



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE  
PUEBLA

---

---

FACULTAD DE DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES  
HÍBRIDOS CON SUPERFICIE HIDROFÓBICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS EN FÍSICA APLICADA

P R E S E N T A :

LORENA CRUZ LEÓN

ASESORES

DR. M. RODOLFO PALOMINO MERINO, DR. JOSÉ EDUARDO  
ESPINOSA ROSALES



CIUDAD UNIVERSITARIA, PUEBLA. PUE ENERO 2020

*Agradecimientos*

A mi asesor, el Doctor Martín Rodolfo Palomino Merino, por haberme aceptado como su tesista, por la paciencia y el apoyo que me dio durante el desarrollo de este trabajo al igual que a mi co-asesor el doctor José Eduardo Espinosa Rosales.

A mi compañero, Juan de la Cruz Quiroga, por todo el apoyo y las enseñanzas que me brindo a lo largo de la maestría al trabajar en el laboratorio.

A mis compañeros y colegas Fernando Calderón Andrade y Pablo Marco Trejo García, por el apoyo que me dieron para realizar mis mediciones en varios equipos tanto de la facultad como externos.

Al Doctor Gervacio Arciniega José Juan, por la disposición y ayuda que me brindó para poder realizar mis mediciones en AFM y la paciencia que tuvo para apoyarme a realizar este trabajo.

A la doctora Martha Palomino Ovando, por la gran ayuda que me brindó al salir de la licenciatura. Sin su apoyo y consejo, no hubiera podido entrar a la maestría.

A mis padres, por no dejarme sola durante estos dos años que estuve estudiando y por todo el apoyo y el amor que me han dado a lo largo de mi carrera y vida.

# Resumen

Existe un fenómeno en la naturaleza que se conoce como hidrofobia, que es la capacidad de un cuerpo o sustancia de repeler el agua. Dependiendo del tipo de ángulo de contacto que presente la gota de agua con la superficie, éstas se pueden clasificar como hidrofílicas, hidrofóbicas y superhidrofóbicas.

La síntesis del material híbrido  $SiO_2 - PMMA$  por el método SOL-GEL, crea una matriz vítrea a la cual, se le modificarán sus características físicas en la superficie al añadir una molécula que sea hidrofóbica.

El método SOL-GEL, permite crear sólidos a partir de partículas pequeñas. La síntesis se da partiendo de una solución coloidal de partículas sólidas que se denomina sol, la hidrólisis y condensación de éste para tener un material sólido dentro del solvente, se denomina gel.

Con esta solución, se hacen películas delgadas del material híbrido y monolitos/pastillas sólidas. Posteriormente, se hace un recubrimiento con una solución hecha con la molécula de ácido esteárico para modificar las características de la película delgada o la pastilla.

A estas últimas muestras, se les colocan pequeñas gotas de agua para medir los ángulos de contacto por medio de un microscopio óptico y la ayuda de un software de código libre. El resultado de los ángulos de contacto describe las características de la nueva superficie, Hidrofílico(ángulos menores a  $90^\circ$ ), hidrofóbico (ángulos mayores a  $90^\circ$  y menores a  $150^\circ$ ) o superhidrofóbico(ángulos mayores a  $150^\circ$ )

# Abstract

There is a phenomenon in nature that is known as hydrophobia, which is the ability to repel water. Depending on the type of contact angle that the drop presents with the surface, they can be calculated as hydrophilic, hydrophobic and superhydrophobic.

The synthesis of the hybrid material  $SiO_2 - PMMA$  by the SOL-GEL method, creates a vitreous matrix to quality, modifies the physical characteristics on the surface by adding a molecule that is hydrophobic.

The SOL-GEL method allows the creation of solids from small particles. The synthesis of the colloidal solution of solid particles called sol, hydrolysis and condensation of the latter to have a solid material inside the solvent called gel.

With this solution, thin films of hybrid material and solid monoliths / tablets are made. Subsequently, a coating is made with a solution made with the stearic acid molecule to modify the characteristics of the thin film or the tablet.

These last samples are tested by placing small drops of water on them to measure the contact angles by means of an optical microscope and the help of free code software.

The result of the contact angles describes the characteristics of the new surface, hydrophilic (angles less than  $90^\circ$ ), hydrophobic (angles greater than  $90^\circ$  and less than  $180^\circ$ ) or superhydrophobic (angles greater than  $180^\circ$ )

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>II</b>
<b>Abstract</b>	<b>III</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Planteamiento del problema</b>	<b>3</b>
2.1. Antecedentes . . . . .	3
2.1.1. Hidrofobia . . . . .	3
2.1.2. De la inspiración biológica al Efecto loto . . . . .	3
2.2. Objetivo General . . . . .	5
2.3. Objetivos particulares . . . . .	5
2.4. Hipótesis . . . . .	5
2.5. Justificación . . . . .	5
<b>3. Híbrido <math>SiO_2 - PMMA</math></b>	<b>7</b>
3.1. $SiO_2$ . . . . .	7
3.2. PMMA Polimetilmetacrilato . . . . .	8
3.3. Síntesis . . . . .	9
3.3.1. Proceso Sol-Gel . . . . .	9
3.3.2. Hidrólisis . . . . .	10
3.3.3. Condensación . . . . .	11
3.3.4. Gelación . . . . .	11
3.3.5. Envejecimiento . . . . .	11

3.3.6. Secado . . . . .	11
3.4. Aplicaciones . . . . .	12
3.5. Películas delgadas . . . . .	13
3.5.1. Dip Coating . . . . .	13
3.5.2. Spin Coating . . . . .	16
<b>4. Efecto hidrofóbico</b>	<b>19</b>
4.1. Ángulo de contacto . . . . .	21
4.2. Ángulo de contacto estático . . . . .	22
<b>5. Los estados de Wenzel y Cassie-Baxter</b>	<b>23</b>
5.1. Ecuación de Wenzel . . . . .	23
5.2. Ecuación de Cassie-Baxter . . . . .	24
5.3. Gotas sésiles . . . . .	25
5.4. Medición del ángulo de contacto de gotas sésiles . . . . .	25
<b>6. Técnicas de Caracterización</b>	<b>27</b>
6.1. AFM <i>Atomic Force Microscope</i> . . . . .	27
6.1.1. Modo contacto . . . . .	28
6.1.2. Tapping . . . . .	28
6.1.3. No contacto . . . . .	29
6.2. Espectroscopía UV.VIS . . . . .	30
6.2.1. Absorbancia y transmitancia . . . . .	30
6.2.2. Reflectancia difusa Kubelka Munk . . . . .	31
6.2.3. Band Gap . . . . .	31
6.2.4. Instrumentación UV-VIS . . . . .	33
6.3. Perfilómetro . . . . .	34
<b>7. Materiales y métodos</b>	<b>36</b>
7.1. Síntesis del material Híbrido $SiO_2 - PMMA$ . . . . .	36
7.2. Soluciones de ácido . . . . .	37
7.3. Películas delgadas . . . . .	38

