del medio i , con $i = g, s$ (gas y muestra respectivamente).

6.6.2 Efusividad térmica

Para obtener la efusividad térmica, la configuración experimental mostrada consiste en un láser de Helio-Neón (He-Ne) cuyo haz de luz fue modulado por un modulador acústico-óptico. Las muestras son fijadas con grasa térmica sobre el detector piroeléctrico. La señal piroeléctrica se amplificó con un amplificador lock-in y la amplitud y la fase se midieron como una función de f .

Para la geometría IPPE, cuando se supone una muestra térmicamente gruesa, la expresión teórica usada para ajustar los datos experimentales es:

$$\theta(w) = \frac{(1 - e^{-\sigma_p l_p})(1+b) + (e^{-\sigma_p l_p} - 1)(1-b)}{(1+b)^2 e^{\sigma_p l_p} - (1-b)^2 e^{-\sigma_p l_p}} \quad (13)$$

Donde $\theta(w)$ es la señal de salida del detector piroeléctrico, l_p es el espesor piroeléctrico, $b = e_s / e_p$ con e_s y e_p las efusividades térmicas para las muestras y piroeléctrico, respectivamente.

6.6.3 Conductividad térmica

A partir de la relación de e y α es posible calcular la conductividad térmica (k) de las muestras por medio de la siguiente relación de ecuación:

$$k = e\sqrt{\alpha} \quad (14)$$

La figura 36 muestra los datos de la amplitud de la señal OPC en función de la frecuencia de modulación, para las muestras analizadas con espesores variables se muestran en la tabla 6. La curva sólida representa el mejor ajuste de la ecuación 12 a la amplitud de los datos experimentales. La difusividad térmica se obtuvo a partir de este ajuste como parámetro ajustable y se obtuvieron valores que son mostrados en la tabla 6.

