

# Universidad Autónoma de Queretaro

---

Facultad de Ingeniería

## **DESARROLLO DE UN RECUBRIMIENTO HIDROFÓBICO AUTOLIMPIABLE DE $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ PARA PRESERVACIÓN DE ESTÉTICA Y REMOCIÓN DE BIOAEROSOLES**

### **T E S I S**

PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS LINEA TERMINAL  
NANOTECNOLOGÍA

I.Q. Brenda Alicia Rosales Pérez

DIRECTOR DE TESIS

Dra. Karen Esquivel Escalante

Santiago de Queretaro, Qro.



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Ingeniería  
Maestría en Ciencias Nanotecnología

DESARROLLO DE UN RECUBRIMIENTO HIDROFÓBICO AUTOLIMPIABLE DE  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$   
PARA PRESERVACIÓN DE ESTÉTICA Y REMOCIÓN DE BIOAEROSOLES

Opción de titulación  
Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de  
Maestría en Ciencias (Nanotecnología)

Presenta:

Brenda Alicia Rosales Pérez.

Dirigido por:

Dra. Karen Esquivel Escalante

Dra. Karen Esquivel Escalante  
Presidente

Dr. Anibal C. Maury Ramírez  
Secretario

Dr. Carlos Guzmán Martínez  
Vocal

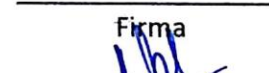
Dr. Luis Escobar Alarcón  
Suplente

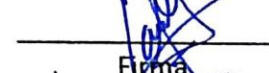
Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo  
Suplente

  
Nombre y Firma  
Dr. Manuel Toledano Ayala

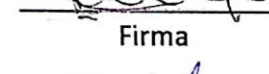
  
Firma

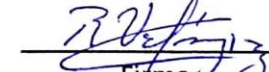
  
Firma

  
Firma

  
Firma

  
Firma

  
Firma

  
Firma

  
Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña  
Director de Investigación y Posgrado

## RESUMEN

En la actualidad existen diversas investigaciones para desarrollar recubrimientos que promuevan la preservación de superficies que están expuestas a condiciones climatológicas normales y externas, a través de fenómenos hidrofóbicos, fotocatalíticos, adsorción, entre otros. La autolimpieza es una de las propiedades más deseables en los recubrimientos. Dicho fenómeno se observó por primera vez en la flor de loto, donde las gotas de agua rodaban sobre la superficie eliminando la suciedad. Se han empleado diferentes técnicas para sintetizar dichos recubrimientos, la técnica más desarrollada es el método sol-gel, debido a la simplicidad, que permite acoplarlo con diferentes técnicas. Los recubrimientos con matriz de sílice son los más empleados debido a su costo accesible, estabilidad y compatibilidad con diferentes sustratos. La adición de partículas metálicas, cerámicas, o poliméricas, permiten cumplir diferentes propósitos específicos, así como, aplicaciones para diferentes superficies como son superficies lisas y rugosas.

En el presente trabajo se expone el desarrollo de la síntesis de un recubrimiento de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  sintetizado a través del método sol-gel acoplado a sonoquímica, caracterizado por las técnicas TEM, SEM, EDS, AFM, XRD, espectroscopía Raman, espectroscopía IR, perfilometría, UV-Vis y ángulo de contacto. Obteniendo como resultados principales la presencia de la fase cristalina anatasa de  $\text{TiO}_2$ , soportado en la matriz de  $\text{SiO}_2$  amorfo, obteniendo una superficie rugosa que proporciona propiedades hidrofóbicas, caracterizándolo por una alta transparencia. La actividad fotocatalítica del recubrimiento de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  se determinó a través de una comparación con recubrimientos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  sin sonoquímica, a través de la degradación de Rodamina B, en superficies lisas (vidrio) y rugosas (mortero); mostrando al recubrimiento de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  con sonoquímica con una remoción de Rodamina B de  $R_4 = 25 \%$  y  $R_{26} = 55 \%$ , valores por encima de los demás recubrimientos. Así mismo, se determinó el ángulo de contacto del agua sobre la superficie antes (0 horas) y después (4 y 26 horas) de la irradiación UV-VIS con valores de  $101^\circ$  y  $99^\circ$  respectivamente. Finalmente, se evaluaron la durabilidad

del material a través de prueba de adherencia en mortero y pruebas de intemperismo en vidrio. Después se evaluaron nuevamente la actividad fotocatalítica.

**Palabras clave:** Hidrofóbico, Autolimpiable,  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

## SUMMARY

At present there are several investigations to develop coatings that promote the preservation of surfaces that are exposed to normal and external weather conditions, through hydrophobic, photocatalytic, adsorption, among others. Self-cleaning is one of the most desirable properties in coatings. This phenomenon was observed for the first time in the lotus flower, where the drops of water rolled over the surface, eliminating the dirt. Different techniques have been used to synthesize said coatings, the most developed technique is the sol-gel method, due to the simplicity, which allows coupling it with different techniques. Silica matrix coatings are the most used due to their accessible cost, stability and compatibility with different substrates. The addition of metal, ceramic, or polymeric particles allows to fulfill different specific purposes, as well as applications for different surfaces such as smooth and rough surfaces.

In the present work the development of the synthesis of a coating of  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  synthesized through the sol-gel method coupled to sonochemistry, characterized by the techniques TEM, SEM, EDS, AFM, XRD, Raman spectroscopy, IR spectroscopy, is exposed. Profilometry, UV-Vis and contact angle. Obtaining as main results the presence of the anatase crystalline phase of  $\text{TiO}_2$ , supported on the amorphous  $\text{SiO}_2$  matrix, obtaining a rough surface that provides hydrophobic properties, characterized by a high transparency. The photocatalytic activity of the  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  coating was determined through a comparison with coatings of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  without sonochemistry, through the degradation of Rhodamine B, on smooth (glass) and rough surfaces (mortar); showing the coating of  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  with sonochemistry with a Rhodamine B removal of  $R_4 = 25\%$  and  $R_{26} = 55\%$ , values above the other coatings. Likewise, the contact angle of the water on the surface was determined before (0 hours) and after (4 and 26 hours) of the UV-VIS irradiation with values of  $101^\circ$  and  $99^\circ$  respectively. Finally, the durability of the material was evaluated through adhesion test in mortar and weathering tests in glass. Then the photocatalytic activity was evaluated again.

**KEYWORDS:** Hydrophobic, Self-cleaning,  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$



# DEDICATORIA



## AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradezco a Dios y mi familia que son la guía de mi vida, por el su apoyo y guía que en todo momento me han otorgado en mi vida y principalmente en la realización de este proyecto.

Agradezco enormemente a mi asesora de tesis la Dra. Karen Esquivel Escalante, por haberme brindado la confianza y guía para trabajar en el proyecto de superficies autolimpiables en su Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales.

Agradezco a la Pontificia Universidad Javeriana de Cali por el recibimiento en sus instalaciones durante la estancia de investigación en Colombia, así mismo al Dr Anibal C. Maury Ramírez por recibimiento y apoyo otorgado durante la estancia de investigación realizada de Junio a Diciembre del 2017 en Cali, Colombia

Así mismo, agradezco a la Dra. Ruby Mejía de Gutiérrez y a su grupo de trabajo por permitirme realizar parte de nuestra investigación en su laboratorio de Materiales Compósitos.

Agradezco al Dr. Carlos Guzmán Martínez, Dr. Luis Escobar Alarcón, Dr. Anibal C. Maury Ramírez, Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo y a la Dra. Karen Esquivel Escalante por su supervisión y guía en la realización de este trabajo.

Agradezco a el coordinador de la Maestría en Ciencias Nanotecnología y el coordinador de Investigación y Posgrado de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Queretaro por la guía durante mi estadía en el posgrado.

Agradezco al Concejo de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo otorgado a través de la beca de posgrado y la beca mixta durante los dos años de posgrado.

# Tabla de contenido

RESUMEN.....	iii
ABSTRACT .....	¡Error! Marcador no definido.
ÍNDICE DE IMÁGENES .....	xi
ÍNDICE DE TABLAS .....	xiii
<b>CÁPITULO I: INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>14</b>
I.I JUSTIFICACIÓN .....	20
I.II DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA .....	21
<b>CÁPITULO II: ANTECEDENTES.....</b>	<b>22</b>
II.I Sol-gel.....	27
II.II Dióxido de Silicio (SiO <sub>2</sub> ).....	28
II.III Dióxido de Titanio .....	29
II.IV Sonoquímica .....	30
II.V Bioaerosoles.....	35
II.VI Concreto y mortero .....	36
<b>CÁPITULO III: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....</b>	<b>39</b>
III.I Hipótesis.....	39
III.II Objetivo General .....	39
III.III Objetivos Específicos.....	39
<b>CÁPITULO IV: METODOLOGÍA .....</b>	<b>41</b>
IV.I Síntesis del recubrimiento SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> a través del método sol-gel acoplado a sonoquímica .....	41
IV.II Síntesis del recubrimiento SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> a través del método sol-gel sin sonoquímica. .....	42
IV.III Caracterización Física .....	44
IV.IV Diseño de mezcla para la preparación de Mortero .....	45
IV.V Metodología de mortero.....	46
IV. VI Elaboración de muestras de mortero .....	47
IV.VII Evaluación fotocatalítica.....	49
IV.VIII Capacidad hidrofóbica .....	51
IV.IX Durabilidad.....	52
IV.X Pruebas de intemperismo.....	53



<b>CÁPITULO V: ANÁLISIS Y RESULTADOS</b> .....	54
<b>V.I CARACTERIZACIÓN FÍSICA</b> .....	54
V.I.I. Microscopía electrónica de trasmisión (TEM).....	54
V.I.II. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	54
V.I.III. Espectroscopía de rayos X de energía retro dispersada (EDS).....	55
V.I.IV. Microscopía de fuerza atómica (AFM) .....	57
V.I.V. Difracción de rayos X (XRD).....	59
V.I.VI.. Espectroscopía Raman .....	60
V.I.VII. Espectroscopía IR .....	61
V.I.VIII. Espectroscopía UV-Vis.....	63
V.I.IX.. Perfilometría .....	64
V.I.X. Ángulo de contacto.....	67
<b>V.II EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA</b> .....	68
V.II.I Actividad fotocatalítica.....	68
V.II.II. Ángulo de contacto .....	70
<b>V.III DURABILIDAD</b> .....	73
V.III.I. Test de adherencia .....	73
V.III.II. Actividad fotocatalítica .....	74
V.III.III. Ángulo de contacto.....	75
V.III.IV. Pruebas de intemperismo .....	76
<b>CÁPITULO VI: CONCLUSIONES</b> .....	77
<b>CÁPITULO VII: PERSPECTIVAS A FUTURO</b> .....	79
<b>CÁPITULO VIII: REFERENCIAS</b> .....	80
<b>CÁPITULO IX: ANEXOS</b> .....	91
<b>ANEXO I: Publicaciones y participaciones</b> .....	91
Artículo de la revista “Coatings” .....	91
Patente.....	91
Congresos .....	91
<b>ANEXO II: Técnicas Espectroscópicas</b> .....	92
TEM (Microscopía electrónica de trasmisión).....	92
SEM (Microscopía Electrónica de Barrido).....	94
EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy).....	96
AFM (Microscopía de Fuerza Atómica) .....	98

XRD (Difracción de Rayos X) .....	100
Espectroscopía Raman .....	102
Espectroscopía IR .....	103
UV-VIS .....	105
Perfilometría mecánica.....	107
Ángulo de contacto.....	108



## ÍNDICE DE IMÁGENES

<b>Fig. 1.</b> Superficie de mortero con presencia de sales.....	14
<b>Fig. 2.</b> Gota de agua sobre la planta de loto eliminando suciedad al desplazarse sobre la hoja.....	17
<b>Fig. 3.</b> Hoja de la Planta de Loto superficie natural hidrofóbica “efecto loto”.....	22
<b>Fig. 4.</b> Ángulo de contacto del agua A) Súper hidrofóbico B) Hidrófobo C) Hidrofílico. ....	23
<b>Fig. 5.</b> Modelo de Wenzel y Modelo de Cassie Baxter para la forma de la gota de agua en la superficie rugosa. ....	24
<b>Fig. 6.</b> Diagrama de fases de Óxido de silicio.....	28
<b>Fig. 7.</b> Formación y colapso de las burbujas por medio de sonoquímica.....	31
<b>Fig. 8.</b> Gráfico representativo del ciclo de formación y colapso de las burbujas.....	33
<b>Fig. 9.</b> Esquema de composición del mortero.....	37
<b>Fig. 10.</b> Síntesis del sol de $\text{TiO}_2$ .....	42
<b>Fig. 11.</b> Síntesis del recubrimiento del $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .....	42
<b>Fig. 12.</b> Mezcladora Horbat de 80 l.	
<b>Fig. 13.</b> Mezcla del mortero.....	47
<b>Fig. 14.</b> Modelo a escala del diseño de los moldes para los morteros.....	48
<b>Fig. 15.</b> Morteros finales, después del tratamiento térmico. ....	49
<b>Fig. 16.</b> Moldes de PVC con mortero terminados.....	49
<b>Fig. 17.</b> Muestra de mortero recubierta con $\text{TiO}_2$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ sin sonoquímica. ....	50
<b>Fig. 18.</b> Reactor fotocatalítico UV-A con lámparas Electrolux T8 20 W/BLB.....	50
<b>Fig. 19.</b> Muestras en el reactor fotocatalítico con una distancia de 5 mm.....	50
<b>Fig. 20.</b> Sistema CIE LAB de colorimetría. ....	51
<b>Fig. 21.</b> Espectrofotómetro portátil X-Rite Ci60.....	51
<b>Fig. 22.</b> Micrografías de TEM de la muestra de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ en polvo.....	54
<b>Fig. 23.</b> Microscopía de SEM de la muestra de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ en polvo.....	55
<b>Fig. 24.</b> Mapeo elemental del recubrimiento de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .....	56
<b>Fig. 25.</b> Análisis elemental del recubrimiento de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .....	56
<b>Fig. 26.</b> Análisis EDS donde A) EDS área, B) Silicio, C) Titanio y D) Oxígeno.....	56
<b>Fig. 27.</b> Imágenes de AFM-2D (A-D); imagen 3D AFM (B); distribución normal de las nanopartículas de $\text{TiO}_2$ en el recubrimiento $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .....	58
<b>Fig. 28.</b> Difractograma de Rayos X de la muestra de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ en polvo.....	59
<b>Fig. 29.</b> Espectro raman de la muestra de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ en polvo.....	60
<b>Fig. 30.</b> Espectro FTIR del recubrimiento $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ en polvo.....	62
<b>Fig. 31.</b> Comparación de la transparencia del recubrimiento $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .....	63
<b>Fig. 32.</b> Espectro de transmisión por UV-Vis.....	64
<b>Fig. 33.</b> Micrografía del recubrimiento $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ con un aumento de 1000X.....	66
<b>Fig. 34.</b> Gráfico de perfilometría del recubrimiento $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .....	65
<b>Fig. 35.</b> Medición de ángulo de contacto del recubrimiento $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .....	67
<b>Fig. 36.</b> Superficie de vidrio sin recubrimiento (superior) y la superficie de vidrio recubierta con $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ (inferior).....	67

<b>Fig. 37.</b> Comparación de la degradación de Rodamina B de los recubrimientos $\text{TiO}_2$ , $\text{SiO}_2$ y $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ sin sonoquímica sobre muestras de mortero, antes (0 horas) y después (4 y 26 horas).....	68
<b>Fig. 38.</b> Comparación de la degradación de Rodamina B del recubrimiento $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ con sonoquímica sobre muestras de mortero, antes (0 horas) y después (4 y 26 horas). 69	
<b>Fig. 39.</b> Gráfico de eficiencia de remoción de RhB de los recubrimientos de $\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ sin sonoquímica y $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ con sonoquímica sobre superficie de mortero bajo irradiación de UV-A. ....	70
<b>Fig. 40.</b> Superficie de mortero recubierta con $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ . ....	71
<b>Fig. 41.</b> Superficie de vidrio recubierta con $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ . ....	71
<b>Fig. 42.</b> Gráfica de los ángulos de contacto antes (0 h) y después (4, 26 h) de irradiación UV. ....	72
<b>Fig. 43.</b> Superficie de mortero recubrimiento con $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ , (analizada previamente con el test de adherencia) después de irradiación UV-A (26 h). ....	75
<b>Fig. 44.</b> Superficie de mortero recubrimiento con $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ , (analizada previamente con el test de adherencia) impregnada con RhB (0 h). ....	75
<b>Fig. 45.</b> Evaluación hidrofóbica de la superficie recubierta de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ sin sonoquímica después del test de adherencia. ....	75
<b>Fig. 46.</b> Evaluación hidrofóbica de la superficie recubierta de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ con sonoquímica después del test de adherencia. ....	75
<b>Fig. 47.</b> Gráfico de ángulo de contacto con respecto a tiempos extensos de exposición. 76	
<b>Fig. 48.</b> Micrografía de nano partículas de $\text{TiO}_2$ . ....	94
<b>Fig. 49.</b> Partes principales de un TEM. ....	94
<b>Fig. 50.</b> Micrografía de nanoparticulas de $\text{TiO}_2$ . ....	96
<b>Fig. 51.</b> Esquema de un SEM. ....	96
<b>Fig. 52.</b> Análisis EDS de una muestra. ....	98
<b>Fig. 53.</b> Complemento EDS/SEM. ....	98
<b>Fig. 54.</b> Topografía de un análisis de AFM. ....	100
<b>Fig. 55.</b> Diagrama de un sistema AFM. ....	100
<b>Fig. 56.</b> Difractograma de esferas de Co metálico. ....	102
<b>Fig. 57.</b> Ley de Bragg para XRD. ....	102
<b>Fig. 58.</b> Espectro Raman de una muestra CrN. ....	103
<b>Fig. 59.</b> Principio de espectroscopía Raman. ....	103
<b>Fig. 60.</b> Espectro de infrarrojo del hexano. ....	105
<b>Fig. 61.</b> Esquema de IR. ....	105
<b>Fig. 62.</b> Esquema de un espectrofotómetro UV-VIS ..... 107	
<b>Fig. 63.</b> Espectro UV-VIS de nanoparticulas de oro..... 107	
<b>Fig. 64.</b> Análisis de perfilometría de un recubrimiento SiTiZr. ....	108
<b>Fig. 65.</b> Perfilómetro, equipo para medir perfil de películas..... 108	
<b>Fig. 66.</b> Tensiómetro equipo de medición de ángulo de contacto..... 109	

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Propiedades de los componentes de diseño de mezclas de mortero. ....	45
<b>Tabla 2.</b> Componentes y proporciones para la mezcla de mortero. ....	46
<b>Tabla 3.</b> Proporciones ajustadas de los componentes para el mortero .....	46
<b>Tabla 4.</b> Patrones de desprendimiento de recubrimiento en la superficie según la norma ASTM-3359-02.....	52
<b>Tabla 5.</b> Especificaciones de cada etapa de un ciclo en la cámara de intemperismo.....	53
<b>Tabla 6.</b> Test de adherencia de los recubrimientos de $\text{TiO}_2$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ sin sonoquímica y $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ con sonoquímica.....	73

### CÁPITULO I: INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles, producidos por las actividades del hombre son emitidos a la atmosfera, los cuales se transforman en la principal fuente de contaminación para los diversos medios atmosféricos [1]. El alto crecimiento de plantas industriales, calefacciones domésticas y máquinas de combustión interna; son ejemplos de tres grandes fuentes responsables del fenómeno del cambio climático.

Los agentes contaminantes producidos generan diversos efectos sobre la calidad de vida y la salud humana. Así mismo, promueven daños en el estado estético y estructural de edificios y monumentos históricos de zonas donde la calidad del aire está mayormente concentrado de contaminantes tales como dióxidos de carbono ( $\text{CO}_x$ ), óxidos nítricos ( $\text{NO}_x$ ), óxidos sulfúricos ( $\text{SO}_x$ ), material particulado ( $\text{MP}_s$ ), entre otros característicos de las regiones urbanas [2]. Un ejemplo de esto, es la presencia de concentraciones de cloruros, sulfatos y nitratos en muestras de morteros saturados de sales, contaminación visible tal y como se muestra en la Fig. 1 [3].



**Fig. 1.** Superficie de mortero con presencia de sales.

Recientemente los campos científicos e industriales han prestado gran atención en las superficies hidrofílicas e hidrófobas, debido a sus propiedades únicas de auto-limpieza, antivaho, antiadherentes y anticontaminación [4]. El rápido desarrollo para la elaboración de superficies hidrofóbicas y súper hidrofóbicas ha contribuido a su

funcionabilidad en aplicaciones que han sido reportadas principalmente en superficies autolimpiables [5].

La planta de loto es conocida y admirada por sus propiedades únicas de autolimpieza, siendo el modelo natural para el diseño de películas súper hidrofóbicas sintéticas. La estructura de la superficie de esta planta tiene dos niveles de rugosidad (micro y nano escala) que permite la captura de aire bajo las gotas de agua, lo que contribuye al efecto “Rolling water droplet” [6], característico de una superficie súper hidrofóbica.

Varias técnicas se han utilizado para obtener superficies con estas características inusuales, incluyendo técnicas sol-gel, sublimación de acetyl-acetonato de aluminio, corrosión galvánica, síntesis hidrotermal [7], frecuencia de radio mejorada por plasma CVD [8] y deposición física de vapor. Algunos de estos métodos establecen superficies texturizadas directamente desde la elección de los materiales hidrofóbicos, mientras que otras primero crean una superficie con textura que posteriormente se recubre con una película delgada hidrófoba [9].

Todos ellos se combinan en última instancia, para lograr alta rugosidad superficial y baja energía superficial. Chen et. al, reporto superficies súper hidrofóbicas con base en un material relativamente hidrofílico, PHBV (poli hidroxibutirato co-valerato), que presenta ángulo de contacto de  $75.9^\circ$ , pero al fabricarse con una superficie lisa, la súper hidrofobicidad de las películas ostentan ángulos de contacto de hasta  $158^\circ$  y ángulos de deslizamiento de  $7^\circ$ , obtenidos mediante la técnica de electro spinning de PHBV [10].

Como resultado de la rugosidad a escala micrométrica las películas súper hidrófobas en general dispersan la luz fuertemente. Por ello son muy deseables este tipo de películas transparentes para aplicaciones especializadas o comunes, como es son ventanas, espejos o parabrisas de automóviles. Varios autores han informado de la viabilidad de lograr alta transparencia combinada con altos ángulos

de contacto de avance [11], pero sólo algunos estudios informan de lograr baja histéresis del ángulo de contacto o de alcanzar un bajo ángulo de deslizamiento. Estas características anteriores son necesarias para que una superficie exhiba verdaderas propiedades autolimpiables [12].

En las nuevas tecnologías de la construcción, el uso de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) nanoestructurado es la base en materiales de recubrimientos de superficies, pinturas y tratamientos con propiedades de auto-limpieza [13]. Los estudios de prueba han demostrado que el  $\text{TiO}_2$  acelera la hidratación temprana del cemento Portland, mejorando la resistencia a la compresión y resistencia, así mismo resistencia a la abrasión [14]. Reduciendo tiempo y costo de mantenimiento en la conservación de las estructuras.

Edificios históricos y obras de arte expuestos al aire libre (por ejemplo, monumentos de piedra, esculturas, fuentes), emplean intervenciones de liberación que se basan en eliminar los agregados, materia (eliminación de humedades, sales, flora o fauna microbiana) o elementos que alteran el inmueble respetar la matriz original propia del inmueble [15].

En la mayoría de los ensayos para generar productos súper hidrofóbicos con aplicaciones en el campo de la construcción se basan en simples procesos que consisten en nanopartículas dispersadas en diferentes medios tales como polímeros o soluciones de oligómeros en diferentes materiales de construcción, tales como piedra [16], madera, hormigones azulejos o el techo de arcilla [17]. Algunos inconvenientes asociados con los productos desarrollados son el requisito de utilizar compuestos orgánicos volátiles (COV), el agrietamiento de las películas y la reducción de la durabilidad [18].

En la literatura existen dos categorías de tratamientos para superficies con autolimpieza. Las primeras de ellas comprenden de nano compuestos, donde las nanopartículas ( $\text{TiO}_2$ , dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) y óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )) se han introducido dentro de una matriz polimérica, con el fin de crear nano-rugosidad en las superficies y hacerlos hidrófobos o súper hidrofóbicos



[19]. Este tratamiento hidrofóbico en estructuras promueve la durabilidad y vida útil, evitando la incrustación de sales corrosivas ( $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^-$ ) que promueven el “cracking” o erosión de la superficie [20].

El segundo grupo incluye nanopartículas fotocatalíticas de  $\text{TiO}_2$  en lugares hidrófilos dispersos (NPs), que se han aplicado recientemente a diferentes piedras naturales (calizas, mármol, calcarenita, travertino) [21]. En estos casos, el dióxido de titanio es utilizado en sus diferentes fases cristalinas (es decir, anatasa, rutilo, brookita o sus mezclas) empleando el tratamiento comercial otorgado para el  $\text{TiO}_2$ . Por otra parte, para mejorar la adherencia de las nanopartículas sobre las superficies de piedra y evitar su liberación al medio ambiente, se logró con incorporación dentro de una matriz de sílice, que proporciona una mejora de las propiedades fotocatalíticas, y un mayor fortalecimiento en la piedra [22].

La autolimpieza en recubrimientos ha sido una de las propiedades más deseables para la investigación. El fenómeno típico de autolimpieza en la naturaleza se observa en las hojas de loto, las gotas de agua se depositan en la hoja de loto manteniendo una forma esférica casi perfecta, que puede rodar fácilmente quitando las partículas de polvo de la superficie Fig. 2. Imitando la morfología de la superficie de las hojas y desarrollando diversas superficies hidrofóbicas artificiales, se ha demostrado que la coexistencia de la rugosidad de la superficie y la baja energía superficial del material son requisitos previos para lograr el fenómeno [23].



**Fig. 2.** Gota de agua sobre la planta de loto eliminando suciedad al desplazarse sobre la hoja.

Por definición, las superficies súper hidrófobas se caracterizan por ángulo de contacto en el agua con valores mayores a  $150^\circ$  y valores del ángulo de deslizamiento menores a  $10^\circ$ , mientras que las superficies hidrofóbicas presentan ángulos de contacto arriba de  $90^\circ$ . Debido a su característica única de auto-limpieza, las superficies súper hidrófobas tienen muchas aplicaciones potenciales como: en campos tecnológicos interdisciplinarios, incluyendo la microelectrónica, bio-sensores, materiales de revestimientos de estructuras inteligentes y micro-fluidos [24].

Tecnologías más recientes que se han desarrollado para la fabricación de superficies súper hidrófobas son: tratamiento con plasma, grabado químico, deposición química de vapor (CVD) [25], recubrimiento por rotación, montaje coloidal, electro spinning, montaje capa por capa (LBL), recubrimiento por inmersión y entre otras [26]. Superficies con nanopartículas muestran buenas propiedades super hidrofóbicas después de las modificaciones con compuestos de óxidos.

Un ejemplo es el desarrollo de aerogeles porosos de  $\text{SiO}_2$  con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con área superficial aumentando la eficiencia fotocatalítica. Los aerogeles preparados mediante secado a presión ambiental, promueven la fase cristalina anatasa, y por ende la fotoactividad y la degradación de contaminantes como colorantes y bioaerosoles [27].

Diversos métodos se han desarrollado para reducir la concentración de bioaerosoles como lo son, sistemas de monitoreo que usan fluorescencia inducida por láser u otra fuente de luz, realizando caracterización en tiempo real y continua de partículas, gases, fluidos corporales o metabolitos bacterianos en el aire [27,29,30].