7.3.1. Inmersión . . . . .	38
7.4. Spin Coating . . . . .	39
7.4.1. Arreglo de Spin Coating . . . . .	39
7.5. Pastillas . . . . .	40
7.6. Medición de las superficies en AFM . . . . .	41
7.7. Medición de los ángulos de contacto . . . . .	42
7.8. Espectroscopía UV-VIS . . . . .	43
7.8.1. Band Gap . . . . .	43
7.9. Perfilómetro . . . . .	43
<b>8. Resultados de los ángulos de contacto</b>	<b>45</b>
8.1. Dip Coating . . . . .	47
8.2. Spin Coating . . . . .	49
8.3. Ángulos de contacto pastillas . . . . .	50
<b>9. Resultados y análisis</b>	<b>52</b>
9.1. Dip Coating AFM . . . . .	52
9.2. Rugosidad vs ácido Dip Coating . . . . .	54
9.3. Spin-Coating AFM . . . . .	55
9.4. Rugosidad vs ácido Spin Coating . . . . .	56
9.5. Pastillas en AFM . . . . .	56
9.6. Rugosidad vs concentración de ácido en las Pastillas . . . . .	57
9.7. Resultados UV-VIS . . . . .	58
9.7.1. Dip Coating . . . . .	58
9.7.2. Spin Coating . . . . .	59
9.7.3. Pastillas . . . . .	60
9.7.4. Band gap . . . . .	61
9.8. Resultados del perfilómetro . . . . .	63
<b>10. Conclusiones</b>	<b>65</b>

# Capítulo 1

## Introducción

La investigación sobre las superficies con propiedades de extrema repelencia al agua, ha tomado relevancia en la última década. Estas superficies son conocidas como “superficies super-hidrofóbicas”. Su característica principal, es que las gotas de agua conservan una forma esférica en la superficie.

Su aplicación es bastante extensa, por ejemplo, en impermeabilizantes, como superficies autolimpiantes y recubrimientos para superficies húmedas, entre otras. Esta propiedad fue descubierta en las plantas (biopelículas), específicamente, en las hojas de las flores de loto, por lo que se le conoce como “Efecto Loto”.

Cuando una gota de agua se coloca en una superficie plana sólida, puede que se extienda hasta cubrir la superficie, o formar una gota esférica sobre ésta. El grado de humectación de dicha superficie es intermedio entre estos 2 efectos y depende de la tensión superficial entre el líquido y la superficie. Si el ángulo de contacto se aproxima a  $180^\circ$ , la gota adopta una forma esférica y se moverá sin fricción sobre la superficie.

Se han hecho estudios sobre la repelencia del agua en las plantas; la flor de loto presenta una gran capacidad de autolimpieza y repelencia del agua. Los modelos de Cassie-Baxter y los estados de Wenzel, describen la mojabilidad de las superficies texturizadas y la rugosidad de las biopelículas.

Se han intentado usar directamente las estructuras biológicas como moldes para producir superficies hidrofóbicas. Otras biopelículas con propiedades Superhidrofóbicas, se han encontrado en las alas de algunos insectos como las cigarras y en algunas

clases de hongos y moho.

Se ha buscado la forma de sintetizar superficies superhidrofobicas, creando rugosidades de arriba hacia abajo, utilizando la propiedad hidrófoba del material o haciendo recubrimiento con un material hidrófobo. Se han hecho de diversas maneras, utilizando desde polímeros hasta metales.

Los métodos de síntesis suelen tener equipo caro o difícil de usar. El método Sol-Gel es una alternativa simple y económica para crear matrices vítreas moldeables, fáciles de controlar y de fácil deposito para poder hacer recubrimientos o películas delgadas.

Se muestra una forma sencilla y conocida de sintetizar una matriz vítrea hecha de  $SiO_2 - PMMA$ , a la cual se le agrega una molécula orgánica con propiedades para repeler el agua. Esta molécula es el ácido esteárico o ácido octadecanoico cuya fórmula química es  $C_{18}H_{36}O_2$

# Capítulo 2

## Planteamiento del problema

### 2.1. Antecedentes

#### 2.1.1. Hidrofobia

Es una propiedad físico-química que genera un ángulo de contacto entre la gota de agua y la superficie. Si este tiene la mayor inclinación posible, la gota se aleja lo máximo posible de la superficie.

A escala nanométrica, si los ángulos de contacto son mayores a  $150^\circ$ , el efecto de la tensión superficial del agua se ve aumentado y hace que la superficie sea imposible de mojar, obteniendo la característica de superhidrofobicidad.

El ángulo generado por la estructura a nanoescala mantiene una película microscópica de aire generando un cambio en la interfaz de agua que evita que el líquido interactúe con la superficie.

#### 2.1.2. De la inspiración biológica al Efecto loto

Barthlott y Neinhuis (1977) realizaron un estudio sistemático de la repelencia al agua en las plantas. Se mostró que hay dos escalas de textura en la superficie cerosa que da lugar a el efecto hidrófobo. El agua salta sobre la rugosidad en un estado de humedecimiento de Cassie-Baxter que no deja residuos en la superficie conocido como Efecto Loto.