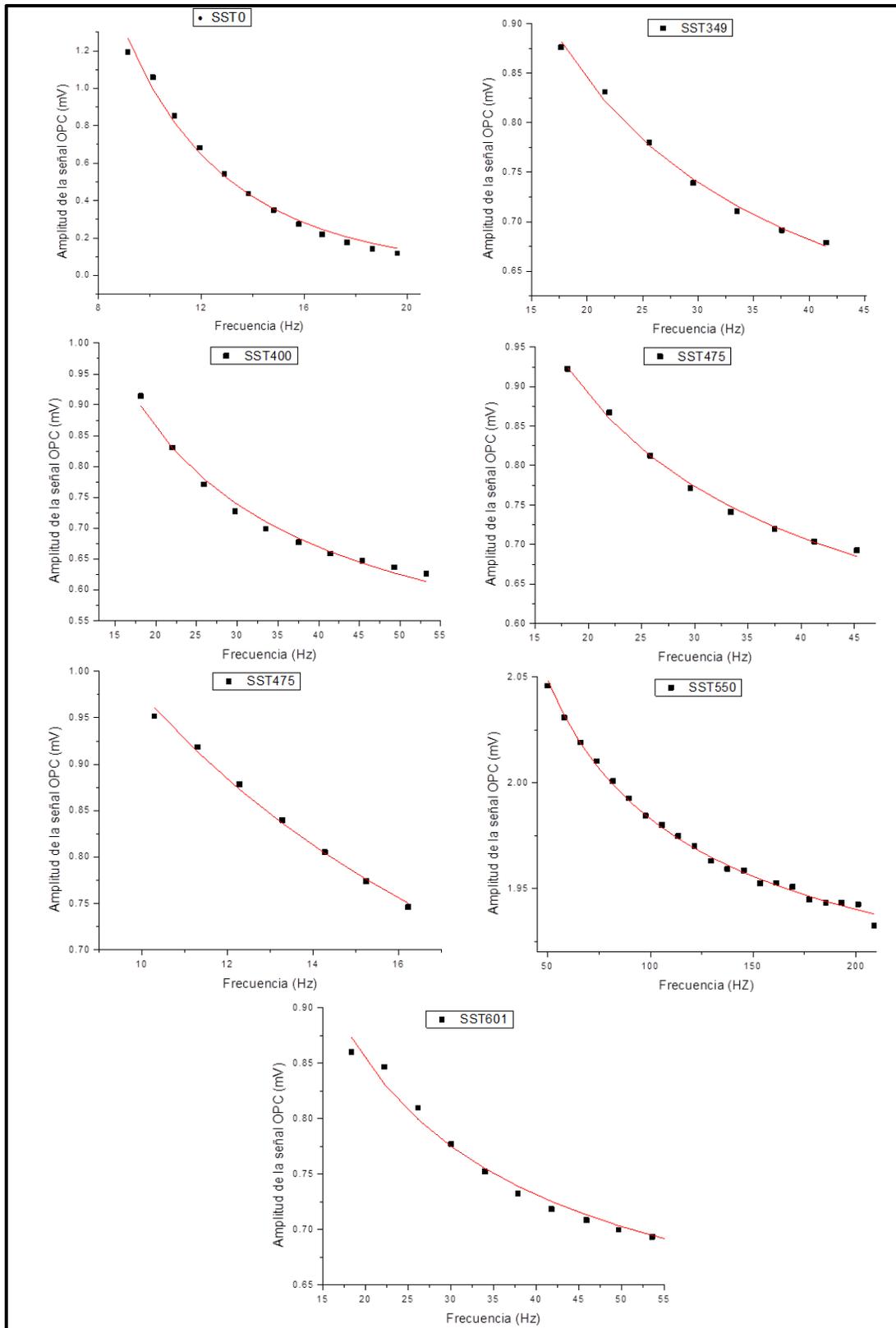


Figura 36. Datos experimentales para la amplitud de la señal OPC en función de la frecuencia. La curva sólida representa el mejor ajuste de la ecuación 12 a los datos experimentales.

Los valores experimentales de efusividad y difusividad térmica del conjunto de muestras se indican en la tabla 6 con el correspondiente cálculo de la conductividad.

Tabla 5. Datos experimentales de las propiedades térmicas de superficies superhidrofóbicas

Muestra	Espesor [μm]	Difusividad α [$10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$]	Efusividad e [$\text{Ws}^{1/2}/\text{m}^2\text{k}$]	Conductividad k [W/mk]
SST0	555.8 ± 4.1	4.17	628.57	0.41
SST349	592.6 ± 3.2	24.01	475.33	0.74
SST400	596.8 ± 4.3	31.31	455.58	0.81
SST475	598.2 ± 3.5	28.45	490.03	0.83
SST475	589.8 ± 3.7	30.66	496.12	0.87
SST550	658.5 ± 3.3	19.4	472.30	0.66
SST601	610.1 ± 4.2	17.98	439.66	0.59

El valor de la k de la muestra SST0, obtenido de las configuraciones experimentales, está cercano a los valores de k reportado para las baldosas cerámicas a base de arcilla. Sin embargo, los valores de la conductividad térmica para las muestras recubiertas con nanopartículas de alúmina y PTFE presentan cambios significativos.

Para la muestra SST349 que fue elaborada con una concentración de 0.20M, se observa que la conductividad térmica aumenta cuando se forma la superficie rugosa y su disminución de la energía superficial sobre el baldosín. De igual manera sucede con la muestra SST400, la concentración que se utilizó para la película superhidrofóbica es de 0.30M, lo cual podemos decir, que al incrementar la concentración la conductividad también se incrementa, comparada con la muestra SST349.

Las muestras SST475 presentan una concentración de 0.20M, en ellas se observan que los valores de la conductividad siguen incrementándose y se aprecia diferencia entre valores de k a pesar de presentar las mismas condiciones de elaboración. En el caso de la muestra SST550 que fue preparada a 0.30M, al ser comparada con la muestra SST400 se aprecia una disminución en su valor, esto se debe a que la muestra que son sometidas a altas temperaturas los cristales de alúmina llegan a fragmentarse y por ende la no formación de la rugosidad.

La muestra SST601, presenta una concentración de 0.20M en ella también se puede ver que el valor de k disminuye, como se había mencionado que la temperatura es

un factor importante a evaluar en la formación de la rugosidad superficial, también podemos decir que la conductividad térmica es afectada por la temperatura y que es debido a ella que se puedan tener mayor valor de k.

Los valores de la conductividad térmica de las muestras evaluadas presentan incrementos y variaciones en valor comparándola con la muestra sin recubrimiento. Estos pequeños incrementos podría deberse al hecho de que el baldosín superhidrófoba es tratada en su superficie con microestructuras de alúmina, ya que estas microestructuras contienen un metal con mayor conductividad, mientras que los polímeros presentan baja conductividad térmica, debido a estas dos propiedades de los materiales utilizados en la formación de la película superhidrofóbica es que se presenta el incremento de k.

6.7 Análisis de estabilidad de SSH: Impacto de gotas

La configuración de la prueba consistió en una boquilla apuntada verticalmente hacia abajo, dirigida a las muestras de ensayo, sujeta a un soporte universal que permite ajustar la altura de dispensación, con entradas de agua y aire (figura 19). Las muestras son montadas en un trípode de laboratorio. El diseño de la boquilla y el adaptador permitieron crear distintas las mezclas de agua y aire. La boquilla tenía una salida de 1.4 cm de diámetro, el aire podría entonces circular libremente alrededor de la boquilla y entrar en la corriente a través de una serie de orificios perforados alrededor de la superficie exterior de la boquilla.

