

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POSGRADO EN NANOTECNOLOGÍA

**“Hidrofobicidad de superficies poliméricas mediante
inclusión de nanopartículas”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN NANOTECNOLOGÍA

presenta

Luis Claudio Portillo Soto

Director de Tesis:

Dr. Ricardo López Esparza

Hermosillo, Sonora

Enero de 2018

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Índice

Índice de figuras	2
Índice de tablas	5
Agradecimientos	6
RESUMEN	7
ABSTRACT	9
JUSTIFICACIÓN	11
OBJETIVO GENERAL	12
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
HIPÓTESIS	13
Introducción.....	14
CAPÍTULO I	17
1.1 Mojado de superficies	17
1.2 Superficies ideales. Ángulo de Young.....	18
1.3 Superficies reales	20
1.4 Métodos de preparación de superficies superhidrófobas	25
1.5 Superficies poliméricas.....	26
1.6 Nano partículas inorgánicas.....	26
CAPÍTULO II.....	29
2.1 Moléculas y químicos utilizados.....	29
2.2 Solventes y químicos	35
2.3 Métodos de preparación de muestras	37
2.4 Muestras para formación de películas	38
2.5 Técnicas experimentales	41
CAPÍTULO III	57
3.1 Dispersión dinámica de luz.....	57
3.2 Microscopía de fuerza atómica	71
3.3 Microscopía electrónica de barrido.....	81
3.4 Ángulo de contacto	87
Discusión general	95
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	97
REFERENCIAS	99
ANEXO	106

Índice de figuras

Figura 1. Regímenes de mojabilidad en relación al parámetro de esparcimiento S.....	18
Figura 2. Superficie ideal de Young y las tensiones superficiales involucradas en el equilibrio termodinámico de la gota.....	19
Figura 3. Ángulo de Wenzel. (a) ángulo de contacto aparente del líquido sobre la superficie puede variar de lo esperado, (b) superficie rugosa mostrando el ángulo de Wenzel debido a sus irregularidades, y (c) superficie químicamente heterogénea.....	22
Figura 4. Estados Cassie-Baxter y Wenzel.....	24
Figura 5. Estructura cristalina de TiO ₂ : a) anatasa, b) rutilo y c) brookita.....	29
Figura 6. Estructura de la molécula de dióxido de titanio.....	30
Figura 7. Estructura molecular del dióxido de silicio.....	31
Figura 8. Estructura de PDMS [47].....	32
Figura 9. Esquema de la hidrosilación de la reacción del entrecruzamiento de SYLGARD 184©.....	33
Figura 10. Estructura química del poliestireno.....	34
Figura 11. Polimetil metacrilato (PMMA).....	35
Figura 12. Estructura del tetrahidrofurano.....	35
Figura 13. Estructura química del ácido acético.....	36
Figura 14. Estructura química del etilenglicol.....	37
Figura 15. Esquema experimental de la técnica de dispersión dinámica de luz.....	42
Figura 16. Fluctuación de una variable aleatoria en el tiempo.....	43
Figura 17. Fluctuación de la intensidad de dispersión en función del tiempo (correspondiente a una muestra de TiO ₂ en agua a pH 2).....	44
Figura 18. Función de correlación tipo g^2 (en escala log-log, correspondiente a muestra de 0.25 mM de TiO ₂ en agua a pH= 8 obtenida en un experimento de DLS.....	45
Figura 19. a) Modo contacto en AFM, b) Modo “tapping” en AFM.....	49
Figura 20. Equipo de AFM de Bruker utilizado.....	50
Figura 21. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.....	52
Figura 22. Tipos de electrones generados en un experimento de microscopía electrónica de barrido. a) Muestra delgada, b) Muestra gruesa.....	53
Figura 23. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7800F usado en los experimentos.....	54
Figura 24. Esquema del goniómetro Ramé Hart 590 usado para medir el ángulo de contacto.....	55
Figura 25. Función de correlación (a) y distribución de tamaños (b) para el sistema TiO ₂ +agua a pH =2.....	58
Figura 26. Función de correlación (a) y distribución de tamaños (b) para el sistema TiO ₂ +agua a pH =8.....	59
Figura 27. Función de correlación (a) y distribución de tamaños (b) para el sistema TiO ₂ + agua a pH = 11. La concentración de TiO ₂ es de 0.082 mM.....	60
Figura 28. a) Función de correlación y b) distribución de tamaños para TiO ₂ (0.02 mg/ml) en Etanol.....	61
Figura 29. a) Función de correlación g^2 y b) distribución de tamaños para TiO ₂ (0.02 mg/ml) en ácido acético (1.5 molar).....	63

Figura 30. Función de correlación y la distribución de tamaños para TiO ₂ (0.02 mg/ml) en ácido acético (2 molar).	64
Figura 31. Función de correlación y distribución de tamaños para TiO ₂ (2.05 mM) y proporción en volumen agua/etilenglicol 90/10.	65
Figura 32. Función de correlación y distribución de tamaños para TiO ₂ (2.05 mM) y proporción en volumen agua/etilenglicol 80/20.	66
Figura 33. Función de correlación y distribución de tamaños para TiO ₂ (2.05 mM) y proporción en volumen agua/etilenglicol 50/50.	67
Figura 34. Función de correlación y distribución de tamaños para TiO ₂ (2.05 mM) y proporción en volumen agua/etilenglicol 25/75.	68
Figura 35. Función de correlación y distribución de tamaños para TiO ₂ (2.05 mM) y proporción en volumen etilenglicol 100%.	69
Figura 36. Diámetro hidrodinámico en función de proporción en volumen etilenglicol/agua.	70
Figura 37. a) Imagen 2D obtenida por AFM para un sustrato superfrost plus slide. b) Imagen 3D correspondiente y c) Perfil de alturas obtenido a línea media.	71
Figura 38. a) Imagen 2D y b) 3D obtenidas por AFM para una superficie PS/PMMA. c) Perfil de alturas correspondiente.	72
Figura 39. a) Imagen 2D y b) 3D obtenidas por AFM para una superficie PS/PMMA (70/30). c) Perfil de alturas correspondiente.	73
Figura 40. a) Imagen 2D y b) 3D obtenidas por AFM para una superficie PS/PMMA (30/70). c) Perfil de alturas correspondiente.	74
Figura 41. a) Imagen 2D y b) 3D obtenidas por AFM para una superficie PS/PMMA (70/30). c) Perfil de alturas correspondiente.	75
Figura 42. a) Imagen 2D y b) 3D obtenidas por AFM para una superficie PS/PMMA (40/60). c) Perfil de alturas correspondiente.	76
Figura 43. a) Imagen 2D y b) 3D obtenidas por AFM para una superficie PS/PMMA (60/40). c) Perfil de alturas correspondiente.	77
Figura 44. a) Imagen 2D y b) 3D obtenidas por AFM para una superficie PS/PMMA (50/50). c) Perfil de alturas correspondiente.	78
Figura 45. a) Imagen 2D y b) 3D obtenidas por AFM para una superficie PS/PMMA (50/50). c) Perfil de alturas correspondiente.	79
Figura 46. a) Micrografía de SEM para SiO ₂ en sustrato en ausencia de polímero. Magnificación X1, 10 μm longitud de la barra, ancho de muestra de 11.3 mm.	81
Figura 47. b) Micrografía de SEM para SiO ₂ en sustrato en ausencia de polímero. Magnificación X10, 10 μm longitud de la barra, ancho de muestra de 11.3 mm.	82
Figura 48. c) Micrografía de SEM para SiO ₂ en sustrato en ausencia de polímero. Magnificación X30, 10 μm longitud de la barra, ancho de muestra de 11.3 mm.	82
Figura 49. Micrografía de SEM para PS en sustrato en ausencia de SiO ₂ . Magnificación X1, 10 μm longitud de la barra, ancho de muestra de 10.0 mm.	83
Figura 50a. Micrografía de SEM para PS+SiO ₂ hidrofóbico a una magnificación de 1x, longitud de escala 10 μm.	84
Figura 51b. Micrografía de SEM para PS+SiO ₂ hidrofóbico a una magnificación de 10x, longitud de escala 1 μm.	84

Figura 52c. Micrografía de SEM para PS+SiO ₂ hidrofóbico a una magnificación de 30x, longitud de escala 100 nm.....	85
Figura 53a. Micrografía de SEM para PS+SiO ₂ hidrofóbico (dos capas) a una magnificación de 1x, longitud de escala 10 μm.	86
Figura 54b. Micrografía de SEM para PS+SiO ₂ hidrofóbico (dos capas) a una magnificación de 20x, longitud de escala 1 μm.	86
Figura 55c. Micrografía de SEM para PS+SiO ₂ hidrofóbico (dos capas) a una magnificación de 30x, longitud de escala 100 nm.	87
Figura 56. Substrato superfrost plus slide blue con un ángulo de contacto.....	87
Figura 57. Gota de agua sobre una superficie de PDMS.....	88
Figura 58. Gota de agua sobre una superficie de PS/PMMA 60/40 sin PDMS.	88
Figura 59. Gota de agua sobre una superficie de PS/PMMA 40/60 sin PDMS.	89
Figura 60. Gota de agua sobre una superficie de PS/PMMA 70/30.....	90
Figura 61. Gota de agua sobre una superficie de PS/PMMA 30/70.....	90
Figura 62. Gota de agua sobre una superficie de PS/PMMA 50/50.....	91
Figura 63. Dependencia del ángulo de contacto de la proporción peso PS/PMMA.	92
Figura 64. Gota de agua sobre una superficie de PS/PMMA 70/30.....	93
Figura 65. Gota de agua sobre una superficie de PS/PDMS + SiO ₂	94
Figura 66. a) Rugosidad vs proporción PS/PDMS y b) Ángulo de contacto vs rugosidad.	95
Figura 67. Cosθ vs rugosidad. Los valores de ángulo de contacto correspondientes a hidrofobicidad se encuentran para valores bajo la línea de guiones.....	96
Figura 68. Imagen del goniómetro casero construido.	106
Figura 69. Gota de agua en una superficie de PDMS/SiO ₂ (0.032 mM).....	107
Figura 70. Gota de agua en una superficie de PDMS/SiO ₂ (0.016 mM).....	107
Figura 71. Gota de agua en una superficie de PDMS/SiO ₂ (0.08 mM).....	108
Figura 72. Gota de agua en una superficie de PDMS/SiO ₂ (0.04 mM).....	108
Figura 73. Gota de agua en una superficie de PDMS/SiO ₂ (0.02 mM).....	109
Figura 74. Gota de agua en una superficie de PS/SiO ₂ (0.032 mM).....	109
Figura 75. Gota de agua en una superficie de PS/SiO ₂ (0.016 mM).....	110
Figura 76. Gota de agua en una superficie de PS/SiO ₂ (0.08 mM).....	110
Figura 77. Gota de agua en una superficie de PS/SiO ₂ (0.04 mM).....	111
Figura 78. Gota de agua en una superficie de PS/SiO ₂ (0.02 mM).....	111
Figura 79. Gota de agua en una superficie de PDMS + TiO ₂ (Etilenglicol).....	112
Figura 80. Gota de agua en una superficie de TiO ₂ (Etanol) sobre substrato.	112
Figura 81. Gota de agua en una superficie de PDMS + TiO ₂ (etanol).....	113
Figura 82. Gota de agua en una superficie de (etanol) TiO ₂ + PDMS.....	113
Figura 83. Sustrato Corning.....	114

Índice de tablas

Tabla 1. Relación del ángulo de contacto y el comportamiento de la mojabilidad.	20
Tabla 2. Terminología común utilizada en la ciencia de superficies.	21
Tabla 3. Ángulos de contacto obtenidos para los sistemas PS/PMMA mediante el goniómetro Ramé Hart 590.	94
Tabla 4. Ángulos de contacto obtenidos para los sistemas de TiO ₂ y SiO ₂ mediante el goniómetro casero.	114

Agradecimientos

Dedico esta tesis al Posgrado en nanotecnología por permitirme llevar este proceso de aprendizaje en todo el tiempo que le dedique, a CONACYT que con sus incentivo, no podría haber sido capaz de completarla, a mi madre que con tanto apoyo y esfuerzo me ha otorgado a lo largo de los años, mi padre que con su afecto y enseñanza me ha mostrado el camino, mis hermanos que han compartido los momento más bellos de infancia y que los aprecio de todo corazón, a mi novia que ha sido mi pilar en la vida por su amor y apoyo que tanto me ha dado.

A mis amigos que con tanto cariño les agradezco de su apoyo, a mis compañeros de Maestría que surcaron el mismo camino y me motivaron a seguir adelante cuando me encontraba desorientado, a los Dres. Que con tanto esfuerzo transmitieron su conocimiento y compartieron sus equipos para la finalización de mis cursos y mi tesis

Al Dr. Ricardo que con sus enseñanzas y apoyo me ayudaron a continuar en momentos de crisis, y que sin él no podría haber finalizado este proceso.

RESUMEN

Este trabajo fue enfocado al estudio de la influencia de nanopartículas en la superhidrofobicidad de superficies. En particular, sobre el efecto que tiene la hidrofobicidad o hidrofiliidad de nanopartículas en el grado de mojado de una superficie y su relación con las estructuras jerárquicas de esta superficie. Se trabajó con dos nanopartículas diferentes, ambas ampliamente utilizadas en la industria: la primera fue el dióxido de titanio (TiO_2); la segunda fue el dióxido de silicio tratado con hexametildisiloxano (SiO_2 hidrófobo). Los experimentos realizados con las técnicas experimentales de dispersión dinámica de luz (DLS), microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y medición de ángulo de contacto, muestran diferencias en la conformación estructural de las superficies. Por otra parte, se estudió el grado de agregación de nanopartículas de TiO_2 de 20-30 nm (P25-Degussa) con un área superficial de 30-65 m^2/g , en diferentes solventes (agua, etilenglicol, ácido acético y etanol) y diferentes concentraciones. Se encuentra que TiO_2 es más estable a pH alcalino, con una mayor estabilidad en etilenglicol. Los radios hidrodinámicos de estos agregados en este último solvente son del orden de 120 nm.

Los agregados más estables en agua fueron utilizados para recubrir superficies silanizadas porosas mediante la técnica de spin-coating. Polidimetilsiloxano (PDMS) fue usado como matriz de estos agregados.

Los resultados de AFM y SEM muestran superficies porosas con tamaño de poro cercano a 100 nm. SEM muestra estos agregados con los poros distribuidos de forma aleatoria. Por otra parte, la medición de ángulos de contacto muestra que se pueden alcanzar ángulos de

contacto menores a los correspondientes a superhidrofobicidad; se obtuvieron valores entre 90 - 130° para superficies con SiO₂ hidrofóbico.

ABSTRACT

This work was focused on the study of the influence of nanoparticles in the superhydrophobicity of surfaces. In particular, on the effect of the hydrophobicity or hydrophilicity of nanoparticles on the degree of wetting of a surface and its relationship with the hierarchical structures of this surface. This work was done with two different nanoparticles, both widely used in the industry: the first one was titanium dioxide (TiO_2); the second was hydrophobic silicon dioxide treated with hexamethyldisiloxane (SiO_2 hydrophobic). The experiments performed with the experimental techniques of dynamic light scattering (DLS), atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and contact angle measurement indicate differences in the structural conformation of the surfaces. Moreover, the degree of aggregation of TiO_2 nanoparticles of 20-30 nm (P25-Degussa) with $30\text{-}65\text{ m}^2/\text{g}$ of surface area, in different solvents (water, ethylene glycol and ethanol) and different concentrations was studied. It is found that TiO_2 is more stable at alkaline pHs, with greater stability in ethylene glycol. The hydrodynamic radii of these aggregates, in this last solvent, are of the order of 120 nm.

The most stable aggregates in water were used to coat porous silanized surfaces using the spin-coating technique. Polydimethylsiloxane (PDMS) was used as a matrix for these aggregates.

The results of AFM and SEM show porous surfaces with pore size near 100 nm. SEM shows these aggregates with randomly distributed pores. On the other hand, the measurement of contact angles shows that lower contact angles can be reached in relation to their

corresponding superhydrophobicity; values of 9-130 degrees were obtained for SiO₂ hydrophobic.

JUSTIFICACIÓN

Las micro y nanoestructuras en una superficie son necesarias para construir superficies superhidrofóbicas con grandes valores de ángulo de contacto y pequeños ángulos de deslizamiento que son el origen del efecto de autolimpieza. Estas micro y nanoestructuras son resultado de propiedades anisotrópicas de la superficie que permiten tener un mejor control sobre la mojabilidad. Estas nanoestructuras pueden lograrse mediante la inclusión de nanopartículas de TiO_2 que tiene un carácter predominantemente hidrofílico, o bien con nanopartículas de SiO_2 hidrofóbico, creando porosidades que atrapen aire en sus cavidades. La investigación tiene una gran relevancia para el desarrollo de recubrimientos altamente repelentes a disolventes orgánicos (aceites) e inorgánicos (agua) debido a las propiedades de autolimpieza que la repelencia proporciona a estos recubrimientos. Además, puede servir para la elaboración de superficies resistentes al polvo, huellas digitales, pantallas de computadora y en la industria del petróleo (disminuyendo el grado de incrustaciones en el interior de los ductos, o reducción de obras de mantenimiento por prevención de la corrosión). De igual manera, la investigación es relevante ya que retoma el estudio de la influencia de la estructura jerárquica independientemente del carácter químico de las superficies. En cuanto a la ciencia básica, este sistema aporta al debate existente respecto a la validez de los modelos teóricos (Wenzel y Cassie-Baxter) que se han aplicado durante décadas a superficies superhidrofóbicas.

OBJETIVO GENERAL

- Determinar la influencia de la estructura jerárquica en la hidrofobicidad de superficies de Polidimetilsiloxano (PDMS) con inclusión de nanopartículas hidrófilas o hidrófobas (SiO_2 hidrofóbico).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener superficies superhidrófobas utilizando PDMS y nanopartículas de TiO_2 .
- Obtener superficies superhidrofóbicas utilizando PDMS y nanopartículas de SiO_2 hidrofóbico.
- Determinar la validez de los modelos de Wenzel y Cassie-Baxter para nuestro sistema y sus implicaciones en sistemas similares.

HIPÓTESIS

La creación de estructura jerárquica en superficies con predominancia hidrófila (usando TiO_2) o hidrófoba (usando SiO_2 hidrófobo) permitirá obtener ángulos de contacto de superhidrofobicidad.

Introducción

La hidrofobicidad de una superficie se manifiesta por el limitado esparcimiento de una gota de agua sobre la superficie. El grado de hidrofobicidad de la superficie se mide en términos del ángulo de contacto macroscópico. Cuando este ángulo es menor de 90° la superficie es hidrófila; si el ángulo de contacto está entre $90^\circ - 150^\circ$ la superficie es hidrófoba, y si el ángulo de contacto es mayor a 150° la superficie se considera superhidrófoba.

Este carácter superhidrófobo fue observado inicialmente en hojas de plantas, entre ellas las de Lotus (Nulimba Nucifera), que permiten la autolimpieza de la superficie de la hoja [1]. Este fenómeno de repulsión de la gota de agua, se conoce actualmente como “efecto Lotus” y ha sido tomado como base para imitar industrialmente tal comportamiento. Esto permitió abrir una rama dentro de la biomimética relacionada a los efectos de superficie.

Desde los años 90, el desarrollo industrial ha permitido construir superficies con propiedades superhidrofóbicas e incluso omnifóbicas. A pesar de este desarrollo industrial, todavía existen aspectos fisicoquímicos que requieren estudiarse tanto experimental como teóricamente desde la ciencia básica (ver la comparación que hace Gao et al [2] entre los artículos publicados de aplicaciones y aquellos relacionados a los aspectos teóricos, donde se muestra un desfase bastante amplio entre teoría y aplicaciones). Actualmente se tiene amplia evidencia que el carácter superhidrófobo de una superficie depende evidentemente de las características químicas del líquido y su interacción con la superficie (en general antagónica), pero también de la textura de la superficie y su rugosidad. Los diferentes estudios con la técnica de microscopía electrónica de barrido, en hojas de distintos tipos de

plantas, muestran que estas estructuras pueden tener un carácter irregular, ser multiescaladas (fractales) u ordenadas (principalmente aquellas construidas artificialmente con métodos de litografía) [3]. La composición química de estas estructuras son una mezcla de alcoholes secundarios, flavonoides, cutina y componentes alifáticos de cadena larga, que están distribuidas en toda la superficie de la hoja de las plantas [4]. Este carácter físico de hidrofobicidad de la superficie, disminuye las fuerzas de adhesión de la interfase por unidad de área entre el líquido y la superficie, provocando que la gota tome una forma cuasi esférica; es decir, que las fuerzas de cohesión líquido – líquido sean mucho mayores que las fuerzas de adhesión sólido – líquido.

Si bien, en la mayoría de los trabajos para construir superficies superhidrófobas se toman en cuenta las propiedades de hidrofobicidad de los compuestos químicos, existen publicaciones científicas donde se logró superhidrofobicidad a partir de sustancias químicas con propiedades de hidrofiliidad [5-8]. Por otra parte, en la literatura científica se tienen resultados de superficies con propiedades de omnifobicidad; es decir, la superficie logra repeler tanto a líquidos polares como no polares y la superficie conmuta de un comportamiento hidrófobo a uno oleófobo, dependiendo del líquido depositado (agua o aceite) sobre ella [9-12].

Esta tesis tiene como uno de sus objetivos aportar conocimiento, comparando dos sistemas antagonistas (TiO_2 y SiO_2 hidrófobo) que permita elucidar la contribución química de la superficie en el ángulo de contacto. De igual manera, se abordará la situación teórica actual que apoya la determinación del ángulo de contacto ya que las teorías están muy alejadas de los resultados experimentales.

El contenido de la tesis es la siguiente: En el capítulo I se abordan los aspectos generales y el estado del arte de la mojabilidad de superficies. El capítulo II aborda los métodos y técnicas experimentales para caracterizar las nanopartículas, las superficies y el ángulo de contacto. En el capítulo III se presentan los resultados experimentales y su discusión. Luego, se presentan las conclusiones y perspectivas. Se finaliza con las referencias y un anexo.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

1.1 Mojado de superficies

El mojado se refiere al estudio de cómo un líquido se extiende al depositarlo sobre un sustrato sólido o líquido. El mojado de una superficie se clasifica de 2 maneras:

- a) Mojado total: El líquido tiene una fuerte afinidad por el sólido.
- b) Mojado parcial: El líquido tiene una débil afinidad por el sólido.

Para explicar el mojado de una superficie, P. G. de Gennes [13] define el parámetro de esparcimiento (S) que distingue entre el mojado parcial y el total de la superficie. Este parámetro, mide la diferencia entre la energía superficial por unidad de área (tensión superficial) del sustrato cuando está seco y cuando está mojado.

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad (1)$$

Donde los tres coeficientes γ corresponden a la tensión superficial Sólido/aire (SV), Sólido/Líquido (SL) y Líquido/aire (LV).

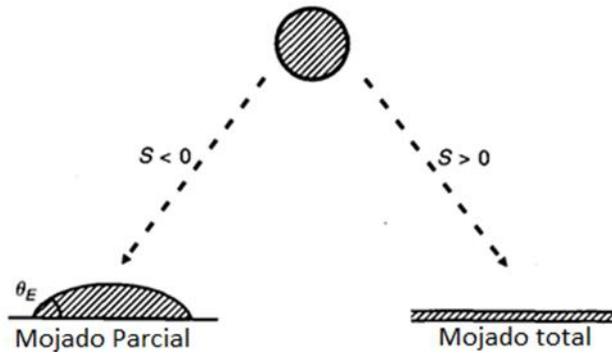


Figura 1. Regímenes de mojabilidad en relación al parámetro de esparcimiento S .

El régimen de mojado total ($S > 0$), implica que el líquido se esparcirá completamente para disminuir su energía superficial, donde se obtiene una película de grosor nanoscópica. Por otra parte, cuando $S < 0$, se tiene un mojado parcial y la gota se esparce sobre la superficie, alcanzando el equilibrio a un ángulo de contacto θ_E . Este ángulo, es el que define el grado de hidrofobicidad de la superficie y proporciona información sobre las interacciones líquido – superficie.

1.2 Superficies ideales. Ángulo de Young

Una superficie ideal es aquella que es considerada completamente plana en toda su extensión (sin ninguna rugosidad), químicamente homogénea y mecánicamente rígida. El estudio de esta superficie ideal fue realizado por Thomas Young en 1805 [14]. Young consideró el equilibrio de fuerzas actuando en la línea de contacto, donde interactúan las tres fases (líquido, sólido y gas). Al depositar una gota de líquido sobre una superficie lisa (sólida), en presencia de aire, los tres límites interfaciales surgen en la intersección, formando un ángulo de contacto θ (figura 2).

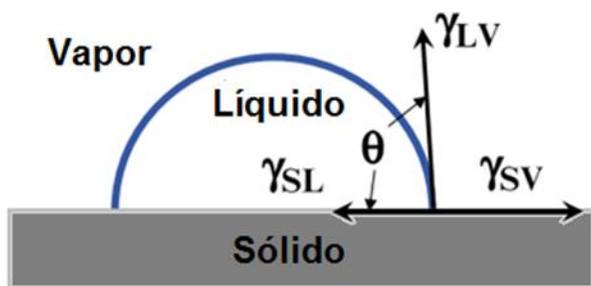


Figura 2. Superficie ideal de Young y las tensiones superficiales involucradas en el equilibrio termodinámico de la gota.

Al disminuir la fuerza de adhesión líquido-sólido, el área de mojado se ve reducida. Esto implica que las fuerzas de cohesión líquido-líquido, donde las interacciones entre moléculas del líquido sienten mayor fuerza, dando como resultado el equilibrio de líquido-sólido

La mojabilidad de la superficie puede ser determinada midiendo el ángulo de contacto (θ) de la gota del líquido sobre la superficie sólida. En equilibrio termodinámico entre el sólido, el líquido y la fase vapor, la suma de tensiones superficiales en la dirección paralela a la superficie se anulan, obteniéndose la ecuación de Young:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2)$$

En donde (γ_{SV}) es la tensión superficial de las fases Sólido-Vapor, (γ_{SL}) es la tensión superficial de las fases Sólido-Líquido, (γ_{LV}) es la tensión superficial en las fases Líquido-Vapor y (θ) el ángulo de contacto que se forma en el punto triple.

La clasificación de mojabilidad para una superficie se realiza por el valor del ángulo de contacto, sin que necesariamente se considere el ángulo de Young, ya que en la mayoría de las superficies es sumamente difícil obtener una superficie totalmente lisa. La tabla I,

muestra la clasificación actual de los diferentes regímenes que se pueden encontrar dependiendo del tipo de líquido y sólido

Tabla 1. Relación del ángulo de contacto y el comportamiento de la mojabilidad.

Ángulo de contacto	Mojabilidad
$\theta_E > 90^\circ$	Hidrófobo
$\theta_E > 150^\circ$	Superhidrófobo
$0^\circ < \theta_E < 90^\circ$	Hidrófilo
$\theta_E < 10^\circ$	Superhidrófilo

1.3 Superficies reales

En la práctica, es habitualmente imposible encontrar superficies químicamente homogéneas y normalmente tienden a ser superficies heterogéneas y rugosas. En general, una superficie sólida o más exacto las interfaces sólido-gas o sólido-líquido, tienen una estructura compleja, de modo que sus propiedades dependen de la naturaleza del sólido y de sus interacciones entre la superficie con el medio.

La dependencia de la amplia variedad de características de las superficies, incluida su rugosidad, afecta el ángulo de contacto que forma el líquido al interactuar con la superficie. Si el líquido tiene un ángulo de contacto pequeño la mojabilidad será mayor; por el contrario, si tiene un ángulo mayor, tendrá menor mojabilidad.

Existen varios estados de mojado de la superficie, que provienen de las palabras griegas (Hydro = agua, Oleo = aceite, amphi=ambos y omni = todo) y las terminaciones o sufijos (fílico = afinidad por fóbico = miedo o ausencia de afinidad), y algunos ejemplos de ellos:

Tabla 2. Terminología común utilizada en la ciencia de superficies.

Término	Descripción
Hidrofílico	Afinidad con el agua
Oleofílico	Afinidad con el aceite
Anfifílico	Moléculas con grupos polares y cadenas hidrocarbonadas
Omnifílico	Afinidad con cualquier líquido

De igual manera pasa lo mismo con el sufijo fóbico, como por ejemplo hidrofóbico (no tiene afinidad con el agua), oleofóbico (que no tiene afinidad con el aceite), en donde su grado de hidrofobicidad, depende de varios factores de la superficie (composición química, topografía, método de preparación).

1.3.1 Ángulo de Wenzel

Superficies hidrófobas pueden ser mejoradas a superhidrófobas por la adición de rugosidad o más precisamente, por tener cierto tipo de morfología. El mojado en superficies rugosas fue descrito primeramente por Wenzel [15, 16]; su régimen de mojado está representado

en la figura 3. La primera consideración de Wenzel fue que, debido a la rugosidad, se tiene una mayor área disponible para el mojado. Así, la mojabilidad se incrementará por un factor

$$r = \frac{\text{área total}}{\text{área proyectada}} = \frac{A_T}{A_P}$$

Puesto que la superficie total corresponde al área mojada por la gota, que toca todas las irregularidades de la superficie, el factor $r \geq 1$. Bajo esta consideración, el ángulo de contacto de Wenzel se puede expresar en términos del ángulo de Young, suponiendo que siempre existen regiones infinitesimales donde este se cumple, como

$$\cos\theta_W = r \cdot \cos\theta. \quad (4)$$

Como puede verse, la ecuación (4), predice que (para una r dada) si la superficie presenta resistencia al mojado (ángulos mayores a 90°), esta resistencia se incrementa cuando la superficie aumenta su rugosidad. Por otra parte, sí la superficie favorece la mojabilidad (ángulos menores a 90°), también se presenta resistencia a la disminución del ángulo.

