



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO  
FACULTAD DE INGENIERÍA



INCREMENTO DE LA DURABILIDAD DEL RECUBRIMIENTO CON  
PROPIEDADES HIDROFÓBICAS ANTICORROSIVAS MEDIANTE LA  
MODIFICACIÓN DEL COMPOSITO  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$

## T E S I S

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de

Doctor en Ingeniería

Presenta

M. en C. Brenda Alicia Rosales Pérez.

Dirigido por:

Dra. Karen Esquivel Escalante.

Santiago de Queretaro, Qro.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DOCTORADO EN INGENIERÍA

## TESIS

INCREMENTO DE LA DURABILIDAD DEL RECUBRIMIENTO CON  
PROPIEDADES HIDROFÓBICAS ANTICORROSIVAS MEDIANTE LA  
MODIFICACIÓN DEL COMPOSITO  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de  
Doctor en Ingeniería

Presenta

M. en C. Brenda Alicia Rosales Pérez

Dirigido por:

Dra. Karen Esquivel Escalante

Dra. Karen Esquivel Escalante  
Presidente

---

Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar  
Secretario

---

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo  
Vocal

---

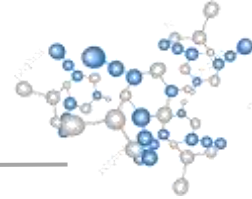
Dra. Iliana E. Medina Ramírez  
Suplente

---

Dra. Marta María Castellote Armero  
Suplente

---

Centro Universitario, Querétaro, Qro.  
31 de Marzo del 2022



---

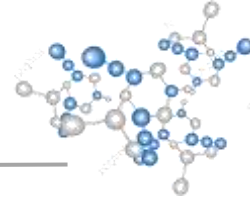
## AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer la ayuda que muchas personas y colegas me han prestado durante el proceso de investigación y redacción de este trabajo. En primer lugar, quisiera agradecer a mis padres que me han ayudado y apoyado en todo mi proceso, a mi asesora, Dra. Karen Esquivel, por haberme orientado en todos los momentos que necesité sus consejos.

Así mismo, deseo expresar mi agradecimiento a mi comité sinodal por haberme dado la retroalimentación y guía necesaria para terminar en tiempo y forma la investigación.

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haberme otorgado la beca de doctorado, sin la cual no habría sido posible este trabajo.

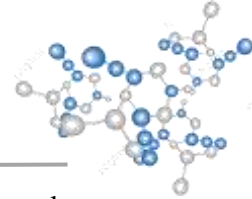
A la Universidad Autónoma de Queretaro, profesores y coordinadores de esta por su guía durante mi estadía en el Doctorado en Ingeniería.



# ÍNDICE

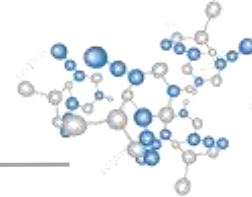
<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>11</b>
<b>II. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA .....</b>	<b>13</b>
<b>II.I SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>15</b>
<b>II.II Corrosión.....</b>	<b>16</b>
<b>II.III Durabilidad.....</b>	<b>17</b>
<b>II.IV Elaboración de superficies.....</b>	<b>18</b>
<b>II.V Sonoquímica.....</b>	<b>19</b>
<b>II.VI Microondas.....</b>	<b>20</b>
<b>JUSTIFICACIÓN .....</b>	<b>22</b>
<b>DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....</b>	<b>23</b>
<b>III. HIPÓTESIS .....</b>	<b>24</b>
<b>IV. OBJETIVOS .....</b>	<b>24</b>
a) Objetivo general .....	24
b) Objetivos específicos.....	24
<b>V. MATERIAL Y METODOLOGÍA .....</b>	<b>25</b>
<b>V.I Obtención de los compósitos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>25</b>
<b>V.I.I Síntesis del composito SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> a través del método sol-gel acoplado a sonoquímica .....</b>	<b>25</b>
<b>V.I.II Síntesis del recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> a través del método sol-gel acoplado a microondas .....</b>	<b>35</b>
<b>V.II Caracterización física del composito SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>36</b>
<b>V.III Evaluación de las propiedades autolimpiables, durabilidad y anticorrosivas del recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>37</b>
<b>V.III.I Evaluación de las propiedades de autolimpieza .....</b>	<b>38</b>
<b>V.III.II Evaluación de las propiedades de durabilidad.....</b>	<b>38</b>
<b>V.III.III Evaluación de las propiedades anticorrosivas .....</b>	<b>40</b>
<b>VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>42</b>
<b>VI.I Composito SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> sintetizado a través del método sol-gel acoplado a Microondas .</b>	<b>42</b>
<b>VI.II Evaluación autolimpiable .....</b>	<b>47</b>
<b>VI.II Composito SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> sintetizado a través del método sol-gel acoplado a sonoquímica</b>	<b>48</b>





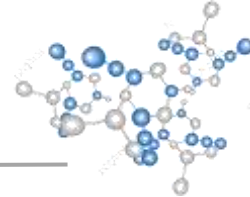
---

<b>VI.II.I</b>	Evaluación autolimpiable del composito SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> sintetizado a través del método sol gel acoplado a sonoquímica .....	64
<b>VI.III</b>	Composito SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> sintetizado a través del método sol-gel acoplado a sonoquímica modificando la cavitación. ....	72
<b>VI.III.I</b>	Evaluación autolimpiable del composito SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> sintetizado a través del método sol gel acoplado a sonoquímica modificando la cavitación. ....	82
<b>VII.</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	91
<b>VIII.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	93
<b>IX.</b>	<b>ANEXO I</b> .....	101
<b>X.</b>	<b>ANEXO II</b> .....	110



# Índice de Figuras

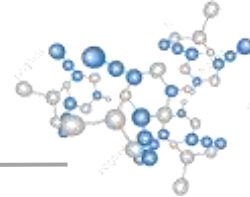
<b>Fig. 1</b> Modelo de Wenzel y Modelo de Cassie-Baxter para la forma de gota de agua en una superficie rugosa. ....	14
<b>Fig. 2</b> Superficie hidrofóbica con baja energía superficial.....	14
<b>Fig. 3</b> Mecanismo de corrosión de un metal. ....	16
<b>Fig. 4</b> Formación y colapso de las burbujas por medio de sonoquímica. ....	20
<b>Fig. 5</b> Comparación del calentamiento convencional con respecto al calentamiento con microondas. ....	21
<b>Fig. 6</b> Metodología esquemática de la síntesis sol-gel acoplado a sonoquímica de los compositos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	26
<b>Fig. 7</b> Metodología esquemática de la síntesis sol-gel acoplado a microondas del composito SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	36
<b>Fig. 8</b> Micrografías SEM de los compositos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> -MW sintetizados con asistencia de microondas. ....	42
<b>Fig. 9</b> Micrografía AFM de los recubrimientos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> -MW .....	43
<b>Fig. 10</b> Espectro ATR-FTIR en la región 4000 – 650 cm <sup>-1</sup> del composito SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> -MW.....	44
<b>Fig. 11</b> Difractograma del composito SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> -MW .....	45
<b>Fig. 12</b> Espectro de transmitancia del recubrimiento SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> -MW aplicado en vidrio.....	46
<b>Fig. 13</b> Imagen comparativa de vidrios recubiertos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> sintetizados con microondas y sonoquímica y vidrio sin recubrir.....	46
<b>Fig. 14.</b> Evaluación hidrofóbica del recubrimiento SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> -MW sin irradiación UV.....	47
<b>Fig. 15</b> Micrografías SEM de los compositos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> a) M1, b) M2, c) M3, d) M4. ....	48
<b>Fig. 16</b> Micrografía AFM de los recubrimientos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> a) M1 b) M2 c) M3 d) M4. ....	49
<b>Fig. 17</b> Espectro ATR-FTIR en la región 4000 – 650 cm <sup>-1</sup> de los compositos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	52
<b>Fig. 18</b> Deconvolución de la banda 1250 – 1000 cm <sup>-1</sup> de los compositos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> a) M1, b) M2, c) M3 Y d) M4. ....	54
<b>Fig. 19</b> Deconvolución de la banda 980 – 870 cm <sup>-1</sup> de los compositos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> a) M1, b) M2, c) M3 Y d) M4. ....	55
<b>Fig. 20</b> Espectro Raman de los compositos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	56
<b>Fig. 21</b> Difractograma del composito SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> en polvo.....	57
<b>Fig. 22</b> Difractograma del recubrimiento SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> en vidrio.....	58
<b>Fig. 23</b> Comparación de los recubrimientos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> sobre vidrio .....	60
<b>Fig. 24</b> Espectro de UV-Vis de 400 - 800 nm de los recubrimientos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> aplicados sobre el vidrio. ....	60
<b>Fig. 25.</b> Grafico de Kubelka-munk .....	62
<b>Fig. 26</b> Grafico de Tauc de los recubrimientos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	62
<b>Fig. 27</b> Mortero recubierto con el composito SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	64
<b>Fig. 28.</b> Ángulos de contacto de los recubrimientos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> sobre mortero. ....	65
<b>Fig. 29.</b> Gráfico de remoción de RhB de los recubrimientos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> sobre mortero.....	66
<b>Fig. 30.</b> Comparación de los recubrimientos de SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> con el recubrimiento Rainx® a) antes b) después de 3 meses de exposición a condiciones atmosférica. ....	70



<b>Fig. 31</b> Ángulos de contacto de los recubrimientos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> y Rainx® expuestos a condiciones climáticas.....	71
<b>Fig. 32.</b> Análisis de AFM de los recubrimientos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> a)M2-50, b)M3-50, c)M4-30, d)M4-50.....	73
<b>Fig. 33</b> Espectro ATR-FTIR en la región 4000 – 650 cm <sup>-1</sup> de los compositos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> modificados con cavitación.....	76
<b>Fig. 34</b> Espectro Raman de los compositos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	77
<b>Fig. 35</b> Difractograma del composito SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	78
<b>Fig. 36</b> Espectro de UV-Vis de 400 - 800 nm de los recubrimientos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> modificado con cavitación aplicados sobre vidrio. ....	79
<b>Fig. 37</b> Grafico de Tauc de los recubrimientos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> . ....	80
<b>Fig. 38</b> Ángulo de contacto bajo irradiación UV-A de los compositos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> -M2-50. ....	82
<b>Fig. 39</b> Ángulo de contacto bajo irradiación UV-A de los compositos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> -M3-50. ....	83
<b>Fig. 40</b> Ángulo de contacto bajo irradiación UV-A de los compositos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> -M4-30 y M4-50. ....	84
<b>Fig. 41</b> Muestra de mortero recubierta con SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> y manchadas con RhB. ....	85
<b>Fig. 42.</b> Remoción de RhB de los recubrimientos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> sobre mortero. ....	86
<b>Fig. 43</b> Comparación de los recubrimientos de SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> con el recubrimiento Rainx® a)antes b) después de 3 meses de exposición a condiciones atmosférica. ....	90
<b>Fig. 44</b> Ángulos de contacto de los recubrimientos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> y Rainx® expuestos a condiciones climáticas.....	90

**Fig. S1.** Micrografías SEM de los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> a)C2, b) C4, c) C5 y d) C9  
102

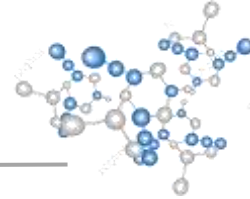
<b>Fig. S2</b> Espectro ATR.-FTIR de los compositos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	103
<b>Fig. S3.</b> Espectro Raman de los compositos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> . ....	104
<b>Fig. S4.</b> Espectro UV de los recubrimientos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> aplicados sobre vidrio.....	105
<b>Fig. S5.</b> Ángulos de contacto de los recubrimientos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> sobre mortero.....	106
<b>Fig. S6</b> Grafico de remoción de RhB del recubrimiento SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> sobre mortero. ....	107
<b>Fig. S7</b> Micrografía AFM de los recubrimientos SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> a) M1 b) M2 c) M3 d) M4	110



# Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Condiciones de sonoquímica en la síntesis del compuesto $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .....	35
<b>Tabla 2.</b> Patrones de desprendimiento de recubrimiento en la superficie según la norma ASTM-3359-02. ....	39
<b>Tabla 3.</b> Rugosidad de los recubrimientos $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .....	49
<b>Tabla 4.</b> Relación molar de los compósitos $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ en el espectro ATR-FTIR. ....	52
<b>Tabla 5</b> Valores de la banda prohibida de energía de los compósitos $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .....	61
<b>Tabla 6.</b> Adherencia de los recubrimientos $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ sobre mortero. ....	67
<b>Tabla 7.</b> Propiedades autolimpiables de los recubrimientos sobre mortero después de la prueba de adherencia .....	68
<b>Tabla 8.</b> Tiempo de vida de anaquel de los recubrimientos $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ . ....	69
<b>Tabla 9.</b> Dureza de los recubrimientos $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ . ....	69
<b>Tabla 10.</b> Modificación de condiciones de sonoquímica de los recubrimientos $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ . ....	72
<b>Tabla 11.</b> Rugosidad de los recubrimientos $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .....	74
<b>Tabla 12.</b> Relación molar de los compósitos $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .....	76
<b>Tabla 13.</b> Adherencia sobre mortero los recubrimientos $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ modificado por cavitación... ..	86
<b>Tabla 14.</b> Propiedades autolimpiables sobre mortero de los recubrimientos $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ después de la prueba de adherencia.....	88
<b>Tabla 15.</b> Dureza de los recubrimientos $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ modificados con cavitación. ....	88
<b>Tabla 16.</b> Tiempo de vida del anaquel de los recubrimientos $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .....	89
<b>Tabla S1</b> Condiciones de síntesis de los compósitos $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .....	101
<b>Tabla S2</b> Pruebas de adherencia de los recubrimientos $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ sobre el mortero .....	108
<b>Tabla S3</b> Decrecimiento de las propiedades autolimpiables de los recubrimientos $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ sobre mortero después de la prueba de adherencia.....	109
<b>Tabla S4</b> Valor de rugosidad de los compósitos $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .....	110





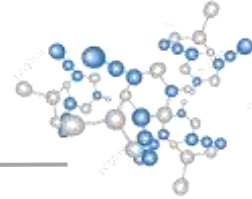
## RESUMEN

El desarrollo de los materiales inteligentes se ha llevado a cabo al imitar a la naturaleza, empleando la ingeniería y literatura para describir y comprender el proceso natural. Las superficies hidrofóbicas son un ejemplo de la biomimética. Un ejemplo de ello es la planta de *Nelumbo nucifera*, la cual posee una jerarquía micro y nano estructural en la superficie, lo que le permite presentar una repelencia al agua, evitando que se moje y pegue la suciedad. Estas superficies con baja adhesión con el agua tienen una menor energía superficial, la cual se logra modificando el aspecto físico, químico o superficial.

Los polímeros, cerámicos y óxidos metálicos son los materiales más empleados para el desarrollo de las superficies hidrofóbicas. Sin embargo, los materiales híbridos han mostrado un mejor desempeño en este tipo de superficies. En este contexto el uso de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y polímeros como, polidimetilsiloxano (PDMS), han demostrado una mejora en la mojabilidad de la superficie, creando micro y nano estructura de la superficie. El empleo de semiconductores como el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) mejora las propiedades de autolimpieza de la superficie, debido a sus propiedades fisicoquímicas, bajo costo y buena estabilidad química.

La unión del  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  es muy eficiente y sinérgica la cual ha sido estudiada previamente en las propiedades autolimpiables, a través de métodos de síntesis como ablación láser, electro-hilado, hidrotermal y sol-gel. Este último, es uno de los métodos más empleados, debido a que es un método barato, fácil, que permite un control de tamaño y cristalinidad. Sin embargo, los tiempos de síntesis son largos, sin tener un control de uniformidad de las partículas.

La siguiente investigación, el método sol-gel se acopló a sonoquímica y microondas para sintetizar el compuesto  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ , donde las condiciones de síntesis de microondas y sonoquímica se modificaron para determinar los efectos en el compuesto  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  para posteriormente evaluar las propiedades autolimpiables, mecánicas y ópticas del material. El compuesto  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  fue caracterizado por las microscopías AFM y SEM, indicando que los cambios energéticos de sonoquímica y de microondas modifican las partículas y la rugosidad de los composites, lo cual afecta el ángulo de contacto en la superficie, así como las propiedades mecánicas como adherencia y dureza. El análisis de ATR-FTIR indica cambios considerables en los enlaces del  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  con el PDMS con cambios vibracionales. Los análisis de XRD y Raman confirman la presencia de la fase amorfa de  $\text{SiO}_2$ . No es posible observar el  $\text{TiO}_2$ , en los composites sintetizados por sonoquímica, pero en los composites sintetizados con microondas es posible observar difracciones de las fases de rutilo y anatasa del  $\text{TiO}_2$ . La evaluación de las propiedades autolimpiables, mecánicas y ópticas del compuesto  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  muestran un máximo de energía sonoquímica para mejorar dichas propiedades. Así mismo demuestra que el calentamiento por microondas no es el indicado para mejorar las propiedades ópticas del recubrimiento  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .



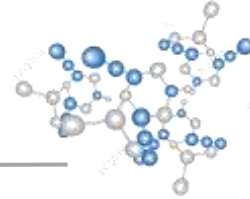
## ABSTRACT

The development of smart materials has been carried out by imitating nature, using engineering and literature to describe and understand the natural process. Hydrophobic surfaces are an example of biomimicry. An example of this is the Lotus plant, which has a micro and nano structural hierarchy on the surface, which allows it to present water repellency, preventing it from getting wet and dirt from sticking. These surfaces with low adhesion with water have a lower surface energy, which is achieved by modifying the surface physical appearance or chemically.

Polymers, ceramics, and metal oxides are the most used materials for the development of hydrophobic surfaces. However, hybrid materials have shown better performance on this type of surface. In this context, the use of silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) and polymers such as polydimethylsiloxane (PDMS) have shown an improvement in the wettability of the surface, creating micro and nano structure of the surface. The use of semiconductors such as titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) improves the self-cleaning properties of the surface, due to its physicochemical properties, low cost, and good chemical stability.

The union of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  is very efficient and synergistic, which has been previously studied in self-cleaning properties, through synthesis methods such as laser ablation, electrospinning, hydrothermal and sol gel. One of the most used methods is the sol-gel method, because it is a cheap and easy method that allows control of size and crystallinity. However, the synthesis times are long, without having a uniformity control of the particles.

The following investigation, the sol-gel method was coupled to sonochemistry and microwaves to synthesize the  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  composite, where the microwave and sonochemistry synthesis conditions were modified to determine the chemical, physical, optical, and morphological effects on the  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  composite.  $\text{TiO}_2$  to subsequently evaluate the self-cleaning, mechanical, and optical properties of the material. The  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  composite was characterized by AFM and SEM microscopy, indicating that sonochemical and microwave energy changes modify the particles and the roughness of the  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  composites, which affects the contact angle on the surface, as well same mechanical properties as adhesion. ATR-FTIR analysis indicates considerable changes in the bonds of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  with the PDMS with vibrational changes. XRD and Raman analyzes confirm the presence of the amorphous phase of  $\text{SiO}_2$ . However, it is not possible to observe  $\text{TiO}_2$  in the composites synthesized by sonochemistry, in the composites synthesized with microwaves it is possible to observe diffractions of the rutile and anatase phases of  $\text{TiO}_2$ . The evaluation of the self-cleaning, mechanical, and optical properties of the  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  composite show a maximum of sonochemical energy to improve the properties. Likewise, it shows that microwave heating is not indicated to improve the optical properties of the  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  coating.



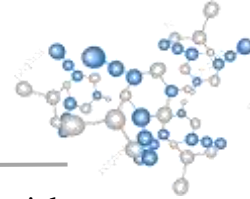
## I. INTRODUCCIÓN

Las superficies hidrofóbicas, son superficies que presentan repelencia al agua. En la naturaleza podemos observar estas superficies en las plantas como es en la planta *Nelumbo nucifera* o animales, en algunos casos en sus alas u ojos. al mojar la superficie y no mojarla creando gotas de agua sobre la superficie que ruedan sobre la misma (Long et al., 2015, Huang et al., 2019). Dicho fenómeno atrajo la atención científica debido a las potenciales aplicaciones como lo son; superficies autolimpiables, anticorrosivas, reflectivas, recubrimientos anti-niebla y anti-incrustaciones, así como textiles resistentes a manchas (Dou et al., 2016).

Particularmente, la mayoría de los métodos que son empleados para crear superficies súper hidrofóbicas son inspirados en la naturaleza en el “efecto Lotus”, dicho efecto se refiere a las propiedades de autolimpieza, al presentar alta repelencia al agua, las partículas de agua recogen las partículas de suciedad debido a la rugosidad y arquitectura micro y nanoscópica de la superficie (Barthlott et.al, 1997).

Un composito es la unión de dos o más fases químicamente distintas e insolubles con una interfaz reconocible, de manera que sus propiedades y desempeño estructural son superiores a las de los componentes de manera independiente. La unión de los compuestos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  se ha estudiado ampliamente debido a las propiedades de autolimpieza e hidrofobicidad de estos (Sangchay, 2016). Además de su alta transparencia debido a la matriz favorece el área superficial para catálisis, así como la trasmisión de luz (Latthe et al., 2014). Un ejemplo de estos compositos es el desarrollo de aerogeles porosos de  $\text{SiO}_2$  con nanoparticulas de  $\text{TiO}_2$  con área superficial mayor aumentando la eficiencia fotocatalítica (Shang et. al, 2016). Y por ende, la degradación de contaminantes como colorantes y bioaerosoles (Cao et al., 2006).

Sin embargo, los métodos de obtención de estos recubrimientos involucran tiempos de síntesis largos y condiciones de reacción controladas, por lo cual se han desarrollado métodos de síntesis que involucren energías verdes, las cuales reducen recursos energéticos y mejoran las condiciones de síntesis, obteniendo materiales con las mismas o mejores propiedades que los métodos complejos (Stucki, 2018).

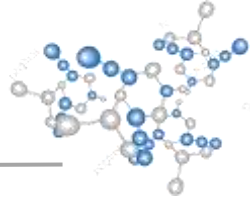


El proceso de síntesis sol-gel asistido por sonoquímica tiene como fin el producir un material libre de compuestos orgánicos volátiles (reacción completa), para evitar su hidrólisis espontánea y acortar los tiempos de reacción (Naldoni et al., 2010, A. Rosales, 2018).

Actualmente existe un incremento de publicaciones y desarrollo de patentes donde se ha demostrado que el uso de sonoquímica es capaz de remplazar calentamientos y agitaciones convencionales, en diferentes reacciones químicas (Gomes et al., 2018, A. Rosales, 2018) . Dentro de las aplicaciones, se encuentran tratamiento de aguas residuales, degradación de contaminantes orgánicos, la destrucción de residuos farmacéuticos, producción de combustibles (etanol, etileno y acetileno) y la síntesis de nanomateriales y biomateriales (Wood et al., 2017). En esta última, proporciona recubrimientos compositos con durabilidad mayor que otros recubrimientos (Rosales, et al., 2018).

Industrialmente, existe a la venta recubrimientos súper hidrofóbico repelente de agua y de polvo y autolimpiable, que consisten en un compósito de nanoparticulas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ , con propiedades autolimpiables e hidrofóbicas respectivamente, con modo de aplicación en espray, dejando una nano capa en la superficie ( Coating Product on Alibaba.com). Otro producto en el mercado es un recubrimiento hidrófobo patentado (secreto industrial), resistente al agua pulverizada, este recubrimiento está formado por  $\text{SiO}_2$ , el cual es dispersado en agua, para ser aplicado como aerosol, o inmersión del material. Ambos productos industriales son de la empresa Alibaba, con grupos de investigación especialistas en desarrollar nuevas tecnologías (Alibaba industries, 2017). Sin embargo, los productos presentan modificaciones en sus propiedades mecánicas y ópticas en la superficie, con una durabilidad de un mes a condiciones atmosféricas.

En la presente investigación se desarrolló un recubrimiento  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  con propiedades anticorrosivas, ópticas e hidrofóbicas, que incrementen la durabilidad en diversas superficies garantizando la protección estructural y estética.

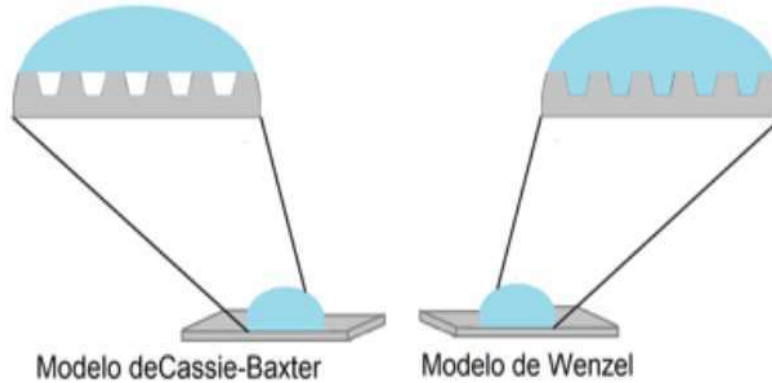
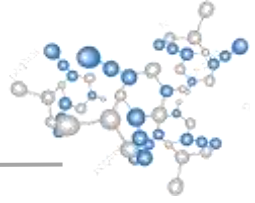


## II. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

En décadas pasadas, la utilización de materiales compósitos en las superficies autolimpiables proporcionan una estrategia efectiva para resolver los problemas ambientales y energéticos (Ye Liu, 2019). Por lo cual, 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 autolimpiables, baja o escasa humectabilidad, baja adherencia, reducción de la fricción y la separación de aceite y agua.

Las superficies hidrofobicas se caracterizan por la humectabilidad de la superficie y el ángulo de contacto es formado entre el líquido y el sustrato. El valor del ángulo varía entre la relación existente entre las distintas fuerzas de adhesión y cohesión entre los dos estados. Cuando las fuerzas de adhesión del sólido en su superficie son mucho más grandes que las fuerzas cohesivas, el ángulo de contacto tendrá un valor menor de  $90^\circ$ , el cual, se denomina superficie hidrofílica. En el caso contrario se obtiene un valor mayor a  $90^\circ$ , llamada superficie hidrofóbica. En estos casos, el agua líquida se encontrará reposando sobre la superficie sin llegar a mojarla, y por consiguiente, tampoco se extenderá por la superficie ( Hill, 2006).

Dependiendo de la forma de la gota en la superficie rugosa; son definidas en general, por dos estados humectantes, Wenzel y Cassie-Baxter (Giacomello et al., 2012). 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. 1** Modelo de Wenzel y Modelo de Cassie-Baxter para la forma de gota de agua en una superficie rugosa..



**Fig. 1** Modelo de Wenzel y Modelo de Cassie-Baxter para la forma de gota de agua en una superficie rugosa.

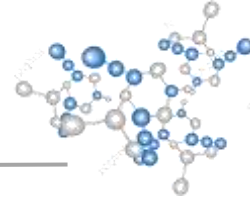
La técnica para superficies super hidrofóbicas es un método avanzado que combina la micro-nano estructura biónica con baja energía superficial libre en el sustrato para tener características especiales de superficie, como se muestra en la Fig. 2 Superficie hidrofóbica con



**Fig. 2** Superficie hidrofóbica con baja energía superficial.

baja energía superficial.

Los enfoques representativos de la construcción de una superficie super hidrofóbica robusta en una superficie metálica implica un grabado o un desgaste, como lo son los métodos de litografía, ablación láser y anodización. Sin embargo, la mayoría de las técnicas reportadas adolecen desventajas como daño del sustrato y procesos complejos de fabricación y poco factibles para aplicaciones a gran escala (Cao et al., 2006).



Los compósitos híbridos orgánicos e inorgánicos rápidamente emergen como alternativas para materiales anticorrosivos tradicionales, los cuales combinan propiedades químicas y mecánicas de los componentes. Ya que por sí solos, no tienen suficientes propiedades de protección corrosiva, la densidad y grosor otorga esta protección a la superficie del metal (Hernández-Padrón, 2013).

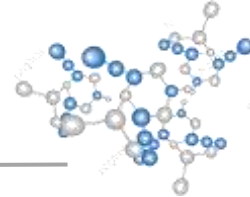
## II.1 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

Las nanopartículas de dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) son ampliamente aplicadas en fabricación de cristales, biosensores, nano filtros, sensores químicos, películas delgadas, materiales compósitos (Li et al., 2018). Sus propiedades físicas y químicas, como son: transparencia óptica, alta estabilidad térmica, alta área superficial específica y bajo índice de refracción (Zhang et al., 2018), ofrecen una variedad de aplicaciones en diferentes campos tecnológicos interdisciplinarios, incluyendo la microelectrónica, bio-sensores, materiales de revestimientos de estructuras inteligentes y micro-fluidos (Shang et. al, 2016).

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), tiene una excelente estabilidad química, alta resistencia mecánica, baja conductividad eléctrica y estabilidad química. Es biocompatible, con buenas propiedades anticorrosivas y alta eficiencia fotocatalítica en muchos procedimientos. Bajo irradiación de UV el TiO<sub>2</sub> genera pares electrón / hueco (Stucchi et al., 2018, (Adachi et al., 2018), para ejemplo, eliminación de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) y reducción de compuestos orgánicos volátiles (CO<sub>v</sub>), para tratamiento de aguas, autolimpieza y procesos antibacterianos (Hoffmann et al., 1995).

El dióxido de silicio es a menudo empleado como una matriz o aditivo para el TiO<sub>2</sub> debido a que es químicamente inerte, transparente a irradiación visible, alta estabilidad térmica, alta área superficial y bajo índice de refracción (Zhang et al., 2018).

Se ha confirmado que las propiedades mecánicas del TiO<sub>2</sub> se llegan a mejorar con un recubrimiento como es el SiO<sub>2</sub>. La adición de dióxido de silicio en el dióxido de titanio

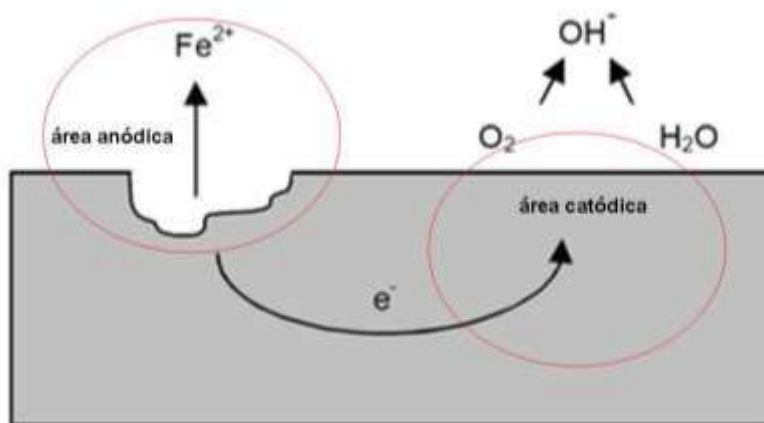


aumenta la acidez de los enlaces Si-O-Ti en las interfaces SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> lo que induce una gran cantidad de grupos hidroxilo en la superficie de la película, ayudando de igual manera en la obtención de una mayor área de superficie y una estructura porosa uniforme (Guo et al., 2017).

Como resultados de la unión del composito se aumenta el brillo, durabilidad e índice de dispersión de la luz, con respecto al TiO<sub>2</sub> por sí solo. Probando que la actividad fotocatalítica no se ve afectada (Ye Liu, 2019).

## II.II Corrosión

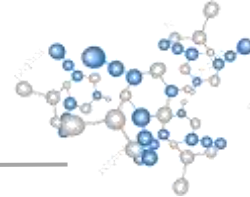
Las moléculas de agua se propagan rápidamente a lo largo de los defectos para la inducir la corrosión (ver Fig. 3 Mecanismo de corrosión de un metal.). Los problemas de corrosión han generado una gran atención debido a su impacto negativo económico y ambiental. Para construir una película hidrofóbica y evitar que la superficie metálica se corroa sin afectar la conductividad, el brillo, transparencia, entre otras, se han utilizado inhibidores de corrosión y agentes de superficie activa (oxosilano, fluoro carbono, óxidos) (Deng et al., 2018).



**Fig. 3** Mecanismo de corrosión de un metal.

Los compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos están surgiendo rápidamente como alternativas a los anticorrosivos tradicionales, tales como, óxidos de zinc, níquel y cromo, y epóxidos. Estos materiales combinan las propiedades químicas y mecánicas de los





compuestos orgánicos e inorgánicos. (Hernández-Padrón et. al, 2013). Además, los materiales híbridos ofrecen la posibilidad de combinar la tenacidad mecánica, la flexibilidad y la hidrofobicidad del componente orgánico, con la dureza y la estabilidad térmica del componente cerámico (Verma et al., 2012).

Materiales como el dióxido de silicio mejoran la resistencia a la corrosión de los metales a diferentes temperaturas, debido a su alta adherencia, resistencia térmica y química. Los polímeros semi orgánicos reticulados a base de dióxido de silicio ( $\text{CH}_3\text{SiO}$  y  $\text{SiO}_4$ ) puede construir un marco, el cual se adhiere perfectamente a la superficie metálica y el sustrato (Huang et al., 2011).

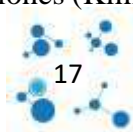
La durabilidad del recubrimiento depende completamente de la capacidad de resistencia en la estructura micro-nano y la capacidad de adhesión del polímero con el sustrato (J. Xie et al., 2018). Los oxosilanos son un tipo común de surfactante que tienen una excelente impermeabilidad, buena transmisión de luz y estabilidad química. El oxosilano pueden llenar los espacios intersticiales del dióxido de silicio del grupo metilo final ( $-\text{CH}_3$ ) distribuidos en la parte externa, con una repelencia eficientemente las moléculas de agua.

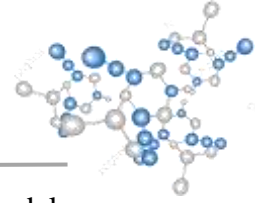
El PDMS se ha empleado como precursor para recubrimientos protectores, por sus propiedades mecánicas y químicas únicas. Puede ser utilizado como un recubrimiento de barrera en metales. Además de la resistencia a la corrosión, se encuentran que estos recubrimientos poseen excelentes propiedades mecánicas tal como la dureza (Stanton et al., 2012).

### **II.III Durabilidad**

El uso de nanopartículas en para la mejora de la durabilidad de los materiales, aumentando su resistencia mecánica, desgaste y fatiga, además de modificar la estructura del sustrato, han incrementado en la industria de construcción.(Mendoza et al., 2015).

La impregnación de superficies con compuestos orgánicos-inorgánicos, son usados por su alta adsorción y su excelente bloqueo de iones (Kim et al., 2019). Las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$





son empleadas por su adhesión a la superficie, mejorando las propiedades mecánicas del sustrato. Por otra parte las partículas de  $\text{TiO}_2$ , son ampleamente estudiadas en varios campos, la adición de partículas en cemento, aumenta las propiedades mecánicas como son, desgaste dureza, tiempo de endurecimiento (Wang et al., 2017).

Para recubrimientos durables en cerámicas en las cuales se incluyen vidrio como su mayor componente, el dióxido de titanio ha sido aplicado a través del método de reacción por condensación, mostrando resultados de dureza de 7H en la escala de Mohrs (Mendoza et al., 2015).

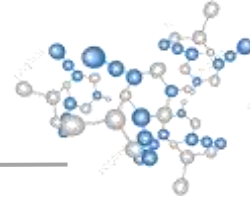
A través, de ensayos de intemperismo es posible determinar la durabilidad de un recubrimiento a lo largo del tiempo. El intemperismo se define como proceso desintegración o descomposición de una superficie terrestre o próxima a ella como consecuencia de su exposición a los agentes atmosféricos, con la participación de agentes biológicos, durante varios años (Joslyn, 2018). Dicho proceso es simulado en cámaras que realizan cambios cíclicos representativos acelerados, donde es posible controlar humedad, irradiación, temperatura y aire. Estos factores y otros secundarios como son, partículas suspendidas, fenómenos biológicos y lluvia ácida actúan juntos para causar el “intemperismo”.

En general, los tratamientos híbridos con materiales orgánicos e inorgánicos se ha consolidado por su estabilidad y durabilidad que no cambian en envejecimiento e intemperismo (Ershad-Langroudi et al., 2019).

#### II.IV Elaboración de superficies

Generalmente, las superficies hidrofóbicas se producen principalmente por dos vías. La primera es para crear una superficie rugosa, y la segunda vía, es la modificación de la rugosidad de la superficie con materiales de baja energía superficial. Las partículas de silica son usualmente usadas para proporcionar rugosidad en las superficies super hidrofóbicas (Xu et al., 2013).

Existen varios métodos para recubrimientos descritos en la literatura, los cuales son divididos en tres principales categorías, modificación orgánica, recubrimientos inorgánicos y



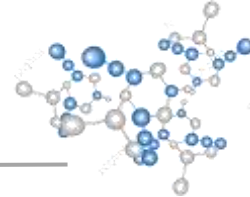
recubrimiento mixto orgánico-inorgánico. Sin embargo, comúnmente los métodos establecidos mostraron desventajas como reducción en la adhesión y dureza entre capas, después de las pruebas de humedad. Por lo tanto, se desarrolló la investigación para la inhibición de corrosión, a través de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  (Matavos-Aramyan, 2018; Hu et al., 2019).