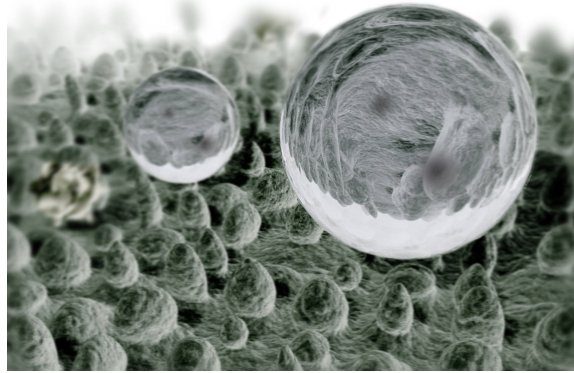


Figura 2.1: Gráfico de computador de la superficie de una hoja de loto

Este efecto fue descubierto en los años 70 haciendo observaciones microscópicas de las propiedades hidrofobas naturales de las hojas de la flor de loto. Sus hojas se componen por sustancias no polares como grasas y ceras, tienen una superficie áspera y rugosa que provoca el efecto hidrofobico, también conocido como efecto *faquir*.

Existen plantas que presentan esta propiedad, por ejemplo: *Nelumbo nucifera* (loto), *Persea americana* (aguacate), *Oryza sativa* (arroz), *Origanum amanum* (orégano), *Taxodium sp.* y *Metasequoia sp.* (ambas gimnospermas de la familia *Taxodiaceae*), *Picea abies* (*Pinnaceae*, gimnosperma) y *Ginkgo biloba* entre otras.[5]

En los años 90, Wilhelm Barthlott (1997) imitó el efecto usando nanotecnología, que es el fundamento en las que se basan dichas superficies.

## 2.2. Objetivo General

Obtener y caracterizar películas delgadas y pastillas de  $SiO_2 - PMMA$  que tengan propiedades hidrofóbicas de forma experimental a partir del proceso Sol-Gel y por los métodos Dip Coating, Spin Coating y evaporación de la solución de ácido en pastillas.

## 2.3. Objetivos particulares

1. Sintetizar la matriz híbrida de  $SiO_2 - PMMA$  por el método Sol-Gel
2. Depositar la matriz en forma de película delgada
3. Depositar la matriz en forma de pastillas sólidas
4. Utilizar moléculas orgánicas para modificar las características de la matriz híbrida dándole la propiedad hidrófoba.
5. Caracterizar las muestras por medio de AFM, UV-VIS
6. Encontrar el grosor de las películas delgadas por medio de un Perfilómetro
7. Medir el ángulo de contacto para clasificar el tipo de superficie obtenida

## 2.4. Hipótesis

El  $SiO_2 - PMMA$  es una matriz vitrea hidrofílica, que se modifica y adopta propiedades de una superficie hidrofóbica al agregar una molécula de  $C_{18}H_{36}O_2$  con las mismas características.

## 2.5. Justificación

Existen superficies con propiedades antibacterianas, anticorrosivas, anticongelantes, de autolimpieza y resistencia al agua interesantes para la industria y la construcción ya que la maquinaria, herramienta y equipos de trabajo se exponen a situaciones

de trabajo extremas y con contacto con el agua y otras sustancias que aceleran su deterioro.

Estos materiales pueden utilizarse en paneles solares que se autolimpian cuando llueve, en las bañeras y regaderas, en los que no quedan marcas de agua, en aviones para evitar la adhesión del hielo y la nieve, lo cual mejora la calidad y seguridad en las compañías aéreas.

En la industria petrolera, los materiales hidrófobos son usados para eliminar el petróleo del agua, la gestión de derrames de petróleo y para los procesos de separación química. Estos materiales, suelen ser de difícil síntesis y de costos muy elevados ya que al ser utilizados en la industria, se exponen a condiciones extremas de trabajo.

El  $SiO_2 - PMMA$  como matriz vítrea, es fácil de sintetizar en el laboratorio y en la naturaleza.

Algunas ventajas de este material híbrido son:

1. Fácil de sintetizar
2. Fácil de manipular
3. Fácil de añadir otras moléculas
4. El método de síntesis es económico
5. Se puede usar en forma de solución y de sólido.

Debido a estas ventajas, se experimentó con moléculas hidrofóbicas orgánicas para modificar la matriz híbrida de  $SiO_2 - PMMA$  y lograr que adquiriera las características de éstas.

El ácido esteárico es un ácido graso saturado que se encuentra presente en aceites y grasas animales y vegetales. Esta molécula orgánica se puede obtener al tratar las grasas animales con procedimientos a altas temperaturas y presiones. Es usado para la fabricación de velas, en la industria cosmética, para regular el Ph de los jabones, en la industria farmacéutica y en la industria alimenticia entre otras. No es difícil de conseguir y no es nocivo para la salud. Esta molécula se agregó a los sustratos después de que se hiciera la película del material híbrido sin funcionalizar el sustrato.

# Capítulo 3

## Híbrido $SiO_2 - PMMA$

### 3.1. $SiO_2$

El óxido de silicio, es conocido como cuarzo y es uno de los cristales mas complejos y abundantes de la Tierra. Este material, como matriz es fácil de sintetizar, moldear y agregar moléculas pero, presenta baja resistencia y fuerza lo cual limita su uso en muchas áreas. La sílica sintetizada por el método Sol-Gel es económica pero el proceso hace que el material se agriete y limita la aplicación principalmente a recubrimientos y películas delgadas; sin embargo, también es posible hacer pastillas y monolitos pequeños, que con las condiciones controladas del secado del gel, pueden evitar casi en su totalidad el agrietamiento del material.

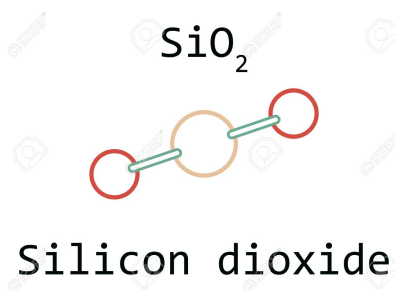


Figura 3.1: Dióxido de Silicio

Debido a sus propiedades, es muy utilizado en la industria farmacéutica y alimenticia, es un material semiconductor, por lo cual también es usado para construir

componentes electrónicos y es posible encontrar el band gap de este material.