Los métodos más comunes para la reducción de la concentración de bioaerosoles incluyen filtración, irradiación germicida ultravioleta y precipitación electrostática. Los métodos nuevos tienen efectividad a corto plazo, al no eliminarlos si no reducir el tamaño de la partícula, como lo es el método de calor húmedo, además que se

aplica en áreas controladas. La técnica de emisión de iones para la eliminación de bioaerosoles, se logra una eliminación del 97 % de partículas de 0.1  $\mu\text{m}$  y un 95 % de partículas de 1  $\mu\text{m}$ , descomponiendo las partículas por completo. Unos de los principales problemas de ionizar el ambiente es la generación de descargas electrostáticas, así como también promover la acumulación de bioaerosoles en las paredes que presentan crecimientos, además de emitir bioaerosoles adicionales al aire [31].

La radiación ultravioleta es ampliamente utilizada en el control de bioaerosoles, debido a su alta eficiencia (12 veces mayor en la reducción de bacterias que por germicidas). Las lámparas fluorescentes se han recubierto con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , demostrando una mejora en la eficiencia fotocatalítica esta técnica se ha demostrado prometedora, pero el único inconveniente presente es su aplicación a los ambientes interiores [28].

Sin embargo, otro aspecto importante es la durabilidad para obtener superficies multifuncionales, es decir la habilidad de preservar sobre el tiempo sus propiedades en diferentes condiciones de trabajo, principalmente cambios de temperatura. Desafortunadamente no existen normas que regulen estos productos principalmente los términos de resistencia mecánica, estabilidad química y actividad fotocatalítica residual a través del tiempo [32].

### I.1 JUSTIFICACIÓN

Investigaciones anteriores dentro del grupo de trabajo, muestran que el uso de recubrimientos de  $\text{SiO}_2$ , concilian el daño estético de las estructuras expuestas a la contaminación [27].

En los últimos años, se han realizados estudios intensivos sobre la fabricación de recubrimientos transparentes altamente ópticos y súper hidrofóbicos para aplicar en diversos campos, como lo son productos a base de vidrio, tales como, paneles solares de auto-limpieza, vidrios anti-niebla, y ventanas que repelen las gotas [33]. Sin embargo, es un desafío para lograr súper hidrofobicidad y alta transparencia en la misma superficie. La superficie debe ser lo suficientemente áspera para obtener un alto ángulo de contacto y bajo ángulo de deslizamiento, pero las altas dimensiones de las características de rugosidad disminuirán la transmitancia de la luz debido a la dispersión.

La dispersión de la luz es una función característica del tamaño de superficie y del índice de refracción de los materiales. Por lo tanto, es importante tener un torneado preciso de la rugosidad de la superficie y controlar el índice de refracción del recubrimiento, para evitar el fenómeno y lograr tener una alta transparencia y súper hidrofobicidad [25]. Por su parte el  $\text{TiO}_2$  ofrece propiedades fotocatalíticas para la remoción de contaminantes presentes en el aire, así como de suciedad incrustada en la superficie [33].

En este trabajo se desarrolló la síntesis de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ , a través del método sol-gel acoplado a sonoquímica promete reducir el tiempo de síntesis del composito con respecto a metodologías con tiempos de síntesis de hasta 48 h [34]. Teniendo como resultado un recubrimiento hidrofóbico de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  con propiedades mecánicas adecuadas para su potencial aplicación en superficies de vidrio y mortero, eliminando contaminantes gaseosos, logrando superar los productos que se encuentran actualmente en el mercado.

### I.II DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Día a día la cantidad de contaminantes presentes en el aire son críticos, aumentando su concentración con el paso de los días, afectando seriamente la calidad de vida de la población y daños serios en la salud humana [35], la alta concentración de CO<sub>2</sub> causa graves problemas respiratorios, mientras que las altas concentraciones de NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub> daña el sistema respiratorio-conjuntivo. Además, que la presencia de bioaerosoles deteriora la calidad del aire para los seres humanos.

El daño visual y estructural que los agentes contaminantes perturban a monumentos, edificios, casas, ente otros; son en gran medida irreparables e irreversibles. La acumulación de estos contaminantes que corroen decolora y dañan visualmente, son un daño estético, que además de provocar graves efectos estructurales secundarios a las estructuras expuestas a condiciones atmosféricas.

Se ha desarrollado una búsqueda de métodos que logren una remoción completa de bioaerosoles y de contaminantes del aire, pero las diferentes técnicas que existen no logran una remoción duradera, promoviendo solamente un cambio temporal en el ambiente.

Como medida preventiva, investigadores han desarrollado nuevos materiales que mostraron menores niveles de contaminantes presentes en el aire y mejora en daños visuales a estructurales en las construcciones. Pero estos materiales presentan unas series de desventajas que no permiten un aprovechamiento total de las estructuras, construcciones o monumento, como lo son la aplicación, superficie o preparación del área. De al cual la mejora es temporal, más no a largo plazo.

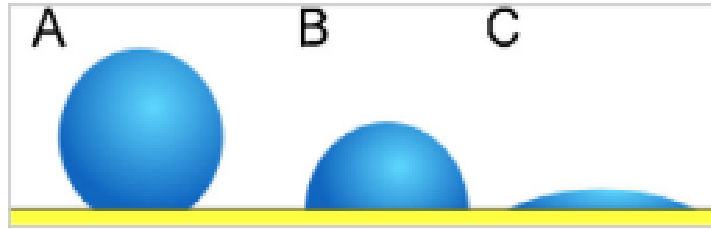
### CÁPITULO II: ANTECEDENTES.

Las hojas de las plantas de Loto son bien conocidos por su superficie súper hidrófoba de origen natural, de nombre “efecto loto” Fig. 3, lo que ha inspirado en la búsqueda de aplicaciones ingenieriles en superficies hidrofóbicas. Los efectos de súper-hidrofobicidad son exhibidos en superficies de sólidos y en la preocupación con la humectabilidad de la superficie.



**Fig. 3.** Hoja de la Planta de Loto superficie natural hidrofóbica “efecto loto”.

La humectabilidad es usualmente determinada por medición de ángulo de contacto de la gota de agua sobre la superficie del sólido el cual está reportado en la literatura. El ángulo de contacto, como se muestra en la Fig. 4, es el ángulo en el cual la interfaz líquido-vapor se encuentra con la interfaz sólido-líquido. El cual es clasificado en tres categorías como se muestra en la Fig. 4: Fig. 4-A, superficie hidrofílica con ángulo de contacto de  $\theta < 90^\circ$ , Fig. 4-B, superficie hidrofóbica con ángulos de contacto de  $90^\circ < \theta < 150^\circ$ , Fig. 4-C, superficie super hidrofóbica con ángulo de contacto de  $\theta > 150^\circ$  [36].



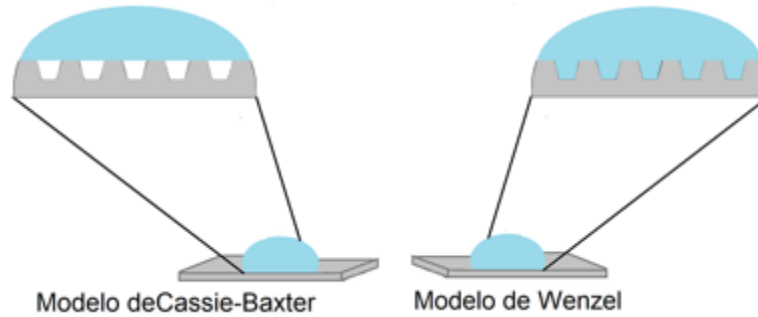
**Fig. 4.** Ángulo de contacto del agua A) Súper hidrofóbico B) Hidrofobo C) Hidrofílico.

Las superficies súper hidrofóbicas han atraído una atención significativa dentro de la comunidad científica, así como en la industria durante el último par de décadas. Estas superficies prometen una amplia gama de usos por sus características auto-limpiable, baja o escasa humectabilidad, baja adherencia, reducción de la fricción y la separación de aceite y agua [37].

El ángulo de contacto fue descrito por Thomas Young por primera vez en 1805, definido por el equilibrio mecánico de la gota bajo la acción de tres tensiones interfaciales en virtud de que las superficies sólidas son ideales [38].

La energía superficial de los materiales controla la hidrofobicidad de la superficie, la súper hidrofobicidad no solo se consigue mediante la reducción de la energía de superficie, sino también de la texturización micro/nano de la superficie. Básicamente, hay dos posibles modos físicos de movimiento del fluido sobre una superficie sólida: o bien el líquido sigue a la superficie sólida, o se mueve en el aire atrapado dentro de la textura de micro/nano presente en la superficie [39].

Dependiendo de la forma de la gota en la superficie rugosa; son definidas en general, por dos estados humectantes, Wenzel [40] y Cassie-Baxter [41]. El modelo de Wenzel asume que el líquido moja todo el sustrato áspero, mientras que el modelo Cassie-Baxter asume que la gota moja parcialmente el sustrato áspero debido al aire atrapado en la superficie micro estructurada como se muestra en la Fig. 5.



**Fig. 5.** Modelo de Wenzel y Modelo de Cassie Baxter para la forma de la gota de agua en la superficie rugosa.

De acuerdo con energía libre de Gibbs, una regla general es que cada sistema tiene por objeto lograr un mínimo de energía libre, el ángulo de contacto correspondiente al mínimo de la energía libre de Gibbs se considera que es el ángulo de contacto estable. La tensión superficial es una tendencia de contracción de la superficie de un líquido que le permite resistir una fuerza externa. A temperatura y presión constantes, la tensión superficial es igual a la energía libre de Gibbs por área de superficie (Ec. 1.1) [42].

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,N} \dots\dots\dots \text{Ec 1.1}$$

De acuerdo con el área de contacto y tensión superficial del sólido-vapor, sólido-líquido y de vapor-líquido, se puede obtener la energía libre de Gibbs para gotas, se supone que es el patrón de dos dimensiones. La sección transversal es de cúpula, y el área de la sección transversal se mantiene constante. Por lo tanto, la energía libre de Gibbs es reflejada con fuerza de contacto en dos dimensiones, como se muestra en la ecuación (Ec. 1.2).

$$F = \gamma_{SL} + L_{SL} + \gamma_{SV} + L_{SV} + \gamma_{LV} + L_{LV} \quad \text{Ec. 1.2}$$



Donde  $F$  es la fuerza de contacto,  $L_{SL}$ ,  $L_{SV}$  y  $L_{LV}$  representan el sólido-líquido, sólido-vapor y líquido-vapor de longitud de contacto, respectivamente [43].

Entre los sistemas catalíticos binarios óxidos, de tamaño nanométrico los de mayor interés son dióxido de silicio y dióxido de titanio, de los cuales se puede obtener una gran variedad de modificaciones estructural y morfológica, como son: aero-geles, coa-geles, sustancias meso-estructuradas, compósitos núcleo-coraza ("core-shell"), nanotubos [44].

Convencionalmente, la preparación de superficies auto-limpiables se puede dividir en dos principales categorías; la primera es para hacer una superficie rugosa para materiales de baja energía superficial, y la segunda es para modificar químicamente la rugosidad de la superficie del material para crear una superficie áspera a partir de materiales de baja energía superficial. La modificación química de la superficie por el auto-ensamblaje de organosilanos es una de las estrategias eficientes para hacer que una superficie sea hidrófoba mediante la reducción de la energía superficial. En las últimas décadas, una gran variedad de monocapas auto-ensambladas (MAE) fueron depositadas sobre sustratos, estudiados para preparar superficies super hidrófobas. [44]

Las monocapas auto ensambladas modificadas con silanoorgánico sobre una superficie de silicio ha sido amplemente investigado debido a su aplicación en dispositivos electrónicos moleculares y aplicaciones de microfluidos [38]. Sirve como una alternativa a  $\text{SiO}_2$  como un aislador en transistores de películas delgadas orgánicas, los materiales dieléctricos poliméricos como SU-8, PDMS, Parileno y materiales inorgánicos como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son también ampliamente investigados para la fabricación de superficies súper hidrofóbicos encuentran amplias aplicaciones micro/nano texturización de la superficie de silicio con tratamiento químico.

Debido a las tecnologías de fabricación nano que se han establecido sobre sustratos de silicio, este se ha usado ampliamente para la fabricación de superficies súper

hidrófobas. Existen varias técnicas de obtener una textura sobre un sustrato de silicio, ya sea por el texturizado químico, por una solución alcalina, texturización por plasma utilizando plasma basado en flúor. Además que el texturizado puede realizarse en silicio con o sin golpeteo [45].

Con el fin de hacer superficies súper hidrófobas con materiales intrínsecamente hidrófilos se requiere por lo general un proceso de dos pasos, es decir, primero hacer una superficie rugosa y luego modificarla con un recubrimiento de productos químicos, tales como organosilano que puede ofrecer baja energía superficial después de ligarse a la superficie rugosa [46]. Como es el caso de polidimetil siloxano (PDMS) que puede ser fácilmente procesado para hacer una superficie hidrófoba con textura rugosa, reduciendo la energía libre de superficie del material. El polímero PDMS tiene ciertas ventajas principales tales como hidrofobicidad intrínseca, inercia química, resistencia térmica y mecánica, flexibilidad, y transparencia óptica [47].

La habilidad de segregación superficial y capacidad de reorganización de las cadenas es el requisito previo más importante para permitir el comportamiento de auto reabastecimiento del PDMS, comportamientos que se han estudiado en rede reticuladas, copolímeros de bloques y mezclas; además que son altamente variables bajo los factores ambientales cambiantes, como lo son la temperatura y el medio de contacto; demostrando que tal comportamiento es dependiente del porcentaje del peso y masa promedio del PDMS [48].

Por último, el tenso activo juega un papel importante, en calidad como un catalizador de transición y, por engrosamiento del poro en la estructura de la red, evita que el revestimiento del material tenga aparición de grietas.

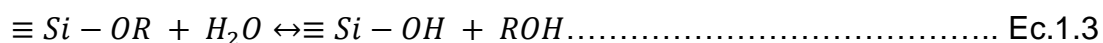
La baja toxicidad y transparencia óptica permite ser empelado en litografía blanda, microfluídica y dispositivos médicos. Químicamente, el polímero presenta restos de metilo en la superficie que promueve la hidrofobicidad, convirtiéndolo en un sustrato

ideal para crear una superficie super hidrofóbica y eliminando la necesidad de derivación química adicional a la superficie [49]. La alta súper hidrofobicidad lograda con un ángulo de contacto de 175° se atribuye a la alta porosidad y al ordenamiento de la cadena en la superficie del PDMS [50].

## II.1 Sol-gel

El proceso de sol-gel es una ruta de síntesis llevado a baja temperatura, particularmente adecuado para la deposición de películas delgadas a partir de una fase líquida. En general, el proceso implica la transición de un sistema en estado líquido, “sol” (suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño nanométrico que está en esta condición gracias al movimiento Browniano), a una fase sólida denominada “gel” (sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida) [51]. Las reacciones más importantes que ocurren en el seno del sistema, durante la formación del sol y su transición a gel, son las de hidrólisis y condensación.

El proceso sol-gel representa una nueva alternativa para la preparación de vidrios y cerámicos. En el proceso se obtiene una red de un oxi-hidróxido del metal base del compuesto metal orgánico mediante una serie de reacciones de polimerización (Ec. 1.3-1.5).

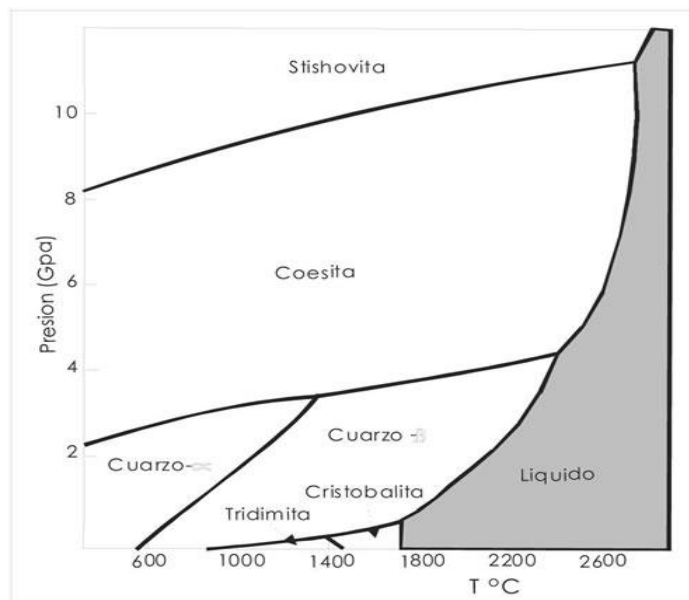


El material de partida más utilizado es una solución de alcóxidos metálicos en un alcohol apropiado. Uno de los compuestos más estudiados es el tetra-etil ortosilicato

(TEOS), el cuál es fácilmente hidrolizable en agua para formar moléculas de  $\text{SiO}_2$ . Cuando la molécula alcanza dimensiones microscópicas de tal manera que se extiende a través de la solución, la sustancia es denominada gel. Los otros dos reactivos usados para que se lleve a cabo el proceso son el alcohol etílico (Et-OH) y agua destilada. El TEOs se disuelve en el Et-OH para solubilizarlo en el agua, llevando a cabo la hidrolisis y condensación de la reacción, el producto intermediario genera una hidrolisis parcial, que incluye grupos SiOH, llamados silanoles. La reacción de hidrolisis completa se lleva por medio de dos reacciones paralelas que permiten la condensación de silanol con un grupo etoxi para formar puentes de oxígeno o un grupo siloxano Si-O-Si. Finalmente se lleva a cabo la polimerización o condensación, donde los monómeros, dímeros, trímeros y tetrámeros son formados para ser cadenas de alto peso molecular. La polimerización de alcóxido de silicio conduce a una compleja ramificación del polímero [52].

### II.II Dióxido de Silicio ( $\text{SiO}_2$ )

El óxido de silicio presenta una variedad de estructuras cristalinas, como lo es el estado vídrioso, la Fig. 6 es el diagrama de fases del dióxido de silicio, que indica



**Fig. 6.** Diagrama de fases de Óxido de silicio.

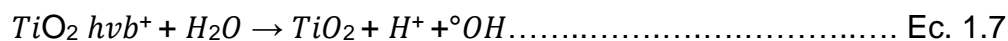
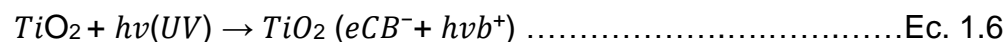
las regiones de estabilidad de algunos de las estructuras cristalinas del  $\text{SiO}_2$  [53]. Ya que todas las fases de cristal excepto la fase stishovite se construyen a partir los mismos bloques de construcción básicos: tetraedros  $\text{SiO}_4$  con el silicio en el centro y un átomo de oxígeno en cada una de las cuatro esquinas. La sílice vítrea se construye de la misma tetraedros básica. Los enlaces O-Si-O son bastantes rígidos en el valor tetraédrico de  $109.5^\circ$  de acuerdo con la hibridación  $sp^3$  en los enlaces de Si. En contraste, los enlaces Si-O-Si es considerablemente más flexible ambos en ángulo de enlace y en rotación sobre un eje Si-O, lo que permite una variedad en las estructuras hechas uniendo los tetraedros en sus esquinas [54].

### II.III Dióxido de Titanio

El dióxido de titanio es uno de los semiconductores más importantes que se han utilizado en muchas aplicaciones industriales relacionadas con la fotocatalisis[55], sensores, células fotovoltaicas y pigmentos [56]. Por otra parte, la súper hidrofobicidad o super hidrofiliidad en películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  tienden atraer el interés de la investigación, debido a sus amplias aplicaciones en autolimpieza y anti-neblina. Existen varios informes sobre la formación de películas super hidrófilas con  $\text{TiO}_2$  [57]. Donde también han reportado que la creación de películas super hidrófilas consiste en nano-varillas inorgánicas fabricadas a partir de  $\text{TiO}_2$  hidrofílico bajo irradiación ultravioleta (UV) [58].

El  $\text{TiO}_2$  es el compuesto más ampliamente utilizado debido a su bajo costo, estabilidad química y alta eficiencia fotocatalítica en muchos procedimientos (por ejemplo,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  y reducción de COV, para tratamiento de aguas, autolimpieza y procesos antibacterianos). Bajo irradiación de UV el  $\text{TiO}_2$  genera pares electrón / hueco, que puede recombinarse o migrar a la superficie del material donde

participan en las reacciones [Ec. 1.3-1.7], para la promoción de la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos [59].



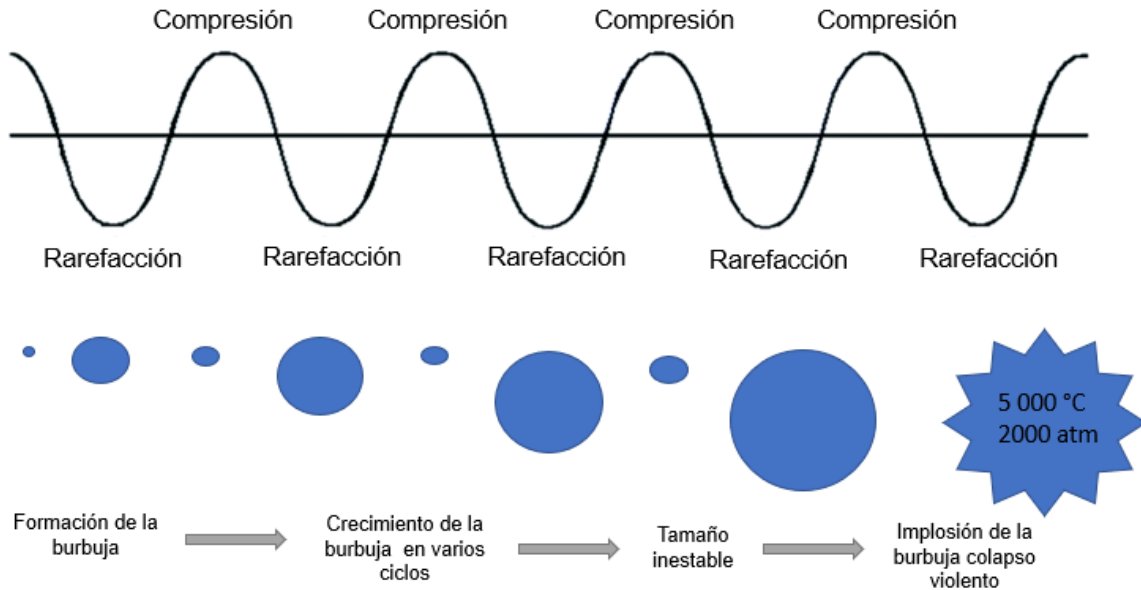
## II.IV Sonoquímica

Las ondas ultrasónicas es un campo de sonido superior a 20 kHz, con un campo de aplicación muy grande. Estas constituyen las bases para un gran número de aplicaciones en ciencia y tecnología, que son subdivididas en “ondas ultrasónicas de potencia” (20 kHz a 1 MHz) y “ondas ultrasónicas de alta frecuencia” (arriba de 1 MHz) de acuerdo con la fuente de energía que se utilice o del equipo [60].

El incremento de publicaciones donde han demostrado que la sonoquímica es capaz de remplazar calentamientos y agitaciones convencionales, en diferentes reacciones químicas, por ejemplo, reacciones químicas estequiométricas y catalíticas, de polimerización y síntesis de nanoestructuras inorgánicas. Además de ser útil en tratamiento de aguas residuales, degradación de contaminantes orgánicos, la destrucción de residuos farmacéuticos, producción de combustibles (por ejemplo, etanol, etileno y acetileno) y la síntesis de nanomateriales y biomateriales [61]

El proceso de síntesis sol-gel asistido por un ultrasonido con el fin de producir un material libre de compuestos orgánicos volátiles, para evitar su hidrólisis espontánea y, como consecuencia, condensación, se denomina sono-geles [62]. La sonoquímica es un proceso de cavitación se refiere al rápido crecimiento y colapso

de las burbujas de implosión en un líquido que resulta en un ambiente de reacción inusual dentro y en la vecindad de las burbujas como se muestra en la Fig 7 [63].



**Fig. 7.** Formación y colapso de las burbujas por medio de sonocavidad.

Las ondas ultrasónicas consisten en compresión y descompresión dentro del medio (líquido, gaseoso o sólido) que posee propiedades elásticas. Las ondas son propagadas longitudinal o transversalmente (sólidos únicamente). Dado que el transporte masivo dentro y fuera de la burbuja depende de la superficie, debido a un aumento en el área superficial durante la compresión rápida, de ahí el crecimiento cíclico global se produce. La presión acústica está relacionada con la intensidad acústica

El fenómeno de cavitación acústica descrito por el modelo matemático Rayleigh-Plesset (Ec. 1.11), donde  $R$  es el radio de la burbuja en función del tiempo,  $\rho$  es densidad,  $\sigma$  es viscosidad y  $S$  es la tensión superficial del líquido. La ecuación establece que la cavitación acústica está asociada con la formación de cavidades dentro de un líquido, con "hot spot" en las burbujas, con un tamaño y crecimiento límite, establecido por la viscosidad y tensión superficial del líquido.

$$RR^* + \frac{3}{2}(R)^2 + \frac{4 \sigma R^*}{R} + \frac{2S}{\rho R} = \frac{(p-p_0)}{\rho} \dots\dots\dots \text{Ec. 1.11}$$

Por otro lado, los investigadores Noltingk, Neppiras y Flynn desarrollaron una simple ecuación para estimar la presión teórica (Ec. 1.12) y temperatura máxima (Ec. 1.13) dentro de la burbuja antes del colapso. Donde P es la presión de la burbuja en su máximo tamaño, To es la temperatura de la solución, Pm es la presión total de la solución al inicio del ciclo de compresión.

$$P_{\max} = P \left( \frac{P_m^{(k-1)}}{P} \right)^{\left( \frac{K}{k-1} \right)} \dots\dots\dots \text{Ec. 1.12}$$

$$T_{\max} = T_0 \left( \frac{P_m^{(k-1)}}{P} \right) \dots\dots\dots \text{Ec. 1.13}$$

La amplitud y la frecuencia determinan la magnitud y la velocidad de oscilación del campo de presión, y son fundamentales para la formación y el mantenimiento de las burbujas acústicas. La presión disminuye en la rarefacción, de modo que la temperatura local se vuelve suficiente para que las burbujas de aire disueltas y las cavidades de los bordes se difundan, un proceso conocido como difusión rectificada [64].

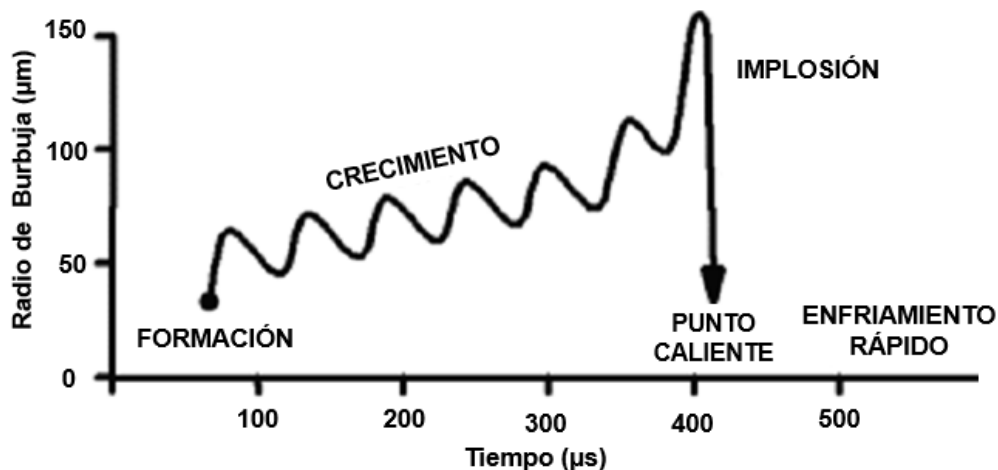
Durante la difusión rectificada, las cavidades de aire se nuclean alrededor de una partícula o conglomerado para formar una cavidad más grande, un subproceso conocido como nucleación.

El proceso de difusión se completa dentro de un ciclo de rarefacción y conduce al crecimiento oscilante de la burbuja. Después de la rarefacción, la burbuja recién nacida se aprieta y se contrae por la presión externa que intenta implosionar. Para una mayor cavitación, la burbuja supera este ciclo de alta presión mediante la adaptación de un tamaño adecuado (Fig. 8). Por otra parte, cuando la presión se aplica por encima de la intensidad crítica, la irradiación ultrasónica puede inducir diferentes reacciones como son de oxidación [65].