El proceso sol-gel es uno de los métodos más prometedores para formar capas de recubrimiento con alta pureza y buena estabilidad química a bajas temperaturas. La adhesión del recubrimiento sol-gel para superficies de metales u óxidos metálicos es específicamente favorable por la formación de enlaces covalentes entre la superficie del substrato y el recubrimiento ( Zhou et al., 2013).

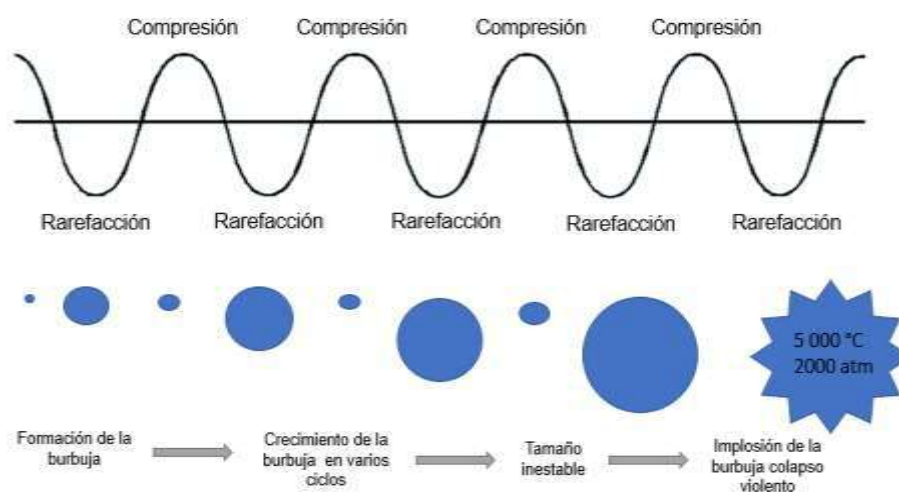
## II.V Sonoquímica

Las ondas ultrasónicas, son ondas sonoras con una frecuencia superior a 20 kHz, 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, como se muestra en la Fig. 4 Formación y colapso de las burbujas por medio de sonoquímica. (Lupacchini et al., 2017, Mettin et al., 2015). 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 (Rae et al., 2005).

La sonoquímica es capaz de reemplazar calentamientos y agitaciones convencionales, en diferentes reacciones químicas, por ejemplo, reacciones químicas estequiométricas y catalíticas, de polimerización y síntesis de nanoestructuras inorgánicas. La versatilidad del método permite la aplicación de la sonoquímica en el 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 (Wood et al., 2017)



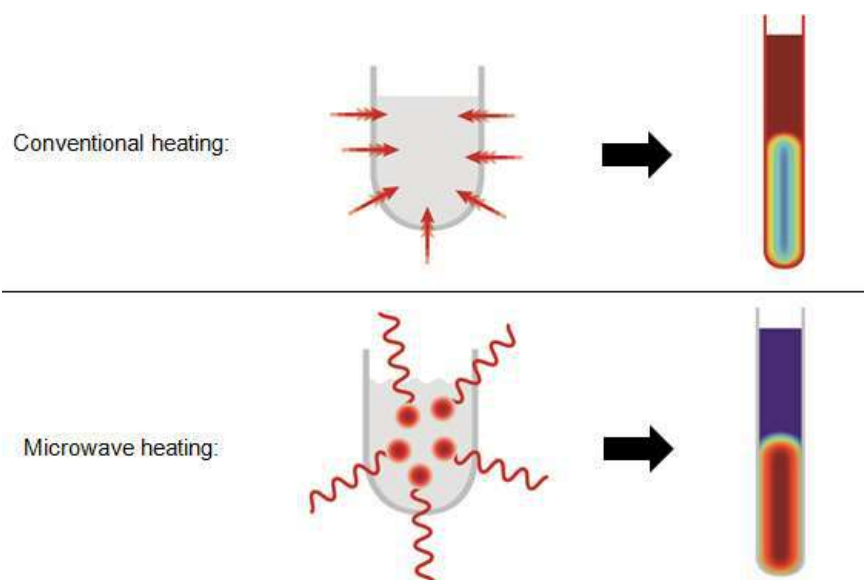
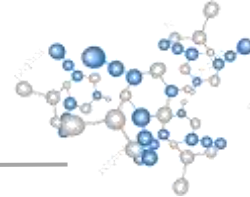
El proceso de síntesis sol-gel asistido por un ultrasonido con el fin de producir un material libre de compuestos orgánicos volátiles, para evitar su hidrólisis espontánea y, como consecuencia, condensación, se denomina sono-geles (Naldoni et al., 2010).



**Fig. 4** Formación y colapso de las burbujas por medio de sonoquímica.

## II.VI Microondas

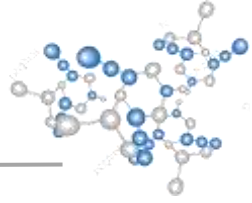
En la síntesis de materiales nanoporosos, el calentamiento por microondas demuestra tener ventajas como una síntesis rápida, incremento en pureza y selectividad de la fase, distribución de tamaño de poro estrecho y fácil control de morfología (Tompsett et al., 2006). Además, en la síntesis de materiales nanoporosos de sílice, el calentamiento de microondas permite una fácil incorporación de heteroátomos sobre los bordes de sílice, mejorando la hidrofobicidad y estabilidad térmica de los materiales mejor que los métodos de calentamiento convencional. En un tratamiento térmico convencional, la energía es transferida al material mediante conducción y convección creando gradientes térmicos. Sin embargo, en el caso del calentamiento por microondas, la energía se transfiere directamente al material mediante una interacción a nivel molecular con el campo electromagnético como se muestra en la Fig. 5 Comparación del calentamiento convencional con respecto al calentamiento con microondas.



**Fig. 5** Comparación del calentamiento convencional con respecto al calentamiento con microondas.

La interacción entre las componentes eléctrica y magnética de las microondas y la materia puede dar como resultado pérdidas dieléctricas y magnéticas, originando un calentamiento. Las pérdidas dieléctricas se pueden atribuir a una redistribución de las cargas o a una polarización.

En la síntesis directa de materiales nanoporosos que contienen metales, estos materiales sintetizados con microondas han mostrado un rendimiento catalítico superior al de las muestras sintetizadas convencionalmente (Sung-MinJeong et al., 2014). La síntesis de los recubrimientos se han considerado como una nueva tecnología con aplicaciones potenciales, como son en productos a base de vidrio, tales como, paneles solares de auto-limpieza, vidrios anti niebla, y ventanas que repelen gotas de agua (Budunoglu et al., 2011).

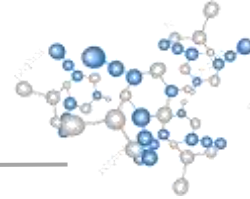


## JUSTIFICACIÓN

En las empresas y edificaciones arquitectónicas las estructuras expuestas a condiciones climáticas sufren daños de resistencia, estéticos y mecánicos, generando costos elevados en la restauración estructural y superficial, estimados en 5% de su presupuesto anual (El economista, 2018).

El sector de desarrollo infraestructural y social se ve afectado directamente con los daños estructurales y estéticos de las edificaciones que se encuentran expuestas a condiciones climatológicas. Las propiedades mecánicas que se ven alteradas son dureza fragilidad, resistencia o corrosión química. En tanto que las propiedades físicas que se modifican son color, retención del material de recubrimiento o se alteran su porosidad; en consecuencia, se generan daños que en su mayoría son irreparables e irreversibles reduciendo su tiempo de servicio (Gomes et al., 2019).

En este contexto, se han desarrollado nuevos materiales que mejoran las propiedades mecánicas (Tadanaga et al., 2003; Fufa et al., 2018), al inhibir los daños estructurales y estéticos, los cuales no obstante, han presentado una serie de desventajas como son baja durabilidad y resistencia química que no permiten un aprovechamiento para la protección a largo plazo de las superficies expuestas a condiciones atmosféricas. Por lo cual, es necesario desarrollar recubrimientos más eficientes y que ofrezcan propiedades hidrofóbicas, autolimpiables y anticorrosivas, las cuales provén una mayor durabilidad.

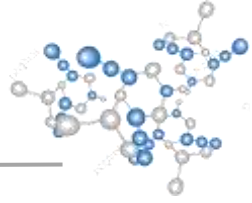


## DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Las altas concentraciones de contaminantes atmosféricos afectan directamente la calidad de vida, esencialmente, en los sectores de salud y desarrollo infraestructural y social.

Convencionalmente los cuidados de mantenimiento estéticos y estructurales no requieren únicamente de extensos trabajos de restauración, materiales y fuentes económicas, sino también de seguridad laboral. Elevando los costos de mantenimiento y reparación. Actualmente los métodos para mantenimiento y reparación, implica una modificación de la superficie (unión de fragmentos o desprendimiento de capas superficiales), como son desprendimiento de material, cambios de color o textura. Se detecta, por lo tanto, que no existe un material hidrofóbico anticorrosivo que ofrezca una durabilidad, protección y remediación ambiental que logre una disminución significativa en el rubro de los costos de las empresas (Marinoni et al., 2003).

El recubrimiento de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  combina las propiedades mecánicas (resistencia y dureza) e hidrofóbicas del  $\text{SiO}_2$  y las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$ , promueven la creación de sitios activos sobre la superficie, brindando un recubrimiento autolimpiable, alta resistencia a la corrosión química y a las rayaduras, y en consecuencia, de alta durabilidad (Haider et al., 2017, Guo et al., 2017).



### III. HIPÓTESIS

La modificación del composito  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  a través del acoplamiento de sonoquímica o microondas brindará un recubrimiento con propiedades mecánicas e hidrofóbicas del  $\text{SiO}_2$  y las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  con un ángulo de contacto mayor a  $100^\circ$  y un ángulo de deslizamiento menor de  $12^\circ$ , resistencia a la corrosión química y autolimpieza, que proporcionarán una durabilidad mayor a productos comerciales, sustituyendo los productos especializados para superficies lisas y rugosas.

### IV. OBJETIVOS

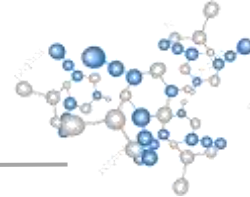
#### a) Objetivo general

- Obtener un recubrimiento con propiedades hidrofóbicas, anticorrosivas, anti-rayaduras, y autolimpiable con durabilidad mayor que los productos especializados para su aplicación en superficies en general a partir de la modificación del composito  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ .

#### b) Objetivos específicos

- Obtener el composito  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ .
- Obtener información a través de las técnicas de caracterización de los compositos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ .
- Determinar las propiedades físicas y químicas del recubrimiento  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ .





## V. MATERIAL Y METODOLOGÍA

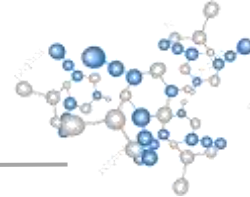
### V.I Obtención de los compósitos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>

#### V.I.I Síntesis del compuesto SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> a través del método sol-gel acoplado a sonoquímica

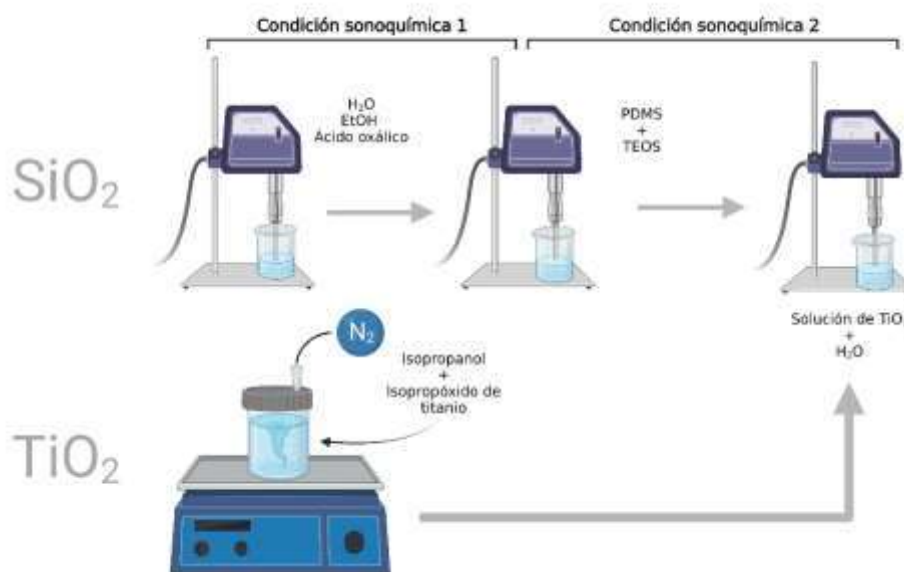
La síntesis de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> se realizó siguiendo el procedimiento anteriormente establecido en los trabajos previos (Brenda A. Rosales Pérez, 2018; Rosales et al., 2018). El procedimiento se realizó mezclando dos soles empleando el equipo UP200 Ht con un sonotrodo d14 (Hielscher Ultrasound Technology). Las relaciones molares de los reactivos fueron las siguientes: 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.

El sol de SiO<sub>2</sub> se preparó con una solución de agua destilada, alcohol etílico absoluto y ácido oxálico bajo la asistencia de energía sonoquímica durante 15 minutos utilizando diferentes valores de amplitud (condición 1), posteriormente se agregó gota a gota TEOS, manteniendo las condiciones de sonoquímica durante 3 minutos. Después se agregó PDMS gota a gota, conservando las condiciones de síntesis durante 3 minutos más (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

El sol de TiO<sub>2</sub> se realizó utilizando como precursor iso-propóxido de titanio, el cual se agregó gota a gota en 2 mL de solvente orgánico alcohol isopropílico (99 % Sigma Aldrich) previamente en agitación magnética y en atmósfera inerte de nitrógeno durante 5 minutos. El sol se dejó en agitación durante 10 minutos más (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).



Finalmente, el sol de  $\text{TiO}_2$  fue agregado en el sol de  $\text{SiO}_2$ , modificando los parámetros de energía sonoquímica (condiciones 2). Inmediatamente después se agregó 10 mL de agua destilada a la solución, y se continuó con las condiciones de sonoquímica por 10 minutos más (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).



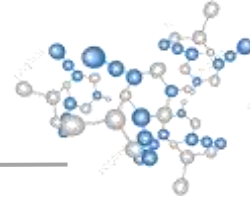
**Fig. 6** Metodología esquemática de la síntesis sol-gel acoplado a sonoquímica de los composites  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .

## VI. Durante el proceso de síntesis se emplearon diferentes variaciones de sonoquímica, seleccionando 8 condiciones de porcentajes de amplitud para la síntesis de los composites $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ (ver, **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) **BIBLIOGRAFÍA**

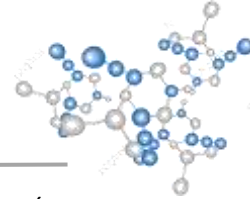
Adachi, T., S. S. Latthe, S. W. Gosavi, N. Roy, N. Suzuki, H. Ikari, K. Kato, K. Katsumata, K. Nakata, M. Furudate, T. Inoue, T. Kondo, M. Yuasa, A. Fujishima, and C. Terashima. 2018. Photocatalytic, superhydrophilic, self-cleaning  $\text{TiO}_2$  coating on cheap, light-weight, flexible polycarbonate substrates. *Appl. Surf. Sci.* 458:917–923. doi:10.1016/j.apsusc.2018.07.172.

Ahn, K.-H., Y.-B. Park, and D.-W. Park. 2003. Kinetic and mechanistic study on the chemical vapor deposition of titanium dioxide thin films by in situ FT-IR using TTIP. *Surf. Coat. Technol.* 171:198–204. doi:10.1016/S0257-8972(03)00271-8.

Akkaya Arner, Ü. Ö. 2016. Optical and structural properties of sol-gel derived brookite  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  nano-composite films with different  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$  ratios. *Optik.* 127:6439–6445. doi:10.1016/j.ijleo.2016.04.038.



- ASTM D3359-02, Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.
- ASTM D3363-05, Standard Test Methods for Film Hardness by Pencil Test, ASTM International, Colombia, MOU, 2011. doi:10.1520/D3363-05.
- Barthlott, W., and C. Neinhuis. 1997. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*. 202:1–8. doi:10.1007/s004250050096.
- Bhandari, N., D. B. Hausner, J. D. Kubicki, and D. R. Strongin. 2010. Photodissolution of Ferrihydrite in the Presence of Oxalic Acid: An In Situ ATR-FTIR/DFT Study. *Langmuir*. 26:16246–16253. doi:10.1021/la101357y.
- Bishop, C. A. 2015. Chapter 9 - Adhesion and Adhesion Tests. In: *Vacuum Deposition Onto Webs, Films and Foils (Third Edition)*. William Andrew Publishing, Boston. p. 197–208. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323296441000098>
- Biswas, R. K., P. Khan, S. Mukherjee, A. K. Mukhopadhyay, J. Ghosh, and K. Muraleedharan. 2018. Study of short range structure of amorphous Silica from PDF using Ag radiation in laboratory XRD system, RAMAN and NEXAFS. *J. Non-Cryst. Solids*. 488:1–9. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.037.
- Brenda A. Rosales Pérez. 2018. Desarrollo de un recubrimiento hidrofóbico autolimpiable de SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> para preservación de estética y remoción de bioaerosoles. Universidad Autonoma de Queretaro, Queretaro.
- Budunoglu, H., A. Yildirim, M. O. Guler, and M. Bayindir. 2011. Highly Transparent, Flexible, and Thermally Stable Superhydrophobic ORMOSIL Aerogel Thin Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 3:539–545. doi:10.1021/am101116b.
- Cai, D., A. Neyer, R. Kuckuk, and H. M. Heise. 2010. Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet–visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials. *J. Mol. Struct.* 976:274–281. doi:10.1016/j.molstruc.2010.03.054.
- Cao, M., X. Song, J. Zhai, J. Wang, and Y. Wang. 2006. Fabrication of Highly Antireflective Silicon Surfaces with Superhydrophobicity. *J. Phys. Chem. B*. 110:13072–13075. doi:10.1021/jp061373a.
- Cheng, W., C. Li, X. Ma, L. Yu, and G. Liu. 2017. Effect of SiO<sub>2</sub>-doping on photogenerated cathodic protection of nano-TiO<sub>2</sub> films on 304 stainless steel. *Mater. Des.* 126:155–161. doi:10.1016/j.matdes.2017.04.041.
- Crupi, V., B. Fazio, A. Gessini, Z. Kis, M. F. La Russa, D. Majolino, C. Masciovecchio, M. Ricca, B. Rossi, S. A. Ruffolo, and V. Venuti. 2018. TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–PDMS nanocomposite coating with self-cleaning effect for stone material: Finding the optimal amount of TiO<sub>2</sub>. *Constr. Build. Mater.* 166:464–471. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.01.172.
- Deng, Q., W. Li, L. Zhu, H. Chen, P. Ju, and H. Liu. 2018. Ultrathin, highly anticorrosive and hydrophobic film for metal protection based on a composite organosilicon structure. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 558:359–366. doi:10.1016/j.colsurfa.2018.09.001.



Diego Sánchez de Guzmán. 2001. *Tecnología del concreto y del mortero*. Quinta. Bhandar, Bogotá.

Dou, W., P. Wang, D. Zhang, and J. Yu. 2016. An efficient way to prepare hydrophobic antireflective SiO<sub>2</sub> film by sol-gel method. *Mater. Lett.* 167:69–72. doi:10.1016/j.matlet.2015.12.146.

E. Moran and J. Prado-Gonjal. 2011. Síntesis asistida por microonda de sólidos inorgánicos. *An. Real Soc. Esp. Quím.* 2:129–136.

El economista. 2018.

Enomoto, N., T. Koyano, and Z. Nakagawa. 1996. Effect of ultrasound on synthesis of spherical silica. *Ultrason. Sonochem.* 3:S105–S109. doi:10.1016/1350-1477(96)00004-W.

Ershad-Langroudi, A., H. Fadaei, and K. Ahmadi. 2019. Application of polymer coatings and nanoparticles in consolidation and hydrophobic treatment of stone monuments. *Iran. Polym. J.* 28:1–19. doi:10.1007/s13726-018-0673-y.

Fufa, S. M., N. Labonnote, S. Frank, P. Rüther, and B. P. Jelle. 2018. Durability evaluation of adhesive tapes for building applications. *Constr. Build. Mater.* 161:528–538. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.11.056.

Gan, T., A. Zhao, Z. Wang, P. Liu, J. Sun, and Y. Liu. 2017. An electrochemical sensor based on SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-embedded molecularly imprinted polymers for selective and sensitive determination of theophylline. *J. Solid State Electrochem.* 21:3683–3691. doi:10.1007/s10008-017-3713-1.

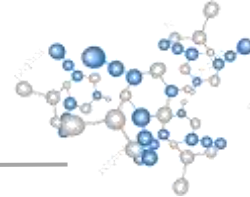
Geoffrey A. Tompsett Dr., William Curtis Conner Prof., and K. Sigfrid Yngvesson Prof. 2006. *Microwave Synthesis of Nanoporous Materials*. Wiley Online Libr. 7. doi:https://doi.org/10.1002/cphc.200500449. Available from: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cphc.200500449

Giacomello, A., S. Meloni, M. Chinappi, and C. M. Casciola. 2012. Cassie–Baxter and Wenzel States on a Nanostructured Surface: Phase Diagram, Metastabilities, and Transition Mechanism by Atomistic Free Energy Calculations. *Langmuir.* 28:10764–10772. doi:10.1021/la3018453.

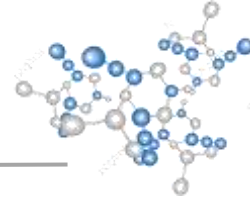
Gomes, F., H. Thakkar, A. Lähde, B. Verhaagen, A. B. Pandit, and D. Fernández Rivas. 2018. Is reproducibility inside the bag? Special issue fundamentals and applications of sonochemistry ESS-15. *Ultrason. Sonochem.* 40:163–174. doi:10.1016/j.ultsonch.2017.03.037.

Gomes, M. I., P. Faria, and T. D. Gonçalves. 2019. Rammed earth walls repair by earth-based mortars: The adequacy to assess effectiveness. *Constr. Build. Mater.* 205:213–231. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.01.222.

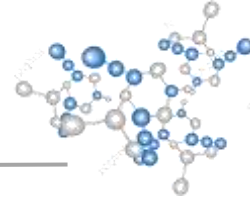
Grewal, M. S., M. Tanaka, and H. Kawakami. 2019. Free-standing polydimethylsiloxane-based cross-linked network solid polymer electrolytes for future lithium ion battery applications. *Electrochimica Acta.* 307:148–156. doi:10.1016/j.electacta.2019.03.172.



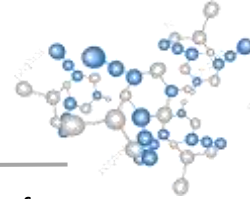
- Guo, Q., D. Huang, X. Kou, W. Cao, L. Li, L. Ge, and J. Li. 2017. Synthesis of disperse amorphous SiO<sub>2</sub> nanoparticles via sol–gel process. *Ceram. Int.* 43:192–196. doi:10.1016/j.ceramint.2016.09.133.
- Haider, A. J., R. H. AL– Anbari, G. R. Kadhim, and C. T. Salame. 2017. Exploring potential Environmental applications of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Energy Procedia.* 119:332–345. doi:10.1016/j.egypro.2017.07.117.
- Hernandez-Padrón, G., and M. V. García-Garduño. 2013. Sol-gel, One Technology by Produced Nanohybrid with Anticorrosive Properties. *Phys. Procedia.* 48:102–108. doi:10.1016/j.phpro.2013.07.017.
- Hoffmann, M. R., S. T. Martin, Wonyong. Choi, and D. W. Bahnemann. 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 95:69–96. doi:10.1021/cr00033a004.
- Hu, J., S. He, Z. Wang, J. Zhu, L. Wei, and Z. Chen. 2019. Stearic acid-coated superhydrophobic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite film on N80 steel for corrosion protection. *Surf. Coat. Technol.* 359:47–54. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.12.040.
- Huang, J., S. Lyu, Z. Chen, S. Wang, and F. Fu. 2019. A facile method for fabricating robust cellulose nanocrystal/SiO<sub>2</sub> superhydrophobic coatings. *J. Colloid Interface Sci.* 536:349–362. doi:10.1016/j.jcis.2018.10.045.
- Huang, T.-C., Y.-A. Su, T.-C. Yeh, H.-Y. Huang, C.-P. Wu, K.-Y. Huang, Y.-C. Chou, J.-M. Yeh, and Y. Wei. 2011. Advanced anticorrosive coatings prepared from electroactive epoxy–SiO<sub>2</sub> hybrid nanocomposite materials. *Electrochimica Acta.* 56:6142–6149. doi:10.1016/j.electacta.2011.04.053.
- Islam, S., N. Bidin, S. Riaz, S. Naseem, and F. M. Marsin. 2016. Correlation between structural and optical properties of surfactant assisted sol–gel based mesoporous SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> hybrid nanoparticles for pH sensing/optochemical sensor. *Sens. Actuators B Chem.* 225:66–73. doi:10.1016/j.snb.2015.11.016.
- J. Xie, J. Hu, X. Lin, and L. Shi. 2018. Robust and anti-corrosive PDMS/SiO<sub>2</sub> superhydrophobic coatings fabricated on magnesium alloys with different-sized SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 457:870–880. doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.250.
- Kapridaki, C., and P. Maravelaki-Kalaitzaki. 2013. TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection. *Prog. Org. Coat.* 76:400–410. doi:10.1016/j.porgcoat.2012.10.006.
- Kapridaki, C., A. Verganelaki, P. Dimitriadou, and P. Maravelaki-Kalaitzaki. 2018. Conservation of Monuments by a Three-Layered Compatible Treatment of TEOS-Nano-Calcium Oxalate Consolidant and TEOS-PDMS-TiO<sub>2</sub> Hydrophobic/Photoactive Hybrid Nanomaterials. *Materials.* 11:684. doi:10.3390/ma11050684.
- Kim, H.-J., Y.-S. Yoon, K.-H. Yang, and S.-J. Kwon. 2019. Durability and purification performance of concrete impregnated with silicate and sprayed with photocatalytic TiO<sub>2</sub>. *Constr. Build. Mater.* 199:106–114. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.12.035.



- Kovendhan, M., H. Kang, S. Jeong, J.-S. Youn, I. Oh, Y.-K. Park, and K.-J. Jeon. 2019. Study of stainless steel electrodes after electrochemical analysis in sea water condition. *Environ. Res.* 173:549–555. doi:10.1016/j.envres.2019.03.069.
- Latthe, S. S., S. Liu, C. Terashima, K. Nakata, and A. Fujishima. 2014. Transparent, Adherent, and Photocatalytic SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Coatings on Polycarbonate for Self-Cleaning Applications. *Coatings.* 4:497–507. doi:10.3390/coatings4030497.
- Lengyel, J., M. Ončák, A. Herburger, C. van der Linde, and M. K. Beyer. 2017. Infrared spectroscopy of O<sup>•-</sup> and OH<sup>-</sup> in water clusters: evidence for fast interconversion between O<sup>•-</sup> and OH<sup>•</sup>OH<sup>-</sup>. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19:25346–25351. doi:10.1039/C7CP04577H.
- Li, L., B. Peng, H. Yu, and W. Zhang. 2018. Temperature characteristics of langasite surface acoustic wave resonators coated with SiO<sub>2</sub> films. *Sens. Actuators Phys.* 279:399–403. doi:10.1016/j.sna.2018.06.047.
- Li Zhou Yan-Jun and Shu-li Huang. 2013. Characterization of flaky aluminum pigments multi-coated by TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>. *Powder Technol.* 237:514–517. doi:https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.12.035.
- Long, J., P. Fan, D. Gong, D. Jiang, H. Zhang, L. Li, and M. Zhong. 2015. Superhydrophobic Surfaces Fabricated by Femtosecond Laser with Tunable Water Adhesion: From Lotus Leaf to Rose Petal. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7:9858–9865. doi:10.1021/acsami.5b01870.
- López, R., and R. Gómez. 2012. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61:1–7. doi:10.1007/s10971-011-2582-9.
- Losee, J. E., and S. Joslyn. 2018. The need to trust: How features of the forecasted weather influence forecast trust. *Int. J. Disaster Risk Reduct.* 30:95–104. doi:10.1016/j.ijdrr.2018.02.032.
- Lupacchini, M., A. Mascitti, G. Giachi, L. Tonucci, N. d’Alessandro, J. Martinez, and E. Colacino. 2017. Sonochemistry in non-conventional, green solvents or solvent-free reactions. *Tetrahedron.* 73:609–653. doi:10.1016/j.tet.2016.12.014.
- Ma, M., and R. M. Hill. 2006. Superhydrophobic surfaces. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 11:193–202. doi:10.1016/j.cocis.2006.06.002.
- Madani, M., K. Omri, N. Fattah, A. Ghorbal, and X. Portier. 2017. Influence of silica ratio on structural and optical properties of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by simple solid-phase reaction. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28:12977–12983. doi:10.1007/s10854-017-7129-6.
- March 10, P. and 2011. Positional Fluctuation of IR Absorption Peaks: Frequency Shift of a Single Band or Relative Intensity Changes of Overlapped Bands? Available from: <http://www.americanlaboratory.com/913-Technical-Articles/1244-Positional-Fluctuation-of-IR-Absorption-Peaks-Frequency-Shift-of-a-Single-Band-or-Relative-Intensity-Changes-of-Overlapped-Bands/>

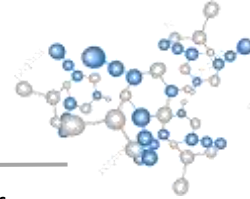


- Marinoni, N., M. P. Birelli, C. Rostagno, and A. Pavese. 2003. The effects of atmospheric multipollutants on modern concrete. *Atmos. Environ.* 37:4701–4712. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.06.001.
- Masae, M., P. Pitsuwan, C. Pholthawon, N. Pawanwatcharakorn, L. Sikong, and P. Kongsong. 2015. Synthesis of Na Doped TiO<sub>2</sub> Nano Photocatalysts Film on Its Photoactivity and Hydrophilicity. *Sci. Technol. Asia.* 63–71.
- Matavos-Aramyan, S. 2018. Preparation of Titania/Silica Core-Shell Hybrid Nanocomposites for 2024 Al-Alloy Corrosion Protection and Investigation of their Mechanical and Thermal Stability. *Silicon.* 10:1601–1612. doi:10.1007/s12633-017-9644-8.
- Mendive, C. B., T. Bredow, M. A. Blesa, and D. W. Bahnemann. 2006. ATR-FTIR measurements and quantum chemical calculations concerning the adsorption and photoreaction of oxalic acid on TiO<sub>2</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8:3232–3247. doi:10.1039/B518007B.
- Mendoza, C., A. Valle, M. Castellote, A. Bahamonde, and M. Faraldos. 2015. TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> coated cement: Comparison of mechanic and photocatalytic properties. *Appl. Catal. B Environ.* 178:155–164. doi:10.1016/j.apcatb.2014.09.079.
- Mettin, R., C. Cairós, and A. Troia. 2015. Sonochemistry and bubble dynamics. *Ultrason. Sonochem.* 25:24–30. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.08.015.
- Mondragón, M. A., V. M. Castaño, M. J. Garcia, and S. C.A. Téllez. 1995. 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.* 9:293–304. doi:10.1016/0924-2031(95)00002-C.
- Murcia, J. J., M. C. Hidalgo, J. A. Navío, J. Araña, and J. M. Doña-Rodríguez. 2013. In situ FT-IR study of the adsorption and photocatalytic oxidation of ethanol over sulfated and metallized TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B Environ.* 142–143:205–213. doi:10.1016/j.apcatb.2013.05.022.
- Naldoni, A., A. Schiboula, C. L. Bianchi, and D. H. Bremner. 2010. Mineralisation of Surfactants Using Ultrasound and the Advanced Fenton Process. *Water. Air. Soil Pollut.* 215:487–495. doi:10.1007/s11270-010-0493-y.
- Nanopolvo De Sílice De 20nm, Nanopartículas De Dióxido De Silicio Tio<sub>2</sub> Para Revestimientos, Precio De Fábrica - Buy Supplier Silicone Silica Prices Sio<sub>2</sub> Nanoparticle Nano Spherical Silica Powder Silicon Dioxide Nanopowder, Manufacturer Silica Silicon Dioxide Sio<sub>2</sub> Powder Price Nanoparticles Cas 7631-86-9, Nano Silica Powder Price Sio<sub>2</sub> Nano Silicon Dioxide Per Kg Per Ton For Ceramic Coating Product on Alibaba.com. Available from: <https://spanish.alibaba.com/product-detail/factory-price-20nm-nano-silica-powder-silicon-dioxide-nanoparticles-tio2-nanopowder-for-coatings-60790257456.html>
- Primeau, N., C. Vautey, and M. Langlet. 1997. The effect of thermal annealing on aerosol-gel deposited SiO<sub>2</sub> films: a FTIR deconvolution study. *Thin Solid Films.* 310:47–56. doi:10.1016/S0040-6090(97)00340-4.

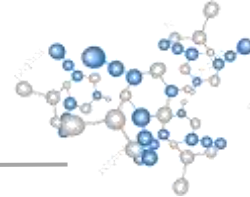


- Rae, J., M. Ashokkumar, O. Eulaerts, C. von Sonntag, J. Reisse, and F. Grieser. 2005. Estimation of ultrasound induced cavitation bubble temperatures in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.* 12:325–329. doi:10.1016/j.ultsonch.2004.06.007.
- Rosales, A., A. Maury-Ramírez, R. M.-D. Gutiérrez, C. Guzmán, and K. Esquivel. 2018. SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Coating: Synthesis, Physical Characterization and Photocatalytic Evaluation. *Coatings.* 8:120. doi:10.3390/coatings8040120.
- Saadi, M., J. Pézard, N. Haddour, M. Erouel, T. M. Vogel, and K. Khirouni. 2020. Stainless steel coated with carbon nanofiber/PDMS composite as anodes in microbial fuel cells. *Mater. Res. Express.* 7:025504. doi:10.1088/2053-1591/ab6c99.
- Sangchay, W. 2016. 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.* 89:170–176. doi:10.1016/j.egypro.2016.05.023.
- Schindelin, J.; Arganda-Carreras, I. & Frise, E. et al. (2012), "Fiji: an open-source platform for biological-image analysis", *Nature methods* 9(7): 676-682, PMID 22743772, doi:10.1038/nmeth.2019 (on Google Scholar).
- Shang, Q., and Y. Zhou. 2016. Fabrication of transparent superhydrophobic porous silica coating for self-cleaning and anti-fogging. *Ceram. Int.* 42:8706–8712. doi:10.1016/j.ceramint.2016.02.105.
- Shao, G. N., Y. Kim, S. M. Imran, S. J. Jeon, P. B. Sarawade, A. Hilonga, J.-K. Kim, and H. T. Kim. 2013. Enhancement of porosity of sodium silicate and titanium oxychloride based TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> systems synthesized by sol-gel process and their photocatalytic activity. *Microporous Mesoporous Mater.* 179:111–121. doi:10.1016/j.micromeso.2013.05.021.
- Simonsen, M. E., Z. Li, and E. G. Søggaard. 2009. Influence of the OH groups on the photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of microwave assisted sol-gel TiO<sub>2</sub> film. *Appl. Surf. Sci.* 255:8054–8062. doi:10.1016/j.apsusc.2009.05.013.
- Singh, A. K., and U. T. Nakate. 2013. Photocatalytic Properties of Microwave-Synthesized TiO<sub>2</sub> and ZnO Nanoparticles Using Malachite Green Dye. *J. Nanoparticles.* 2013:e310809. doi:10.1155/2013/310809.
- Stanton, M. M., R. E. Ducker, J. C. MacDonald, C. R. Lambert, and W. Grant McGimpsey. 2012. Super-hydrophobic, highly adhesive, polydimethylsiloxane (PDMS) surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 367:502–508. doi:10.1016/j.jcis.2011.07.053.
- Stucchi, M., G. Cerrato, and C. L. Bianchi. 2018. Ultrasound to improve both synthesis and pollutants degradation based on metal nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>. *Ultrason. Sonochem.* doi:10.1016/j.ultsonch.2018.07.011. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417718303468>
- Stucki, T. 2018. Which firms benefit from investments in green energy technologies? – The effect of energy costs. *Res. Policy.* doi:10.1016/j.respol.2018.09.010. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048733318302324>



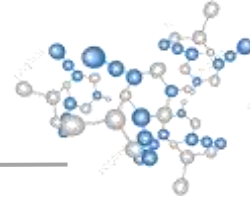


- Sung-MinJeong, AbhishekBurri, NanzheJiang, and Sang-EonPark. 2014. Microwave synthesis of hydrophobic Ti-TUD-1 mesoporous silica for catalytic oxidation of cycloolefins. *Appl. Catal. B Environ.* 476:39–44. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.008>.
- Swathi, R., J. Shanthi, and K. K. Anoop. 2021. Superhydrophilic TEOS/PF-127 based antireflection coating for solar and optical applications. *Opt. Mater.* 118:111246. doi:[10.1016/j.optmat.2021.111246](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111246).
- Tadanaga, K., K. Kitamuro, A. Matsuda, and T. Minami. 2003. Formation of Superhydrophobic Alumina Coating Films with High Transparency on Polymer Substrates by the Sol-Gel Method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26:705–708. doi:[10.1023/A:1020785818687](https://doi.org/10.1023/A:1020785818687).
- Tan, G.-L., M. F. Lemon, and R. H. French. 2003. Optical Properties and London Dispersion Forces of Amorphous Silica Determined by Vacuum Ultraviolet Spectroscopy and Spectroscopic Ellipsometry. *J. Am. Ceram. Soc.* 86:1885–1892. doi:[10.1111/j.1151-2916.2003.tb03577.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03577.x).
- Téllez, L., J. Rubio, F. Rubio, E. Morales, and J. L. Oteo. 2004. FT-IR Study of the Hydrolysis and Polymerization of Tetraethyl Orthosilicate and Polydimethyl Siloxane in the Presence of Tetrabutyl Orthotitanate. *Spectrosc. Lett.* 37:11–31. doi:[10.1081/SL-120028420](https://doi.org/10.1081/SL-120028420).
- Verma, G., S. K. Dhoke, and A. S. Khanna. 2012. Polyester based-siloxane modified waterborne anticorrosive hydrophobic coating on copper. *Surf. Coat. Technol.* 212:101–108. doi:[10.1016/j.surfcoat.2012.09.028](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.09.028).
- Wang, D., Z. Leng, H. Yu, M. Hüben, J. Kollmann, and M. Oeser. 2017. Durability of epoxy-bonded TiO<sub>2</sub>-modified aggregate as a photocatalytic coating layer for asphalt pavement under vehicle tire polishing. *Wear.* 382–383:1–7. doi:[10.1016/j.wear.2017.04.004](https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.04.004).
- Wood, R. J., J. Lee, and M. J. Bussemaker. 2017. A parametric review of sonochemistry: Control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.* 38:351–370. doi:[10.1016/j.ultsonch.2017.03.030](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.03.030).
- Xu, F., and D. Li. 2013. Effect of the addition of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane to TEOS-based stone protective materials. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 65:212–219. doi:[10.1007/s10971-012-2926-0](https://doi.org/10.1007/s10971-012-2926-0).
- Xu, K., Q. Sun, Y. Guo, and S. Dong. 2013. Effects of modifiers on the hydrophobicity of SiO<sub>2</sub> films from nano-husk ash. *Appl. Surf. Sci.* 276:796–801. doi:[10.1016/j.apsusc.2013.03.173](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.173).
- Yadav, H. M., and J.-S. Kim. 2016. Fabrication of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> double layer thin films with self-cleaning and photocatalytic properties. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27:10082–10088. doi:[10.1007/s10854-016-5082-4](https://doi.org/10.1007/s10854-016-5082-4).
- Ye Liu, P. C. 2019. Fabrication and characterization of highly hydrophobic rutile TiO<sub>2</sub>-based coatings for self-cleaning. *Abril* 2019. 45:6111–6118. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.085>.