La boquilla se suministró con un caudal de agua de 1.80 litros por minuto y una presión de aire de 70 psi para crear una pulverización de gotas de diámetro medio de 600 μm . Para realizar la prueba, la boquilla se colocó a una distancia de 45 cm de la muestra superhidrofóbica. Las gotitas se pulverizaron sobre cada muestra en intervalos de tiempo de 1 hr. La velocidad a la que las gotitas de agua impactaron la superficie fue de 106.10 m/s. Después de cada intervalo de pulverización, la muestra se sacudió a mano durante 2 minutos para eliminar cualquier gotita grande de la superficie. Se utilizó una cámara CMOS (Nikon D5300, Nikon) para capturar imágenes de gotas de agua estáticas y dinámicas. AutoCAD se utilizó para procesar las imágenes para calcular los ángulos de contacto estáticos. Los ángulos de contacto se midieron en diez puntos diferentes de la superficie después de cada

intervalo de pulverización. Cada muestra después de ser pulverizada, con calentadas a 120 °C durante 30 minutos para evaporar cualquier agua atrapada dentro de las rugosidades superficiales.

El rendimiento hidrófobo de las muestras antes y después de la prueba de pulverización se muestra en la Tabla 7. Después del impacto por pulverización y evaporación por calentamiento, las superficies fueron hidrófobas pero no regresaron completamente a su rendimiento de pre-prueba. En particular, se observó una pequeña reducción en el ángulo de contacto estático, pero la reducción mayor fue ángulo de deslizamiento.

Tabla 6. Rendimiento anti-mojabilidad de las muestras de referencia

Superficie superhidrofóbica	ACE [°] antes de la pulverización	ACE [°] después de la pulverización
SST349	138.70 ± 1.77	135.80 ± 0.80
SST400	152.20 ± 0.55	138.20 ± 0.66
SST475	158.10 ± 0.46	139.40 ± 0.69
SST475	159.80 ± 0.47	147.20 ± 0.74
SST550	147.60 ± 0.48	144.00 ± 1.00
SST601	149.70 ± 1.02	137.00 ± 1.95

En resumen, este estudio experimental investigó la estabilidad de las superficies superhidrofóbicas (SSH) de las películas elaboradas con nanopartículas de alúmina y PTFE impactados por una pulverización de gotitas de agua de 0.6 mm a una velocidad de 106.10 m/s durante un período de 1 hora en un esfuerzo por simular las condiciones de lluvia en el mundo real. Se puede observar que, mientras las superficies fueron saturadas a un Wenzel por el spray en pocos segundos, generalmente recuperaron su rendimiento superhidrófobo después del secado (durante el cual el agua atrapada podría evaporarse de la superficie).

Además, no se observó erosión visualmente después de la hora de exposición prolongada a la lluvia, pero se observó cierta disminución en el comportamiento anti-mojabilidad. Este conjunto de pruebas indica que las superficies superhidrófobas de nanocompuesto con alúmina pueden ser duraderas a largo plazo la exposición a la lluvia de alta velocidad, pero la difusión osmótica puede conducir a cierta degradación durante el tiempo de tratamiento de lluvia.

CAPITULO



VII. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se desarrolló una ruta de síntesis sencilla y de bajo costo para la producción de superficies superhidrofóbicas para aplicaciones en el área de la construcción como en baldosines cerámicas de arcilla. Películas finas de alúmina con una rugosidad de menos de $1.35 \mu\text{m}$ se formaron mediante pulverización de las películas de gel de alúmina porosa preparados por el método sol-gel. Cuando el politetrafluoretileno se revistió sobre las películas de alúmina, el ángulo de contacto de agua se aumentó y las películas convirtieron en súper-repelente al agua.

Se hizo el estudio de tres variables, el cual la temperatura presento mayor significancia a la hora de elaborar las películas superhidrofóbicas. Las condiciones adecuadas para la elaboración de las películas superhidrofóbicas se dio cuando la síntesis se lleva a cabo a una concentración de 0.20M (Trisec-butóxido de aluminio) y una temperatura de calcinación de $475 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20min , bajo estas condiciones se obtuvieron películas, depositadas en baldosín cerámica, con rugosidad de $1.31 \mu\text{m}$ y ángulo de contacto hasta de 159.80° , encontrándose que estas películas son las que mostraron los mejores resultados correspondientes a los puntos centrales según el DCC. La rugosidad promedio (Ra) de las películas es un parámetro representativo de la rugosidad, es decir, para obtener una rugosidad que favorezca al fenómeno hidrofobicidad se necesita una buena distribución de rugosidad a lo largo de la superficie y que tenga picos con alturas homogéneas entre sí.