Dependiendo de la amplitud y frecuencia aplicadas, el tamaño aumenta de pocos micrómetros a cientos de micrómetros entre la fase de inicio y la final en milisegundos [46,47]. A medida que la burbuja alcanza la compresión en su punto máximo, la presión externa domina y la burbuja implosiona [65].

El tamaño de la burbuja depende generalmente de la presión, amplitud y frecuencia, durante la sono-luminiscencia, los autores comentan un equilibrio en el radio de  $R_0 \sim 4 - 5 \mu\text{m}$ , creciendo a un máximo radio de  $10 R_0 \sim 40-50 \mu\text{m}$  y un colapso a un radio mínimo de  $R_0/10 \sim 0.4-0.5 \mu\text{m}$ . Este proceso es extremadamente rápido, como se muestra en la Fig. 8, el cuál involucra un proceso adiabático por la baja transferencia de calor a la solución en masa; debido a la formación de "hot-spot" (punto caliente) que alcanzan temperaturas y presiones de alrededor de 5000 K y 1000 bar respectivamente; con una velocidad de colapso alrededor de  $\sim 1360 \text{ m/s}$  [64].



**Fig. 8.** Gráfico representativo del ciclo de formación y colapso de las burbujas.

La reacción principal que tiene lugar dentro de la burbuja, donde las partículas pequeñas impulsadas por onda de choque experimentan una transformación estructural drástica tras la colisión mientras que las partículas más grandes participan en colisiones inducidas por la onda de choque y dan lugar a

microyectores, es llamada sonoquímica homogénea, que se basa en la cavitación acústica [63].

Siendo un método basado en soluciones, la cual, también se beneficia de la disolución de precursores orgánicos que se descomponen en compuestos intermedios antes de la sonicación. La descomposición primaria favorece el cambio de entropía deseado y permite el uso de otros métodos basados en soluciones de baja energía [66].

Este tipo de sonoquímica donde los precursores participan para formar un punto de acceso, conocido como sonoquímica primaria, produce una clase extraordinaria de materiales. La parte de la formación del material entra en juego cuando el magma de la materia irrumpe en la solución ambiental después de la implosión. La materia caliente se apaga y se solidifica instantáneamente al entrar en contacto con la solución, mientras se enfría a una velocidad de hasta  $10^{10}$  K / s. La siguiente onda de choque facilita el proceso de enfriamiento ya que distribuye el contenido de la burbuja con una explosión externa de gran alcance. El efecto químico y físico combinado produce nanoestructuras finas con forma, tamaño y propiedad natural inusuales [67].

En segundo lugar, los iones dispersos y los radicales interactúan con la solución e instigan reacciones químicas para dar lugar a otra ruta sonoquímica hacia la síntesis del material, conocida como sonoquímica secundaria. Los materiales formados de esta manera son productos de reacciones químicas que tienen lugar fuera de la burbuja libre de una fuerza física imponente; por lo tanto, presentan propiedades similares a sus contrapartes nano normales [68].

En general, la oxidación sonoquímica de compuestos orgánicos en solución acuosa se produce a través de vías de dos de reacción: (i) los compuestos volátiles se evaporan en la cavidad durante el ciclo de expansión y degradan mediante la reacción pirolítico dentro de la burbuja colapso; (ii) se procede por la reacción de radicales OH con el soluto adsorbido en la superficie de la burbuja. La naturaleza

de la ruta de reacción depende de la volatilidad, hidrofobicidad, y la actividad superficial del compuesto [69].

La sonicación por sí sola no requiere el uso de disolventes alcohólicos. Pero la razón para utilizar una preparación asistida por ultrasonido es promover la mezcla homogénea de los reactivos empleados en la síntesis y la preparación rápida y fácil de los soles bajo estudio [67-66].

### II.V Bioaerosoles

En la atmosfera existen una variedad de líquidos y sólidos que existen como fases dispersas en el aire, llamados colectivamente como aerosoles. Un aerosol es considerado por un sistema de dos fases: solido o partículas de líquido y gas (aire). Los aerosoles de origen biológico juegan un papel vital en el ecosistema de la tierra, particularmente en las interacciones entre la atmosfera, biosfera, clima y salud humana. El transporte aéreo de bacterias, esporas de hongos, polen y otras bio-partículas, son esenciales para la reproducción y dispersión de organismos a través de varios ecosistemas [72].

Dentro del transporte atmosférico, los bioaerosoles experimentan una transformación química y física adicional, el estrés y el envejecimiento biológico tras la interacción con la radiación UV, foto-oxidantes y diversos contaminantes atmosféricos como los son ácidos, óxidos de nitrógeno, compuestos aromáticos y hollín. Los procesos de transformación y envejecimiento de las partículas es llevado de igual forma con la ayuda de las nubes, es decir, a través del proceso de condensación (formación de gotas y de los cristales de las nubes) [73]., donde partículas de bioaerosoles quedan atrapadas en las nubes a través de un proceso continuo de evaporación, en el cuál, las partículas se modifican, hasta ser liberadas por precipitaciones, este proceso es llamado “deposición húmeda, en escala global es el menos importante en impacto ambiental de difusión y sedimentación de las partículas, pero es particularmente relevante con respecto a la calidad del aire y los efectos a la salud en la zona [74].

Una característica importante de los aerosoles es que tienen diferentes tiempos de vida atmosféricos, así mismo tienen tamaños que varían de 2 nm a cientos de micrómetros (4-5  $\mu\text{m}$ ). Sus formas también son variables, sin embargo, un diámetro aerodinámico equivalente es un medio útil para representar su tamaño. La concentración de aerosoles se expresa típicamente en masa de partículas por unidad de volumen de la mezcla ( $\text{mg}/\text{m}^3$  o  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) o número de partículas por unidad de volumen ( $\#/ \text{m}^3$ ) [75].

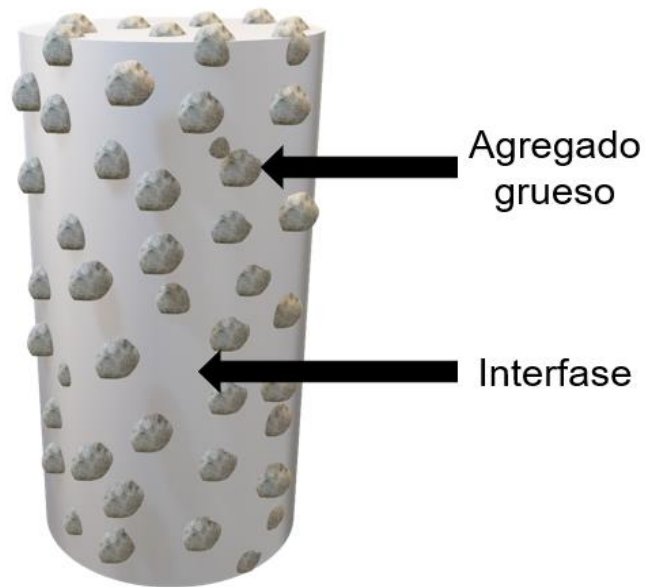
### II.VI Concreto y mortero

El concreto, es el material más omnipresente en el mundo, es un material composito, amorfo, nano y micro estructurado como se muestra en la Fig. 9. Visto de abajo hacia arriba, el concreto a nano-escala es un compuesto de conjuntos moleculares y superficiales (agregados, fibras), enlaces químicos que interactúan a través de reacciones químicas de hidrolisis, fuerzas intermoleculares y difusión interfásica. Las propiedades que caracterizan esta escala son la estructura molecular; grupos funcionales de superficie; longitud del enlace, la fuerza (energía) y la densidad. La estructura de las fases amorfa y cristalina y de los límites de interfase se origina a partir de esta escala [76].

Las propiedades y procesos a nanoescala definen las interacciones que se producen entre partículas y fases a la microescala y los efectos de las cargas de trabajo y el entorno circundante en la macroescala. Los procesos que ocurren en la nanoescala finalmente afectan las propiedades de ingeniería y el rendimiento del material [77].

Investigaciones recientes se han enfocado en la mejora de las propiedades del cemento Portland, el mayor ingrediente de los concretos y morteros, por la combinación de la matriz de cerámica con diferentes nanomateriales, promoviendo que las propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas y catalíticas de las nanopartículas interactúan entre las fibras nanométricas y la matriz de cerámica del

material, con la posibilidad de modificar las propiedades físicas y químicas del cemento, creando nuevos mecanismos de interacción, con aplicaciones factibles en procesos de auto-limpieza y procesos asociados con resistencia a la abrasión [78].



**Fig. 9.** Esquema de composición del mortero.

Se ha estudiado que el empleo de la aplicación de nano-compósitos en industria de construcción civil podría decrecer los impactos ambientales de las actividades industriales sobre el ambiente, además que los nanomateriales pueden ser empleados para reducir y prevenir la toxicidad de las nanopartículas en el medio ambiente de una forma más eficazmente [79].

Recientemente, un nuevo enfoque para la creación de nano-aditivos en compuestos a base de cemento se realiza a partir de la síntesis de nano compósitos compuestos de diferentes nanomateriales ha reunido atención notable. Con base en la literatura, se puede concluir que la combinación de nano-silica que tiene efectos significativos en las propiedades mecánicas de los compuestos de cemento y el dióxido de titanio (que exhibe propiedades de auto-limpieza) puede dar lugar a nano-compuestos que pueden mejorar ambas de estas propiedades cuando se incorporan a compuestos

de base cementosa, aunque hasta ahora no ha habido estudios dedicados a su desempeño en un compuesto cementoso [80].

### CÁPITULO III: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

#### III.I Hipótesis

Sera posible obtener un recubrimiento con propiedades hidrofóbicas y autolimpiable con  $\text{TiO}_2@SiO_2$  por el método sol-gel acoplado a sonoquímica, capaz de disminuir tiempos de reacción, para su aplicación en superficies lisas y rugosas.

#### III.II Objetivo General

Obtener un material nanoestructurado con base en  $SiO_2@TiO_2$  mediante sonoquímica con características hidrofóbicas, autolimpiables y ópticas pertinentes para su aplicación en superficies lisas y rugosas.

#### III.III Objetivos Específicos

- Desarrollar un método de síntesis del compuesto  $SiO_2@TiO_2$  mediante la combinación de sol-gel y sonoquímica que permita tiempos de reacción corto.
- Caracterizar fisicoquímicamente el compuesto mediante TEM (Microscopía electrónica de transmisión), AFM (Microscopía de fuerza atómica), SEM (Microscopía electrónica de barrido), XRD (Difracción de Rayos X), Espectroscopía Raman, Espectroscopía UV-VIS, Espectroscopía IR y Perfilometría.
- Estudiar la interacción  $SiO_2$  agente hidrofóbico y  $TiO_2$  para la diferenciación del proceso hidrofóbico y autolimpiable.
- Determinar la capacidad hidrofóbica mediante mediciones del ángulo de contacto.

### *CÁPITULO III: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS*

- Determinar la capacidad autolimpiable mediante la remoción de un colorante modelo (Rodamina B).
- Establecer el tiempo de vida media del recubrimiento de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  soportado en vidrio.



## CÁPITULO IV: METODOLOGÍA

### IV.I Síntesis del recubrimiento $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ a través del método sol-gel acoplado a sonoquímica

La síntesis del recubrimiento  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  se realizó por la mezcla de dos soles, bajo la asistencia de sonoquímica, y con las siguientes relaciones molares de los reactivos Tetraetil ortosilicato (TEOS, Sigma Aldrich 98%), Alcohol etílico absoluto (98 % Sigma Aldrich), Agua destilada, Polidimetilsiloxano (PDMS, Sigma Aldrich 97%), Iso-propóxido de titanio (97 % Sigma Aldrich) y Ácido Oxálico anhídrido (97 %, Bayer) 1: 5.6: 5.5: 0.15: 0.05: 0.1 respectivamente.

#### Sol de $\text{SiO}_2$

- El sol  $\text{SiO}_2$  se sintetizó bajo la asistencia del equipo de sonoquímica con condiciones de trabajo de 100 % de Cavitación y 20 % de Amplitud, para una solución de agua destilada, alcohol etílico absoluto y ácido oxálico con relación molar de 5.5, 5.5, 0.1 respectivamente, 15 minutos después se agregó gota a gota TEOS, manteniendo las condiciones iniciales de sonoquímica, con un periodo de 3 minutos se agregó PDMS gota a gota, bajo las mismas condiciones de sonoquímica por 3 minutos más.

#### Sol $\text{TiO}_2$

- La preparación del sol se utilizó como precursor iso-propóxido de titanio gota a gota en 2 mL de solvente orgánico alcohol isopropílico (99 % Sigma Aldrich) previamente en agitación y en atmósfera inerte de nitrógeno durante 5 minutos. El sol se dejó en agitación durante 10 minutos (Fig. 10).

#### Mezcla $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

- El sol de  $\text{TiO}_2$  fue agregado en el sol de  $\text{SiO}_2$ , previamente se modificó las condiciones de operación iniciales a 100 % de Cavitación y 60 % de Amplitud,

inmediatamente después se agregó 10 mL de agua destilada a la solución, y se continuo con las condiciones de operación por 10 minutos más como se muestra en la Fig. 11.



**Fig. 10.** Síntesis del sol de  $\text{TiO}_2$ . **Fig. 11.** Síntesis del recubrimiento del  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .

#### IV.II Síntesis del recubrimiento $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ a través del método sol-gel sin sonoquímica.

Empelando los mismos reactivos y relación molar se realizó la síntesis del recubrimiento de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  sin el uso de sonoquímica.

Sol de  $\text{SiO}_2$

- El sol SiO<sub>2</sub> fue sintetizado a partir de una solución de agua destilada, alcohol etílico absoluto y ácido oxálico, 15 minutos después se agregó gota a gota TEOS, para después de 3 minutos agregar PDMS gota a gota, y se mantuvo durante 3 minutos más bajo agitación magnética.

### Sol TiO<sub>2</sub>

- La preparación del sol de TiO<sub>2</sub> fue utilizado como precursor iso-propóxido de titanio gota a gota en 7 mL de solvente orgánico y 7 ml de alcohol isopropílico (99 % Sigma Aldrich) previamente en agitación y en atmosfera inerte de nitrógeno durante 5 minutos. El sol fue dejado en agitación durante 10 minutos.
- Se agregó gota a gota 7 ml de agua destilada, y se mantuvo en agitación durante una hora. El sol fue filtrado y lavado con agua destilada para después, calcinarse a 450 °C durante 3 horas y finalmente molerse.  
Con una relación 2:1 de agua etanol y 0.1 g de TiO<sub>2</sub> se preparó la pintura de TiO<sub>2</sub>.

### Mezcla SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>

- El sol SiO<sub>2</sub> fue sintetizado a partir de una solución de agua destilada, alcohol etílico absoluto y ácido oxálico, 15 minutos después se agregó gota a gota TEOS, para después de 3 minutos agregar PDMS gota a gota, y se mantuvo durante 3 minutos más bajo agitación magnética. Después se agregó 0.1 g de TiO<sub>2</sub> y mantener en agitación magnética durante 10 minutos.

### IV.III Caracterización Física

La morfología de la muestra de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  fue analizada empleando la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM), empleando el microscopio JEOL JEM-1010, con un voltaje de aceleración de 200 kV; Y el análisis morfológico fue complementado con la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) y el análisis elemental, empleando el microscopio JEOL JSM-6060 LV, con un voltaje de aceleración de 15 kV.

El análisis topográfico de la superficie del recubrimiento  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  se realizó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) empleando el equipo Bruker Dimension edge con ScanAsyst, utilizando el modo tapping con una punta de silicio (26 N/m).

El análisis cristalino de la muestra se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD) se llevó a cabo con el equipo de Bruker D8 equipado con un tubo de cobre sellado para generar radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) con ángulos de  $10 < 2\theta < 80^\circ$  en paso de  $0.01^\circ$ . Para analizar las vibraciones de red del recubrimiento  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  se empleó la técnica de Raman se realizó con el equipo LabRAM HR Horiba Scientific con un láser NdYGA ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ). Las muestras se analizaron con una potencia de 6 mW sobre un área de un diámetro de  $1.5 \mu\text{m}$ , con un microscopio con objetivo de 10X.

El análisis de transmitancia del recubrimiento de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  sobre el vidrio fue realizado a través de UV-Vis utilizando el espectrofotómetro Cary 500 UV-Vis NIR con un rango de longitud de ondas de 350 a 800 nm.

El análisis de perfilometría del recubrimiento fue realizado empleando el equipo Dektak 6M Stylus Profiler, empleando una punta de diamante de  $6 \mu\text{m}$  y con una fuerza de 8 mgf y a través el Microscopio digital modelo VH 2500R, marca Keyence se realizó un análisis óptico de la superficie del recubrimiento.

La medición del ángulo de contacto del recubrimiento de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  se realizó empleando el equipo de tensiómetro óptico Drop Shape Analyzer–DSA100W Krüss, donde la unidad de dosificación del equipo produce gotas de agua destilada (10  $\mu\text{L}$ ), en condiciones estándar, empleando una aguja de acero inoxidable modelo NE60.

#### IV.IV Diseño de mezcla para la preparación de Mortero

El diseño de la mezcla de mortero se realizó empleando la teoría establecida por Tecnología del Concreto y del Mortero [71][80]. El cuál especifica la determinación de las propiedades físicas de los materiales mostrados en la Tabla 1, la caracterización del material (agregados, cemento y agua) y los pasos para el diseño de la mezcla del mortero, así mismo las etapas de diseño de mezclas:

- Fluidez de mortero.
- Resistencia a la compresión del mortero.
- Relación agua/cemento.
- Contenido de cemento.
- Contenido de agua.
- Contenido del agregado.

**Tabla 1.** Propiedades de los componentes de diseño de mezclas de mortero.

Componente	Propiedad
Cemento	Peso específico
	Densidad de Bulk suelto
Agua	Densidad
Agregado Fino	Análisis granulométrico
	Módulo de finura
	Densidad aparente seca

Las proporciones de los componentes de la mezcla de motero se muestran en la Tabla 2, datos obtenidos de la metodología implementada en la investigación de

tesis de grado de V. Gris [83]. Con base en las normas ASTM C192/192M, como método de fabricación de los morteros. Las cuales establecen los tiempos de adición de los agregados y tiempo de mezcla.

**Tabla 2.** Componentes y proporciones para la mezcla de mortero.

<b>Material</b>	<b>Agua</b>	<b>Cemento</b>	<b>Agregado</b>	<b>Suma</b>
<i>Proporciones</i>	0.59	1.00	2.66	
<i>Masa (Kg)</i>	324.00	549.00	1421.40	
<i>Volumen Absoluto (dm<sup>3</sup>)</i>	324.00	186.70	489.30	1000.00

Dicha mezcla fue diseñada con las siguientes características: Fluidez de mortero 108 %, resistencia a la compresión 25 MPa, y una relación de agua cemento 0.59 [83].

Dichas características se establecen para morteros tipo S, con resistencia mínima de 12.5 MPa, los cuales son empleados en mamposterías, pañetas y revestimientos; bajo condiciones de cero vibraciones y colocación manual (palas y palustre).

#### IV.V Metodología de mortero.

Realizando un ajuste de cantidades de agua, cemento y agregado fino (Tabla 3), a partir de la Tabla 3, empleando una mezcladora Horbat de 80 l (Fig. 12), se realizó el mezclado de los agregados como lo establece la norma ASTM C-305-99:

**Tabla 3.** Proporciones ajustadas de los componentes para el mortero

<b>Material</b>	<b>Masa (Kg)/100 l</b>	<b>Masa (kg)/10 l+ 20 %</b>
<i>Agua</i>	324.00	3.89
<i>Cemento</i>	549.00	5.59
<i>Agregado fino</i>	1421.40	17.05

Agregar el agua a la mezcladora, depositar el cemento en el agua y dejar 30 s, después comenzar a agitar a velocidad baja por 30 s, agregar el agregado fino y continuar mezclando durante 60 s, bajo las mismas condiciones, después reiniciar la mezcladora y comenzar a mezclar a alta velocidad durante 90 s (Fig. 13).

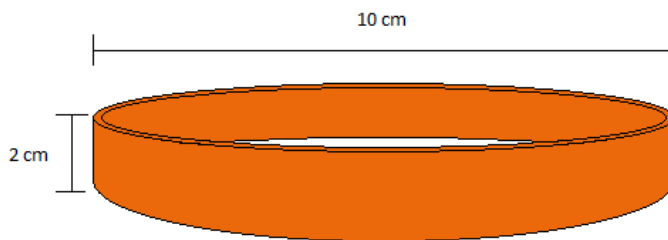


**Fig. 12.** Mezcladora Horbat de 80 l. **Fig. 13.** Mezcla del mortero.

#### IV. VI Elaboración de muestras de mortero

A partir de un tubo de PVC de 10 cm (3 in) de diámetro se diseccionaron moldes de 2 cm de ancho cada uno como se muestra en la Fig. 14. Los moldes fueron cortados empleando un torno previamente programado en el Centro de Automatización de Procesos de la Pontificia Universidad Javeriana de Cali. Después de ser cortados, los moldes fueron ubicados en una superficie de madera recubierta con una lámina de acetato, para asegurar una superficie libre de irregularidades en cada uno de los moldes [83].

El método de llenado de los morteros; consistió en aplicar una primera capa de mortero, que cubriera la mitad del molde; para poder apisonar el mortero con 24 golpes uniformemente distribuidos en cuatro rondas de seis golpes en cada una, se repitió el mismo proceso en la segunda capa, hasta la superficie. La superficie del mortero fue alisada con un palustre, retirando el exceso con movimiento de cizalla.



**Fig. 14.** Modelo a escala del diseño de los moldes para los morteros.

Las muestras se dejaron secar en un cuarto húmedo durante 24 horas como se muestra en la Fig. 15, para después desencofrarlos de los moldes de PVC. Los morteros fueron llevados a un cuarto de humedad, donde fueron sumergidos en agua durante 28 días.

Finalmente, los morteros fueron lavados con agua corriente y calcinados en un horno de convección a 200 °C durante 24 horas, con el fin de obtener una superficie libre de agentes de contaminantes. El resultado final de los morteros se muestra en la Fig. 16.





**Fig. 16.** Moldes de PVC con mortero terminados.



**Fig. 16.** Morteros finales, después del tratamiento térmico.

### IV.VII Evaluación fotocatalítica

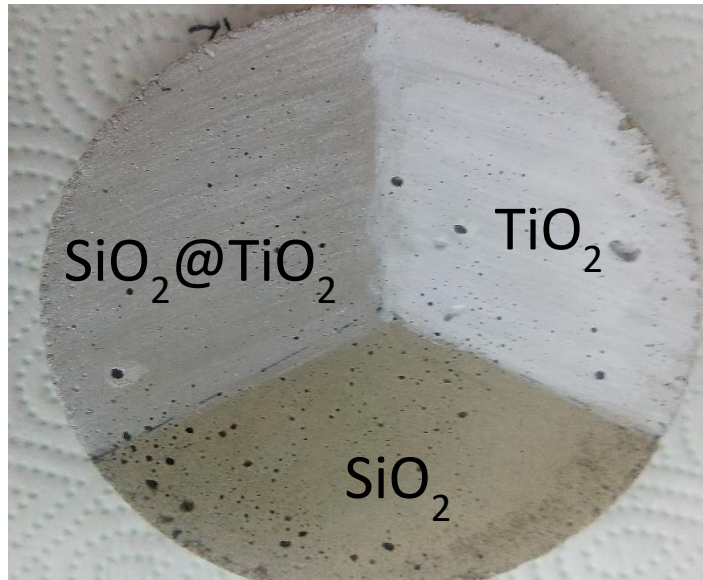
La evaluación de la actividad fotocatalítica fue evaluada por un método indirecto a través de la medición de la purificación de los medios aire y superficie, empleando como colorante modelo Rodamina B (RhB,  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ ) con la concentración de 50 ppm.

La aplicación de los recubrimientos de  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $SiO_2@TiO_2$  sin sonoquímica y  $SiO_2@TiO_2$  con sonoquímica (Fig. 17), fue aplicado sobre las superficies de las muestras de mortero a través del método de pintado; colocando dos capas de los recubrimientos en cada uno de los morteros (aprox. 1 mL en total), con un tiempo de secado de 1 hora aproximadamente. Mediante el uso de una pipeta transfer se aplicó la RhB en 3 posiciones estandarizadas de la superficie de los morteros recubiertos, dejándose secar durante toda la noche.

Después, las muestras contaminadas fueron expuestas a irradiación UV-A (4 y 26 horas) tiempos establecidos por la norma española UNI 11259:2008, dicha norma establece las siguientes condiciones fotocatalíticas (Ec.1.11-1.12), que determinan si el material es fotocatalítico después de estar bajo irradiación UV-A.

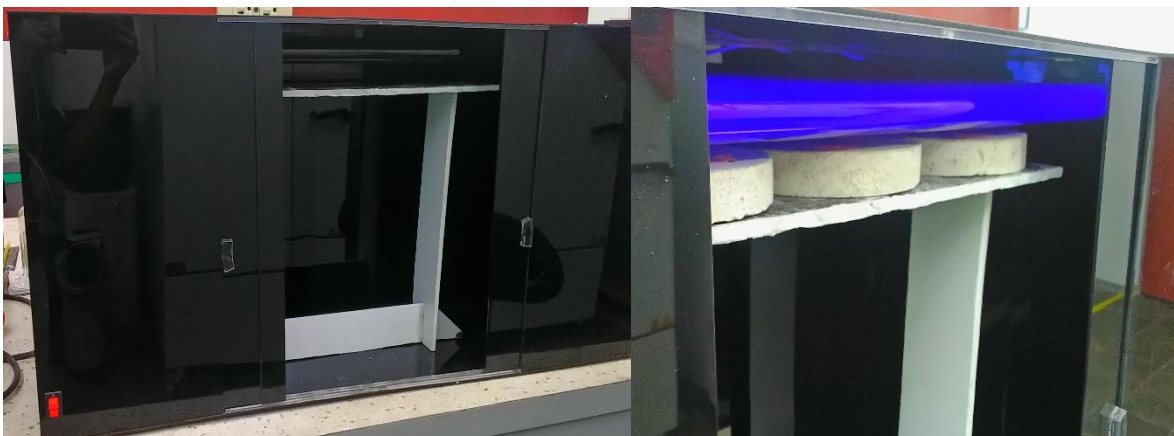
$R_4 > 20\%$ .....Ec. 1.11

$R_{26} > 50\%$ ..... Ec.1.12



**Fig. 17.** Muestra de mortero recubierta con  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  sin sonoquímica.

Se empleó el reactor fotocatalítico con irradiación UV-A de la Universidad del Valle (Cali, Colombia) (Fig. 18) [84]. A través de dos lámparas de mercurio Electrolux T8 20 W/BLB, estas lámparas emiten rayos con longitud de onda de 360 nm y una intensidad de  $10.3 \text{ W/m}^2$  a 5 mm de distancia como se muestra en la Fig. 19.



**Fig. 19.** Reactor fotocatalítico UV-A con lámparas Electrolux T8 20 W/BLB.

**Fig. 19.** Muestras en el reactor fotocatalítico con una distancia de 5 mm.

Los cambios de color a 0 horas, 4 horas y 26 horas fueron censados empleando el espectrofotómetro portátil X-Rite, Ci60 Fig. 20. El cual, expresa las lecturas en coordenadas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  del sistema CIE LAB Fig. 21 [85]. Donde la coordenada  $L^*$  representa el rango de unidades desde blanco y negro, la coordenada  $a^*$ , el rango de colores entre rojo y verde; la coordenada  $b^*$ , el rango de colores amarillo y azul. Para determinar la remoción del colorante (Rodamina B) la coordenada  $a^*$  es el parámetro de comparación, antes (0 horas) y después (4 y 26 horas) de la irradiación de la muestra.



Fig. 21. Espectrofotómetro portátil X-Rite Ci60.