### 3.2. PMMA Polimetilmetacrilato

Los plásticos acrílicos están basados en el Polimetilmetacrilato, con una estructura química que se muestra a continuación:

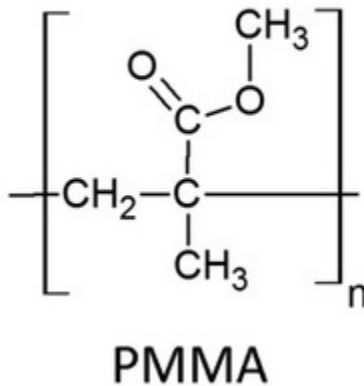


Figura 3.2: Polimetilmetracrilato

Las resinas acrílicas, pueden ser sintetizadas como tubos y láminas entre otras formas y son fáciles de manejar y moldear. Estas estructuras, se polimerizan mediante la fundición de un monómero que se prepolimeriza parcialmente por la eliminación del inhibidor, calentamiento y al añadir un agente para iniciar la polimerización por radicales libres, usualmente un peróxido orgánico.

Esta técnica no es adecuada para producir resina de moldeo por inyección, pero ayuda a producir material que tiene una gran meseta de goma y tiene una resistencia a la temperatura lo suficientemente elevada como para permitir el aserrado de banda, el taladrado y otros procesos de acabado común, siempre y cuando, el calentado no alcance la temperatura a la que el polímero se descompone. Estos materiales, generalmente tienen un peso molecular alto que no pueden ser sometidos a tratamientos térmicos adicionales sin que se degraden.

La ventaja de estos acrílicos es que suelen tener buenas propiedades ópticas, en

su estado natural pueden ser transparentes y casi ópticamente perfectos. El índice de refracción varía de 1.486 a 1.59, su transmisión total de luz es 92% y esta se puede modificar de forma fácil adhiriendo colores transparentes y opacos.

Estos plásticos presentan varias ventajas y desventajas a los plásticos comunes. Los acrílicos son bastante frágiles pero se pueden endurecer con co-polimerización usando otro monómero.

Las aleaciones acrílicas de PVC son de alto impacto, rigidez y con buenas características de termoformas. El copolímero de PMMA y  $\alpha$  metilestireno da una mejor respuesta a las temperaturas altas que el PMMA.

El metil metacrilato copolimerizante con estireno mejora el flujo de fusión. Si se copolimeriza con ácido acético o metacrílico, se da mayor dureza y resistencia a la abrasión pero baja su resistencia térmica.

Sus aplicaciones óptimas son las que aprovechan su claridad óptica. Tienen una alta resistencia a la intemperie, lo cual los hace perfectos para el uso de lentes, cabinas de aviones y parabrisas entre otras cosas.[23]

### 3.3. Síntesis

#### 3.3.1. Proceso Sol-Gel

Este método presenta una forma sencilla para sintetizar vidrios y cerámicas.[10]

Consiste en la preparación de un Sol, la gelación del mismo y la evaporación del solvente para formar el sólido.

- *El sol* es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida que son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento Browniano.
- *El gel* Es un sistema coloidal consistente de dos fases, la primera forma una fase sólida que forma una red que inmoviliza a una fase líquida.

Este proceso puede incluir como precursor alcóxidos metálicos, soluciones salinas metálicas y otras soluciones que contengan compuestos metálicos. Los más comunes

en utilizar son los alcóxidos. Estos, reaccionan con el agua haciendo hidrólisis y la posterior condensación (polimerización) hasta hacer un óxido metálico amorfo y el alcohol de la reacción, se reduce de forma simple en el proceso.

El producto de las transiciones Sol-Gel se llama alcogel, después de esta, la fase solvente se remueve de los poros de la red

Al removerlo mediante un tratamiento térmico convencional, se obtiene un xerogel. Si se remueve por evacuación supercrítica, se obtiene un aerogel.

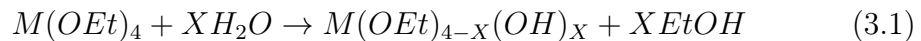
Los aerogeles tienen baja densidad y son buenos aislantes térmicos y acústicos cuando son colocados entre placas de vidrio. Los xerogeles son más densos con un área superficial grande y microporosos.

Las etapas de este proceso son lo suficientemente lentas para poder manipular el material.

### 3.3.2. Hidrólisis

Si el precursor es una disolución acuosa de una sal inorgánica o un alcóxido disuelto en un disolvente orgánico, en ambos casos las reacciones se pueden describir de la siguiente manera:

1. Hidroxilación del precursor conduce a la formación de enlaces  $M-OH$
2. Se modifica el pH de la disolución acuosa.
3. La hidroxilación de los alcóxidos se produce via hidrólisis al añadir agua.



Donde M es el átomo metálico, OEt al grupo alquilo del alcóxido.

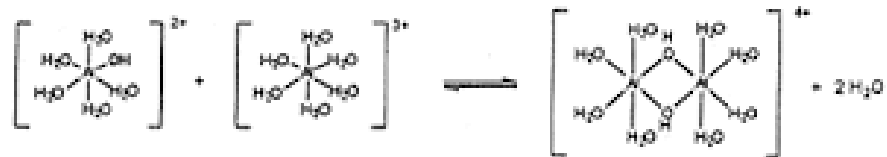
El resultado, es que los grupos alquilo son sustituidos por radicales OH y como sub-producto obtenemos alguna clase de alcohol.

### 3.3.3. Condensación

Después de la hidrolización, se lleva a cabo la reacción de condensación.

En este proceso, se eliminan las moléculas de agua o de alcohol por olación (puentes OH) u oxolación (puentes de oxígeno).

a) Olación



b) Oxolación

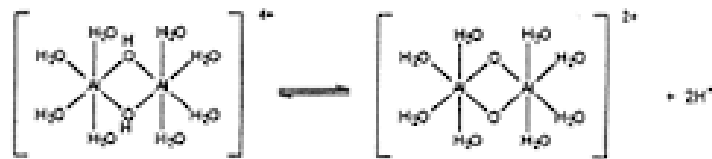


Figura 3.3: Procesos de olación y oxolación

### 3.3.4. Gelación

Esta etapa forma una fase continua compuesta por una matriz porosa interconectada extendida en el volumen de la dispersión coloidal. La matriz es el resultado de la asociación de las partículas primarias del Sol por las reacciones de condensación resultantes de las colisiones entre éstas y la formación de los puentes de hidrógeno.

### 3.3.5. Envejecimiento

Este proceso forma más enlaces asociados al encogimiento del gel, dando una nueva estructura al tamaño de los poros y de la fuerza entre las paredes de estos.