Zhang, J.-Y., I. W. Boyd, B. J. O'Sullivan, P. K. Hurley, P. V. Kelly, and J.-P. Séateur. 2002. Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films studied by optical, XRD and FTIR spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids*. 303:134–138. doi:10.1016/S0022-3093(02)00973-0.

Zhang, M., L. E. R. Zhang, and Z. Liu. 2018. The effect of SiO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite film for self-cleaning application. *Surf. Interfaces*. doi:10.1016/j.surfin.2018.10.005. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468023018303924>



**ANEXO I**), y se seleccionaron 4 condiciones de síntesis (ver Tabla 1. Condiciones de sonoquímica en la síntesis del compuesto SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>).

**Tabla 1.** Condiciones de sonoquímica en la síntesis del compuesto SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>

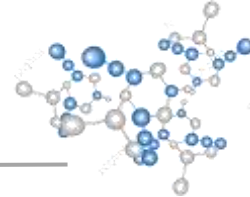
Muestra (SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> )	Condición de sonoquímica 2	Condición de sonoquímica 1
M1	30 % A	20 % A <sup>b</sup>
M2	60 % A	20 % A
M3	60 % A	50 % A
M4	100 % A	80 % A

### V.I.II Síntesis del recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> a través del método sol-gel acoplado a microondas

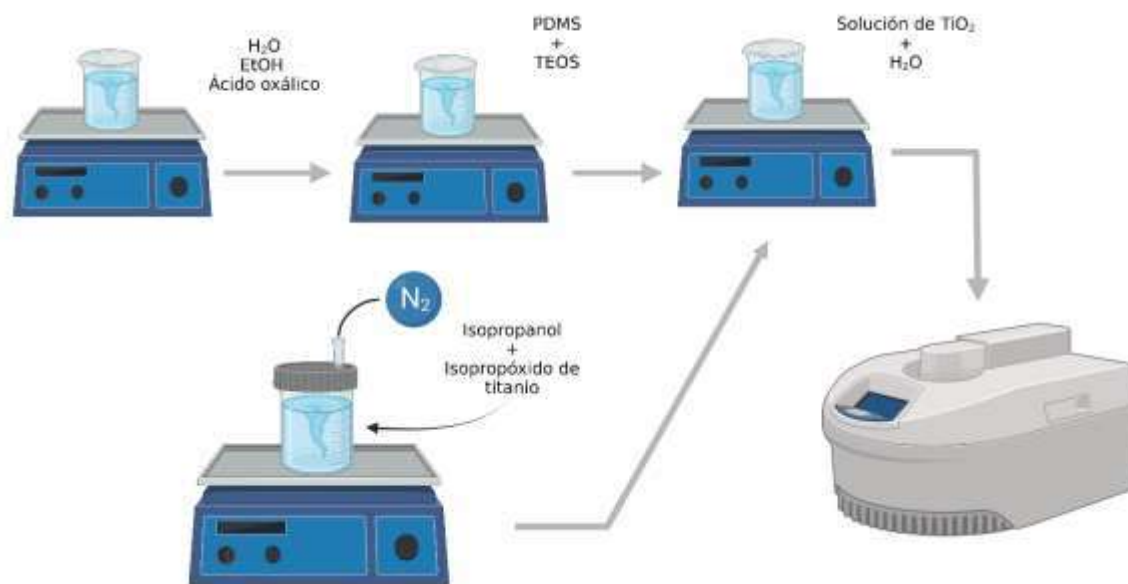
La síntesis del recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> se realizó por la mezcla de dos soles, bajo la asistencia de agitación magnética, y con las siguientes relaciones molares de los reactivos Tetraetil ortosilicato (TEOS, Sigma Aldrich 98%), Alcohol etílico absoluto (98 % Sigma Aldrich), Agua destilada, Polidimetilsiloxano (PDMS, Sigma Aldrich 97%), Iso-propóxido de titanio (97 % Sigma Aldrich), y Ácido Oxálico dihidratado (97 %, Bayer) 1: 5.6: 5.5: 0.15: 0.05: 0.1 respectivamente.

El sol de SiO<sub>2</sub> se sintetizó bajo agitación magnética en una solución de agua destilada, alcohol etílico absoluto y ácido oxálico, posteriormente de 20 minutos se agregó el TEOS gota a gota, después de 5 minutos se agregó el PDMS gota a gota, y se dejó la solución 5 minutos más en agitación (ver Fig. 7).

El sol de TiO<sub>2</sub> se sintetizó empleando como precursor iso-propóxido de titanio gota a gota en 2 mL de alcohol isopropílico (99 % Sigma Aldrich) bajo en agitación magnética y en atmósfera inerte de nitrógeno durante 5 minutos. El sol se dejó en agitación durante 15 minutos (Rosales et al., 2018) (ver Fig. 7).



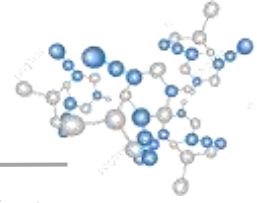
Posteriormente, el sol de  $\text{TiO}_2$  es agregado en el sol de  $\text{SiO}_2$ , con 10 mL de agua destilada y se dejó en agitación durante 30 minutos. La solución resultante fue transferida a viales de teflón, los cuales se introdujeron en un digestor de microondas Miletone, a una potencia de 800 W y una temperatura de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 minutos (ver Fig. 7).



**Fig. 7** Metodología esquemática de la síntesis sol-gel acoplado a microondas del compuesto  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .

## V.II Caracterización fisicoquímica del compuesto $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$

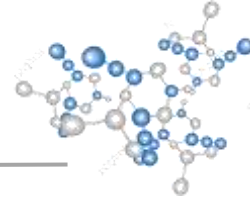
- Microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para analizar la morfología superficial del compuesto  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  en polvo. Se realizó con un microscopio JEOL JSM-6060 LV. El voltaje de aceleración empleado fue de 15 kV.
- Microscopía de fuerza atómica (AFM): Se utilizó para analizar la morfología superficial y rugosidad de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  sobre vidrio. Se realizó con el equipo Bruker Dimension edge con ScanAsyst, utilizando el modo tapping con una punta de silicio (26 N/m).



- Espectrofotómetro UV-Vis: Se utilizó para evaluar la transmitancia del recubrimiento  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  aplicado sobre vidrio. Se realizó con el espectrofotómetro UV Detective Plus XB-10 con un rango de longitud de onda de 350 a 800 nm.
- Difracción de Rayos X (XRD): se utilizó XRD para identificar las difracciones del  $\text{TiO}_2$ . Empleando el equipo Difractómetro D8, Bruker, equipado con un ánodo de Cu para generar  $\text{CuK}_\alpha$  radiación ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) en un rango de  $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ .
- Espectroscopia Raman: se utilizó espectroscopia Raman para identificar las fases presentes de  $\text{TiO}_2$ . Se utilizó un equipo Horiba Scientific, LabRAM HT con un láser Nd:YAG ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ , con una potencia de 80 mW). Las muestras fueron analizadas con una potencia de 6 mW sobre un área con un diámetro de 1.5 m utilizando un objetivo 10X.
- Espectrofotómetro FTIR: se utilizó espectroscopía FTIR para identificar los grupos funcionales del  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y PDMS del composito. Empleando el equipo IRAffinity-1S acoplado a ATR con un rango de 600 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .
- Espectrofotómetro UV/Vis/NIR: se utilizó UV-Vis para analizar la reflectancia difusa de los compositos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  en polvo y determinar el band gap. Se realizó en el espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 acoplada con a la esfera de integración. Los datos fueron tratados con el método Kubelka-Munk (López and Gómez, 2012).

### V.III Evaluación de las propiedades autolimpiables, durabilidad y anticorrosivas del recubrimiento $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$

La evaluación de las propiedades autolimpiables y durabilidad de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  se realizaron sobre muestras de mortero. Las cuales fueron manufacturadas siguiendo el método de la ASTM C192/C192M (Diego Sánchez de Guzmán, 2001). Las muestras de mortero fueron lavadas con agua y secadas a  $80^\circ$  para eliminar las impurezas de sales residuales (Brenda A. Rosales Pérez, 2018). Posteriormente, los morteros fueron recubiertos utilizando el método de pintado. Los compositos de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  se aplicaron en dos capas por superficie.



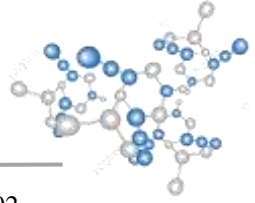
### V.III.I Evaluación de las propiedades de autolimpieza

El ángulo de contacto de los recubrimientos se llevó a cabo empleando una unidad de dosificación, produciendo gotas de agua con un volumen de 0.1 mL en condiciones estándar. Las mediciones fueron realizadas antes (0 h) y después (4, 26 y 65 h) de irradiación UV (365 nm). El tratamiento matemático se realizó utilizando el software Image J (Schindelin, 2019)

La actividad fotocatalítica, fue evaluada usando un colorante modelo como contaminante. Una solución de Rodamina B (RhB) con una concentración de 50 ppm se aplicó en 3 zonas diferentes sobre la superficie del mortero recubierto con SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>. Las muestras fueron expuestas a irradiación UV-A durante 65 h usando un reactor UV, equipado con dos lámparas Electrolux GSO3 caracterizadas por un pico de emisión a 365 nm con una intensidad de 30 W y posicionadas a 5 milímetros de distancia de la muestra.

### V.III.II Evaluación de las propiedades de durabilidad

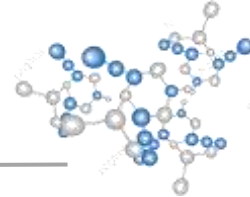
La durabilidad de los recubrimientos se evaluó a través del test de adherencia establecido por la norma ASTM-3359 (ASTM D3359-02, Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.) (Bishop, 2015; Fufa et al., 2018). Realizando una cuadrícula de 1 x 1 mm con once cortes con una longitud de 20 mm (3/4”). Se retiró la suciedad de la superficie, después, se colocó 3 in de cinta scotch en el centro de la cuadrícula y aplicando presión con un borrador, la cinta fue removida en sentido opuesto a la aplicación formando un ángulo de 180 °. Después el área recubierta removida se comparó con los parámetros establecidos por la norma ASTM-3359 como se muestra en la Tabla 2. Patrones de desprendimiento de recubrimiento en la superficie según la norma ASTM-3359-02. (ASTM D3359-02, Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.).



**Tabla 2.** 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 %	
2B	15 - 35 %	
1B	35 - 65 %	
0B	Más de 65 %	

La evaluación de la dureza de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  se llevaron a cabo empleando las pruebas de dureza de lápiz establecido por la norma ASTM-D3363-05 (Swathi et al.,



2021; ASTM D3363-05, Standard Test Methods for Film Hardness by Pencil Test, ASTM International, Colombia, MOU, 2011). Se emplearon un set de lápices calibrados siguiendo la escala de dureza:

6B 5B 4B 3B 2B B HB F H 2H 3H 4H 5H 6H 7H 8H  
 Más Suave -----> Más duro

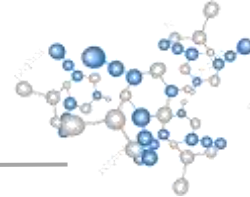
Se elimina 5-6 mm de madera de la punta del lápiz, evitando dejar marcas o defectos en la punta, frotar la punta en un ángulo de 90 ° sobre el papel abrasivo, hasta obtener una superficie plana, lisa y suave, sin despostillamientos o grietas. El lápiz se coloca en el carrito, se ajusta y fija con la perilla. Teniendo precaución de no dañar la punta. Posteriormente el carrito se coloca en la superficie colocando las ruedas primero y al final la punta del lápiz, el carrito se desplaza 6.5 mm (1/4 in) sobre la superficie, revisar si la superficie está marcada. Repetir el proceso hacía abajo en la escala de dureza hasta que el lápiz no deje marca sobre la superficie. Realizar un mínimo de dos determinaciones por muestra.

Para evaluar la durabilidad del recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> en condiciones estándar, se aplicaron los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> sobre vidrio. Las muestras de vidrio recubiertas fueron colocadas a condiciones atmosféricas características de la ciudad de Queretaro (Latitud: 20.5931, Longitud: -100.39220° 35' 35" Norte, 100° 23' 31" Oeste), con una radiación solar promedio de 700- 1100 W/m<sup>2</sup>, rangos de temperaturas de 16 - 32 °C, humedad promedio de 30-90 %. Con el fin de evaluar el efecto de los cambios climáticos en las propiedades del recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>. Las pruebas de intemperismo se llevaron a cabo, empleando laminas de vidrio de 2 X 7 cm recubiertas por los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>.

### V.III.III Evaluación de las propiedades anticorrosivas

Se emplearon placas de aluminio de 2 X 7 cm, las cuales fueron pulidas y puestas en un baño térmico durante 30 min previamente. Los recubrimientos de SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> fueron aplicados empleando el método de pintado, se dejaron secar 1 h en condiciones ambientales. Se empleo una solución de KNO<sub>3</sub> con una concentración de 0.1 M en un pH de 7.2, como electrolito soporte en atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo

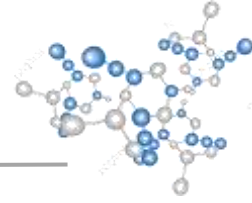




empleando una celda de 3 electrodos a 25 °C. Empleando un alambre de platino como contraelectrodo, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo Ag/AgCl y como electrodo de trabajo, las piezas de aluminio previamente recubiertas. Las mediciones se realizaron empleando un potenciostato-galvonostato Biologic SP-300.

Los experimentos de voltamperometría cíclica se realizaron a  $v = 0,1$  V/s en un rango de potencial de -1,0 a 1,0 V vs Ag/AgCl, durante 11 ciclos consecutivos para verificar el estado estacionario.

Las mediciones de capacitancia diferencial vs potencial se realizaron empleando espectroscopía de impedancia electroquímica, aplicando un voltaje de perturbación de 10 mV de -1,0 a 1,0 V frente a Ag/AgCl y un valor de frecuencia de 30 kHz.

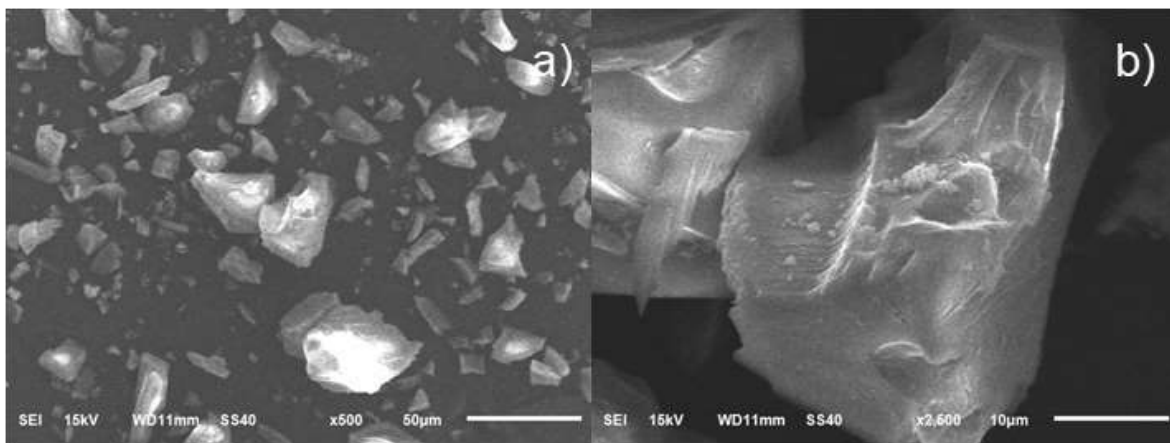


## VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### VI.I Composito $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ sintetizado a través del método sol-gel acoplado a Microondas

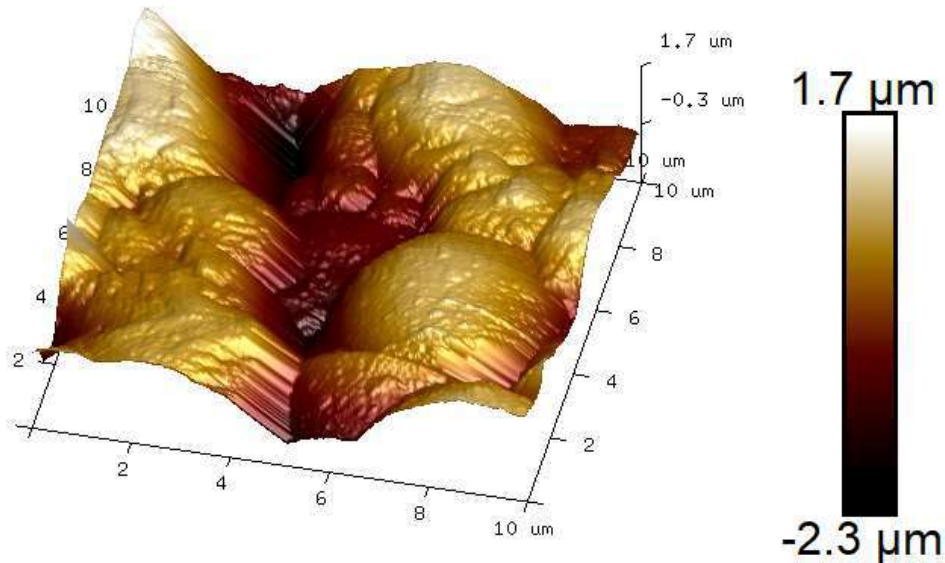
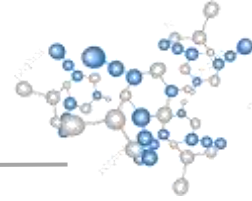
El composito de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  en polvo fueron estudiados por SEM empleando una magnificación de 2500 X y 500 X como se muestra en la Fig. 8 Micrografías SEM de los compositos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ -MW sintetizados con asistencia de microondas. En la Fig. 8-a se observan cúmulos pequeños dispersados homogéneamente, con un tamaño promedio de 70  $\mu\text{m}$  con un aumento de 500X. Al realizar un aumento de 2500 X se observa que los cúmulos presentan partículas pequeñas sobre la superficie lisa (Fig. 8-b).

Resultados de morfologías similares fueron previamente reportadas por Singh et al. en la síntesis de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  empleando microondas (Singh and Nakate, 2013).



**Fig. 8** Micrografías SEM de los compositos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ -MW sintetizados con asistencia de microondas.

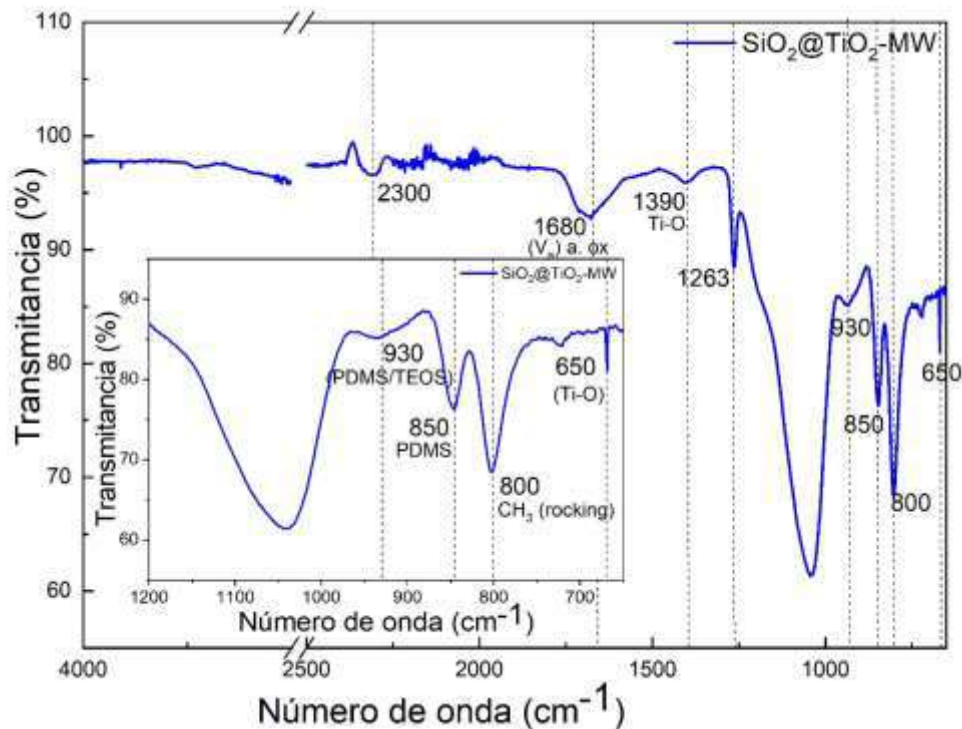
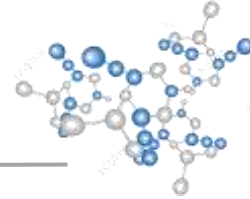
El análisis tridimensional por microscopía de fuerza atómica (AFM) de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  soportados en láminas de vidrio se muestra en la Fig. 9. Las micrografías estudiadas cuentan con un área de 1 X 1  $\mu\text{m}$  observando granos grandes, con límite de grano marcados. El recubrimiento  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  exhibe una morfología rugosa de  $635.95 \pm 231$  nm.



**Fig. 9** Micrografía AFM de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-MW .

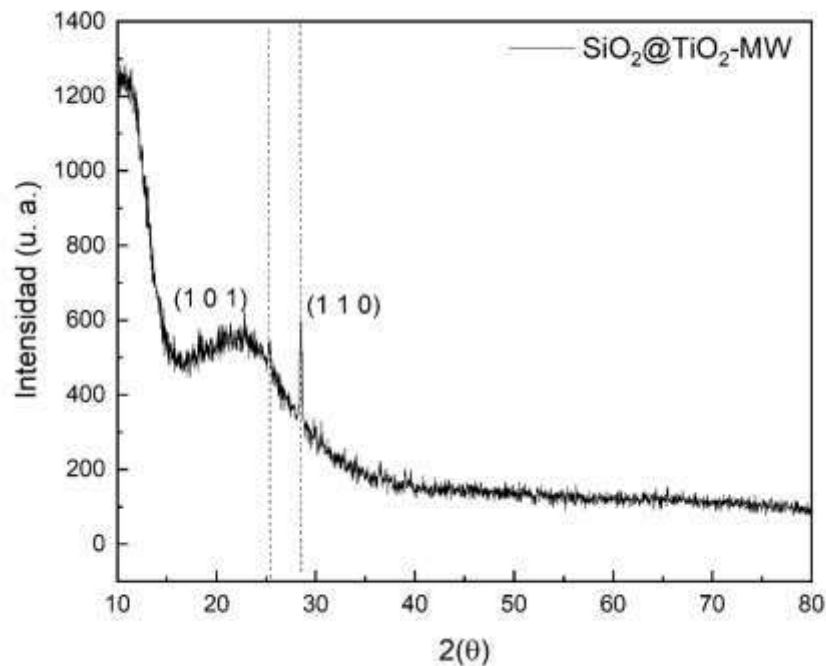
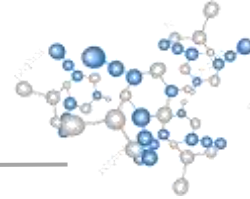
El análisis de FTIR-ATR del compuesto SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> con un rango de 4000 - 650 cm<sup>-1</sup> se muestra en la Fig. 10. La banda ancha de alta intensidad con un rango de 1000 – 1100 cm<sup>-1</sup> corresponde a las vibraciones características de los enlaces de Si-O-Si, del SiO<sub>2</sub>. Las bandas atribuidas para PDMS están localizadas en 650 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub> “rocking”), 1263 cm<sup>-1</sup> (doblamiento simétrico de -CH<sub>3</sub>), 850 cm<sup>-1</sup> y 800 cm<sup>-1</sup> indicando que la linealidad de la cadena de PDMS. Si la banda se corriera a la derecha arriba de 805 cm<sup>-1</sup> la cadena polimérica correspondería a una estructura cíclica (Téllez et al., 2004; Xu and Li, 2013; Kapridaki et al., 2018). La banda en 850 cm<sup>-1</sup> es asignada a la copolimerización del PDMS con los grupos Si-OH formados desde la hidrólisis del TEOS (Mondragón et al., 1995; Kapridaki and Maravelaki-Kalaitzaki, 2013).

La presencia de las bandas localizadas en 1722 cm<sup>-1</sup>(v<sub>s</sub>) y 1680 cm<sup>-1</sup> (v<sub>a</sub>) son asignadas a la presencia de las vibraciones de doblamiento de los dos enlaces del carbonilo (C=O), correspondiente al ácido oxálico (Mendive et al., 2006; Bhandari et al., 2010).



**Fig. 10** Espectro ATR-FTIR en la región 4000 – 650  $\text{cm}^{-1}$  del compuesto  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2\text{-MW}$ .

El análisis de XRD del compuesto  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2\text{-MW}$  se muestra en la Fig. 11 Difractograma del compuesto  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2\text{-MW}$ . El difractograma exhibe la difracción entre 20 – 25 °, característica del  $\text{SiO}_2$  amorfo. Sin embargo, es posible observar dos difracciones del dióxido de titanio, la primera de ellas en 25.3 ° correspondiente al plano (101) de la fase cristalina de anatasa y la segunda en 27.46 en el plano (110) de la fase cristalina rutilo. Demostrando que fue posible obtener un crecimiento cristalino con el calentamiento por microondas.



**Fig. 11** Difractograma del compuesto  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-MW}$

El análisis de UV-Vis del recubrimiento  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-MW}$  sobre vidrio comparado con un vidrio sin recubrimiento se muestra en la Fig. 12. El espectro de transmitancia del recubrimiento exhibe una transmitancia de 10 %, mientras que el vidrio sin recubrir presenta una transmitancia del 92 %. Indicando que la aplicación del recubrimiento opaca el sustrato, como se muestra en la Fig. 13, donde visualmente se observa un cambio estético en el vidrio transformándolo en un vidrio de color blanco.

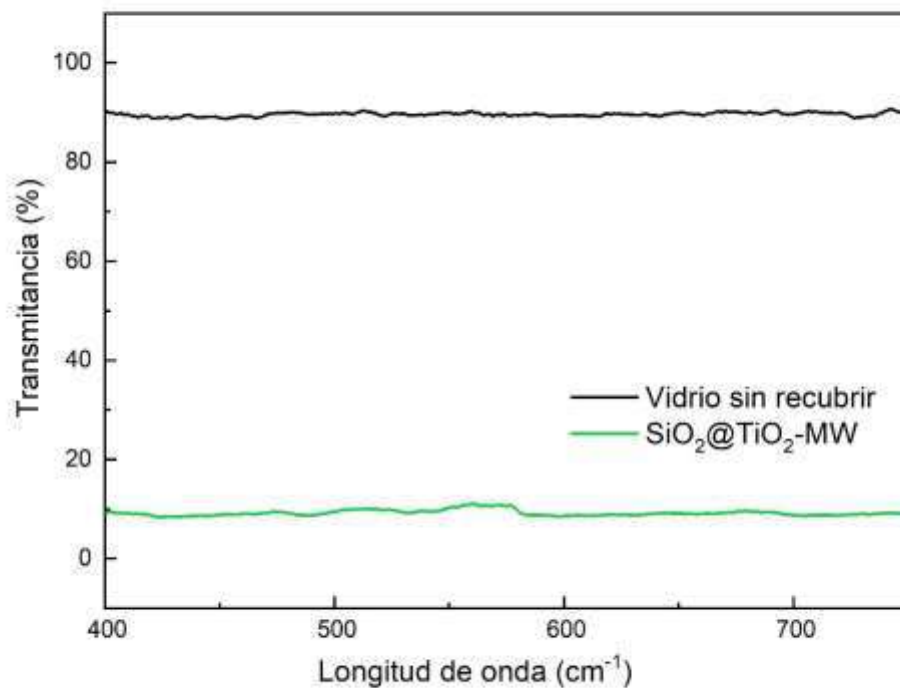
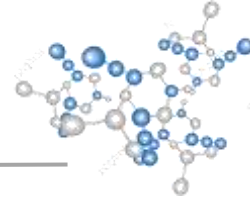


Fig. 12 Espectro de transmitancia del recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-MW aplicado en vidrio.

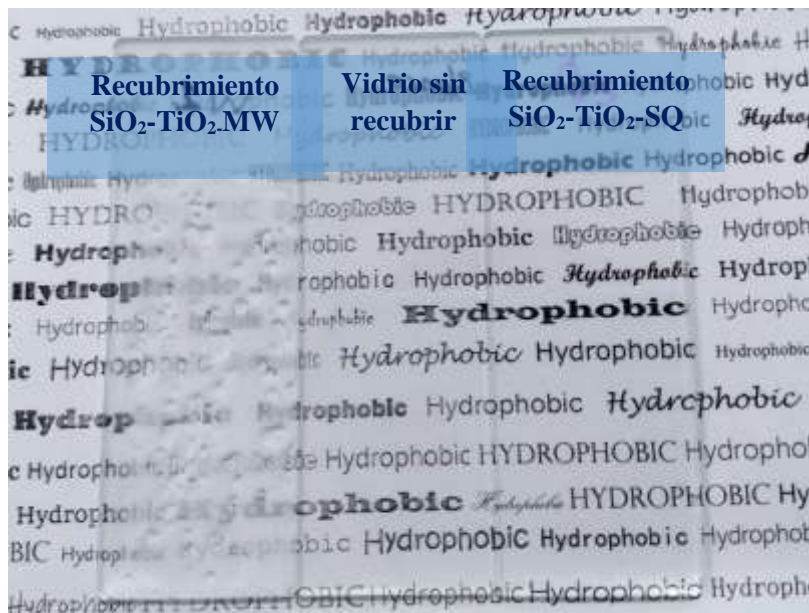
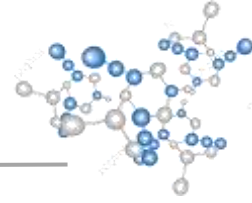


Fig. 13 Imagen comparativa de vidrios recubiertos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> sintetizados con microondas y sonoquímica y vidrio sin recubrir.



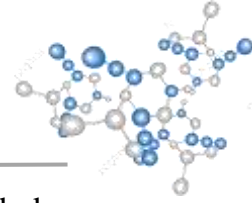
## VI.II Evaluación autolimpiable

La evaluación hidrofóbica se llevó a cabo realizando mediciones del ángulo de contacto del composito  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-MW}$  sobre vidrio. Mostrando un ángulo de contacto de  $102^\circ \pm 3.54$  sin irradiación UV, como se muestra en la Fig. 14. Sin embargo, bajo irradiación UV el ángulo de contacto disminuyó hasta  $13^\circ \pm 2.82$ , transformándose de una superficie hidrofóbica a una superficie hidrofílica. Indicando una baja estabilidad del  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-MW}$  bajo irradiación UV debido a la activación fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  (Simonsen et al., 2009).

La alta opacidad y baja estabilidad del recubrimiento  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-MW}$  bajo irradiación evita su potencial aplicación en superficies rugosas y lisas, debido a que las propiedades autolimpiables solamente estarían presentes por la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ , debido que las propiedades hidrofóbicas se perderían al estar expuesta a condiciones climatológicas. Además, que el cambio estético que se realizaría en la superficie recubierta afecta negativamente las propiedades ópticas. Demostrando que esta metodología no es viable para mejorar las propiedades del composito  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ .



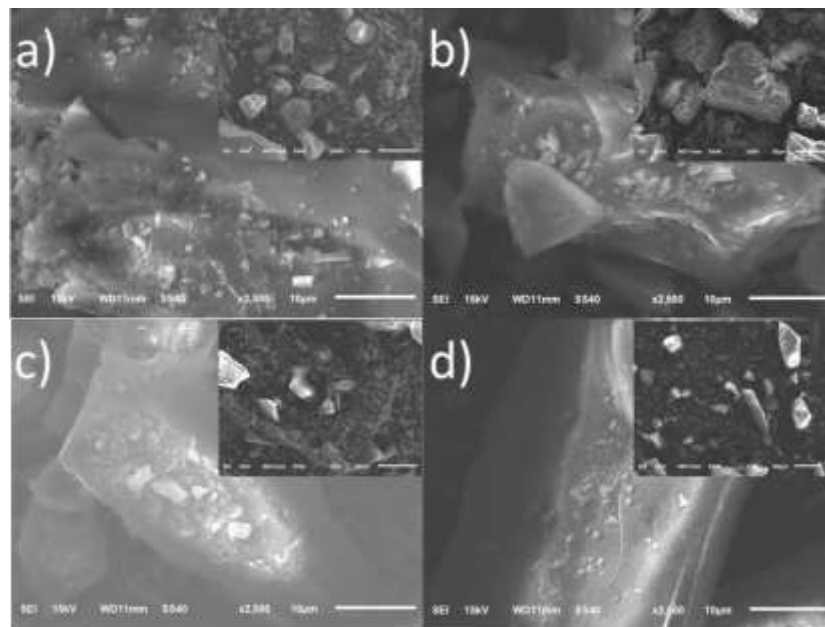
**Fig. 14.** Evaluación hidrofóbica del recubrimiento  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-MW}$  sin irradiación UV.



## VI.II Composito SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> sintetizado a través del método sol-gel acoplado a sonoquímica

Los compositos de SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> en polvo sintetizados con variaciones de sonoquímica (ver Tabla 1) fueron estudiados por microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando una magnificación de 2500 X como se muestra en la Fig. 15. En las micrografías es posible observar diferentes tamaños y distancias inter-partículas de los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> (Fig. 15 (a-d)). Estableciendo que a un mayor porcentaje de amplitud en la radiación de la energía sonoquímica las partículas son más pequeñas SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> -M4 (Fig. 15 (d)), en comparación con el composito SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-M1 de menor porcentaje de amplitud (Fig. 15 (a)).

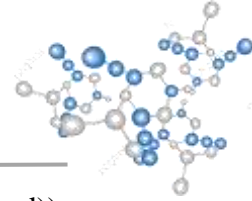
Efectos en la disminución de tamaños y aglomeraciones en las partículas por irradiación de energía sonoquímica fueron previamente reportadas por Enomoto et al. al estudiar las partículas de TiO<sub>2</sub> suspendidas con irradiación sonoquímica. Este efecto de aglomeración fue atribuido a la formación de los enlaces Ti-O-Ti por la combinación de la reacción de los enlaces Ti-OH, como resultado de la condensación del agua y la colisión de las partículas en la solución (Enomoto et al., 1996). Estableciendo que a una mayor amplitud produce un menor grado de aglomeración.