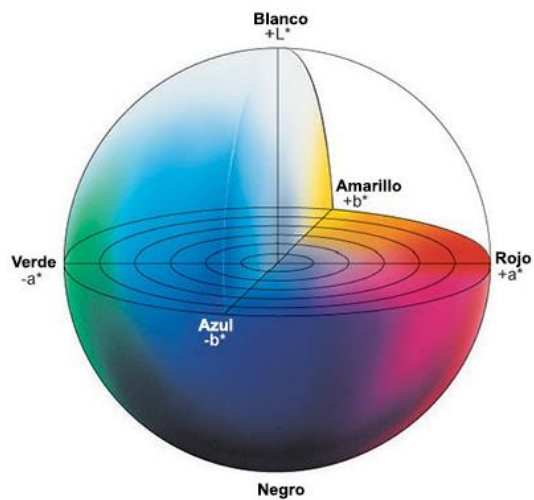


Fig. 21. Sistema CIE LAB de colorimetría.

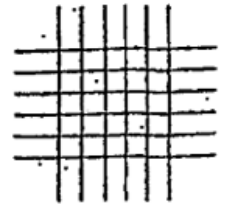
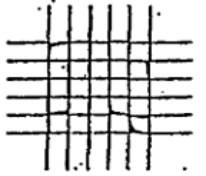
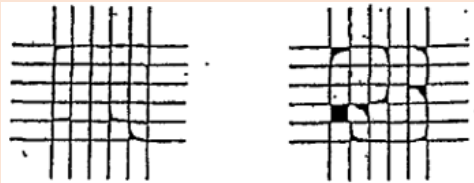
#### IV.VIII Capacidad hidrofóbica

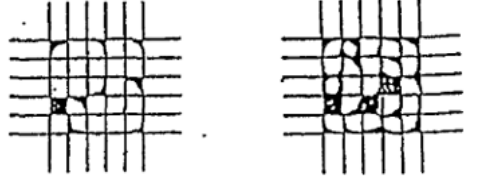
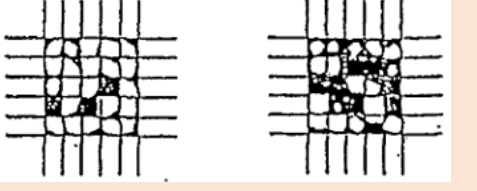
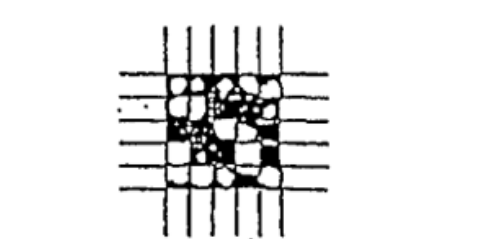
La medición del ángulo de contacto del recubrimiento de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  se realizó empleando el equipo de tensiómetro óptico Drop Shape Analyzer–DSA100W Krüss, donde la unidad de dosificación del equipo produce gotas de agua destilada con un volumen ajustado con precisión (10  $\mu\text{L}$ ), en condiciones estándar, empleando una aguja de acero inoxidable modelo NE60. Utilizando el método “*rising drop*”.

IV.IX Durabilidad

La durabilidad de los recubrimientos fue analizada a través del test de adherencia establecido por la norma ASTM-3359 [75-76-77]. Realizando el test correspondiente para películas con espesores iguales o menores a 2 milímetros. Se trazo una cuadrícula de 1 mm\*1 mm realizando once cortes con una longitud de 20 milímetros (3/4”), verificando una homogeneidad en los trazos realizando, retirando la suciedad de la superficie. Colocar 3 in de cinta scotch en el centro de la cuadrícula y presionarla con un borrador, el cambio de color en la superficie es señal de un contacto completo. Después la cinta fue removida en sentido opuesto a la aplicación formando un ángulo de 180 °. Después el área recubierta removida es comparada con los parámetros establecidos por la norma ASTM-3359 como se muestra en la Tabla 4 [86].

**Tabla 4.** Patrones de desprendimiento de recubrimiento en la superficie según la norma ASTM-3359-02.

Clasificación	Porcentaje de área removida	Superficie de área de corte con rango de desprendimiento por porciento
5B	0 % Sin remoción	
4B	Menos de 5 %	
3B	5 - 15 %	

<b>2B</b>	15 - 35 %	
<b>1B</b>	35 - 65 %	
<b>0B</b>	Más de 65 %	

#### IV.X Pruebas de intemperismo

Las muestras de vidrio recubiertas con el recubrimiento  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  aplicado por medio de inmersión. Las muestras fueron irradiadas en un panel Xe-3-H equipado con 3 tubos de Xe, irradiancia específica de  $0.55 \text{ Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$  a 340 nm. El equipo Q-Sun Xe-3 simula los efectos de intemperismo acelerados como son luz solar, lluvia y drásticos cambios de temperatura aplicable a pinturas o recubrimientos exteriores. El ciclo completo tiene cuatro etapas como se muestra en la Tabla 5, dicho ciclo está basado en la norma SAE J2527 [89].

**Tabla 5.** Especificaciones de cada etapa de un ciclo en la cámara de intemperismo.

<b>Etapas</b>	<b>Luz</b>	<b>Oscuridad</b>	<b>Espray</b>
<b>1</b>	No aplicable	60 min.	Frente y atrás
<b>2</b>	40 min/ $1.32\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$	No aplicable	No aplicable
<b>3</b>	20 min/ $0.66\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$	No aplicable	Frente
<b>4</b>	60 min/ $1.98\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$	No aplicable	No aplicable

## CÁPITULO V: ANÁLISIS Y RESULTADOS

### V.I CARACTERIZACIÓN FÍSICA

#### V.I.I. Microscopía electrónica de trasmisión (TEM)

La Fig. 22 muestra las imágenes TEM de la muestra del recubrimiento del  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  con una ampliación de 10X. es posible observar láminas de los aglomerados formados con  $\text{SiO}_2$  amorfo con tamaños de partícula variantes, de 20 a 600 nm a causa de la existencia de esta fase cristalina. Por otro lado, el  $\text{TiO}_2$  no es posible identificarse encubierto por el  $\text{SiO}_2$ , señalándolo como el sustrato.

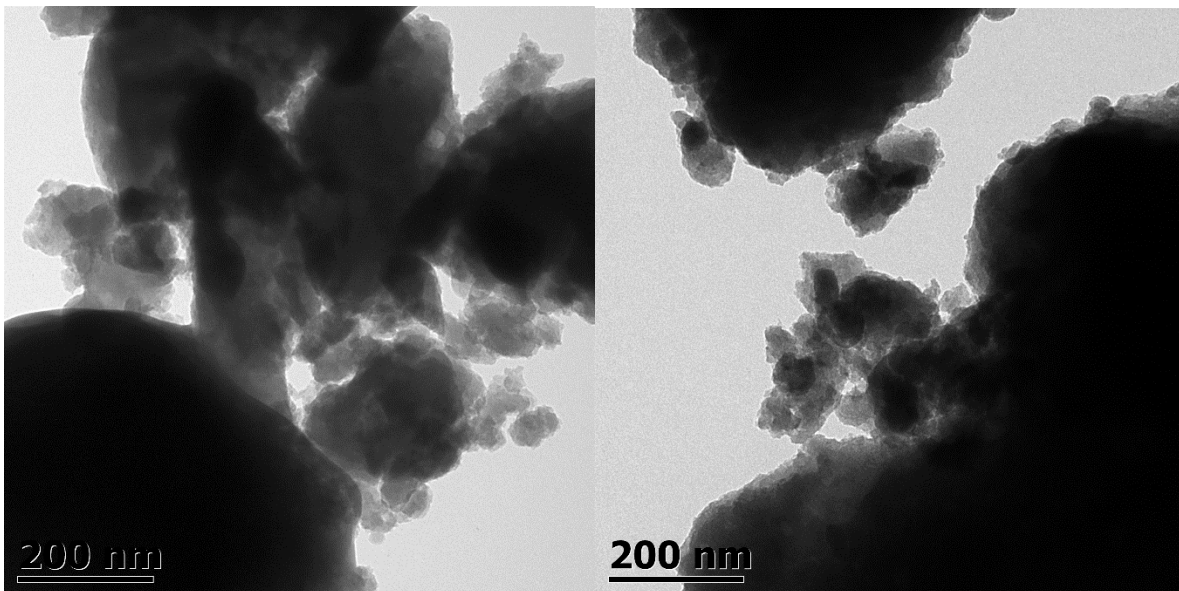


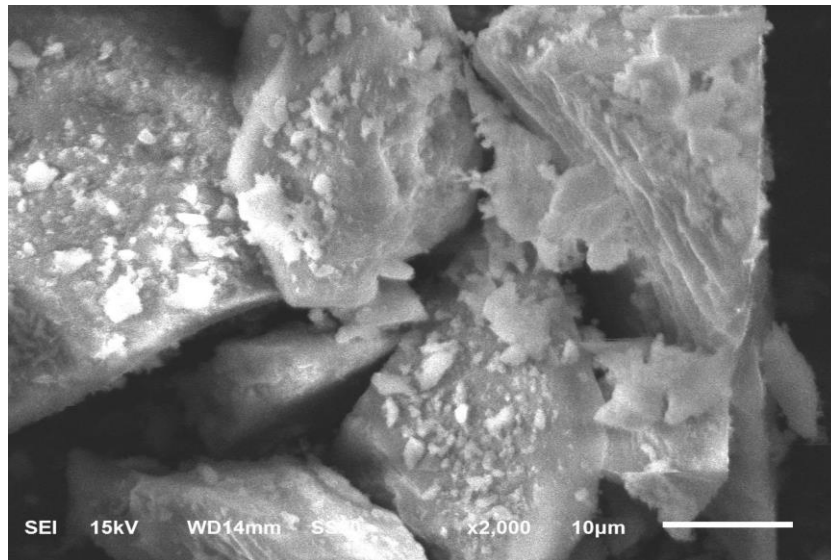
Fig. 22. Micrografías de TEM de la muestra de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  en polvo.

#### V.I.II. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de la superficie fue observada con SEM con una magnificación de 2000 X como se muestra en la Fig. 23, claramente se observa una geometría amorfa, con un tamaño de cristal aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , conformado por laminadas y en la parte superior con crecimiento de pequeños cristales amorfos.

Esta morfología es atribuida al uso de sonoquímica, debido a que el uso de irradiación ultrasónica en un sistema suspendido, llega a causar aglomeración y nucleación de los cristales [90].

Por otra parte, la micrografía no muestra nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , simplemente el  $\text{SiO}_2$  amorfo.



**Fig. 23.** Microscopía de SEM de la muestra de  $\text{SiO}_2@TiO_2$  en polvo.

### V.I.III. Espectroscopía de rayos X de energía retro dispersada (EDS)

La composición elemental del recubrimiento  $\text{SiO}_2@TiO_2$  fue determinada con el mapeo de la superficie (EDS) Fig. 24 (A, D), con la clara presencia de Silicio (Fig. \*\* B, azul), Titanio (Fig. 24 C, rojo), Oxígeno (Fig. 24-D, verde) como elementos, sobre toda la superficie (Fig. 24-A). Además, el gráfico de la Fig. 25 indica las señales en el espectro de los elementos Ti, O y Si.

Por otra parte, la Fig. 26 muestra que el dióxido de silicio cubre totalmente la superficie, a tal grado que llega a cubrir el 80 % del  $\text{TiO}_2$ . Razón por la cual no es posible ver las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en las otras técnicas microscópicas.

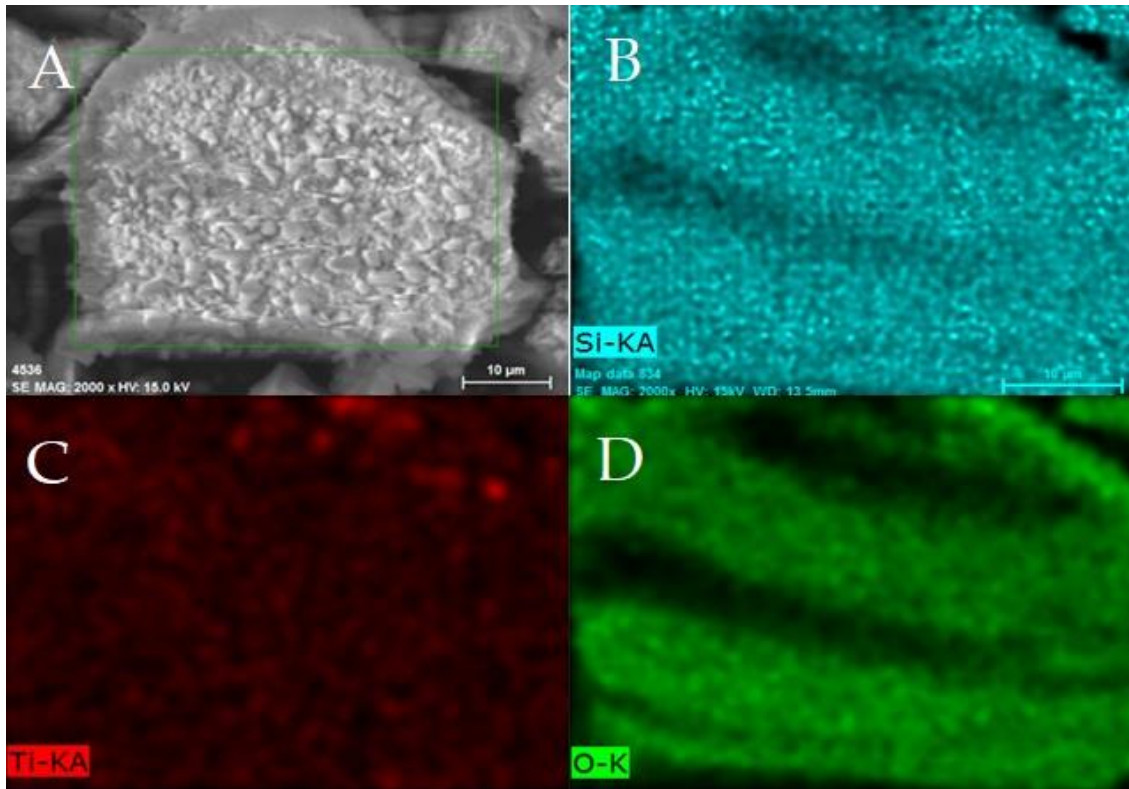


Fig. 26. Análisis EDS donde A) EDS área, B) Silicio, C) Titanio y D) Oxígeno.

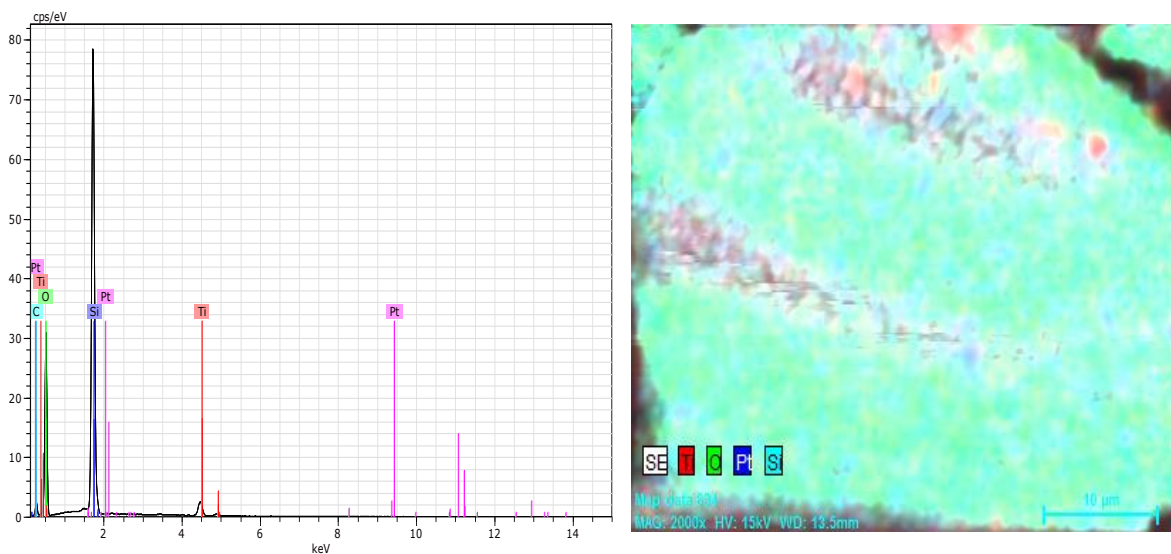


Fig. 25. Análisis elemental del recubrimiento de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$

Fig. 25. Mapeo elemental del recubrimiento de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$

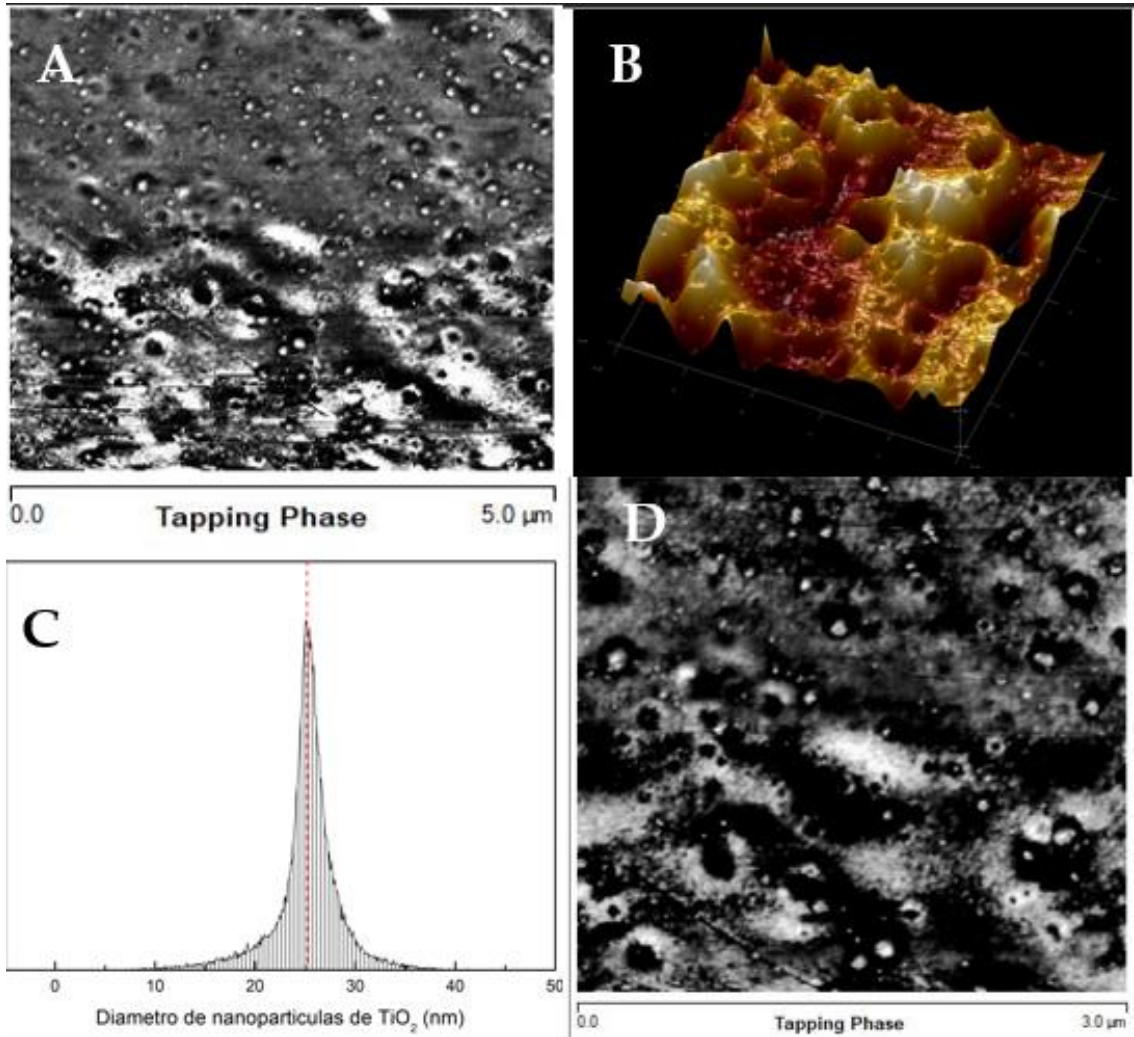


### V.I.IV. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El estudio de la topografía de la superficie se muestra en la Fig. 27 A-D las vistas superiores de  $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$  en 2D, donde es fácil observar una superficie rugosa y con depresiones craterosas, en los cuales, al centro se depositan las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , revelando que las nanopartículas se encuentran dispersadas homogéneamente en la superficie, tal y como se observa en las Fig. 27 A-D. En la Fig. 27 B corresponde a la superficie 3D con vista de  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ , la topografía revela una rugosidad superficial, caracterizándose con picos anchos y pequeños, distribuidos homogéneamente sobre toda la superficie, otorgándole propiedades hidrofóbicas, tal y como lo menciona la teoría de Wenzel [40].

Investigaciones anteriores indican que el híbrido formado por el  $\text{SiO}_2$ -PDMS, genera dos escalas de rugosidad, correspondiente al  $\text{SiO}_2$  y el PDMS, destacando considerablemente la rugosidad proporcionada por el PDMS, indicando que a una mayor concentración de PDMS, genera una superficie con alta rugosidad y una reducción en la energía superficial [91].

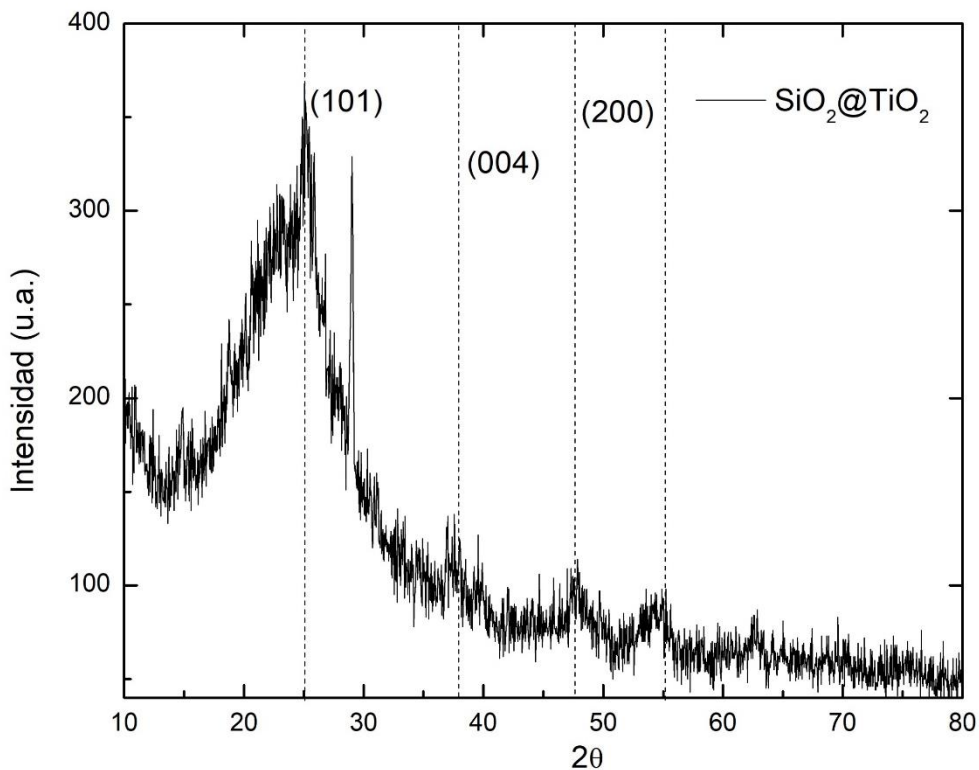
La formación de las dos escalas de rugosidades ( $\text{SiO}_2$  y PDMS) son causantes de una baja histéresis, que origina propiedades hidrofóbicas y autolimpiables (efecto Loto) [80,91]. Finalmente, la Fig. 27-C muestra el gráfico de la distribución normal de las nanopartículas de dióxido de titanio en el recubrimiento, corroborando un tamaño homogéneo en las nanopartículas de 23.43 nm.



**Fig. 27.** Imágenes de AFM-2D (A-D); imagen 3D AFM (B); distribución normal de las nanoparticulas de TiO<sub>2</sub> en el recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>.

V.I.V. Difracción de rayos X (XRD)

En la Fig. 28 se muestra el difractograma del recubrimiento en polvo de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ , el cual se observa el pico de alta intensidad de dióxido de silicio a  $24^\circ$ , característico de la fase amorfa [94]. Las señales observadas en  $12.8^\circ$  y  $22.6^\circ$  son características del PDMS [95]. Las señales del dióxido de titanio están presentes en los picos de  $27.3^\circ$  y  $54.5^\circ$  son característicos de la fase cristalina Rutilo y los picos de  $25.3^\circ$ ,  $38.6^\circ$  y  $48.08^\circ$  indican la presencia de la fase cristalina Anatasa.



**Fig. 28.** Difractograma de Rayos X de la muestra de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  en polvo.

Los resultados indicaron reflexiones que corresponden al dióxido de silicio con señales muy intensas que cubren los picos de los demás compuestos. La definición del espectro es asociada a la baja cristalinidad del material, al ser un compuesto amorfo por su matriz de dióxido de silicio

Bajo la ecuación de Scherrer (Ec.1.13) [96], se determinó el tamaño del cristal de 13 nm indicativo de la morfología del sustrato del dióxido de silicio es predominante.

$$d = \frac{0.91\lambda}{b \cos \theta_m} \dots \dots \dots \text{Ec 1.13}$$

### V.I.VI.. Espectroscopía Raman

El análisis raman muestra las vibraciones de cuatro espectros diferentes, que muestran la evolución de la estructura cristalina al ser modificada con la adición de dióxido de titanio y PDMS, reconociendo como sustrato inicial el dióxido de silicio.

La Fig. 29 se muestra el espectro de dióxido de silicio en fase cristalina amorfa, con vibraciones en los modos  $80 \text{ cm}^{-1}$ ,  $90 \text{ cm}^{-1}$ ,  $450 \text{ cm}^{-1}$  y  $980 \text{ cm}^{-1}$ . Dicho espectro es modificado con la adición del PDMS él cual modifica el ruido (fluorescencia) y definición del espectro. La disminución de algunas de las vibraciones propias del dióxido de silicio, se deben a las vibraciones características del PDMS y del dióxido de titanio. La señal en  $680 \text{ cm}^{-1}$  que aparece en el espectro de  $\text{SiO}_2$ -PDMS es propia

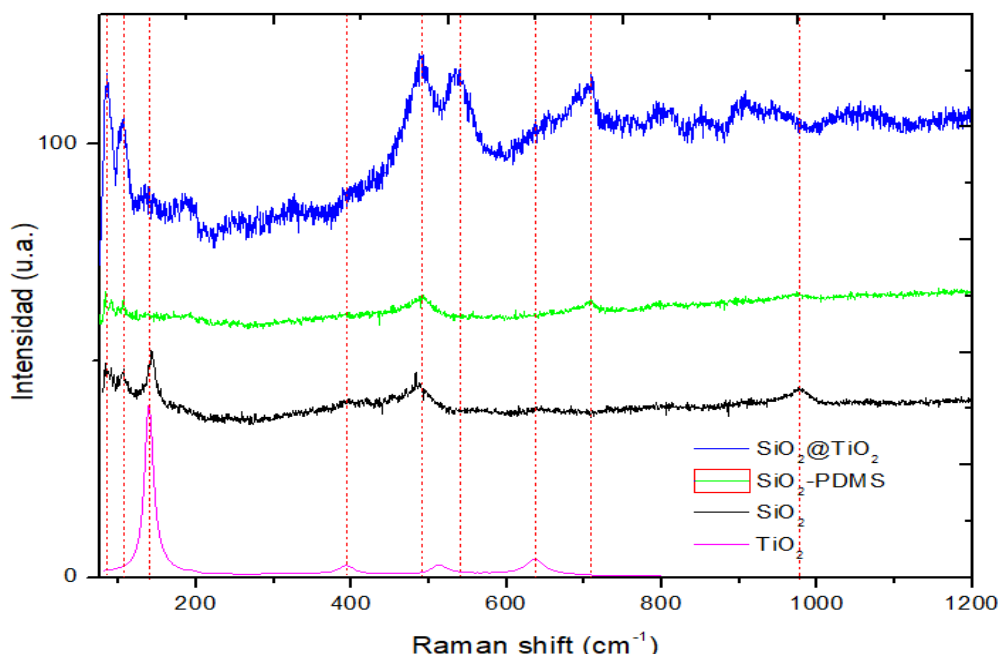


Fig. 29. Espectro raman de la muestra de  $\text{SiO}_2@TiO_2$  en polvo.

del PDMS al observar que el espectro de SiO<sub>2</sub> no estaba presente y no es correspondiente del dióxido de titanio.