En la figura 3 se muestra cómo se obtienen los distintos ángulos en una superficie del mismo material.

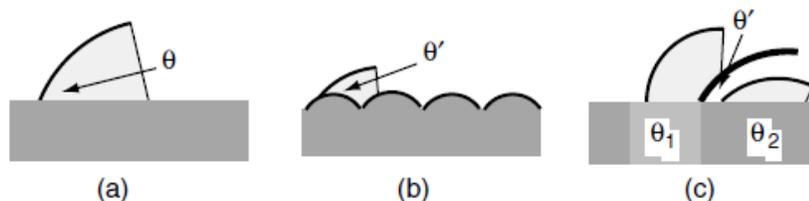


Figura 3. Ángulo de Wenzel. (a) ángulo de contacto aparente del líquido sobre la superficie puede variar de lo esperado, (b) superficie rugosa mostrando el ángulo de Wenzel debido a sus irregularidades, y (c) superficie químicamente heterogénea.

La validez de la ecuación de Wenzel ha sido cuestionada en diferentes investigaciones. Los argumentos principales están resumidos en el artículo de Erbil de 2014 [17]. De acuerdo al

análisis realizado por este investigador en ocho artículos publicados entre 2000 y 2008, los ángulos de contacto obtenido para 166 superficies superhidrofóbicas, con presencia de micro y nano estructuras, revelan que usando el factor de rugosidad de Wenzel, los ángulos predichos por la ecuación no ajustan a los resultados experimentales. Tal desviación de los resultados experimentales de la teoría de Wenzel lleva a la conclusión que esta ecuación debe usarse con cuidado en superficies hidrofóbicas y que solo se cumple para superficies hidrofílicas, donde es importante que la gota moje la superficie sin que atrape aire en sus porosidades.

1.3.2 Ángulo de Cassie-Baxter

Cassie y Baxter [18, 19] continuaron con el análisis del ángulo de contacto aparente por el mojado de superficies porosas similares a los encontrados en textiles, y plumas de aves. Se dieron cuenta que las propiedades superhidrófobas de superficies se deben al aire atrapado en las micro rugosidades. Así, el líquido interacciona con el sólido en algunos puntos (o regiones pequeñas) la cual tiene 2 componentes: una regida por la fracción de área del solido (f) y otra por la fracción de área de aire ($1-f$). La expresión en general del ángulo aparente θ_{app} es:

$$\cos \theta_{app} = f_1 * \cos \theta_1 + f_2 * \cos \theta_2 \quad (5)$$

Donde f_1 y f_2 son la fracción de área y θ_1 y θ_2 son los ángulos de contacto de los dos componentes en la interfaz compuesto líquido-sólido-aire, respectivamente. Como uno de los componentes (f_2) es el aire, $\cos 180^\circ = -1$, la ecuación (5) se convierte en:

$$\cos \theta_{CB} = f * (1 + \cos \theta) - 1 \quad (6)$$

El estado Cassie-Baxter y de Wenzel se pueden apreciar en la figura 4, como comparación de los posibles estados que pueden ocurrir al mojar una superficie rugosa.

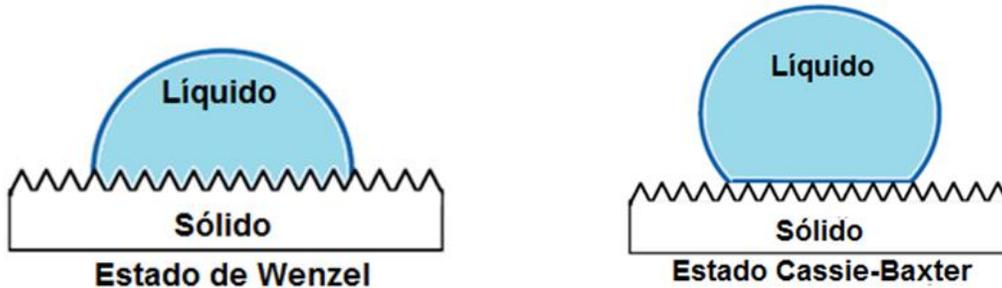


Figura 4. Estados Cassie-Baxter y Wenzel.

Por ende, el estado de Cassie-Baxter y el estado de Wenzel son importantes a considerar cuando una superficie es mojada por una gota de agua, por que podrá mojar completamente la superficie como dice Wenzel o unas pequeñas fracciones, como dice Cassie-Baxter. Por otra parte, como se menciona también en el artículo de Erbil [17], la ecuación de Cassie-Baxter se ha cumplido solo en pocos casos, que algunos investigadores consideran fortuitos. Así, aunque se han elaborado superficies superhidrófobas con ángulos de contacto entre 150° y 170° , la teoría de Cassie-Baxter no ajusta en gran porcentaje a los resultados experimentales. El estado actual de la investigación en superficies superhidrófobas revela de esta manera un gran avance en las aplicaciones, pero un mínimo en la teoría para explicar este fenómeno. En general, el resultado de las investigaciones

indica que son importantes tanto el carácter fisicoquímico como la estructura jerárquica de la superficie. Nuevos resultados experimentales, apoyan o rechazan sea una, o ambas de estas afirmaciones. Como se mencionó anteriormente, se revisa actualmente, el carácter fisicoquímico de la superficie en relación a su hidrofobicidad o hidrofiliidad y la posibilidad de construir superficie superhidrófobas (u omnífobas) con moléculas hidrófilas cambiando su morfología [8, 9].

1.4 Métodos de preparación de superficies superhidrófobas

La mojabilidad de superficies es un tema de mucha importancia tanto en la ciencia básica como en la industria [20]. En esta última, las aplicaciones abarcan la impermeabilización de textiles [21, 22], la autolimpieza de superficies [23-28], la antireflexión [29], el recubrimiento de superficies con propiedades antibacteriales [30] y microfluídica [31], entre otras.

Si se quiere iniciar por la preparación de estas superficies, existen dos formas de hacerlo. La primera es empezando por una superficie con propiedades hidrófobas, enfocándose solo en incrementar su rugosidad, esto con el fin de obtener una superficie superhidrófoba. La segunda manera sería tomar como base una superficie rugosa con propiedades hidrófilas y recubrirla con algún material hidrófobo, o cambiarle sus propiedades químicas de superficie.

El tratamiento de superficies para darle características hidrófobas se ha realizado por distintas técnicas experimentales. Entre las más socorridas, está el recubrimiento de

superficies por spin-coating [32-34], plasma [35], sol gel [36], electrospinning [37], spray [38], etc.

1.5 Superficies poliméricas

Las propiedades de las superficies de materiales poliméricos están determinadas por su estructura química, composición, peso molecular, topología. Las propiedades de bulto las cuales incluyen tensión y comportamiento térmico, son las que tienen un rol importante para determinar la integridad estructural y aplicación del polímero. Por otra parte, propiedades como mojabilidad, adhesión, fricción, biocompatibilidad, resistencia a la radiación, juegan un papel determinante en las aplicaciones en superficies [39].

Entre los polímeros de bajo costo utilizados para el recubrimiento de superficies se tiene el polidimetilsiloxano (PDMS), un polímero hidrófobo, ampliamente utilizado en la industria. Sus aplicaciones actuales están enfocadas a modificar las propiedades químicas del polímero. Un método de modificación es la introducción de grupos funcionales activos dentro de la superficie de PDMS (-OH, -COOH, -NH₂). Esto permite ajustar las propiedades de la superficie, especialmente en sistemas microfluídicos. Existen dos principales métodos: la inserción de plasma y la modificación superficial con polímero.

1.6 Nano partículas inorgánicas

El estudio de nano partículas inorgánicas se ha convertido en uno de los principales pilares de la nanociencia, permitiendo a la comunidad científica entender las propiedades de la

materia a la escala nanométrica. Las nanopartículas inorgánicas dictan las propiedades optoelectrónicas y magnéticas de los materiales a esa escala, mientras las orgánicas, las propiedades fisicoquímicas.

La facilidad de fabricación y su versatilidad, ha permitido el uso de nanopartículas en aplicaciones de optoelectrónica, fotónica, catálisis, biomedicina, energía solar, jardinería etc. Para ello, es necesario lograr un alto grado de control en la composición, tamaño, forma y funcionalización de la superficie de la nanopartícula.

Las nanopartículas inorgánicas pueden ser amorfas como el SiO_2 o cristalinas como el TiO_2 . Debido a la alta relación superficie/volumen de las nanopartículas en general la energía libre superficial puede dramáticamente modificar la estabilidad de la fase cristalina, haciendo posible de obtener nanopartículas con estructuras cristalinas que son metaestables en el bulto del material. La estructura cristalina es importante porque no solo afecta la estructura electrónica del material, si no también define que facetas serán expuestas en la superficie.

Dentro de las nanopartículas inorgánicas más utilizadas para cambiar las propiedades de superficies poliméricas, se encuentran el dióxido de silicio (SiO_2) y dióxido de titanio (TiO_2). SiO_2 se puede encontrar en la industria como sílice, en aplicaciones para absorber la humedad y como SiO_2 hidrófobo (tratado con clorosilanos o hexametildisiloxano) para recubrimiento de superficies. TiO_2 por otra parte es ampliamente utilizado en la industria como pigmento para dar el color blanco a empaques comerciales de plástico y como elemento para cambiar las propiedades mecánicas de polímeros.

En relación a PDMS, tanto TiO_2 como SiO_2 han sido utilizados para estudiar el mojado de superficies tanto en el aspecto de la hidrofiliidad como en la superhidrofobicidad [40-43]. Tomando ideas de estos trabajos, en esta tesis se trabajarán ambas nanopartículas, de forma separada, para estudiar la formación de estructuras jerárquicas y su relación con el carácter químico de la nanopartícula. De igual manera, se considerarán los polímeros PDMS y Poliestireno (PS), ambos con carácter hidrófobo para examinar este carácter y su influencia en el ángulo de contacto. Como se ha anotado en párrafos anteriores, se investigará el grado de hidrofobicidad y el ajuste que dan las ecuaciones de Wenzel y la de Cassie-Baxter. Se incluirán así, variantes como el pH de la solución y la inclusión de un polímero hidrófilo (PMMA, Polimetilmetacrilato) que permita ampliar el estudio.

CAPÍTULO II

MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presentan las moléculas y químicos utilizados, así como los métodos para preparación de muestras y los fundamentos teóricos de las técnicas experimentales. Estos fundamentos, nos permitirán en el Capítulo III discutir los resultados experimentales y anotar las conclusiones pertinentes.

2.1 Moléculas y químicos utilizados

2.1.1 Oxido de Titanio (TiO_2)

El TiO_2 presenta 3 polimorfos conocidos, la anatasa, rutilo, y la brookita, donde solo las fases de rutilo y anatasa presentan actividad fotocatalítica, aunque la fase anatasa por lo general proporciona mayor rendimiento.

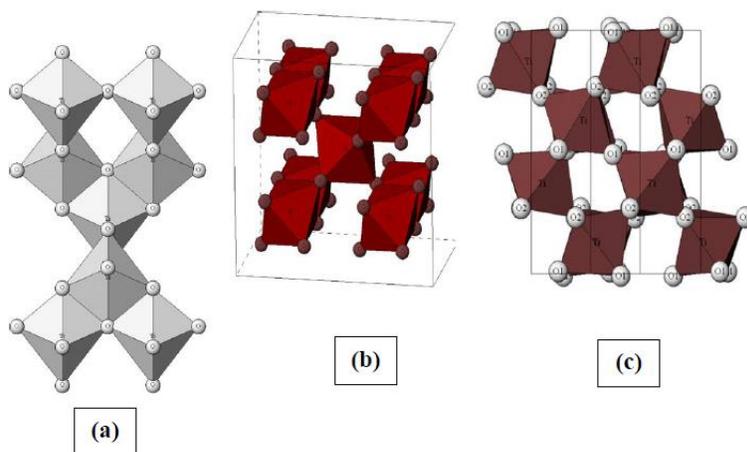


Figura 5. Estructura cristalina de TiO_2 : a) anatasa, b) rutilo y c) brookita.

El TiO_2 es un polvo de color blanco comúnmente utilizado como pigmento para las industrias de pinturas, papel, cerámicas, vidrios y cosméticos. Su estructura química se observa en la figura 6.

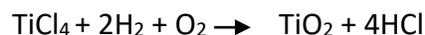


Figura 6. Estructura de la molécula de dióxido de titanio.

El TiO_2 tiene una alta estabilidad química, siendo solo disuelto en ácido sulfúrico o fluorhídrico concentrado, con un peso molecular de 79.865 g/mol, una constante dieléctrica ($\epsilon > 100$) índice de refracción ($n = 2.54$) para la anatasa y 2.75 para el rutilo, ambos a $\lambda = 550$ nm).

En el mercado existen diversos proveedores que ofrecen dióxido de titanio particulado. De todos ellos, el TiO_2 - P25 Degussa es el más utilizado y el que en este experimento se manejó.

El TiO_2 - P25 Degussa se produce a partir del hidrólisis del tetracloruro de titanio (TiCl_4) en presencia de hidrógeno y oxígeno a una temperatura superior a 1200 °C. El proceso de síntesis se resume en la siguiente reacción:



Este material contiene un 80% de anatasa y un 20% de rutilo, con un tamaño de partícula de rango 30-90 nm y una superficie específica baja de 50 m^2/g .

2.1.2 Óxido de Silicio hidrofóbico (SiO₂)

El óxido de silicio es de color blanco, encontrado en la naturaleza como ágata, cristobalita, amatista, arena, cuarzo, etc. El SiO₂ utilizado en la industria es hidrófilo y su superficie fue modificada para darle

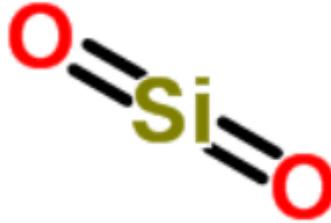


Figura 7. Estructura molecular del dióxido de silicio.

propiedades hidrofóbicas. Este último es insoluble en agua y en ácidos con excepción del ácido fluorhídrico. Tiene un peso molecular de 60.08 g/mol y una estructura molecular que se muestra en la figura 7.

Sílice HDK H2000 hidrofóbico fue utilizado en esta tesis y fue un obsequio de Wacker de México. HDK H2000 es una sílice amorfa hidrófoba sintética que se aplica como relleno de refuerzo en elastómeros, principalmente de silicona-elastómeros. HDK[®] H2000 también se utiliza como aditivo de flujo libre en la producción de polvos técnicos y como aditivo en agentes antiespumantes. Es producido por la modificación química de SiO₂ hidrofílica usando reactivos silanos como clorosilano o hexametildisiloxano que le proporciona propiedades hidrófobas.

2.1.3 Polidimetilsiloxano (PDMS)

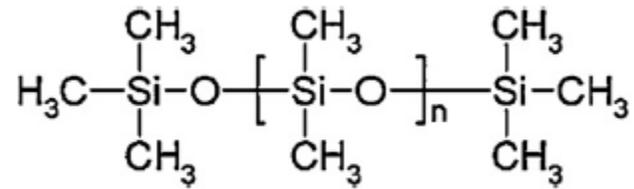


Figura 8. Estructura de PDMS [47].

Los silicones tienen innumerables aplicaciones en varias áreas de la vida, y el PDMS pertenece a la clase de los silicones y ha sido ampliamente usado en el campo analítico de la química por sus propiedades fisicoquímicas. Según la aplicación que se necesite es posible alterar sus propiedades viscoelásticas añadiendo relleno (dióxido de silicio) a la conexión del polímero.

PDMS no es tóxico para la salud, es altamente hidrofóbico con alrededor de 110° de ángulo de Young según lo reportado en la literatura científica, y cuenta con modulo elástico de 250 kPa con un ritmo de cambio de $1.1 \text{ kPa}/^\circ\text{C}$. PDMS es muy utilizado comercialmente como SYLGARD 184®, un silicón elastómero de Dow Corning. Este producto, involucra un agente curante (platino como catalizador) para la hidrosilación del vinil terminado representado como (PDMS-Vi), con un oligómero siloxano llamado comúnmente (PDMS-H), donde las proporciones óptimas son de 10:1 para el agente curante según lo indica la hoja técnica del producto.

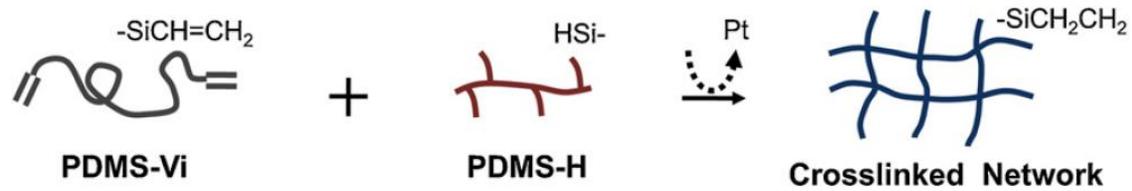


Figura 9. Esquema de la hidrosilación de la reacción del entrecruzamiento de SYLGARD 184©.

2.1.4 Poliestireno

Poliestireno es una resina sintética dura, rígida y brillantemente transparente producida por la polimerización de estireno. Se utiliza ampliamente en la industria de servicio de alimentos como bandejas y recipientes rígidos, utensilios desechables para comer, tazas, platos y cuencos con espuma. El poliestireno también se copolimeriza o se “mezcla” con otros polímeros, lo que proporciona dureza y rigidez a varios productos importantes de plástico y caucho.

Su resina termoplástica rígida y relativamente frágil se polimeriza a partir de estireno (CH₂=CHC₆H₅). El estireno, también conocido como feniletileno, se obtiene haciendo reaccionar etileno con benceno en presencia de cloruro de aluminio para producir etilbenceno, que luego se deshidrogena para producir estireno líquido claro. El monómero de estireno se polimeriza usando iniciadores de radicales libres principalmente en procesos de carga y suspensión, aunque también se emplean métodos de solución y emulsión. La estructura de la unidad de repetición de polímero se puede representar como (figura 10):

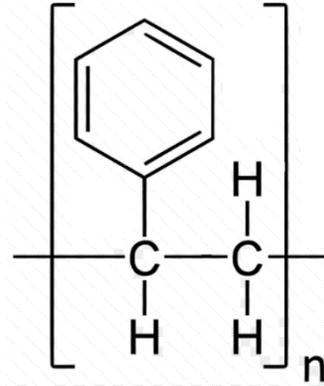


Figura 10. Estructura química del poliestireno.

2.1.5 Polimetilmetacrilato (PMMA)

Una resina sintética producida a partir de la polimerización de metacrilato de metilo. Un plástico transparente y rígido, el PMMA, se usa a menudo como sustituto del vidrio en productos como ventanas inastillables, claraboyas, letreros iluminados y toldos de aviones. Se vende bajo las marcas registradas Plexiglas, Lucite y Perspex.

PMMA, un éster de ácido metacrílico ($\text{CH}_2 = \text{C} [\text{CH}_3] \text{CO}_2\text{H}$), pertenece a la importante familia de resinas acrílicas. En la producción moderna se obtiene principalmente del propileno, un compuesto refinado de las fracciones más ligeras de petróleo crudo. El propileno y el benceno se hacen reaccionar juntos para formar cumeno o isopropilbenceno; el cumeno se oxida a hidroperóxido de cumeno, que se trata con ácido para formar acetona; la acetona se convierte a su vez en un proceso de tres pasos a metacrilato de metilo ($\text{CH}_2 = \text{C} [\text{CH}_3] \text{CO}_2\text{CH}_3$), un líquido inflamable. El metacrilato de metilo, en forma líquida a granel o suspendido como finas gotitas en agua, se polimeriza (sus moléculas se unen entre sí en grandes cantidades) bajo la influencia de iniciadores de radicales libres para formar PMMA sólido. La estructura de la unidad de repetición de polímero es (figura 11):

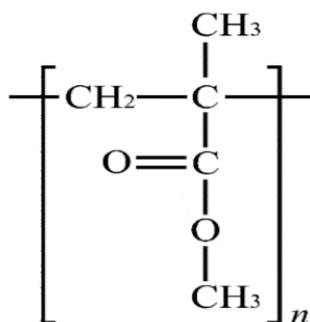


Figura 11. Polimetil metacrilato (PMMA).

2.2 Solventes y químicos

2.2.1 (THF), tetrahidrofurano

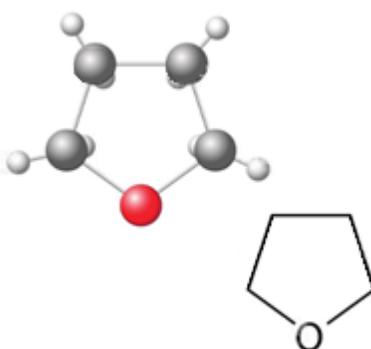


Figura 12. Estructura del tetrahidrofurano.

Tetrahidrofurano (figura 12) es un compuesto orgánico heterocíclico; un líquido transparente de baja viscosidad, moderadamente polar. Es capaz de disolver un amplio rango de compuestos y comúnmente utilizado como disolvente de resinas y plásticos en tintes, pinturas, barnices, etc.

2.2.2 Agua desionizada

Este tipo de agua ha sido sometida a un proceso de desionización, eliminando iones como sodio, calcio, hierro, cobre, etc. El agua utilizada en todos los experimentos fue tipo MilliQ con una conductividad de 18.2 MΩ-cm.

2.2.3 Etanol

Alcohol etílico absoluto faga-lab fue el que se manejó para preparar las muestras con fórmula condensada CH₃CH₂OH, sustancia incolora altamente flammable y tóxica solo en caso de ingestión.

2.2.4 Ácido acético

Ácido acético glacial faga-lab al 99% es un ácido orgánico también llamado ácido etanoico de 2 átomos de carbono, que se puede encontrar en forma de ion acetato. Su estructura química se muestra en la figura 13.

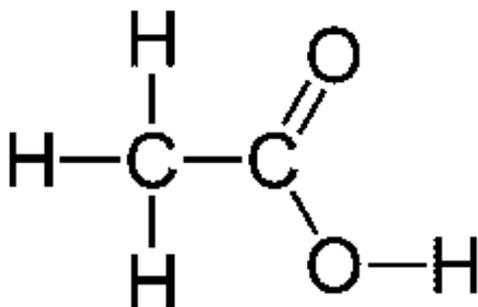


Figura 13. Estructura química del ácido acético.

El ácido acético, es un líquido incoloro, soluble en agua y usado comúnmente como solvente para muchas sustancias orgánicas e inorgánicas.

2.2.5 Etilenglicol

El etilenglicol (figura 14) es un líquido transparente, incoloro, inodoro, de sabor dulce. Es higroscópico y completamente miscible con muchos disolventes polares, tales como agua, alcoholes etc. Y su solubilidad es baja con solventes no polares.

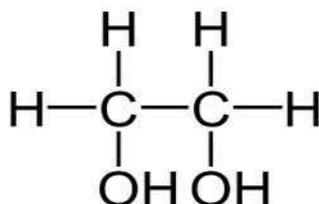


Figura 14. Estructura química del etilenglicol.

2.2.6 SiO₂ hidrofóbico

La nanopartícula de dióxido de silicio tiene estructura amorfa y fue tratado con hexametildisiloxano para su modificación con silanos y reducir el contenido de hidroxilos mejorando la dispersión de las nanopartículas y tienen un tamaño de partícula 20 nm. Los radios calculados según el proveedor: (CH₃)₃Si/HO-Si: 2/1 que le da su carácter hidrófobo.

2.3 Métodos de preparación de muestras

2.3.1 Muestras para dispersión dinámica de la luz

a) Muestras de TiO₂ en agua

0.001 g de TiO₂ en polvo fueron diluidos en 50 ml de agua desionizada obteniendo una concentración de 0.25 mM y fue agitada con agitador magnético durante 30 minutos para formar la muestra madre. Posteriormente, se realizaron las diluciones y se sonicó la muestra durante 5 min antes de ser analizados. El pH (2, 3, 8, 11) de las soluciones se varió usando hidróxido de sodio (NaOH).

b) Muestras de TiO₂ en etanol

A partir de la muestra madre se preparó una dilución a 1:3 con alcohol etílico absoluto y se agitó con agitador magnético durante 30 min e igualmente se pasó a un tubo especial para DLS para ver el efecto del etanol en la aglomeración.

c) Muestras de TiO₂ en Ácido acético

A partir de la muestra madre se tomó 1 ml y se diluyó en 9 ml de ácido acético a 1.5 M se sónico durante 6 min y se colocó en tubos para DLS.

e) Muestras de TiO₂ en etilenglicol

0.001 g de polvo de TiO₂ se diluyeron en 6 ml de etilenglicol concentración de 2.05 mM y se pasó a agitar con agitador magnético durante 1 hora para después ser analizado en DLS.

f) Muestras de SiO₂ hidrófobo en tetrahidrofurano

Se prepararon diferentes concentraciones de SiO₂ 0.6% p/v, 1.2 % p/v, 2.5% p/v, 3.7% p/v, 5% p/v en tubos de DLS y fueron sonicados durante 1 hora para su análisis.

2.4 Muestras para formación de películas

Substrato (portaobjetos Marca Corning) cortados en cuadros 1x1 cm² y superfrost plus slide blue igualmente cortado a 1x1 cm². Las películas fueron depositadas en ambos con la técnica de spin coating.

a) PDMS + TiO₂ (Solvente Etanol)

Primeramente, fue depositado el PDMS previamente curado se depositó sobre la película a una revolución de 2500 RPM por 50 segundos, posteriormente horneó a 80 °C por una hora y después se depositó la película de TiO₂ disuelto en etanol a 1000 RPM por 50 segundos.

b) TiO₂ (Solvente Etanol) + PDMS

Se depositó el TiO₂ a 1000 y 1500 RPM por 50 segundos para verificar cuáles revoluciones era la óptima y posteriormente se secó a 100° C por 20 min y después una vez fresco fue depositado la película de PDMS sobre la misma a 2500 RPM por 50 segundos y pasó consecutivamente al horno a 80°C por una hora.

c) PDMS + TiO₂ (Solvente Etilenglicol)

Primeramente, fue depositado el PDMS previamente curado se depositó sobre la película a una revolución de 2500 RPM por 50 segundos, posteriormente horneó a 80 °C por una hora y después se depositó la película de TiO₂ disuelto en etilenglicol a 1000 RPM y 500 RPM por 50 segundos.

d) TiO₂ (Solvente etilenglicol) + PDMS

Se depositó el TiO₂ a 1000 y 500 RPM por 50 segundos para verificar cuáles revoluciones era la óptima y posteriormente se secó a 100° C por 20 min y después una vez fresco fue depositado la película de PDMS sobre la misma a 2500 RPM por 50 segundos y pasó consecutivamente al horno a 80°C por una hora.

e) Película de poliestireno (PS) y polimetilmetacrilato (PMMA) con ataque químico

Se diluyeron ambos polímeros al 3% p/p en tetrahidrofurano variando las proporciones de PS/PMMA (50/50 % p/p, 70/30 % p/p, 30/70 % p/p, 60/40 % p/p, 40/60 %p/p) fueron depositadas con spin coating variando las RPM de 1000 y 2500 por 5 minutos, y se le dio un ataque químico con ácido acético glacial al 99% por 10 minutos y después se dejaron reposar las muestras a temperatura ambiente bien cubiertas por 12 horas, También se varió el % p/p de ambos polímeros en 10% y 20% para ver su influencia sobre la película e igualmente se realizó el mismo procedimiento anterior.

f) Películas de Poliestireno con SiO₂ hidrofóbico

Poliestireno fue disuelto en tetrahidrofurano al 20% en p/v y depositado por spin coating a 1000 RPM por 70 segundos, la sílice HDK H2000 fue disuelto en tetrahidrofurano al (0.6 %, 1.2 % 2.5%, 3.7% y 5% en p/v) y depositado encima de la película del polímero con spin coating a 1000 RPM a 70 segundos para una segunda capa y se esperó 1 min para que penetrara bien en la matriz del polímero, para depositarse una tercera capa de sílice a 1000 RPM por 70 segundos.

g) Película de PDMS con SiO₂ hidrofóbico

PDMS fue disuelto en tetrahidrofurano al 20% en p/v y depositado por spin coating a 1000 RPM por 70 segundos, la sílice HDK H2000 fue disuelto en tetrahidrofurano al (0.6 %, 1.2 %

2.5%, 3.7% y 5% en p/v) y depositado encima de la película del polímero con spin coating a 1000 rpm a 70 segundos para una segunda capa y se esperó 1 min para que penetrara bien en la matriz del polímero, para depositarse una tercera capa de sílice a 1000 RPM por 70 segundos y se horneó a 80°C por una hora.

2.5 Técnicas experimentales

Se usaron varias técnicas experimentales para caracterizar las propiedades tanto de nanopartículas como de superficies. Se presentan a continuación, indicando primeramente los fundamentos teóricos de la técnica y luego el equipo específico y condiciones experimentales controladas durante el experimento.

2.5.1 Dispersión dinámica de luz (DLS)

La técnica de dispersión dinámica de luz se basa en el fenómeno de dispersión. En este, la radiación electromagnética interactúa con una molécula y esta se excita y radia con una longitud de onda igual a la radiación incidente. El esquema experimental de la técnica que corresponde a esto se presenta en la figura 15. Un haz de radiación láser de longitud de onda λ , con magnitud del vector de onda $k = \frac{2\pi n}{\lambda}$ (n es el índice de refracción) sobre una muestra; al interactuar esta radiación con las partículas en movimiento, una parte de esta energía es transmitida sin modificación y otra es dispersada a un ángulo θ con una magnitud del vector de onda k_d . La magnitud del vector de onda importante para el experimento es entonces la magnitud del vector de onda de dispersión, $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)$.