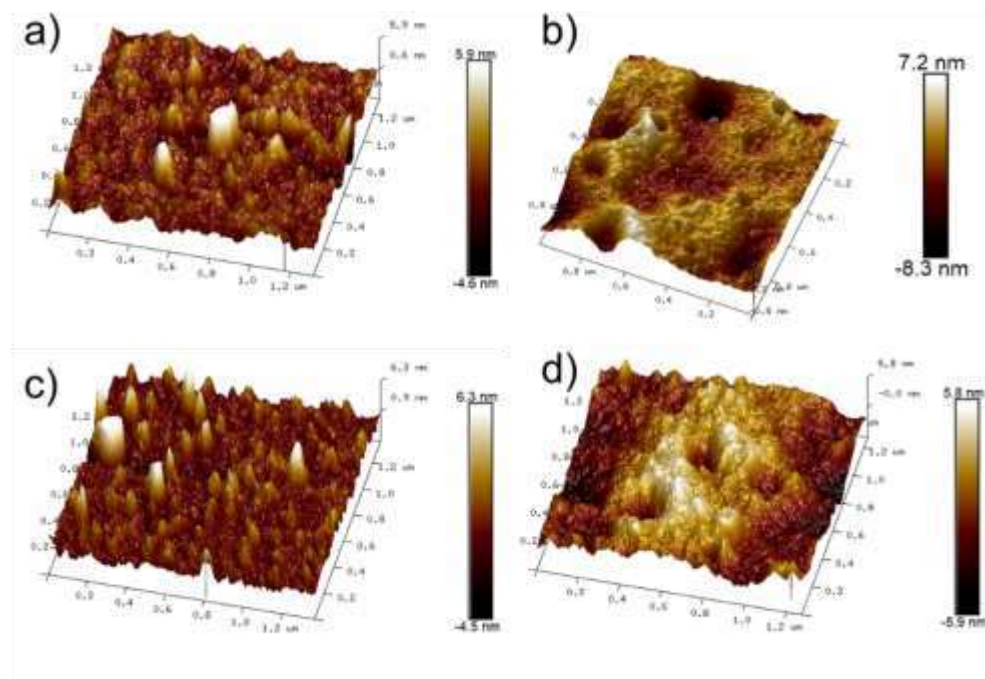
**Fig. 15** Micrografías SEM de los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> a) M1, b) M2, c) M3, d) M4.

El análisis tridimensional de microscopía de fuerza atómica (AFM) de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> soportados en láminas de vidrio se muestra en la Fig. 16. Las micrografías estudiadas cuentan con un área de 1 x 1 μm. Todas las superficies de las muestras SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> son homogénea y continuas en la morfología. Además, mostraron la presencia característica





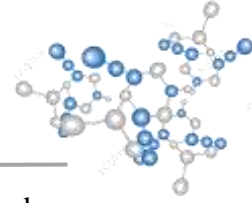
de cráteres. Los perfiles superficiales de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  (Fig. 16 (a-d)) presentan diferentes valores de rugosidad, los cuales dependen de los parámetros de amplitud de sonoquímica aplicados durante la síntesis. Los valores de rugosidad se muestran en la Tabla 3. Rugosidad de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ . El recubrimiento M3 presentó el valor de rugosidad  $R_a = 1.99 \pm 0.033$  nm como el valor más alto de los recubrimientos, mientras que M1 mostró un  $R_a = 1.03 \pm 0.006$  nm el más bajo de los recubrimientos. Las muestras M2 y M4 tienen valor de  $R_a = 1.68 \pm 0.005$  nm y  $R_a = 1.45 \pm 0.003$  nm, respectivamente. Los datos muestran una dependencia no lineal con la amplitud de sonoquímica empleada.



**Fig. 16** Micrografía AFM de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  a) M1 b) M2 c) M3 d) M4.

**Tabla 3.** Rugosidad de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ .

Muestra ( $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ )	Rugosidad ( $R_a$ , nm)
M1	$1.03 \pm 0.006$
M2	$1.68 \pm 0.005$
M3	$1.99 \pm 0.033$
M4	$1.45 \pm 0.003$



De acuerdo con el análisis de SEM y AFM, las partículas de  $\text{TiO}_2$  no fueron observadas debido que la relación molar de  $\text{TiO}_2$  es menor que la relación molar añadida de  $\text{SiO}_2$  en la síntesis del composito. Afectando el tamaño y la aglomeración de las partículas de  $\text{TiO}_2$ . Lo cual es consistente con esta interpretación de Arier et al. reportando el decrecimiento de tamaño y aglomeración de las partículas de  $\text{TiO}_2$ , con el incremento de la relación molar de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (Akkaya Arier, 2016; Islam et al., 2016).

Actualmente no se ha establecido una dependencia de la rugosidad del composito  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  con la amplitud de la radiación sonoquímica aplicada. En esta investigación la relación molar permaneció constantes y la única variación en el método de síntesis fue el porcentaje de amplitud. Por lo tanto, la rugosidad del composito  $\text{SiO}_2@TiO_2$  fue modificado con las variaciones del porcentaje de amplitud, debido a la segregación de la coalescencia en partículas más pequeñas, como lo confirman el análisis SEM.

El análisis de FTIR-ATR de los compositos  $\text{SiO}_2@TiO_2$  con un rango de  $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$  se muestra en la

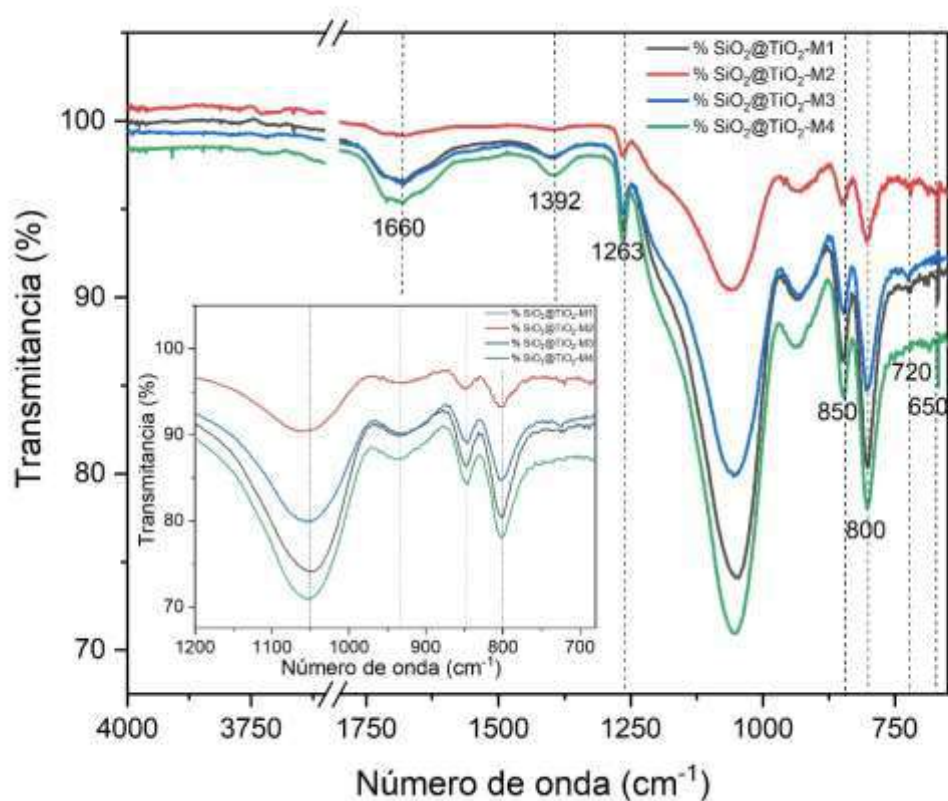
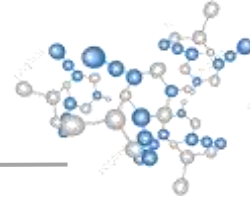


Fig. 17. Los resultados de los espectros IR se observan un cambio en las vibraciones de los enlaces de los compositos  $\text{SiO}_2@TiO_2$ , indicando que la energía sonoquímica es un factor importante en las reacciones involucradas en la preparación de los enlaces de  $\text{SiO}_2\text{-PDMS}$ -



TiO<sub>2</sub>. Resultando en corrimientos de bandas y cambios de intensidad en función de la variación de porcentaje de amplitud de energía sonoquímica.

La banda ancha de alta intensidad en un rango de 1000 – 1100 cm<sup>-1</sup> corresponde a las vibraciones características de los enlaces de Si-O-Si, del SiO<sub>2</sub>. observando que a mayor energía sonoquímica existe un corrimiento a la derecha. Las bandas atribuidas para PDMS están localizadas en 650 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub> “rocking”), 1263 cm<sup>-1</sup> (doblamiento simétrico de -CH<sub>3</sub>), y 800 cm<sup>-1</sup> indicando que la linealidad de la cadena de PDMS. Si la banda se corriera a la derecha arriba de 805 cm<sup>-1</sup> la cadena polimérica correspondería a una estructura cíclica (Téllez et al., 2004; Xu and Li, 2013; Kapridaki et al., 2018). La banda en 850 cm<sup>-1</sup> es asignada a la copolimerización del PDMS con los grupos Si-OH formados desde la hidrólisis del TEOS (Mondragón et al., 1995; Kapridaki and Maravelaki-Kalaitzaki, 2013). Las muestras M1 y M4 mostraron las bandas de PDMS con diferentes intensidades y anchos. Mientras que, las muestras M2 y M3 mostraron señales menos definidas e intensas.

La presencia de las bandas localizadas en 1722 (v<sub>s</sub>) y 1680 cm<sup>-1</sup> (v<sub>a</sub>) son asignadas a la presencia de las vibraciones de doblamiento de los dos enlaces del carbonilo (C=O), correspondiente al ácido oxálico (Mendive et al., 2006; Bhandari et al., 2010).

La banda de 930 cm<sup>-1</sup> la cual se correlaciona con la vibración característica de tensión de los enlaces Ti-O-Si (Cheng et al., 2017). Las muestras M2, M3 y especialmente M4 presenta las bandas de 1392 cm<sup>-1</sup> (doblamientos del enlace Ti-O) y 1660 cm<sup>-1</sup> (doblamiento de los enlaces O-H), las cuales son asignadas a los enlaces Ti-O (Masae et al., 2015). La intensidad de estas vibraciones sobre las otras vibraciones indica una mayor exposición de los enlaces. La muestra M1, no muestra las bandas de 1680 cm<sup>-1</sup> y 3000 – 3400 cm<sup>-1</sup>, las cuales son asociados con la extensión de los enlaces O-H, correspondiente de la terminación hidroxilo del PDMS y del Ti-O.

Sin embargo, estas señales son más intensas en el resto de los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>. La copolimerización de las moléculas del PDMS con los grupos del Si-OH formados desde la hidrólisis del TEOS crean una pequeña banda localizada a 850 cm<sup>-1</sup>, el cual incrementa con el aumento del porcentaje de amplitud de la energía sonoquímica aplicada durante el proceso de síntesis (Kapridaki et al., 2018).

La determinación semi-cuantitativa de la relación molar de los compositos SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> a partir de los cambios de vibraciones de los enlaces en el espectro de IR se realizó para evaluar el efecto químico del cambio de energía sonoquímica en la síntesis de los compositos. En la Tabla 4. Relación molar de los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> en el espectro ATR-FTIR. se muestra la relación molar del SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y PDMS. La relación molar del SiO<sub>2</sub> es similar en los compositos M1, M2, M3. Sin embargo, en el composito M4 aumenta la relación molar y la relación molar del PDMS disminuye considerablemente en comparación con el resto de los compositos. Mientras que la relación molar del TiO<sub>2</sub> presenta una mayor relación molar de 0.09 en el composito M2, y posteriormente M3 con 0.07. Los compositos M1 y M2 exhiben una disminución de la relación molar.

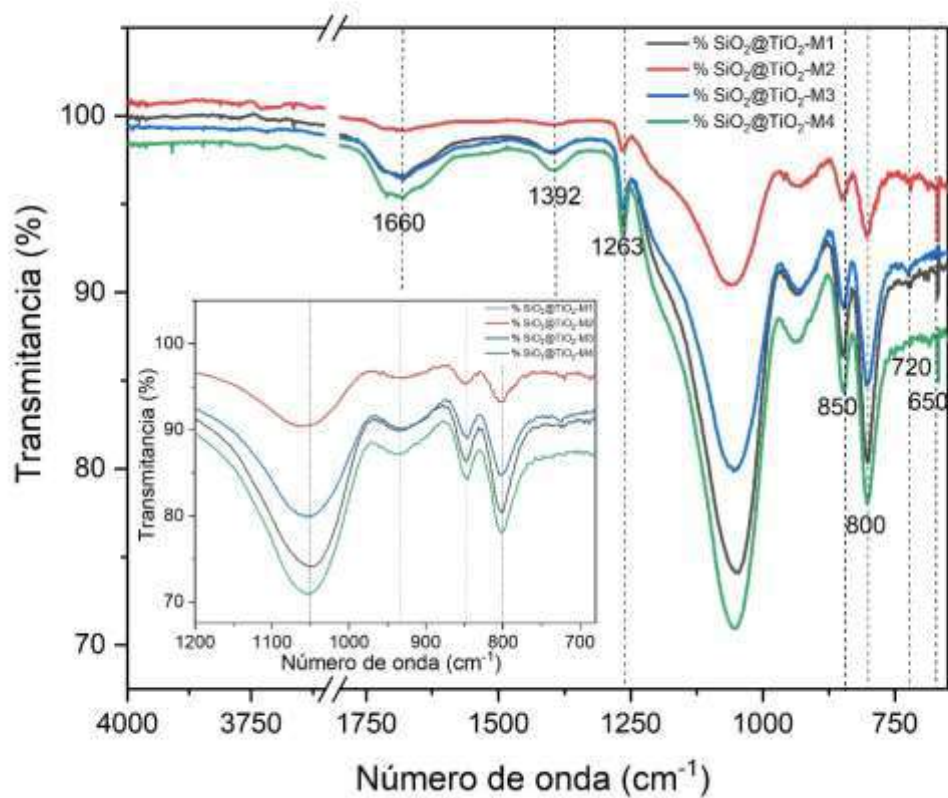
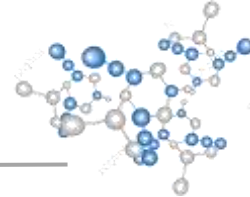


Fig. 17 Espectro ATR-FTIR en la región 4000 – 650  $\text{cm}^{-1}$  de los composites  $\text{SiO}_2@TiO_2$ .

Tabla 4. Relación molar de los composites  $\text{SiO}_2@TiO_2$  en el espectro ATR-FTIR.

Muestra $\text{SiO}_2@TiO_2$	PDMS	$\text{SiO}_2$	$TiO_2$
M1	0.41	0.56	0.02
M2	0.35	0.56	0.09
M3	0.36	0.57	0.07
M4	0.26	0.71	0.03

En el espectro FTIR se observa una banda intensa y ancha localizada entre 1260  $\text{cm}^{-1}$  y 950  $\text{cm}^{-1}$  (

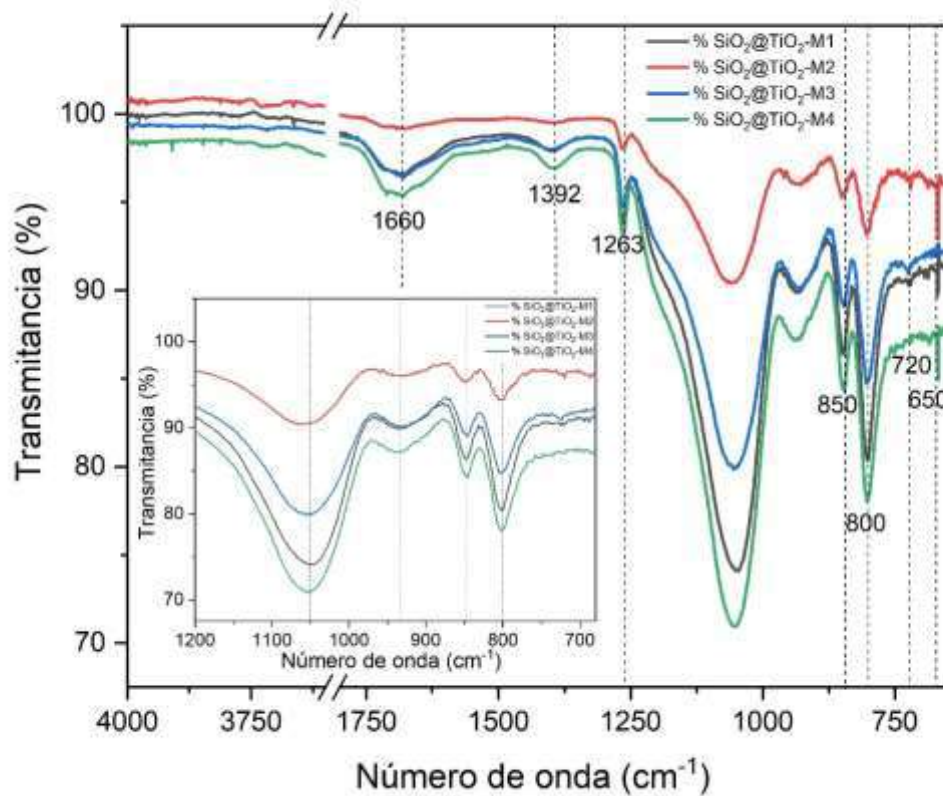
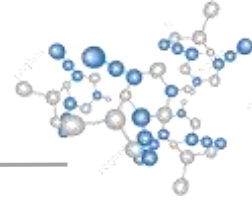
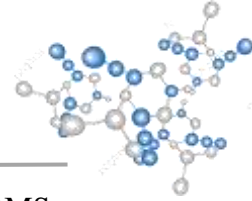


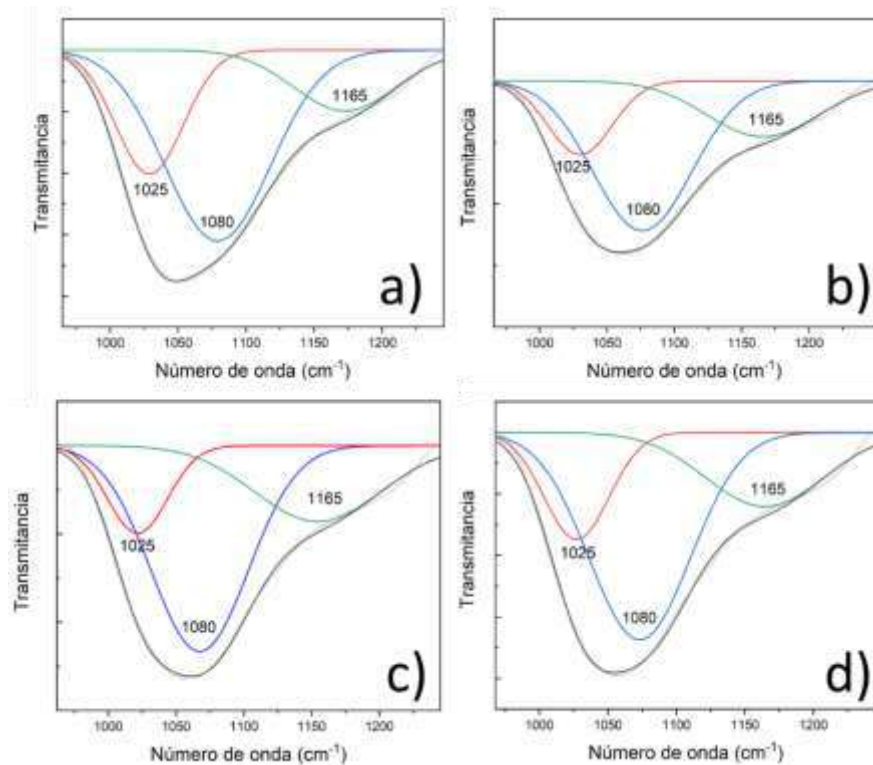
Fig. 17). Esta banda es la integración de varias señales asociadas al  $\text{SiO}_2$  y a grupos orgánicos residuales de la interacción de PDMS y EtOH. Debido a la variación de la amplitud de la radiación de energía sonoquímica, se realizó una evaluación del cambio y desplazamiento de las señales en esta región. Por lo cual, se realizó la deconvolución de la banda para evaluar el efecto de cada señal. De esta manera, la banda que se extiende entre  $875 \text{ cm}^{-1}$  y  $970 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al traslape de varias señales de PDMS y del  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

La deconvolución de la banda localizada entre  $1000 - 1250 \text{ cm}^{-1}$  de los compósitos de  $\text{SiO}_2\text{@TiO}_2$  se muestra en la Fig. 18. Los picos resultantes corresponden a los grupos alcoxi hidrolizados de los enlaces Si-O-Si;  $1025 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1050 \text{ cm}^{-1}$  los cuales corresponden a las vibraciones de estiramiento asimétricas de los enlaces Si-O-Si (Primeau et al., 1997; Murcia et al., 2013). La banda  $1150 - 1180 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al entrecruzamiento del Si-O-Si. Para el compuesto M2 (Fig. 18 (b)) presenta un mayor cambio en la banda  $1025 \text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, este corrimiento no es observado en los otros compósitos, pero los cambios de intensidad considerables en las muestras M1 y M4 (Fig. 18 (a) y (d)), indica una mayor presencia de enlaces Si-O-Si-

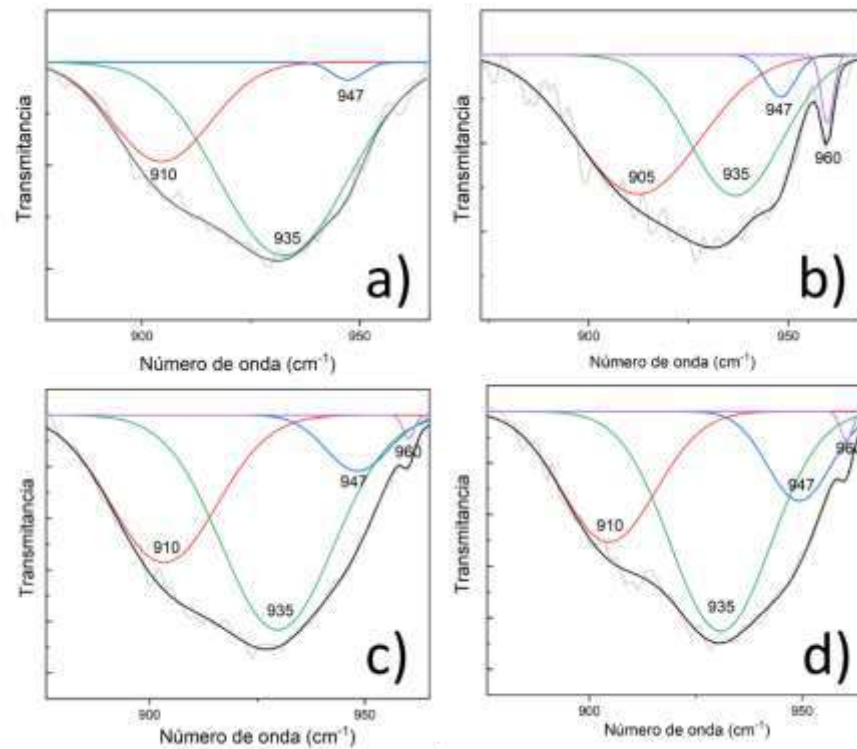
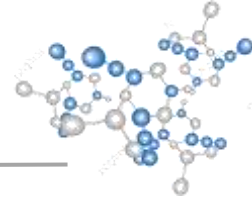
En el caso de la deconvolución de la banda localizada en  $870 - 980 \text{ cm}^{-1}$  se muestra en la Fig. 19, se obtuvieron cuatro picos. Estas señales corresponden a las interacciones del PDMS /



SiO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>. En este contexto, la banda a 900 cm<sup>-1</sup> se atribuye a los enlaces Si-OH del PDMS, una señal particularmente complicada para distinguir, debido a la presencia del EtOH. Mientras que la banda a 930 cm<sup>-1</sup> (Si-O-Ti) corresponden a la interacción del TiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> en el composito. El pico de 950 cm<sup>-1</sup> indica la vibración del grupo silano del PDMS y la banda de 960 cm<sup>-1</sup> la matriz de silica no polimerizada y los enlaces Si-O-Ti (Ahn et al., 2003; Shao et al., 2013). Para la muestra del composito M1 (Fig. 19 (a)) la intensidad de la banda de 960 cm<sup>-1</sup> indica una etapa de polimerización más alta en comparación con el composito M2 (Fig. 19 (b)), la cual es de mayor intensidad y la baja intensidad de la señal de 950 cm<sup>-1</sup> indicando una pobre formación de los enlaces Si-O-Ti.



**Fig. 18** Deconvolución de la banda 1250 – 1000 cm<sup>-1</sup> de los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> a) M1, b) M2, c) M3 Y d) M4.



**Fig. 19** Deconvolución de la banda 980 – 870  $\text{cm}^{-1}$  de los compositos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  a) M1, b) M2, c) M3 Y d) M4.

La espectroscopía Raman se llevó a cabo en un rango de espectro de 80  $\text{cm}^{-1}$  hasta 1600  $\text{cm}^{-1}$  sobre el composito  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  en forma de polvo como se muestra en la Fig. 20. Los modos vibracionales localizados a 492  $\text{cm}^{-1}$  y 528  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la fase amorfa del  $\text{SiO}_2$ , atribuidos a los tres y cuatro miembros del silicio y oxígeno (Cai et al., 2010; Biswas et al., 2018). Como se observa en la figura, los recubrimientos M2 y M3 presentan bandas bien definidas en comparación con las muestras M1 y M4. Igualmente, se observan las vibraciones características del PDMS en 705  $\text{cm}^{-1}$ , 797  $\text{cm}^{-1}$ , 850  $\text{cm}^{-1}$ , 1246  $\text{cm}^{-1}$  y 1265  $\text{cm}^{-1}$  (Crupi et al., 2018). Sin embargo, en el recubrimiento M4 estas bandas son menos intensas. Además, los modos vibracionales características del  $\text{TiO}_2$  no fueron identificados, debido a que el contenido es menor con respecto al de  $\text{SiO}_2$ .

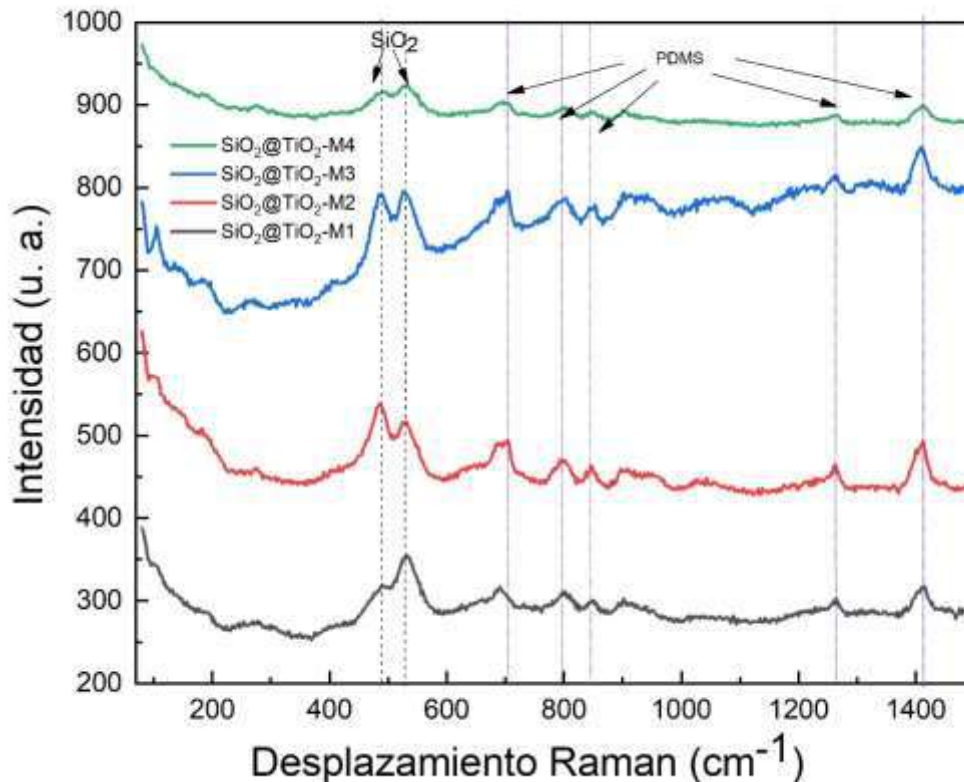
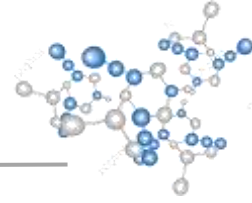
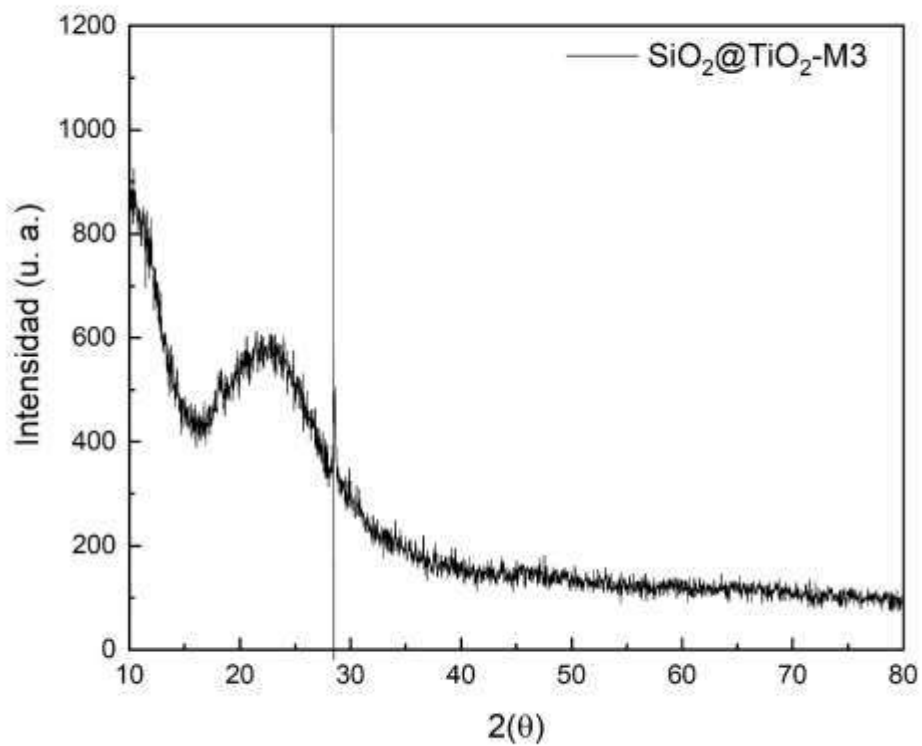
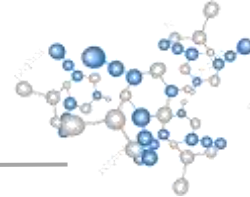


Fig. 20 Espectro Raman de los compositos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ .

Para complementar y observar la cristalinidad de los compositos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  se realizó difracción de rayos X, en el composito M3, el cual se muestra en la Fig. 21. En el difractograma se observa un material mayormente amorfo con la señal de  $25-30^\circ$  característica del  $\text{SiO}_2$  amorfo. Sin embargo, es posible observar el plano de difracción en (1 1 0) correspondiente a la fase rutilo del  $\text{TiO}_2$  (Zhang et al., 2002).

Igualmente, se realizó el análisis del recubrimiento  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  sobre vidrio como se muestra en la Fig. 22, los espectros de difracción de los recubrimientos M1, M3 y M4, exhiben la señal de  $25-30^\circ$  característica del  $\text{SiO}_2$  amorfo. Difracciones cristalinas del  $\text{TiO}_2$  no fueron posibles observar, esto se atribuye a la naturaleza del composito, debido a que la fase con mayor relación molar es  $\text{SiO}_2$  llegando a ocultar las señales características del  $\text{TiO}_2$ . Por otra parte, indica que aplicar diferentes energías ultrasónicas al composito  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  no permite definir los planos cristalinos del  $\text{TiO}_2$  como se muestra en el difractograma de XRD del composito  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-MW}$  (Fig. 11).





**Fig. 21** Difractograma del compuesto SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> en polvo.

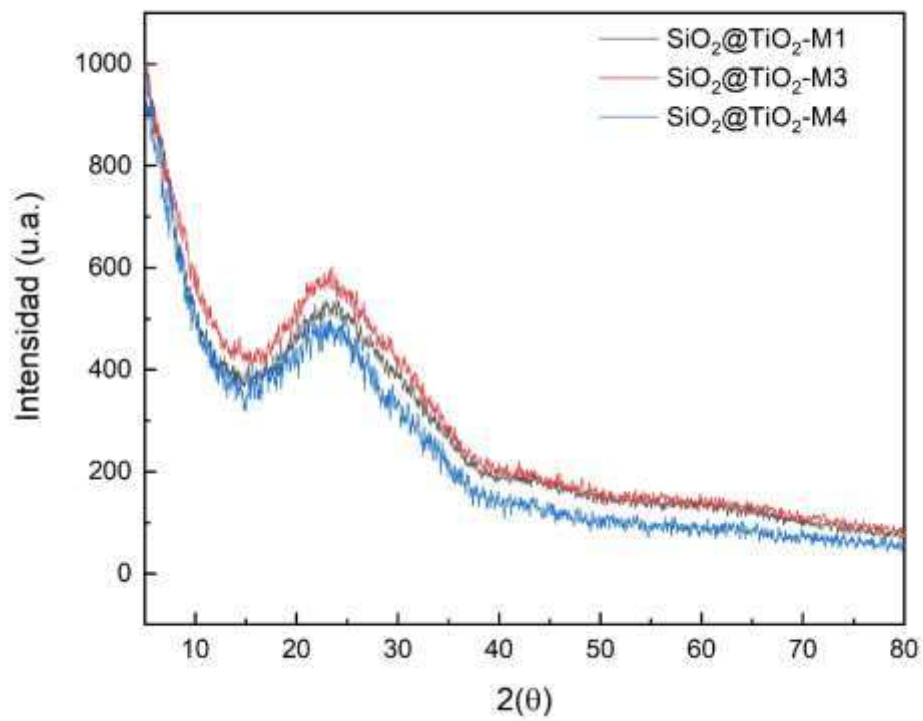
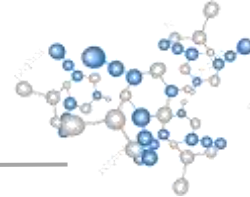
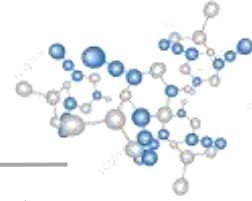


Fig. 22 Difractograma del recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> en vidrio.



El análisis de transmitancia de UV-Vis del vidrio sin recubrir y de los vidrios recubrimientos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  se muestran en la

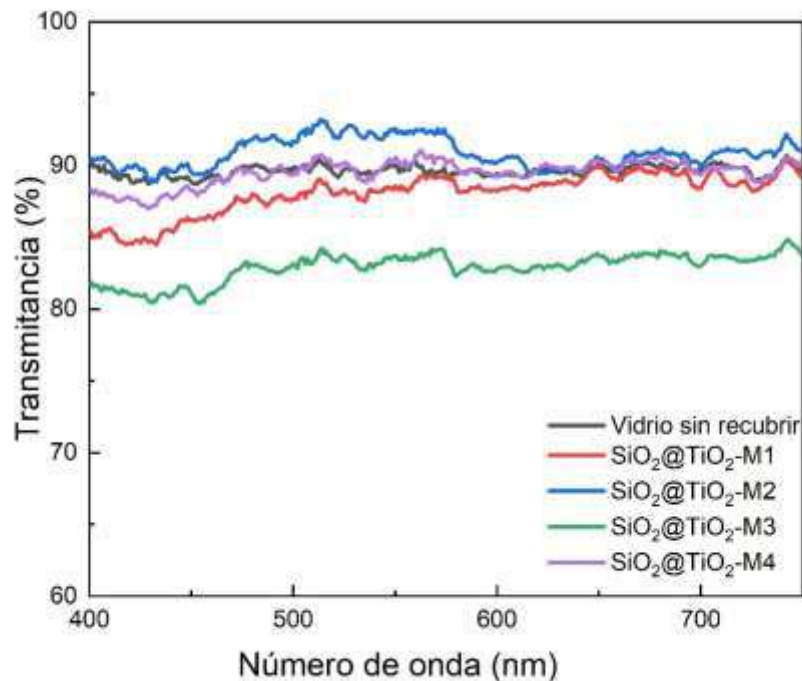


Fig. 24. El vidrio sin recubrir mostro una transmitancia de 91-90 %. Cuando el vidrio se recubre con  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  decrecen los valores de transmitancia 88-89 %, 92-90 %, 84-83 % y 91-90 % para M1, M2, M3 y M4 respectivamente. El recubrimiento que presentó el valor más alto de transmitancia con referencia al vidrio sin recubrir es el recubrimiento M2 y el recubrimiento M4 presenta una disminución de 10 % de transmitancia que el vidrio sin recubrir.

La Fig. 23 muestra una comparativa con el blanco (vidrio sin recubrir) y el recubrimiento M2 (sonoquímica) donde se observa que visualmente no hay un cambio visual, pero en el recubrimiento MW (microondas) es muy notorio. Estos cambios de transmitancia se relacionan directamente con los cambios morfológicos de los composites, como ya se analizó en las técnicas de SEM y AFM (Fig. 15 y Fig. 16). Igualmente, nos indican que el cambio en la amplitud de energía sonoquímica aplicada durante la síntesis afecta en el tamaño de las partículas, y en consecuencia las interacciones ópticas de la luz con el recubrimiento.