El espectro del recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> presenta un espectro con la aparición de nuevas señales y un aumento de ruido en la muestra.

La falta de vibraciones del dióxido de titanio en el espectro se debe a que las señales del SiO<sub>2</sub> son más fuertes que logran traslaparse y ocultar las mismas. Como es el caso de la señal en 193 cm<sup>-1</sup> del dióxido de titanio en fase Anatasa, que coincide con una de las señales del SiO<sub>2</sub>, además que las pequeñas cantidades que existe en el recubrimiento de dióxido de titanio ocasiona señales más débiles.

### V.I.VII. Espectroscopía IR

En la Fig. 30 se muestra el espectro FT-IR del recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> en estado de polvo, dentro del rango de 4000 a 600 cm<sup>-1</sup>.

En el espectro la ancha banda de 3000-3700 cm<sup>-1</sup> corresponde al enlace O-H que se extiende desde el agua absorbida y etanol. Mientras que la ancha banda de 1000 hasta 1200 cm<sup>-1</sup> corresponde a una sobre transposición de señales de las interacciones del TEOS y el alcohol etílico (EtOH), dichas señales indican formación y rupturas de enlaces que generan, una completa hidrolisis y una remoción efectiva del Et-OH [79,81,88].

Este hecho puede ser verificado por la ausencia de las señales en 3000-2800 cm<sup>-1</sup> y 878 cm<sup>-1</sup>, esta última, es la señal característica del Et-OH, por sus vibraciones de estiramiento de los enlaces C-C y C-O [100]. por otro lado la banda de 1300 hasta 1450, indica una transposición de los picos de las vibraciones de los enlaces entre TEOS y EtOH (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>), indicando la hidrolisis completa de la reacción, al ser esta región pequeña [97].

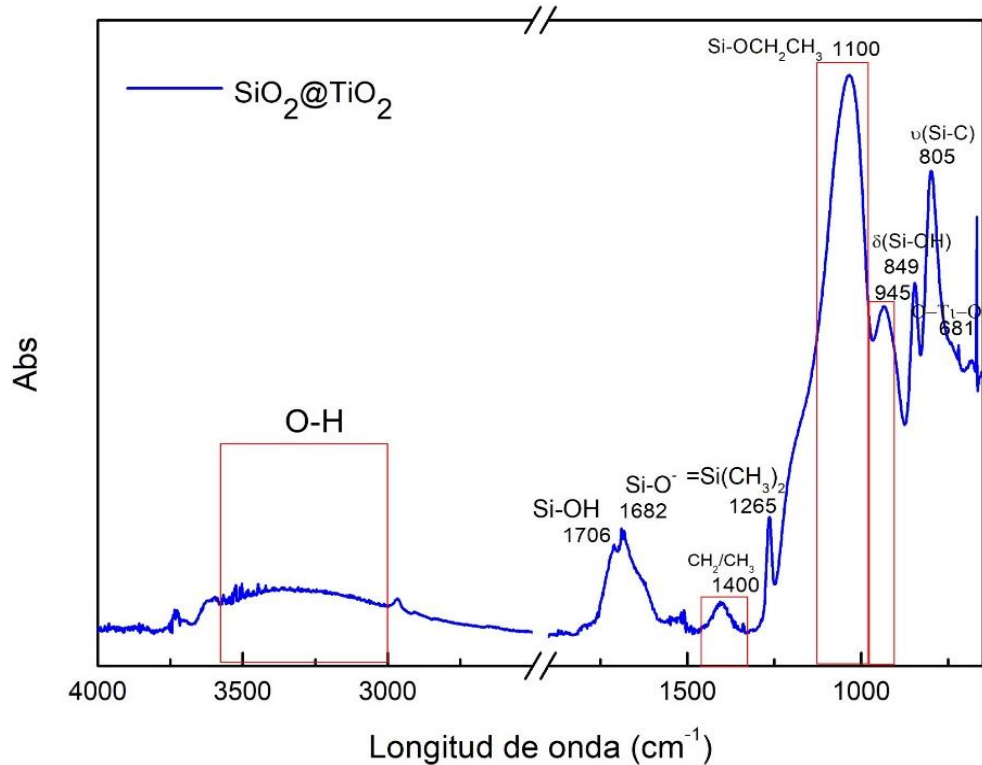


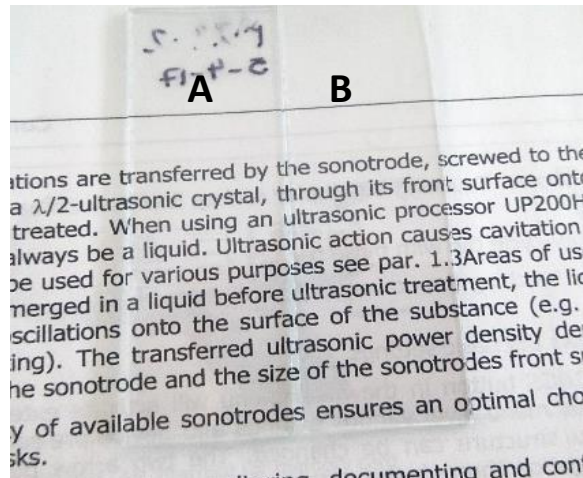
Fig. 30. Espectro FTIR del recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> en polvo.

Por otro parte, las señales en 1261 cm<sup>-1</sup> y 693 cm<sup>-1</sup>, son señales características, la primera corresponde al doblamiento simétrico de los grupos CH<sub>3</sub> en Si-(CH<sub>3</sub>) y la segunda es el estiramiento simétrico de los enlaces Si-C, propios del PDMS, mientras que la banda localizada en 805 cm<sup>-1</sup> corresponde al estiramiento asimétrico del enlace Si-C del PDMS. Debido que esta cadena está dentro de la posición, indica que no hay rompimiento de la cadena lineal del PDMS. Mientras que, la señal en 849 cm<sup>-1</sup> indica la copolimerización del PDMS con TEOS/TiO<sub>2</sub> [101].

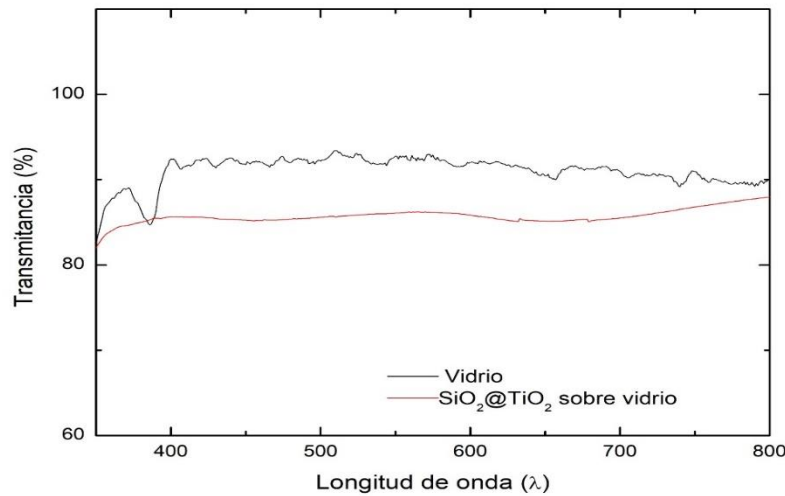
La vibración del 945 cm<sup>-1</sup> representa el estiramiento de tijera de los enlaces Si-OH a baja frecuencia hasta 935 cm<sup>-1</sup> debido a la incorporación del TiO<sub>2</sub> en la red de la silica, indicándose en el rango de 910-960 cm<sup>-1</sup>. Por otro lado, la señal 681 cm<sup>-1</sup> es característico del TiO<sub>2</sub> mostrando los enlaces simétricos O-Ti-O [84-85].

### V.I.VIII. Espectroscopía UV-Vis

El recubrimiento de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  muestra una alta transparencia al ser colocado en el vidrio sin mostrar cambios visuales en el vidrio, como se muestra en la Fig. 31, donde se muestra una comparativa de un vidrio con recubrimiento Fig. 31-A y un vidrio sin recubrir Fig. 31-B, la diferencia es imperceptible al ojo humano, permitiendo leer las letras debajo del cristal fácilmente. La Fig. 32 muestra el espectro de transmisión de muestras de vidrio recubiertas con  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  con referencia a un blanco (vidrio sin recubrir). El sustrato de vidrio tiene una transmisión de 92-93 % (línea negra), mientras que el sustrato de vidrio recubierto con  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  muestra una transmisión de 85 %. Los resultados muestran la dependencia de la transmitancia con respecto al recubrimiento de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ . El método de aplicación del recubrimiento fue inmersión.



**Fig. 31.** Comparación de la transparencia del recubrimiento  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$



**Fig. 32.** Espectro de trasmisión por UV-Vis

### V.I.IX.. Perfilometría

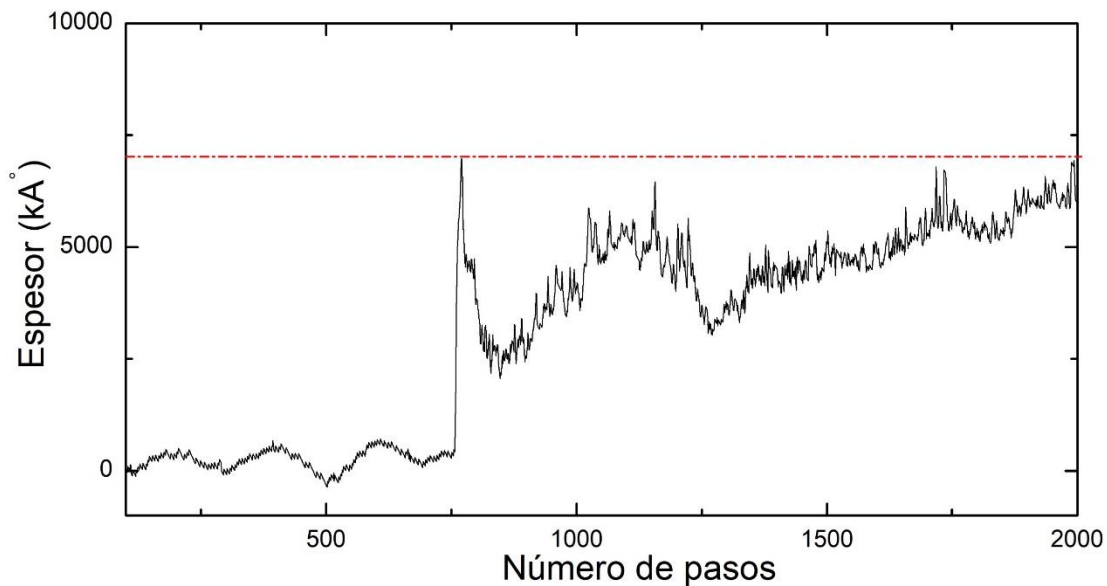
El análisis de perfilometría como se indica en la Fig. 34 la cuál muestra un gráfico de distancia con respecto a grosor de la superficie, con respecto al grafico se determinó el grosor del recubrimiento sobre el vidrio, con respecto al cambio de la superficie del recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> y la superficie del vidrio. El recubrimiento tiene un grosor promedio entre de 705 -650 μm, con un cambio visual que no es apreciable a simple vista, para lograr ver un cambio con respecto a la superficie del vidrio y el recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> se utilizó el microscópico óptico KEYENCE, a un objetivo de 1000X se logra apreciar un cambio de textura en la superficie como se muestra en la Fig. 34.

Del análisis de perfilometría se obtuvieron los coeficientes de rugosidad Ra y Rq, factores que determinan el perfil de rugosidad de la superficie[86-87], los valores de Ra y Rq son 180 μm y 225 μm respectivamente, dentro de la escala de valores de Ra indica un valor alto, clasificando como una superficie en bruto, características de piezas fundidas estampadas fundidas. La relación entre Ra y Rq es de 20 %

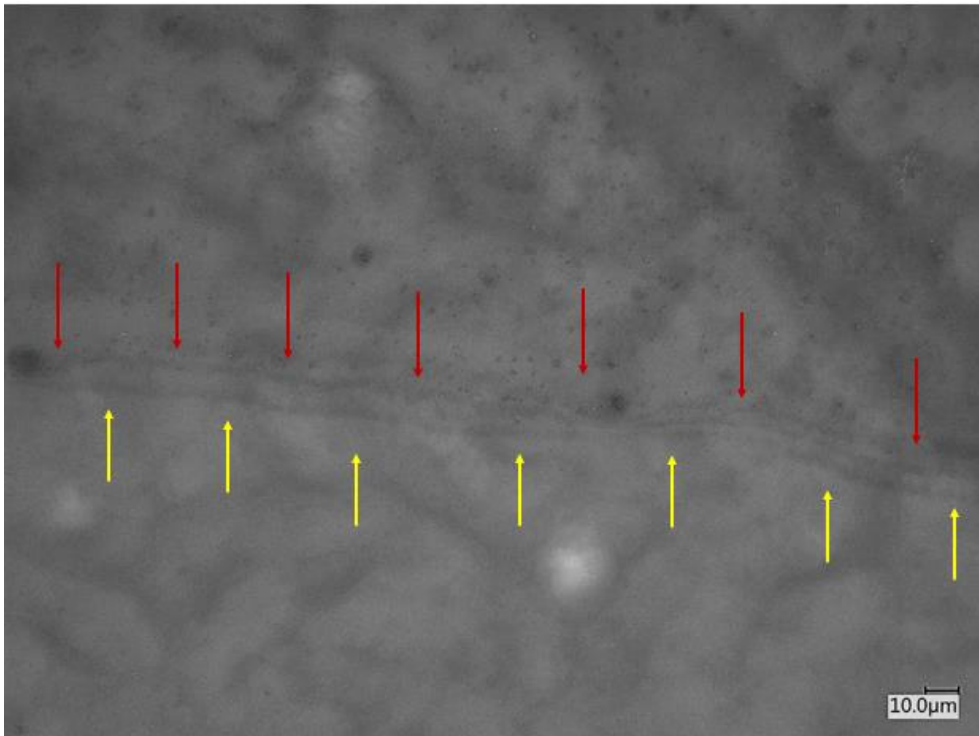


indicando una reproducibilidad de la superficie (<11 %) y por ende señala una homogeneidad en la superficie [105].

Esta alta rugosidad es causada por el propio PDMS y la formación de las nanoparticulas. El PDMS produce en la superficie picos anchos, debido al comportamiento elástico de la cadena polimérica del PDMS, que se contraen durante el secado del recubrimiento, además que el crecimiento de las nanoparticulas de  $\text{TiO}_2$  en la matriz del recubrimiento promueve la separación de los dominios (picos), creando nanoclusters.



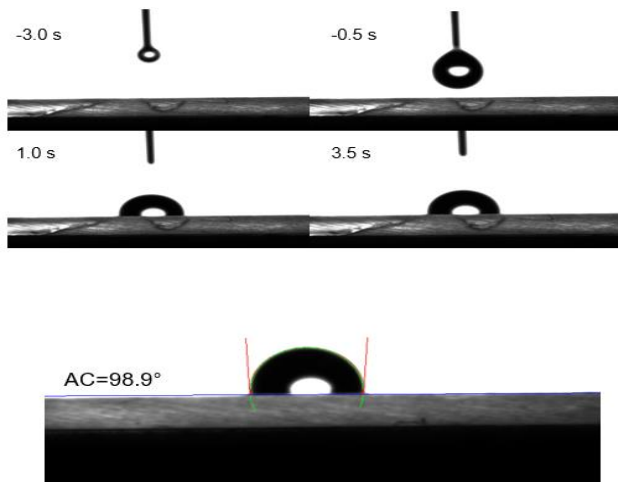
**Fig. 33.** Gráfico de perfilometría del recubrimiento  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$



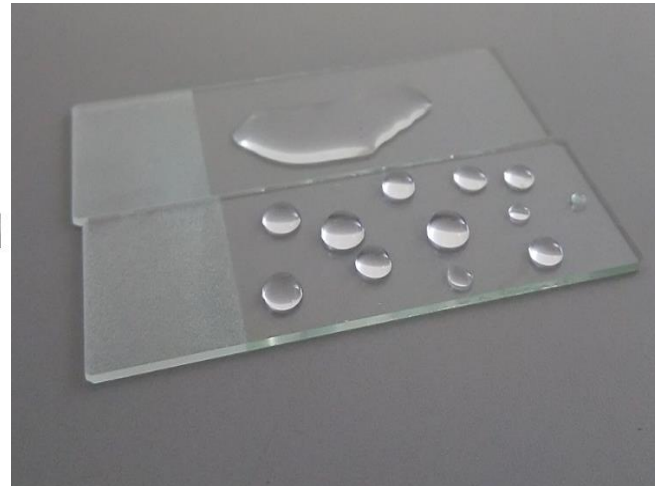
**Fig. 34.** Micrografía del recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> con un aumento de 1000X.

V.I.X. Ángulo de contacto

La Fig. 35 muestra la medición del ángulo de contacto de la superficie del recubrimiento  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  sobre vidrio, el análisis indicó un ángulo de contacto promedio  $99.8^\circ$ , mostrando su naturaleza hidrofóbica. Mediciones del ángulo de contacto con respecto a la superficie de vidrio muestran ángulos promedios de  $45^\circ$ , corroborando el estado hidrofílico presente en las superficies de vidrio, es modificado con el recubrimiento  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ , como se muestra en la Fig. 36, donde se compara la superficie de vidrio sin recubrimiento (superior) y la superficie de vidrio recubierta con  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  (inferior). Es característico del estado hidrofóbico la formación de pequeñas gotas esféricas de agua, característica principal de una superficie hidrofóbica.



**Fig. 35.** Medición de ángulo de contacto del recubrimiento  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$



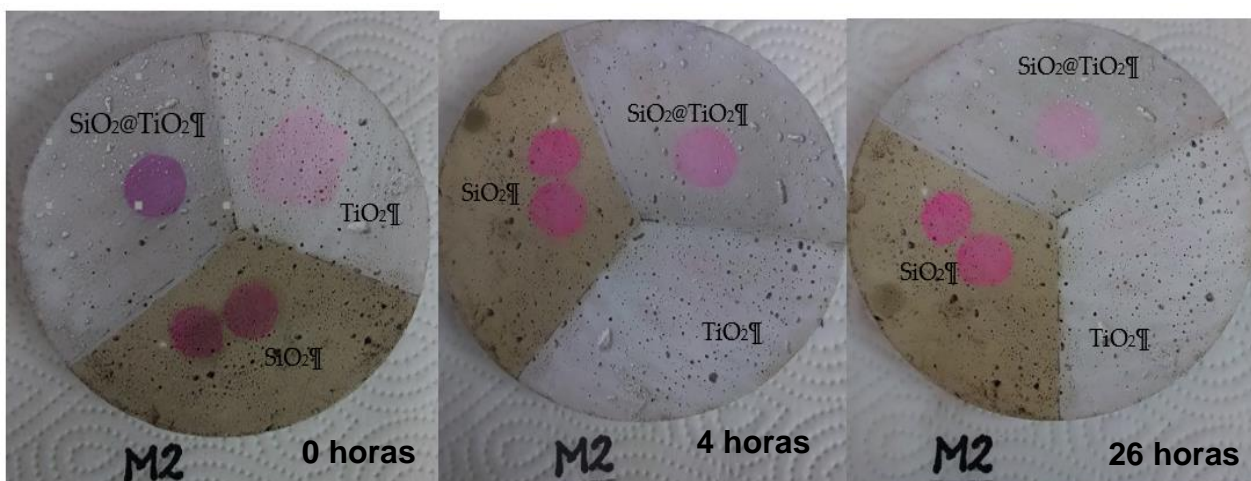
**Fig. 36.** Superficie de vidrio sin recubrimiento (superior) y la superficie de vidrio recubierta con  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  (inferior).

### V.II EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

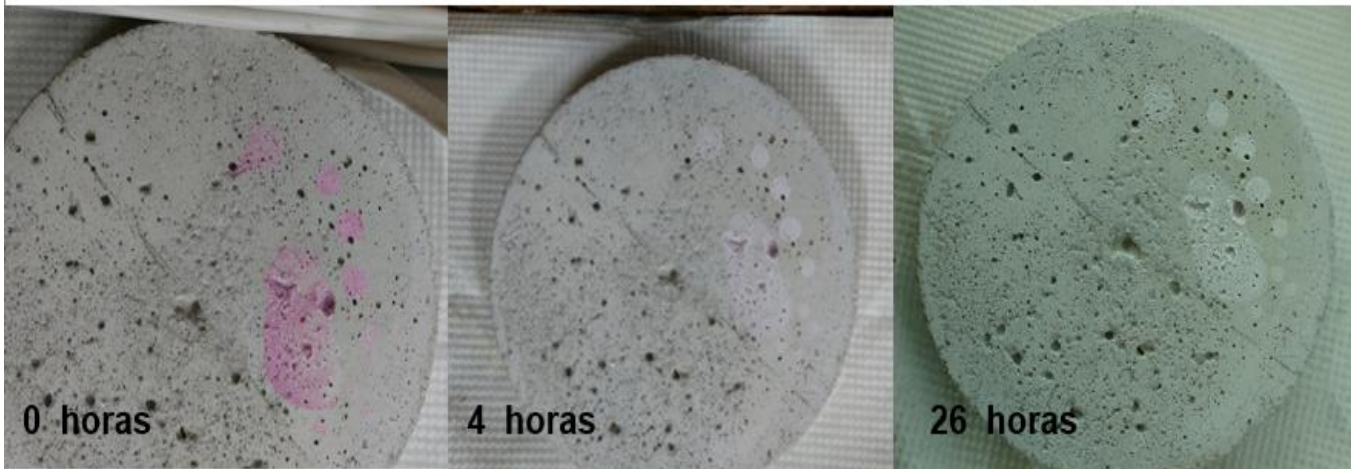
La evaluación fotocatalítica del recubrimiento de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  fue realizada a partir de una comparación con los recubrimientos  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ ; además de realizar la comparación del uso de sonoquímica en la metodología. Por lo tanto, se realizó la evaluación fotocatalítica de los recubrimientos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  sin sonoquímica y  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  con sonoquímica, a través de las mediciones de actividad fotocatalítica, mediante la remoción de Rodamina B (RhB), ángulo de contacto y durabilidad, mediante el test de adherencia “cinta scotch”.

#### V.II.I Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica fue analizada antes (0 h) y después (4 y 26 h) de irradiación UV-A, como se muestra en la Fig. 37. Los cambios de color en la superficie fueron apreciados después de 4 horas por parte del recubrimiento de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  sin sonoquímica y  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  con sonoquímica (Fig. 38), donde los cambios de color son visibles, por otra parte, el  $\text{SiO}_2$  no indica ningún cambio de color en la superficie.

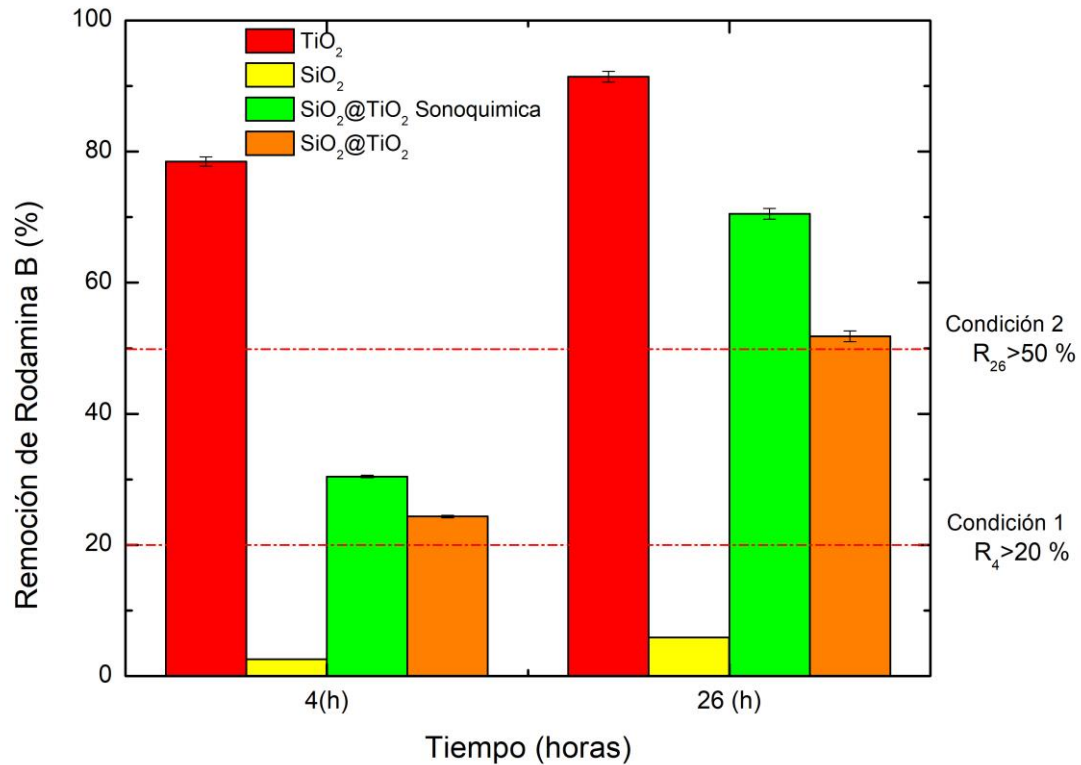


**Fig. 37.** Comparación de la degradación de Rodamina B de los recubrimientos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  sin sonoquímica sobre muestras de mortero, antes (0 horas) y después (4 y 26 horas).



**Fig. 38.** Comparación de la degradación de Rodamina B del recubrimiento  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  con sonoquímica sobre muestras de mortero, antes (0 horas) y después (4 y 26 horas).

El gráfico de la Fig. 39 muestra el porcentaje de remoción de Rodamina B en cada uno de los recubrimientos, dicha medición fue realizada con el espectrómetro portátil X-Rite, como era de esperar el dióxido de titanio fue el recubrimiento que mostro mayor actividad fotocatalítica con  $R_4 = 79\%$  y  $R_{26} = 92\%$ , mientras que, el recubrimiento de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  con sonoquímica mostro mejor actividad ( $R_4 = 30.4\%$  y  $R_{26} = 70.5\%$ ) que el recubrimiento sin sonoquímica ( $R_4 = 25\%$  y  $R_{26} = 55\%$ ), ambos recubrimientos satisfaciendo los límites fotocatalíticos ( $R_4 = 20\%$  y  $R_{26} = 50\%$ ) para ser considerados como un material fotocatalítico. Por otra parte, el dióxido de silicio no mostro actividad fotocatalítica ( $R_4 = 0.5\%$  y  $R_{26} = 8\%$ ), los cambios de color son atribuidos a la fotólisis efecto propio del material [104,105].



**Fig. 39.** Gráfico de eficiencia de remoción de RhB de los recubrimientos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2@TiO_2$  sin sonoquímica y  $\text{SiO}_2@TiO_2$  con sonoquímica sobre superficie de mortero bajo irradiación de UV-A.