Esta radiación dispersada es colectada por un fotomultiplicador; luego, la señal pasa a un correlador y finalmente a una computadora para realizar los ajustes.

La radiación electromagnética de la onda plana que incide sobre la muestra, se puede expresar en general por la ecuación [44]

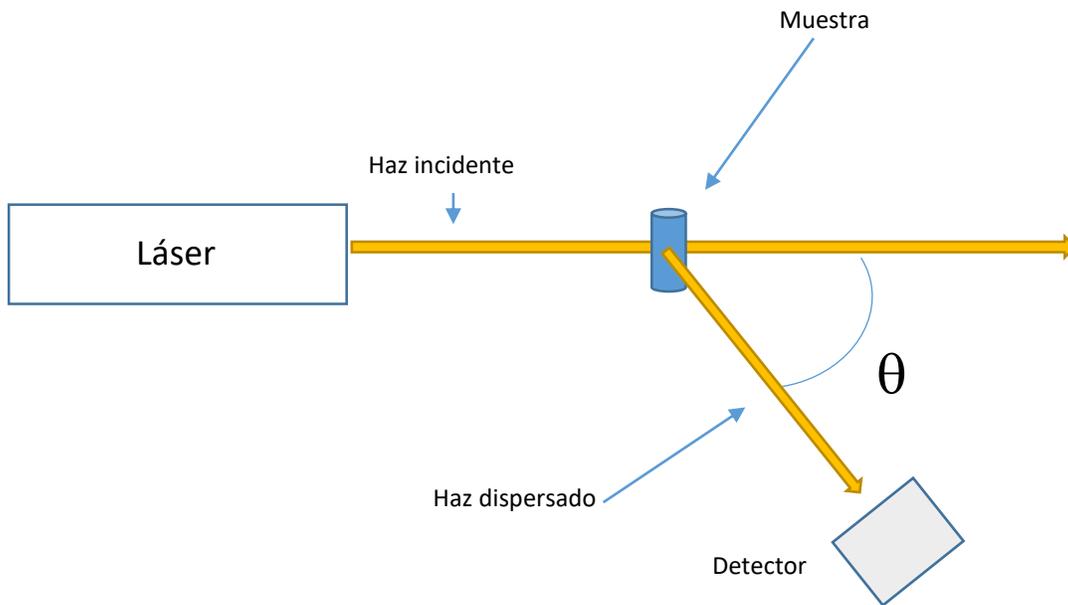


Figura 15. Esquema experimental de la técnica de dispersión dinámica de luz.

$$\vec{E}_i(r, t) = \vec{n}_i E_0 e^{-i[\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t]} \quad (7)$$

Donde ω_i es la frecuencia, \vec{n}_i la polarización, E_0 la amplitud de la onda electromagnética y \vec{k}_i el vector de onda. De acuerdo a la teoría electromagnética clásica, esta radiación acelera a las cargas eléctricas y en consecuencia emiten radiación con la misma longitud de onda. El campo dispersado en el detector a un tiempo dado, es la suma de los campos eléctricos

radiados de todas las cargas en el volumen iluminado y consecuentemente depende de la posición exacta de las partículas.

Debido a las interacciones térmicas, las moléculas se trasladan y rotan, de modo que la posición de las cargas eléctricas está fluctuando con el tiempo. Son estas fluctuaciones las que permiten obtener información dinámica y estructural acerca de la posición y posiciones de las moléculas. Puesto que el movimiento térmico de las moléculas es errático, el campo eléctrico es dispersado aleatoriamente al detector, asemejándose a un patrón de ruido (figura 16).

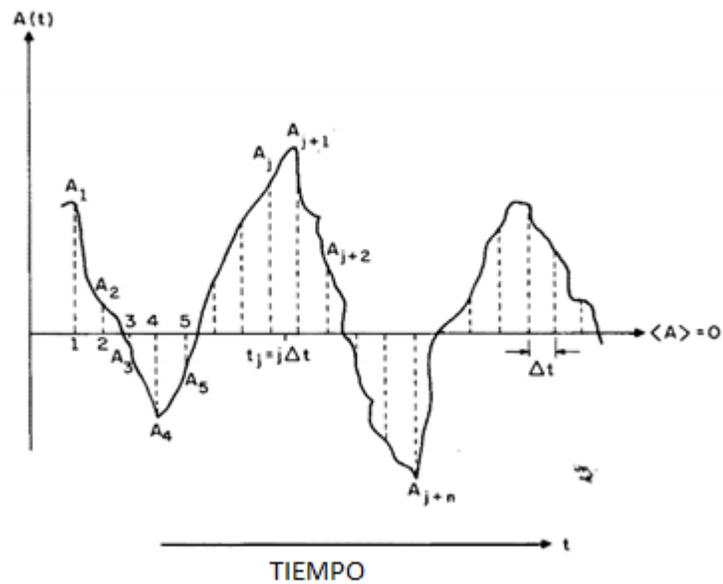


Figura 16. Fluctuación de una variable aleatoria en el tiempo.

La función $A(t)$ que describe este patrón de ruido tiene una dependencia temporal que fluctúa alrededor de un valor medio

$$\langle A(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt \quad (8)$$

En un experimento de DLS, esta fluctuación es la intensidad de radiación dispersada en función del tiempo (figura 17). La información relevante dentro de este ruido estadístico, se encuentra en la correlación que existe entre los valores de la función $A(t)$ y la función a un tiempo posterior $A(t+\tau)$,

$$\langle A(0)A(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(0)A(t + \tau) dt \quad (9)$$

cantidad denominada “función de auto correlación”.

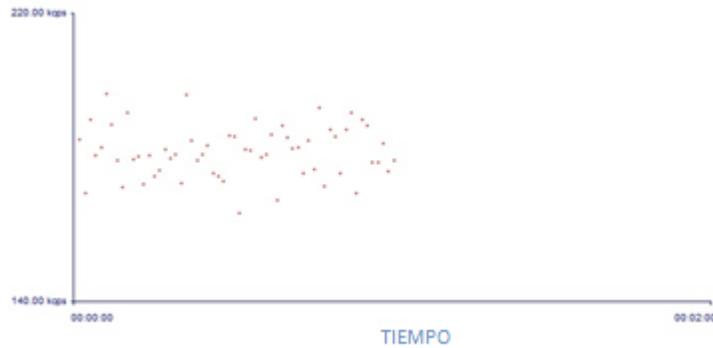


Figura 17. Fluctuación de la intensidad de dispersión en función del tiempo (correspondiente a una muestra de TiO_2 en agua a pH 2).

Esta energía dispersada, en función de la magnitud del vector de onda de dispersión q , está contenida en la función de auto correlación que experimentalmente se expresa como

$$g^2(q, t) = b + \beta |g^1(q, t + \tau)|^2 \quad (10)$$

Con $g^1(\tau) = \langle E(q, t)E^*(q, t + \tau) \rangle$ es la función de correlación de campos $E(q, t)$ y $E^*(q, t + \tau)$ dispersados a los tiempos t y $t + \tau$, y $g^2(q, t) = \langle |E(q, t)|^2 |E(q, t + \tau)|^2 \rangle$ es

la función de correlación de intensidades. β es un factor que depende de la geometría experimental. El factor b es el valor a tiempos largos de $g^2(\tau)$ y se conoce como la *línea base*. Teóricamente, b podría ser igual a la unidad, pero en la práctica, difiere de la unidad debido a porcentajes pequeños de ruido.

En términos de las intensidades

$$\langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle = \langle I(q) \rangle (1 + A |g(q, t)|^2) \quad (11)$$

Donde $g(q, t) = \frac{S(q, t)}{S(q, 0)}$ es la razón del factor de estructura dinámico con respecto al estático y A es la amplitud de la señal detectada. Comúnmente, esta señal se normaliza al valor de la intensidad promedio al tiempo cero, lo que permite graficar $\frac{\langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle}{\langle I(q, t) \rangle^2} - 1$. De esta manera, la función de correlación toma la forma mostrada en la figura 18.

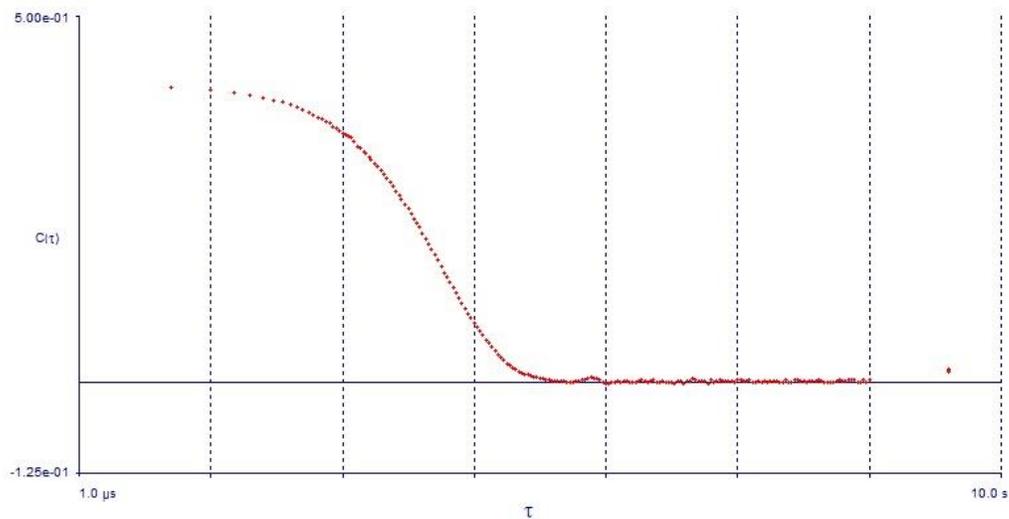


Figura 18. Función de correlación tipo g^2 (en escala log-log, correspondiente a muestra de 0.25 mM de TiO_2 en agua a pH= 8 obtenida en un experimento de DLS).

Para partículas monodispersas en solución, la función de correlación decae exponencialmente, es decir, $g^1(\tau) = e^{-t/\tau}$, con una razón de decaimiento $\Gamma = \frac{1}{\tau} = Dq^2$, donde D es el coeficiente de difusión de las partículas [44]. A partir de esto, el procedimiento para obtener el diámetro de la partícula inicia calculando el tiempo característico τ de la difusión, que corresponde al vector de dispersión q . Luego, se calcula el coeficiente de difusión graficando Γ vs q^2 ; una relación lineal implicaría un proceso meramente difusivo, con el coeficiente de difusión, D , como la pendiente de la recta. A partir del valor del coeficiente de difusión, a concentraciones muy diluidas (a concentraciones “altas”, se puede trabajar midiendo el coeficiente de difusión a diferentes concentraciones, esto permite observar la dependencia del coeficiente de difusión de la concentración y determinar los cambios, el efecto de la viscosidad del medio (interacción partícula – medio) y las interacciones partícula – partícula) se obtiene el radio hidrodinámico utilizando la ecuación de Stokes – Einstein

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (12)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y η la viscosidad del solvente.

Si bien este método se puede considerar como adecuado para obtener el radio hidrodinámico, muestras polidispersas o concentradas no permiten una buena aproximación. Así, algunos investigadores prefieren utilizar la expansión de cumulantes que minimiza los errores de cálculo y permite obtener de igual manera el índice de polidispersión de la muestra.

La expansión por cumulantes

Para una muestra polidispersa,

$$g^1(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma)e^{-\Gamma\tau} d\Gamma \quad (13)$$

Donde $G(\Gamma)$ es una función normalizada tal que

$$\int_0^\infty G(\Gamma)d\Gamma = 1 \quad (14)$$

El método de cumulantes tiene por propósito, encontrar la forma funcional de $G(\Gamma)$ que reduzca el ruido asociado a los datos. Comúnmente, esta función se obtiene mediante el procedimiento de expansión de cumulantes de Koppel [45]. Si la línea base se toma exactamente igual a uno, la expansión de cumulantes permite obtener la relación para $g^2(\tau)$.

$$\ln (g^2(\tau) - 1) = \ln \frac{\beta}{2} - \bar{\Gamma}\tau + \frac{k_2\tau^2}{2!} - \dots \quad (15)$$

Esta relación, permite obtener los coeficientes de la expansión de τ . El coeficiente a primer orden, permite obtener el coeficiente de difusión, y por ende el radio hidrodinámico, mientras que el índice de polidispersión (IP) se determina por $IP = \frac{k_2}{\bar{\Gamma}^2}$.

El experimento de DLS se realizó en un equipo Brookhaven BI-200SM que tiene como fuente de radiación un láser de 637.6 nm y una potencia de 15 mW. El fotomultiplicador es un fotodiodo detector de avalancha (BI-APDX). Los experimentos se realizaron a una temperatura de 298 K y a ángulo fijo de dispersión de 90°. La muestra fue colocada en tubos de borosilicato y colocada en un baño de decaline. Antes de hacer la corrida, se filtró la

decaline para eliminar polvo o partículas indeseables. En el programa que controla el experimento, se introdujo el índice de refracción del medio y su viscosidad. El tiempo de duración del experimento para cada muestra fue de 30 s con un número de medidas de 5. Se repitió el experimento cuatro veces en muestras preparadas a la misma concentración y respetando las mismas condiciones de preparación.

2.5.2 Microscopía de fuerza atómica

El Microscopio de Fuerza Atómica (“Atomic Force Microscope”, AFM) es especialmente útil para estudiar las propiedades de superficies de materiales. Junto con microscopía electrónica de barrido (SEM), es parte de las técnicas de “microscopía superficial”. Mediante esta técnica, se controla la fuerza que experimenta la punta de un cantiléver al aproximarse a la superficie del material. AFM se está utilizando actualmente para estudiar propiedades superficiales de materiales tanto artificiales como de origen biológico [46]. AFM también se está utilizando para estudiar los procesos de abrasión, adhesión, limpieza, corrosión, “etching”, fricción, lubricación, enchapado y pulido en diferentes aplicaciones tecnológicas. En el caso particular de la investigación de superficies superhidrófobas, AFM proporciona información para correlacionar el ángulo de contacto con la estructura [47,48,49].

Fundamentos de AFM

Las formas de medir con AFM son las de *contacto* o “tapping” (vibración). En modo contacto, se realiza un barrido del cantiléver sobre una superficie a una deflexión fija. Así, se está aplicando una fuerza constante a la superficie mientras se realiza el barrido (Figura 19a). En modo tapping, y con el objeto de reducir el ruido de los instrumentos de medida, el barrido del cantiléver sobre la superficie se realiza haciendo vibrar el cantiléver (usando un material piezoeléctrico) (Figura 19b).

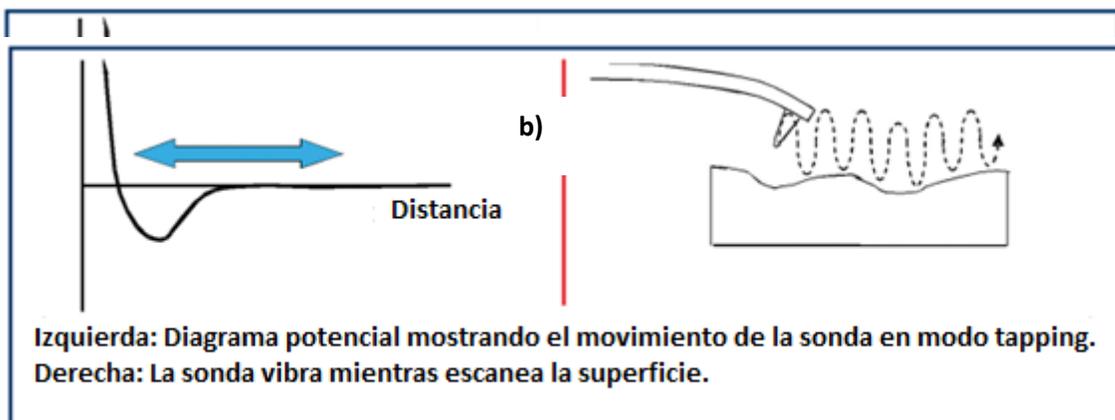


Figura 19. a) Modo contacto en AFM, b) Modo “tapping” en AFM.

AFM permite obtener algunos parámetros importantes cuando se quiere obtener la dependencia del ángulo de contacto con las propiedades de la superficie. La rugosidad es uno de los parámetros que permite relacionar las teorías de mojado de superficies con las propiedades termodinámicas implícitas en el ángulo de contacto.

La rugosidad R_q de una superficie, se define como la desviación estándar de las alturas con respecto a un nivel medio (fijado igual a cero por el instrumento de medida)

$$R_q = \frac{\sqrt{\sum h^2}}{N} \quad (16)$$

Con N el número de medidas de la altura h (positiva o negativa). Para examinar la dependencia del ángulo de contacto con la distancia horizontal entre máximos de alturas y comparar con la literatura [50], se midió el promedio \bar{x} de la distancia entre máximos (anchura de la cavidad) y la profundidad \bar{H} de esta cavidad:

$$\bar{H} = \frac{\sum(h_{max} - h_{min})}{N} \quad (17)$$

Donde h_{max} y h_{min} son las alturas máxima (positiva) y mínima (negativa) de dicha cavidad.

Procedimiento de medida



Figura 20. Equipo de AFM de Bruker utilizado.

El equipo utilizado para obtener el perfil de alturas y la rugosidad fue un AFM Dimensión Edge de Bruker (Figura 20). Este equipo, permite obtener imágenes de superficie para muestras secas en áreas entre 1 – 100 μm^2 . El modo seleccionado para los experimentos de AFM fue “tapping”. El procedimiento de medida inició calibrando la frecuencia de barrido con la frecuencia de oscilación del cantiléver y asignando un voltaje de entrada. Paso seguido, se selecciona el área de barrido (5 regiones diferentes para lograr una muestra representativa) y su tamaño (se trabajó entre 10 - 50 μm^2) aprovechando el microscopio óptico integrado en el sistema. Luego, se selecciona la velocidad de barrido y la definición de la imagen (en términos del número de píxeles, que se seleccionó a 256). Utilizando el programa Nanoscope Analysis 1.4 proporcionado por la misma compañía, se determinaron los parámetros de rugosidad, perfil de alturas, etc.

2.5.3 Microscopía electrónica de barrido

En un microscopio electrónico de barrido, los electrones son emitidos de una fuente termoiónica, Schottky o un cátodo de emisión de campo que son acelerados a través de diferentes voltajes entre el cátodo y ánodo que va de un rango de 0.1 keV a 50 keV para producir un haz de electrones paralelos emitido sobre la muestra en alto vacío usado para la producción de imágenes como se muestra en la figura 21.

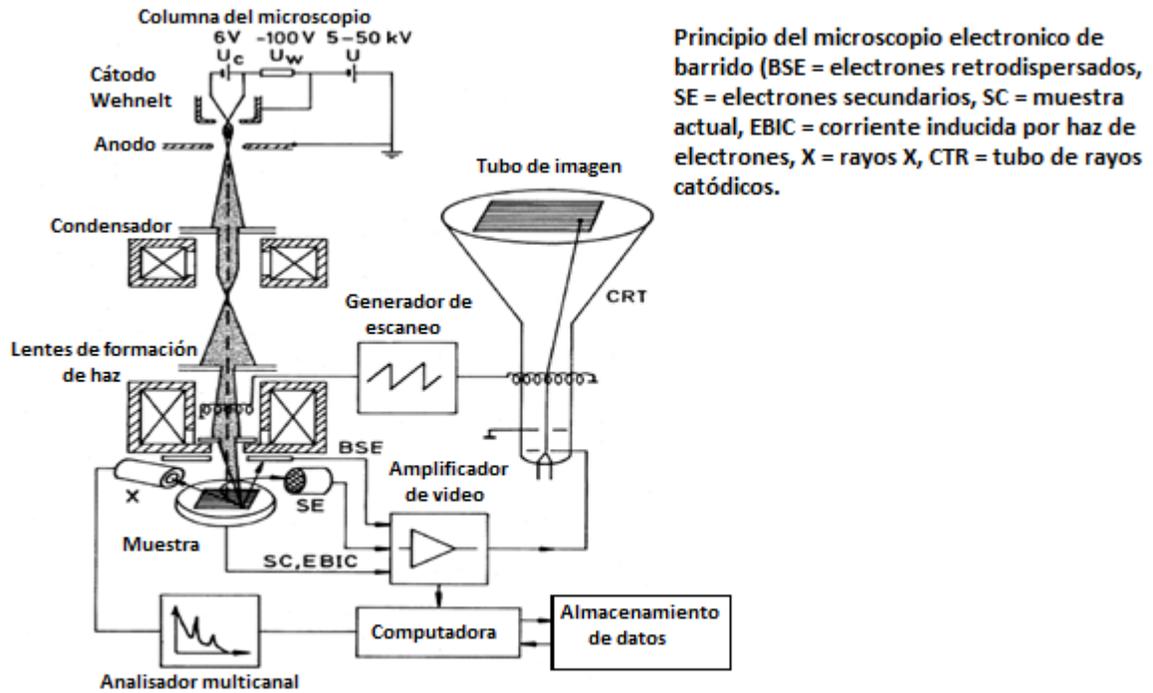


Figura 21. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

La fuente schottky es una operación puramente termoiónica donde la función de trabajo efectiva del material ha sido disminuida. La emisión termoiónica ocurre cuando al calentar, la energía de los electrones de conductancia se vuelve mayor a la función de trabajo. Cuando la función de trabajo se denota (ϕ), la densidad de corriente en la superficie es expresada por la ecuación de Richardson [10]:

$$j = A(1 - r)T^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad (18)$$

Donde A es la constante de emisión, 1-r es el coeficiente de transmisión eficiente de la barrera superficial para los electrones. T es la temperatura k es la constante de Boltzman ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K = 86 μ eV/K). ϕ y KT ambos están en eV. La estadística cuántica lleva a la ecuación:

$$A = \frac{4\pi m e k^2}{h^3} = 1.204 \times 10^6 \text{ A}/(m^2 k^2) \quad (19)$$

En general 1-r es cercano a uno. Además, hay una ligera dependencia de la temperatura así que la función de trabajo será de la siguiente forma:

$$\varphi = \varphi_0 + cT \quad (20)$$

Las interacciones que ocurren sobre la muestra depende mucho del grosor de la muestra y del voltaje de aceleración utilizado, el voltaje nos indica qué tanta profundidad entrarán los electrones sobre la muestra, las muestras metálicas por sus propiedades conductoras son más fácil de caracterizar en cambio las que no lo son necesitan de un preparado especial con recubrimientos metálicos para su análisis, y uno de los principales modos de operación son el de los electrones secundarios que nos dan imagen clara y nítida de la superficie de nuestra muestra y otra es la de electrones retrodispersados que pueden indicarnos las fases de la muestra por su contraste. En la figura 22 se muestran las interacciones que ocurren al chocar los electrones con la muestra.

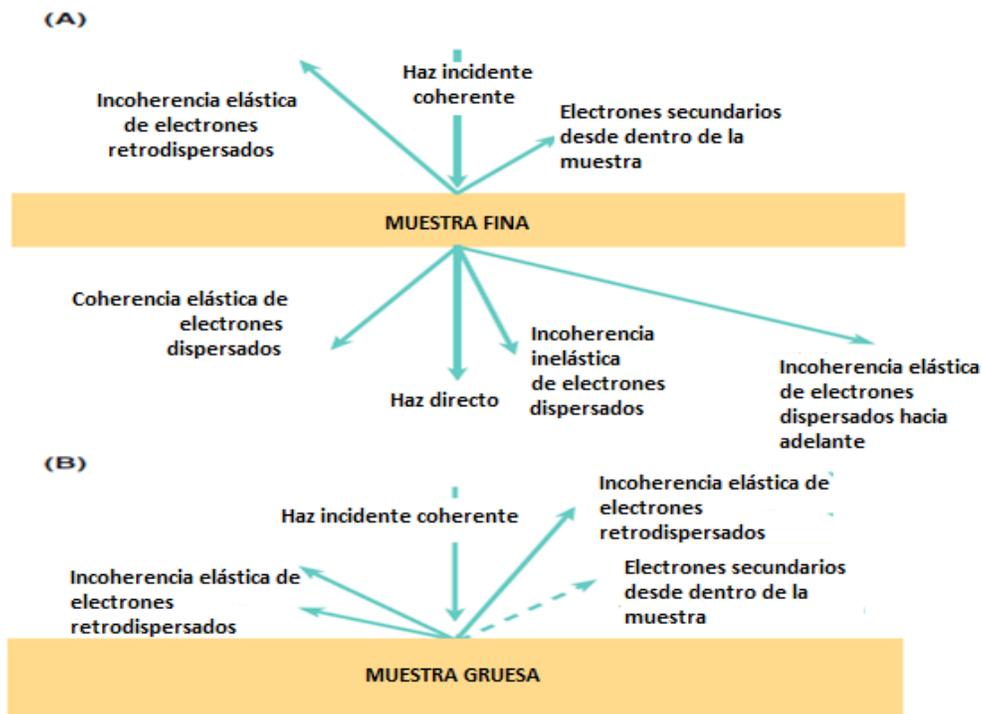


Figura 22. Tipos de electrones generados en un experimento de microscopía electrónica de barrido. a) Muestra delgada, b) Muestra gruesa.

Las limitaciones del SEM están relacionadas principalmente al hecho que para tener una alta resolución la imagen solo será una parte de la muestra y no completa. Por otra parte, para alcanzar la resolución de 1nm, máxima del equipo, se tienen los defectos asociados a las lentes magnéticas que lo componen.

El microscopio electrónico de barrido que fue utilizado fue un JEOL JSM- 7800F (Figura 23).



Figura 23. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7800F usado en los experimentos.

Las muestras en polvo fueron depositadas en una cinta de carbono para su adhesión y para su caracterización en este caso SiO_2 hidrofóbico, y películas de poliestireno con caso SiO_2 hidrofóbico manejado a un voltaje menor para no dañar las muestras alrededor de 3 keV,

tomando 4 fotos de diferentes áreas de la muestra en modo de operación de electrones secundarios.

2.5.4 Ángulo de contacto

Los experimentos de ángulo de contacto se realizaron sobre muestras preparadas por los métodos anteriores. El proceso seguido para determinar el ángulo de contacto fue el siguiente:

a) Primeramente, se depositó sobre la superficie preparada, una gota de volumen de $8 \mu\text{l}$ de gota (agua tipo MilliQ) mediante una microjeringa automática.

b) Para medir el ángulo de contacto, se utilizó un goniómetro Ramé Hart 590 ubicado en el Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Al mismo se tuvo acceso gracias al Dr. Bernardo Yáñez Soto, investigador de ese instituto.



Figura 24. Esquema del goniómetro Ramé Hart 590 usado para medir el ángulo de contacto.

*Debido a la necesidad de ampliar los experimentos de ángulo de contacto en la Universidad de Sonora, se construyó un goniómetro “casero”. Los resultados experimentales se presentan en el Anexo I, junto con el esquema del goniómetro. Las imágenes, tomadas por una cámara de video, se procesaron primero con un *desfragmentador* de videos, una imagen nítida del mismo se sacó y trabajó en el programa ImageJ para medir el ángulo de contacto.

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos por las diferentes técnicas y la discusión correspondiente. Primeramente, se presentan los resultados de dispersión dinámica de luz en todas sus variantes. Luego se presentan los resultados experimentales de microscopía de fuerza atómica, seguidos de los obtenidos con la técnica de microscopía electrónica de barrido. Finalmente, se presentan los resultados obtenidos por determinación de ángulo de contacto. Cada una de estas secciones, presenta una discusión de los resultados. El capítulo termina con una comparación de lo obtenido para TiO_2 y SiO_2 y los resultados publicados en la literatura.

3.1 Dispersión dinámica de luz

3.1.1 Óxido de titanio en agua a PH variable.

a) pH= 2

En la figura 3.1a se presenta la función de correlación obtenida para el sistema TiO_2 + agua a pH = 2 y a un ángulo de dispersión de 90° . Su correspondiente distribución de tamaños se presenta en la figura 25b. Se observa que la función de correlación a tiempos largos, fluctúa alrededor de la línea base con una diferencia mínima (razón señal/ruido aceptable). Para este sistema, el valor promedio del inverso del tiempo característico Γ , es de $6.57 \times 10^2 \text{s}^{-1}$ que corresponde a un coeficiente de difusión de $1.93 \times 10^6 \text{ nm}^2 \text{s}^{-1}$ con un

índice de polidispersión IP, de 0.22. La distribución de tamaños de la figura 25b es ancha con valores de radio hidrodinámico entre 257 ± 52 nm. Esta alta dispersión implica que se tienen agregados de nanopartículas; aspecto que se constata al notar que después de 24 horas de realizado el experimento, se tiene una capa de TiO_2 en el fondo del tubo.