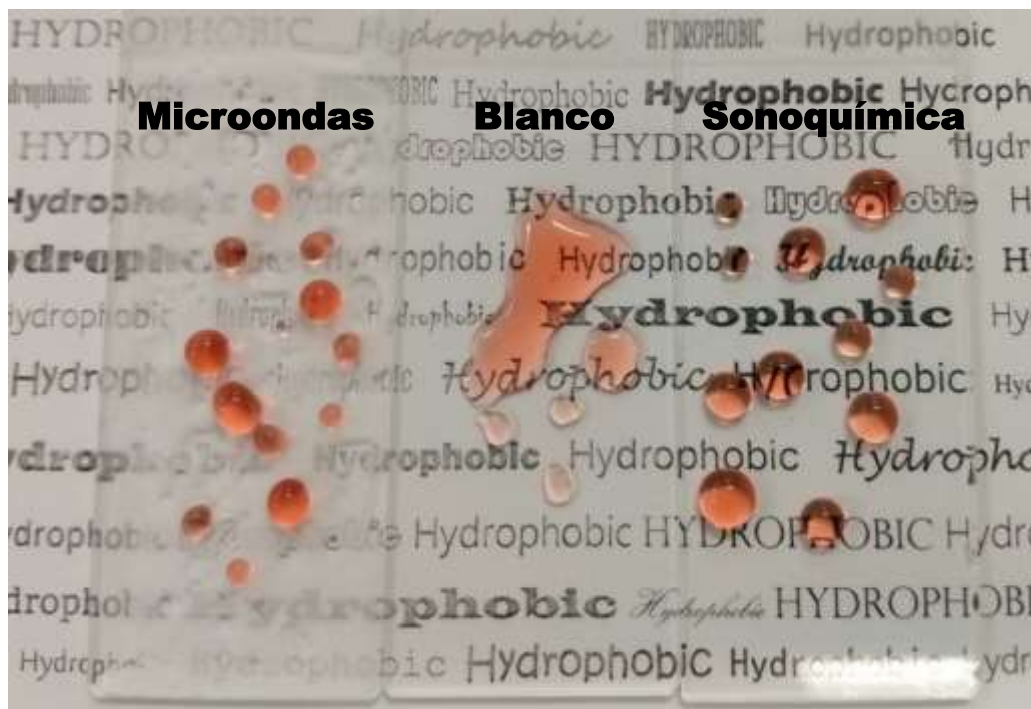
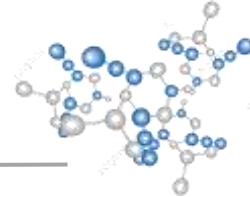


Fig. 23 Comparación de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  sobre vidrio

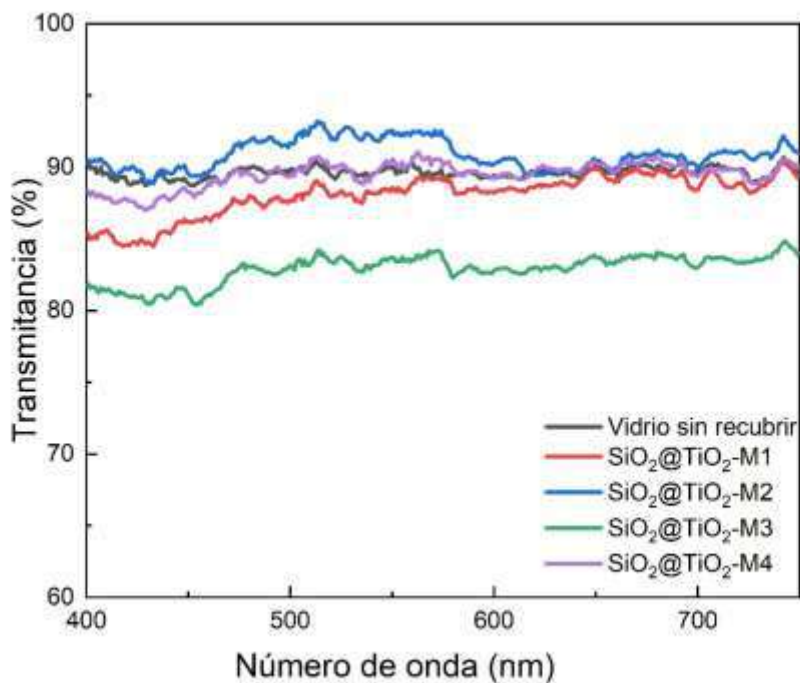
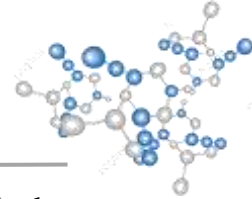


Fig. 24 Espectro de UV-Vis de 400 - 800 nm de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  aplicados sobre el vidrio.



La energía de banda prohibida se determinó empleando el método de Kubelka-Munk. Calculando la función de Kubelka-Munk (F(R)) como se muestra en la Ec. 1.1 a partir de los espectros de reflectancia difusa, graficando  $[F(R)hv]^{1/2}$  vs.  $hv$  obteniendo la banda prohibida indirecta como se muestra en la Fig. 26 **Fig. 26** Grafico de Tauc de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>, mostrando el grafico de las muestras SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>.

$$(F(R^\infty)hv)^2 = (hv - E_g) \dots \dots \dots \text{Ec. 1.1}$$

Los valores de la banda prohibida de energía obtenidos de las muestras son de 3.4 eV para los recubrimientos M2 y M3, y 3.5 eV para los recubrimientos M1 y M4 (ver Tabla 5. Valores de la banda prohibida de energía de los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>). La energía del ancho de banda prohibida de los recubrimientos es mayor a la energía del ancho de banda prohibida del TiO<sub>2</sub> (3.2 eV, fase anatasa), y más bajos que la del SiO<sub>2</sub> amorfo de 8.3 eV, considerando que tenemos una mayor relación molar de SiO<sub>2</sub> los valores son óptimos al mantenerse cerca de los valores de la banda prohibida del TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, los recubrimientos con menor y mayor energía son química exhibieron una modificación en la energía de banda prohibida (Tan et al., 2003).

**Tabla 5.** Valores de la banda prohibida de energía de los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>

Muestra SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>	Banda prohibida de energía (eV)
M1	3.5
M2	3.4
M3	3.4
M4	3.5

Madani et al. analizo el cambio de la banda prohibida, incrementando el porcentaje de SiO<sub>2</sub>, indicando que el valor varía dependiendo de la relación molar del composito (Madani et al., 2017). Por otra parte, Arier et al. determino que la energía de la banda prohibida incrementa con la disminución del tamaño del cristal del composito SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>. Con el incremento de la relación del SiO<sub>2</sub>: TiO<sub>2</sub>, el composito exhibe absorción en longitudes de onda más cortas (Akkaya Arier, 2016).

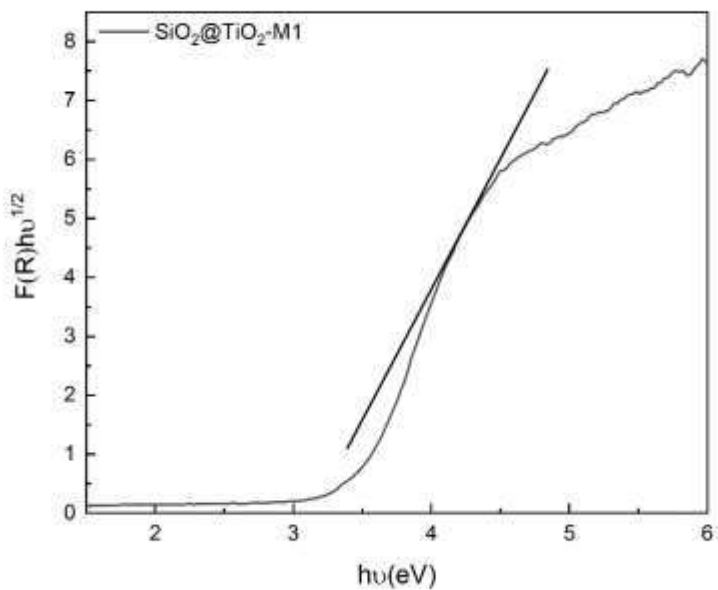
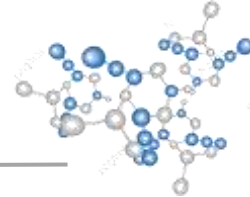


Fig. 25. Gráfico de Kubelka-munk

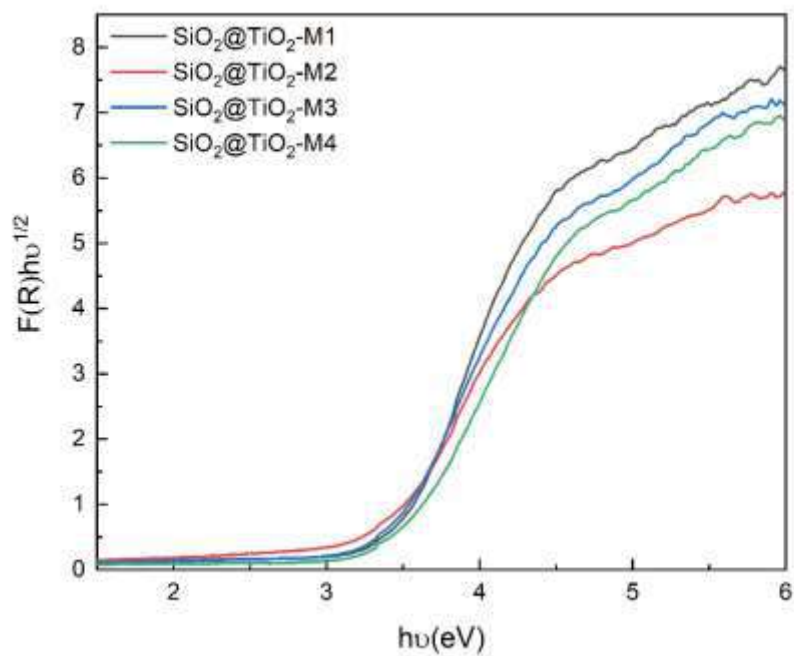
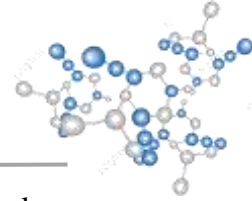
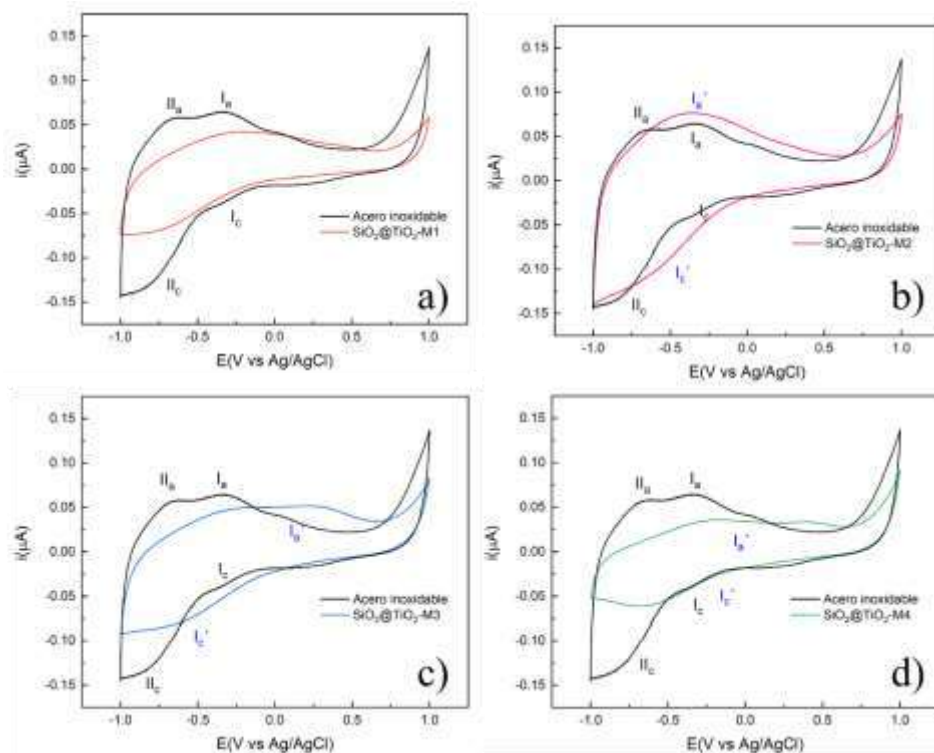


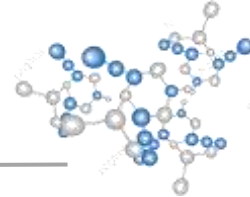
Fig. 26 Grafico de Tauc de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>



En la Fig. 27 se observa los voltamperogramas cíclicos del acero inoxidable y de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@TiO_2$  soportados sobre acero inoxidable, empleando diferentes potenciales (E) para el décimo ciclo. Mostrando procesos de oxidación-reducción diferentes en los recubrimientos. En el acero inoxidable sin recubrir se observa un pico anódico debido a la formación de hidróxido de hierro (II) (Kovendhan et al., 2019), además se aprecia un pico catódico correspondiente a la reducción de óxidos formados en la superficie y la evolución de la reacción de hidrógeno. Los recubrimientos  $\text{SiO}_2@TiO_2$  muestran el pico catódico correspondiente a la reducción de las especies de Ti (IV) en la superficie y el pico anódico correspondiente a la reoxidación de las especies de Ti (III) en la superficie del electrodo. Además, las voltametrías indican que la superficie del acero fue recubierta, disminuyendo la señal del acero inoxidable. Los recubrimientos M1, M2 y M3, indicaron una pasivación de la superficie. Sin embargo, en el recubrimiento M4, se observa un comportamiento diferente, el cual se atribuye a la aplicación del recubrimiento, el cual no permitió una homogeneidad en la superficie. Sin embargo, la estabilidad del recubrimiento sobre la placa de acero se observó al décimo ciclo. Investigaciones previas como Grewal et al, demostró que la presencia del PDMS mejora la estabilidad de oxidación oxidativa general (Grewal et al., 2019). Por otra parte, Saadi et al. evaluó la adición de PDMS presenta un efecto anticorrosión en las superficie (Saadi et al., 2020).



**Fig. 27** Voltamperogramas cíclicos número 10 de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@TiO_2$  y del acero inoxidable sin recubrir usando electrolito  $\text{KNO}_3$  a 0.1 M, velocidad de barrido 0.1 V/s



### VI.II.I Evaluación autolimpiable del composito $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ sintetizado a través del método sol gel acoplado a sonoquímica

Las mediciones de ángulo de contacto de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  se llevaron a cabo sobre las muestras de mortero como se muestra en la Fig. 28. Las mediciones se realizaron antes y después de exposición a irradiación UV-A y fueron llevadas a cabo para evaluar la estabilidad de los ángulos de contacto como se muestra en el gráfico de la Fig. 29.

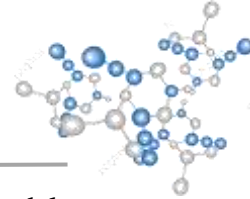


Fig. 28 Mortero recubierto con el composito  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

El recubrimiento M3 mostro el más alto ángulo de contacto con un valor de  $121^\circ$ , después de 4 h de irradiación UV-A, posteriormente el ángulo de contacto aumento a  $124^\circ$  después de 26 h bajo irradiación, pero después de 65 h el ángulo decreció  $12^\circ$ . Por otra parte, los recubrimientos M1, M2 y M4 mostraron un ángulo de contacto máximo de  $115^\circ$ ,  $117^\circ$  y  $119^\circ$  después de 4 h de irradiación UV-A, respectivamente, y un decrecimiento del ángulo de contacto de hasta  $16-17^\circ$  después de 65 h bajo irradiación UV-A. Los cambios dinámicos del ángulo de contacto están relacionados con los cambios de rugosidad en la superficie y con los cambios químicos de la relación molar entre el  $\text{TiO}_2$  y el PDMS de los compositos como muestra la Tabla 4.

Los compositos M1 y M4 que presentaron una estabilidad baja en el ángulo de contacto, son los compositos que tienen la relación molar más baja de  $\text{TiO}_2$  y PDMS (ver Tabla 4. Relación molar de los compositos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  en el espectro ATR-FTIR.), respectivamente. Indicando que





existe una relación óptima entre el PDMS y  $\text{TiO}_2$ , que mantiene la estabilidad del recubrimiento.

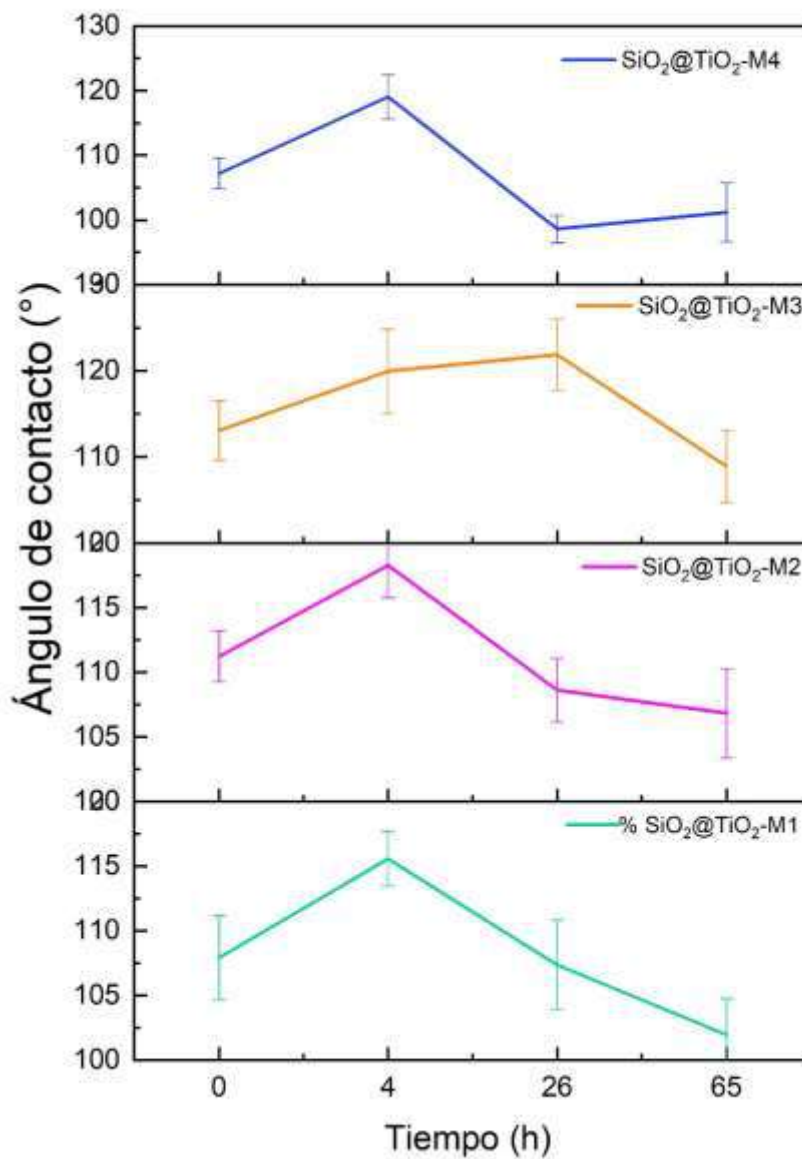
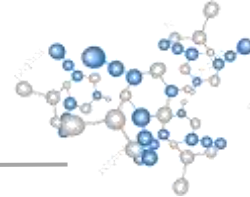


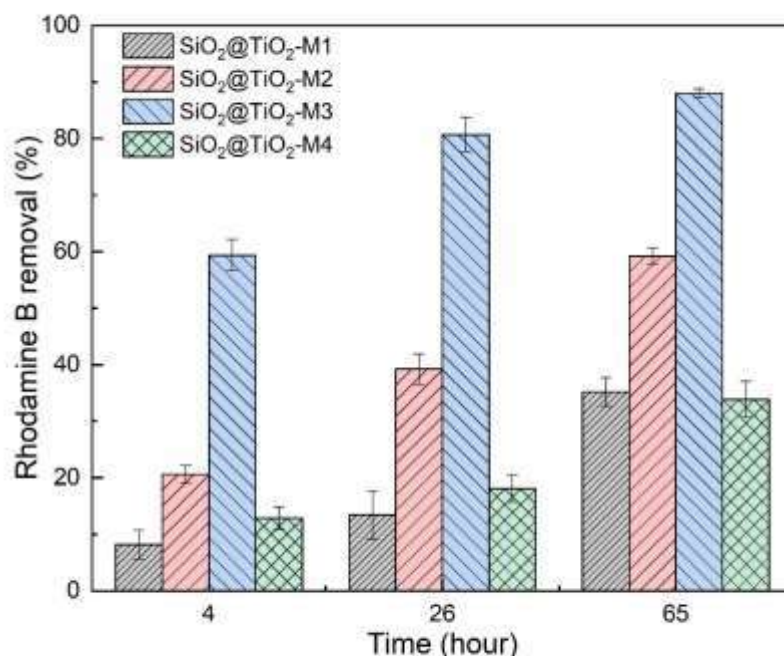
Fig. 29. Ángulos de contacto de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  sobre mortero.

La actividad fotocatalítica de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  fue evaluada en la remoción del colorante Rodamina B (RhB) bajo irradiación UV-A, como se muestra en la Fig. 28. El gráfico de la Fig. 30 muestra los porcentajes de remoción del colorante por los recubrimientos



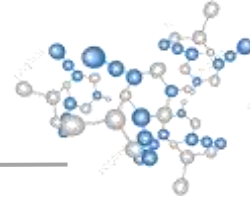
SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> (a tiempo inicial sin exposición 0 h) y durante 4, 26 y 65 h. El recubrimiento M3 presento la mejor evaluación con una remoción máxima de 88 % RhB después de 26 h. Por otra parte, el recubrimiento M4 presento la remoción de RhB más baja con un porcentaje de 33 % en el mismo tiempo 26 h. Los recubrimientos M1 y M2 mostraron una remoción de RhB de 39 % y 52 %, respectivamente. Por lo cual, se establece que el empleo de altas energía sonoquímica no mejora sustancialmente la actividad fotocatalítica, si no que se obtiene un efecto similar, donde la aplicación de alta energía sonoquímica (M4) disminuye las propiedades autolimpiables, exhibiendo una actividad fotocatalítica similar a la muestra expuesta con baja energía sonoquímica (M1).

Estableciendo un punto de flexión donde las propiedades fotocatalíticas se mejoran y por encima de este punto, decrecen dichas propiedades.



**Fig. 30.** Gráfico de remoción de RhB de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> sobre mortero.

Recientes investigaciones publicadas por Wang et al. muestra la degradación fotocatalítica del colorante RhB con una concentración de 80 ppm con diferentes nano compositos de SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> depositados sobre muestras de mortero, obteniendo valores de remoción del colorante de 80 % después de 65 h. Es importante denotar que los autores no sintetizaron el recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> *in situ*.




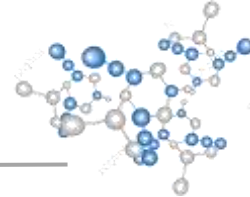
En este caso las muestras M2 y M3 del recubrimiento  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  presentaron las mejores propiedades autolimpiables, con altos ángulos de contacto y altos porcentajes de remoción de la RhB. Estas muestras se sintetizaron con 20 - 60 % y 50 - 60 % de amplitud de energía sonoquímica, respectivamente. El uso de alta (100 % de amplitud) y de baja (20 % de amplitud) cantidad de energía ultrasónica no exhibe una mejora en las propiedades autolimpiables del recubrimiento  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ . Este efecto corresponde a los cambios químicos y físicos que causa la energía sonoquímica; químicamente existe un efecto en la disponibilidad de los enlaces de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  y a la relación molar de  $\text{TiO}_2$  como se sugiere el análisis FTIR (ver Tabla 4. Relación molar de los compositos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  en el espectro ATR-FTIR.), además de un incremento de la banda prohibida lo cual dificulta el efecto fotocatalítico del material; y físicamente existe un cambio morfológico, en el cual los valores de rugosidad Ra (ver Tabla 3. Rugosidad de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ .) muestran una importante dependencia en la actividad fotocatalítica, estableciendo un punto de flexión donde la baja rugosidad no contribuye a la actividad fotocatalítica.

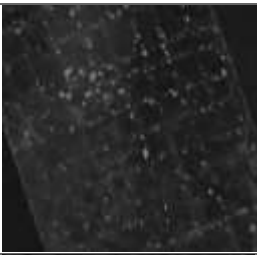

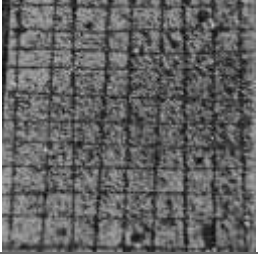
En la Tabla 6. Adherencia de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  sobre mortero. se muestran los resultados de las pruebas de adherencia siguiendo la norma ASTM 3359. El recubrimiento con la clasificación más alta 4B corresponde al recubrimiento M3 seguido por el recubrimiento M2 con clasificaciones 3B. Por otra parte, el recubrimiento M4 cuenta con la clasificación más baja de la norma 1B, la cual correspondiendo a una pérdida de 40 % o más de recubrimiento removido de la superficie. El recubrimiento M1 mostro una clasificación de 2B.

De acuerdo con la tabla de clasificación, los recubrimientos M1 y M4 no exhiben una adherencia alta, al presentar pérdidas del recubrimiento de arriba del 30 % después de un esfuerzo mecánico. El cambio de rugosidad sobre la morfología de los compositos M1 y M4, producido por la energía sonoquímica afecta la adherencia de los recubrimientos, los cuales corresponden a los valores de rugosidad más bajos.

**Tabla 6.** Adherencia de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  sobre mortero.

Recubrimiento $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$	% de área removida	Imagen	Clasificación ASTM D3359-02
M1	30 %		2B



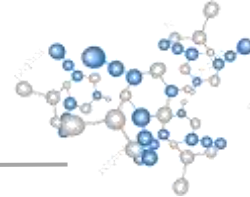
M2	10%		3B
M3	5 %		4B
M4	40 %		1B

Posteriormente de las pruebas de adherencia, las propiedades hidrofobicas y fotocatalíticas fueron evaluadas nuevamente en los recubrimientos. Los resultados se muestran en la Tabla 7. Propiedades autolimpiables de los recubrimientos sobre mortero después de la prueba de adherencia. El análisis de los datos muestra que los recubrimientos M2 y M3 se caracterizan por un decrecimiento en el ángulo de contacto y la actividad fotocatalítica arriba del 11 %. Por otra parte, los recubrimientos M1 y M4 muestran una perdida notable de las propiedades, debido a la perdida parcial del recubrimiento.

**Tabla 7.** Propiedades autolimpiables de los recubrimientos sobre mortero después de la prueba de adherencia

<b>Recubrimiento</b> <b>SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub></b>	<b>Decrecimiento del</b> <b>ángulo de contacto</b> <b>(%)</b>	<b>Decrecimiento de la</b> <b>remoción de la</b> <b>Rodamina B (%)</b>
<b>M1</b>	28.8	30
<b>M2</b>	8.7	10
<b>M3</b>	11.8	5
<b>M4</b>	46.9	40

Se determino el tiempo de vida de anaquel de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> realizando mediciones de ángulo de contacto al inicio del anaquel cuando el recubrimiento se encuentra



en estado sólido (gel) como se muestra en la Tabla 8. Las condiciones de vida de anaquel fueron a 4 °C y a 88 % de humedad. Los recubrimientos al inicio del proceso mostraron ángulos de contacto similares. Sin embargo, los tiempos de gelación fueron diferentes, el recubrimiento M4 muestra el menor tiempo de vida de anaquel con 25 días, indicando que la alta energía sonoquímica afectó el tiempo de gelación. Posteriormente los recubrimientos M2 y M3 mostraron tiempos de 50 y 75 días respectivamente, mostrando un mayor tiempo de gelación y conservando el estado hidrofóbico. Por su parte el recubrimiento M1 mostró el mayor tiempo de gelación de 80 días, sin embargo, cambio en un estado hidrofílico.

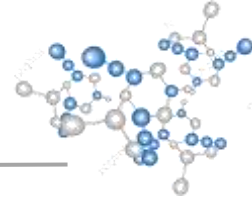
**Tabla 8.** Tiempo de vida de anaquel de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>.

<b>Muestra SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub></b>	<b>Tiempo (Días)</b>	<b>Ángulo de contacto inicial (°)</b>	<b>Ángulo de contacto final (°)</b>
<b>M1</b>	80	110	78
<b>M2</b>	50	111	94
<b>M3</b>	75	112	91
<b>M4</b>	25	110	93

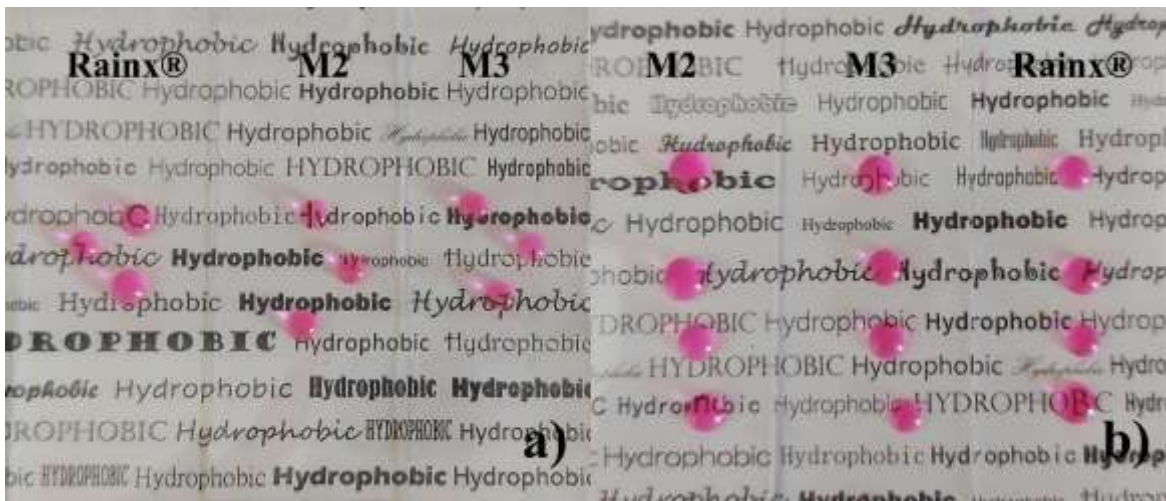
La dureza de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> fue evaluada empleando la norma ASTM D3363, en la Tabla 9. El vidrio sin recubrir exhibe una dureza de 7H, los recubrimientos M3 y M4 exhibieron la misma dureza de 7H, mientras que los recubrimientos M1 y M2 mostraron una dureza de 6H, indicando que la adición del recubrimiento disminuyó la dureza del vidrio. Estableciendo que el incremento de la energía sonoquímica aumenta la durabilidad del recubrimiento.

**Tabla 9.** Dureza de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>.

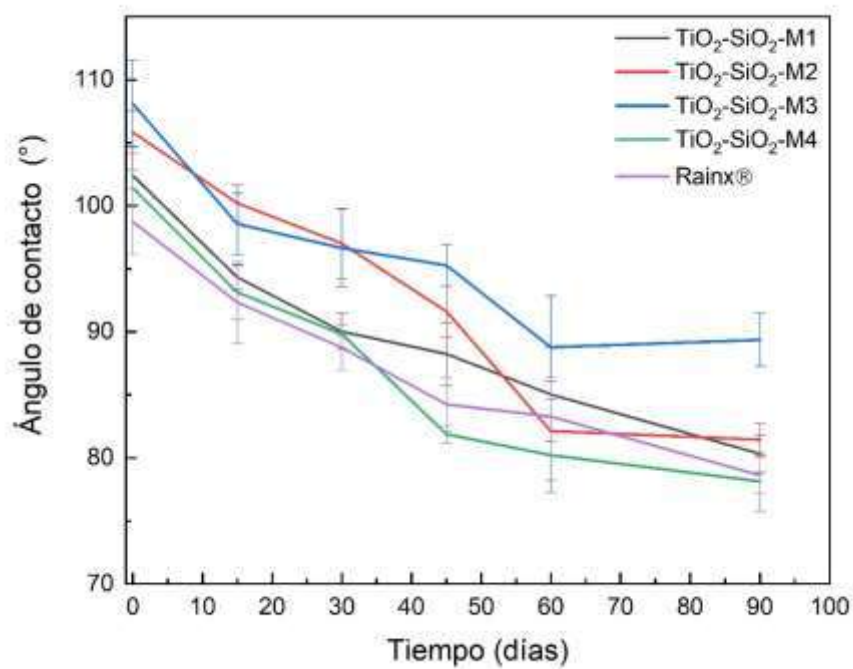
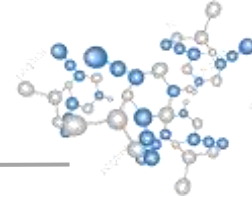
<b>Recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub></b>	<b>Clasificación ASTM D3363</b>
<b>Blanco</b>	7H
<b>M1</b>	6H
<b>M2</b>	6H
<b>M3</b>	7H
<b>M4</b>	7H



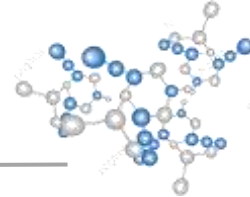
Se llevaron a cabo pruebas de intemperismo de los recubrimientos  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  las cuales se realizaron comparando con un producto especializado en superficies hidrofóbicas llamado Rainx®. En la Fig. 31 se observa la comparación de los recubrimientos M2, M3 y Rainx®, al inicio de la aplicación y después de 3 meses expuestos a condiciones climáticas de la cd de Queretaro con una radiación solar promedio de  $700\text{--}1100\text{ W/m}^2$ , rangos de temperaturas de  $16\text{--}32\text{ °C}$ , humedad promedio de  $30\text{--}90\%$ . Los vidrios recubiertos no mostraron cambios en la transparencia del vidrio, ni se generaron manchas opacas en los mismos. De la misma forma, se realizaron mediciones de ángulo de contacto cada 15 días para evaluar la estabilidad de las propiedades hidrofóbicas de los recubrimientos. En la Fig. 32 se observa que los compositos  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  después de 45 días, el ángulo de contacto fue menor de  $90\text{ °}$ , perdiendo el efecto hidrofóbico. No obstante, el recubrimiento M3 conservó 15 días más las propiedades hidrofóbicas con un ángulo de contacto de  $95\text{ °}$ , teniendo la mayor estabilidad bajo condiciones climatológicas. El recubrimiento M4 mostró la más baja estabilidad del ángulo de contacto, debido a que después de 45 días mostró un ángulo de contacto de  $81\text{ °}$ . El recubrimiento Rainx® mostró una estabilidad similar al recubrimiento M4, con un rápido decrecimiento del ángulo de contacto.



**Fig. 31.** Comparación de los recubrimientos de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  con el recubrimiento Rainx® a) antes b) después de 3 meses de exposición a condiciones atmosféricas.



**Fig. 32** Ángulos de contacto de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> y Rainx® expuestos a condiciones climáticas.



### VI.III Composito SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> sintetizado a través del método sol-gel acoplado a sonoquímica modificando la cavitación.

Con base en los resultados de la evaluación de las propiedades autolimpiables de los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>, se procedió a modificar la continuidad de la energía sonoquímica, disminuyendo la cantidad de cavitación aplicada en la síntesis, como se muestra en la Tabla 10. Se redujo la cavitación a un 30 % y un 50 % en la síntesis de los recubrimientos, con el propósito de mejorar las propiedades autolimpiables, ópticas y mecánicas de los materiales.

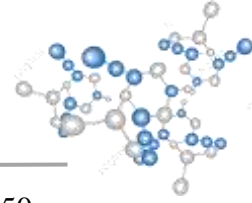
**Tabla 10.** Modificación de condiciones de sonoquímica de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>.

Muestra SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>	Condición de sonoquímica 1	Condición de sonoquímica 2
<b>M2-50</b>	<b>50 % C</b>	<b>50 % C</b>
	20 % A	60 % A
<b>M3-50</b>	<b>50 % C</b>	<b>50 % C</b>
	50 % A	60 % A
<b>M4-30</b>	<b>30 % C</b>	<b>30 % C</b>
	80 % A	100 % A
<b>M4-50</b>	<b>50 % C</b>	<b>50 % C</b>
	80 % A	100 % A

El análisis de AFM de las muestras SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> modificadas con cavitación se realizaron sobre láminas de vidrio. Las micrografías analizadas tienen un área de 2.5 X 2.5 μm como se muestran en la Fig. 33. Todas las superficies de las muestras SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> son homogéneas. En la Fig. 33-a se observan crestas uniformes sobre toda la superficie del recubrimiento M2-50, con un valor de rugosidad de Ra= 4.84 ± 0.95, el cual fue el valor más alto de todos los recubrimientos. En el recubrimiento M4-50 (Fig. 33-d) es posible observar algunas crestas sobre la superficie, mostrando un valor de Ra = 3.36 ± 1.49. Los recubrimientos M3-50 y M4-30 exhiben un valor de Ra = 0.32 ± 0.05 y Ra = 0.55 ± 0.15 (Fig. 33-b y c), respectivamente (ver Tabla 11).