### V.II.II. Ángulo de contacto

Las mediciones de ángulo de contacto fueron realizadas sobre superficies de concreto (Fig. 41) y vidrio (Fig. 40) a los diferentes tiempos de irradiación UV-Vis. En las Fig. 40 y 41 se realiza una comparación de una superficie sin recubrimiento y otra con el recubrimiento  $\text{SiO}_2@TiO_2$ , donde es posible observar una diferencia apreciable en la formación de las gotas de agua.

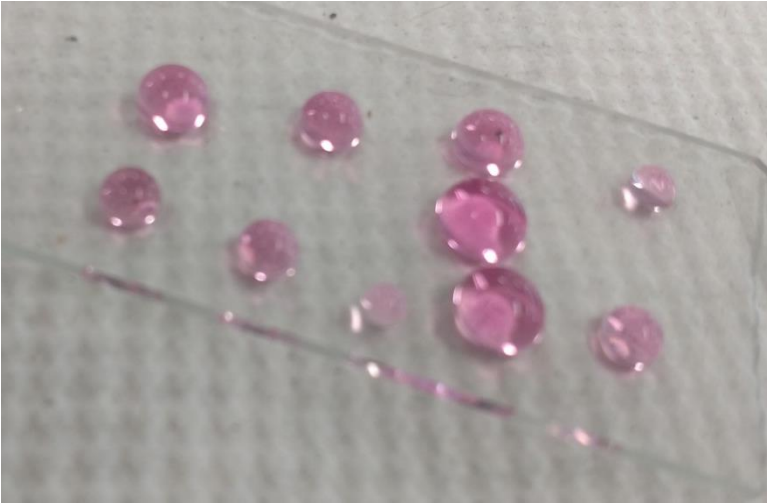


Fig. 41. Superficie de vidrio recubierta con  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ .

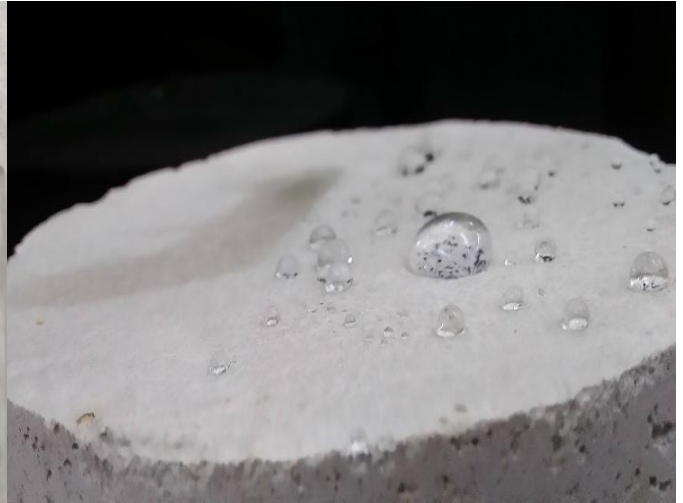
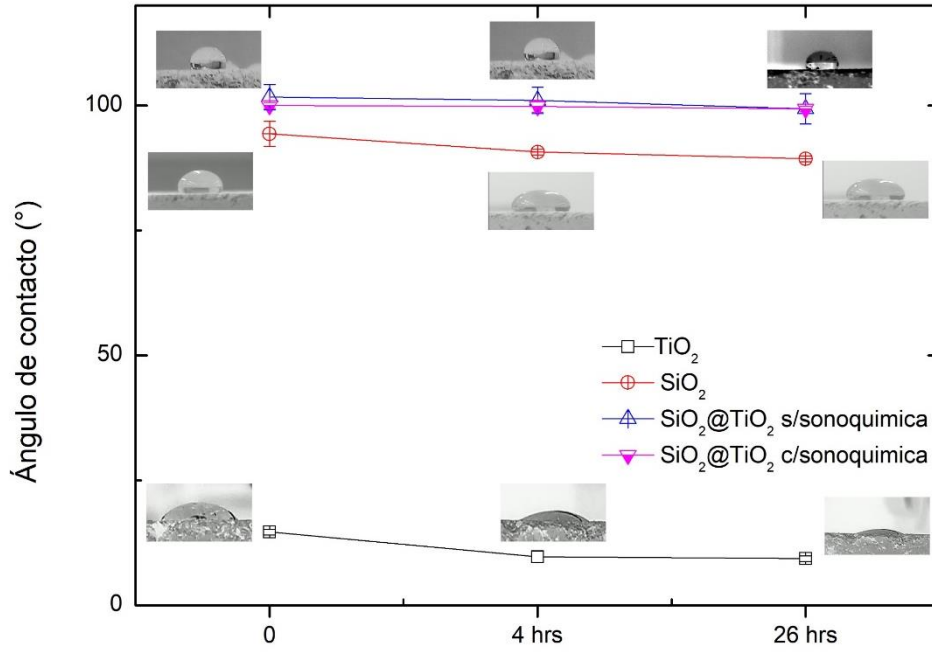


Fig. 41. Superficie de mortero recubierta con  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ .

En la Fig. 42 se observa el grafico de las mediciones de ángulo de contacto sobre mortero antes (0 horas) y después (4 y 26 horas) de irradiación UV-A de los recubrimientos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  sin sonoquímica y  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  con sonoquímica. En dicho grafico se muestra el desarrollo del estado hidrofílico característico del  $\text{TiO}_2$  bajo irradiación UV-A, comenzando con un ángulo de contacto de  $12^\circ$  (tiempo cero) y finalizando con un ángulo de contacto de  $8^\circ$  (26 h). Por el otro lado, el recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  sin sonoquímica mostro un ángulo de contacto inicial (0 h) de  $101^\circ$  y con un ángulo final (26 h) de  $100^\circ$ , describiendo un estado hidrofóbico estable bajo irradiación UV-A.

Por otra parte, el recubrimiento de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  sin sonoquímica presento un ángulo de contacto inicial (0 h) de  $99.8^\circ$ , pero el cual al estar bajo irradiación UV-A durante 4 h decayó a un ángulo de  $98^\circ$ , para luego mantenerse constante. Indicando que el cambio del ángulo de contacto del recubrimiento  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  sin y con sonoquímica es debido a la activación del dióxido de titanio bajo la irradiación UV-A.



**Fig. 42.** Gráfica de los ángulos de contacto antes (0 h) y después (4, 26 h) de irradiación UV.



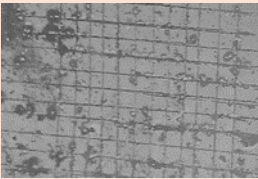
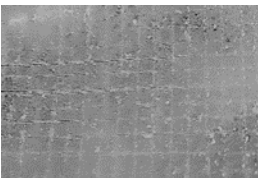
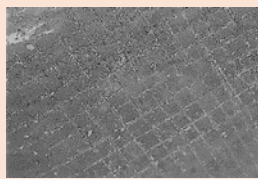
V.III DURABILIDAD


V.III.I. Test de adherencia

Las propiedades mecánicas fueron analizadas a través de un test de adherencia establecido por la ASTM-3359-02. La Tabla 4 resume los resultados obtenidos de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  sin sonoquímica y  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  con sonoquímica sobre una superficie de mortero.

Se realizó una medición semicuantitativa de la cuadrilla formada sobre la superficie del mortero y del recubrimiento para establecer la clasificación de adherencia que indica la norma ASTM 3359-02 [86].

**Tabla 6.** Test de adherencia de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  sin sonoquímica y  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  con sonoquímica.

Recubrimiento	% Desprendimiento	Imagen	Clasificación ASTM D3359-02
$\text{TiO}_2$	40%		1B
$\text{SiO}_2$	5%		4B
$\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ sin sonoquímica	10%		3B

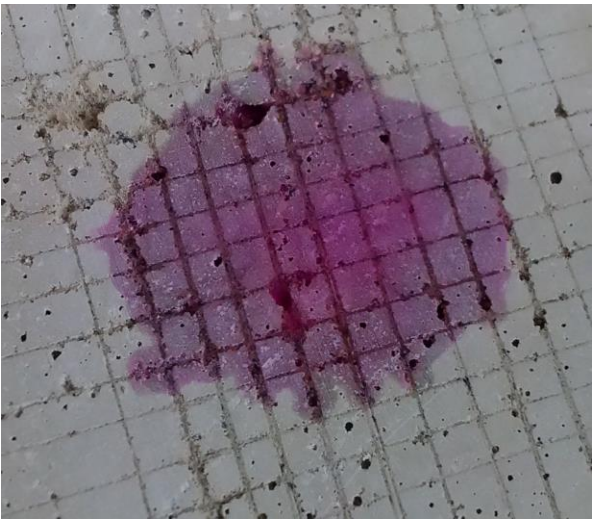
<b>SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> con sonoquímica</b>	11%		3B
--	-----	--	----

El recubrimiento de dióxido de silicio mostró la mejor adherencia, desprendiendo el 5 % del recubrimiento en la superficie de mortero, por otra parte, el dióxido de titanio obtuvo la más baja adherencia, clasificándose como 1B, desprendiendo un 40 % del recubrimiento, clasificándose como 4B. Mientras que los recubrimientos de SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> sin sonoquímica y SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> con sonoquímica se mantuvieron entre los márgenes de los recubrimientos anteriores, con un desprendimiento de recubrimiento de 10 % y 11 % respectivamente, la diferencia entre estos recubrimientos es mínima, y clasificando ambos en 3B.

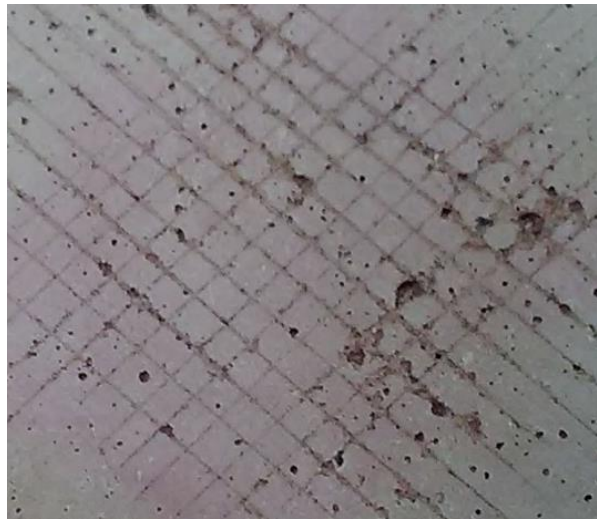
### V.III.II. Actividad fotocatalítica

Después del test de adherencia para evaluar la durabilidad del recubrimiento, fueron evaluadas nuevamente las propiedades hidrofóbicas y fotocatalíticas de los recubrimientos.

La actividad fotocatalítica de los recubrimientos sobre el mortero se vieron afectadas por el test de adherencia como se muestra en la Fig. 43 y Fig. 44. El dióxido de titanio presentó la menor adherencia por ello la actividad fotocatalítica disminuyó considerablemente reportando valores de  $R_4 = 44 \%$  y  $R_{26} = 70 \%$ . Mientras que los recubrimientos de SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> sin sonoquímica y SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> con sonoquímica no presentaron una diferencia notable con respecto a los resultados anteriores. Por otro lado, el SiO<sub>2</sub> no presentó cambio en su actividad fotocatalítica.



**Fig. 44.** Superficie de mortero recubrimiento con  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ , (analizada previamente con el test de adherencia) impregnada con RhB (0 h).



**Fig. 44.** Superficie de mortero recubrimiento con  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ , (analizada previamente con el test de adherencia) después de irradiación UV-A (26 h).

### V.III.III. Ángulo de contacto

Las mediciones de ángulo de contacto en los recubrimientos de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  sin sonoquímica y  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  con sonoquímica se mantuvieron constantes, con los



**Fig. 46.** Evaluación hidrofóbica de la superficie recubierta de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  sin sonoquímica después del test de adherencia.



**Fig. 46.** Evaluación hidrofóbica de la superficie recubierta de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  con sonoquímica después del test de adherencia.

valores obtenidos anteriormente. Conservando una superficie hidrofóbica, como se muestra en la Fig. 45 y 46.

#### V.III.IV. Pruebas de intemperismo

El gráfico de la Fig. 47 muestra la variación del ángulo de contacto con respecto a ciclos de condiciones controladas (línea azul) (Tabla 4) y con respecto a las condiciones ambientales (línea negra). La línea negra indica el cambio de ángulo de contacto con respecto al tiempo. Se observa que ambas líneas comienzan con el mismo ángulo de contacto de 101 °.

Después de 144 horas bajo condiciones de intemperismo el ángulo de contacto disminuyó a 97 °, esta variación corresponde a una exposición a condiciones atmosféricas de 64 días.

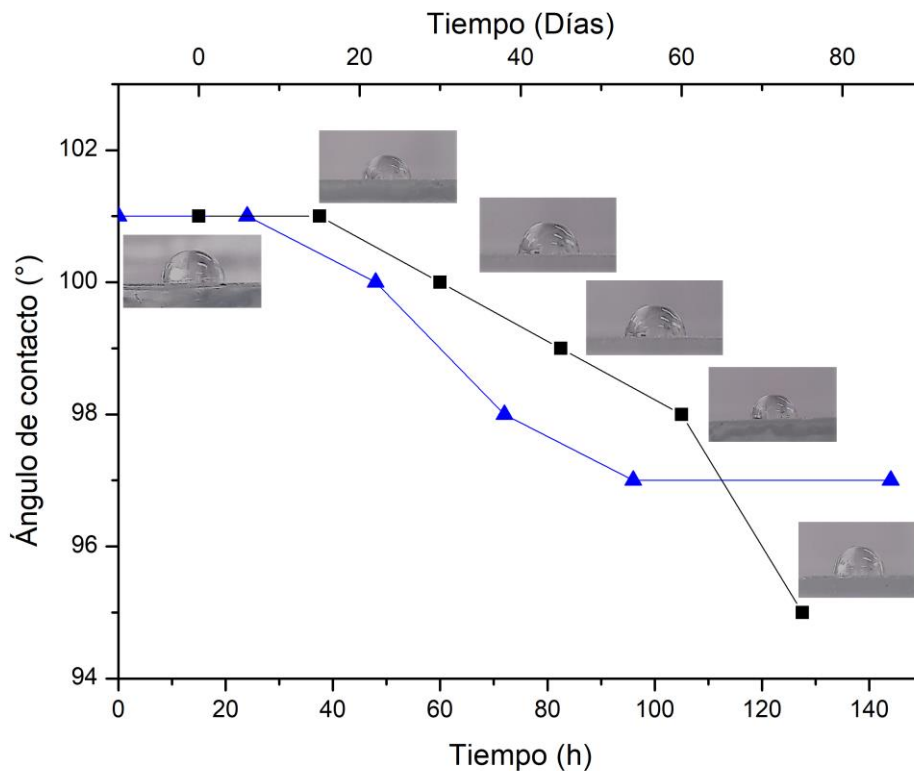


Fig. 47. Gráfico de ángulo de contacto con respecto a tiempos extensos de exposición.

## CÁPITULO VI: CONCLUSIONES

A lo largo del proyecto de un recubrimiento hidrofóbico autolimpiable a base de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ , se desarrolló una metodología empleando el método sol-gel acoplado a sonoquímica para obtener un recubrimiento con propiedades hidrofóbicas y autolimpiables de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ , con un periodo de síntesis de 30-40 min.

El análisis morfológico de TEM y SEM indicaron una morfología amorfa con aglomeraos laminares, debido a la alta concentración de  $\text{SiO}_2$  presente. Por otra parte, se obtuvo un tamaño de las nanoparticulas de  $\text{TiO}_2$  de 23 nm, a partir de AFM.

A través del uso de XRD se determinaron las fases cristalinas anatasa y rutilo del  $\text{TiO}_2$  formadas empleando sonoquímica. Además, el análisis raman corroboró las fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$  y la fase amorfa del  $\text{SiO}_2$ . Por otra parte, espectroscopía IR, corroboró una hidrolisis completa del TEOS y del Et-OH, al no presentar señales características de alcohol etílico y del precursor TEOS. A si mismo corroboró que la cadena polimérica de PDMS permanece lineal. Y finalmente, señales características que indican la integración de  $\text{TiO}_2$  a la red de  $\text{SiO}_2$ .

La transparencia del recubrimiento fue determinado a través de UV-Vis presentando una transmitancia de 85 %, con una diferencia con respecto al sustrato sin recubrimiento de 10%. El recubrimiento de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  presenta un grosor de película de 700  $\mu\text{m}$ .

La actividad fotocatalítica del recubrimiento de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ , se comparó con recubrimientos de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  con sonoquímica. El recubrimiento de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  con sonoquímica muestra una remoción de Rodamina B de  $R_4 = 25 \%$  y  $R_{26} = 55 \%$  estableciéndose como un material fotocatalítico. Mientras que el recubrimiento  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  con sonoquímica muestra una degradación de  $R_4 = 30.4 \%$  y  $R_{26} = 70.5 \%$  indicando una mejor actividad fotocatalítica

El comportamiento del ángulo de contacto bajo irradiación UV-Vis se vio modificado las primeras 4 horas en el recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  con una disminución de ángulo de

11° a 7°. Los recubrimientos de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  no mostraron mayor cambio de 5° en la superficie.

Los test de adherencia de los recubrimientos mostraron con mayor adherencia al  $\text{SiO}_2$  con clasificación 4B mientras que los recubrimientos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  se colocó con 3B lo que garantiza una fuerte adhesión a la superficie por su matriz de  $\text{SiO}_2$  además de ser fotocatalítico por las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Las pruebas de intemperismo mostraron una durabilidad de aproximadamente de 64 días, por la disminución del ángulo de contacto de 101° a 95°.

## **CÁPITULO VII: PERSPECTIVAS A FUTURO**

Con base en los resultados obtenidos se propone mejorar la estabilidad del recubrimiento de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  alargando el tiempo de gelación de este, facilitando su empleo para su comercialización y aplicación.

Se propone modificar la síntesis para obtener un recubrimiento de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  con resistencia a las rayaduras, a la corrosión y una mayor durabilidad del recubrimiento, para ser aplicada en diversas superficies como madera, metales, cerámicos.

Otro punto a estudiar los diferentes métodos de síntesis modificando condiciones ultrasónicas y/o empleando el microwaves para analizar los cambios estructurales del recubrimiento de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ .

## CÁPITULO VIII: REFERENCIAS

- [1] L. W. Creelman, V. Pešinová, Y. Cohen, y A. M. Winer, “Intermedia transfer factors for modeling the environmental impact of air pollution from industrial sources”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 37, núm. 1, pp. 15–25, abr. 1994.
- [2] E. Bijad, M. A. Delavar, y K. Sedighi, “CFD simulation of effects of dimension changes of buildings on pollution dispersion in the built environment”, *Alex. Eng. J.*, vol. 55, núm. 4, pp. 3135–3144, dic. 2016.
- [3] M. Saeli, D. M. Tobaldi, N. Rozman, A. Sever Škapin, J. A. Labrincha, y R. C. Pullar, “Photocatalytic nano-composite architectural lime mortar for degradation of urban pollutants under solar and visible (interior) light”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 152, pp. 206–213, oct. 2017.
- [4] Y. Y. Yan, N. Gao, y W. Barthlott, “Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 169, núm. 2, pp. 80–105, dic. 2011.
- [5] T. Furuta, T. Isobe, M. Sakai, S. Matsushita, y A. Nakajima, “Wetting mode transition of nanoliter scale water droplets during evaporation on superhydrophobic surfaces with random roughness structure”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, núm. 7, pp. 2378–2383, ene. 2012.
- [6] Y.-T. Cheng y D. E. Rodak, “Is the lotus leaf superhydrophobic?”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, núm. 14, p. 144101, mar. 2005.
- [7] X. Wu y G. Shi, “Fabrication of a lotus-like micro–nanoscale binary structured surface and wettability modulation from superhydrophilic to superhydrophobic”, *Nanotechnology*, vol. 16, núm. 10, p. 2056, 2005.
- [8] A. Hozumi y O. Takai, “Preparation of ultra water-repellent films by microwave plasma-enhanced CVD”, *Thin Solid Films*, vol. 303, núm. 1, pp. 222–225, jul. 1997.
- [9] F. Shi *et al.*, “Roselike Microstructures Formed by Direct In Situ Hydrothermal Synthesis: From Superhydrophilicity to Superhydrophobicity”, *Chem. Mater.*, vol. 17, núm. 24, pp. 6177–6180, nov. 2005.



- [10] M. Zhu, W. Zuo, H. Yu, W. Yang, y Y. Chen, “Superhydrophobic surface directly created by electrospinning based on hydrophilic material”, *J. Mater. Sci.*, vol. 41, núm. 12, pp. 3793–3797, jun. 2006.
- [11] H. Yabu y M. Shimomura, “Single-Step Fabrication of Transparent Superhydrophobic Porous Polymer Films”, *Chem. Mater.*, vol. 17, núm. 21, pp. 5231–5234, oct. 2005.
- [12] K. Tadanaga, K. Kitamuro, A. Matsuda, y T. Minami, “Formation of Superhydrophobic Alumina Coating Films with High Transparency on Polymer Substrates by the Sol-Gel Method”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 26, núm. 1–3, pp. 705–708, ene. 2003.
- [13] A. Terriza, R. Álvarez, A. Borrás, J. Cotrino, F. Yubero, y A. R. González-Elipe, “Roughness assessment and wetting behavior of fluorocarbon surfaces”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 376, núm. 1, pp. 274–282, jun. 2012.
- [14] M. Faraldos, R. Kropp, M. A. Anderson, y K. Sobolev, “Photocatalytic hydrophobic concrete coatings to combat air pollution”, *Catal. Today*, vol. 259, pp. 228–236, ene. 2016.
- [15] Y. Zhou, M. Li, X. Zhong, Z. Zhu, P. Deng, y H. Liu, “Hydrophobic composite coatings with photocatalytic self-cleaning properties by micro/nanoparticles mixed with fluorocarbon resin”, *Ceram. Int.*, vol. 41, núm. 4, pp. 5341–5347, may 2015.
- [16] P. N. Manoudis, A. Tsakalof, I. Karapanagiotis, I. Zuburtikudis, y C. Panayiotou, “Fabrication of super-hydrophobic surfaces for enhanced stone protection”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, núm. 10, pp. 1322–1328, feb. 2009.
- [17] “Impregnation and superhydrophobicity of coated porous low-fired clay building materials - ScienceDirect”. [En línea]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944011000920>. [Consultado: 12-jul-2017].
- [18] L. A. M. Carrascosa, D. S. Facio, y M. J. Mosquera, “Producing superhydrophobic roof tiles”, *Nanotechnology*, vol. 27, núm. 9, p. 095604, 2016.

- [19] H. Y. Erbil, A. L. Demirel, Y. Avci, y O. Mert, "Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface", *Science*, vol. 299, núm. 5611, pp. 1377–1380, feb. 2003.
- [20] D. Wang, P. Hou, L. Zhang, P. Yang, y X. Cheng, "Photocatalytic and hydrophobic activity of cement-based materials from benzyl-terminated-TiO<sub>2</sub> spheres with core-shell structures", *Constr. Build. Mater.*, vol. 148, pp. 176–183, sep. 2017.
- [21] S. Cheng, X. Liu, S. Yun, H. Luo, y Y. Gao, "SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite aerogels: Preparation via ambient pressure drying and photocatalytic performance", *Ceram. Int.*, vol. 40, núm. 9, pp. 13781–13786, nov. 2014.
- [22] W. Sangchay, "The Self-cleaning and Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Doped with SnO<sub>2</sub> Thin Films Preparation by Sol-gel Method", *Energy Procedia*, vol. 89, pp. 170–176, jun. 2016.
- [23] S. S. Latthe, S. Liu, C. Terashima, K. Nakata, y A. Fujishima, "Transparent, Adherent, and Photocatalytic SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Coatings on Polycarbonate for Self-Cleaning Applications", *Coatings*, vol. 4, núm. 3, pp. 497–507, jul. 2014.
- [24] Q. Shang y Y. Zhou, "Fabrication of transparent superhydrophobic porous silica coating for self-cleaning and anti-fogging", *Ceram. Int.*, vol. 42, núm. 7, pp. 8706–8712, may 2016.
- [25] Y. Du, L. E. Luna, W. S. Tan, M. F. Rubner, y R. E. Cohen, "Hollow Silica Nanoparticles in UV-Visible Antireflection Coatings for Poly(methyl methacrylate) Substrates", *ACS Nano*, vol. 4, núm. 7, pp. 4308–4316, jul. 2010.
- [26] Z. Sun, T. Liao, K. Liu, L. Jiang, J. H. Kim, y S. X. Dou, "Fly-Eye Inspired Superhydrophobic Anti-Fogging Inorganic Nanostructures", *Small*, vol. 10, núm. 15, pp. 3001–3006, ago. 2014.
- [27] M. Cao, X. Song, J. Zhai, J. Wang, y Y. Wang, "Fabrication of Highly Antireflective Silicon Surfaces with Superhydrophobicity", *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, núm. 26, pp. 13072–13075, jul. 2006.
- [28] M. Kaliszewski *et al.*, "A new real-time bio-aerosol fluorescence detector based on semiconductor CW excitation UV laser", *J. Aerosol Sci.*, vol. 100, pp. 14–25, oct. 2016.

- [29] G. A. Stewart y C. Robinson, "Chapter 4 - Indoor and Outdoor Allergens and Pollutants", en *Middleton's Allergy Essentials*, R. E. O'Hehir, S. T. Holgate, y A. Sheikh, Eds. Elsevier, 2017, pp. 73–116.
- [30] H.-M. Ho, C. Y. Rao, H.-H. Hsu, Y.-H. Chiu, C.-M. Liu, y H. J. Chao, "Characteristics and determinants of ambient fungal spores in Hualien, Taiwan", *Atmos. Environ.*, vol. 39, núm. 32, pp. 5839–5850, oct. 2005.
- [31] "Aerosol and Air Quality Research". [En línea]. Disponible en: <http://www.aaqr.org>. [Consultado: 13-jul-2017].
- [32] C. Sciancalepore y F. Bondioli, "Durability of SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Coatings on Ceramic Tiles", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 12, núm. 3, pp. 679–684, may 2015.
- [33] H. Budunoglu, A. Yildirim, M. O. Guler, y M. Bayindir, "Highly Transparent, Flexible, and Thermally Stable Superhydrophobic ORMOSIL Aerogel Thin Films", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, núm. 2, pp. 539–545, feb. 2011.
- [34] C. Kapridaki y P. Maravelaki-Kalaitzaki, "TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection", *Prog. Org. Coat.*, vol. 76, núm. 2, pp. 400–410, feb. 2013.
- [35] H. Bauer *et al.*, "Significant contributions of fungal spores to the organic carbon and to the aerosol mass balance of the urban atmospheric aerosol", *Atmos. Environ.*, vol. 42, núm. 22, pp. 5542–5549, jul. 2008.
- [36] C. NEINHUIS y W. BARTHLOTT, "Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces", *Ann. Bot.*, vol. 79, núm. 6, pp. 667–677, jun. 1997.
- [37] R. Blossey, "Self-cleaning surfaces — virtual realities", *Nat. Mater.*, vol. 2, núm. 5, pp. 301–306, may 2003.
- [38] A. Marmur, "Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be?", *Langmuir*, vol. 19, núm. 20, pp. 8343–8348, sep. 2003.
- [39] A. Giacomello, S. Meloni, M. Chinappi, y C. M. Casciola, "Cassie–Baxter and Wenzel States on a Nanostructured Surface: Phase Diagram, Metastabilities, and Transition Mechanism by Atomistic Free Energy Calculations", *Langmuir*, vol. 28, núm. 29, pp. 10764–10772, jul. 2012.