### 3.3.6. Secado

En esta etapa, el agua, el alcohol y otros componentes volátiles se reducen, por la expulsión del gel al encogerse (Sinéresis), seguido por la evaporación del líquido por

los poros, relacionado a la tensión capilar entre los poros que lleva a la generación de fracturas en el material.

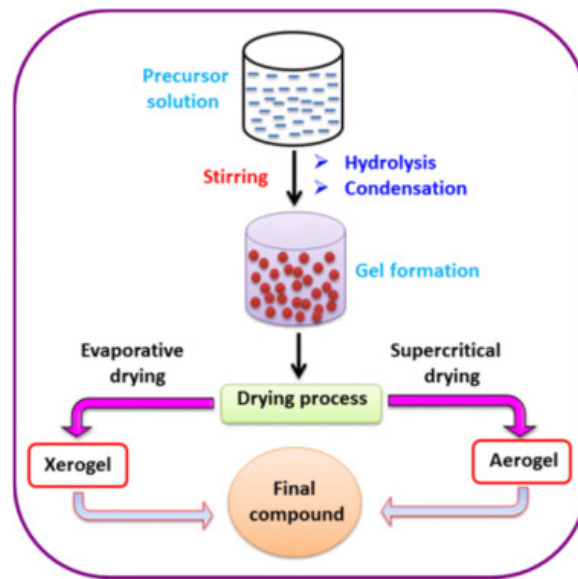


Figura 3.4: Proceso Sol-Gel

### 3.4. Aplicaciones

Sus aplicaciones pueden variar dependiendo del estado que tome el gel, como pueden ser: monolitos, películas, fibras y polvos.

- · Monolitos: componentes ópticos, superaisladores transparentes y vidrios de muy baja expansión térmica.
- · Fibras: refuerzos en compósitos y textiles refractarios
- · Películas delgadas y recubrimientos: es posible encontrar aplicaciones para producir recubrimientos ópticos, protectivos o porosos.
- · Compósitos: producción de geles con materiales anfitriones como, partículas metálicas u orgánicas.

## 3.5. Películas delgadas

La producción de recubrimientos es una de las aplicaciones más importantes de este proceso.

Se pueden hacer recubrimientos al interior y exteriormente a objetos con formas complejas. Usualmente, los recubrimientos aplicados son de una micra de espesor, uniformes sobre áreas grandes.

El equipo a utilizar no es caro y los recubrimientos se pueden hacer en diversos materiales como: metales, plásticos y cerámicas.

Aplicar los recubrimientos, se logra a baja temperatura. En otros casos son necesarios tratamientos termoicos para poder hacerlos mas densos. También, los recubrimientos pueden prepararse con estructura cristalina o amorfa.

Existen varios métodos para hacer las películas delgadas, algunos ejemplos son:

- Físico químicos: Sputtering, procesos de plasma, térmicos de formación
- Químicos en fase gaseosa: Deposición química en fase vapor, Epitaxia en fase vapor, Implantación iónica.
- Químicos en fase líquida: Electrodeposición, epitaxia en fase líquida, técnicas mecánicas

### 3.5.1. Dip Coating

El sustrato es inmerso en una solución y retirado a velocidad constante. Conforme se retira a este se adhiere una capa de la solución y la combinación de fuerzas de adherencia, viscosidad y gravedad determinan el espesor de la película.

Este método consiste en sumergir un sustrato en un depósito durante un período de tiempo, asegurándose que esté humedecido. La formación de la película se logra por 2 principales mecanismos:

1. El drenaje por gravedad de la solución
2. La evaporación del solvente.

Existen 4 fuerzas principales en este proceso para poder crear la película delgada y son: (Schunk, et al, 1997).

1. Resistencia viscosa
2. Fuerza gravitatoria
3. Fuerza capilar de la tensión superficial
4. Fuerza de Inercia

El arrastre viscoso es la fuerza que mueve al líquido hacia arriba con el sustrato y es proporcional a la viscosidad de la solución y a la velocidad de salida.

Un análisis de recubrimiento por inmersión fue presentado por primera vez por Landau y Levich (1942), describiendo cómo calcula el grosor de una película delgada infinita inmersa a velocidad constante en una solución.[13]

El análisis hecho por (Deryagin y Levi, 1959) se basa en la hidrodinámica de un fluido newtoniano, que no toma en cuenta la evaporación del solvente.

Al considerar una baja velocidad de una placa de movimiento infinito y un contenedor de líquido grande, la superficie del líquido se separa en dos regiones:

1. La región de la superficie situada arriba del menisco y arrastrada directamente por la placa, donde la superficie del líquido es casi paralela a la superficie de la placa
2. La región de la placa menisco del líquido donde se deforma levemente por el movimiento de la placa.

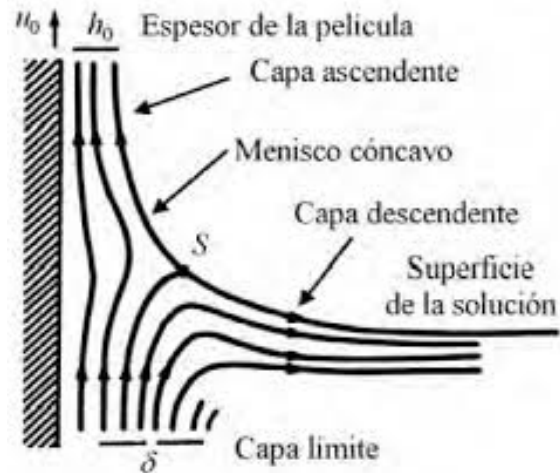


Figura 3.5: Deposito de la película delgada

Gracias a este modelo y usando la lubricación clásica es posible obtener una expresión para el grosor de la película:

$$H = C_1 \left( \frac{\eta V_0}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.2)$$

donde:

- $\eta$ - Viscosidad
- $V_0$ - Velocidad del sustrato
- $\rho$  - Densidad
- $C_1$ - Constante de proporcionalidad

Experimentalmente, se ha comprobado que este modelo también funciona aun cuando no se considera la evaporación del solvente ni la condensación de las partículas disueltas en el Sol, solo se modifica la constante de proporcionalidad.