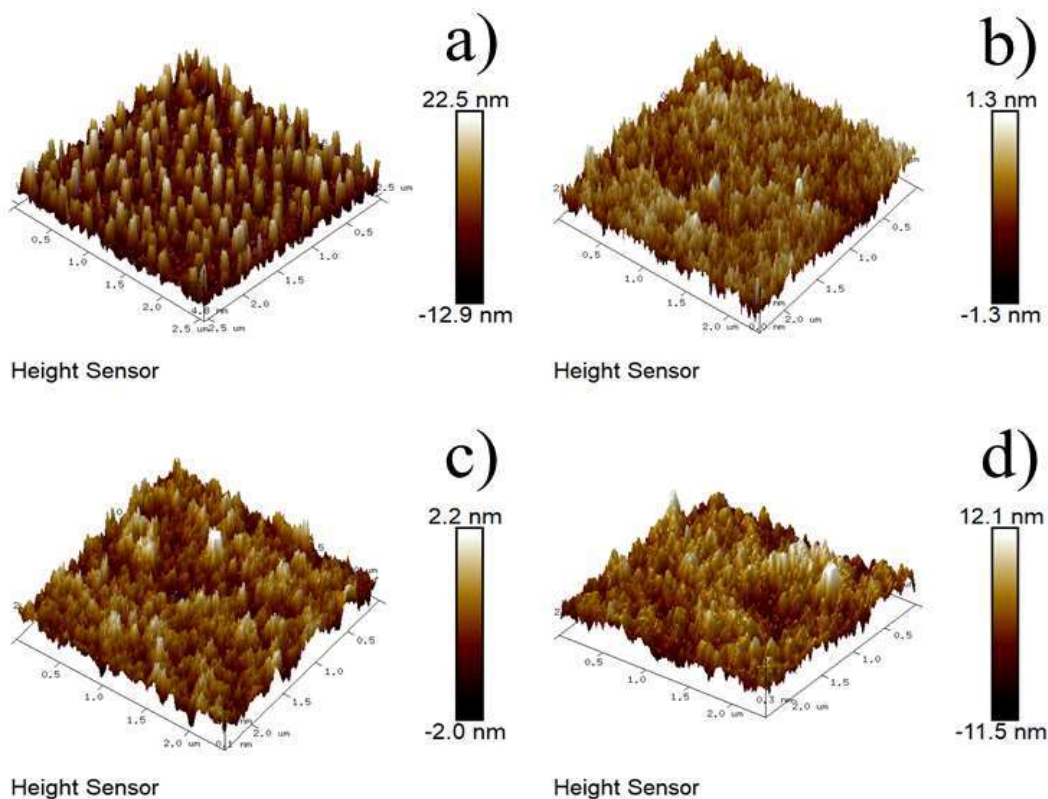
Los valores reportados de Ra de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> con 100 % de cavitación a la misma escala de 2.5 X 2.5 μm se muestran en la Fig. S7 (



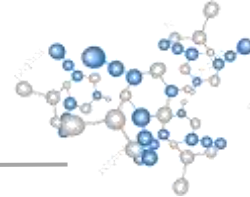


ANEXO II), con el fin de realizar una comparación con validez. Los composites M2-50 y M4-50 tienen valores de  $R_a$  mayores que los composites M2 ( $1.77 \pm 1.07$ ) y M4 ( $1.03 \pm 0.49$ ). Por otra parte, los composites M3-50 y M4-30 los valores son más pequeños que M3 ( $2.36 \pm 1.42$ ) y M4 ( $1.03 \pm 0.49$ ). Los cambios morfológicos sobre la superficie son más evidentes entre las muestras M2, M3, M2-50 y M3-50, observando un cambio superficial de crestas sobre la superficie en los recubrimientos M2-50 y M3-50 (Fig. 33-b y c), dejando atrás la presencia de cráteres sobre la superficie en los recubrimientos M2 y M3 (ver Fig. S7 Micrografía AFM de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> a) M1 b) M2 c) M3 d) M). El cambio de cavitación de la M4 modifico la presencia de crestas. Estableciendo que la forma discontinua de aplicar la energía sonoquímica (modificación de cavitación) durante la síntesis modifica el recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>.

Yadav et al. sintetizo el composite SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> a través del método sol-gel y evaluó la rugosidad del material sobre vidrio. Obteniendo valores de  $R_a = 0.97$  (Yadav and Kim, 2016), lo cual corrobora que la aplicación de las modificaciones de cavitación en sonoquímica modifica la rugosidad del recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>.



**Fig. 33.** Análisis de AFM de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> a)M2-50, b)M3-50, c)M4-30, d)M4-50.

**Tabla 11.** Rugosidad de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>.

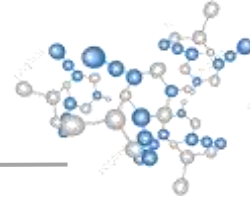
<b>Muestra (SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>)</b>	<b>Rugosidad (Ra, nm)</b>
<b>M2-50</b>	4.84 ± 0.95
<b>M3-50</b>	0.32 ± 0.05
<b>M4-30</b>	0.55 ± 0.15
<b>M4-50</b>	3.36 ± 1.49

Los resultados de ATR-FTIR de los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> modificados con cavitación se muestra en la Fig. 34 **Fig. 34** Espectro ATR-FTIR en la región 4000 – 650 cm<sup>-1</sup> de los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>. Los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> exhiben un cambio en la intensidad y corrimientos de las vibraciones de los enlaces, las cuales varían con respecto a los cambios de cavitación, y con respecto a los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> sintetizados a un 100 % de cavitación.

La intensidad en la banda de 3600- 3000 cm<sup>-1</sup> correspondiente a las vibraciones O-H. En la muestra M4-50 son más intensas y pronunciadas, sin embargo, las muestras M2-50 y M3-50 no mostraron esta banda (Lengyel et al., 2017). La señal en 1100 - 1000 cm<sup>-1</sup> característica de los enlaces de Si-O-Si, en esta señal los corrimientos a la izquierda son muy marcados indicando cambios en la disponibilidad de los enlaces. Las vibraciones características del PDMS, están localizadas en 650 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub> “rocking”), 1263 cm<sup>-1</sup> (doblamiento simétrico de -CH<sub>3</sub>), 800 cm<sup>-1</sup> indicando que la cadena polimérica del PDMS es lineal, y en 850 cm<sup>-1</sup> (copolimerización del PDMS/Si-OH) (Mondragón et al., 1995; Kapridaki and Maravelaki-Kalaitzaki, 2013). El composito SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> con mayor intensidad de señales es el composito M4-50, mientras que los otros compositos mostraron las mismas intensidades, demostrando que la energía aplicada no realiza modificaciones en la molécula del PDMS.

Las señales a 1680 cm<sup>-1</sup> (v<sub>a</sub>) y 1722 cm<sup>-1</sup> (v<sub>s</sub>) son características de las vibraciones de doblamiento de los dos enlaces del carbonilo (C=O), correspondientes al ácido oxálico (Mendive et al., 2006; Bhandari et al., 2010). Los compositos M4-30 y M4-50 muestran las dos bandas del ácido oxálico. Mientras que los compositos M2-50 y M3-50 solamente la banda a 1680 cm<sup>-1</sup>. Es notable un incremento en las intensidades, desplazamientos y ensanchamientos de las vibraciones, indicando que los cambios energéticos de sonoquímica afectan los enlaces carbonilo de la molécula.

Por otra parte, la banda de 1392 cm<sup>-1</sup> (doblamientos del enlace Ti-O) es asignada a la vibración de los enlaces Ti-O (Masae et al., 2015). La intensidad de la señal de los O-H, indican una mayor disponibilidad de los enlaces Ti-O y la estabilidad de la molécula del PDMS (terminación hidroxilo de la cadena polimérica). El composito M4-50 presento una mayor intensidad en esta banda, sin embargo, esta intensidad disminuye en los otros

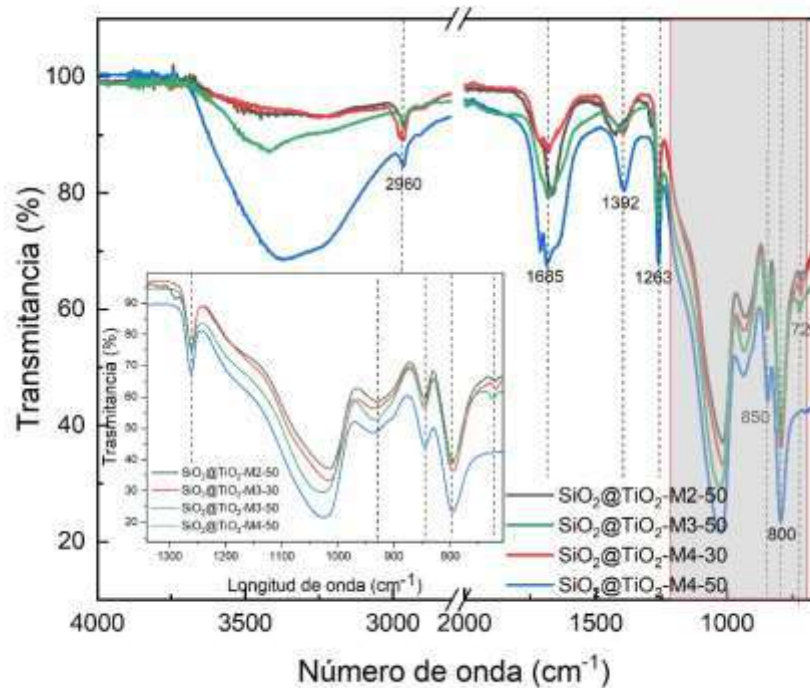
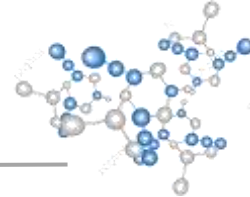


compositos y el composito M2-50 exhibe un corrimiento a la izquierda, indicando un cambio en de la cantidad de los enlaces Ti-O.

Es notable un cambio de intensidades entre los compositos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  modificados con cavitación, estos cambios son mayormente notables, con respecto al composito M4 en el cual las dos variaciones de cavitación de 30 % y 50 % presentaron cambios en el ensanchamiento y corrimientos de las bandas. Lo cual se atribuyen al nivel de interacciones moleculares enlaces de hidrogeno e interacciones dipolo-dipolo (March 10 and 2011), correspondiendo con la presencia de los enlaces O-H. En los compositos M2-50 y M4-30 los espectros son muy similares, indicando que los efectos de cavitación en las síntesis afectan la aplicación de energía ultrasónica en la síntesis.

Realizando una comparación del espectro ATR-FTIR de los compositos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  con cavitación al 100 % se observan cambios en las vibraciones, ensanchamiento y cambios de intensidad en las posiciones  $1392 \text{ cm}^{-1}$  y  $1660 \text{ cm}^{-1}$  indicando un incremento en las interacciones moleculares de los enlaces, los cuales corresponden con las bandas de vibración del ácido oxálico y del Ti-O, lo cual se confirma con la presencia de la banda a  $3000\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$  (enlace O-H) y la banda de  $2960 \text{ cm}^{-1}$  que no aparece en los compositos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  con 100 % de cavitación.

Se realizo un análisis semicuantitativo a partir de las vibraciones del espectro obteniendo las relaciones molares de los compositos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  como se muestra en la Tabla 12. Indicando que la relación molar del PDMS se mantiene similar en los compositos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ . Sin embargo, las relaciones molares con respecto al  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  se ve modificados. El composito M4-50 presento una relación molar de 0.47 para  $\text{SiO}_2$ , siendo la más baja; mientras que para el  $\text{TiO}_2$  una relación molar de 0.15 la más alta de todos los compositos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ . Por otra parte, el composito M3-50 presenta la relación más alta de  $\text{SiO}_2$  con un valor de 0.58 y una relación molar de  $\text{TiO}_2$  de 0.08.

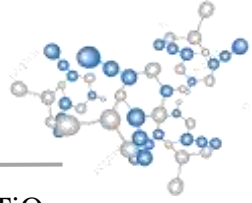


**Fig. 34** Espectro ATR-FTIR en la región 4000 – 650  $\text{cm}^{-1}$  de los composites  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  modificados con cavitación.

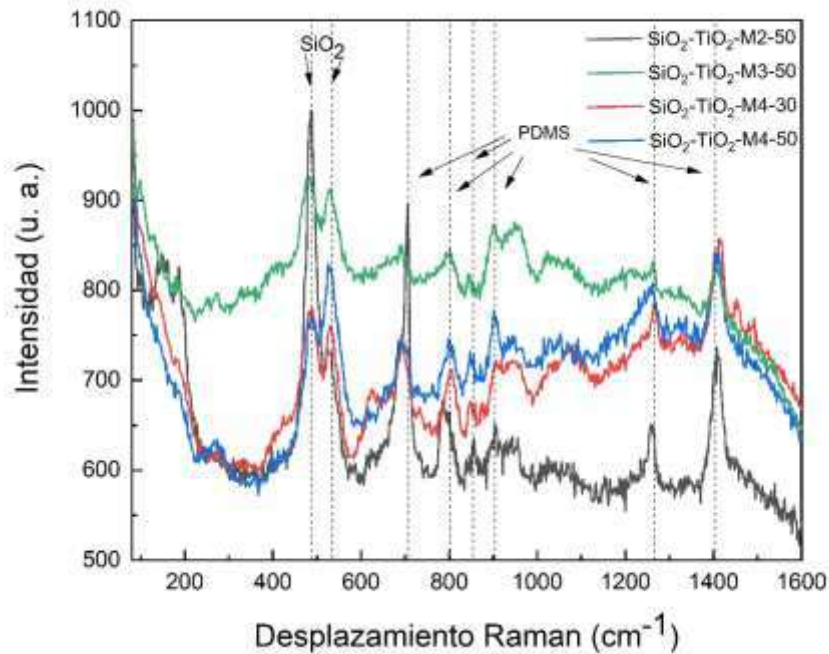
**Tabla 12.** Relación molar de los composites  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .

Muestra $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$	PDMS	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$
<b>M2-50</b>	0.40	0.49	0.11
<b>M3-50</b>	0.34	0.58	0.08
<b>M4-30</b>	0.40	0.51	0.09
<b>M4-50</b>	0.37	0.47	0.15

El análisis por espectroscopía Raman de los composites  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  modificados con cavitación se muestran en la Fig. 35. Se observan las vibraciones características del  $\text{SiO}_2$  en 495  $\text{cm}^{-1}$  y 510  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la fase amorfa del  $\text{SiO}_2$ . Además es posible observar las vibraciones en 705  $\text{cm}^{-1}$ , 797  $\text{cm}^{-1}$ , 850  $\text{cm}^{-1}$ , 1246  $\text{cm}^{-1}$  y 1265  $\text{cm}^{-1}$  (Crupi et al., 2018) correspondientes a los modos vibracionales del PDMS. Sin embargo, las vibraciones del  $\text{TiO}_2$  no fue posible observarlas, debido a la fluorescencia de la muestra y las vibraciones del

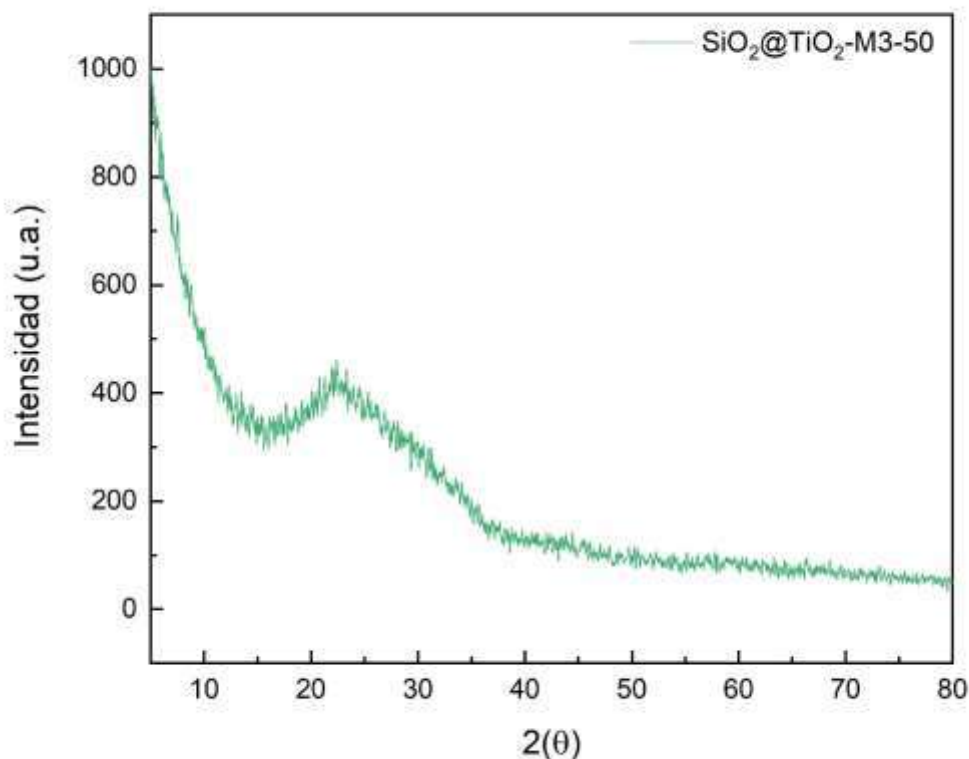
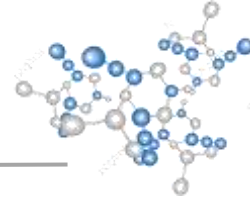


PDMS y del  $\text{SiO}_2$ . Estos resultados son muy similares con los composites  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  sintetizados con el 100 % de cavitación.



**Fig. 35** Espectro Raman de los composites  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .

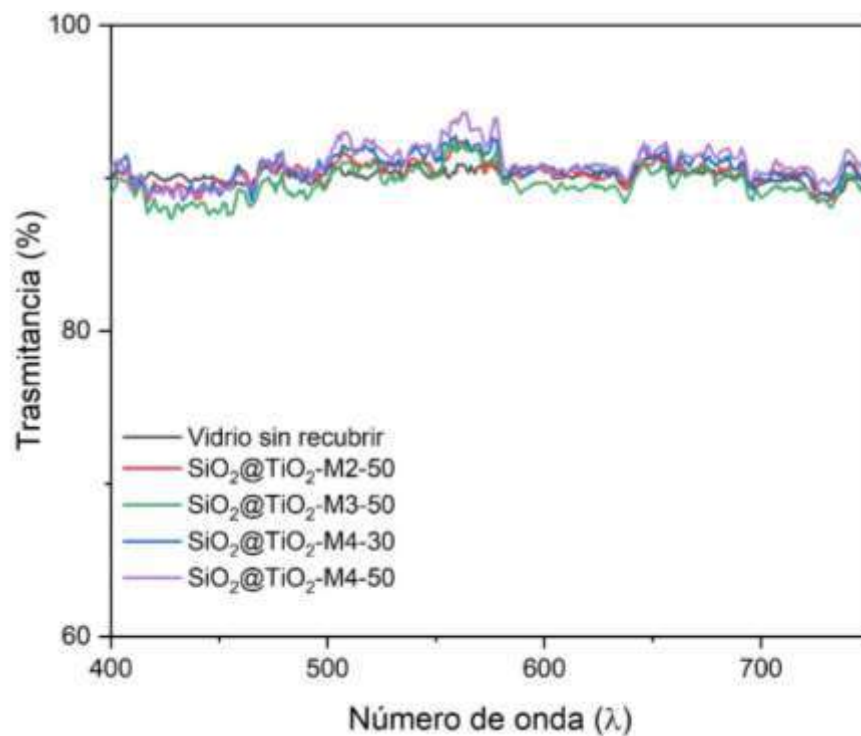
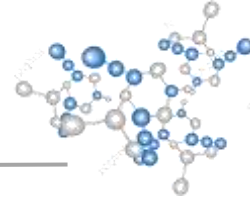
El análisis XRD se realizó al composite M3-50 de manera representativa para todos los composites sintetizados a 50 % de cavitación y comparar con los composites sintetizados a 100 % de amplitud. El difractograma del composite M3-50 se observa en la **Fig. 36** Difractograma del composite  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  Fig. 36, en la cual se muestra un material de naturaleza amorfa con una señal de 25 - 30 ° característica del  $\text{SiO}_2$  amorfo. Por lo cual, no fue posible observar los planos de difracción de las fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, en los composites  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  sintetizados con un 100 % de cavitación fue posible observar un plano de difracción de la fase cristalina rutilo. Indicando que la aplicación de la energía sonoquímica sobre el composite M3-50 no fue la indicada para obtener un material cristalino.



**Fig. 36** Difractograma del compuesto  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .

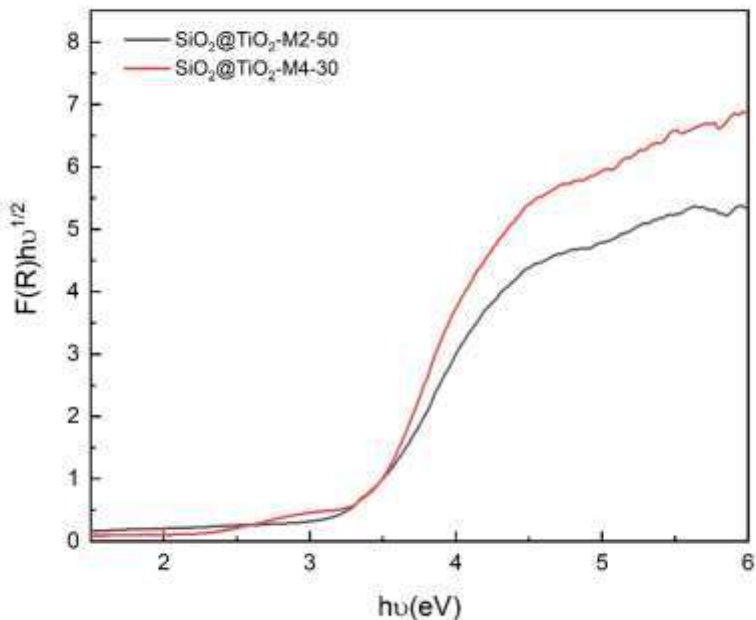
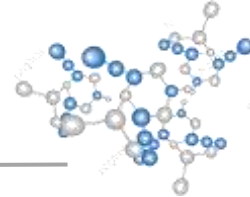
El espectro del análisis UV-Vis de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  soportado sobre vidrio se muestra en la Fig. 37. Los recubrimientos fueron comparados con un vidrio sin recubrir, el cual presento una transmitancia de 90-93 %. Los recubrimientos no mostraron una disminución en la transmitancia, teniendo valores de 91-92 %.

Comparando los resultados con los compositos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  sintetizados con 100 % de cavitación, se muestra una mejora en transmitancia en el recubrimiento M3, el cual presentaba un valor de 84-83 %. El resto de los compositos conservaron sus propiedades ópticas.



**Fig. 37** Espectro de UV-Vis de 400 - 800 nm de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  modificado con cavitación aplicados sobre vidrio.

La banda prohibida de energía fue determinada con el método de Kubelka-Munk, empleando dicha función (ver Ecu. 1.1) con los espectros de reflectancia difusa. La Fig. 38 muestra el gráfico de las muestras M2-50 y M4-30. El compuesto M2-50 presenta un valor de 3.3 eV y M4-30 de 3.4 eV. Los valores fueron menores a los obtenidos en los compuestos M2 y M4, mostrando que existe un cambio en el material, que beneficiará en la actividad fotocatalítica de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ .



**Fig. 38** Grafico de Tauc de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ .

En la Fig. 39 se observa los voltamperogramas cíclicos del acero inoxidable y de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  modificados de cavitación soportados sobre acero inoxidable, empleando diferentes potenciales ( $E$ ) para el décimo ciclo. Los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  muestran el pico catódico correspondiente a la reducción de las especies de Ti (IV) en la superficie y el pico anódico correspondiente a la reoxidación de las especies de Ti (III) en la superficie del electrodo como se observa en los recubrimientos M3-50 y M4-50. Los recubrimientos M2-50 y M4-30, indicaron una pasivación de la superficie. Sin embargo, en los recubrimientos M3-50 y M4-50, se observa un comportamiento diferente, el cual se atribuye a la aplicación del recubrimiento, el cual no permitió una homogeneidad en la superficie.



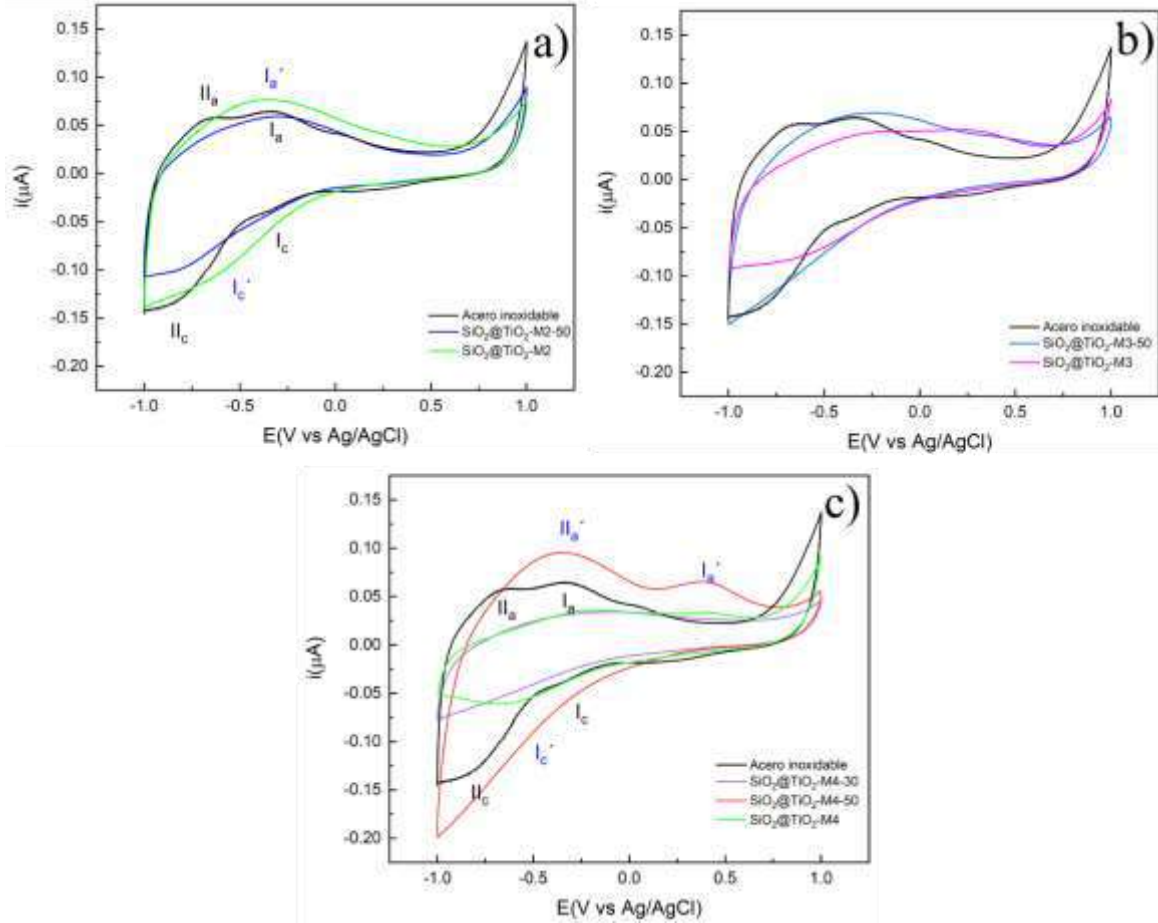
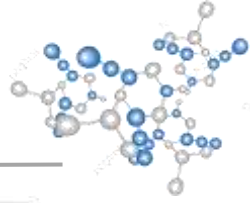
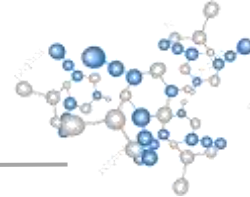


Fig. 39 Votamperogramas cíclicos número 10 de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@TiO_2$  y del acero inoxidable sin recubrir usando electrolito  $\text{KNO}_3$  a 0.1 M, velocidad de barrido 0.1 V/s



### VI.III.I Evaluación autolimpiable del composito $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ sintetizado a través del método sol gel acoplado a sonoquímica modificando la cavitación.

La medición de ángulo de contacto se realizó sobre morteros recubiertos con los compositos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  modificados con cavitación. Las mediciones se realizaron a tiempo inicial sin exposición y durante 4, 26 y 65 h bajo irradiación UV-A. Los resultados se compararon con los resultados de ángulo de contacto de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  con cavitación al 100 %.

Los ángulos de contacto del composito  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2\text{-M2-50}$  se muestran en la Fig. 40. Se observa un ángulo de contacto máximo de  $112^\circ$  después de 4 h de irradiación, posteriormente el ángulo disminuye hasta  $103^\circ$ . Comparando con los resultados con el recubrimiento M2, existe una diferencia de  $5^\circ$  entre los ángulos de contacto máximos. Sin embargo, los ángulos de contacto finales son muy similares. Estableciendo el mismo comportamiento hidrofóbico bajo irradiación UV-A. El aumento de la rugosidad y el aumento de la relación molar de PDMS- $\text{TiO}_2$  no beneficio en el incremento del ángulo de contacto.

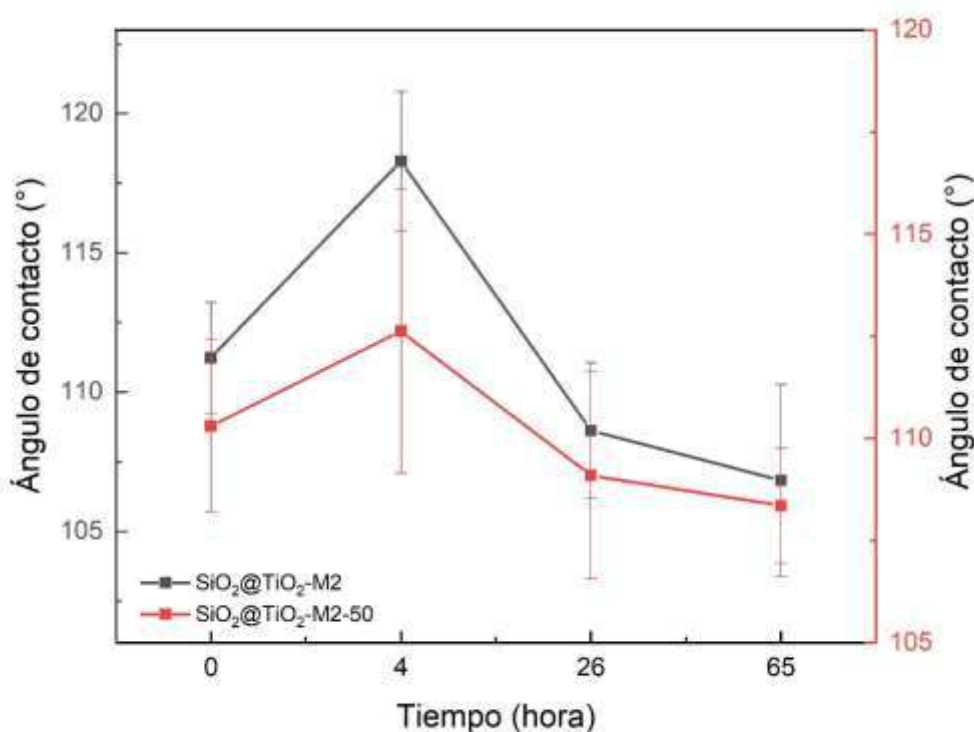
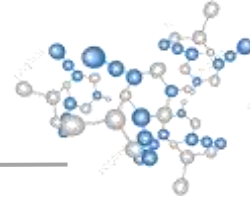
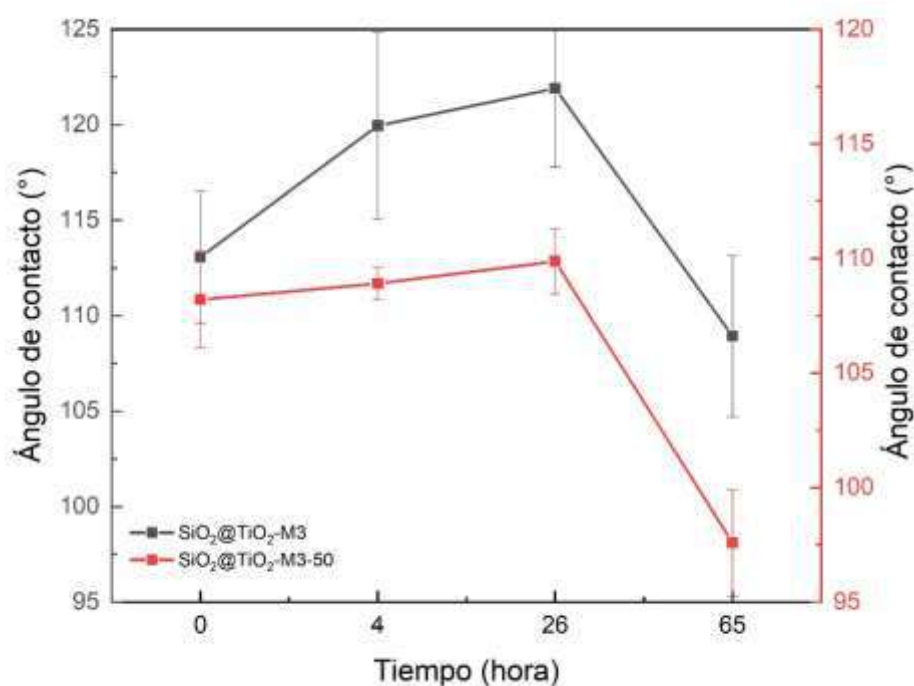


Fig. 40 Ángulo de contacto bajo irradiación UV-A de los compositos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2\text{-M2-50}$ .

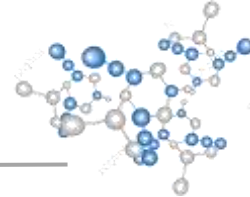


El composito M3-50 presento un comportamiento diferente en la actividad hidrofóbica antes y después de irradiación UV-A como se muestra en la Fig. 41. El ángulo de contacto máximo fue de  $112^\circ$  después de 26 h. Posteriormente, el ángulo de contacto disminuyo hasta  $96^\circ$ , mostrando estabilidad durante 26 h. Comparando los resultados con el composito M3 observamos un comportamiento y estabilidad similar al recubrimiento M3-50, sin embargo, el ángulo de contacto máximo fue de  $121^\circ$ , comenzando con un ángulo de  $112^\circ$ . La relación molar de PDMS-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, se conservó, mostrando que el cambio de energía sonoquímica no realizo un cambio químico. No obstante, la rugosidad fue mucho menor que la reportada en M3, lo cual afecto el comportamiento hidrofóbico.



**Fig. 41** Ángulo de contacto bajo irradiación UV-A de los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-M3-50.

Por otra parte, los compositos M4-30 y M4-50 mostraron comportamientos hidrofóbicos diferentes al composito M4 como se muestra en la Fig. 42. El composito M4-30 (línea roja) exhibió un ángulo de contacto máximo de  $115^\circ$  después de 26 h de irradiación UV-A. Después de 65 h bajo irradiación UV-A el ángulo disminuyó hasta  $101^\circ$ , exhibiendo una baja estabilidad. Mientras que el recubrimiento M4-50 (línea rosa) exhibió un ángulo de contacto máximo de  $112^\circ$  antes de irradiación UV-A. Después de 26 h el ángulo de contacto fue de  $110^\circ$ , y después de 65 h el ángulo disminuyo hasta  $90^\circ$ , permaneciendo en el límite del



estado hidrofóbico, mostrando una baja estabilidad. Comparando los resultados con el composito M4 el ángulo máximo fue de  $119^\circ$  después de 4 h bajo irradiación UV-A. El comportamiento hidrofóbico de los recubrimientos M4-30 y M4-50 fueron similares y con baja estabilidad bajo irradiación UV-A, igual que el recubrimiento M4.

La modificación de cavitación en el composito M4, si logro cambios químicos y morfológicos en los compositos. En los dos composito M4-30 y M4-50 la relación molar de PDMS-TiO<sub>2</sub> fue mayor que la del composito M4. Además, con valores similares a los de los compositos M3, el cual presento las mejores propiedades autolimpiables. Sin embargo, los cambios morfológicos en los compositos provocaron cambios en la rugosidad del material con valores muy bajos en M4-30 y muy altos en M4-50 que no permitieron lograr un cambio en la estabilidad del composito.