- [40] R. N. Wenzel, "RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER", *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, núm. 8, pp. 988–994, agosto 1936.
- [41] A. B. D. Cassie y S. Baxter, "Wettability of porous surfaces", *Trans. Faraday Soc.*, vol. 40, núm. 0, pp. 546–551, ene. 1944.
- [42] T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, y Y. Ueda, "The Lowest Surface Free Energy Based on  $-CF_3$  Alignment", *Langmuir*, vol. 15, núm. 13, pp. 4321–4323, jun. 1999.
- [43] S. Zhenyu, L. Zhanqiang, S. Hao, y Z. Xianzhi, "Prediction of contact angle for hydrophobic surface fabricated with micro-machining based on minimum Gibbs free energy", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 364, pp. 597–603, feb. 2016.
- [44] A. N. Murashkevich, O. A. Alisienok, y I. M. Zharskii, "Physicochemical and photocatalytic properties of nanosized titanium dioxide deposited on silicon dioxide microspheres", *Kinet. Catal.*, vol. 52, núm. 6, pp. 809–816, nov. 2011.
- [45] H. Yamashita, S. Nishio, I. Katayama, N. Nishiyama, y H. Fujii, "Photo-induced super-hydrophilic property and photocatalysis on transparent Ti-containing mesoporous silica thin films", *Catal. Today*, vol. 111, núm. 3–4, pp. 254–258, feb. 2006.
- [46] M. Ma y R. M. Hill, "Superhydrophobic surfaces", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 11, núm. 4, pp. 193–202, oct. 2006.
- [47] A. Öztürk y A. Bayrakçeken Yurtcan, "Effect of calcination temperature on hydrophobicity of microporous layers prepared with two different molecular weights of PDMS polymer on PEM fuel cell performance with low Pt loading", *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, núm. 9, pp. 6250–6261, mar. 2017.
- [48] Y. Zhang *et al.*, "PDMS-based self-replenishing coatings", *Polymer*, vol. 107, pp. 249–262, dic. 2016.
- [49] M. M. Stanton, R. E. Ducker, J. C. MacDonald, C. R. Lambert, y W. Grant McGimpsey, "Super-hydrophobic, highly adhesive, polydimethylsiloxane (PDMS) surfaces", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 367, núm. 1, pp. 502–508, feb. 2012.
- [50] M. Swart y P. E. Mallon, "Hydrophobicity recovery of corona-modified superhydrophobic surfaces produced by the electrospinning of poly(methyl

- methacrylate)-graft-poly(dimethylsiloxane) hybrid copolymers”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 81, núm. 3, pp. 495–511, 2009.
- [51] “A. Fernández, A. Guzmán, Obtención de recubrimientos con propiedades ópticas utilizando el método Sol-Gel, trabajo de grado programa Ingeniería Física. Universidad del Cauca, 2007, 19”.
- [52] “C. J. Brinker, G. W. Scherer. Sol-gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Ed. Academic Press Inc. (1991). 30-34.”
- [53] P. D. B. Nag, “Introduction”, en *Electron Transport in Compound Semiconductors*, P. D. B. Nag, Ed. Springer Berlin Heidelberg, 1980, pp. 1–8.
- [54] V. Kumar y N. N. Sharma, “A Study on Hydrophobicity of Silicon and a Few Dielectric Materials”, en *Micro and Smart Devices and Systems*, K. J. Vinoy, G. K. Ananthasuresh, R. Pratap, y S. B. Krupanidhi, Eds. Springer India, 2014, pp. 265–283.
- [55] A. L. Linsebigler, G. Lu, y J. T. Yates, “Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results”, *Chem. Rev.*, vol. 95, núm. 3, pp. 735–758, may 1995.
- [56] B. Peng, F. Tang, D. Chen, X. Ren, X. Meng, y J. Ren, “Preparation of PS/TiO<sub>2</sub>/UF multilayer core-shell hybrid microspheres with high stability”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 329, núm. 1, pp. 62–66, enero 2009.
- [57] R. Wang *et al.*, “Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO<sub>2</sub> Surfaces”, *Adv. Mater.*, vol. 10, núm. 2, pp. 135–138, enero 1998.
- [58] X. Feng, J. Zhai, y L. Jiang, “The Fabrication and Switchable Superhydrophobicity of TiO<sub>2</sub> Nanorod Films”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, núm. 32, pp. 5115–5118, agosto 2005.
- [59] “Inside front cover”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, núm. 7, pp. 1026–1026, jun. 2007.
- [60] M. Lupacchini *et al.*, “Sonochemistry in non-conventional, green solvents or solvent-free reactions”, *Tetrahedron*, vol. 73, núm. 6, pp. 609–653, feb. 2017.
- [61] R. J. Wood, J. Lee, y M. J. Bussemaker, “A parametric review of sonochemistry: Control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions”, *Ultrason. Sonochem.*, vol. 38, pp. 351–370, sep. 2017.

- [62] A. Naldoni, A. Schiboula, C. L. Bianchi, y D. H. Bremner, "Mineralisation of Surfactants Using Ultrasound and the Advanced Fenton Process", *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 215, núm. 1–4, pp. 487–495, jun. 2010.
- [63] J. Rae, M. Ashokkumar, O. Eulaerts, C. von Sonntag, J. Reisse, y F. Grieser, "Estimation of ultrasound induced cavitation bubble temperatures in aqueous solutions", *Ultrason. Sonochem.*, vol. 12, núm. 5, pp. 325–329, abril 2005.
- [64] R. Mettin, C. Cairós, y A. Troia, "Sonochemistry and bubble dynamics", *Ultrason. Sonochem.*, vol. 25, pp. 24–30, jul. 2015.
- [65] N. Pokhrel, P. K. Vabbina, y N. Pala, "Sonochemistry: Science and Engineering", *Ultrason. Sonochem.*, vol. 29, pp. 104–128, mar. 2016.
- [66] G. Chatel, "How sonochemistry contributes to green chemistry?", *Ultrason. Sonochem.*
- [67] K. Okitsu, T. Suzuki, N. Takenaka, H. Bandow, R. Nishimura, y Y. Maeda, "Acoustic Multibubble Cavitation in Water: A New Aspect of the Effect of a Rare Gas Atmosphere on Bubble Temperature and Its Relevance to Sonochemistry", *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, núm. 41, pp. 20081–20084, oct. 2006.
- [68] A. Akhiruddin, S. Sugianto, y I. Irmansyah, "The Influence of Hydrothermal Duration on Structures and Optical Properties of ZnO Nanoparticles", *J. Mater. Phys. Chem.*, vol. 2, núm. 2, pp. 34–37, ene. 2015.
- [69] R. Singla, F. Grieser, y M. Ashokkumar, "Kinetics and Mechanism for the Sonochemical Degradation of a Nonionic Surfactant", *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, núm. 12, pp. 2865–2872, mar. 2009.
- [70] L. A. M. Carrascosa, D. S. Facio, y M. J. Mosquera, "Producing superhydrophobic roof tiles", *Nanotechnology*, vol. 27, núm. 9, p. 095604, 2016.
- [71] F. Gomes, H. Thakkar, A. Lähde, B. Verhaagen, A. B. Pandit, y D. Fernández Rivas, "Is reproducibility inside the bag? Special issue fundamentals and applications of sonochemistry ESS-15", *Ultrason. Sonochem.*, vol. 40, pp. 163–174, ene. 2018.
- [72] J. Fröhlich-Nowoisky *et al.*, "Bioaerosols in the Earth system: Climate, health, and ecosystem interactions", *Atmospheric Res.*, vol. 182, pp. 346–376, dic. 2016.

- [73] “BAMS-88-7-1059”. [En línea]. Disponible en: <http://journals.ametsoc.org/doi/pdf/10.1175/BAMS-88-7-1059>. [Consultado: 12-nov-2016].
- [74] “Atmospheric chemistry of bioaerosols: Heterogeneous and multiphase reactions with atmospheric oxidants and other trace gases (PDF Download Available)”, *ResearchGate*. [En línea]. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/305714656\\_Atmospheric\\_chemistry\\_of\\_bioaerosols\\_Heterogeneous\\_and\\_multiphase\\_reactions\\_with\\_atmospheric\\_oxidants\\_and\\_other\\_trace\\_gases](https://www.researchgate.net/publication/305714656_Atmospheric_chemistry_of_bioaerosols_Heterogeneous_and_multiphase_reactions_with_atmospheric_oxidants_and_other_trace_gases). [Consultado: 25-jul-2017].
- [75] “Atmospheric Aerosols - bk-2009-1005.ch001”. [En línea]. Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-2009-1005.ch001>. [Consultado: 12-nov-2016].
- [76] N. B. Singh, M. Kalra, y S. K. Saxena, “Nanoscience of Cement and Concrete”, *Mater. Today Proc.*, vol. 4, núm. 4, pp. 5478–5487, ene. 2017.
- [77] F. Sanchez y K. Sobolev, “Nanotechnology in concrete – A review”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, núm. 11, pp. 2060–2071, nov. 2010.
- [78] “Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology (PDF Download Available)”, *ResearchGate*. [En línea]. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/41667794\\_Cement\\_and\\_Concrete\\_Nanoscience\\_and\\_Nanotechnology](https://www.researchgate.net/publication/41667794_Cement_and_Concrete_Nanoscience_and_Nanotechnology).
- [79] R. A. e Silva, P. de Castro Guetti, M. S. da Luz, F. Rouxinol, y R. V. Gelamo, “Enhanced properties of cement mortars with multilayer graphene nanoparticles”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 149, pp. 378–385, sep. 2017.
- [80] P. Sikora, K. Cendrowski, A. Markowska-Szczupak, E. Horszczaruk, y E. Mijowska, “The effects of silica/titania nanocomposite on the mechanical and bactericidal properties of cement mortars”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 150, pp. 738–746, sep. 2017.
- [81] Gerardo Antonio Rivera López, *Concreto Simple*, Primera edición. Cali, Colombia: Universidad del Cauca, 269d. C.
- [82] Diego Sánchez de Guzmán, *Tecnología del concreto y del mortero*, Quinta. Bogotá: Bhandar, 2001.

- [83] M. M. F. A. Villota Grisales A. R., “Diseño de un sistema para generar purificación del aire y auto-limpieza en las superficies del tunel de la avenida Colombia (Cali)”, Facultad de Ingeniería, Pontificia Universidad Javeriana, Cali, Colombia, 2016.
- [84] D. L. Medina *et al.*, “Lysosomal calcium signalling regulates autophagy through calcineurin and TFEB”, *Nat. Cell Biol.*, vol. 17, núm. 3, pp. 288–299, mar. 2015.
- [85] A. Maury-Ramirez, W. De Muynck, R. Stevens, K. Demeestere, y N. De Belie, “Titanium dioxide based strategies to prevent algal fouling on cementitious materials”, *Cem. Concr. Compos.*, vol. 36, pp. 93–100, feb. 2013.
- [86] “ASTM D3359-02, Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.” .
- [87] S. M. Fufa, N. Labonnote, S. Frank, P. Rütther, y B. P. Jelle, “Durability evaluation of adhesive tapes for building applications”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 161, pp. 528–538, feb. 2018.
- [88] C. A. Bishop, “Chapter 9 - Adhesion and Adhesion Tests”, en *Vacuum Deposition Onto Webs, Films and Foils (Third Edition)*, Boston: William Andrew Publishing, 2015, pp. 197–208.
- [89] “Textile And Flexible Plastics Committee, SAE J2527”, p. 19.
- [90] N. Enomoto, T. Koyano, y Z. Nakagawa, “Effect of ultrasound on synthesis of spherical silica”, *Ultrason. Sonochem.*, vol. 3, núm. 2, pp. S105–S109, jul. 1996.
- [91] P. Esmailzadeh, M. T. Sadeghi, A. Bahramian, Z. Fakhroueian, y A. Zarbakhsh, “Superamphiphobic Surfaces Prepared by Coating Multifunctional Nanofluids”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, núm. 46, pp. 32011–32020, nov. 2016.
- [92] J. F. Illescas y M. J. Mosquera, “Surfactant-Synthesized PDMS/Silica Nanomaterials Improve Robustness and Stain Resistance of Carbonate Stone”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, núm. 30, pp. 14624–14634, ago. 2011.
- [93] C. Kapridaki, L. Pinho, M. J. Mosquera, y P. Maravelaki-Kalaitzaki, “Producing photoactive, transparent and hydrophobic SiO<sub>2</sub>-crystalline TiO<sub>2</sub> nanocomposites at ambient conditions with application as self-cleaning coatings”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 156–157, pp. 416–427, sep. 2014.



- [94] “Silica (SiO<sub>2</sub>) Nanopowder 10-20nm 99.5%+ Pure on a Trace Metal Basis from Sigma Aldrich”, *AZOM.com*, 05-ago-2009. [En línea]. Disponible en: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4830>.
- [95] P. Ferreira, Á. Carvalho, T. R. Correia, B. P. Antunes, I. J. Correia, y P. Alves, “Functionalization of polydimethylsiloxane membranes to be used in the production of voice prostheses”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 14, núm. 5, p. 055006, 2013.
- [96] A. Maury-Ramirez, J.-P. Nikkanen, M. Honkanen, K. Demeestere, E. Levänen, y N. De Belie, “TiO<sub>2</sub> coatings synthesized by liquid flame spray and low temperature sol–gel technologies on autoclaved aerated concrete for air-purifying purposes”, *Mater. Charact.*, vol. 87, pp. 74–85, ene. 2014.
- [97] R. Peña-Alonso, J. Rubio, F. Rubio, y J. L. Oteo, “A FT-IR Study of the Synthesis of Boron Ormosils by Means of the Sol-Gel Process”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 25, núm. 3, pp. 255–263, dic. 2002.
- [98] A. Fidalgo y L. M. Ilharco, “The defect structure of sol–gel-derived silica/polytetrahydrofuran hybrid films by FTIR”, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 283, núm. 1, pp. 144–154, may 2001.
- [99] M. A. Mondragón, V. M. Castaño, M. J. Garcia, y S. C.A. Téllez, “Vibrational analysis of Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> and spectroscopic studies on the formation of glasses via silica gels”, *Vib. Spectrosc.*, vol. 9, núm. 3, pp. 293–304, sep. 1995.
- [100] S. Wang, D. K. Wang, S. Smart, y J. C. Diniz da Costa, “Ternary Phase-Separation Investigation of Sol-Gel Derived Silica from Ethyl Silicate 40”, *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 14560, sep. 2015.
- [101] G. Orcel, J. Phalippou, y L. L. Hench, “Structural changes of silica xerogels during low temperature dehydration”, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 88, núm. 1, pp. 114–130, nov. 1986.
- [102] H. Nur, “Modification of titanium surface species of titania by attachment of silica nanoparticles”, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 133, núm. 1, pp. 49–54, ago. 2006.
- [103] M. Boujelbene, “Influence of the CO<sub>2</sub> laser cutting process parameters on the Quadratic Mean Roughness R<sub>q</sub> of the low carbon steel”, *Procedia Manuf.*, vol. 20, pp. 259–264, ene. 2018.

- [104] “ISO 2632-1:1985 Roughness Comparison Specimens - Turned, Ground, Bored, Milled, Shaped And Planed International Organization for Standardization, 1985.”
- [105] “Mitutoyo, ‘Rugosidad Superficial’ Mitutoyo, Catalog Number E70. Taylor Hobson, Manual del Rugosímetro Surtronic 3 Plus”.
- [106] M.-Z. Guo, A. Maury-Ramirez, y C. S. Poon, “Photocatalytic activities of titanium dioxide incorporated architectural mortars: Effects of weathering and activation light”, *Build. Environ.*, vol. 94, núm. Part 1, pp. 395–402, dic. 2015.
- [107] N. S. Allen, J. P. Binkley, B. J. Parsons, G. O. Phillips, y N. H. Tennent, “Light stability and flash photolysis of azo dyes in epoxy resins”, *Dyes Pigments*, vol. 5, núm. 3, pp. 209–223, ene. 1984.
- [108] Rat F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy*. United States of America: Springer, 2005.
- [109] C. Richard Brundle, Charles A. Evans, Jr., y Shaun Wilson, *Encyclopedia of materials characterization*. USA: Manning Publications Co., 1992.

## CÁPITULO IX: ANEXOS

### ANEXO I: Publicaciones y participaciones

#### Artículo de la revista “Coatings”

Rosales, A.; Maury-Ramírez, A.; Gutiérrez, R.-D.; Guzmán, C.; Esquivel, K. SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Coating: Synthesis, Physical Characterization and Photocatalytic Evaluation. *Coatings* **2018**, *8*, 120. <https://doi.org/10.3390/coatings8040120>.

#### Patente

**Folio:** MX/2017/011471 en registro.

**Título de la inversión:** Método de preparación para recubrimiento hidrofóbico a base de SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>.

**Inventores:** Brenda Alicia Rosales Pérez y Karen Esquivel Escalante

#### Congresos

- A. Rosales, 1er foro de la mujer en la Ingeniería “retos y oportunidades”, 8 de marzo de 2018, Queretaro, México.
- A. Rosales, A. Mury-Ramirez, R. Mejía De Gutiérrez, C. Guzmán, K. Esquivel, Characterization of the composition of SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> synthesized by sol-gel coupled to sonochemistry, 26 de febrero de 2018, Aguascalientes, México.
- A. Rosales, K. Esquivel, C. Guzmán, Microwave assisted sol-gel synthesis and characterization of Cu/Fe TiO<sub>2</sub>, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C., 23 de septiembre del 2016, Mazatlán, Sinaloa, México.

## ANEXO II: Técnicas Espectroscópicas

### TEM (Microscopía electrónica de transmisión)

Microscopia electrónica de transmisión es un pilar en el repertorio de técnicas de caracterización de materiales. El microscopio electrónico de transmisión opera en los mismos principios básicos como el microscopio óptico, pero utiliza electrones en lugar de luz. TEM utilizan electrones como "fuente de luz", y su longitud de onda mucho menor hace que sea posible obtener una resolución mil veces mejor que con un microscopio de óptico. Con una ampliación potencial máxima de hasta 1 nanómetro. Desempeñándose como los microscopios más potentes, produciendo alta resolución, imágenes en dos dimensiones, permitiendo una amplia gama de aplicaciones. Proporcionando información útil en el estudio de cristales y metales principalmente, útil en el análisis de los semiconductores y la producción y la fabricación de chips de ordenadores de silicio, para identificar fallas, fracturas y daños a los objetos de tamaño micro; estos datos pueden ayudar a solucionar los problemas y/o ayuda para hacer un producto más duradero y eficiente.

Un microscopio electrónico de transmisión produce una alta resolución, imagen en blanco y negro de la interacción que tiene lugar entre las muestras preparadas y electrones energéticos en la cámara de vacío. El aire tiene que ser generados afuera de la cámara de vacío, la creación de un espacio donde los electrones son capaces de moverse.

Las partes importantes de un microscopio electrónico de barrido son

- Fuente de electrones
- Haz de electrones
- Lentes electromagnéticas
- Cámara de vacío

- Condensadores
- Cámara de la muestra
- Pantalla fluorescente

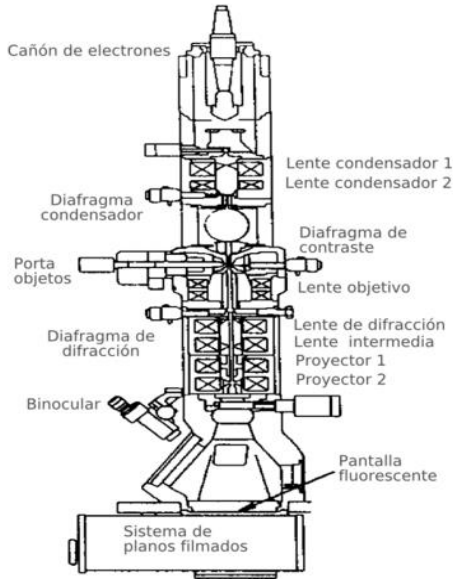
Presentando las siguientes ventajas: ofrece la ampliación potencialmente más de un millón de veces o más; una amplia gama de aplicaciones y pueden ser utilizados en una variedad de diferentes campos científicos, educativos e industriales; proporciona información sobre el elemento y compuesto de estructura; las imágenes son de alta calidad y detallado; capacidad de producir información de características de la superficie, forma, tamaño y estructura y una fácil operación.

Por último, en la etapa de la muestra, existen varios puntos a considerar, la estabilidad de la muestra, el diseño de la muestra y el diseño de la cámara. Las rejillas de las muestras siempre son circulares con un diámetro de 3 mm, fabricadas a partir de carbón y cobre, la muestra tiene que ser lo suficientemente delgada para permitir el paso de los electrones transmitidos. La estabilidad de la muestra es vital para evitar aberraciones que perjudican directamente la resolución espacial. Antes que la muestra ingrese a la cámara de vacío del TEM, existe una cámara donde se coloque la muestra y permita la expulsión de aire de la cámara, esta sección del equipo es compleja y mecanizadas a precisión para evitar contaminación del cañón de electrones o el sistema de lentes. Existen dos diseños de cámara para TEM, de lado y arriba.

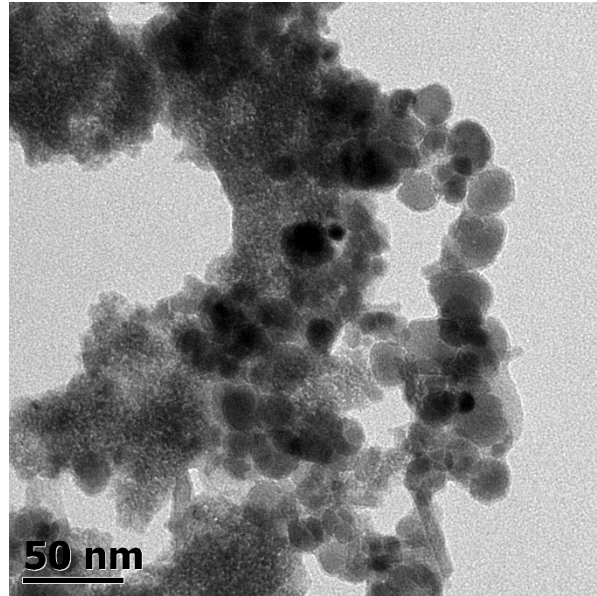
El diseño de lado de TEM, permite la facilidad entrada de la muestra a través de una varilla, con un movimiento en X y Y, en ocasiones es posible rotar la muestra. Además, que es posible llevar un calentamiento a través de la varilla. Pero el uso de la varilla afecta directamente en las vibraciones mecánicas.

EL diseño de arriba permite colocar la muestra en el porta muestras, por lo que el movimiento es únicamente en X y Y, una alineación axial, no hay movimiento de rotación. Existe una reducción de vibraciones mecánicas. Pero no es posible llevar

un cambio de temperatura, además que es difícil recolectar los rayos X, por lo que complica un análisis elemental o un EDS. El diseño permite un aislamiento de interacción atómica con el aire, lo que hace que sea más costoso y frágil [108].



**Fig. 49.** Partes principales de un TEM.



**Fig. 48.** Micrografía de nano partículas de  $\text{TiO}_2$ .

### SEM (Microscopía Electrónica de Barrido)

La microscopía electrónica de barrido, basada en la emisión de electrones secundarios. Utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de las muestras sólidas. Las señales que se derivan de las muestras electrón-muestra revelan información acerca de la muestra incluyendo la morfología externa, composición química, estructura cristalina y la orientación, así como una imagen en dos dimensiones que genera las variaciones espaciales de estas propiedades. Las áreas que maneja SEM son aproximadamente 1 cm – 5  $\mu\text{m}$  de ancho, obteniendo las imágenes de la morfología. Con una resolución espacial estimada cerca de 1 nm y 10 nm. Debido al hecho de que los electrones viajan muy cerca del eje óptico, requisito para obtener imágenes con buena resolución.

Las aplicaciones dependen de los datos que se almacenan del área seleccionada de la superficie de la muestra. SEM proporciona al investigador una alta magnificación de la imagen de la superficie del material.

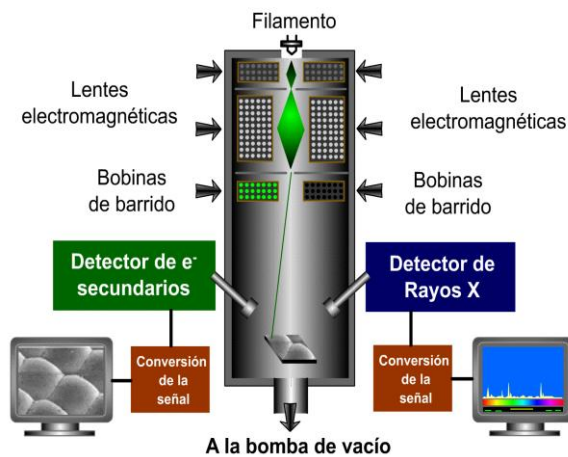
En la superficie de electrones que es centrado en un fin sonda, donde es rastreado desde la superficie de la especie. Los electrones penetran la superficie, una serie de interacciones ocurren que pueden resultar en la emisión de electrones o fotones desde la superficie. Una fracción razonable de los electrones emitidos puede ser colectada en detectores adecuados. El análisis de microscopía electrónica de barrido es capaz de realizar análisis de ubicaciones de puntos seleccionados de la muestra; este enfoque es especialmente útil en la determinación cualitativa y semi-cuantitativamente composiciones químicas, estructuras cristalinas y orientación del cristal.

Las imágenes principales producidas en el SEM son de tres tipos:

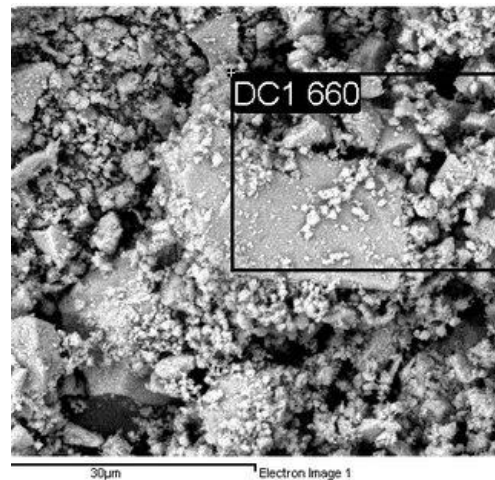
1. Imágenes de electrones secundarios.
2. Imágenes de electrones de retro-dispersado y mapas elementales de rayos X.
3. Imágenes de electrones secundarios y de retro-dispersión convencionalmente se separan acorde a las energías. Los componentes esenciales de todos los SEM incluyen los siguientes:
  - Electrón Fuente ("Gun")
  - Lentes de electrones
  - Detectores
  - Fuente de alimentación
  - Sistema de vacío
  - Sistema de refrigeración

SEM siempre tienen al menos un detector (normalmente un detector de electrones secundarios), y la mayoría tienen detectores adicionales. Las capacidades específicas de un instrumento en particular son dependientes de detectores

Las limitaciones que presenta microscopía electrónica de barrido son, solo permite muestras sólidas y dimensiones correspondientes con la cámara del microscopio. El tamaño máximo de dimensiones horizontal suele ser del orden de 10 cm, dimensiones verticales son generalmente mucho más limitada y rara vez superan los 40 mm. Las muestras deben ser estables a un vacío del orden de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  torr. Las muestras "húmedas", tales como el carbón, materiales orgánicos o arcillas hinchables, que puedan decrepitan a baja presión) no son adecuados para su análisis en SEM [108].



**Fig. 51.** Esquema de un SEM.



**Fig. 50.** Micrografía de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

### EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy)

La espectroscopía de dispersión de Energía rayos X, es una fuerte técnica analítica con un valor especial. El sistema que detecta los rayos X de todos los elementos químicos de la tabla periódica arriba del berilio. Caracterizándose por un límite de detección de 0.1 %, debido a una línea base alta y picos anchos. Pero la exactitud del análisis cuantitativo ha reportado una mejora de 2% relativo con mejores concentraciones, usando estándares con similares concentraciones que el de la muestra. Sin el uso de estándares la exactitud puede ser peor. Para muestras con superficies rugosas, la exactitud relativa llega a ser 50 %.



Es ampliamente utilizada para control de calidad y test de análisis en la industria (computadoras, semiconductores, metales, cemento, papel y polímeros). EDS es utilizado en la medicina, en los análisis de sangre, tejido, huesos y órganos; en control ambiental, identificación de asbestos; en estudios de campo como, prospección de minerales, arqueología y oceanografía. Así como identificación de arte fino, análisis forense, son algunos ejemplos. Con una fuente de radioactiva en un sistema EDS fácilmente portable, puede ser usado en el campo más fácilmente que otras técnicas microscópicas.