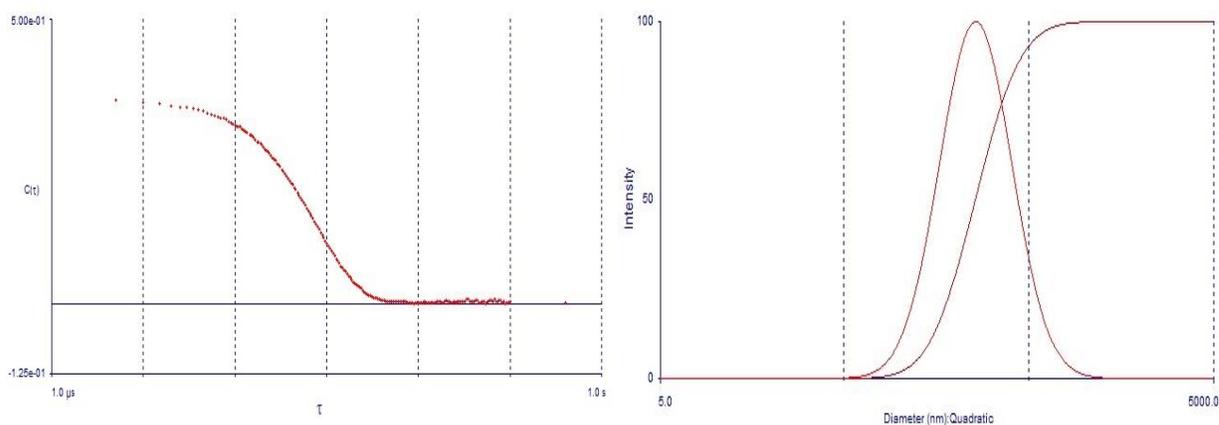


Figura 25. Función de correlación (a) y distribución de tamaños (b) para el sistema TiO_2 +agua a pH=2.

b) pH=8

Se realizaron experimentos a pH arriba de 2 y entre 8 pero no fueron satisfactorios, es decir, la señal presentaba picos que ocasionaban que la función de correlación se alejara fuertemente de la línea base. Fueron descartados ya que se consideró que el sistema estaba demasiado inestable para poder tener un experimento confiable. En la figura 26a se presenta la función de correlación correspondiente al sistema TiO_2 + agua a pH= 8. La diferencia con la línea base es menor al 5%. Porcentajes menores a este valor, fueron tomados como criterio para considerar aceptable el experimento. Para este experimento, el valor del radio hidrodinámico promedio (que corresponde al pico de la distribución de tamaños de la figura 26b) fue de 265 ± 50 nm. El índice de polidispersión es igualmente

alto, con un valor de 0.206. Nuevamente, se tienen agregados que después de varias horas sedimentan.

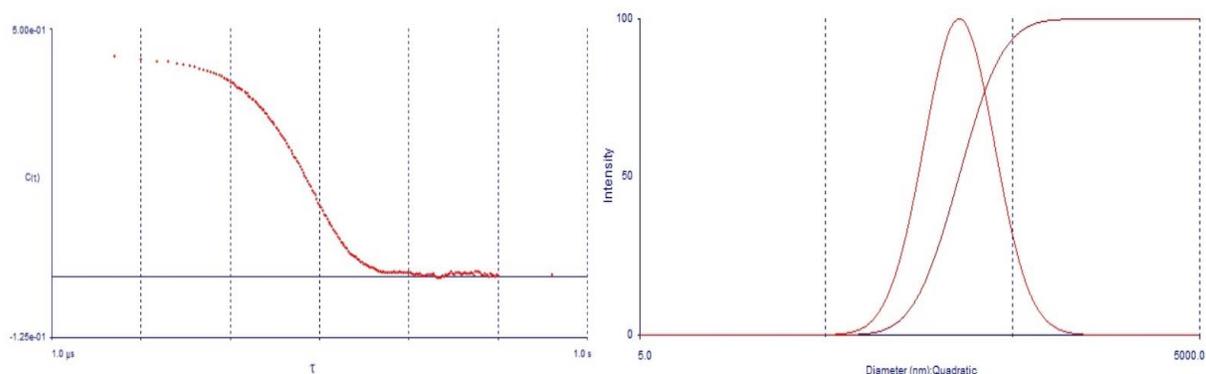


Figura 26. Función de correlación (a) y distribución de tamaños (b) para el sistema TiO_2 +agua a $\text{pH} = 8$.

c) $\text{pH} = 11$.

Con el objeto de analizar la influencia del medio alcalino en la estabilidad del sistema TiO_2 + agua, se preparó una muestra a $\text{pH} = 11$ a dos concentraciones (0.082 mM y 0.0625 mM) diferentes de TiO_2 . La función de correlación y la distribución de tamaños para la muestra a una concentración de TiO_2 de 0.082, se muestran en las figuras 27a y 27b, respectivamente.

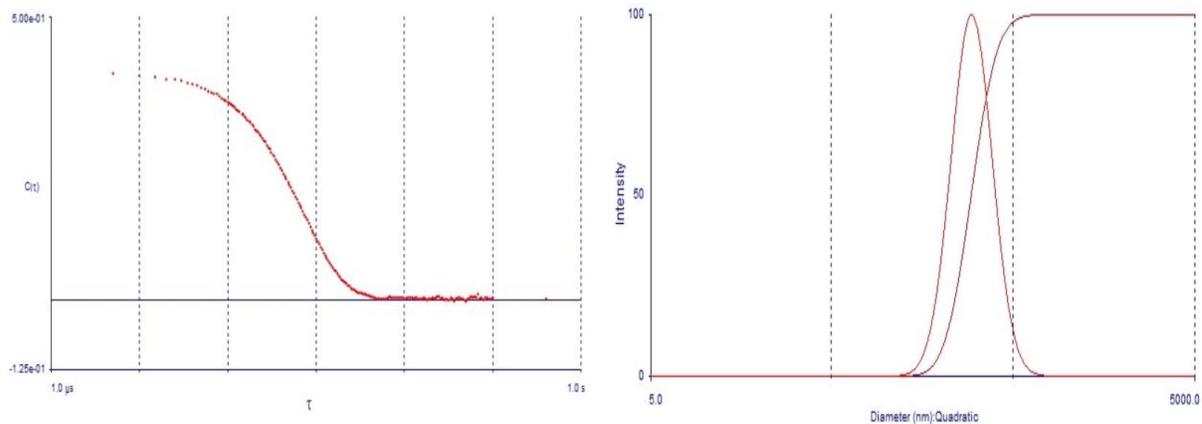


Figura 27. Función de correlación (a) y distribución de tamaños (b) para el sistema TiO_2 + agua a $\text{pH} = 11$. La concentración de TiO_2 es de 0.082 mM.

Se tuvo una función de distribución con menos ruido. Para este sistema, los valores de radio hidrodinámico e índice de polidispersión fueron de 263 ± 22 nm y 0.11, respectivamente. Es notable en este caso, el menor valor del índice de polidispersión comparado al obtenido en medio ácido.

3.1.2 Óxido de titanio en etanol a pH variable.

La figura 28 muestra la función de correlación y la distribución de tamaños para TiO_2 (0.02 mg/ml) en etanol. El radio hidrodinámico obtenido para TiO_2 a esta concentración es de 107.3 ± 5 nm, con una polidispersión de 0.2.

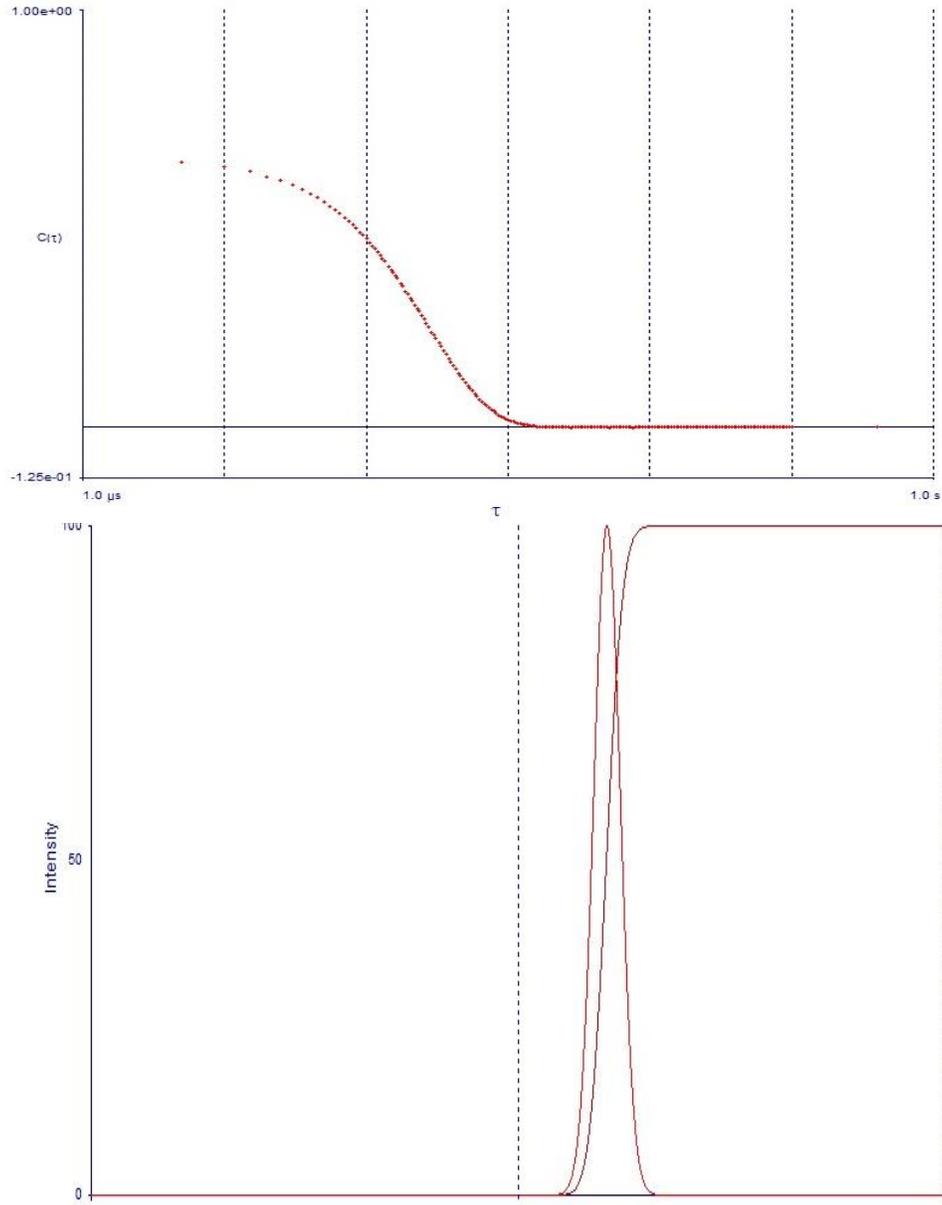


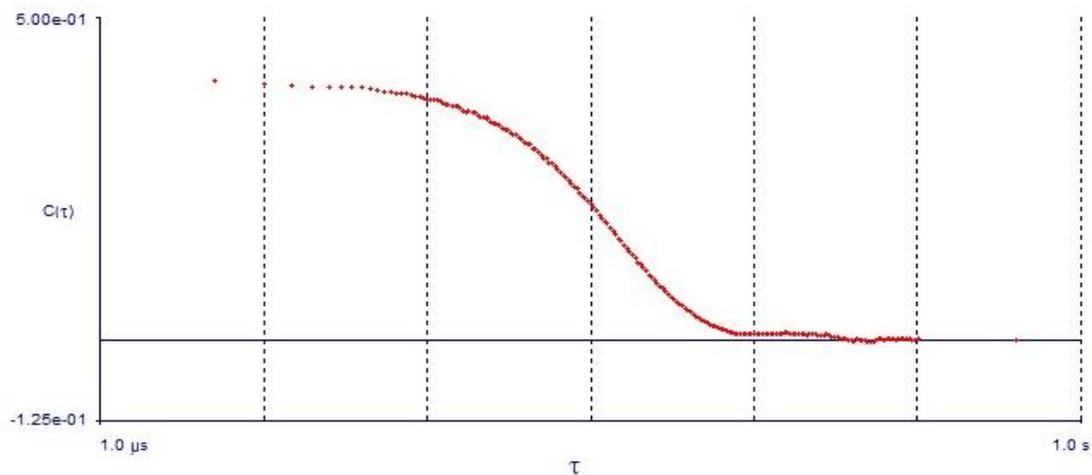
Figura 28. a) Función de correlación y b) distribución de tamaños para TiO_2 (0.02 mg/ml) en Etanol.

3.1.3 Óxido de titanio en ácido acético.

Se realizaron experimentos de DLS de óxido de titanio en ácido acético cambiando el pH y manteniendo constante la concentración de TiO_2 (0.082 mM)

a) TiO_2 en ácido acético a 1.5 molar pH=2

La figura 29 muestra la función de correlación y la distribución de tamaños. El radio promedio de los agregados de TiO_2 en este líquido fue de 392 ± 90 nm con una dispersión de 0.19. Como puede observarse, la función de correlación presenta diferencias con la línea base a tiempos largos. Tal situación puede deberse a la presencia de una segunda distribución de tamaños compuesta de grandes agregados.



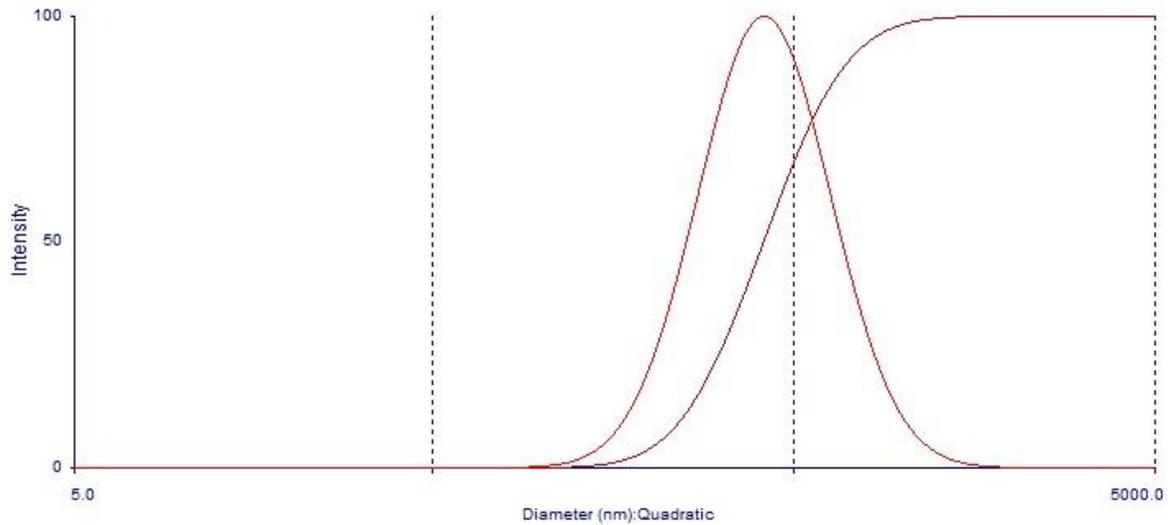


Figura 29. a) Función de correlación g^2 y b) distribución de tamaños para TiO_2 (0.02 mg/ml) en ácido acético (1.5 molar).

b) TiO_2 en ácido acético a 2 molar pH= 2

Se muestra en la figura 30 la función de correlación y la distribución de tamaños para este valor de pH. Se tiene una función de correlación con diferencias mínimas con la línea base.

El radio hidrodinámico y el índice de polidispersión fueron de 328 ± 60 nm y 0.18, respectivamente.

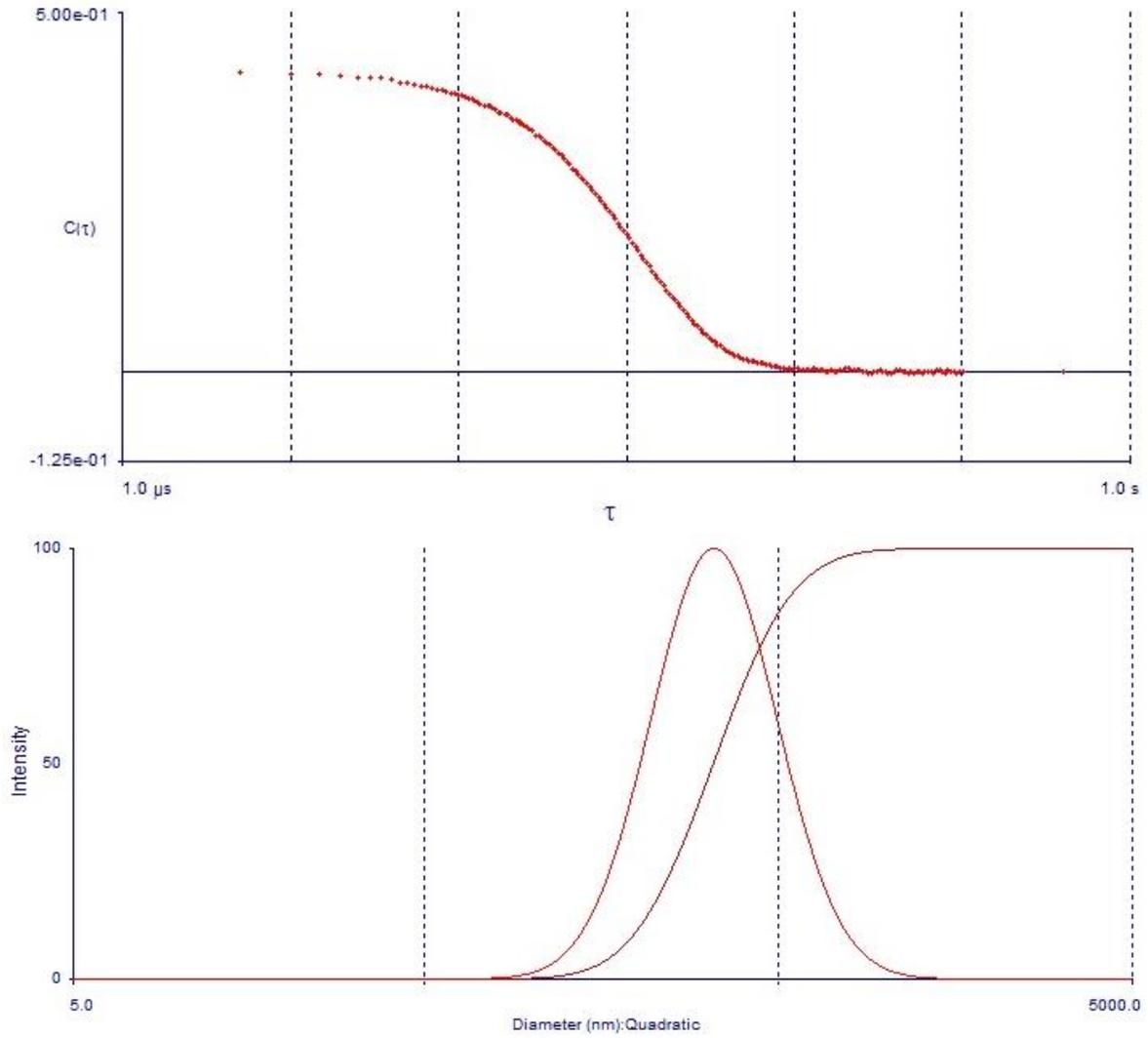


Figura 30. Función de correlación y la distribución de tamaños para TiO_2 (0.02 mg/ml) en ácido acético (2 molar).

3.1.4 Óxido de titanio en etilenglicol a pH = 6.

Se muestra en la figura 31 la función de correlación y la distribución de tamaños para este valor de pH. Se tiene una función de correlación con diferencias mínimas con la línea base. El radio hidrodinámico y el índice de polidispersión fueron de 170.18 ± 27 nm y 0.16, respectivamente.

a) TiO_2 (2.05 mM) agua/etilenglicol [90/10 %v/v]

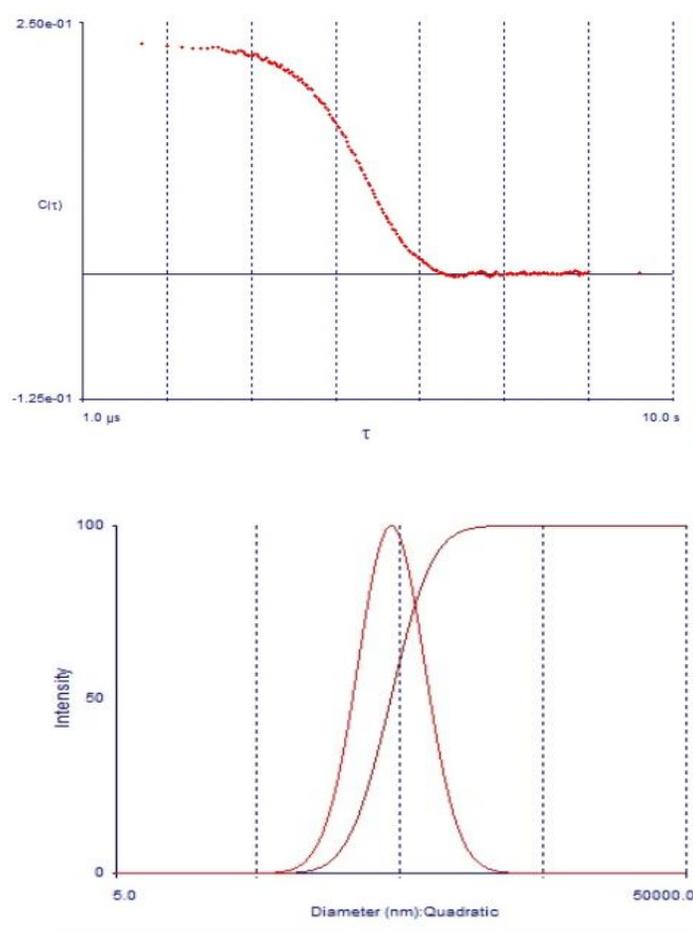


Figura 31. Función de correlación y distribución de tamaños para TiO_2 (2.05 mM) y proporción en volumen agua/etilenglicol 90/10.

b) TiO₂ (2.05 mM) agua/etilenglicol [80/20 %v/v]

En la figura 32 se muestra la función de correlación y la distribución de tamaños para la proporción en peso 80/20. Se tiene una función de correlación con diferencias mínimas con la línea base. El radio hidrodinámico y el índice de polidispersión fueron de 243 ± 40 nm y 0.21, respectivamente.

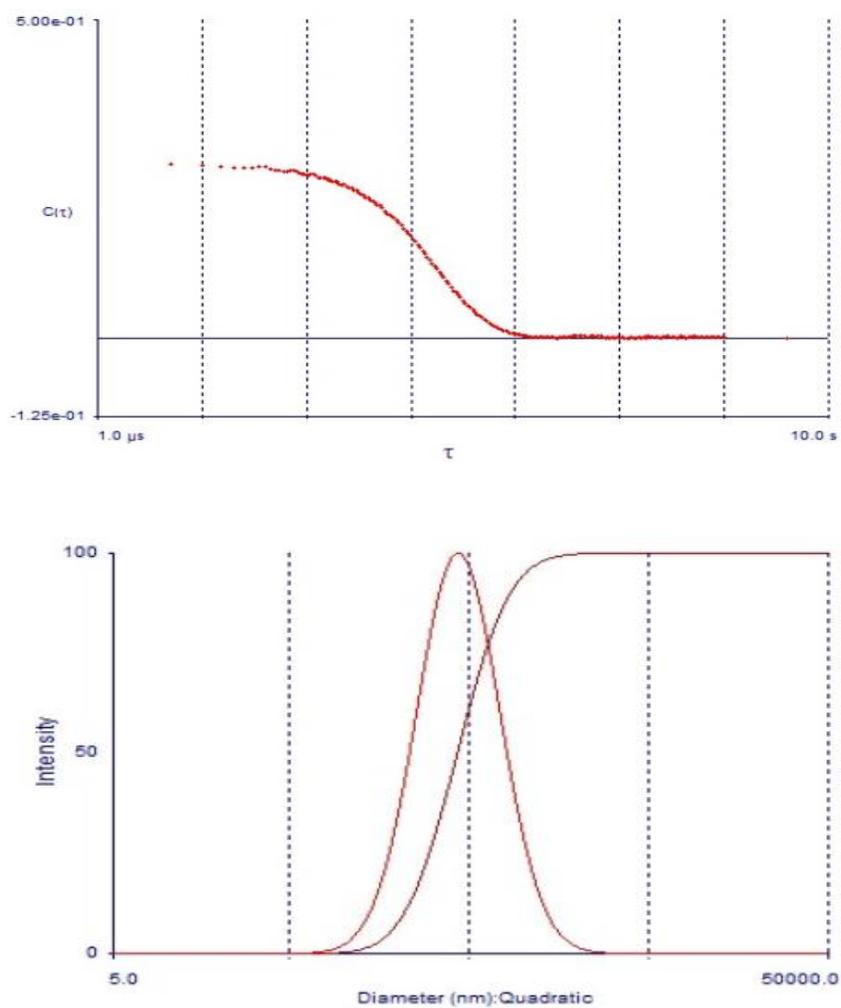


Figura 32. Función de correlación y distribución de tamaños para TiO₂ (2.05 mM) y proporción en volumen agua/etilenglicol 80/20.

c) TiO₂ (2.05 mM) agua/etilenglicol [50/50 %v/v]

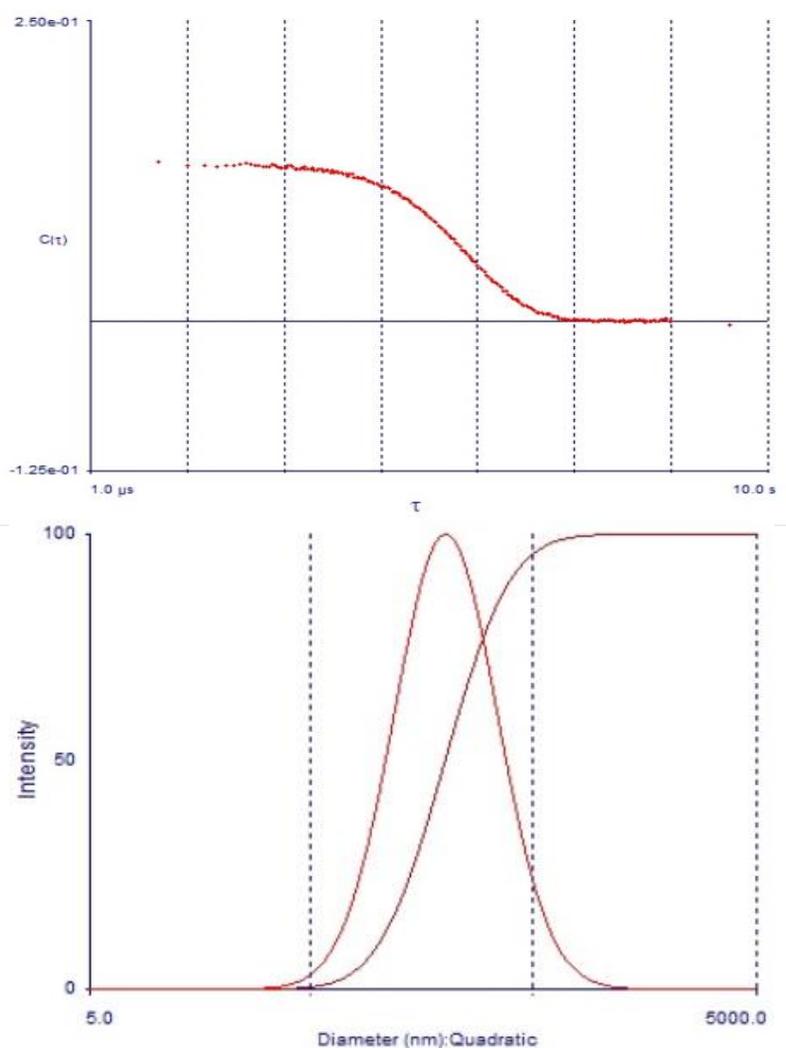


Figura 33. Función de correlación y distribución de tamaños para TiO₂ (2.05 mM) y proporción en volumen agua/etilenglicol 50/50.

Se muestra en la figura 33 la función de correlación y la distribución de tamaños para la proporción 50/50. Nuevamente, se tiene una función de correlación con diferencias mínimas con la línea base. El radio hidrodinámico y el índice de polidispersión fueron de $139.2 \pm 24 \text{ nm}$ y 0.17, respectivamente.

d) TiO₂ (2.05 mM) agua/etilenglicol [25/75 %v/v]

Se muestra en la figura 34 la función de correlación y la distribución de tamaños para la proporción 25/75. Nuevamente, se tiene una función de correlación con diferencias mínimas con la línea base. El radio hidrodinámico y el índice de polidispersión fueron de 898.74 ± 75 nm y 0.2, respectivamente.

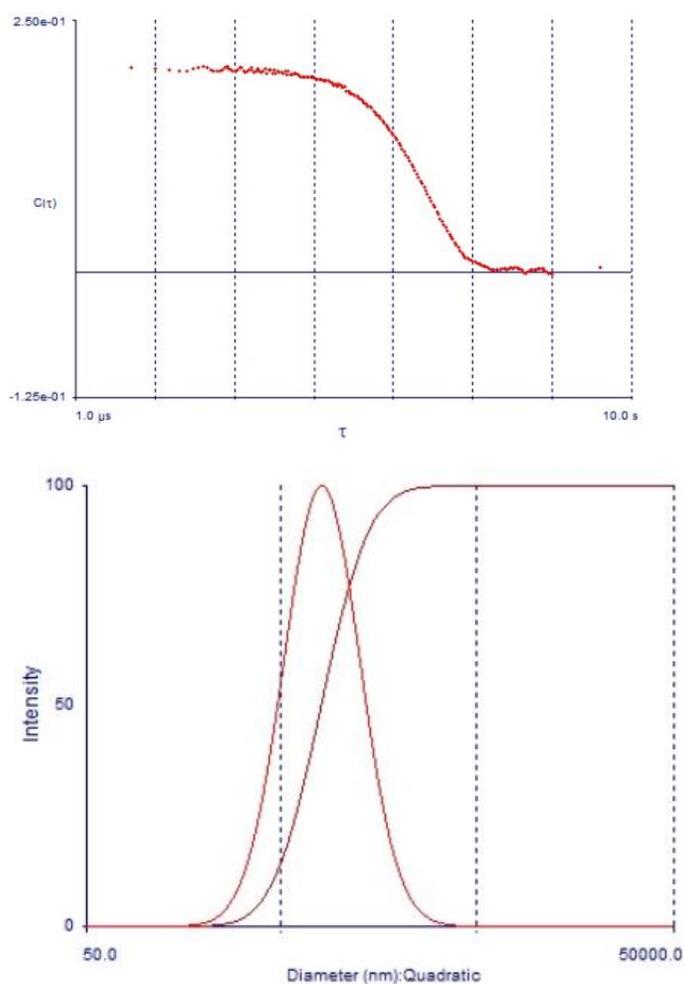


Figura 34. Función de correlación y distribución de tamaños para TiO₂ (2.05 mM) y proporción en volumen agua/etilenglicol 25/75.

e) TiO₂ (2.05 mM) etilenglicol 100%

Se muestra en la figura 35 la función de correlación y la distribución de tamaños para la muestra con etilenglicol. Nuevamente, se tiene una función de correlación con diferencias mínimas con la línea base. El radio hidrodinámico y el índice de polidispersión fueron de 244 ± 40 nm y 0.22, respectivamente.