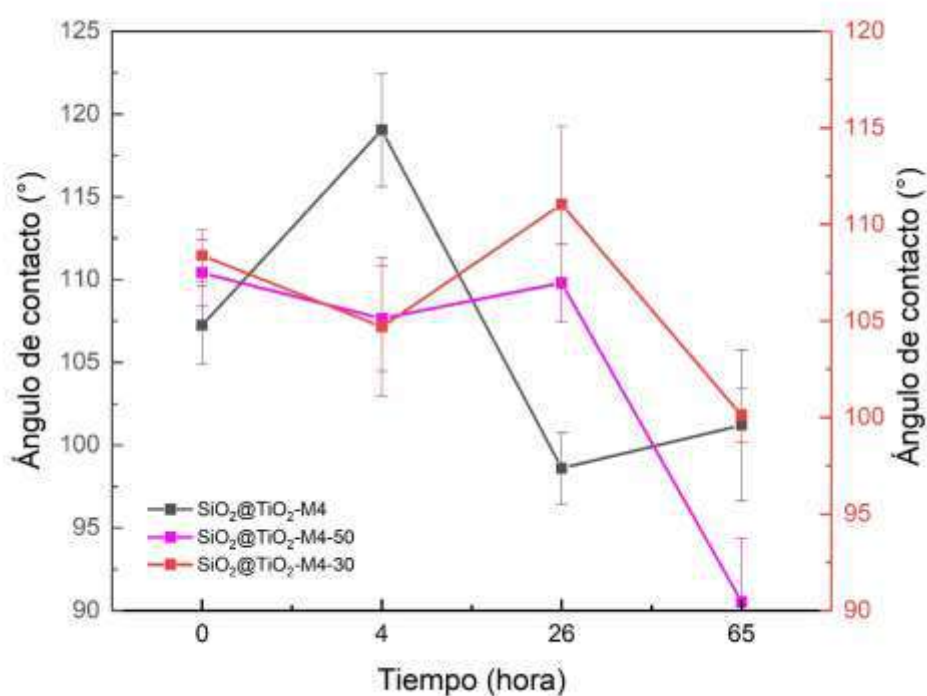
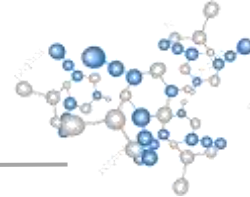


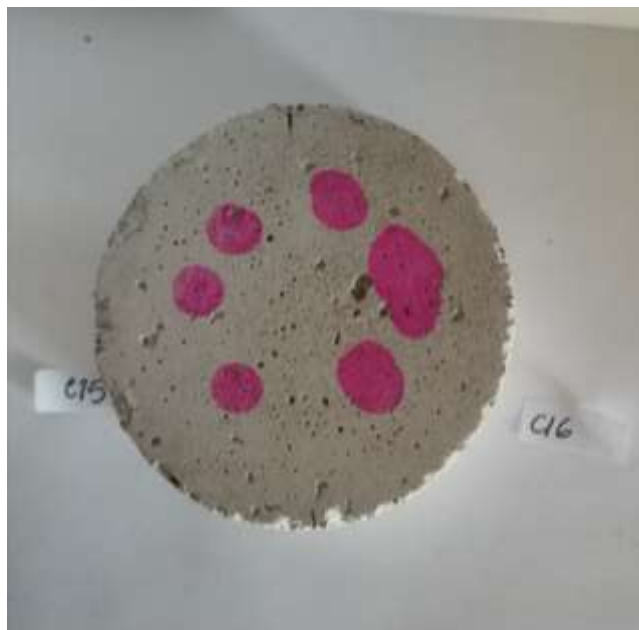
Fig. 42 Ángulo de contacto bajo irradiación UV-A de los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-M4-30 y M4-50.

La actividad fotocatalítica de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> modificados con cavitación fue evaluada para la remoción de RhB sobre morteros bajo irradiación UV-A, como se muestra en la Fig. 43. El grafico del porcentaje de remoción de RhB antes (0 h) y después (4, 26, 65 h) de irradiación UV-A de los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> se muestra en la Fig. 44. El recubrimiento M2-50 obtuvo una remoción de RhB de 65 % después de 65 h, siendo el recubrimiento con mayor actividad fotocatalítica. Los recubrimientos M4-30 y M4-50



exhibieron una remoción de RhB de 63 % y de 55 %, respectivamente. Finalmente, el recubrimiento con menor actividad fotocatalítica fue M3-50 con una remoción de 39 %.

La modificación de la cavitación en los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  mejoro la actividad fotocatalítica con respecto a los recubrimientos M2 y M4, el incremento de la relación molar de  $\text{TiO}_2$  y la disminución de la banda prohibida aumento la remoción de la RhB. Por otra parte, el recubrimiento M3 y M3-50 conservaron la relación molar de  $\text{TiO}_2$ , no obstante, la rugosidad disminuyo.



**Fig. 43** Muestra de mortero recubierta con  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  y manchadas con RhB.

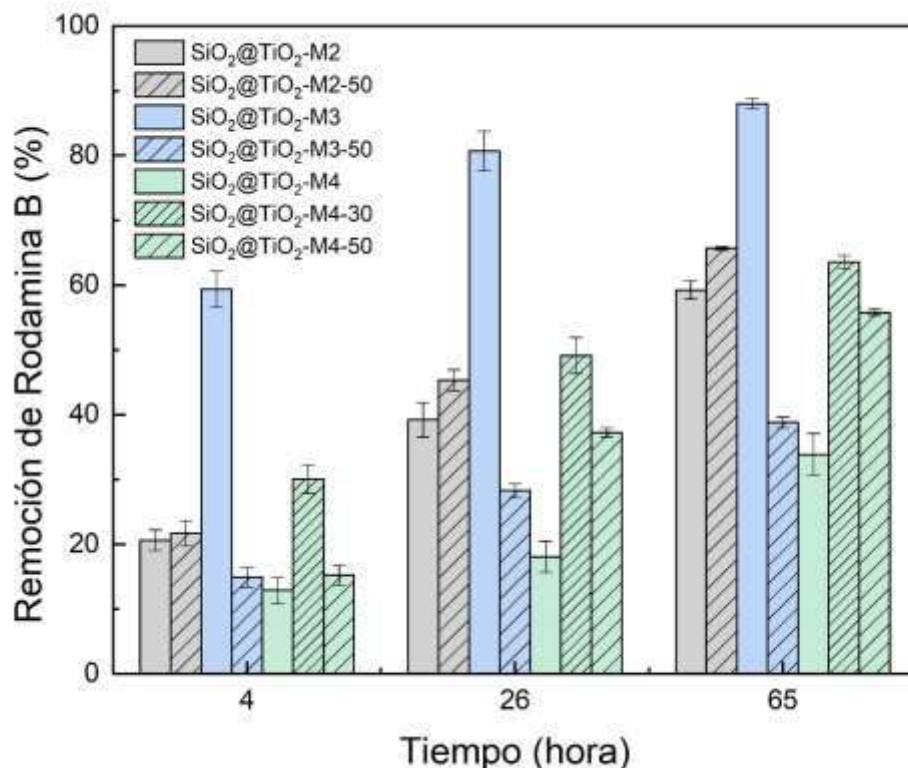
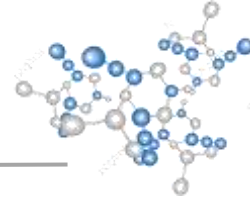
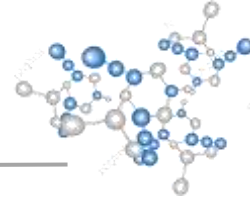


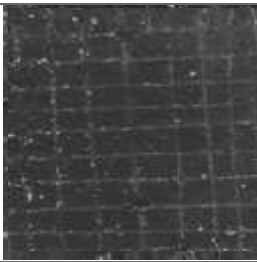
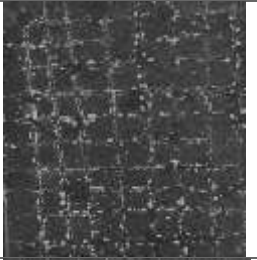
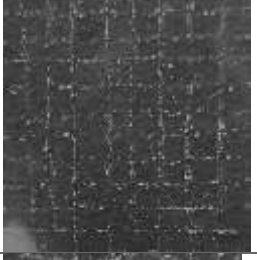
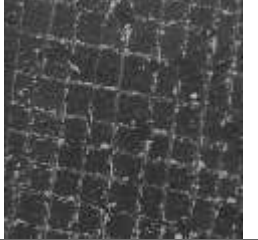
Fig. 44. Remoción de RhB de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> sobre mortero.

En la Tabla 13 se muestran los resultados de las pruebas de adherencia de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> siguiendo la norma ASTM 3359. El recubrimiento con la clasificación más alta de 4B es M2-50. Mientras que el resto de los recubrimientos se mantuvieron en clasificación 3B. Los recubrimientos M2-50, M4-30 y M4-50 exhibieron una mayor adherencia que los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> con 100 % de cavitación. Indicando que los cambios químicos que se lograron con la aplicación discontinua de la energía sonoquímica mejoró el composito SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>. Así mismo el cambio de la rugosidad mejoró la adherencia de los recubrimientos. Sin embargo, el recubrimiento M3 mostro una menor adherencia en la superficie, corroborando que el cambio morfológico en el recubrimiento afecto negativamente.

Tabla 13. Adherencia sobre mortero los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> modificado por cavitación.

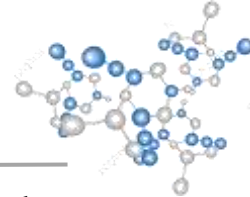
Recubrimiento SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>	% de área removida	Imagen	Clasificación ASTM D3359-02
--------------------------------------------------	--------------------	--------	-----------------------------



<b>M2-50</b>	4 %		4B
<b>M3-50</b>	13%		3B
<b>M4-30</b>	5 %		3B
<b>M4-50</b>	11 %		3B

Posteriormente de las pruebas de adherencia se realizó nuevamente la evaluación de las propiedades autolimpiables para determinar la durabilidad del recubrimiento después de un esfuerzo mecánico. En la Tabla 14 se observa que el recubrimiento M2-50 presentó un 7 % de pérdida de las propiedades autolimpiables. Posteriormente los recubrimientos M4-30 y M4-50 mostraron mayor pérdida de las propiedades. Mientras que el recubrimiento M3-50 fue el de mayor pérdida de ángulo de contacto y remoción de RhB de 17 % y 12 %.

La durabilidad de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  después del esfuerzo mecánico se mejoraron en los recubrimientos M2-50, M4-30 y M4-50, los cuales son consistentes con el análisis de AFM de rugosidad al incrementar los valores de Ra. Por lo cual, el decrecimiento del valor de Ra del compuesto M3-50 con respecto con el recubrimiento M3, demuestra la dependencia con la superficie y la pérdida de las propiedades autolimpiables.



**Tabla 14.** Propiedades autolimpiables sobre mortero de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  después de la prueba de adherencia

<b>Muestra</b> <b><math>\text{SiO}_2@\text{TiO}_2</math></b>	<b>Decrecimiento del</b> <b>ángulo de contacto</b> <b>(%)</b>	<b>Decrecimiento de</b> <b>la remoción de la</b> <b>Rodamina B(%)</b>
<b>M2-50</b>	6.6	6.8
<b>M3-50</b>	17.0	11.1
<b>M4-30</b>	8.5	12.4
<b>M4-50</b>	14.0	11.3

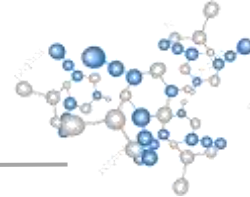
La dureza de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  sobre vidrio fue evaluada empleando la norma ASTM D3363 como se muestra en la Tabla 15. El vidrio sin recubrir exhibe una dureza de 7H, los recubrimientos M3-50 y M4-50 exhibieron la misma clasificación de dureza de 7H, mientras que los recubrimientos M2-50 y M4-30 mostraron una dureza de 6H, indicando que la adición del recubrimiento disminuyó la dureza del soporte. Comparando con los recubrimientos al 100 % de cavitación, los recubrimientos M2-50, M3-50 y M4-50 conservaron la dureza.

**Tabla 15.** Dureza de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  modificados con cavitación.

<b>Recubrimiento</b> <b><math>\text{SiO}_2@\text{TiO}_2</math></b>	<b>Clasificación ASTM</b> <b>D3363</b>
<b>Blanco</b>	7H
<b>M2-50</b>	6H
<b>M3-50</b>	7H
<b>M4-30</b>	6H
<b>M4-50</b>	7H

Se determinó el tiempo de anaqueil de los composites  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  evaluado hasta que el composite paso de estado líquido a sólido (gel), realizando mediciones de ángulo de contacto para determinar la estabilidad del composite, como se muestran en la Tabla 16. El composite  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  con mayor tiempo de anaqueil fue el M2-50 con un tiempo de gelación de 100 días, en este periodo el ángulo de contacto disminuyó 19 °. El recubrimiento M3-50 geló a los 80 días con un decrecimiento del ángulo de contacto de 20 °. Los composites M4-30, M4-50 exhibieron un tiempo de gelación de 45 y 40 días, respectivamente con una disminución del ángulo de contacto de 20 °. Los composites  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  conservaron el estado hidrofóbico hasta la gelación.





La estabilidad de los composites modificados con cavitación mostro una mayor durabilidad, prolongando el tiempo de anaquel, en comparación con los composites con el 100 % de cavitación. En el caso del composite M2 y M2-50 el tiempo se duplico conservando un ángulo de contacto similar. Los composites M4-30 y M4-50 aumentaron el tiempo de gelación, con respecto al composite M4. Por su parte el composite M3 y M3-50 la diferencia de tiempo no fue tan notable como en los composites anteriores, sin embargo, el decrecimiento del ángulo de contacto fue menor.

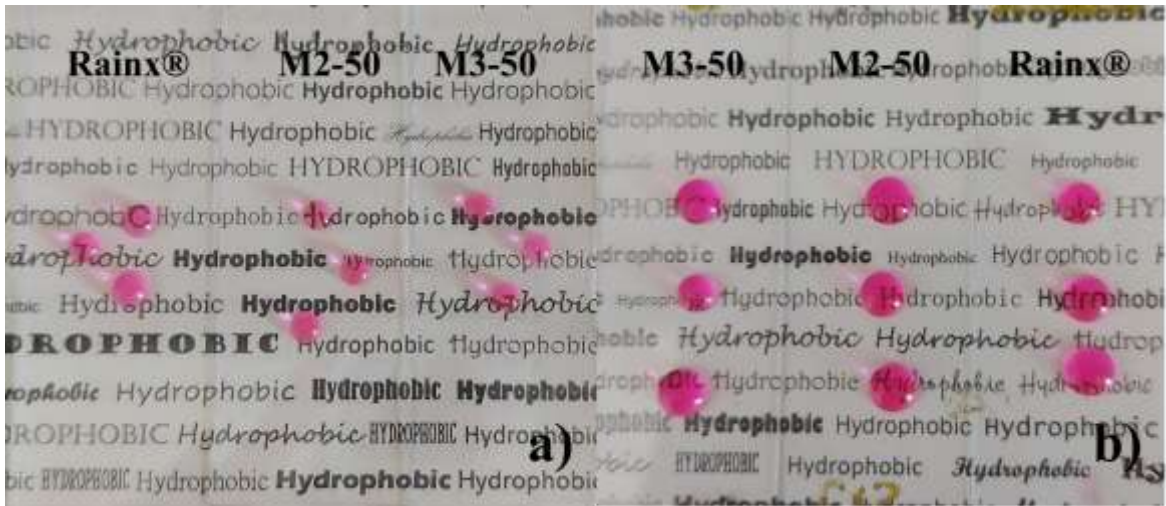
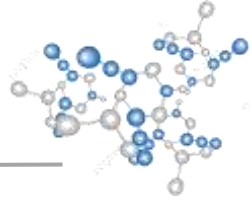
**Tabla 16.** Tiempo de vida del anaquel de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

Muestra $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$	Tiempo (días)	Ángulo de contacto inicial (°)	Ángulo de contacto final (°)
M2-50	100	112	93
M3-50	80	113	94
M4-30	43	110	90
M4-50	40	111	92

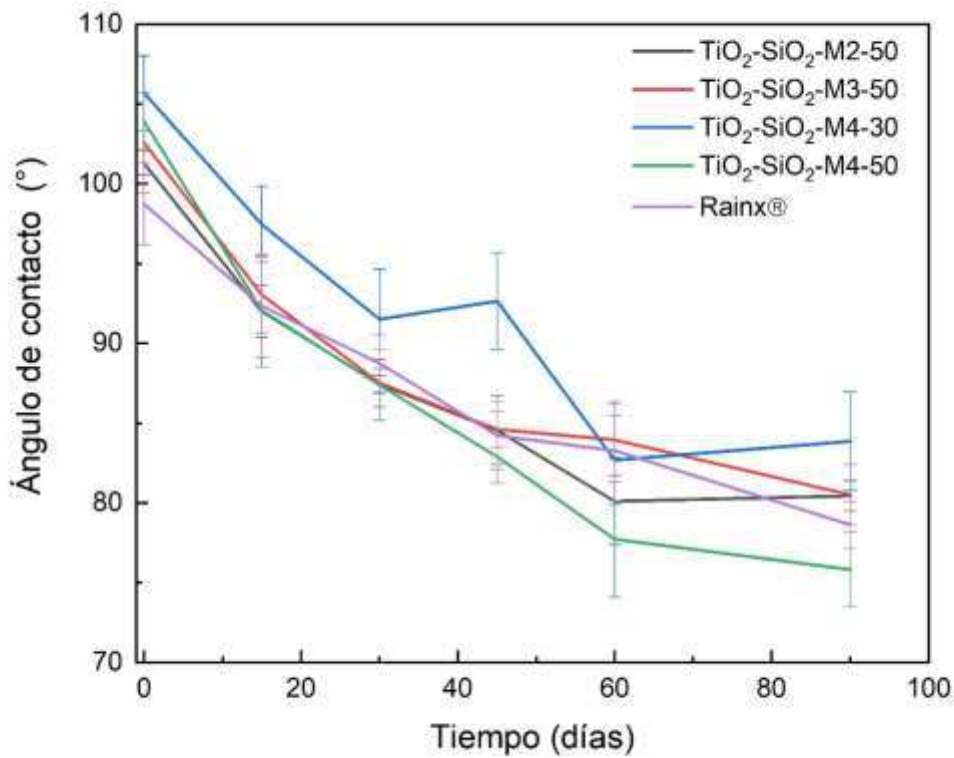
Se llevaron a cabo pruebas de intemperismo de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  las cuales se realizaron comparando con un producto especializado llamado Rainx®, en la Fig. 45 se observa la comparación sin cambios estéticos en los vidrios recubiertos. Después de 3 meses, los recubrimientos no muestran cambios estéticos. De la misma forma, se realizaron mediciones de ángulo de contacto cada 15 días para evaluar la estabilidad de las propiedades hidrofobicas de los recubrimientos como se muestra en la Fig. 46, indicando después de 30 días el ángulo de contacto fue menor de 90 °, perdiendo las propiedades hidrofobicas.

El recubrimiento M4-30 conservo 15 días más las propiedades hidrofobicas con un ángulo de contacto de mayor de 90 °, teniendo la mayor estabilidad bajo condiciones climatológicas. El recubrimiento M4-50 mostro la más baja estabilidad, debido que después de 90 días mostraba un ángulo de contacto de 75 °. El recubrimiento Rainx® mostro una estabilidad similar a los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ .

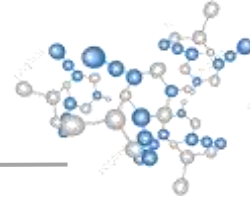
El cambio de cavitación en los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  no mejoro la estabilidad bajo condiciones climáticas. Demostrando que esta estabilidad depende de los cambios morfológicos y químicos de los composites  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ .



**Fig. 45** Comparación de los recubrimientos de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  con el recubrimiento Rainx® a) antes b) después de 3 meses de exposición a condiciones atmosféricas.



**Fig. 46** Ángulos de contacto de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  y Rainx® expuestos a condiciones climáticas.



## VIII. CONCLUSIONES

La síntesis de los compositos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  a través del método sol-gel acoplado a microondas y sonoquímica, mostro propiedades autolimpiables deseables para su potencial aplicación en condiciones climáticas.

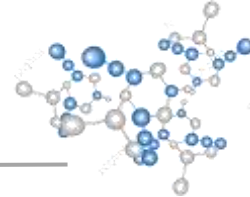
El composito  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  sintetizado con microondas mejoro la calidad cristalina, conservando la parte orgánica del material, los enlaces del PDMS y  $\text{SiO}_2$ , logrando conservar las propiedades hidrofobicas del material. Sin embargo, este cambio morfológico en el material, disminuyo la transparencia del recubrimiento  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  al ser aplicado sobre vidrio. La propiedades ópticas y estéticas son importantes para potenciar la aplicación del composito, por lo cual esta metodología no es factible para incrementar las propiedades autolimpiables del composito  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .

Los recubrimientos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  sintetizados con sonoquímica exhibieron cambios ante las modificaciones de energía sonoquímica (amplitud y cavitación). El empleo de baja y alta energía sonoquímica (amplitud) durante la síntesis de los compositos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  no beneficia a las propiedades autolimpiables del material. Indicando que existe una cantidad de amplitud optima que mejora las propiedades del composito  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ , por lo que se estableció una relación dependiente entre la amplitud y la rugosidad del composito. Existiendo un punto máximo donde los cambios morfológicos, químicos y físicos alcanzados mejoran las propiedades autolimpiables, mecánicas y ópticas del material.

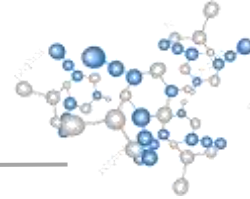
Las variaciones de amplitud realizan cambios químicos en los enlaces, modificando la cantidad de enlaces de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , pero sin realizar alteraciones en la estructura lineal del PDMS, lo que permite conservar la hidrofobicidad del material. No obstante, estas variaciones no mejoran la calidad cristalina del material en comparación con la síntesis con microondas. Sin embargo, estos cambios químicos en la cantidad y disponibilidad de los enlaces modifican las propiedades mecánicas de los compositos los cuales dependen de la rugosidad de la superficie y de la morfología, pero también de la relación molar de  $\text{TiO}_2$ -PDMS, estableciendo la relación molar que otorga mejores propiedades mecánicas, autolimpiables y electrónicas en los compositos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .

Dicha relación fue corroborada con la modificación de cavitación, donde los compositos con dicha relación molar, mejoraron estas propiedades.

La modificación de la cavitación en la síntesis de los compositos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  demostró que en altos porcentajes de amplitud logran mejorar las propiedades autolimpiables, mecánicas y ópticas del material, obteniendo cambios químicos, físicos y morfológicos que son similares a los del material M3. El recubrimiento M3 fue el que mostro un ángulo de contacto de  $121^\circ$ , una remoción de RhB de 88 %, clasificación de adherencia 4B, tiempo de anaquel de 75 días, transmitancia de  $82^\circ$ , y una banda prohibida de 3.4 eV. El composito M4-30 obtuvo una mejora considerable con respecto al composito M4 sintetizado con un 100 % de cavitación.



La comparación de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  con el producto comercial Rainx corrobora que dichos cambios en la energía sonoquímica permite obtener un material con mejores propiedades autolimpiables, mecánicas y ópticas que un producto comercial.



## IX. BIBLIOGRAFÍA

Adachi, T., S. S. Latthe, S. W. Gosavi, N. Roy, N. Suzuki, H. Ikari, K. Kato, K. Katsumata, K. Nakata, M. Furudate, T. Inoue, T. Kondo, M. Yuasa, A. Fujishima, and C. Terashima. 2018. Photocatalytic, superhydrophilic, self-cleaning TiO<sub>2</sub> coating on cheap, light-weight, flexible polycarbonate substrates. *Appl. Surf. Sci.* 458:917–923. doi:10.1016/j.apsusc.2018.07.172.

Ahn, K.-H., Y.-B. Park, and D.-W. Park. 2003. Kinetic and mechanistic study on the chemical vapor deposition of titanium dioxide thin films by in situ FT-IR using TTIP. *Surf. Coat. Technol.* 171:198–204. doi:10.1016/S0257-8972(03)00271-8.

Akkaya Arer, Ü. Ö. 2016. Optical and structural properties of sol-gel derived brookite TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nano-composite films with different SiO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub> ratios. *Optik.* 127:6439–6445. doi:10.1016/j.ijleo.2016.04.038.

ASTM D3359-02, Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.

ASTM D3363-05, Standard Test Methods for Film Hardness by Pencil Test, ASTM International, Colombia, MOU, 2011. doi:10.1520/D3363-05.

Barthlott, W., and C. Neinhuis. 1997. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta.* 202:1–8. doi:10.1007/s004250050096.

Bhandari, N., D. B. Hausner, J. D. Kubicki, and D. R. Strongin. 2010. Photodissolution of Ferrihydrite in the Presence of Oxalic Acid: An In Situ ATR-FTIR/DFT Study. *Langmuir.* 26:16246–16253. doi:10.1021/la101357y.

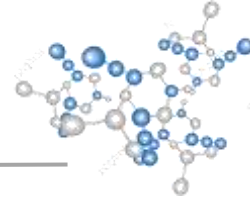
Bishop, C. A. 2015. Chapter 9 - Adhesion and Adhesion Tests. In: *Vacuum Deposition Onto Webs, Films and Foils (Third Edition)*. William Andrew Publishing, Boston. p. 197–208. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323296441000098>

Biswas, R. K., P. Khan, S. Mukherjee, A. K. Mukhopadhyay, J. Ghosh, and K. Muraleedharan. 2018. Study of short range structure of amorphous Silica from PDF using Ag radiation in laboratory XRD system, RAMAN and NEXAFS. *J. Non-Cryst. Solids.* 488:1–9. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.037.

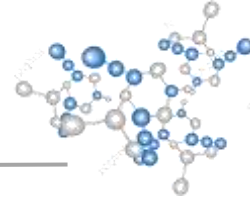
Brenda A. Rosales Pérez. 2018. Desarrollo de un recubrimiento hidrofóbico autolimpiable de SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> para preservación de estética y remoción de bioaerosoles. Universidad Autonoma de Queretaro, Queretaro.

Budunoglu, H., A. Yildirim, M. O. Guler, and M. Bayindir. 2011. Highly Transparent, Flexible, and Thermally Stable Superhydrophobic ORMOSIL Aerogel Thin Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3:539–545. doi:10.1021/am101116b.

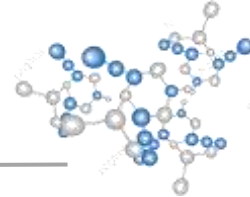
Cai, D., A. Neyer, R. Kuckuk, and H. M. Heise. 2010. Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet–visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials. *J. Mol. Struct.* 976:274–281. doi:10.1016/j.molstruc.2010.03.054.



- Cao, M., X. Song, J. Zhai, J. Wang, and Y. Wang. 2006. Fabrication of Highly Antireflective Silicon Surfaces with Superhydrophobicity. *J. Phys. Chem. B.* 110:13072–13075. doi:10.1021/jp061373a.
- Cheng, W., C. Li, X. Ma, L. Yu, and G. Liu. 2017. Effect of SiO<sub>2</sub>-doping on photogenerated cathodic protection of nano-TiO<sub>2</sub> films on 304 stainless steel. *Mater. Des.* 126:155–161. doi:10.1016/j.matdes.2017.04.041.
- Crupi, V., B. Fazio, A. Gessini, Z. Kis, M. F. La Russa, D. Majolino, C. Masciovecchio, M. Ricca, B. Rossi, S. A. Ruffolo, and V. Venuti. 2018. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-PDMS nanocomposite coating with self-cleaning effect for stone material: Finding the optimal amount of TiO<sub>2</sub>. *Constr. Build. Mater.* 166:464–471. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.01.172.
- Deng, Q., W. Li, L. Zhu, H. Chen, P. Ju, and H. Liu. 2018. Ultrathin, highly anticorrosive and hydrophobic film for metal protection based on a composite organosilicon structure. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 558:359–366. doi:10.1016/j.colsurfa.2018.09.001.
- Diego Sánchez de Guzmán. 2001. *Tecnología del concreto y del mortero*. Quinta. Bhandar, Bogotá.
- Dou, W., P. Wang, D. Zhang, and J. Yu. 2016. An efficient way to prepare hydrophobic antireflective SiO<sub>2</sub> film by sol-gel method. *Mater. Lett.* 167:69–72. doi:10.1016/j.matlet.2015.12.146.
- E. Moran and J. Prado-Gonjal. 2011. Síntesis asistida por microonda de sólidos inorgánicos. *An. Real Soc. Esp. Quím.* 2:129–136.
- El economista. 2018.
- Enomoto, N., T. Koyano, and Z. Nakagawa. 1996. Effect of ultrasound on synthesis of spherical silica. *Ultrason. Sonochem.* 3:S105–S109. doi:10.1016/1350-1477(96)00004-W.
- Ershad-Langroudi, A., H. Fadaei, and K. Ahmadi. 2019. Application of polymer coatings and nanoparticles in consolidation and hydrophobic treatment of stone monuments. *Iran. Polym. J.* 28:1–19. doi:10.1007/s13726-018-0673-y.
- Fufa, S. M., N. Labonnote, S. Frank, P. Rüther, and B. P. Jelle. 2018. Durability evaluation of adhesive tapes for building applications. *Constr. Build. Mater.* 161:528–538. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.11.056.
- Gan, T., A. Zhao, Z. Wang, P. Liu, J. Sun, and Y. Liu. 2017. An electrochemical sensor based on SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-embedded molecularly imprinted polymers for selective and sensitive determination of theophylline. *J. Solid State Electrochem.* 21:3683–3691. doi:10.1007/s10008-017-3713-1.
- Geoffrey A. Tompsett Dr., William Curtis Conner Prof., and K. Sigfrid Yngvesson Prof. 2006. *Microwave Synthesis of Nanoporous Materials*. Wiley Online Libr. 7. doi:https://doi.org/10.1002/cphc.200500449. Available from: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cphc.200500449

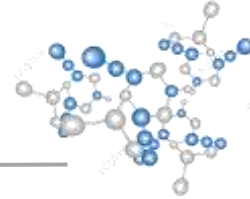


- Giacomello, A., S. Meloni, M. Chinappi, and C. M. Casciola. 2012. Cassie–Baxter and Wenzel States on a Nanostructured Surface: Phase Diagram, Metastabilities, and Transition Mechanism by Atomistic Free Energy Calculations. *Langmuir*. 28:10764–10772. doi:10.1021/la3018453.
- Gomes, F., H. Thakkar, A. Lähde, B. Verhaagen, A. B. Pandit, and D. Fernández Rivas. 2018. Is reproducibility inside the bag? Special issue fundamentals and applications of sonochemistry ESS-15. *Ultrason. Sonochem.* 40:163–174. doi:10.1016/j.ultsonch.2017.03.037.
- Gomes, M. I., P. Faria, and T. D. Gonçalves. 2019. Rammed earth walls repair by earth-based mortars: The adequacy to assess effectiveness. *Constr. Build. Mater.* 205:213–231. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.01.222.
- Grewal, M. S., M. Tanaka, and H. Kawakami. 2019. Free-standing polydimethylsiloxane-based cross-linked network solid polymer electrolytes for future lithium ion battery applications. *Electrochimica Acta*. 307:148–156. doi:10.1016/j.electacta.2019.03.172.
- Guo, Q., D. Huang, X. Kou, W. Cao, L. Li, L. Ge, and J. Li. 2017. Synthesis of disperse amorphous SiO<sub>2</sub> nanoparticles via sol–gel process. *Ceram. Int.* 43:192–196. doi:10.1016/j.ceramint.2016.09.133.
- Haider, A. J., R. H. AL– Anbari, G. R. Kadhim, and C. T. Salame. 2017. Exploring potential Environmental applications of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Energy Procedia*. 119:332–345. doi:10.1016/j.egypro.2017.07.117.
- Hernandez-Padrón, G., and M. V. García-Garduño. 2013. Sol-gel, One Technology by Produced Nanohybrid with Anticorrosive Properties. *Phys. Procedia*. 48:102–108. doi:10.1016/j.phpro.2013.07.017.
- Hoffmann, M. R., S. T. Martin, Wonyong. Choi, and D. W. Bahnemann. 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 95:69–96. doi:10.1021/cr00033a004.
- Hu, J., S. He, Z. Wang, J. Zhu, L. Wei, and Z. Chen. 2019. Stearic acid-coated superhydrophobic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite film on N80 steel for corrosion protection. *Surf. Coat. Technol.* 359:47–54. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.12.040.
- Huang, J., S. Lyu, Z. Chen, S. Wang, and F. Fu. 2019. A facile method for fabricating robust cellulose nanocrystal/SiO<sub>2</sub> superhydrophobic coatings. *J. Colloid Interface Sci.* 536:349–362. doi:10.1016/j.jcis.2018.10.045.
- Huang, T.-C., Y.-A. Su, T.-C. Yeh, H.-Y. Huang, C.-P. Wu, K.-Y. Huang, Y.-C. Chou, J.-M. Yeh, and Y. Wei. 2011. Advanced anticorrosive coatings prepared from electroactive epoxy–SiO<sub>2</sub> hybrid nanocomposite materials. *Electrochimica Acta*. 56:6142–6149. doi:10.1016/j.electacta.2011.04.053.
- Islam, S., N. Bidin, S. Riaz, S. Naseem, and F. M. Marsin. 2016. Correlation between structural and optical properties of surfactant assisted sol–gel based mesoporous SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> hybrid nanoparticles for pH sensing/optochemical sensor. *Sens. Actuators B Chem.* 225:66–73. doi:10.1016/j.snb.2015.11.016.

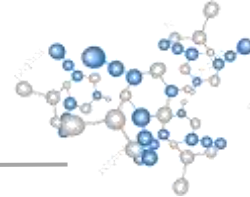


- J. Xie, J. Hu, X. Lin, and L. Shi. 2018. Robust and anti-corrosive PDMS/SiO<sub>2</sub> superhydrophobic coatings fabricated on magnesium alloys with different-sized SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 457:870–880. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.250>.
- Kapridaki, C., and P. Maravelaki-Kalaitzaki. 2013. TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection. *Prog. Org. Coat.* 76:400–410. doi:[10.1016/j.porgcoat.2012.10.006](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.10.006).
- Kapridaki, C., A. Verganelaki, P. Dimitriadou, and P. Maravelaki-Kalaitzaki. 2018. Conservation of Monuments by a Three-Layered Compatible Treatment of TEOS-Nano-Calcium Oxalate Consolidant and TEOS-PDMS-TiO<sub>2</sub> Hydrophobic/Photoactive Hybrid Nanomaterials. *Materials.* 11:684. doi:[10.3390/ma11050684](https://doi.org/10.3390/ma11050684).
- Kim, H.-J., Y.-S. Yoon, K.-H. Yang, and S.-J. Kwon. 2019. Durability and purification performance of concrete impregnated with silicate and sprayed with photocatalytic TiO<sub>2</sub>. *Constr. Build. Mater.* 199:106–114. doi:[10.1016/j.conbuildmat.2018.12.035](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.035).
- Kovendhan, M., H. Kang, S. Jeong, J.-S. Youn, I. Oh, Y.-K. Park, and K.-J. Jeon. 2019. Study of stainless steel electrodes after electrochemical analysis in sea water condition. *Environ. Res.* 173:549–555. doi:[10.1016/j.envres.2019.03.069](https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.03.069).
- Latthe, S. S., S. Liu, C. Terashima, K. Nakata, and A. Fujishima. 2014. Transparent, Adherent, and Photocatalytic SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Coatings on Polycarbonate for Self-Cleaning Applications. *Coatings.* 4:497–507. doi:[10.3390/coatings4030497](https://doi.org/10.3390/coatings4030497).
- Lengyel, J., M. Ončák, A. Herburger, C. van der Linde, and M. K. Beyer. 2017. Infrared spectroscopy of O<sup>-</sup> and OH<sup>-</sup> in water clusters: evidence for fast interconversion between O<sup>-</sup> and OH<sup>-</sup>OH<sup>-</sup>. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19:25346–25351. doi:[10.1039/C7CP04577H](https://doi.org/10.1039/C7CP04577H).
- Li, L., B. Peng, H. Yu, and W. Zhang. 2018. Temperature characteristics of langasite surface acoustic wave resonators coated with SiO<sub>2</sub> films. *Sens. Actuators Phys.* 279:399–403. doi:[10.1016/j.sna.2018.06.047](https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.06.047).
- Li Zhou Yan-Jun and Shu-li Huang. 2013. Characterization of flaky aluminum pigments multi-coated by TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>. *Powder Technol.* 237:514–517. doi:<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.12.035>.
- Long, J., P. Fan, D. Gong, D. Jiang, H. Zhang, L. Li, and M. Zhong. 2015. Superhydrophobic Surfaces Fabricated by Femtosecond Laser with Tunable Water Adhesion: From Lotus Leaf to Rose Petal. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7:9858–9865. doi:[10.1021/acsami.5b01870](https://doi.org/10.1021/acsami.5b01870).
- López, R., and R. Gómez. 2012. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61:1–7. doi:[10.1007/s10971-011-2582-9](https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9).
- Losee, J. E., and S. Joslyn. 2018. The need to trust: How features of the forecasted weather influence forecast trust. *Int. J. Disaster Risk Reduct.* 30:95–104. doi:[10.1016/j.ijdrr.2018.02.032](https://doi.org/10.1016/j.ijdrr.2018.02.032).