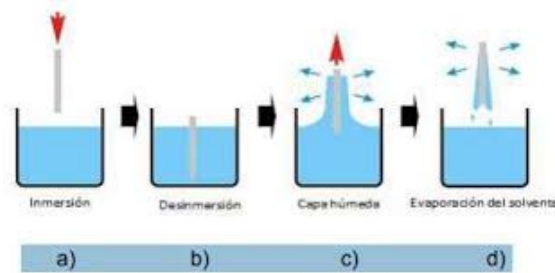


Figura 3.6: Proceso de inmersión

La película puede ser uniforme si el líquido es newtoniano y se considera la evaporación uniforme sobre el sustrato. La expresión para el espesor esta dada por:

$$H = \left(1 - \frac{\rho_A^\circ}{\rho_A}\right) \left(\frac{3\eta e}{2\rho_A^\circ w^2}\right) \quad (3.3)$$

Donde:

- $\rho_A^\circ$ - volumen inicial
- $\rho_A$ - Masa volátil de solvente por unidad de volumen
- $w$  - velocidad angular
- $\eta$  - viscosidad
- $e$ - Razón de evaporación

En este método, el tamaño aproximado de la película varía en el rango de 50-500 nm [11]

### 3.5.2. Spin Coating

Utilizado en dispositivos microelectrónicos para depositar foto-resistencias y polímeros. Este recubrimiento consta de 4 principales fases:

1. suministro de solución o sol en el centro del sustrato
2. spin up
3. spin off
4. evaporación

Después de colocar la solución en el sustrato, las fuerzas centrífugas distribuye la solución sobre el sustrato y el resto, abandona el sustrato en el mismo proceso.

Cuando ya no es posible el flujo en la capa delgada, la evaporación reduce el espesor de la película.

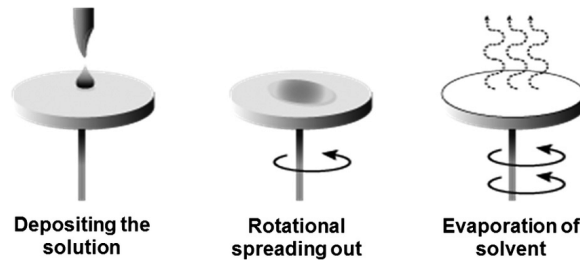


Figura 3.7: Fases Spin Coating

La película es uniforme cuando la viscosidad del líquido no depende de la velocidad de corte y la velocidad de la evaporación es independiente de la posición.

El grosor  $H$  de la película está dada por:

$$H = \left(1 - \frac{\rho_A^\circ}{\rho_A}\right) \left(\frac{3\eta e}{2\rho_A^\circ \omega^2}\right) \quad (3.4)$$

Donde  $\rho_A$  es la masa volátil del solvente por unidad de volumen,  $\rho_A^\circ$  volumen inicial,  $\omega$  la velocidad angular,  $\eta$  la viscosidad del líquido y  $e$  la tasa de evaporación, que está relacionada con el coeficiente de transferencia de masa.

Se puede controlar el grosor de la película si se ajustan las propiedades de la solución y las condiciones para hacer el depósito.

En la síntesis de un recubrimiento de Sol- Gel, la eliminación del disolvente se realiza simultáneamente con la condensación y solidificación de la red del gel. Estos procesos son competitivos y conducen a presiones y tensiones capilares que dan como

resultado un colapso en la estructura porosa del gel y puede formar grietas en las estructuras de las películas resultantes. La velocidad de secado es importante en el desarrollo de estas grietas y *estres*, que dependen de la velocidad a la que el disolvente o los componentes volátiles se difunden en la superficie.[11]

El estrés se desarrolla en el secado del recubrimiento por la construcción restringida. La pérdida de disolvente después de la solidificación da como resultado la tensión en los recubrimientos de polímeros con disolvente y se puede expresar de la siguiente forma:

$$\sigma = \frac{E(\sigma)(\phi_s - \phi_r)}{(1 - \nu)3(1 - \phi_r)} \quad (3.5)$$

Donde  $E(\sigma)$  es el módulo elástico no lineal,  $\nu$  coeficiente de Poisson,  $\phi_s$  y  $\phi_r$  son las fracciones de volumen de disolvente en la solidificación y el residual después del secado respectivamente.

Estas relaciones muestran que es necesario minimizar el contenido del disolvente a la hora de la solidificación para reducir la tensión. La relajación interna disminuye conforme el material se aproxima a un sólido elástico y la deformación se limita por la adherencia al sustrato.

El agrietamiento es una forma de aliviar el estrés.

En el caso de los recubrimientos de sol gel, la formación de grietas limita el espesor del recubrimiento comúnmente inferior a 1 micra. Se define el espesor de recubrimiento crítico  $T_c$  como:

$$T_c = \frac{EG_c}{A\sigma^2} \quad (3.6)$$

Donde  $E$  es el modulo de Young de la película,  $A$  es una contante adimensional de proporcionalidad y  $G_c$  es la energía requerida para formar 2 nuevas superficies de grietas.[11]

También debe tenerse en cuenta que los recubrimientos de Sol - Gel son comúnmente porosos y amorfos. Para otras aplicaciones, es necesario dar un tratamiento térmico para poder densificarlo y pasar del estado amorfo al cristalino. En este trabajo, no se les hizo tratamiento térmico a las muestras.

# Capítulo 4

## Efecto hidrofóbico

Las interacciones de Van der Waals son las responsables de muchas propiedades físicas de las moléculas orgánicas.

La adsorción de una molécula de soluto orgánico en una superficie sólida puede implicar la eliminación de la molécula de soluto en la disolución, la eliminación del disolvente de la superficie o la unión del soluto a la superficie.

Las sustancias hidrofóbicas tienden a adsorberse en las superficies sólidas. Los dipolos suelen acumularse en la interfase sólido-agua, porque su parte hidrocarbonadas presentan baja afinidad por la fase acuosa, los iones inorgánicos simples, son atraídos a la superficie del coloide y pueden permanecer en disolución porque se encuentran hidratados.

De esta forma, se explica que los adsorbentes polares adsorben los componentes polares de las disoluciones no polares y las superficies no polares adsorben los componentes menos polares de una solución polar.

*Efecto de Traube Consecuencia del efecto hidrofóbico: La tendencia de disoluciones acuosas a adsorber sustancias orgánicas crece sistemáticamente con el peso molecular de una serie homóloga de solutos.*

El efecto hidrofóbico describe la tendencia que tienen las moléculas antipolares a formar agregados de moléculas similares en el agua.