Por medio de la microscopia electrónica de barrido (SEM), se observan redes reticuladas homogéneas y no homogéneas, con distancias entre ellas de 120 nm aproximadamente. El tamaño de nanopartículas tiene un promedio de 100 nm , para todas las muestras. A través de la microscopia de fuerza atómica (AFM) se observó la formación de la rugosidad superficial.

Los resultados mostrados en este trabajo, revelan que la técnica EFA, puede ser utilizada como una herramienta no destructiva, ya que mediante la comparación de los respectivos espectros de absorción se puede determinar las diferencias en composición entre los materiales. La difusividad térmica, efusividad térmica y la conductividad térmica aumenta cuando se incorpora las nanopartículas de alúmina en la formación de la rugosidad superficial, pero también el PTFE hace que se mantenga como un material aislante. Para

las propiedades térmicas evaluadas, cuanto mayor es el grado de nanopartículas de alúmina, mayor es la conductividad térmica.

En este estudio experimental, se investigó la estabilidad de los nanocompuestos superhidrofóbicos de alúmina y PTFE impactados por una pulverización de gotitas de agua de 1 mm de diámetro en un esfuerzo de simular las condiciones de lluvia. Se demostró que el comportamiento contra la mojabilidad se degradaba en función del tiempo de pulverización y de la velocidad de impacto. El ángulo de contacto no regresó a los valores de prueba previa después de que el agua que había penetrado la microestructura de la superficie. Sin embargo, el ángulo de deslizamiento aumento al aumentar el tiempo de exposición y la velocidad de impacto de las gotitas.

La presencia de aire en los poros en la superficie causada extrema repelencia al agua. Esta síntesis se puede aplicar a otros materiales de construcción, y cumple con los requisitos para la aplicación a edificios bajo condiciones al aire libre. La ventaja del método empleado es la sencillez del proceso, en donde la instrumentación costosa, las condiciones extremas de reacción y los nanomateriales especializados no son necesarios para preparar películas superhidrofóbicas.

VIII. RECOMENDACIONES

Un control adecuado de las variables en estudio puede ayudar a mejorar las propiedades de mojabilidad, procurando encontrar las condiciones ideales para observar cambios estructurales a nivel atómico, molecular y que se reflejan en otras propiedades.

Cambiar algunas condiciones de la pulverización como por ejemplo variar la salida de la boquilla del aerógrafo para aumentar el tamaño y espesor de la película y evaluar algunos cambios estructurales.

Se sugiere también en estudio de estabilidad mecánica o desgaste de este tipo de superficie, para la búsqueda de nuevas áreas de aplicaciones.

Sobre la base de los resultados de este estudio, el trabajo futuro incluirá aumentar el tamaño de las gotitas que impactan para simular el impacto de lluvia.

IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAGSHAW, T. Alumina Technology Roadmap, International Aluminium Institute Bauxite and Alumina Committee 2010 Update, 2011. *International Aluminium Institute*, 1-24.
- BALAU, E., MACAK, J. M., TSUCHIYA, H. & SCHMUKI, P. 2005. Wetting behaviour of layers of TiO₂ nanotubes with different diameters. *Journal of Materials Chemistry*, 15, 4488-4491.
- BARBIERI, L., WAGNER, E. & HOFFMANN, P. 2007. Water wetting transition parameters of perfluorinated substrates with periodically distributed flat-top microscale obstacles. *Langmuir*, 23, 1723-1734.
- BECHERT, D., BRUSE, M. & HAGE, W. 2000. Experiments with three-dimensional riblets as an idealized model of shark skin. *Experiments in fluids*, 28, 403-412.
- BHUSHAN, B. & JUNG, Y. C. 2011. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Progress in Materials Science*, 56, 1-108.
- BOINOVICH, L. B. & EMELIANENKO, A. M. 2008. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications. *Russian Chemical Reviews*, 77, 583-600.
- CASSIE, A. & BAXTER, S. 1944. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday society*, 40, 546-551.
- CHEN, S., HU, C., CHEN, L. & XU, N. 2007. Facile fabrication of superhydrophobic surface from micro/nanostructure metal alkanethiolate based films. *Chemical communications*, 1919-1921.
- CHO, H., KIM, D., LEE, C. & HWANG, W. 2013. A simple fabrication method for mechanically robust superhydrophobic surface by hierarchical aluminum hydroxide structures. *Current Applied Physics*, 13, 762-767.
- DAVIS, A., YEONG, Y. H., STEELE, A., LOTH, E. & BAYER, I. S. 2014. Spray impact resistance of a superhydrophobic nanocomposite coating. *AIChE Journal*, 60, 3025-3032.
- DELGADILLO, I., CRUZ-OREA, A., VARGAS, H., CALDERO, A., ALVARADO-GIL, J.-J. & MIRANDA, L. 1997. Photoacoustic technique for monitoring the thermal properties of porous silicon. *Optical Engineering*, 36, 343-347.
- DONG, C., GU, Y., ZHONG, M., LI, L., SEZER, K., MA, M. & LIU, W. 2011. Fabrication of superhydrophobic Cu surfaces with tunable regular micro and random nano-scale structures by hybrid laser texture and chemical etching. *Journal of Materials Processing Technology*, 211, 1234-1240.
- ENSIKAT, H. J., DITSCHKE-KURU, P., NEINHUIS, C. & BARTHLOTT, W. 2011. Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf. *Beilstein journal of nanotechnology*, 2, 152-161.
- ERBIL, H. Y., DEMIREL, A. L., AVCI, Y. & MERT, O. 2003. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface. *Science*, 299, 1377-1380.
- FENG, L., LI, S., LI, H., ZHAI, J., SONG, Y., JIANG, L. & ZHU, D. 2002. Super-hydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers. *Angewandte Chemie*, 114, 1269-1271.