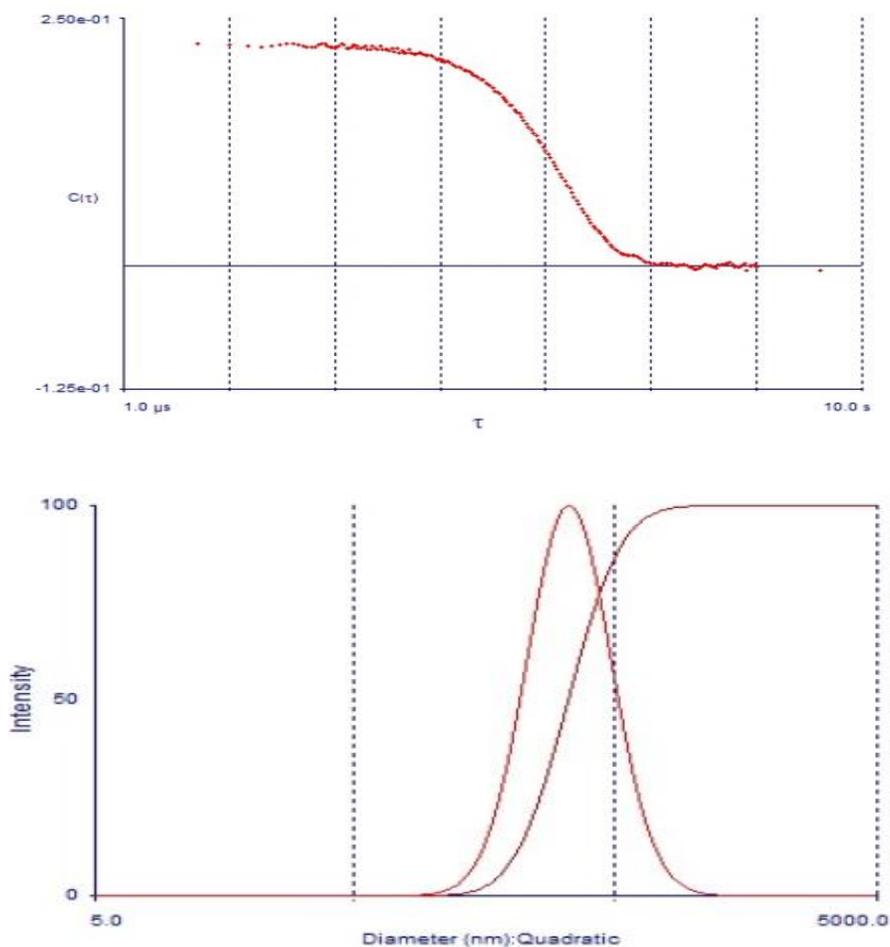


Figura 35. Función de correlación y distribución de tamaños para TiO₂ (2.05 mM) y proporción en volumen etilenglicol 100%.

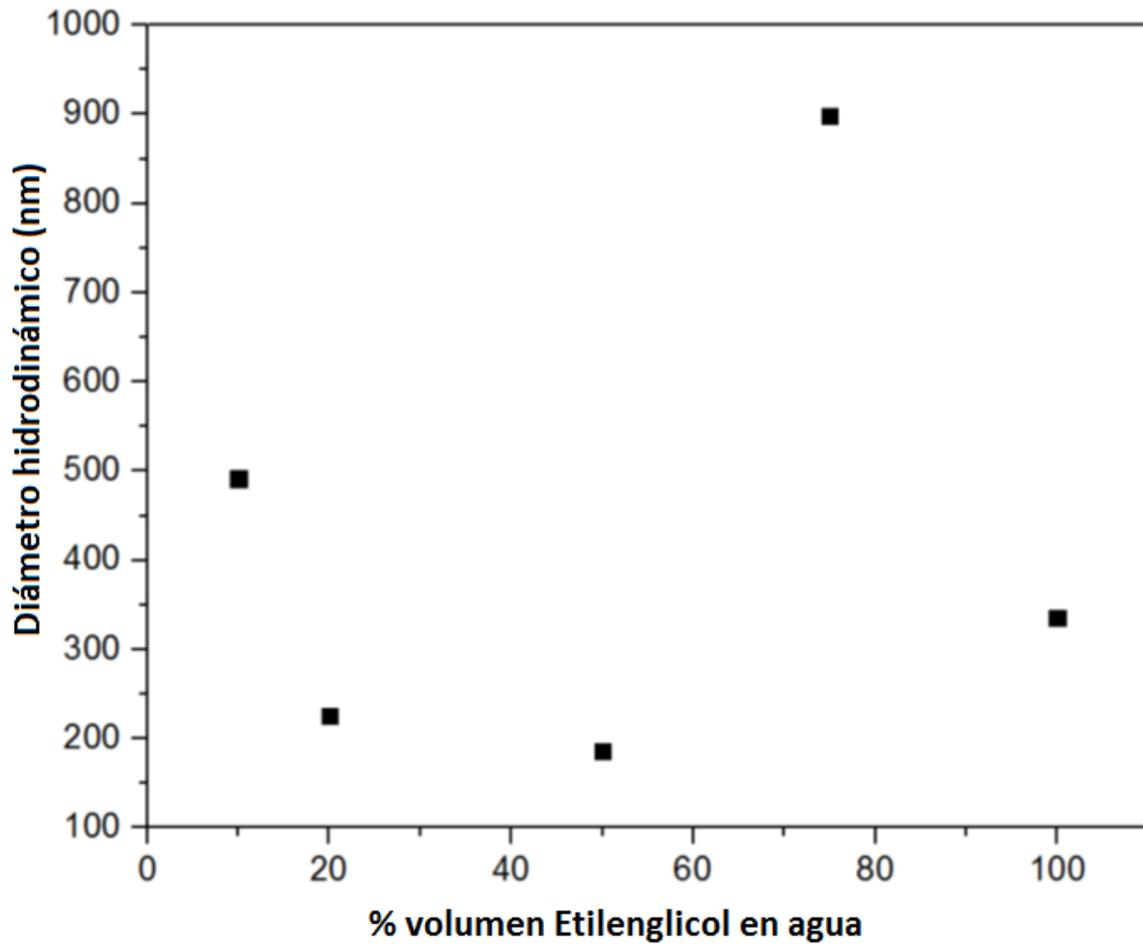


Figura 36. Diámetro hidrodinámico en función de proporción en volumen etilenglicol/agua.

3.2 Microscopía de fuerza atómica

Se presentan a continuación los resultados experimentales obtenidos por la técnica de AFM. Se analizaron el sustrato y las diferentes superficies elaboradas, controlando la velocidad de barrido y tomando un muestreo adecuado.

3.2.1 Sustrato

En la figura 37a se muestra la imagen 2D obtenida por AFM para un sustrato (totalmente limpio de impurezas). La imagen 3D correspondiente al sustrato se presenta en la figura 37b. El perfil de alturas para este sustrato se presenta en la figura 37c. Los resultados indican una rugosidad de $2 \text{ nm} \pm 1$, una anchura promedio del orden $0.5 \text{ } \mu\text{m}$ y alturas promedio de 1 nm .

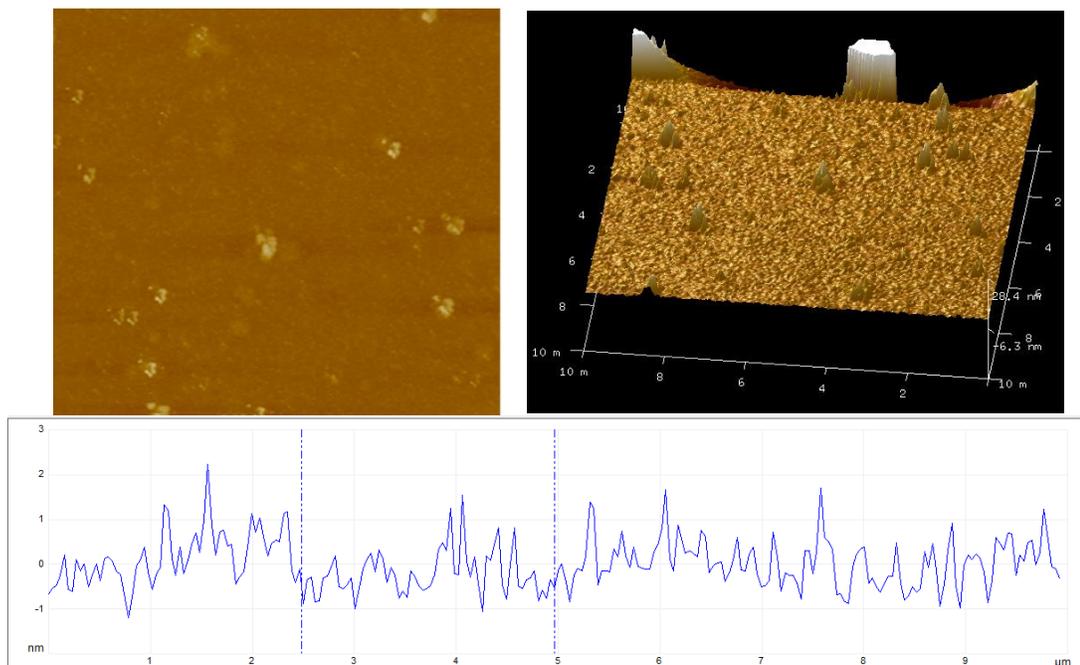


Figura 37. a) Imagen 2D obtenida por AFM para un sustrato superfrost plus slide. b) Imagen 3D correspondiente y c) Perfil de alturas obtenido a línea media.

3.2.2 Superficie PS/PMMA (50/50) (2500 rpm)

Con el objetivo de construir una superficie porosa con predominancia de polímero hidrófobo, se realizaron experimentos de AFM en una superficie polimérica de PS/PMMA removiendo PMMA por el procedimiento indicado en el capítulo II. Las figuras 38a y 38b corresponden a la imagen 2D y 3D, respectivamente, obtenidas para un área de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Se observan “islas” interconectadas con altura máxima de 976 nm y rugosidad de 342 ± 10 nm. El perfil de alturas (figura 38c) tiene una regularidad horizontal y vertical. A partir de este perfil, se determinó que la distancia horizontal entre máximos es del orden de $7 \mu\text{m}$.

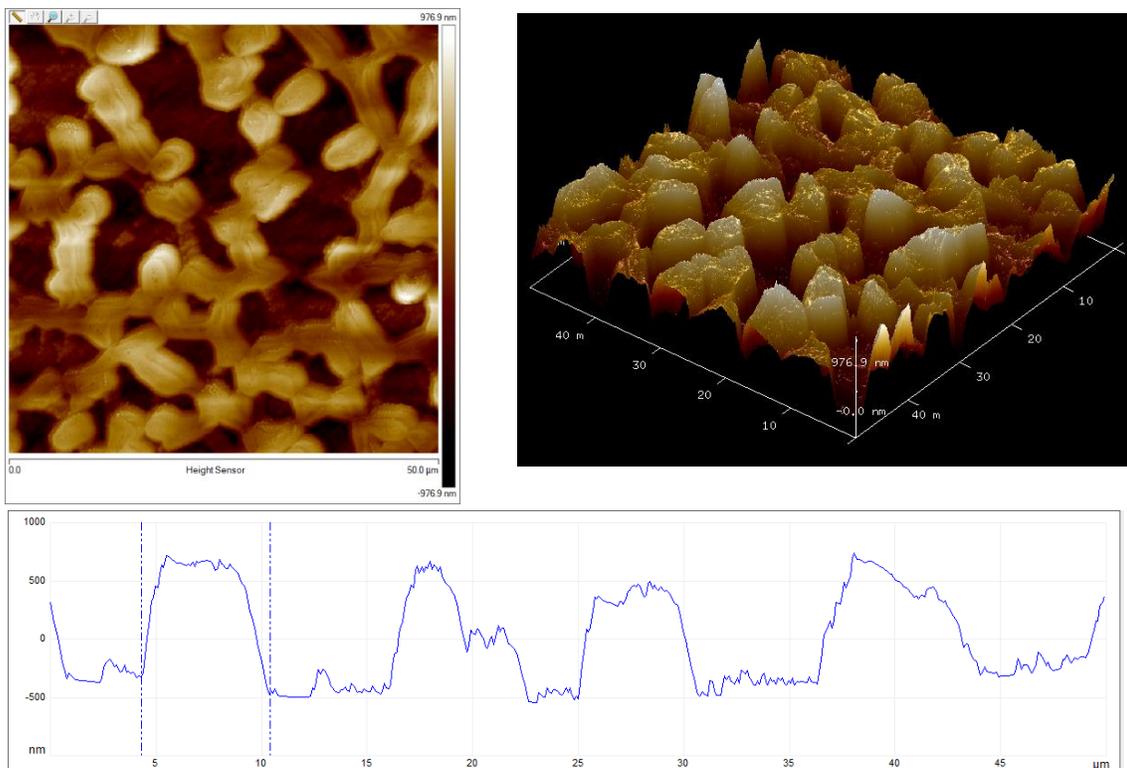


Figura 38. a) Imagen 2D y b) 3D obtenidas por AFM para una superficie PS/PMMA. c) Perfil de alturas correspondiente.

3.2.3 Superficie PS/PMMA (70/30) (2500 rpm)

Las figuras 39a y 39b corresponden a la imagen 2D y 3D, respectivamente, obtenidas para un área de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ para esta proporción de polímeros. Los resultados muestran Se observa la presencia de estructuras tipo cilindro hueco con porosidades. La altura máxima cercana a 200 nm y una rugosidad de $90 \pm 4 \text{ nm}$. El perfil de alturas se muestra en la figura 39c. Este perfil presenta regularidad horizontal y vertical, con una distancia horizontal entre picos del orden de $3 \mu\text{m}$.

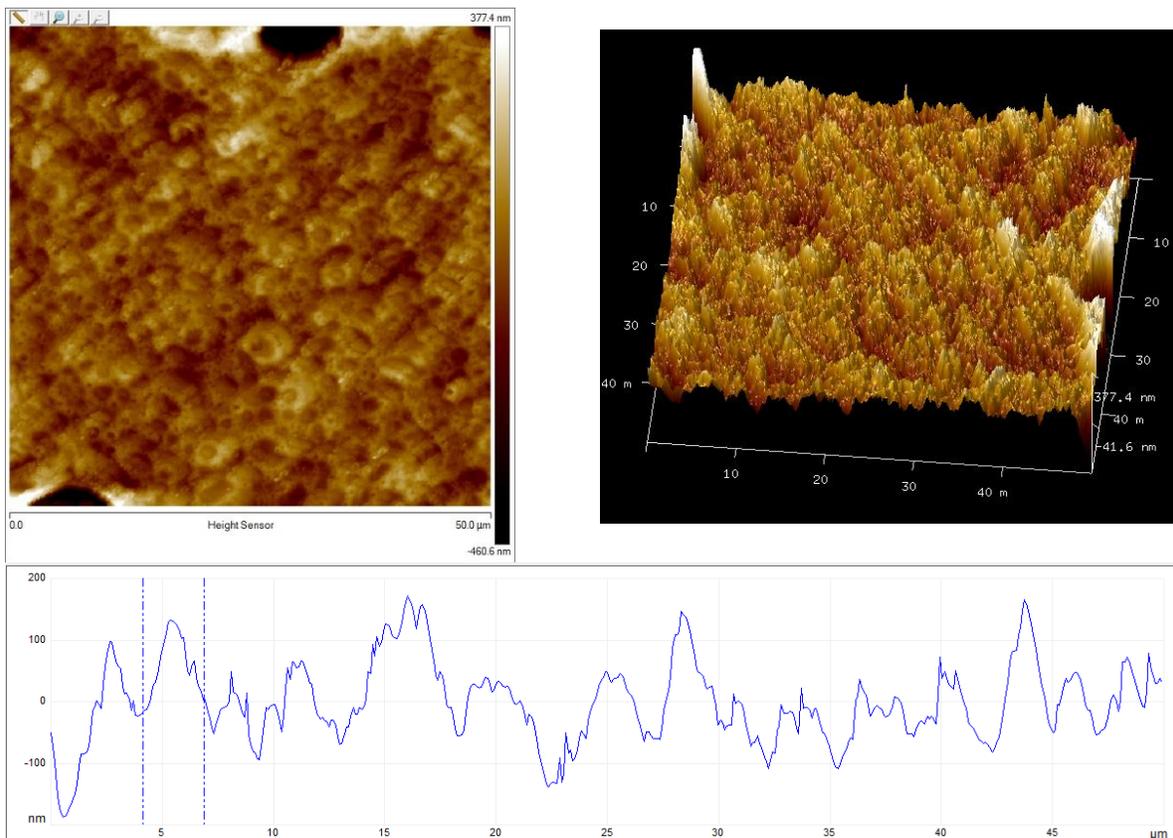


Figura 39. a) Imagen 2D y b) 3D obtenidas por AFM para una superficie PS/PMMA (70/30). c) Perfil de alturas correspondiente.

3.2.4 Superficie PS/PMMA (30/70)

Las figuras 40a y 40b corresponden a la imagen 2D y 3D, respectivamente, obtenidas para un área de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ para esta proporción de polímeros. Se observa la presencia de estructuras tipo “islas interconectadas” con la presencia de porosidades. La altura máxima es cercana a $2.6 \mu\text{m}$ y una rugosidad de $450 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$. El perfil de alturas se muestra en la figura 40c. Este perfil presenta regularidad horizontal y vertical, con una distancia horizontal entre picos del orden de $7 \mu\text{m}$.

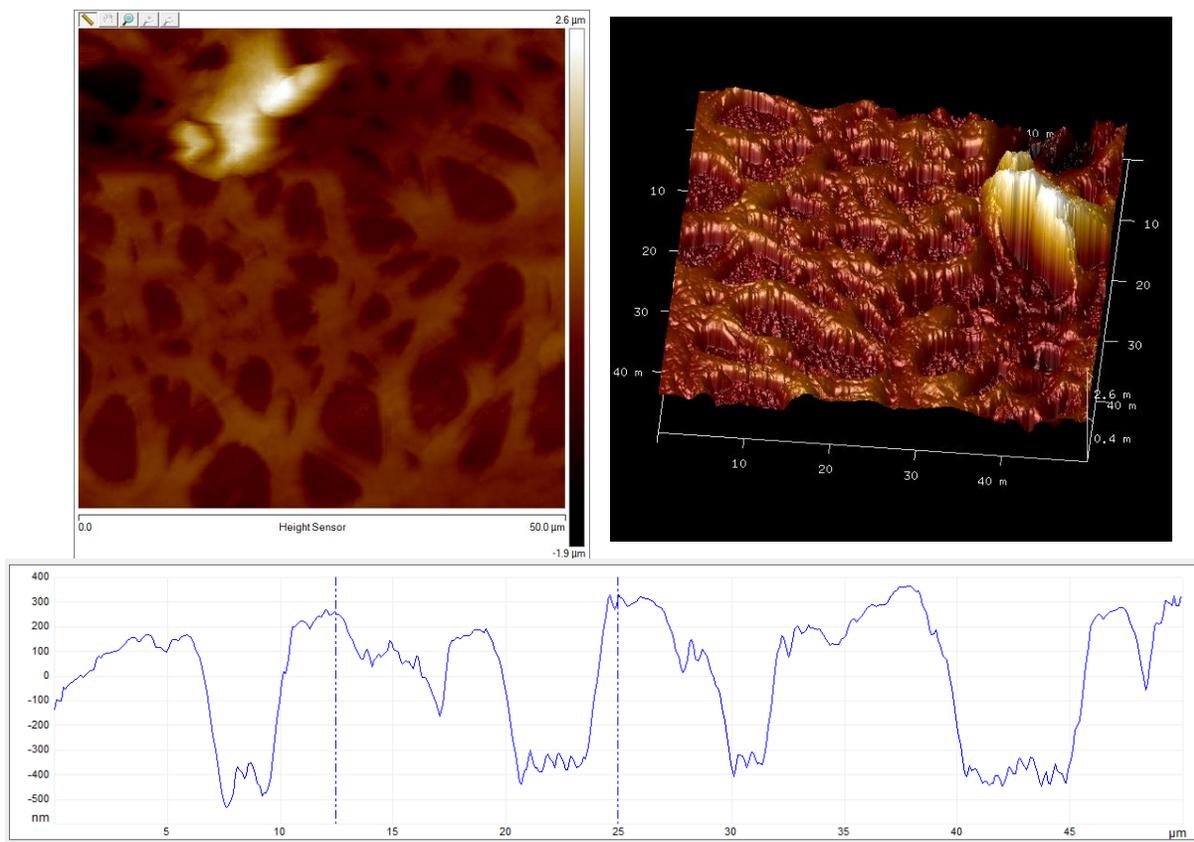


Figura 40. a) Imagen 2D y b) 3D obtenidas por AFM para una superficie PS/PMMA (30/70). c) Perfil de alturas correspondiente.

3.2.5 Superficie PS/PMMA (70/30) a 1000 rpm

Las figuras 41a y 41b corresponden a la imagen 2D y 3D, respectivamente, obtenidas para un área de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ para esta proporción de polímeros. Los resultados muestran la presencia de estructuras tipo “islas interconectadas con amplia porosidad”. La altura máxima es cercana a $2.6 \mu\text{m}$ y una rugosidad de $102 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$. El perfil de alturas se muestra en la figura 41c. Este perfil presenta regularidad horizontal y vertical, con una distancia horizontal entre picos del orden de $4.5 \mu\text{m}$ y alturas máximas cercanas a 300 nm .

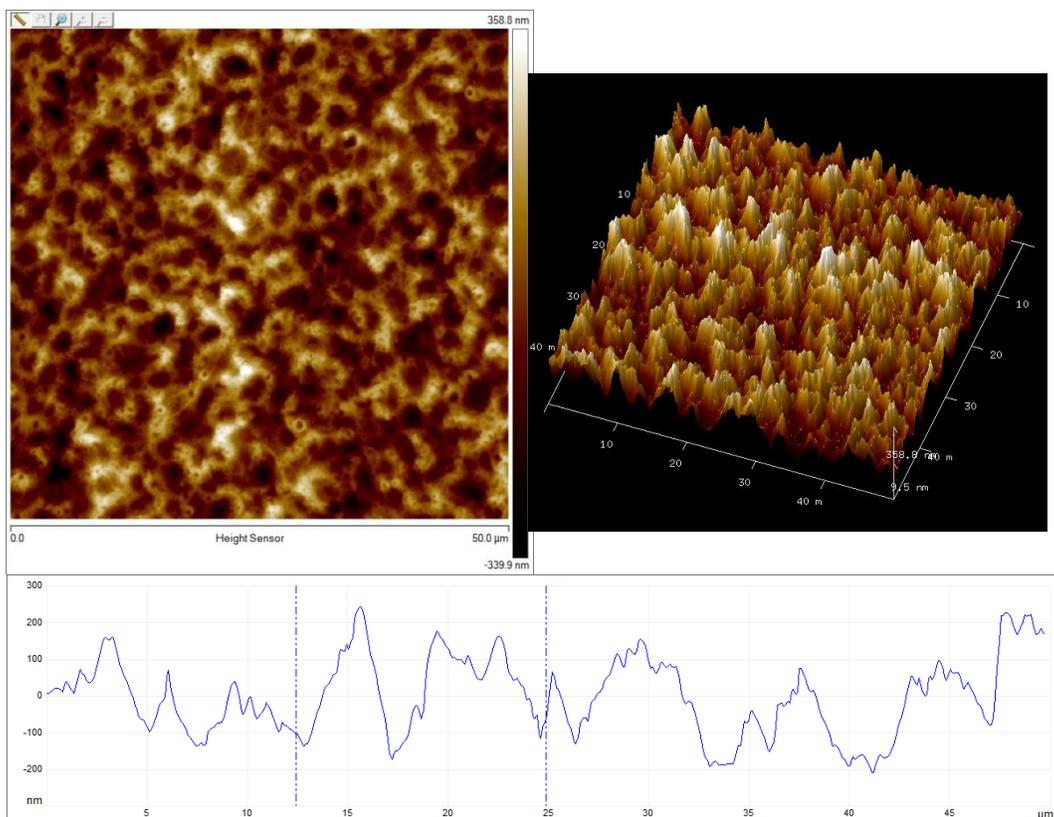


Figura 41. a) Imagen 2D y b) 3D obtenidas por AFM para una superficie PS/PMMA (70/30). c) Perfil de alturas correspondiente.

3.2.6 Superficie PS/PMMA (40/60) a 1000 rpm

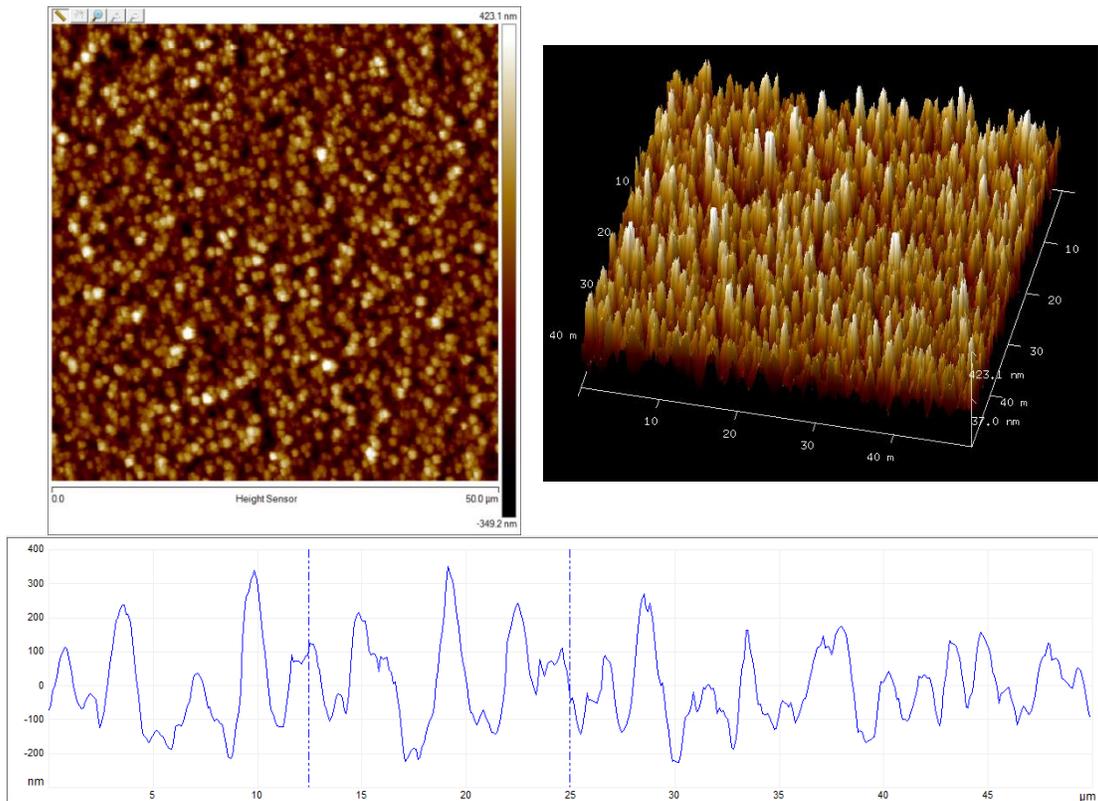


Figura 42. a) Imagen 2D y b) 3D obtenidas por AFM para una superficie PS/PMMA (40/60). c) Perfil de alturas correspondiente.

Las figuras 42a y 42b corresponden a la imagen 2D y 3D, respectivamente, obtenidas para un área de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ para esta proporción de polímeros. Los resultados muestran la presencia de granulosidad con poros pequeños. La altura máxima es cercana a 300 nm y una rugosidad de $114 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$. El perfil de alturas se muestra en la figura 42c. Este perfil presenta regularidad horizontal y vertical, con una distancia horizontal entre picos del orden de $5 \mu\text{m}$.