Cuando las moléculas orgánicas contienen varios hidrocarburos no polares colo-

cados en el agua, éstos se reorganizan espontáneamente en agregados más grandes. Esto minimiza el contacto total entre la parte del hidrocarburo de la molécula y las moléculas del agua del solvente.

La energía de interacción de la superficie con un adsorbato puede originar fuerzas de corto alcance, como los enlaces hidrofóbicos, los enlaces de hidrógeno y las de largo alcance como las fuerzas electrostáticas o de Van der Waals.

El efecto hidrofóbico también es el resultado del efecto entrópico que se origina por la ruptura de los enlaces de hidrógeno dinámicos con las moléculas de agua por el soluto no polar que forma una estructura parecida al clatrato alrededor de las moléculas no polares.

La estructura resultante está más ordenada que las moléculas de agua, ya que éstas, se organizan para poder interactuar entre ellas y como resultado, da un estado entrópico más alto. Esto hace que las moléculas no polares se agrupen para bajar el área de la superficie expuesta y disminuye la entropía del sistema. Así las 2 fases inmiscibles cambian de modo que el área interfacial sea mínima.

Esta separación de fase es para maximizar la interacción intermolécula agua-agua, pues las interacciones dipolo-dipolo, son más fuertes que las interacciones no polares, esto es que la fuerza entálpica está en el agua, no en la fase apolar.

La función de estado termodinámico relaciona la cantidad de niveles de energía en los que se distribuye la energía total de un sistema.

Un grupo de moléculas de agua ordenadas dentro de una pequeña muestra tendrá menos entropía a comparación de una muestra con la misma cantidad de moléculas pero desordenadas y en un mayor volumen. El cambio de la entropía es positivo para los procesos espontáneos.

Si se considera una molécula orgánica con una cadena de hidrocarburos colocada en agua, el contacto con las moléculas del agua evita a la cadena del hidrocarburo como una jaula a lo largo de ésta. Alrededor, las moléculas del agua están ordenadas e inmovilizadas.

Si dos moléculas hidratadas se acercan y entran en contacto, la jaula se rompe y las moléculas de agua confinada se liberan en la solución. Este proceso, se lleva a

cabo a la par del aumento de la entropía de las moléculas del agua. Las atracciones de Van Der Waals, entre las 2 cadenas de hidrocarburos se deben al aumento de la entropía.

Si el efecto ocurre con muchas moléculas orgánicas, resultan estados de agregación (típicamente a nanoescala). El efecto hidrofóbico es muy relevante para los procesos biológicos de auto-ensamblaje como la formación de la membrana celular. La superhidrofobia, a comparación, se debe en su mayor parte a un efecto físico, las tensiones superficiales, que a un efecto químico.

El efecto hidrofóbico se puede describir como el resultado de la atracción entre las moléculas de agua, que dificulta el paso de un soluto hidrofóbico a la fase acuosa.[17]

## 4.1. Ángulo de contacto

La forma en la que el agua interactúa con cierta superficie puede darnos características de ésta. El ángulo de contacto es la medida del ángulo que se forma entre la superficie y la superficie de la gota de agua. Dependiendo del tipo de apertura de éste, se clasifican las superficies sobre las que se midió el ángulo.

Si la gota es colocada en la superficie sólida plana, el grado de humectación es intermedio entre los extremos en los que se puede cubrir toda la superficie o en el que forma una gota esférica en ésta. Esto depende de la energía interfacial (tensión superficial) entre el líquido y la superficie. El ángulo de contacto, es en el cual la interfaz del agua líquida se encuentra con la superficie sólida. Si la superficie es plana y horizontal sin la gota en movimiento, se le llama “ángulo de contacto estático”. Si la gota está en movimiento y la superficie está inclinada, se identifican 2 “ángulos de contacto dinámicos”, el de avance y el de retroceso. En este trabajo, solo se consideró el ángulo de contacto estático.

## 4.2. Ángulo de contacto estático

En una superficie horizontal, el ángulo de contacto que se forma entre el sustrato y el agua se le conoce como ángulo de contacto estático. Las tensiones superficiales son parámetros a considerar. La tensión de líquido-vapor, tensión sólido- vapor y la tensión sólido-líquido que se resume en la ecuación de Young que da una relación entre las tensiones superficiales y el ángulo de contacto estático.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta \quad (4.1)$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de contacto estático

La forma común de la ecuación de Young es:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (4.2)$$

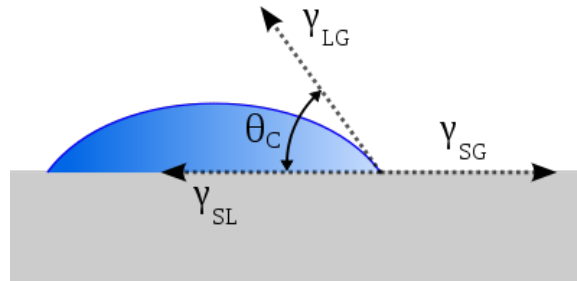


Figura 4.1: Gráfico las variables de la ecuación de Young

Esta ecuación ha sido modificada con el paso del tiempo para aproximarla a superficies reales.

# Capítulo 5

## Los estados de Wenzel y Cassie-Baxter

Los casos en que la ecuación de Young es modificada da como resultado los estados de Wenzel, para superficies rugosas y los de Cassie para superficies heterogéneas.

### 5.1. Ecuación de Wenzel

La ecuación de Wenzel se presenta como una corrección a la ecuación de Young para superficies rugosas.

La ecuación establece una relación entre el ángulo de equilibrio y el ángulo intrínseco para una superficie rugosa. A diferencia de la ecuación de Cassie, la ecuación de Wenzel describe que si la superficie es rugosa y no existe aire entre las ranuras, el agua puede petrar en estas ; se conoce como “Estado de Wenzel”.

$$\cos\theta_{Eq} = r_w \cos\theta_i \quad (5.1)$$

$r_w$  es el factor de rugosidad o *factor de Wenzel* que relaciona el área de una superficie y el área proyectada; si  $r_w = 1$  se trata de una superficie lisa y si  $r_w > 1$  se trata de una superficie rugosa.