- GAO, J., LI, Y., LI, Y., LIU, H. & YANG, W. 2012. Fabrication of superhydrophobic surface of stearic acid grafted zinc by using an aqueous plasma etching technique. *Central European Journal of Chemistry*, 10, 1766-1772.
- GAO, X. & JIANG, L. 2004. Biophysics: water-repellent legs of water striders. *Nature*, 432, 36-36.
- GOODWYN, P. P., MAEZONO, Y., HOSODA, N. & FUJISAKI, K. 2009. Waterproof and translucent wings at the same time: problems and solutions in butterflies. *Naturwissenschaften*, 96, 781-787.
- GU, C., ZHANG, J. & TU, J. 2010. A strategy of fast reversible wettability changes of WO₃ surfaces between superhydrophilicity and superhydrophobicity. *Journal of colloid and interface science*, 352, 573-579.
- GUO, Y., WANG, Q. & WANG, T. 2011. A facile process for preparing superhydrophobic films with surface-modified SiO₂/nylon 6, 6 nanocomposite. *Journal of materials science*, 46, 4079-4084.
- GUO, Z., ZHOU, F., HAO, J. & LIU, W. 2005. Stable biomimetic super-hydrophobic engineering materials. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 15670-15671.
- HOU, W., MU, B. & WANG, Q. 2008. Studies on wettability of polypropylene/methyl-silicone composite film and polypropylene monolithic material. *Journal of colloid and interface science*, 327, 120-124.
- ISLAM, M. S., AKTER, N. & KARIM, M. R. 2010. Preparation of superhydrophobic membranes by electrospinning of fluorinated silane functionalized pullulan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 362, 117-120.
- JAFARI, R., MENINI, R. & FARZANEH, M. 2010. Superhydrophobic and icephobic surfaces prepared by RF-sputtered polytetrafluoroethylene coatings. *Applied Surface Science*, 257, 1540-1543.
- JI, J., FU, J. & SHEN, J. 2006. Fabrication of a superhydrophobic surface from the amplified exponential growth of a multilayer. *Advanced Materials*, 18, 1441-1444.
- JIANG, Y., WANG, Z., XU, H., CHEN, H., ZHANG, X., SMET, M., DEHAEN, W., HIRANO, Y. & OZAKI, Y. 2006. Investigation into pH-responsive self-assembled monolayers of acylated anthranilate-terminated alkanethiol on a gold surface. *Langmuir*, 22, 3715-3720.
- JISR, R. M., RMAILE, H. H. & SCHLENOFF, J. B. 2005. Hydrophobic and ultrahydrophobic multilayer thin films from perfluorinated polyelectrolytes. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 782-785.
- JUNG, Y. C. & BHUSHAN, B. 2009. Dynamic effects induced transition of droplets on biomimetic superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 25, 9208-9218.
- KAKO, T., NAKAJIMA, A., IRIE, H., KATO, Z., UEMATSU, K., WATANABE, T. & HASHIMOTO, K. 2004. Adhesion and sliding of wet snow on a super-hydrophobic surface with hydrophilic channels. *Journal of materials science*, 39, 547-555.
- KANG, M., JUNG, R., KIM, H.-S. & JIN, H.-J. 2008. Preparation of superhydrophobic polystyrene membranes by electrospinning. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313, 411-414.