- Lupacchini, M., A. Mascitti, G. Giachi, L. Tonucci, N. d'Alessandro, J. Martinez, and E. Colacino. 2017. Sonochemistry in non-conventional, green solvents or solvent-free reactions. *Tetrahedron*. 73:609–653. doi:10.1016/j.tet.2016.12.014.
- Ma, M., and R. M. Hill. 2006. Superhydrophobic surfaces. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 11:193–202. doi:10.1016/j.cocis.2006.06.002.
- Madani, M., K. Omri, N. Fattah, A. Ghorbal, and X. Portier. 2017. Influence of silica ratio on structural and optical properties of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by simple solid-phase reaction. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28:12977–12983. doi:10.1007/s10854-017-7129-6.
- March 10, P. and 2011. Positional Fluctuation of IR Absorption Peaks: Frequency Shift of a Single Band or Relative Intensity Changes of Overlapped Bands? Available from: <http://www.americanlaboratory.com/913-Technical-Articles/1244-Positional-Fluctuation-of-IR-Absorption-Peaks-Frequency-Shift-of-a-Single-Band-or-Relative-Intensity-Changes-of-Overlapped-Bands/>
- Marinoni, N., M. P. Birelli, C. Rostagno, and A. Pavese. 2003. The effects of atmospheric multipollutants on modern concrete. *Atmos. Environ.* 37:4701–4712. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.06.001.
- Masae, M., P. Pitsuwan, C. Pholthawon, N. Pawanwatcharakorn, L. Sikong, and P. Kongsong. 2015. Synthesis of Na Doped TiO<sub>2</sub> Nano Photocatalysts Film on Its Photoactivity and Hydrophilicity. *Sci. Technol. Asia.* 63–71.
- Matavos-Aramyan, S. 2018. Preparation of Titania/Silica Core-Shell Hybrid Nanocomposites for 2024 Al-Alloy Corrosion Protection and Investigation of their Mechanical and Thermal Stability. *Silicon.* 10:1601–1612. doi:10.1007/s12633-017-9644-8.
- Mendive, C. B., T. Bredow, M. A. Blesa, and D. W. Bahnemann. 2006. ATR-FTIR measurements and quantum chemical calculations concerning the adsorption and photoreaction of oxalic acid on TiO<sub>2</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8:3232–3247. doi:10.1039/B518007B.
- Mendoza, C., A. Valle, M. Castellote, A. Bahamonde, and M. Faraldos. 2015. TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> coated cement: Comparison of mechanic and photocatalytic properties. *Appl. Catal. B Environ.* 178:155–164. doi:10.1016/j.apcatb.2014.09.079.
- Mettin, R., C. Cairós, and A. Troia. 2015. Sonochemistry and bubble dynamics. *Ultrason. Sonochem.* 25:24–30. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.08.015.
- Mondragón, M. A., V. M. Castaño, M. J. Garcia, and S. C.A. Téllez. 1995. 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.* 9:293–304. doi:10.1016/0924-2031(95)00002-C.
- Murcia, J. J., M. C. Hidalgo, J. A. Navío, J. Araña, and J. M. Doña-Rodríguez. 2013. In situ FT-IR study of the adsorption and photocatalytic oxidation of ethanol over sulfated and metallized TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B Environ.* 142–143:205–213. doi:10.1016/j.apcatb.2013.05.022.



Naldoni, A., A. Schiboula, C. L. Bianchi, and D. H. Bremner. 2010. Mineralisation of Surfactants Using Ultrasound and the Advanced Fenton Process. *Water, Air, Soil Pollut.* 215:487–495. doi:10.1007/s11270-010-0493-y.

Nanopolvo De Sílice De 20nm, Nanopartículas De Dióxido De Silicio Tio<sub>2</sub> Para Revestimientos, Precio De Fábrica - Buy Supplier Silicone Silica Prices SiO<sub>2</sub> Nanoparticle Nano Spherical Silica Powder Silicon Dioxide Nanopowder, Manufacturer Silica Silicon Dioxide SiO<sub>2</sub> Powder Price Nanoparticles Cas 7631-86-9, Nano Silica Powder Price SiO<sub>2</sub> Nano Silicon Dioxide Per Kg Per Ton For Ceramic Coating Product on Alibaba.com. Available from: <https://spanish.alibaba.com/product-detail/factory-price-20nm-nano-silica-powder-silicon-dioxide-nanoparticles-tio2-nanopowder-for-coatings-60790257456.html>

Primeau, N., C. Vautey, and M. Langlet. 1997. The effect of thermal annealing on aerosol-gel deposited SiO<sub>2</sub> films: a FTIR deconvolution study. *Thin Solid Films.* 310:47–56. doi:10.1016/S0040-6090(97)00340-4.

Rae, J., M. Ashokkumar, O. Eulaerts, C. von Sonntag, J. Reisse, and F. Grieser. 2005. Estimation of ultrasound induced cavitation bubble temperatures in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.* 12:325–329. doi:10.1016/j.ultsonch.2004.06.007.

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

Saadi, M., J. Pézard, N. Haddour, M. Erouel, T. M. Vogel, and K. Khirouni. 2020. Stainless steel coated with carbon nanofiber/PDMS composite as anodes in microbial fuel cells. *Mater. Res. Express.* 7:025504. doi:10.1088/2053-1591/ab6c99.

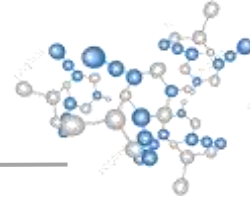
Sangchay, W. 2016. The Self-cleaning and Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Doped with SnO<sub>2</sub> Thin Films Preparation by Sol-gel Method. *Energy Procedia.* 89:170–176. doi:10.1016/j.egypro.2016.05.023.

Schindelin, J.; Arganda-Carreras, I. & Frise, E. et al. (2012), "Fiji: an open-source platform for biological-image analysis", *Nature methods* 9(7): 676-682, PMID 22743772, doi:10.1038/nmeth.2019 (on Google Scholar).

Shang, Q., and Y. Zhou. 2016. Fabrication of transparent superhydrophobic porous silica coating for self-cleaning and anti-fogging. *Ceram. Int.* 42:8706–8712. doi:10.1016/j.ceramint.2016.02.105.

Shao, G. N., Y. Kim, S. M. Imran, S. J. Jeon, P. B. Sarawade, A. Hilonga, J.-K. Kim, and H. T. Kim. 2013. Enhancement of porosity of sodium silicate and titanium oxychloride based TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> systems synthesized by sol-gel process and their photocatalytic activity. *Microporous Mesoporous Mater.* 179:111–121. doi:10.1016/j.micromeso.2013.05.021.

Simonsen, M. E., Z. Li, and E. G. Sogaard. 2009. Influence of the OH groups on the photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of microwave assisted sol-gel TiO<sub>2</sub> film. *Appl. Surf. Sci.* 255:8054–8062. doi:10.1016/j.apsusc.2009.05.013.



Singh, A. K., and U. T. Nakate. 2013. Photocatalytic Properties of Microwave-Synthesized TiO<sub>2</sub> and ZnO Nanoparticles Using Malachite Green Dye. *J. Nanoparticles*. 2013:e310809. doi:10.1155/2013/310809.

Stanton, M. M., R. E. Ducker, J. C. MacDonald, C. R. Lambert, and W. Grant McGimpsey. 2012. Super-hydrophobic, highly adhesive, polydimethylsiloxane (PDMS) surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 367:502–508. doi:10.1016/j.jcis.2011.07.053.

Stucchi, M., G. Cerrato, and C. L. Bianchi. 2018. Ultrasound to improve both synthesis and pollutants degradation based on metal nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>. *Ultrason. Sonochem.* doi:10.1016/j.ultsonch.2018.07.011. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417718303468>

Stucki, T. 2018. Which firms benefit from investments in green energy technologies? – The effect of energy costs. *Res. Policy*. doi:10.1016/j.respol.2018.09.010. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048733318302324>

Sung-MinJeong, AbhishekBurri, NanzheJiang, and Sang-EonPark. 2014. Microwave synthesis of hydrophobic Ti-TUD-1 mesoporous silica for catalytic oxidation of cycloolefins. *Appl. Catal. B Environ.* 476:39–44. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.008>.

Swathi, R., J. Shanthi, and K. K. Anoop. 2021. Superhydrophilic TEOS/PF-127 based antireflection coating for solar and optical applications. *Opt. Mater.* 118:111246. doi:10.1016/j.optmat.2021.111246.

Tadanaga, K., K. Kitamuro, A. Matsuda, and T. Minami. 2003. Formation of Superhydrophobic Alumina Coating Films with High Transparency on Polymer Substrates by the Sol-Gel Method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26:705–708. doi:10.1023/A:1020785818687.

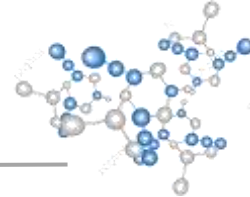
Tan, G.-L., M. F. Lemon, and R. H. French. 2003. Optical Properties and London Dispersion Forces of Amorphous Silica Determined by Vacuum Ultraviolet Spectroscopy and Spectroscopic Ellipsometry. *J. Am. Ceram. Soc.* 86:1885–1892. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03577.x.

Téllez, L., J. Rubio, F. Rubio, E. Morales, and J. L. Oteo. 2004. FT-IR Study of the Hydrolysis and Polymerization of Tetraethyl Orthosilicate and Polydimethyl Siloxane in the Presence of Tetrabutyl Orthotitanate. *Spectrosc. Lett.* 37:11–31. doi:10.1081/SL-120028420.

Verma, G., S. K. Dhoke, and A. S. Khanna. 2012. Polyester based-siloxane modified waterborne anticorrosive hydrophobic coating on copper. *Surf. Coat. Technol.* 212:101–108. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.09.028.

Wang, D., Z. Leng, H. Yu, M. Hüben, J. Kollmann, and M. Oeser. 2017. Durability of epoxy-bonded TiO<sub>2</sub>-modified aggregate as a photocatalytic coating layer for asphalt pavement under vehicle tire polishing. *Wear.* 382–383:1–7. doi:10.1016/j.wear.2017.04.004.

Wood, R. J., J. Lee, and M. J. Bussemaker. 2017. A parametric review of sonochemistry: Control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.* 38:351–370. doi:10.1016/j.ultsonch.2017.03.030.



Xu, F., and D. Li. 2013. Effect of the addition of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane to TEOS-based stone protective materials. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 65:212–219. doi:10.1007/s10971-012-2926-0.

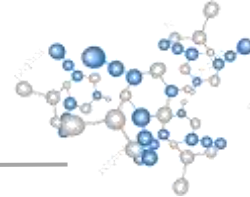
Xu, K., Q. Sun, Y. Guo, and S. Dong. 2013. Effects of modifiers on the hydrophobicity of SiO<sub>2</sub> films from nano-husk ash. *Appl. Surf. Sci.* 276:796–801. doi:10.1016/j.apsusc.2013.03.173.

Yadav, H. M., and J.-S. Kim. 2016. Fabrication of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> double layer thin films with self-cleaning and photocatalytic properties. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27:10082–10088. doi:10.1007/s10854-016-5082-4.

Ye Liu, P. C. 2019. Fabrication and characterization of highly hydrophobic rutile TiO<sub>2</sub>-based coatings for self-cleaning. *Abril* 2019. 45:6111–6118. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.085>.

Zhang, J.-Y., I. W. Boyd, B. J. O’Sullivan, P. K. Hurley, P. V. Kelly, and J.-P. Séateur. 2002. Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films studied by optical, XRD and FTIR spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids.* 303:134–138. doi:10.1016/S0022-3093(02)00973-0.

Zhang, M., L. E. R. Zhang, and Z. Liu. 2018. The effect of SiO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite film for self-cleaning application. *Surf. Interfaces.* doi:10.1016/j.surfin.2018.10.005. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468023018303924>



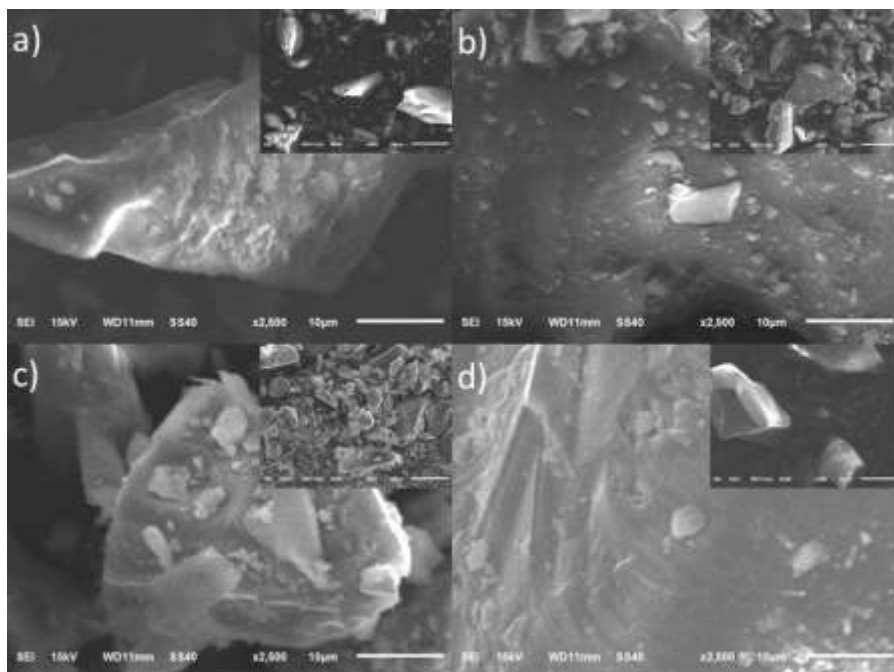
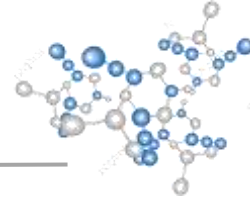
## X. ANEXO I

**Tabla S1.** Tabla de condiciones de síntesis de los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>

Condición de sonoquímica 1	Condición de sonoquímica 2
20 % Amplitud	30 % Amplitud
20 % Amplitud	60 % Amplitud
20 % Amplitud	80 % Amplitud
20 % Amplitud	100 % Amplitud
30 % Amplitud	70 % Amplitud
50 % Amplitud	60 % Amplitud
60 % Amplitud	60 % Amplitud
80 % Amplitud	100 % Amplitud

### VIII.I Resultados de Caracterización

El análisis de SEM se realizó en las muestras SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> C2, C4, C5 y C9 utilizando una magnificación de 2500 X como se muestra en la Fig. S1 (a-d). En las micrografías se observan diferentes tamaños y distancias inter-partículas de los compositos. Los compositos presentaron modificaciones en la morfología que son asociadas a la sonoquímica.

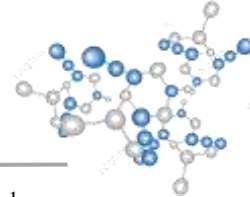


**Fig. S1.** Micrografías SEM de los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> a) C2, b) C4, c) C5 y d) C9.

El análisis del espectro de ATR-FTIR de los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> con un rango de 4000 - 650 cm<sup>-1</sup> se muestra en la Fig. S2. Los resultados de los espectros IR muestran un cambio en las vibraciones de los enlaces de los compositos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>, indicando que la energía sonoquímica es un factor importante en las reacciones involucradas en la preparación de los enlaces de SiO<sub>2</sub>-PDMS-TiO<sub>2</sub>. Resultando en corrimientos de bandas y cambios de intensidad en función de la variación de porcentaje de amplitud de energía sonoquímica.

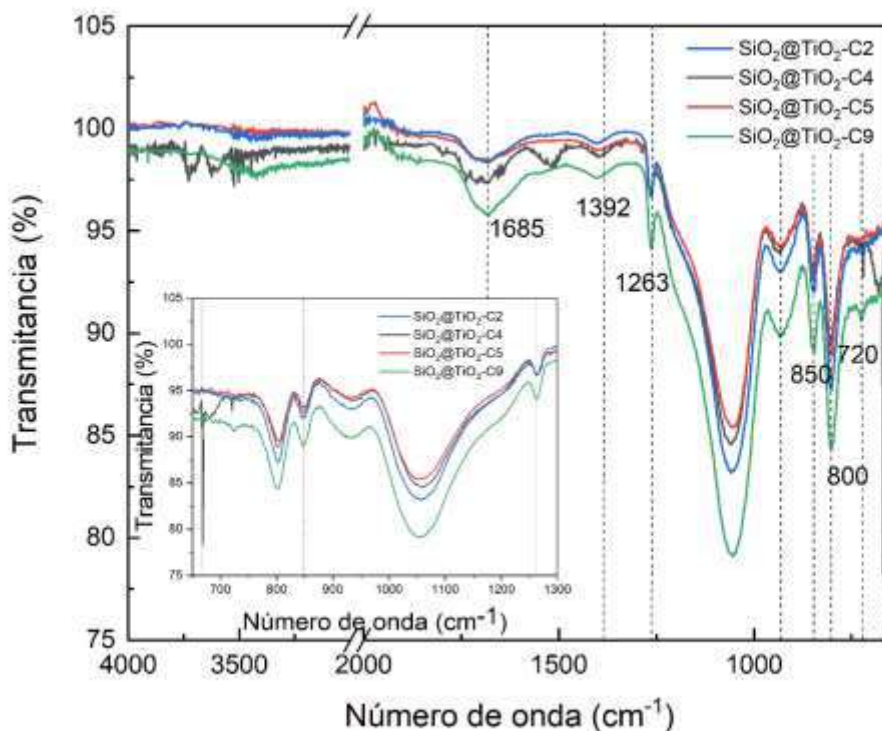
La banda ancha de alta intensidad con un rango de 1000 – 1100 cm<sup>-1</sup> corresponde a las vibraciones características de los enlaces de Si-O-Si, del SiO<sub>2</sub>. Las bandas atribuidas para PDMS están localizadas en 650 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub> “rocking”), 1263 cm<sup>-1</sup> (doblamiento simétrico de -CH<sub>3</sub>), y 800 cm<sup>-1</sup> indicando que la linealidad de la cadena de PDMS. Si la banda se corriera a la derecha arriba de 805 cm<sup>-1</sup> la cadena polimérica correspondería a una estructura cíclica (Téllez et al., 2004; Xu and Li, 2013; Kapridaki et al., 2018). La banda en 850 cm<sup>-1</sup> es asignada a la copolimerización del PDMS con los grupos Si-OH formados desde la hidrólisis del TEOS (Mondragón et al., 1995; Kapridaki and Maravelaki-Kalaitzaki, 2013). Las muestras M1 y M4 mostraron las bandas de PDMS con diferentes intensidades y anchos. Mientras que, las muestras M2 y M3 mostraron señales menos definidas e intensas.

La banda ancha de alta intensidad con un rango de 1000 – 1100 cm<sup>-1</sup> corresponde a las vibraciones características de los enlaces de Si-O-Si, del SiO<sub>2</sub>. Las bandas atribuidas para PDMS están localizadas en 650 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub> “rocking”), 1263 cm<sup>-1</sup> (doblamiento simétrico de -CH<sub>3</sub>), y 800 cm<sup>-1</sup> indicando que la linealidad de la cadena de PDMS. Si la banda se corriera a la derecha arriba de 805 cm<sup>-1</sup> la cadena polimérica correspondería a una estructura cíclica



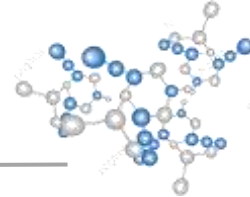
(Téllez et al., 2004; Xu and Li, 2013; Kapridaki et al., 2018). La banda en  $850\text{ cm}^{-1}$  es asignada a la copolimerización del PDMS con los grupos Si-OH formados desde la hidrólisis del TEOS (Mondragón et al., 1995; Kapridaki and Maravelaki-Kalaitzaki, 2013). Las muestras M1 y M4 mostraron las bandas de PDMS con diferentes intensidades y anchos. Mientras que, las muestras M2 y M3 mostraron señales menos definidas e intensas.

La presencia de la banda localizada en  $1680\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_a$ ) es asignada a la presencia de la vibración de doblamiento de los dos enlaces del carbonilo (C=O), correspondiente al ácido oxálico (Mendive et al., 2006; Bhandari et al., 2010). Las bandas de  $1392\text{ cm}^{-1}$  (doblamientos del enlace Ti-O) y  $1680\text{ cm}^{-1}$  (doblamientos de los enlaces O-H), las cuales son asignadas a los enlaces Ti-O (Masae et al., 2015). La intensidad de estas vibraciones sobre las otras vibraciones indica una mayor exposición de los enlaces.



**Fig. S2** Espectro ATR.-FTIR de los composites  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

Espectroscopía Raman se llevó a cabo con un rango de espectro de  $80\text{ cm}^{-1}$  hasta  $1600\text{ cm}^{-1}$  sobre el compuesto  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-C9}$  en forma de polvo como se muestra en la Fig. S3. Los modos vibracionales localizados a  $492\text{ cm}^{-1}$  y  $528\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la fase amorfa del  $\text{SiO}_2$ , atribuidos a los tres y cuatro miembros del silicio y oxígeno (Cai et al., 2010; Biswas et al., 2018). En el recubrimiento C9 estas bandas son menos intensas. Los modos



vibracionales características del  $\text{TiO}_2$  no fueron identificadas, debido a que el contenido es menor con respecto a la cantidad de  $\text{SiO}_2$ .

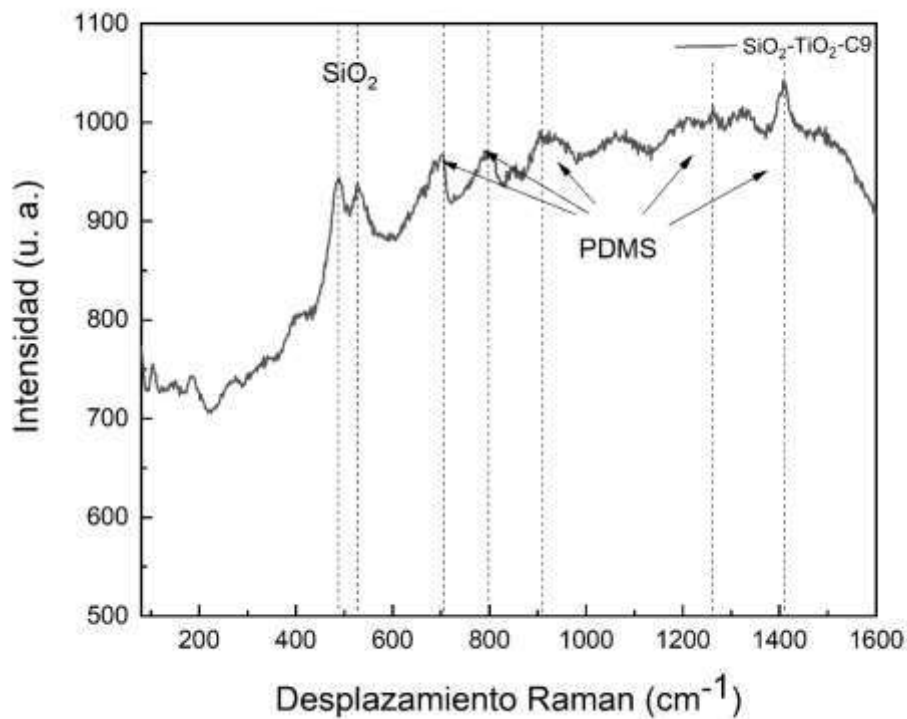
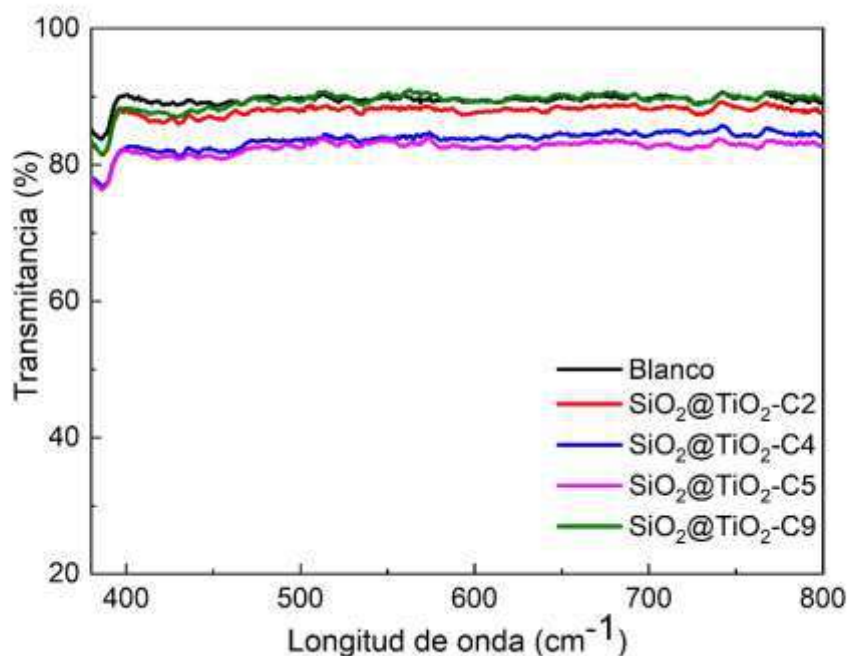
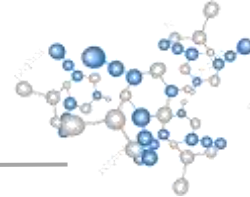


Fig. S3. Espectro Raman de los composites  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ .

Los resultados del análisis de UV-Vis de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  soportados sobre vidrio se muestran en Fig. S4. El espectro del vidrio sin recubrimiento presenta una transmitancia de 91-90 %. Cuando el vidrio se recubre los recubrimientos  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ , el composito C9 conservo la transmitancia 91-90 %, Por su parte el recubrimiento C2 decreció la transmitancia en 88-89 %. Y los recubrimientos C4 y C5 exhibieron una transmitancia de 80-81 %. Este cambio de transmitancia sugiere un cambio morfológico, el cual está relacionado a los análisis de SEM y a la amplitud de energía sonoquímica aplicada durante la síntesis produciendo pequeñas partículas, que afectan directamente las interacciones con la luz del recubrimiento.





**Fig. S4.** Espectro UV de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  aplicados sobre vidrio.

Las mediciones de ángulo de contacto de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  sobre las muestras de mortero antes y después de exposición a irradiación UV-A fueron llevadas a cabo para evaluar la estabilidad de los ángulos de contacto como se muestra en la Fig. S5. El recubrimiento C2 mostro el más alto ángulo de contacto con un valor de  $117^\circ$ , conservando la estabilidad del ángulo de contactos después de 65 h de irradiación UV-A. Por su parte, el recubrimiento C5 mostro un ángulo de  $111^\circ$  antes de irradiación UV-A. Después de 4 h de irradiación UV-A el ángulo de contacto disminuyo hasta  $98^\circ$ , posteriormente el ángulo de contacto estable de  $105^\circ$ . Los recubrimientos C4 y C9 mostraron ángulos de contacto estables conservándose en  $112^\circ$ , no obstante, después de 65 h hay un decrecimiento de ángulo de contacto de  $5^\circ$ .

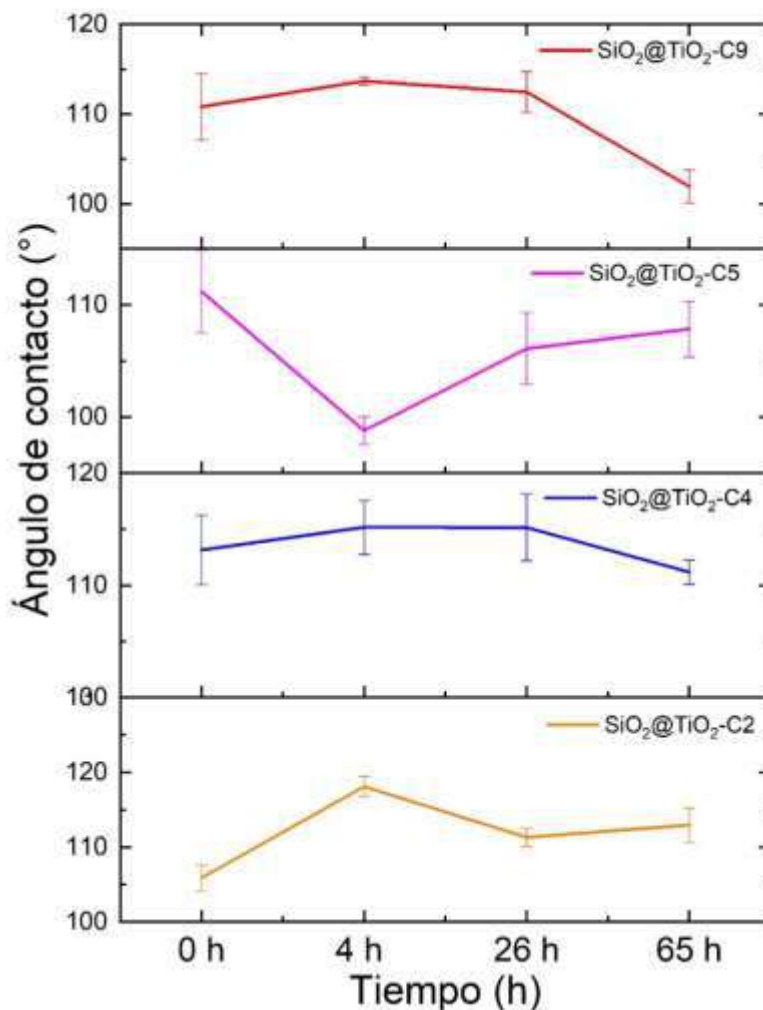
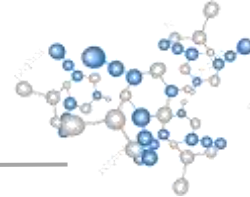


Fig. S5. Ángulos de contacto de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> sobre mortero.

La actividad fotocatalítica de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> fue evaluada por la remoción del colorante Rodamina B bajo irradiación UV-A. El gráfico de la Fig. S6 muestra los porcentajes de remoción de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> antes (0 h) y después (4, 26 y 65 h). El recubrimiento C4 presentó una remoción máxima de RhB de 30 % después de 65 h. El recubrimiento C9 logró una remoción de 28 % después de 65 h de irradiación UV. El recubrimiento C2 durante las 26 h mostró una remoción de 30.5 % y posteriormente de las 65 h solamente aumentó 1 % de remoción, finalizando en 29 % de remoción de RhB. Por otro lado, el recubrimiento C5 durante las primeras 4 h no presentó remoción de RhB, fue después de 26 h que se logró una remoción de 22 % y posteriormente de 65 h de 26 %.

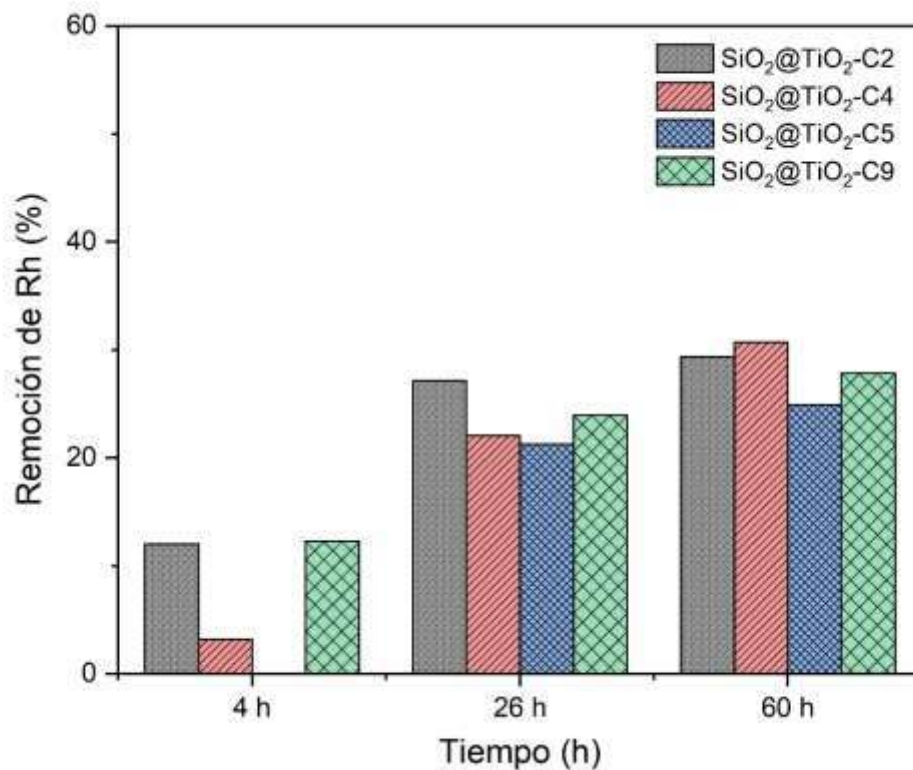
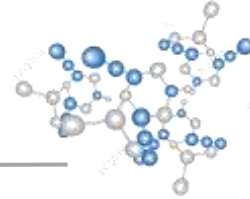
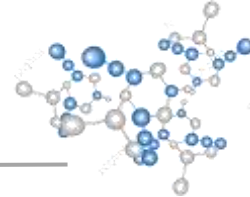


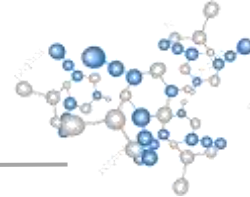
Fig. S6 Grafico de remoción de RhB del recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> sobre mortero.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestran los resultados de las pruebas de adherencia siguiendo la norma ASTM 3359. Los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> con la clasificación estándar más altas corresponden al recubrimiento C5 y C9. Por otra parte, los recubrimientos C2 y C4 muestran una clasificación de 1B. Dicha disminución de la adherencia del compuesto SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> se atribuye a los cambios morfológicos.

**Tabla S2.** Pruebas de adherencia de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> sobre el mortero

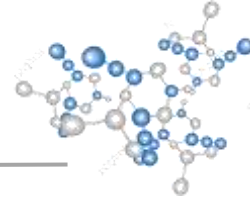
Recubrimiento SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>	% de área removida	Imagen	Clasificación ASTM D3359-02
C2	40 %		1B
C4	36 %		1B
C5	15 %		3B
C9	10 %		3B

Posteriormente de las pruebas de adherencia, las propiedades hidrofobicas y fotocatalíticas fueron evaluadas nuevamente en los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> previamente evaluados para adherencia, los resultados se muestran en la Tabla S3. El análisis de los datos muestra que los recubrimientos C5 y C9 se caracterizan por un decrecimiento en el ángulo de contacto y la actividad fotocatalítica arriba del 10 %. Por otra parte, los recubrimientos C2 y C4 muestran una pérdida arriba del 11 % de las propiedades, debido a la pérdida parcial del recubrimiento.



**Tabla S3.** Decrecimiento de las propiedades autolimpiables de los recubrimientos SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> sobre mortero después de la prueba de adherencia.

<b>Recubrimiento SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub></b>	<b>Decrecimiento del ángulo de contacto (%)</b>	<b>Decrecimiento de la remoción de la RhB (%)</b>
C2	13.3	40
C4	41.8	36
C5	16.1	15
C9	9.4	10

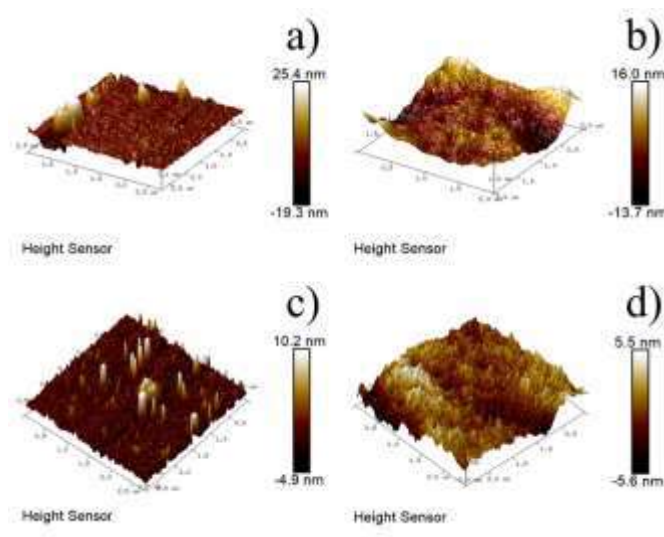


## XI. ANEXO II

El análisis de AFM de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ , se llevó a cabo en un área de  $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$ . Todas las superficies de las muestras  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  son homogénea y continuas en la morfología. Además, mostraron la presencia característica de cráteres. Además, mostraron la presencia característica de cráteres. Los perfiles superficiales de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  (Fig. S7 (a-d)) presentan diferentes valores de rugosidad. Los valores de rugosidad se muestran en la Tabla S4. El recubrimiento M3 presento el valor de rugosidad  $R_a = 2.36 \pm 1.02 \text{ nm}$  como el valor más alto de los recubrimientos, mientras que M1 mostro un  $R_a = 1.31 \pm 0.26 \text{ nm}$  el más bajo de los recubrimientos. Las muestras M2 y M4 tienen valor de  $R_a = 1.77 \pm 1.07 \text{ nm}$  y  $R_a = 1.03 \pm 0.49 \text{ nm}$ , respectivamente. La dependencia no lineal con la amplitud se observa nuevamente en las mediciones realizadas a una mayor escala.

**Tabla S4.** Valor de rugosidad de los compositos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

Muestra ( $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ )	Rugosidad ( $R_a$ , nm)
M1	$1.31 \pm 0.26$
M2	$1.77 \pm 1.07$
M3	$2.36 \pm 1.02$
M4	$1.03 \pm 0.49$



**Fig. S7** Micrografía AFM de los recubrimientos  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  a) M1 b) M2 c) M3 d) M4