3.2.7 Superficie PS/PMMA (60/40)

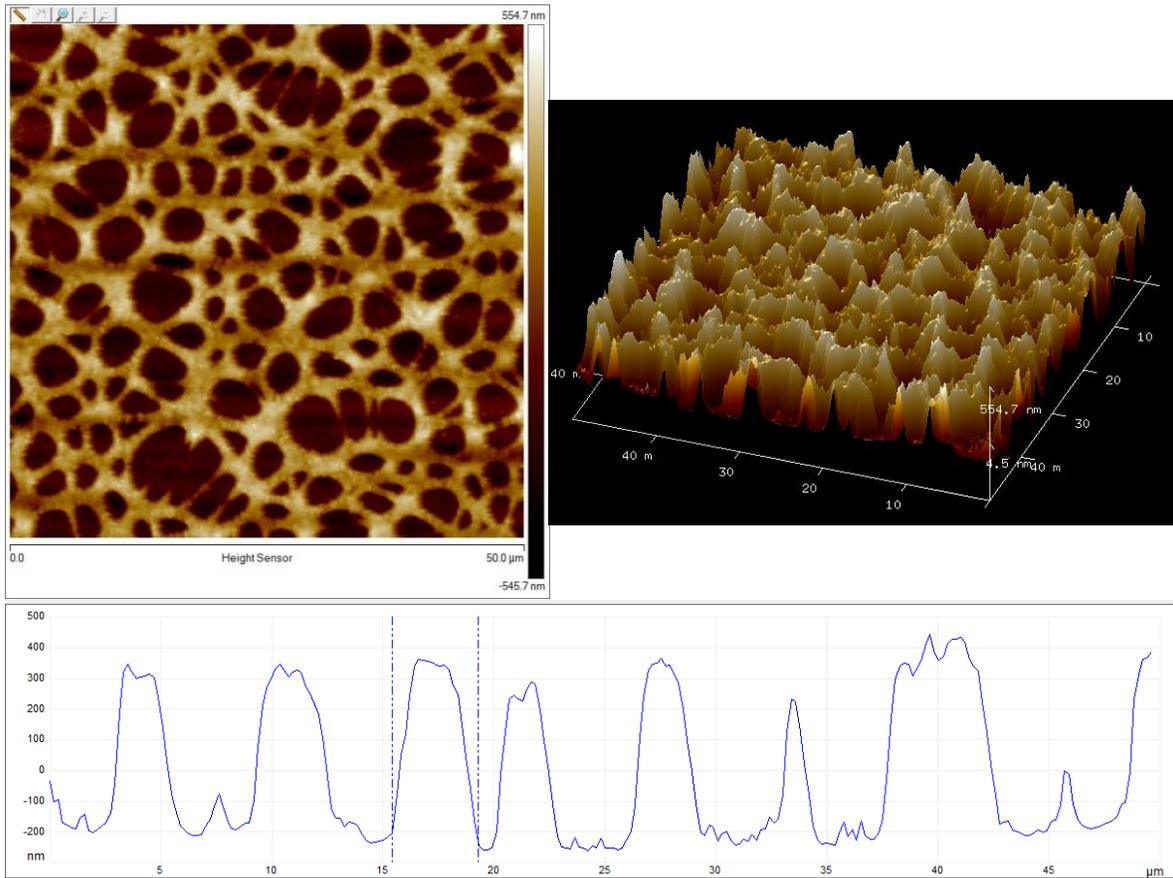


Figura 43. a) Imagen 2D y b) 3D obtenidas por AFM para una superficie PS/PMMA (60/40). c) Perfil de alturas correspondiente.

Las figuras 43a y 43b corresponden a la imagen 2D y 3D, respectivamente, obtenidas para un área de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ para esta proporción de polímeros. Los resultados muestran la presencia de islas interconectadas con presencia de poros. La altura máxima es cercana a 300 nm y una rugosidad de $212 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$. El perfil de alturas se muestra en la figura 43c. Este perfil presenta excelente regularidad horizontal y vertical, con una distancia horizontal entre picos del orden de $4.8 \mu\text{m}$.

3.2.8 Superficie PS/PMMA (60/40)

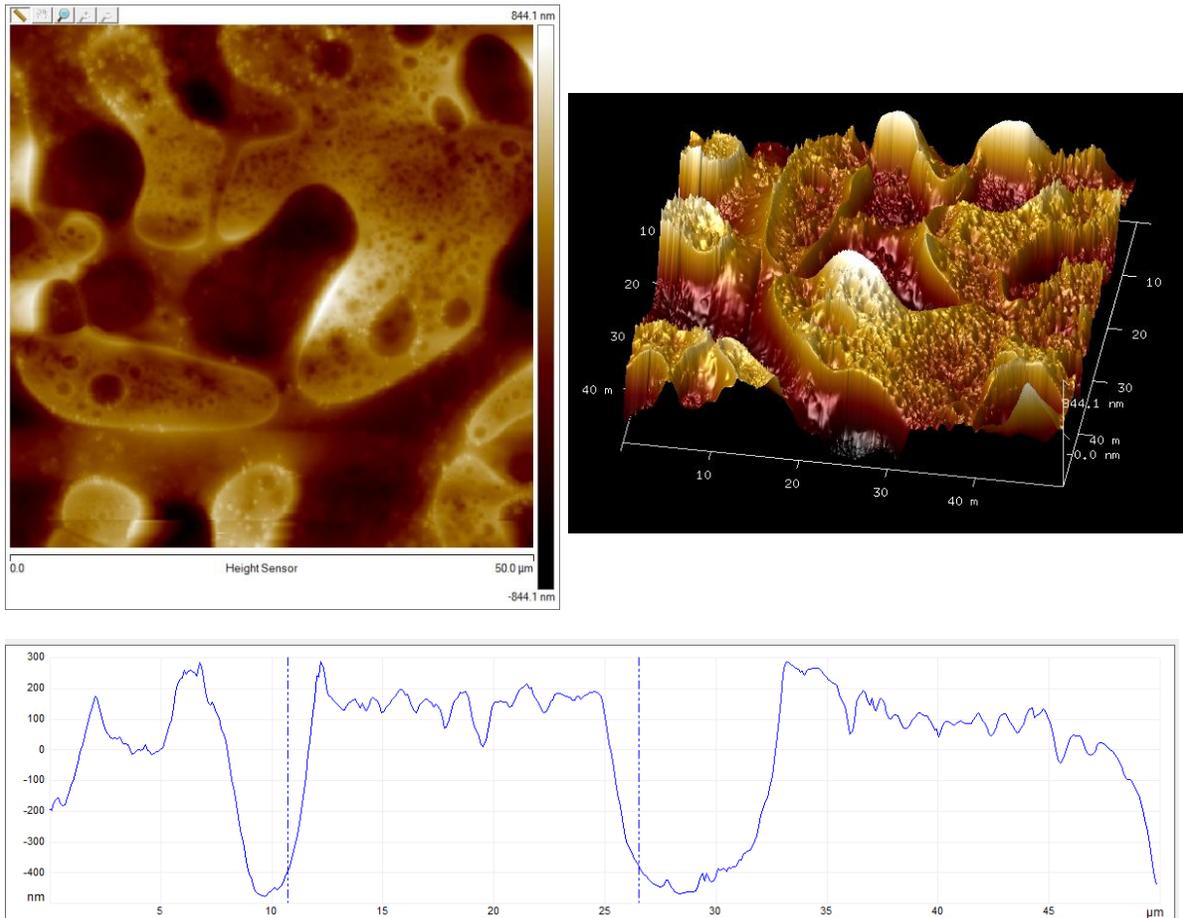


Figura 44. a) Imagen 2D y b) 3D obtenidas por AFM para una superficie PS/PMMA (50/50). c) Perfil de alturas correspondiente.

Las figuras 44a y 44b corresponden a la imagen 2D y 3D, respectivamente, obtenidas para un área de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ para esta proporción de polímeros. Los resultados muestran la presencia de amplias islas interconectadas con presencia de poros. La altura máxima es cercana a 200 nm y una rugosidad de $250 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$. El perfil de alturas se muestra en la figura 44c. Este perfil presenta excelente regularidad horizontal y vertical, con una distancia horizontal entre picos del orden de 15 μm .

3.2.9 Superficie PS/PMMA (50/50) a bajas revoluciones (< 1000 rpm)

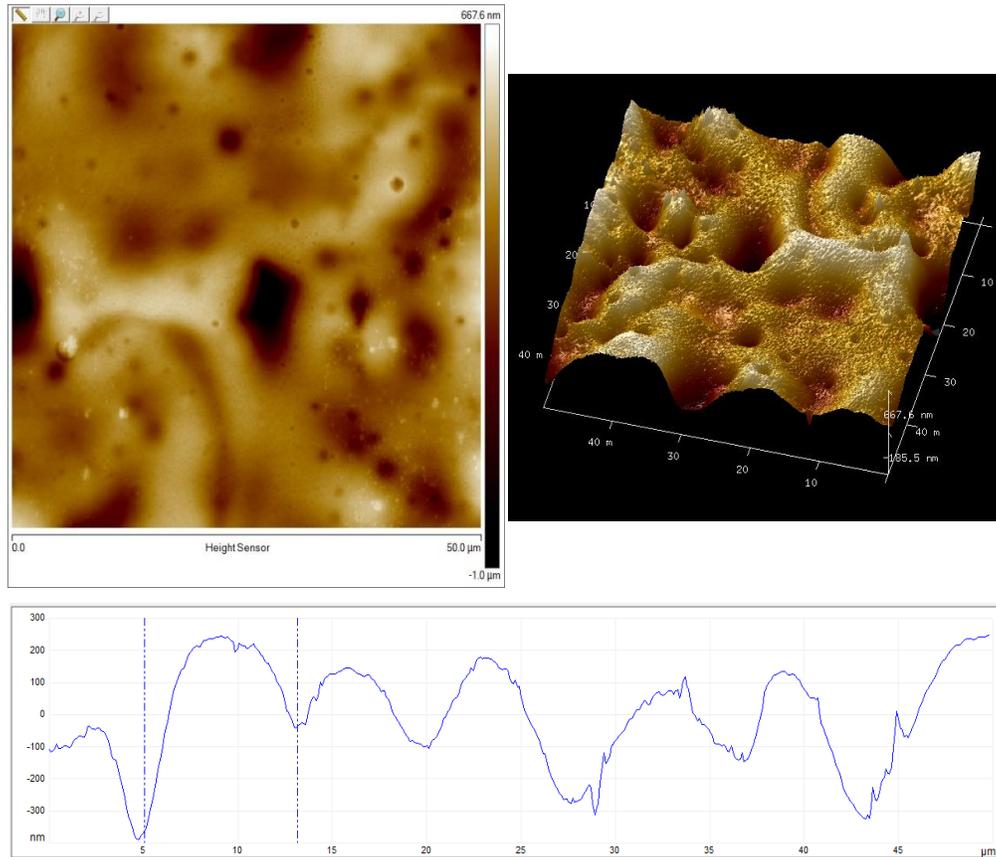


Figura 45. a) Imagen 2D y b) 3D obtenidas por AFM para una superficie PS/PMMA (50/50).
c) Perfil de alturas correspondiente.

Las figuras 45a y 45b corresponden a la imagen 2D y 3D, respectivamente, obtenidas para un área de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ para esta proporción de polímeros. Los resultados muestran una superficie porosa con regularidades. La altura máxima es cercana a 200 nm y una rugosidad de $206 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$. El perfil de alturas se muestra en la figura 45c. Este perfil presenta excelente regularidad horizontal y vertical, con una distancia horizontal entre picos del orden de $8 \mu\text{m}$.

3.2.10 Experimentos con PDMS

No fue posible obtener resultados de AFM para las muestras con PDMS. El problema que se presentó fue la fuerte atracción entre la punta del cantiléver y la superficie. Esto ocasionaba desprendimiento del sustrato y bloqueo del sistema mecánico del equipo de medición.

3.3 Microscopía electrónica de barrido

La técnica de SEM fue más benigna para la determinación de la estructura de la superficie de PDMS con SiO₂. A continuación, se presentan resultados obtenidos con esta técnica.

3.3.1 SiO₂ sobre sustrato

En la figura 46a – 48c se muestran de manera secuencial el resultado obtenido por esta técnica para SiO₂ en sustrato en ausencia de polímero. La superficie muestra granulosidad sin presencia apreciable de poros.

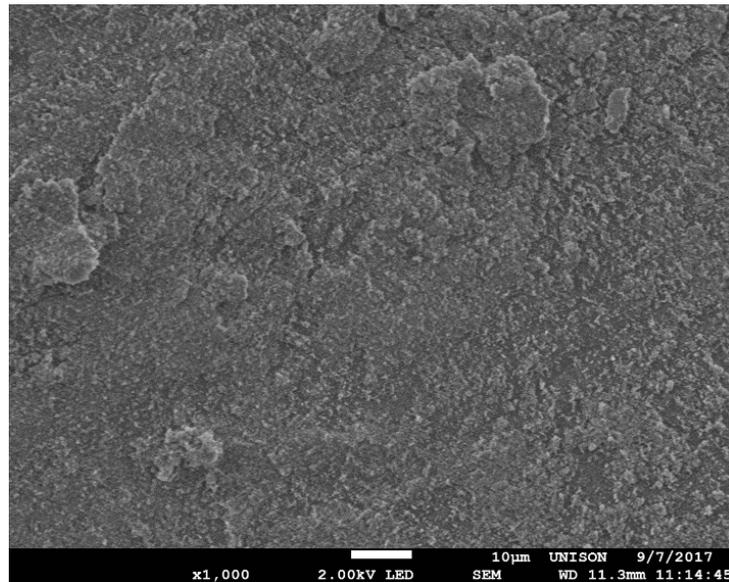


Figura 46. a) Micrografía de SEM para SiO₂ en sustrato en ausencia de polímero. Magnificación X1, 10 µm longitud de la barra, ancho de muestra de 11.3 mm.

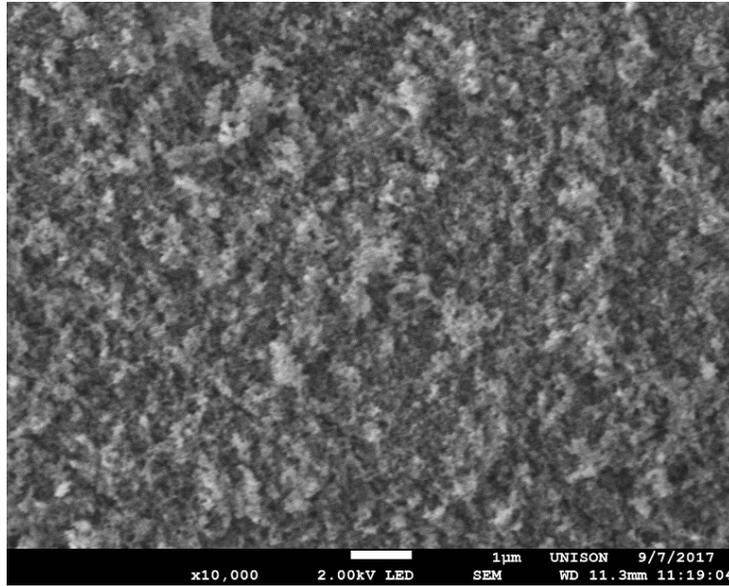


Figura 47. b) Micrografía de SEM para SiO₂ en sustrato en ausencia de polímero. Magnificación X10, 10 μm longitud de la barra, ancho de muestra de 11.3 mm.

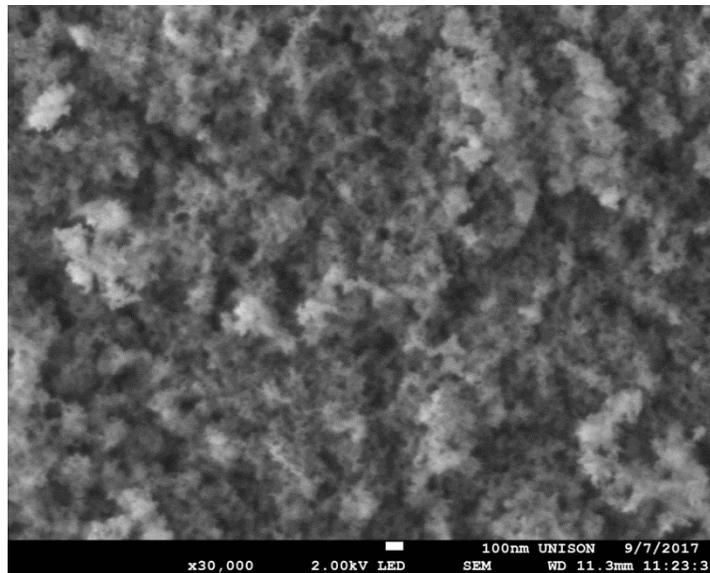


Figura 48. c) Micrografía de SEM para SiO₂ en sustrato en ausencia de polímero. Magnificación X30, 10 μm longitud de la barra, ancho de muestra de 11.3 mm.

3.3.2 Polímero PS

La micrografía de SEM muestra una superficie casi lisa, con mínimos detalles estructurales. Posiblemente, este polímero se encuentre formando una red con las cadenas entrelazadas.

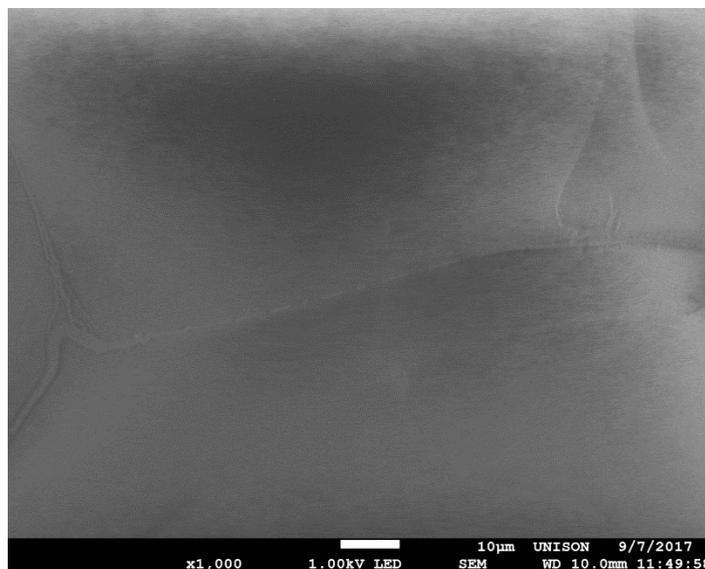


Figura 49. Micrografía de SEM para PS en sustrato en ausencia de SiO₂. Magnificación X1, 10 µm longitud de la barra, ancho de muestra de 10.0 mm

3.3.3 Polímero PS+SiO₂ hidrófobo – una capa

Este primer sistema estuvo compuesto por Poliestireno (PS) + una capa de SiO₂ hidrofóbico.

La figura 50a -52c muestra de forma secuencial el resultado obtenido. En la figura 50a, se observa la presencia de “cráteres” o protuberancias formadas por la distribución de SiO₂ en la superficie de PS. Estos “cráteres”, están rodeados de amplias áreas cuasi planas. Un aumento en estos “cráteres” (figuras 51b y 52c), permite observar poros con un diámetro promedio de 100 nm. Estos poros, aunado al carácter hidrófobo de este tipo de SiO₂, lleva

a obtener en algunos casos, ángulos de contacto dentro del régimen de superhidrofobicidad.

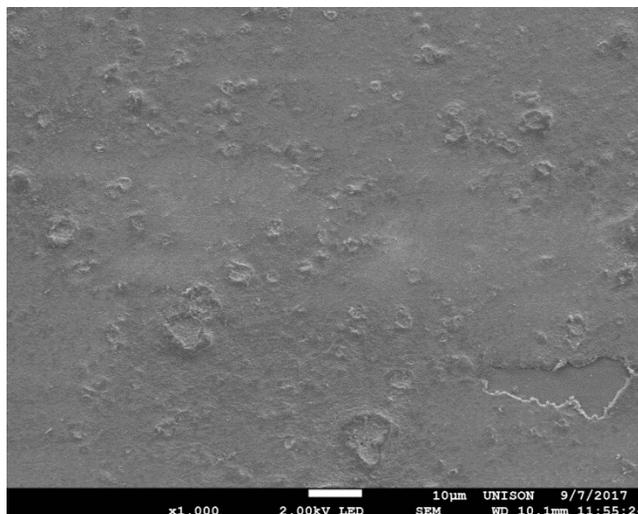


Figura 50a. Micrografía de SEM para PS+SiO₂ hidrofóbico a una magnificación de 1x, longitud de escala 10 µm.

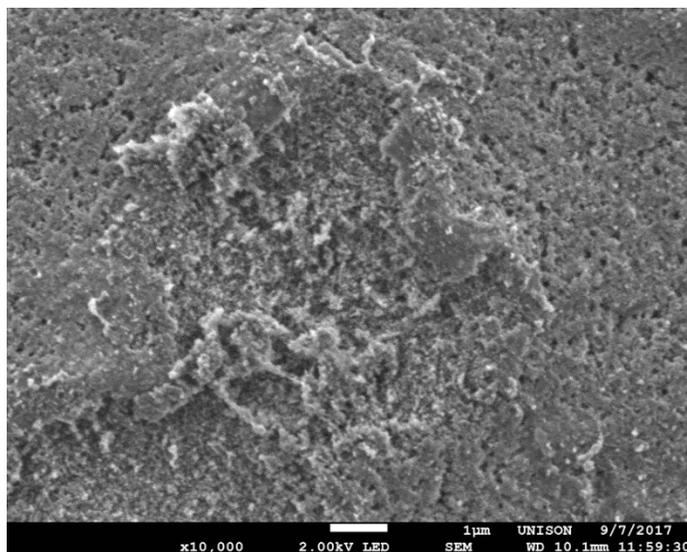


Figura 51b. Micrografía de SEM para PS+SiO₂ hidrofóbico a una magnificación de 10x, longitud de escala 1 µm.

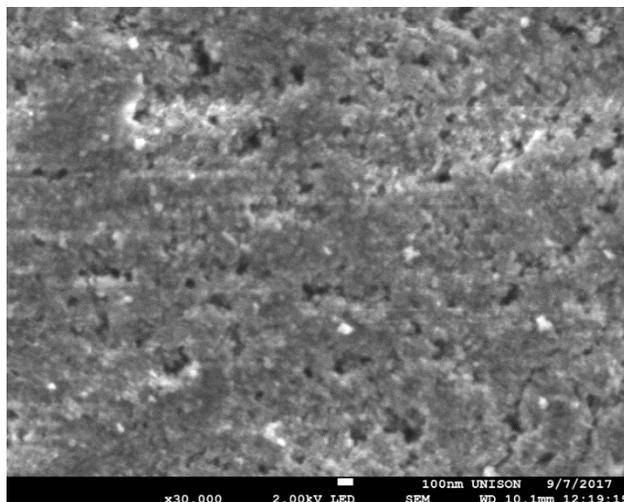


Figura 52c. Micrografía de SEM para PS+SiO₂ hidrofóbico a una magnificación de 30x, longitud de escala 100 nm.

3.3.4 Polímero PS+SiO₂ hidrófobo – dos capas

Colocando una segunda capa de SiO₂ hidrófobo a la superficie anterior, se obtiene una superficie con agregados superficiales, tipo “granos”, de tamaño variable (Figura 53a). Un aumento en las regiones cercanas a estos “granos” permite observar poros del orden de 50 – 200 nm (figuras 54b y 55c). En comparación a la superficie con una sola capa de SiO₂, la superficie con dos capas presenta una distribución más homogénea de poros. La existencia de una mayor regularidad, puede permitir un área de contacto más óptima para obtener ángulos de contacto dentro del régimen de superhidrofobicidad.

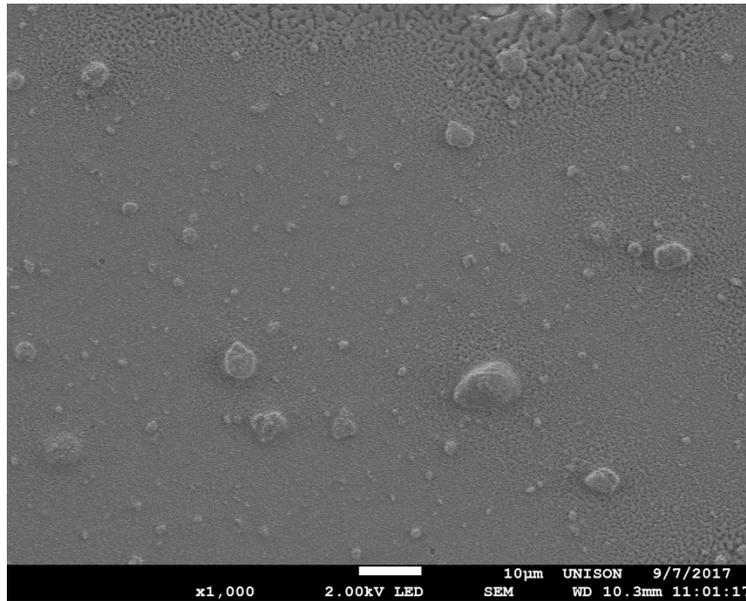


Figura 53a. Micrografía de SEM para PS+SiO₂ hidrofóbico (dos capas) a una magnificación de 1x, longitud de escala 10 µm.

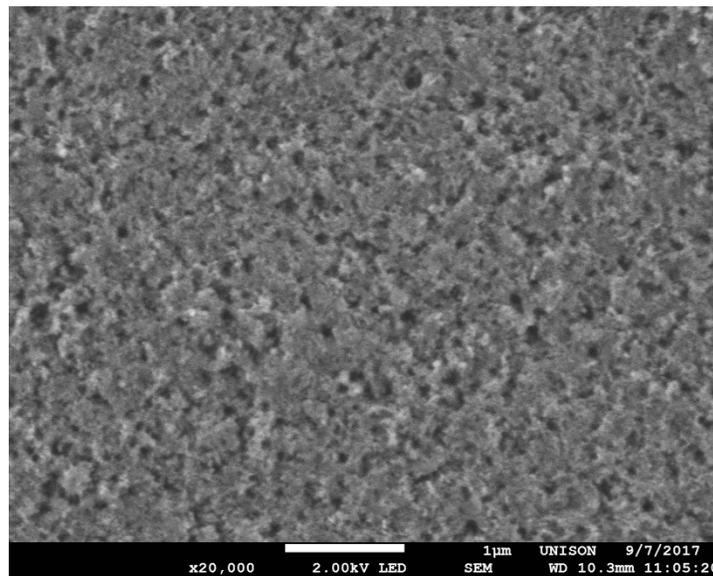


Figura 54b. Micrografía de SEM para PS+SiO₂ hidrofóbico (dos capas) a una magnificación de 20x, longitud de escala 1 µm.

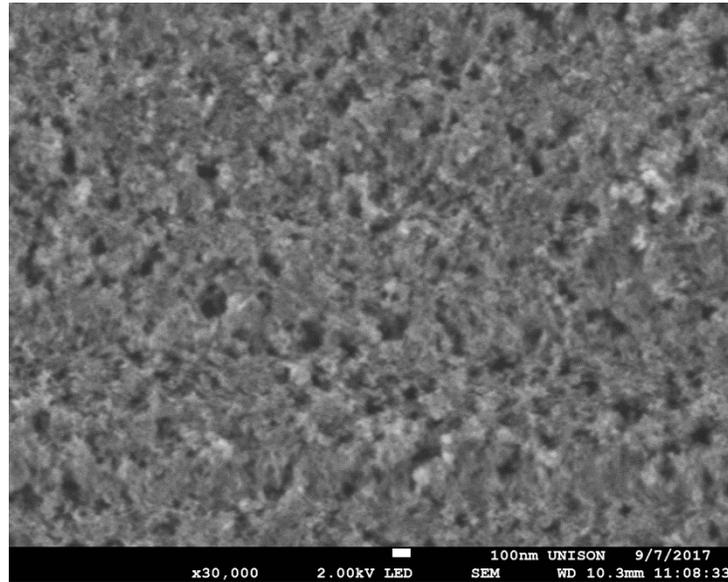


Figura 55c. Micrografía de SEM para PS+SiO₂ hidrofóbico (dos capas) a una magnificación de 30x, longitud de escala 100 nm.

3.4 Ángulo de contacto

3.4.1 Sustrato

La figura 56 muestra una gota de agua sobre la superficie del sustrato. El ángulo medido es de $25^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$. Este valor del ángulo indica, que la superficie del sustrato es predominantemente hidrofílica de modo que, la gota de agua se extiende sobre la superficie, mojándola.

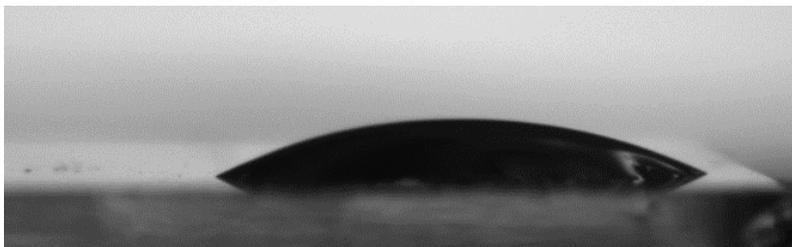


Figura 56. Substrato superfrost plus slide blue con un ángulo de contacto.

3.4.2 PDMS sobre sustrato

Cuando la gota se coloca sobre una superficie de PDMS el ángulo de contacto es de $103^\circ \pm 0.5^\circ$. Este valor corresponde a una superficie hidrofóbica. El resultado está en el orden de lo publicado en la literatura científica para PDMS (Sylgard 184) no tratado [51].