- KHOO, H. S. & TSENG, F.-G. 2008. Engineering the 3D architecture and hydrophobicity of methyltrichlorosilane nanostructures. *Nanotechnology*, 19, 345603.
- KOISHI, T., YASUOKA, K., FUJIKAWA, S., EBISUZAKI, T. & ZENG, X. C. 2009. Coexistence and transition between Cassie and Wenzel state on pillared hydrophobic surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106, 8435-8440.
- KONG, L., CHEN, X., YANG, G., YU, L. & ZHANG, P. 2008. Preparation and characterization of slice-like $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ superhydrophobic structure on copper foil. *Applied Surface Science*, 254, 7255-7258.
- LAFUMA, A. & QUÉRÉ, D. 2003. Superhydrophobic states. *Nature materials*, 2, 457-460.
- LEE, W., PARK, B. G., KIM, D. H., AHN, D. J., PARK, Y., LEE, S. H. & LEE, K. B. 2009. Nanostructure-dependent water-droplet adhesiveness change in superhydrophobic anodic aluminum oxide surfaces: from highly adhesive to self-cleanable. *Langmuir*, 26, 1412-1415.
- LI, G.-X., LIU, Y., WANG, B., SONG, X.-M., LI, E. & YAN, H. 2008a. Preparation of transparent BN films with superhydrophobic surface. *Applied Surface Science*, 254, 5299-5303.
- LI, M., XU, J. & LU, Q. 2007. Creating superhydrophobic surfaces with flowery structures on nickel substrates through a wet-chemical-process. *Journal of Materials Chemistry*, 17, 4772-4776.
- LI, S., ZHANG, S. & WANG, X. 2008b. Fabrication of superhydrophobic cellulose-based materials through a solution-immersion process. *Langmuir*, 24, 5585-5590.
- LIU, H., SZUNERITS, S., XU, W. & BOUKHERROUB, R. 2009. Preparation of superhydrophobic coatings on zinc as effective corrosion barriers. *ACS applied materials & interfaces*, 1, 1150-1153.
- LIU, J., HUANG, X., LI, Y., LI, Z., CHI, Q. & LI, G. 2008. Formation of hierarchical CuO microcabbages as stable bionic superhydrophobic materials via a room-temperature solution-immersion process. *Solid State Sciences*, 10, 1568-1576.
- LOVE, J. C., ESTROFF, L. A., KRIEBEL, J. K., NUZZO, R. G. & WHITESIDES, G. M. 2005. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical reviews*, 105, 1103-1170.
- MARÍN, E. 2008. Escuchando la luz: breve historia y aplicaciones del efecto fotoacústico. *Latin-American Journal of Physics Education*, 2, 17.
- MARMUR, A. 2006. Super-hydrophobicity fundamentals: implications to biofouling prevention. *Biofouling*, 22, 107-115.
- MARQUEZINI, M., CELLA, N., MANSANARES, A., VARGAS, H. & MIRANDA, L. 1991. Open photoacoustic cell spectroscopy. *Measurement Science and Technology*, 2, 396.
- MATEO, J. N., KULKARNI, S. S., DAS, L., BANDYOPADHYAY, S., TEPPER, G. C., WYNNE, K. J. & BANDYOPADHYAY, S. 2010. Wetting behavior of polymer coated nanoporous anodic alumina films: transition from super-hydrophilicity to super-hydrophobicity. *Nanotechnology*, 22, 035703.
- MISHRA, D., ANAND, S., PANDA, R. & DAS, R. 2000. Hydrothermal preparation and characterization of boehmites. *Materials Letters*, 42, 38-45.

- MOHAMED, A. M., ABDULLAH, A. M. & YOUNAN, N. A. 2015. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 8, 749-765.
- MOMEN, G., FARZANEH, M. & JAFARI, R. 2011. Wettability behaviour of RTV silicone rubber coated on nanostructured aluminium surface. *Applied Surface Science*, 257, 6489-6493.
- MONTGOMERY, D. C. D. C. 1991. Diseño y análisis de experimentos.
- NAKAJIMA, A., ABE, K., HASHIMOTO, K. & WATANABE, T. 2000. Preparation of hard superhydrophobic films with visible light transmission. *Thin Solid Films*, 376, 140-143.
- NAKAJIMA, A., FUJISHIMA, A., HASHIMOTO, K. & WATANABE, T. 1999. Preparation of transparent superhydrophobic boehmite and silica films by sublimation of aluminum acetylacetonate. *Advanced Materials*, 11, 1365-1368.
- NEINHUIS, C. & BARTHLOTT, W. 1997. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of botany*, 79, 667-677.
- NING, T., XU, W. & LU, S. 2011. One-step controllable fabrication of superhydrophobic surfaces with special composite structure on zinc substrates. *Journal of colloid and interface science*, 361, 388-396.
- NOSONOVSKY, M. & BHUSHAN, B. 2009. Superhydrophobic surfaces and emerging applications: non-adhesion, energy, green engineering. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14, 270-280.
- NUZZO, R. G., FUSCO, F. A. & ALLARA, D. L. 1987. Spontaneously organized molecular assemblies. 3. Preparation and properties of solution adsorbed monolayers of organic disulfides on gold surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 2358-2368.
- OGIHARA, H., XIE, J. & SAJI, T. 2013. Factors determining wettability of superhydrophobic paper prepared by spraying nanoparticle suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 434, 35-41.
- ONDA, T., SHIBUICHI, S., SATOH, N. & TSUJII, K. 1996. Super-water-repellent fractal surfaces. *Langmuir*, 12, 2125-2127.
- ÖNER, D. & MCCARTHY, T. J. 2000. Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability. *Langmuir*, 16, 7777-7782.
- OTTEN, A. & HERMINGHAUS, S. 2004. How plants keep dry: a physicist's point of view. *Langmuir*, 20, 2405-2408.
- PAN, L., DONG, H. & BI, P. 2010. Facile preparation of superhydrophobic copper surface by HNO₃ etching technique with the assistance of CTAB and ultrasonication. *Applied Surface Science*, 257, 1707-1711.
- PARK, B. G., LEE, W., KIM, J. S. & LEE, K. B. 2010a. Superhydrophobic fabrication of anodic aluminum oxide with durable and pitch-controlled nanostructure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 370, 15-19.
- PARK, S. H., LEE, S. M., LIM, H. S., HAN, J. T., LEE, D. R., SHIN, H. S., JEONG, Y., KIM, J. & CHO, J. H. 2010b. Robust superhydrophobic mats based on electrospun crystalline nanofibers combined with a silane precursor. *ACS applied materials & interfaces*, 2, 658-662.
- PATANKAR, N. A. 2004. Mimicking the lotus effect: influence of double roughness structures and slender pillars. *Langmuir*, 20, 8209-8213.