El corazón de EDS es el diodo hecho a partir de un cristal de dióxido de silicio con átomos difundidos de litio, desde la orilla hacia adentro de la matriz. Los átomos de litio son usados para compensar la relativa baja concentración de crecimiento de átomos impuros. El transistor crea la etapa de entrada de un preamplificador de bajo ruido y sensible a las cargas localizado junto al detector. La señal de salida el preamplificador es alimentado del amplificador principal, donde la señal es amplificada a un nivel donde puede ser procesada por el convertidor análogo digital del analizador multicanal. Para particionar los rayos X entrantes en sus canales propios de energía, es necesario medir pulsos unitarios. Los contratiempos frecuentes surgen a velocidades altas de conteo, cuando un segundo pulso alcanza el amplificador principal durante el tiempo del pulso predecesor. Los dos pulsos podrían ser combinados en un simple pulso, quien su energía es la combinación de dos pulsos individuales. Este proceso es conocido como pulso "*pile-up*" y la salida es llamada "*sum-peak*". Los detectores son mantenidos bajo vacio con temperatura nitrógeno líquido para reducir el ruido electrónico y para inhibir la difusión del litio cuando el voltaje de polarización es aplicado. La mayoría tiene una ventada cubriendo la entrada para proveer protección al vacio.

Recientemente los espectrofotómetros están usando cristales de germanio, debido que también se le puede difundir átomos de litio Ge (Li), o más recientemente, cristales de germanio intrínseco (HPGe) de alta pureza, estos cristales ofrecen una gran ventaja los cristales pueden seguir calientes en el cuarto de temperatura, si no se han comenzado a usar. Además, que el germanio es mucho menos transparente

que el Si y podrían detectar una energía mucho mayor de rayos X como es el oro  $K\alpha$ , a 69 keV. Esto podría ser una ventaja distinta con respecto a TEM.

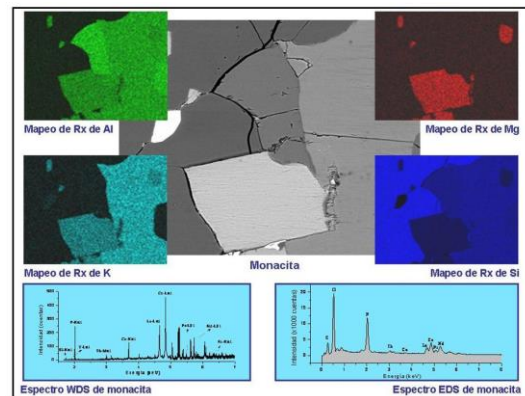
Los sistemas de EDS son controlados por minicomputadoras o microcomputadoras, haciendo más fácil el uso de las operaciones del espectro obtenido y la identificación de los picos.

Las principales ventajas de EDS es la velocidad de recolección de datos, eficiencia del detector (analítica y geoméricamente), la simplicidad de uso, portabilidad y la relativa facilidad de la interfase que existe entre el equipo y sus conexiones.

Las desventajas son la pobre energía de resolución de los picos (pico tipo de EDS es cerca de 100X el ancho natural del pico, limitado por la producción del par electrón-hueco y ruido electrónico, quienes producen traslape de picos), y un límite de velocidad de señal de entrada, debido a el requisito de procesamiento de pulso [109].



**Fig. 53.** Complemento EDS/SEM.



**Fig. 52.** Análisis EDS de una muestra.

### AFM (Microscopía de Fuerza Atómica)

El desarrollo del STM (Microscopia de efecto túnel) por IBM Zúrich Laboratory (Binnig et al., 1982) inspiró a otros tipos de microscopios con sonda de exploración, a desarrollarse, tal y como es el caso de Microscopía de fuerza atómica (AFM) o también llamado microscopia de fuerza de escaneo (SFM) en el cual una punta

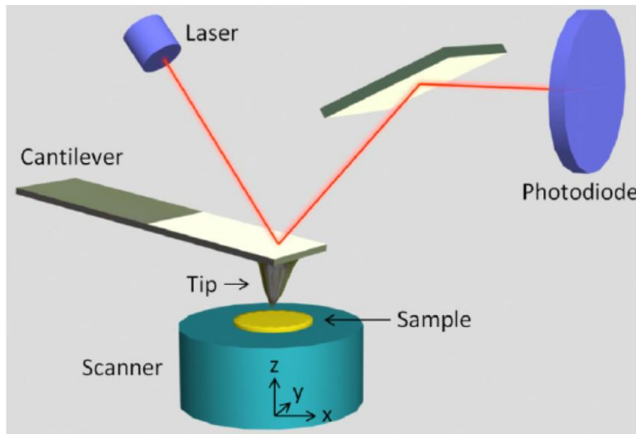
filosa (al final de un cantiléver) es colocado suficientemente cerca de la superficie de la muestra (Fig. 55), por lo tanto, es esencial que se toque para sentir la fuerza atómica durante el proceso. Durante muchos años, este principio tuvo se ha aplicado para medir la rugosidad de las superficies o la altura de los pasos de la superficie, con una alta resolución de unos pocos nanómetros. Pero en la década de 1990, el instrumento fue refinado para dar una resolución casi atómica.

AFM realiza la medición de la fuerza entre la superficie de la muestra y la punta de una sonda muy afilada montada en un cantiléver que tiene una constante de muelle de 0.1-1.0 N/m, el cual es mayor en orden de magnitud que un típico muelle constante entre dos átomos. Los cantiléver de AFM pueden ser fabricados (desde nitrato de silicio) en grandes cantidades, empleando el mismo tipo de proceso de fotolitografía con el cual se producen circuitos integrados de semiconductores, por lo tanto, es fácil remplazarlo cuando está dañado o contaminado.

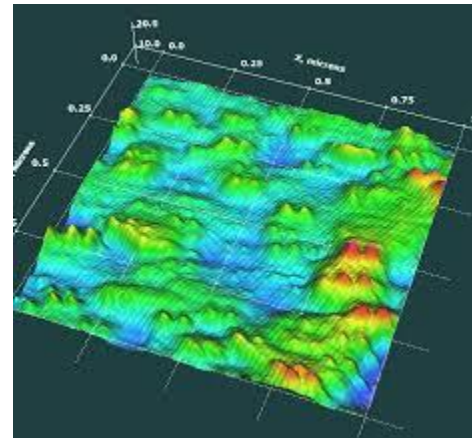
La fuerza mecánica es repulsiva si la punta está en contacto directo con la muestra, pero a una distancia pequeña sobre la muestra, la punta detecta una fuerza atractiva (Van der Waals), cualquier régimen puede proveer imágenes. Alternativamente, un detector 4-quadrante puede sentir el movimiento torsional (girar) del canteliver de AFM, el cual resulta en una fuerza de fricción lateral, dando imágenes que son esencialmente un mapa de los coeficientes de fricción local. Además, con una punta modificada, el campo magnético de una muestra puede ser monitoreado, permitiendo imágenes directas de materiales de medios de almacenamiento de datos magnéticos.

El movimiento del escaneo del raster es controlado por tubos piezoeléctricos. Si la fuerza es determinada como una función de la posición de la muestra, entonces la topografía de la superficie puede ser obtenida. La detección es más frecuente realizada ópticamente por interferometría o deflexión de haz. Las mediciones de AFM, la punta se mantiene en contacto con la muestra. La resolución espacial es de algunos nanómetros por escaneo arriba de 130  $\mu\text{m}$ , pero puede estar en escala

atómica para rangos más pequeños. Materiales conductores y aislantes pueden ser analizados sin preparación de la muestra [109].



**Fig. 55.** Diagrama de un sistema AFM.



**Fig. 54.** Topografía de un análisis de AFM.

### XRD (Difracción de Rayos X)

Difracción de rayos X es una poderosa técnica utilizada para identificar de forma exclusiva las fases cristalinas presentes en los materiales, para medir las propiedades estructurales como son, tamaño de grano, epitaxia, composición de la fase, orientación cristalina y estructura de los defectos. El XRD también se utiliza para determinar el espesor de películas delgadas, multicapas y arreglos atómicos en materiales amorfos (incluyendo los polímeros).

Difracción de rayos X se basa en la onda de naturaleza dual/partícula de rayos X para obtener información sobre la estructura de los materiales cristalinos. El efecto dominante que se produce cuando un haz incidente de rayos X monocromáticos interactúa con un metal objetivo es la dispersión de esos rayos X de los átomos dentro del material objetivo.

Los materiales con estructura cristalina, al ser sometidos a rayos X, son dispersados, sometiéndolos a interferencia constructiva y destructiva, ha este efecto se le conoce como difracción. La difracción de rayos X es descrita por la ley de

Bragg. Las difracciones dependen del tamaño y la forma de la celda unitaria del material. Las intensidades de las ondas difractadas dependen del tipo y disposición de los átomos en la estructura cristalina. Sin embargo, la mayoría de los materiales no son cristales individuales, pero se descomponen en muchos cristales diminutos en todas las orientaciones posibles llamados un agregado policristalino

XRD ofrece una precisión sin igual en la medición de distancias atómicas y es la técnica de elección para la determinación de los estados de tensión en películas delgadas. XRD es sin contacto y no destructivo, lo que lo hace ideal para estudios "situ". Las intensidades obtenidas proporcionan información precisa y cualitativa sobre los arreglos atómicos en las interfaces (por ejemplo, en multi-capas). Materiales compuestos de cualquier elemento se puede estudiar con éxito con XRD, pero muestras con más de dos compuestos es más sensible, ya que la intensidad difractada de estos es mucho mayor.

Una de las desventajas de XRD es la baja intensidad de rayos X difractados principalmente en el eje  $-z$ . debido a esto la película delgada requiere grandes ejemplares ( $\sim 0.5$  cm) y la información adquirida es un promedio sobre una gran zona. Por lo general la técnica no proporciona resolución espacial, pero para aplicaciones especiales, resoluciones más grandes que  $\sim 10$   $\mu\text{m}$  puede ser obtenido con una fuente de microfocal y una adecuada película fina  $\sim 1$   $\mu\text{m}$ . Las películas finas en XRD es importante en muchas aplicaciones tecnologías, debido a sus habilidades para determinar con precisión cepas, identificarlas, así como las composiciones de las fases. En aplicaciones de semiconductores y metales ópticos, XRD se utiliza para medir la cepa, la orientación y defectos de las capas delgadas, para conocer que propiedades electrónicas y magnéticas son afectadas.

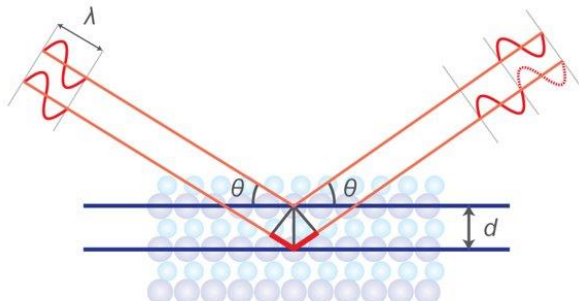


Fig. 57. Ley de Bragg para XRD.

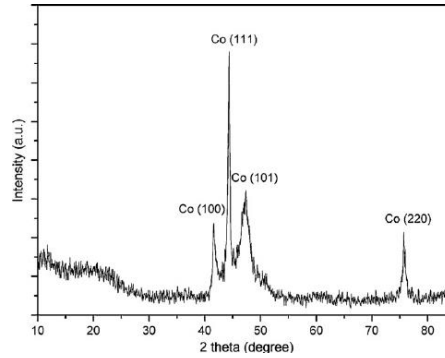


Fig. 57. Difractograma de esferas de Co metálico.

## Espectroscopía Raman

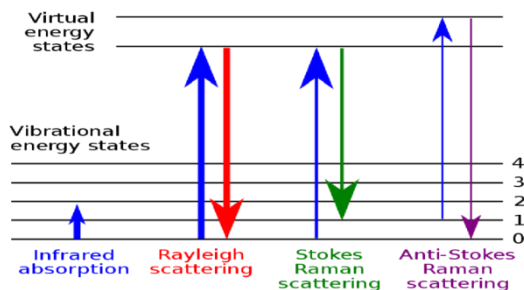
La espectroscopía raman es una técnica espectroscópica basada en la dispersión inelástica de luz monocromática. La dispersión inelástica es la frecuencia de los fotones de la luz tras la interacción monocromática con la muestra. Los fotones de la luz láser son absorbidos por la muestra para después ser remitida. Las frecuencias remitidas de fotones se desplazan hacia arriba o hacia abajo en comparación con la frecuencia monocromática original; llamado efecto Raman. El efecto Raman se basa en las deformaciones moleculares en el campo eléctrico determinado por polarizabilidad molecular  $\alpha$ . El proceso contrario también ocurre, existiendo vibraciones que pudieron ser excitadas por procesos térmicos, puede ser eliminada por el acoplamiento con el haz incidente y ser añadida su energía a la fuente. Estos aparecen como banda lateral a mayor longitud de onda. El proceso Raman que excita vibraciones moleculares y cristalinas es llamado dispersión Stokes, el proceso que elimina las vibraciones existentes son llamadas dispersiones anti-Stokes.

El láser haz de luz puede ser considerada como una onda electromagnética oscilante con el vector eléctrico. Tras la interacción con la muestra induce momento dipolar eléctrico con el cual se deforma la molécula. Debido a la deformación periódica, las moléculas comienzan vibrando con la frecuencia característica.

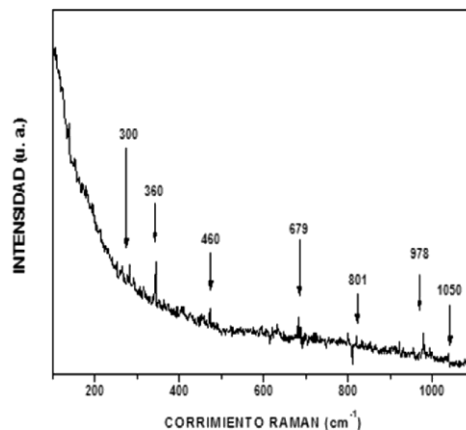
Espectroscopía Raman se puede utilizar para aplicaciones tanto cualitativas como cuantitativas. Los espectros son muy específicos, y las identificaciones químicas se realizan mediante el uso de algoritmos de búsqueda en base de datos digitales. Las áreas de la banda son proporcionales a la concentración, haciendo Raman susceptible de análisis cuantitativo.

Espectroscopía Raman es utilizado con sólidos y líquidos, no necesita preparación previa de muestras, el agua no interfiere en el estudio. Raman no destruye la muestra, así como el estudio es rápido, la muestra puede ser analizada en vidrio o en envase de polímero, así como los Raman se recogen a un volumen de 1 mm de diámetro.

Las desventajas de la espectroscopía Raman son; no se puede utilizar para metales o aleaciones y la fluorescencia de las impurezas de las muestras o de la misma llegan a ocultar el espectro.



**Fig. 59.** Principio de espectroscopía Raman.



**Fig. 58.** Espectro Raman de una muestra CrN.

## Espectroscopía IR

La espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier es una de las pocas técnicas que puede proveer información de los enlaces químicos de un material, es particularmente usado para análisis no destructivo de sólidos y películas delgadas, para los cuales existen algunos métodos alternativos. Los líquidos y los gases son

los más comúnmente estudiados, más a menudo en conjunto con otras técnicas. Los enlaces químicos varían ampliamente la sensibilidad por analizarse por técnicas infrarrojas. Por ejemplo, los enlaces de carbono-azufre frecuentemente no muestran señales de infrarrojo, y entonces no puede ser detectado a cualquier concentración, mientras que los enlaces silicio-oxígeno producen señales suficientemente intensas para ser detectadas cuando muestreas cantidades de subcapas, en orden de  $10^{13}$  enlaces/cc. Por lo tanto, la aplicabilidad potencial en espectroscopía infrarroja (IR), es función de los enlaces químicos de interés, más que ser aplicable en a una muestra genérica. Para análisis cuantitativo, instrumentos modernos pueden ofrecer repetibilidad de la medición mucho mejor que 0.1 %. Exactitud y precisión, sin embargo, es más común valores en orden de 5.0 %, relativamente. Las limitaciones surgen de las variaciones de muestra a muestra que modifican las cantidades ópticas del material. Esto causa pequeñas distorsiones completas para el espectro que son difíciles de eliminar. La sensibilidad de la muestra a influencias ambientales, modifican los enlaces químicos y es necesario calibrar los datos del espectro infrarrojo para los métodos de referencia.

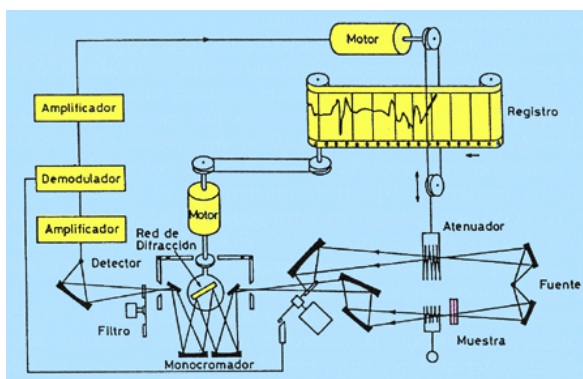
El propósito del experimento básico de infrarrojo es determinar los cambios de intensidad de los enlaces en radiación infrarroja, como función de la longitud de onda o frecuencia ( $2.5-50 \mu\text{m}$  o  $4000-200 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente) después de la interacción con la muestra. La pieza central de la mayoría de la configuración de los equipos es el espectrofotómetro infrarrojo, su función es dispersar la luz desde una fuente de infrarrojo de banda y medir la intensidad en cada frecuencia. El radio de la intensidad antes y después de las interacciones de la luz con la muestra es determinada. El gráfico del radio vs. frecuencia es el espectro infrarrojo.

El sistema de interferómetro un elemento dispersante, también llamado como *temporalmente dispersos*, debido a que emite todas frecuencias siguiendo el mismo patrón óptico, pero difiere en el tiempo en el cual son emitidos, Desde la salida de intensidad-tiempo el interferómetro debe de ser sujeto a transformada de Fourier para convertirlo en un espectro infrarrojo familiar de intensidad-frecuencia, estas nuevas unidades son denominadas espectroscopía infrarroja por transformada de

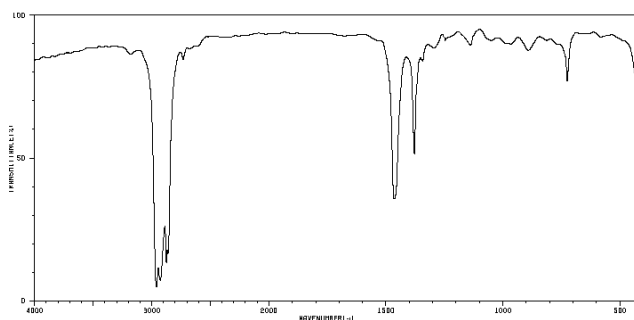


Fourier (FTIR). Las señales de los radios de ruido son más grandes en ordenes de magnitud, con mejor resolución, superior exactitud de longitud de onda y significativamente datos de adquisición más cortos.

La principal característica de la espectroscopía infrarroja es la explotación de información extraída de los enlaces químicos de una variedad de materiales, la mayor fortaleza de la técnica es una sonda no destructiva de materiales vítreos y amorfos. Además de caracterizarse en no ser destructiva, no invasiva y fácil uso; continúa distinguiéndose de otros métodos, con excepción con espectroscopía Raman



**Fig. 61.** Esquema de IR.



**Fig. 60.** Espectro de infrarrojo del hexano.

## UV-VIS

La espectrometría ultravioleta-visible o espectrofotometría UV-VIS implica la espectroscopía de fotones en la región de radiación espectroscópica de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en rangos visibles y adyacentes El ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano. En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas. Es utilizada habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados. Las soluciones de iones metálicos de transición pueden ser coloreadas

(es decir, absorben la luz visible) debido a que los electrones de los átomos del metal llegan a excitar desde un estado electrónico a otro. El color de las soluciones se ve muy afectado por la presencia de otras especies, como algunos aniones o ligandos. En los compuestos orgánicos, especialmente aquellos con un alto grado de conjugación, también absorben luz en las regiones del espectro electromagnético visible o ultravioleta. Los disolventes para estas determinaciones son a menudo el agua para los compuestos solubles en agua, o el etanol para compuestos orgánicos solubles. Los disolventes orgánicos pueden tener una significativa absorción de UV, por lo que no todos los disolventes son adecuados para su uso en espectrometría UV.

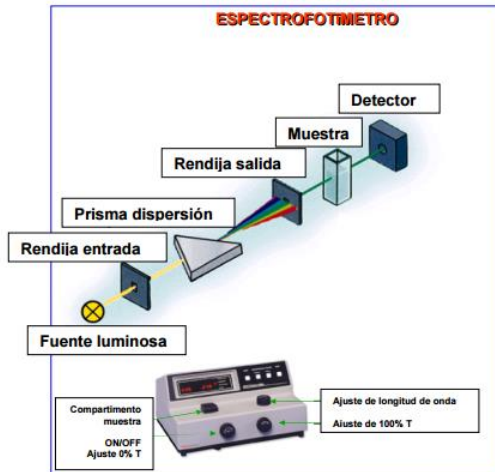
Mayormente es empleada cuantitativamente para determinar las concentraciones de especies absorbentes en solución. La ley de Beer-Lambert es útil para la caracterización de muchos compuestos, pero no sirve como relación universal para la concentración y absorción de todas las sustancias. En moléculas complejas de gran tamaño, como los tintes orgánicos, a veces se encuentran una relación polinómica de segundo orden entre la absorción y la concentración.

El espectrofotómetro UV-VIS. Mide la intensidad de la luz que pasa a través de la muestra ( $I$ ), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra ( $I_0$ ). La relación  $I/I_0$  que se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (% T). La absorbancia ( $A$ ) se basa en la transmisión.

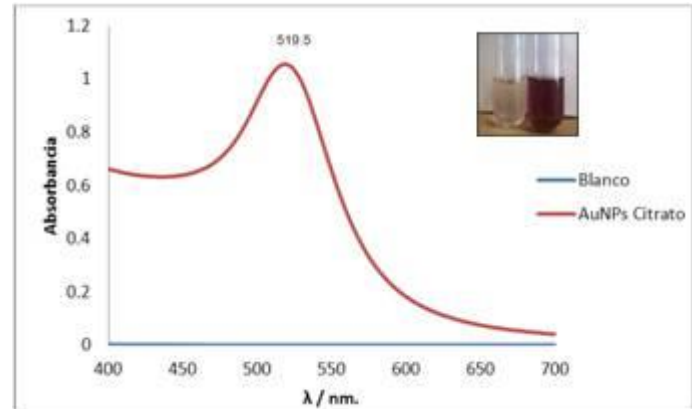
Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (a menudo una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector. El detector suele ser un fotodiodo o con CCD. Los fotodiodos se usan con monocromadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector. Las rejillas de difracción se utilizan con CCDs, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en píxeles.

En un instrumento de un haz, toda la luz pasa a través de la célula muestra. Los análisis obtenidos se presentan esencialmente en un gráfico de absorbancia de luz

frente a una longitud de onda en el rango del ultravioleta o la luz visible. Este espectro puede ser producido directamente con los espectrofotómetros más sofisticados, o bien pueden registrarse los datos de una sola longitud de onda con los instrumentos más simples.



**Fig. 62.** Esquema de un espectrofotómetro UV-VIS



**Fig. 63.** Espectro UV-VIS de nanopartículas de oro.

### Perfilometría mecánica

La perfilometría mecánica o de contacto es un análisis superficial 2D, basada en un estilite. La técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que produce en el estilite mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que éste realiza sobre la superficie de la muestra. La realización de barridos sucesivos y paralelos permite componer los resultados para obtener un mapa tridimensional con resolución nanométrica en el eje vertical. Existen numerosos estilites diferentes para las distintas aplicaciones, con radios que van desde 50 nm a 25  $\mu\text{m}$ , y de alta relación de aspecto para la caracterización de zanjas profundas y estrechas.

Todos los perfilómetros consisten en al menos dos partes, detector y plato de muestra. El detector determina donde los puntos a medir y el plato de la muestra es el que sostiene la muestra. En algunos sistemas, el plato de la muestra se mantiene

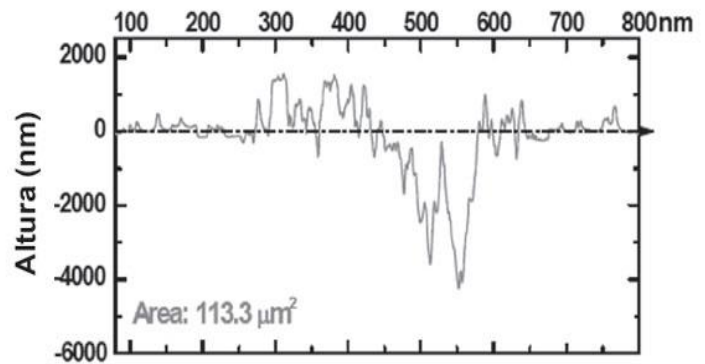
en movimiento continuo durante la medición, en casos contrarios, el detector es el que se mantiene en movimiento. Hay dos tipos generales de perfilómetros, de contacto (aguja) y óptico.

Los perfilómetros de contacto utilizan una sonda para detectar físicamente la superficie. Físicamente el movimiento de la sonda a lo largo de la superficie conjunto al cantiléver para mantener la fuerza constante, mientras se analiza la superficie. Con este análisis se puede obtener información de altura y rugosidad de la superficie.

Los perfilómetros ópticos utilizan las propiedades ondulatorias de la luz, mientras la muestra es escaneada en la dirección Z para obtener datos 3D a través de varias técnicas. Desde que los perfilómetros ópticos emplean cámaras como detectores para obtener datos sobre el área 2D.



**Fig. 65.** Perfilómetro, equipo para medir perfil de películas.



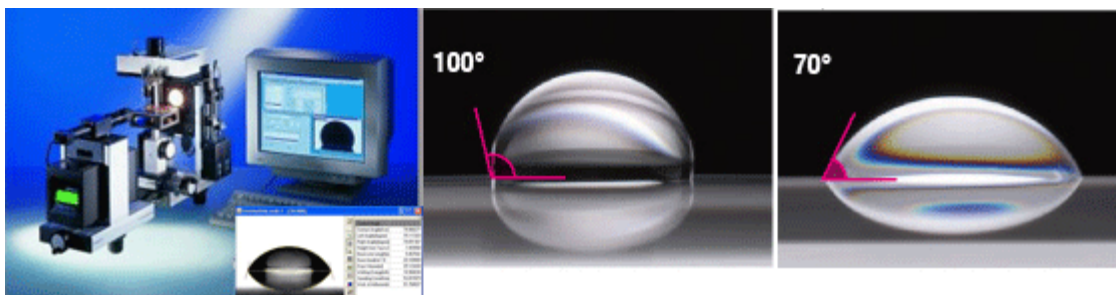
**Fig. 64.** Análisis de perfilometría de un recubrimiento SiTiZr.

### Ángulo de contacto

Equipo consistente en un sistema óptico, una unidad de dosificación automática y un software que permiten medir ángulos de contacto (estáticos y dinámicos) entre líquidos y sólidos, así como calcular la energía libre superficial de un sólido y la tensión superficial e interfacial de un líquido (método gota-pendiente). El equipo

también permite determinar la contribución polar dispersiva, la contribución ácido-base de las energías de superficie y las tensiones interfaciales.

para determinar la activación superficial, consiste en medir el ángulo de contacto que forma una gota de agua sobre la superficie. Mientras mayor sea el ángulo de la gota de agua con la superficie, menor será su energía de superficie y, por lo tanto, menor también su capacidad de adhesión. Los materiales que han sido activados meticulosamente forman un ángulo de contacto muy bajo, cercano a cero. Esto indica que la superficie tiene un potencial de adhesión elevado. Cuando se requiere cuantificar de manera exacta el grado de activación superficial, las mediciones de ángulo de contacto son una de las maneras más precisas para determinar la capacidad de adhesión de una superficie.



**Fig. 66.** Tensiómetro equipo de medición de ángulo de contacto