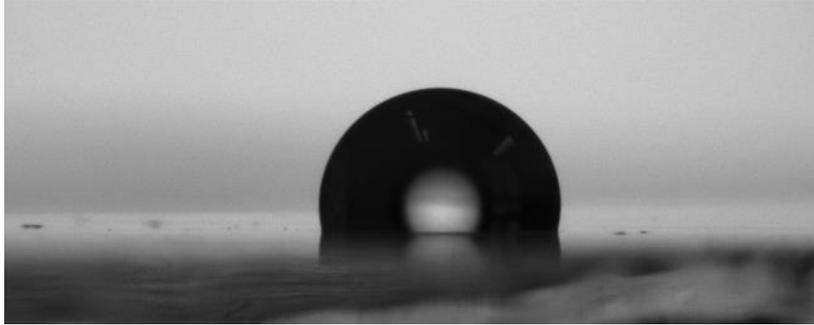


Figura 57. Gota de agua sobre una superficie de PDMS.

3.4.3 PS/PMMA 60/40

La situación para el ángulo de contacto con predominancia de PS baja el ángulo de contacto a un valor de $72.5^\circ \pm 0.9^\circ$ (figura 58). Posiblemente, la caída en el valor del ángulo se debe a que no todo el PMMA se removió con el baño químico de THF. Puesto que PMMA tiene carácter hidrofílico, el porcentaje de este que queda en la superficie, disminuye la influencia de PS en el valor del ángulo de contacto.

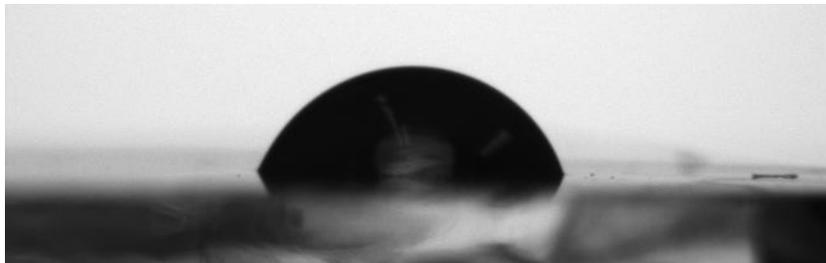


Figura 58. Gota de agua sobre una superficie de PS/PMMA 60/40 sin PDMS.

3.4.4 PS/PMMA 40/60

La argumentación anterior parece confirmarse cuando los porcentajes de PS y PMMA cambian a 40% y 60%, respectivamente. A estos porcentajes, el valor del ángulo de contacto es de $77^\circ \pm 1^\circ$ (figura 59).



Figura 59. Gota de agua sobre una superficie de PS/PMMA 40/60 sin PDMS.

3.4.5 PS/PMMA 70/30

En la figura 60 se muestra una gota sobre una superficie de PS/PMMA a la proporción 70/30. El valor obtenido para el ángulo de contacto es de $108^\circ \pm 1^\circ$. Este valor de ángulo indica que se tiene una superficie hidrofóbica debido a la predominancia de PS sobre la poca cantidad de PMMA que permanece en la película polimérica después del baño químico.

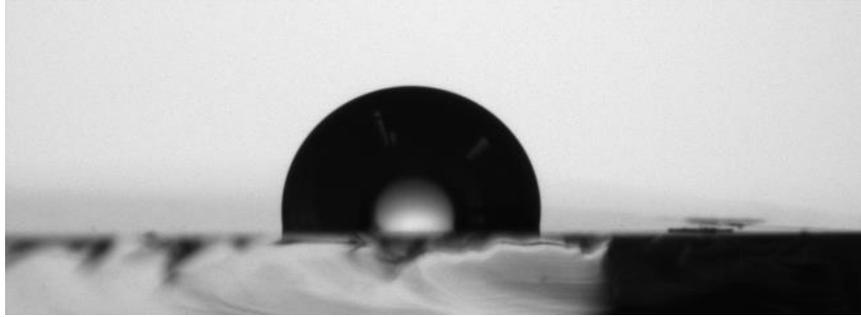


Figura 60. Gota de agua sobre una superficie de PS/PMMA 70/30.

3.4.6 PS/PMMA 30/70

En la figura 61 se muestra una gota de agua sobre una superficie de PS/PMMA a una proporción 30/70. Para esta situación, el ángulo de contacto es de $92.5^\circ \pm 1^\circ$. Aun cuando se tiene predominancia de PS para esta superficie, la disminución en el ángulo puede deberse al aumento de porosidades y a su tamaño.

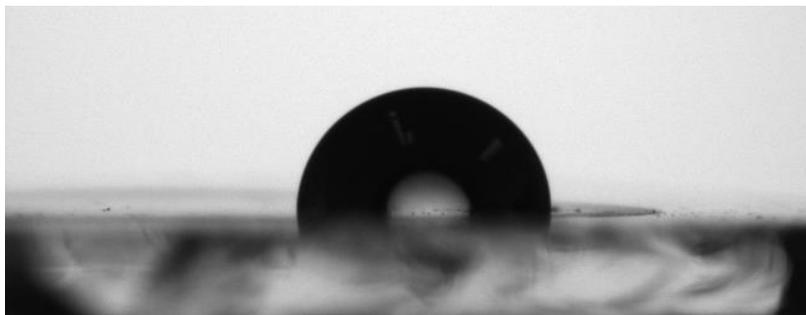


Figura 61. Gota de agua sobre una superficie de PS/PMMA 30/70.

3.4.7 PS/PMMA 50/50

En la figura 62 se muestra una gota de agua sobre una superficie de PS/PMMA a 50/50. El ángulo de contacto obtenido para esta superficie es de $111^\circ \pm 1^\circ$. Esta proporción tiene un ángulo de contacto ligeramente mayor que el obtenido para la proporción 70/30. Este resultado apoya un comportamiento similar de resultados experimentales obtenidos en un sistema PS/PMMA (Catarino R, et al. Resultados no publicados).

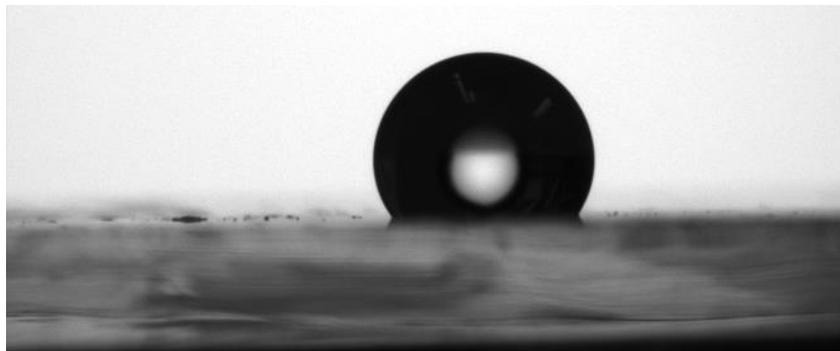


Figura 62. Gota de agua sobre una superficie de PS/PMMA 50/50.

Resumen para PS/PMMA

Los resultados experimentales obtenidos para este sistema a diferentes proporciones se han graficado en la figura 63. Se observa un crecimiento del ángulo de contacto con la razón PS/PMMA, siendo menos variable en valores cercanos a 50/50. En lo que se observó, usando estos dos polímeros y en las condiciones del experimento, no es posible obtener ángulos de contacto mayores a 120° .

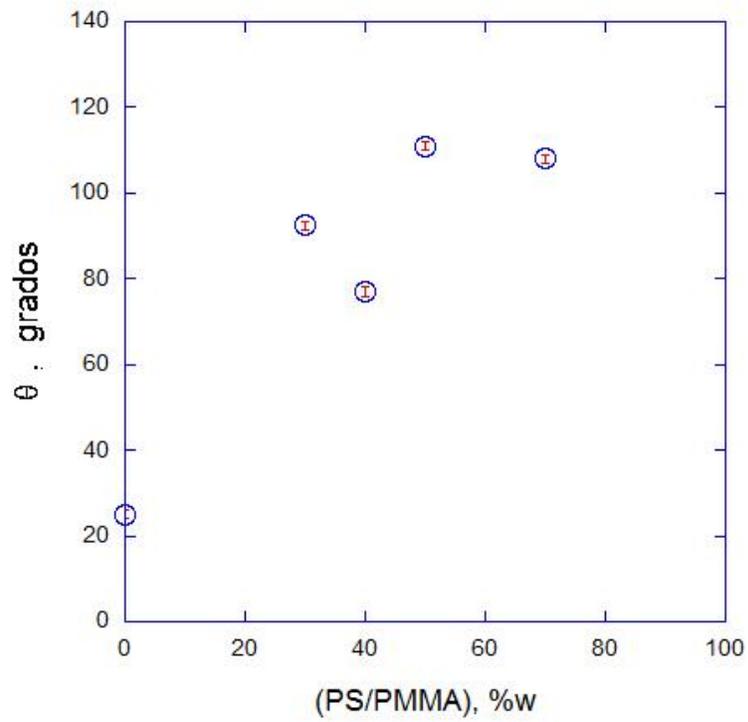


Figura 63. Dependencia del ángulo de contacto de la proporción peso PS/PMMA.

3.4.8 PS/PMMA (70/30) + PDMS con ataque químico

La imagen correspondiente a esta proporción, se muestra en la figura 64. El ángulo obtenido fue de $112^\circ \pm 1^\circ$. En este caso, parece prevalecer el carácter químico de PDMS y PS, ya que la cantidad de PMMA que podría haber quedado después del baño químico es pequeña.

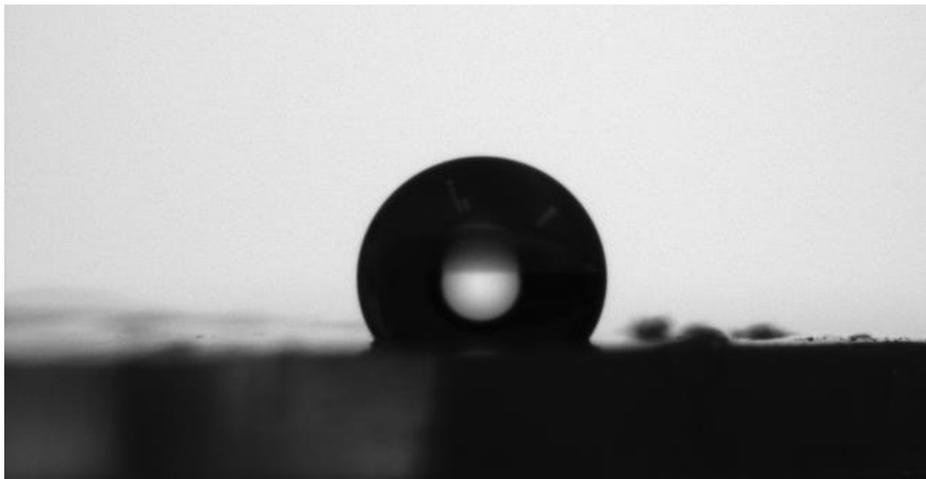


Figura 64. Gota de agua sobre una superficie de PS/PMMA 70/30.

3.4.9 PS/PDMS + SiO₂

Con el objeto de verificar la influencia hidrofóbica que surge en los casos anteriores, se preparó una muestra de PS/PDMS (correspondiente a la figura 3.34) con SiO₂. La figura 65 muestra la gota sobre esta superficie con SiO₂ hidrofóbico. El ángulo obtenido fue de $122^\circ \pm 1^\circ$. Como se observa, el valor del ángulo aumenta en un 10% comparado al sistema de PS/PDMS 50/50. Este incremento puede deberse al carácter químico que se complementa con la porosidad del sistema. El resumen de ángulos de contacto obtenidos para PS/PDMS

se presenta en la Tabla 3. En el Anexo 1 se reportan algunos resultados experimentales que se obtuvieron en superficies de PDMS con SiO₂.

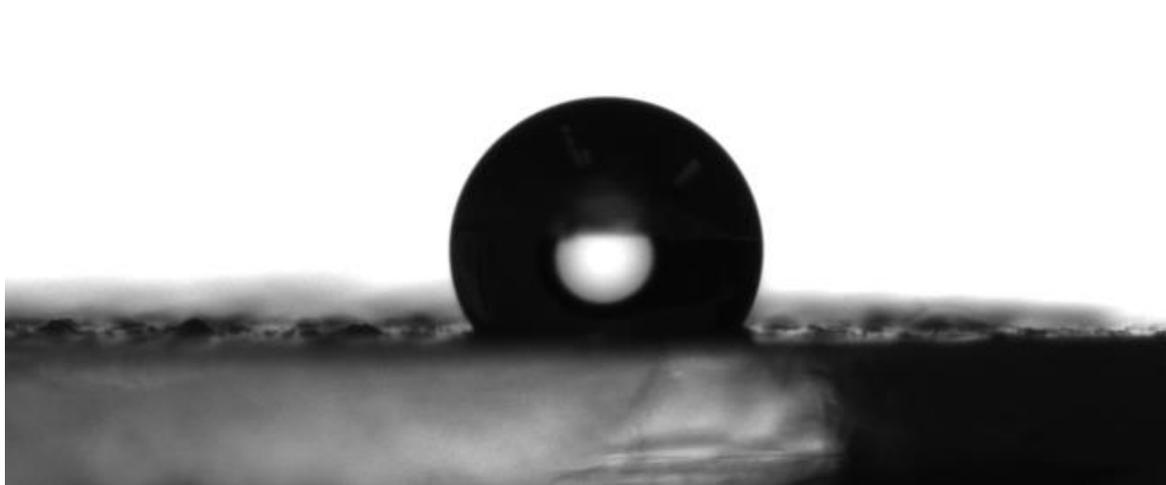


Figura 65. Gota de agua sobre una superficie de PS/PDMS + SiO₂.

Tabla 3. Ángulos de contacto obtenidos para los sistemas PS/PMMA mediante el goniómetro Ramé Hart 590.

Ángulo de contacto con PS	PS, % en peso
92.5° ± 1°	30
111° ± 1°	50
72.5° ± 1°	60
108° ± 1°	70
112° ± 1	70 + PDMS

Discusión general

Los resultados obtenidos por la técnica de dispersión dinámica de la luz revelan que TiO_2 es más estable en etilenglicol a $\text{pH} = 2.05$. La estabilidad de TiO_2 fue un problema en las muestras con etanol, agua y ácido acético. Por otra parte, SiO_2 hidrofóbico requiere un estudio amplio en diferentes solventes y a diferentes pH .

El conjunto de resultados de AFM para la proporción PS/PMMA considerando los resultados de ángulo de contacto se muestran en la figura 66a y 66b.

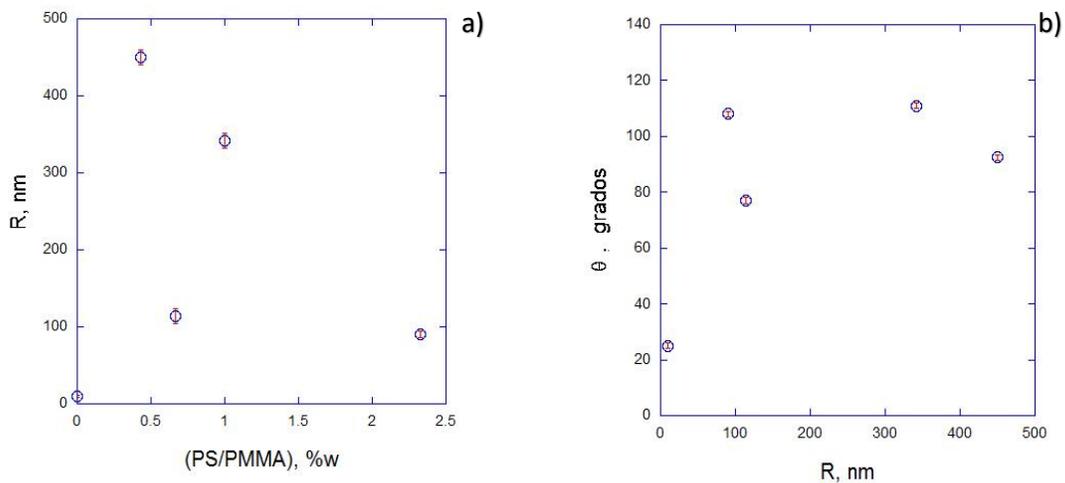


Figura 66. a) Rugosidad vs proporción PS/PDMS y b) Ángulo de contacto vs rugosidad.

La dependencia del $\cos\theta$ con la rugosidad se presenta en la figura 3.37. Se observa que se tiene hidrofobicidad para valores de rugosidad entre 100 nm – 450 nm. La excepción es el valor de ángulo de contacto de hidrofiliidad correspondiente a la rugosidad de 112 nm.

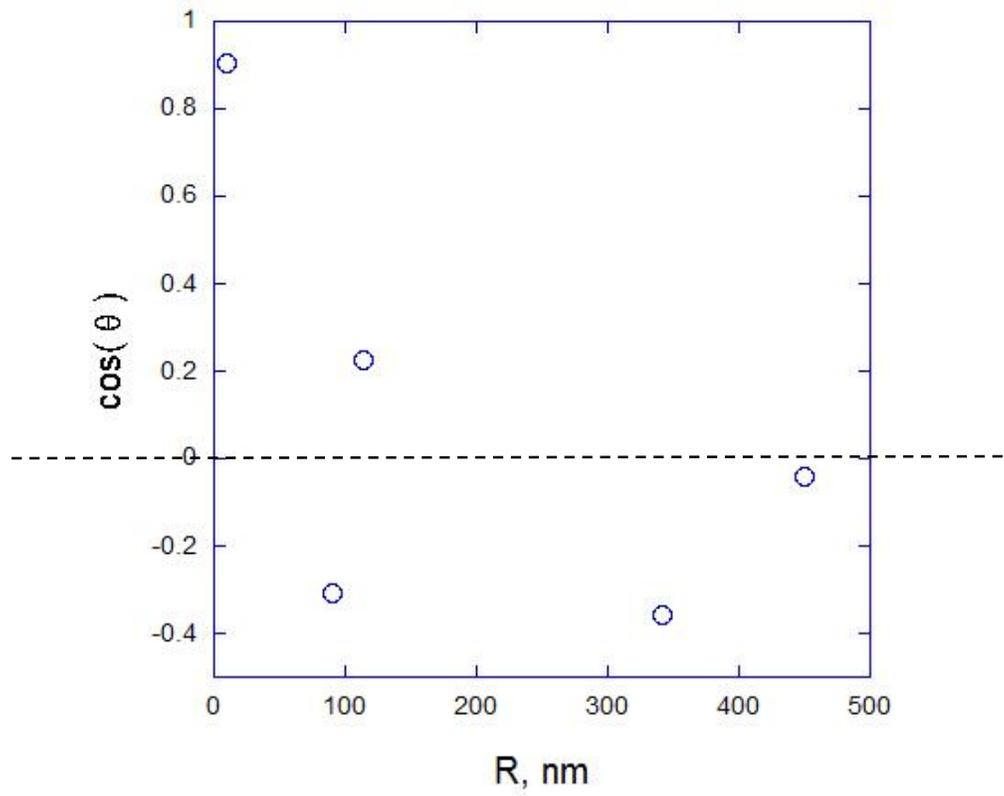


Figura 67. $\cos\theta$ vs rugosidad. Los valores de ángulo de contacto correspondientes a hidrofobicidad se encuentran para valores bajo la línea de guiones.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se realizaron experimentos de DLS, AFM, SEM y medidas de ángulo de contacto en sistemas poliméricos con inclusión de nanopartículas de TiO_2 (hidrofílicas) en un caso, y SiO_2 (hidrofóbicas) por el otro.

Los resultados de DLS indican que TiO_2 puede ser estabilizado en etilenglicol a pH ácido, mientras que en agua a pH alcalino.

Los experimentos de AFM muestran por otra parte que es posible cambiar la rugosidad de la superficie polimérica quitando uno de los polímeros mediante un ataque químico. Con los polímeros PS y PMMA no fue posible alcanzar rugosidad suficiente para obtener ángulos de contacto mayores a 150° .

Por otra parte, aun cuando no fue posible realizar experimentos de AFM con muestras de PDMS, SEM muestra que se pueden obtener superficies porosas, de modo que al combinarse con las propiedades de hidrofobicidad de SiO_2 hidrofóbico, puedan obtenerse ángulos de contacto mayores a 130° . Si bien este valor está lejos del régimen de superhidrofobicidad, los resultados obtenidos en este trabajo pueden servir como base para ampliar el estudio con PDMS y SiO_2 hidrofóbico mejorando el método de preparación de la superficie.

En cuanto a la dependencia del $\cos\theta$ de la rugosidad, no existe al momento una teoría que ajuste. Cassie-Baxter queda lejos de estos valores experimentales que son similares a los obtenidos en un sistema de PS/PMMA.

Con respecto a las superficies con TiO_2 , los resultados indican que se pueden alcanzar ángulos cercanos a 100° . La razón posible de este límite puede deberse al efecto del carácter hidrófilo de TiO_2 .

Las perspectivas que abre este trabajo de investigación son:

- a) Una investigación más amplia con respecto a la influencia de la estructura jerárquica en el valor del ángulo de contacto en superficies con SiO_2 hidrófobo.
- b) Una investigación que involucre la creación de superficies súper y omnífobas que incluyan nanopartículas orgánicas.
- c) La mejora del goniómetro construido, con una cámara de mejor resolución y la automatización de la medida.

REFERENCIAS

- [1] Barthlott, W. and Neinhuis, C. (1997) Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta* 202: 1.
- [2] Gao I. and McCarthy T. M. (2007). How Wenzel and Cassie Were Wrong. *Langmuir* 23, 3762-3765.
- [3] Koch K., Bhushan B. and Barthlott W. (2008) Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces. *Soft Matter* 4, 1943.
- [4] Bhushan B., Koch K. and Chae J. Y. (2008). Biomimetic hierarchical structure for self-cleaning, *Appl. Phys. Lett.* 93, 093101.
- [5] Cao L. Hu H.H. and Gao D. (2007). Design and Fabrication of Micro-textures for Inducing a Superhydrophobic Behavior on Hydrophilic Materials. *Langmuir* 23 (8), 4310–4314.
- [6] Barthlott W., Schimmel T., Wiersch S., Koch K., Brede M., Barczewski M., Walheim S., Weis A., Kaltenmaier A., Leder A. and Bohn H.F. (2010) The *Salvinia* Paradox: Superhydrophobic Surfaces with Hydrophilic Pins for Air Retention Under Water. *Advanced Materials* 22(1), 2325–2328.
- [7] Zhu M., Zuo W. Yu H., Yang W. and Chen Y. (2006) Superhydrophobic surface directly created by electrospinning based on hydrophilic material. *Journal of Materials Science* 41(12), 3793–3797.
- [8] Liu J.L., FengX.Q. , Wang G. and Yu S.W.. Mechanisms of superhydrophobicity on hydrophilic substrates. *Journal of Physics: Condensed Matter* volume 19(pag. 35)

- [9] Cheng, Y.T. and Rodak D. E. (2005) Is the lotus leaf superhydrophobic Appl. Phys. Lett. 86, 144101.
- [10] Tuteja A., Choib W., Mabry J.M., McKinley G.H. and Robert E. Cohen. (2008) Robust omniphobic surfaces. PNAS 105(47), 18200-18205.
- [11] Hensel R., Finn A., Helbig R., Braun H.G., Neinhuis Ch., Fischer W.J., Werner C. (2014) Biologically Inspired Omniphobic Surfaces by Reverse Imprint Lithography. Advanced Materials 26(13), 2029–2033.
- [12] Chhatre S.S., Choi W., Tuteja A., Park K.-S., Mabry J. M., McKinley G. G. and Cohen R.E. (2010) Scale Dependence of Omniphobic Mesh Surfaces. Langmuir 26 (6), 4027–4035.
- [13] De Gennes, P. G. (1985). Wetting: static and dynamics. Review of Modern Physics 57(3), 827-863.
- [14] Young T. (1805). An Essay on the Cohesion of Fluids. Trans. Roy. Soc. (London), 96, 6.
- [15] Wenzel R. N. (1936). Resistance of solids to wetting by water. Ind. Eng. Chem. 8, 28, 988.
- [16] Wenzel R. N. (1949). Surface Roughness and Contact Angle. J. Phys. Colloid Chem., 58, 1466.
- [17] H. Yildirim Erbil (2014). The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review. Surface Science Reports 69 (2014) 325–365.

- [18] Cassie A.B.D. and Baxter S. (1944). Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.* 40, 546.
- [19] Cassie A.B.D. (1948). Contact angles. *Discuss. Faraday Soc.* 3, 11.
- [20] Blossey R. (2003). Self-cleaning surfaces — virtual realities. *Nature* 2, 301-306.
- [21] Patnaik A., Rengasamy R. S., Kothari V. K. & Ghosh A. (2006). *Textile Progress* 38(1),
- [22] Ivanova N.A. and Zaretskaya A.K. (2010). Simple treatment of cotton textile to impart high water repellent properties. *Applied Surface Science* 257(5), 1800-1803.
- [23] Solga A., Cerman Z., Striffler B. F., Spaeth M. and Barthlott W. (2007). The dream of staying clean: Lotus and biomimetic surfaces. *Bioinsp. Biomim.* 2, S126–S134.
- [24] Lu Y., Sathasivam S., Song J., Crick C. R., Carmalt C. J., Parkin I. P. (2015). Robust self-cleaning surfaces that function when exposed to either air or oil. *Science* 347(6226), 1132-1135.
- [25] Bhushan B. and Jung YC. (2011). Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Progress in Materials Science* 56(1), 1-108.
- [26] Zhu J., Hsu Ch.-M., Yu Z., Fan Sh. and Cui Y. (2010). Nanodome Solar Cells with Efficient Light Management and Self-Cleaning. *Nano Lett.* 10 (6), 1979–1984.
- [27] Takashi K., Yuki Sh., Hiromi Y. (2012) Superhydrophobic Surfaces with Photocatalytic Self-Cleaning Properties by Nanocomposite Coating of TiO₂ and Polytetrafluoroethylene volume 24, pag. 3697-3700.

- [28] Ganesh V. A., Raut H. K., Naira A. S. and Ramakrishna S.. (2011). A review on self-cleaning coatings. *J. Mater. Chem.* 21, 16304-16322.
- [29] Yao L. and Hea J. (2014). Recent progress in antireflection and self-cleaning technology – From surface engineering to functional surfaces. *Progress in Materials Science* 61, 94-143.
- [30] Darmanina T. and Guittard F. (2014). Recent advances in the potential applications of bioinspired superhydrophobic materials. *J. Mater. Chem. A*, 2, 16319-16359.
- [31] Tropmann A., Tanguy L., Koltay P., Zengerle R., and Riegger L. (2012). Completely Superhydrophobic PDMS Surfaces for Microfluidics. *Langmuir*, 28 (22), pp 8292–8295.
- [32] Lebo X., Raghuraman G. K., Jia G., and Shu Y. (2012). Transparent Superhydrophobic Surfaces from One-Step Spin Coating of Hydrophobic Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2), 1118–1125.
- [33] Colin R. Crick, Ivan P. Parkin Prof. (2010). Preparation and Characterisation of Super-Hydrophobic Surfaces. *Chemistry A* 16(12), 3568–3588.
- [34] Weiss R. A., Zhai X. and Dobrynin A. V.. (2008). Nanoparticle-Textured Surfaces from Spin Coating. *Langmuir* 24 (10), 5218–5220.
- [35] Vourdas Ni., Tserepi A. and Gogolides E. (2007). Nanotextured super-hydrophobic transparent poly(methyl methacrylate) surfaces using high-density plasma processing. *Nanotechnology* 18 (125304).

- [36] Taurino R., Fabbria E., Messoria M., Pilatia F., Pospiech D. and Synytska A. (2008). Facile preparation of superhydrophobic coatings by sol-gel processes. *Journal of Colloid and Interfases Science* 325(1), 149-156.
- [37] Daewoo H. and Andrew J. S. (2009). Superhydrophobic and Oleophobic Fibers by Coaxial Electrospinning. *Langmuir* 25 (16), 9454–9462.
- [38] Verho T., Bower C., Andrew P., Franssila S., Ikkala O., Ra R. H. A. (2010). Mechanically Durable Superhydrophobic Surfaces. *Advanced Materials* 23(5), 673–67.
- [39] Söz C. K., Yilgör E., and Yilgör I.. (2016) "Simple processes for the preparation of superhydrophobic polymer surfaces," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 99, pp. 580–593.
- [40] Qinping KE, Wenqian Fu, Huile Jin, Lei Zhang, Tiandi Tang, Jingfeng Zhang.(2011). Fabricatio of mechanically rubust superhydrophobic surfaces based on silica micro-nanoparticulas and polydimethylsiloxane. *Surface & Coatings Technology* 205, 4910–4914.
- [41] Zhang X., Ye H., Xiao B., Yan L., Lv H., and Jiang B. (2010). Sol-Gel Preparation of PDMS/Silica Hybrid Antireflective Coatings with Controlled Thickness and Durable Antireflective Performance. *J. Phys. Chem. C* 114, 19979–19983.
- [42] Jin M., Feng X., Xi J., Zhai J., Cho K., Feng L., Jiang L. (2005). Super-Hydrophobic PDMS Surface with Ultra-Low Adhesive Force. *Macromol. Rapid Commun.* 26, 1805–1809.
- [43] Kommireddy D. S., Patel A. A., Shutava T. G., Mills D. K., and L. Yuri M. (2005). Layer-by-Layer Assembly of TiO₂ Nanoparticles for Stable Hydrophilic Biocompatible Coatings. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* Vol.5, 1081–1087.