- QI, D., LU, N., XU, H., YANG, B., HUANG, C., XU, M., GAO, L., WANG, Z. & CHI, L. 2009. Simple approach to wafer-scale self-cleaning antireflective silicon surfaces. *Langmuir*, 25, 7769-7772.
- ROIG, A., MOLINS, E., RODRÍGUEZ, E., MARTÍNEZ, S., MORENO-MAÑAS, M. & VALLRIBERA, A. 2004. Superhydrophobic silica aerogels by fluorination at the gel stage. *Chemical communications*, 2316-2317.
- ROSENCWAIG, A. & GERSHO, A. 1976. Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics*, 47, 64-69.
- SAGIV, J. 1980. ORGANIZED MONOLAYERS BY ADSORPTION. 1. FORMATION AND STRUCTURE OF OLEOPHOBIC MIXED MONOLAYERS ON SOLID SURFACES. *Chemischer Informationsdienst*, 11.
- SARKAR, D. K. & SALEEMA, N. 2010. One-step fabrication process of superhydrophobic green coatings. *Surface and Coatings Technology*, 204, 2483-2486.
- SATOH, K., NAKAZUMI, H. & MORITA, M. 2003. Preparation of super-water-repellent fluorinated inorganic-organic coating films on nylon 66 by the sol-gel method using microphase separation. *Journal of sol-gel science and technology*, 27, 327-332.
- SHI, F., SONG, Y., NIU, J., XIA, X., WANG, Z. & ZHANG, X. 2006. Facile method to fabricate a large-scale superhydrophobic surface by galvanic cell reaction. *Chemistry of materials*, 18, 1365-1368.
- SHIU, J.-Y., KUO, C.-W. & CHEN, P. Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces. Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 2005. 325-332.
- SHIU, J.-Y., KUO, C.-W., CHEN, P. & MOU, C.-Y. 2004. Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces by nanosphere lithography. *Chemistry of materials*, 16, 561-564.
- SOENO, T., INOKUCHI, K. & SHIRATORI, S. 2003. Ultra Water-Repellent Surface Resulting from Complicated Microstructure of SiO₂ nano particles. *TRANSACTIONS-MATERIALS RESEARCH SOCIETY OF JAPAN*, 28, 1207.
- SONG-MEI, L., BIN, L., JIAN-HUA, L. & MEI, Y. 2012. Corrosion resistance of superhydrophobic film on aluminum alloy surface fabricated by chemical etching and anodization. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 28, 1755-1762.
- SONG, H.-J., SHEN, X.-Q., JI, H.-Y. & JING, X.-J. 2010a. Superhydrophobic iron material surface with flower-like structures obtained by a facile self-assembled monolayer. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 99, 685-689.
- SONG, W., GAWARE, V. S., RÚNARSSON, Ö. V., MÁSSON, M. & MANO, J. F. 2010b. Functionalized superhydrophobic biomimetic chitosan-based films. *Carbohydrate Polymers*, 81, 140-144.
- STEELE, A., BAYER, I., MORAN, S., CANNON, A., KING, W. P. & LOTH, E. 2010. Conformal ZnO nanocomposite coatings on micro-patterned surfaces for superhydrophobicity. *Thin Solid Films*, 518, 5426-5431.
- TADANAGA, K., KATATA, N. & MINAMI, T. 1997. Formation Process of Super-Water-Repellent Al₂O₃ Coating Films with High Transparency by the Sol-Gel Method. *Journal of the American Ceramic Society*, 80, 3213-3216.