- [44] Berne B. J. and Pecora R. Dynamic Light Scattering with applications to Chemistry, Biology and Physics. DOVER PUBLICATIONS, 2000.
- [45] D. E. Koppel. (1972) Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: the method of cumulants. *J. Chem. Phys.* 57, 4814-1820.
- [46] Miller J. D., Veeramasuneni S., Drelich J., Yalamanchili M. R. and Yamauchi G. (1996) Effect of Roughness as Determined by Atomic Force Microscopy on the Wetting Properties of PTFE Thin Films. *Polymer Eng. & Sci.* 36(14), 1849–1855.
- [47] Wang Y., Bhushan B. and Maali A. (2009) Atomic force microscopy measurement of boundary slip on hydrophilic, hydrophobic, and superhydrophobic surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 27, 754.
- [48] Jin M., Feng X., Xi J., Zhai J., Cho K., Feng L. and Jiang L. (2005) Super-Hydrophobic PDMS Surface with Ultra-Low Adhesive Force. *Macromolecular Rapid Communications* 26(22), 1805–1809.
- [49] Cortese B., D’Amone S., Manca M., Viola I., Cingolani R., and Gigli G. (2008) Superhydrophobicity Due to the Hierarchical Scale Roughness of PDMS Surfaces. *Langmuir* 24, 2712-2718.
- [50] Mata A., Fleischman A. J. and Roy S. (2005) Characterization of Polydimethylsiloxane (PDMS) Properties for Biomedical Micro/Nanosystems. *Biomedical Microdevices* 7(4), 281–293.

[51] Seethapathy S. and Górecki T., "Applications of polydimethylsiloxane in analytical chemistry: A review," *Anal. Chim. Acta*, vol. 750, pp. 48–62, 2012.

ANEXO

En este anexo, se presentan las imágenes obtenidas por el goniómetro casero construido para este trabajo. Este goniómetro se presenta en la figura A1. El proceso de medición fue tomando las imágenes con la cámara para posteriormente obtener el ángulo de contacto con el programa ImageJ.

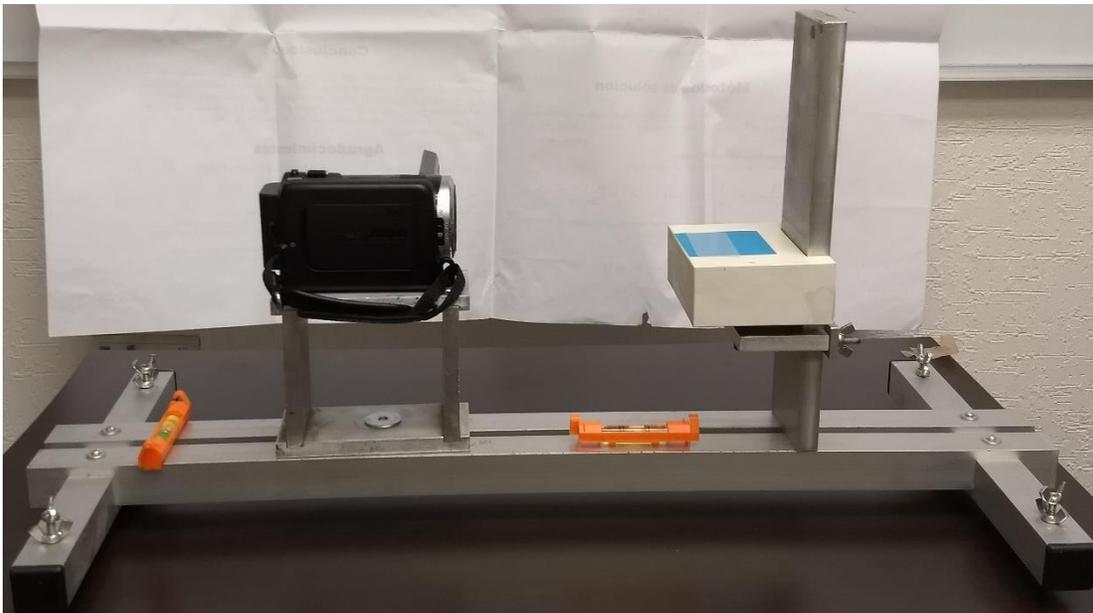


Figura 68. Imagen del goniómetro casero construido.

A1. Ángulos de contacto para los sistemas PDMS/TiO₂, PS/SiO₂ y PDMS SiO₂.

A1.1 Sistema PDMS/SiO₂ a diferentes proporciones.

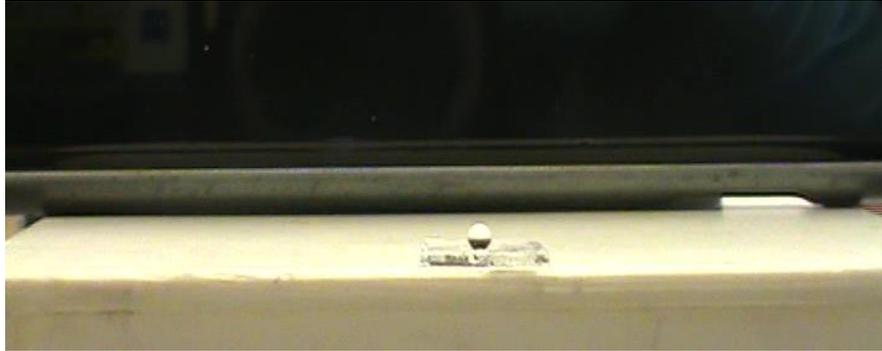


Figura 69. Gota de agua en una superficie de PDMS/SiO₂ (0.032 mM).

Ángulo de contacto = $135^{\circ} \pm 5$

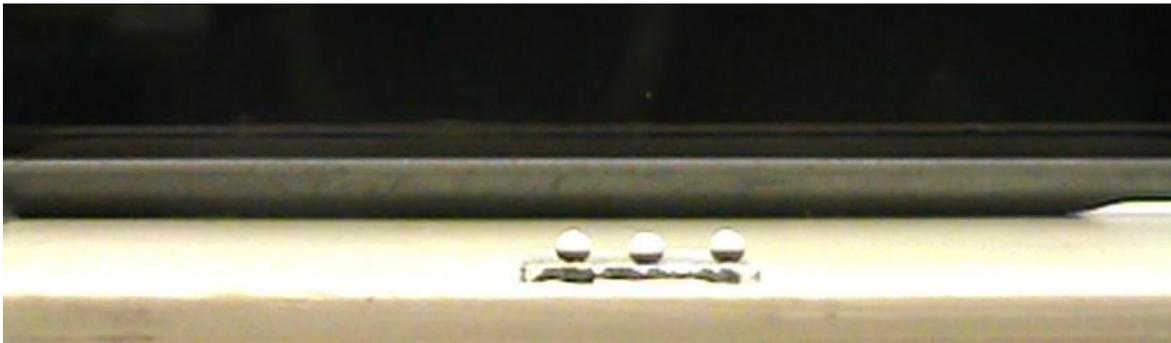


Figura 70. Gota de agua en una superficie de PDMS/SiO₂ (0.016 mM).

Ángulo de contacto = $134^{\circ} \pm 5$

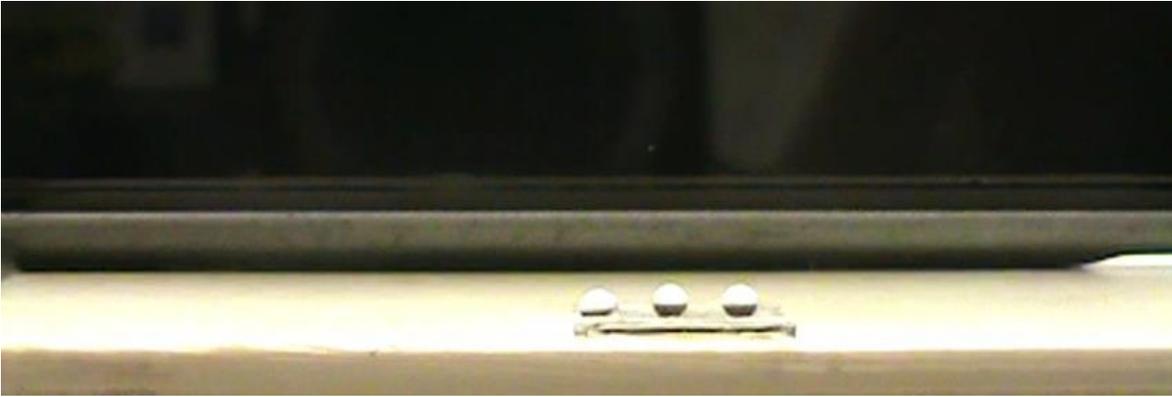


Figura 71. Gota de agua en una superficie de PDMS/SiO₂ (0.08 mM).

Ángulo de contacto = $129^\circ \pm 5$



Figura 72. Gota de agua en una superficie de PDMS/SiO₂ (0.04 mM).

Ángulo de contacto = $104^\circ \pm 5$

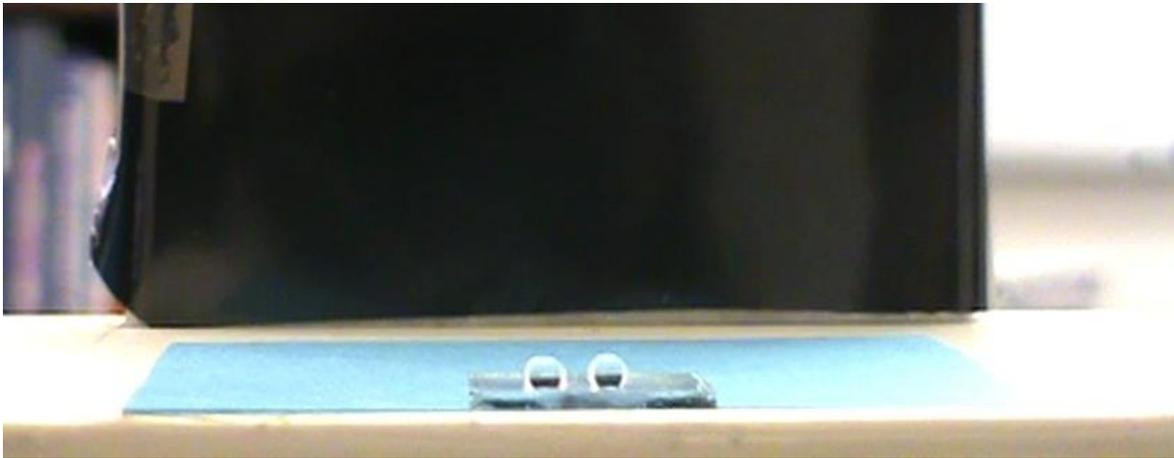


Figura 73. Gota de agua en una superficie de PDMS/SiO₂ (0.02 mM).

Ángulo de contacto = $121^\circ \pm 5$

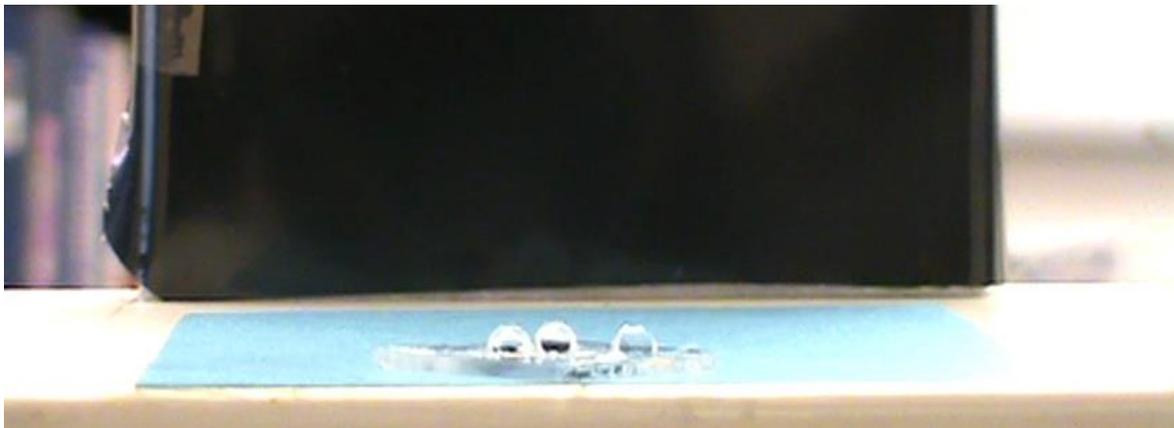


Figura 74. Gota de agua en una superficie de PS/SiO₂ (0.032 mM).

Ángulo de contacto = $101^\circ \pm 5$

A1.2 Sistema PS/SiO₂

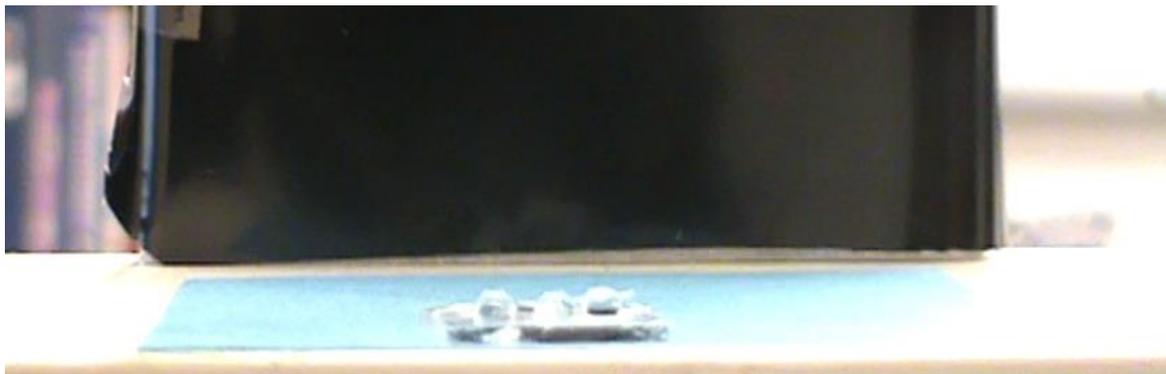


Figura 75. Gota de agua en una superficie de PS/SiO₂ (0.016 mM).

Ángulo de contacto = $98^\circ \pm 5$

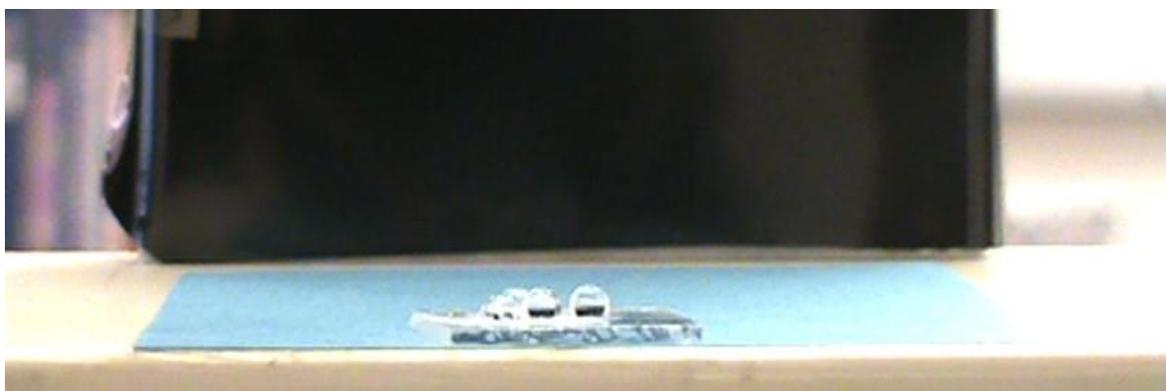


Figura 76. Gota de agua en una superficie de PS/SiO₂ (0.08 mM).

Ángulo de contacto = $99^\circ \pm 5$

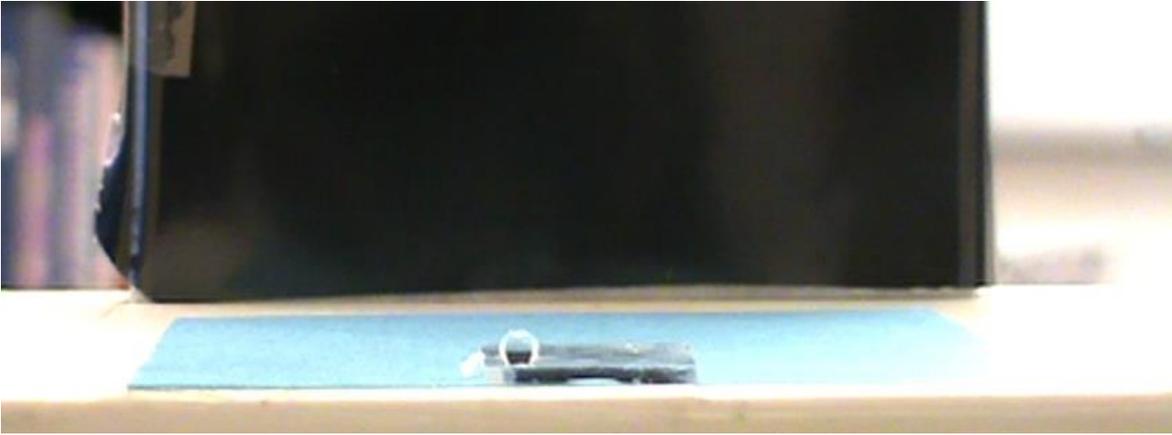


Figura 77. Gota de agua en una superficie de PS/SiO₂ (0.04 mM).

Ángulo de contacto = $123^\circ \pm 5$

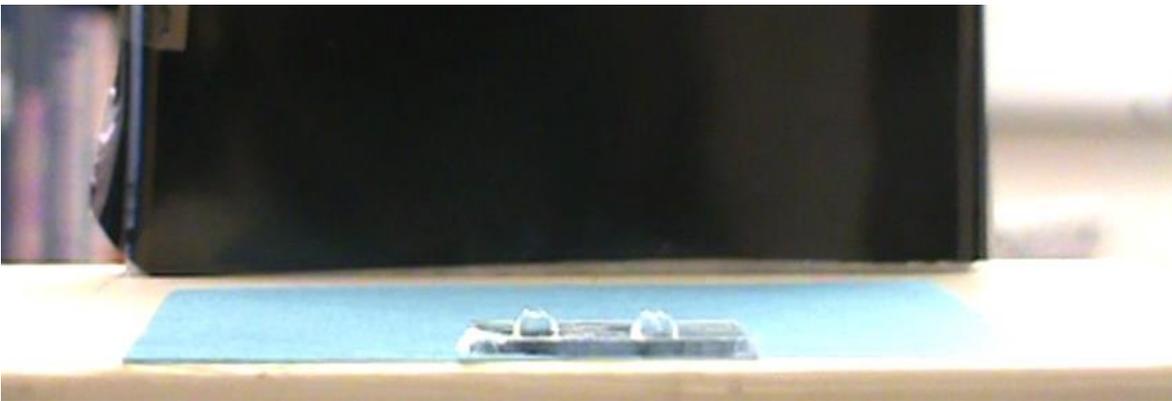


Figura 78. Gota de agua en una superficie de PS/SiO₂ (0.02 mM).

Ángulo de contacto = $90^\circ \pm 5$

A1.3 Sistema PDMS/TiO₂

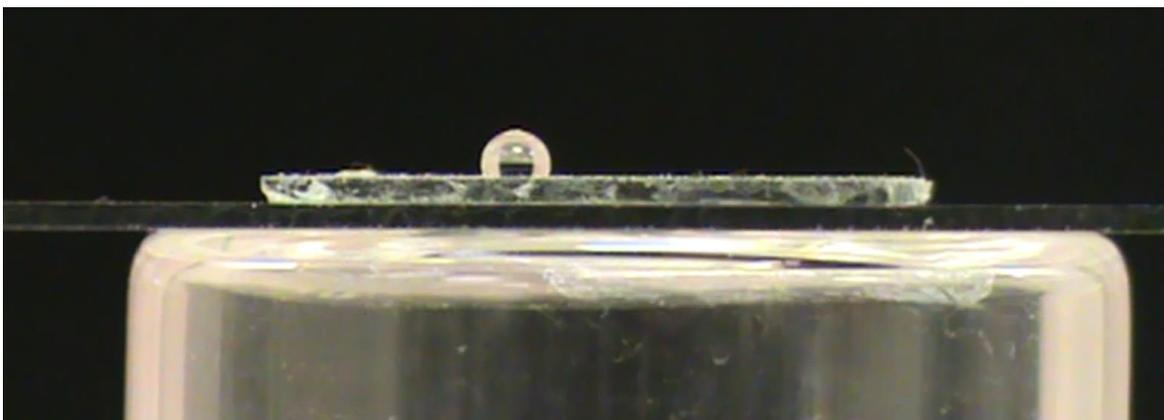


Figura 79. Gota de agua en una superficie de PDMS + TiO₂ (Etilenglicol).

Ángulo de contacto = $106^{\circ} \pm 5$

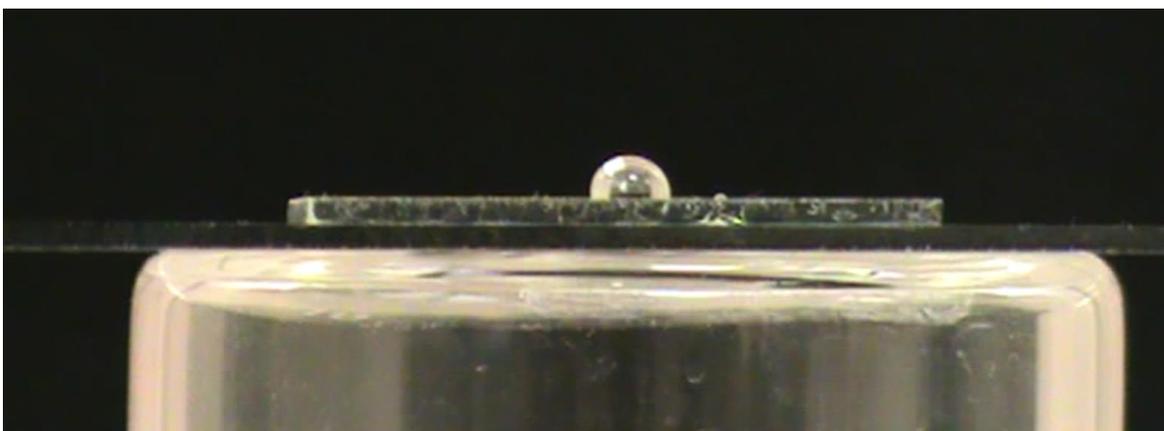


Figura 80. Gota de agua en una superficie de TiO₂ (Etanol) sobre substrato.

Ángulo de contacto = $95^{\circ} \pm 5$

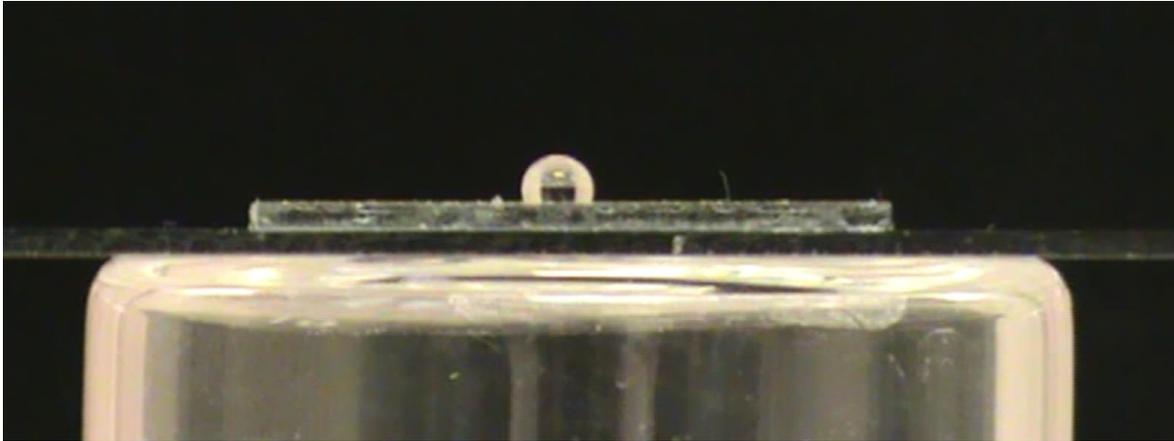


Figura 81. Gota de agua en una superficie de PDMS + TiO₂ (etanol).

Ángulo de contacto = $100^\circ \pm 5$

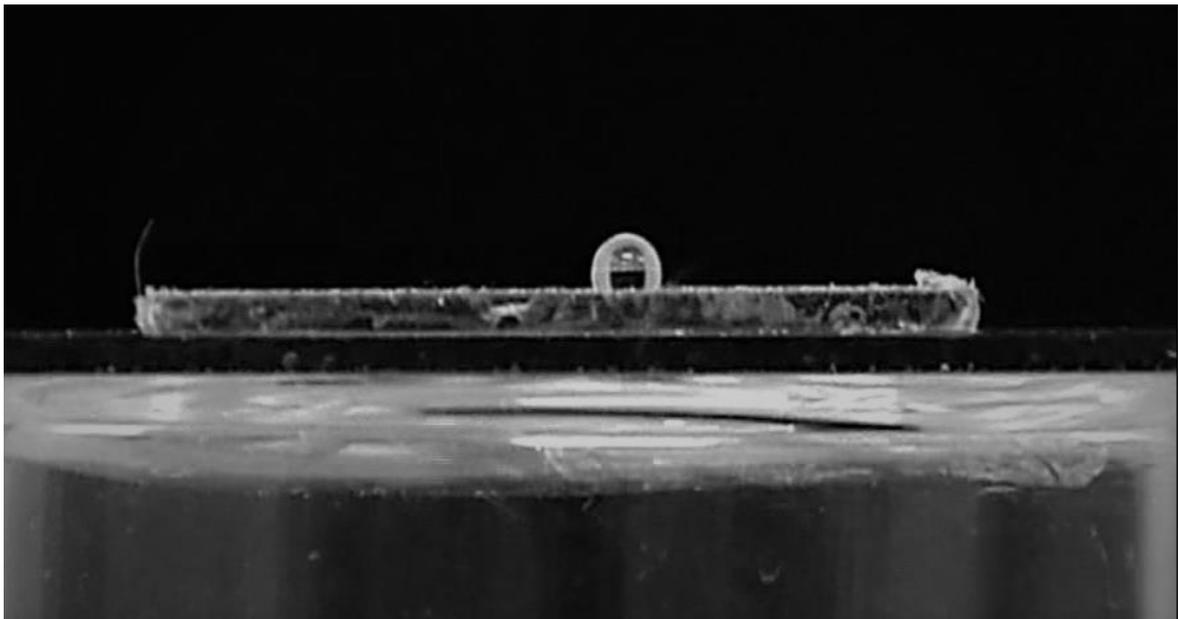


Figura 82. Gota de agua en una superficie de (etanol) TiO₂ + PDMS

Ángulo de contacto = $104^\circ \pm 5$

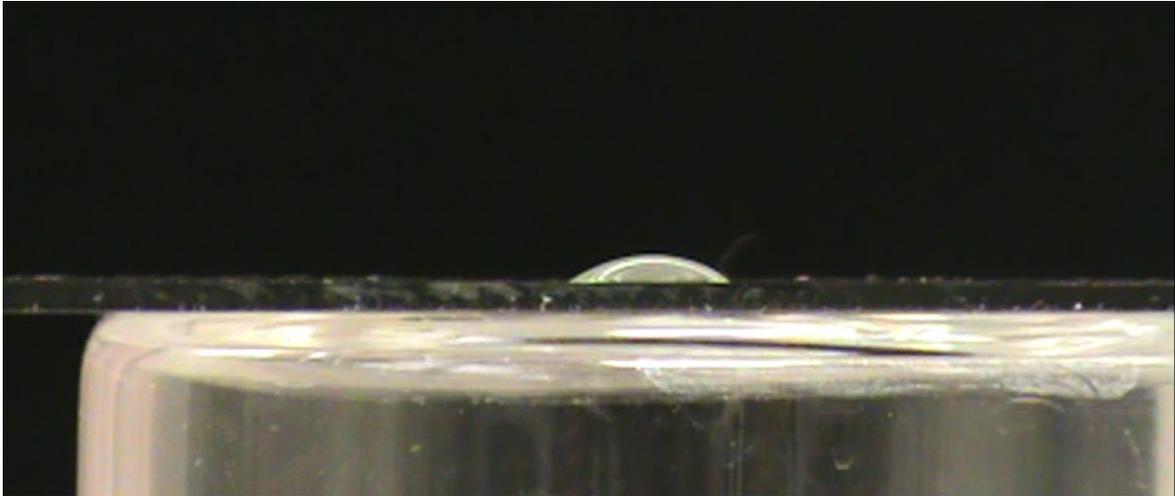


Figura 83. Sustrato Corning

Ángulo de contacto = $29^\circ \pm 5$

El resumen de ángulos de contacto se presenta en la Tabla A1. Se observa un incremento en el ángulo de contacto para SiO_2 , mientras que

Muestras de PS con SiO_2	Muestras de PDMS con SiO_2	Muestras de PDMS con TiO_2 , (2.05 mM)
$90^\circ \pm 5$, (0.02 mM)	$121^\circ \pm 5^\circ$, (0.02 mM)	$106^\circ \pm 5^\circ$
$123^\circ \pm 5$, (0.04 mM)	$104^\circ \pm 5^\circ$, (0.04 mM)	$95^\circ \pm 5^\circ$, (0 PDMS)
$99^\circ \pm 5$, (0.08 mM)	$129^\circ \pm 5^\circ$, (0.08 mM)	$100^\circ \pm 5^\circ$
$98^\circ \pm 5$, (0.016 mM)	$134^\circ \pm 5^\circ$, (0.016 mM)	$104^\circ \pm 5^\circ$
$101^\circ \pm 5$, (0.032 mM)	$135^\circ \pm 5^\circ$, (0.032mM)	

Tabla 4. Ángulos de contacto obtenidos para los sistemas de TiO_2 y SiO_2 mediante el goniómetro casero.