- WANG, S., FENG, L. & JIANG, L. 2006. One-Step Solution-Immersion Process for the Fabrication of Stable Bionic Superhydrophobic Surfaces. *Advanced Materials*, 18, 767-770.
- WANG, S., FENG, L., LIU, H., SUN, T., ZHANG, X., JIANG, L. & ZHU, D. 2005. Manipulation of surface wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity on copper films. *ChemPhysChem*, 6, 1475-1478.
- WASHO, B. Highly nonwetable surfaces via plasma polymer vapor deposition. *Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc.*, 1982. 69.
- WEIBEL, D. E., MICHELS, A. F., FEIL, A. F., AMARAL, L. V., TEIXEIRA, S. R. & HOROWITZ, F. 2010. Adjustable hydrophobicity of Al substrates by chemical surface functionalization of nano/microstructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 13219-13225.
- WENZEL, R. N. 1936. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28, 988-994.
- WU, J., XIA, J., LEI, W. & WANG, B.-P. 2010. Fabrication of superhydrophobic surfaces with double-scale roughness. *Materials Letters*, 64, 1251-1253.
- WU, Y., SUGIMURA, H., INOUE, Y. & TAKAI, O. 2002. Thin Films with Nanotextures for Transparent and Ultra Water-Repellent Coatings Produced from Trimethylmethoxysilane by Microwave Plasma CVD. *Chemical Vapor Deposition*, 8, 47-50.
- XIE, Q., XU, J., FENG, L., JIANG, L., TANG, W., LUO, X. & HAN, C. C. 2004. Facile Creation of a Super-Amphiphobic Coating Surface with Bionic Microstructure. *Advanced Materials*, 16, 302-305.
- XIU, Y., HESS, D. W. & WONG, C. A novel method to prepare superhydrophobic, self-cleaning and transparent coatings for biomedical applications. *Electronic Components and Technology Conference, 2007. ECTC'07. Proceedings. 57th, 2007. IEEE*, 1218-1223.
- XU, B. & CAI, Z. 2008. Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanorod array film on cotton fabrics via a wet chemical route and hydrophobic modification. *Applied Surface Science*, 254, 5899-5904.
- XU, W., NING, T., YANG, X. & LU, S. 2011. Fabrication of superhydrophobic surfaces on zinc substrates. *Applied Surface Science*, 257, 4801-4806.
- XU, X., ZHANG, Z., GUO, F., YANG, J., ZHU, X., ZHOU, X. & XUE, Q. 2012. Superamphiphobic self-assembled monolayer of thiol on the structured Zn surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 396, 90-95.
- XU, X., ZHANG, Z. & YANG, J. 2009. Fabrication of biomimetic superhydrophobic surface on engineering materials by a simple electroless galvanic deposition method. *Langmuir*, 26, 3654-3658.
- YANG, J., ZHANG, Z., MEN, X. & XU, X. 2009. Fabrication of stable, transparent and superhydrophobic nanocomposite films with polystyrene functionalized carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, 255, 9244-9247.
- YOUNG, T. 1805. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65-87.
- ZHAI, L., CEBECI, F. C., COHEN, R. E. & RUBNER, M. F. 2004. Stable superhydrophobic coatings from polyelectrolyte multilayers. *Nano letters*, 4, 1349-1353.

- ZHANG, F., CHEN, S., DONG, L., LEI, Y., LIU, T. & YIN, Y. 2011. Preparation of superhydrophobic films on titanium as effective corrosion barriers. *Applied Surface Science*, 257, 2587-2591.
- ZHANG, H., LAMB, R. & LEWIS, J. 2005. Engineering nanoscale roughness on hydrophobic surface—preliminary assessment of fouling behaviour. *Science and Technology of Advanced Materials*, 6, 236-239.
- ZHANG, P. & LV, F. 2015. A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications. *Energy*, 82, 1068-1087.
- ZHANG, X., SHI, F., NIU, J., JIANG, Y. & WANG, Z. 2008. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. *Journal of Materials Chemistry*, 18, 621-633.
- ZHANG, X., SHI, F., YU, X., LIU, H., FU, Y., WANG, Z., JIANG, L. & LI, X. 2004. Polyelectrolyte multilayer as matrix for electrochemical deposition of gold clusters: toward superhydrophobic surface. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 3064-3065.
- ZHANG, Y., GE, D. & YANG, S. 2014. Spray-coating of superhydrophobic aluminum alloys with enhanced mechanical robustness. *Journal of colloid and interface science*, 423, 101-107.