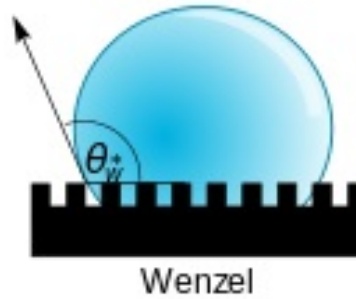


Figura 5.1: Modelo de Wenzel

## 5.2. Ecuación de Cassie-Baxter

Poco después de Wenzel, Cassie propuso que la superficie fuera compuesta por dos materiales cada uno con una mojabilidad distinta, así el ángulo de contacto sería el promedio de las mojabilidades características de la superficie.

Si la superficie tiene tanto rugosidad como heterogeneidad, la mojabilidad observada será un promedio de las mojabilidades microscópicas alteradas por su propia rugosidad.

En este modelo, las ranuras que hay en la superficie rugosa se concideran llenas de aire en lugar de un líquido, por lo que en la interfaz líquido-sólido consta de dos fases, una líquido sólido y otra líquido aire. El ángulo de contacto aparente es la suma de las diferentes fases.

$$\cos\theta = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \quad (5.2)$$

Si se combina la ecuacion (3.3) y (3.4), se obtiene la ecuación de Cassie y Baxter:

$$\cos\theta = r\cos\theta_0 - f_{LS}(r\cos\theta_0 + 1) \quad (5.3)$$

El modelo de Cassie-Baxte se ilustra en la siguiente figura:

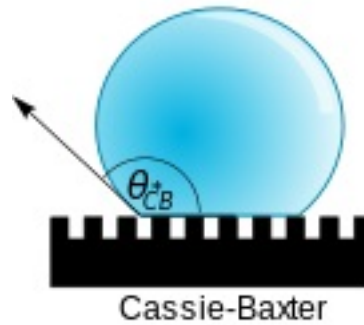


Figura 5.2: Modelo de Cassie-Baxter

### 5.3. Gotas sésiles

Es un sistema formado por tres fases que forman la interfaz descrita en la ecuación de Young: El sólido donde se deposita la gota, el líquido que la forma y su vapor. La intersección de estas tres fases, se le conoce como línea de contacto. Este método determina la tensión superficial de una superficie sólida.

Los métodos para medir la mojabilidad de una superficie están basadas en la medición del ángulo de contacto.

El de la gota sésil es un método directo en los análisis de superficies sólidas. (Marmur 2006). [30]

### 5.4. Medición del ángulo de contacto de gotas sésiles

Es una técnica común muy usada para determinar la humectabilidad de las superficies lisas.

Una ventaja de esta técnica es la poca cantidad de líquido que se usa y el tamaño de la muestra requerida, además de una precisión de  $\pm 2^\circ$  en el valor del ángulo de contacto.

La ecuación de Young describe la mojabilidad en una superficie, por lo que la medición del ángulo de contacto es experimental.

Uno de los aparatos más usados para la medición del ángulo de contacto es el *Goniómetro*, que se ajusta un arreglo lateral para poder observar con un microscopio

las gotas depositadas sobre el sustrato.

En este trabajo, se realizó un arreglo con un microscopio óptico conectado a una computadora para poder observar de manera directa el ángulo de contacto. El microscopio toma las fotos de las gotas y estas son medidas con un software que ya tiene herramientas para poder realizar la medición del ángulo de contacto.

# Capítulo 6

## Técnicas de Caracterización

### 6.1. AFM *Atomic Force Microscope*

La introducción del Microscopio de fuerza atómica fue en 1986 y se ha convertido en una de las herramientas más importantes para el estudio de la nanotecnología. En las primeras configuraciones, se tenía un apunta afilada ubicada en el extremo de un voladizo microestructurado que perfilaba la superficie de la muestra en contacto mecánico directo para medir la fuerza entre la punta y la superficie. La topografía se obtenía manteniendo constante la desviación del voladizo, con retroalimentación continua sobre la posición  $z$  de la muestra durante el escaneo. [6] Midiendo una propiedad local, como la altura, la absorción óptica o el magnetismo con una punta muy cerca de la muestra permite tomar medidas en áreas pequeñas, escaneando la muestra midiendo la propiedad elegida.

Sin embargo, la resolución está un poco limitada, sobre todo para muestras blandas, por fuerzas laterales que actúan entre la punta y la muestra. Para evitar esto, se hace vibrar el voladizo verticalmente cerca de la superficie de la muestra (Tapping mode)

La imagen resultante, es similar a una imagen de una televisión, generada con líneas de información colocadas una sobre la otra. Dependiendo del modo, el AFM puede medir de distintas formas.

1. Modo contacto
2. Contacto Intermitente (Tapping mode)
3. No contacto

Puede medir las siguientes variables:

- Medida de Fuerzas magnéticas
- Medida de Fuerzas eléctricas
- Medida de Fuerzas químicas
- Medida de potencial de superficie.

### 6.1.1. Modo contacto

Este modo, escanea la superficie de la muestra con un contacto suave entre la punta y la superficie. La punta se arrastra a través de la superficie debido a las fuerzas de fricción significativas entre la superficie y la punta (Drake et al. 1989; Eggleston 1994).

Este escaneo se realiza mientras se monitorea el cambio de la desviación del voladizo con el detector de fotodiodo dividido.

El circuito de retroalimentación mantiene una desviación constante en el voladizo al mover de forma vertical el escaner para mantener una señal de diferencia constante del fotodetector.

La distancia que se mueve el escaner en cada punto de datos  $x$  y  $y$  da la imagen topográfica.

El circuito mantiene una fuerza constante que está entre 0.1 y 100 nN.

Sin embargo, este modo causa daños tanto a la muestra como a la punta del microscopio y cambia los datos en la imagen y daña la resolución final.

### 6.1.2. Tapping

Este es el modo más usado para hacer topografías de las superficies.

Este método hace oscilar el voladizo a su frecuencia de resonancia (300kHz) y golpea la superficie en el escaneo de forma ligera. Un circuito de retroalimentación mantiene

la oscilacion constante moviendo el escáner verticalmente en cada punto  $x$  y  $y$ . Grabar el movimiento forma la imagen topografica. La ventaja que tiene este método sobre el de contacto, es que elimina la fuerzas laterales presentes en el modo contacto, así, el Tapping, permite tomar imágenes de superficies frágiles o blandas sin dañarlas.[24]

### 6.1.3. No contacto

En el modo No contacto, la punta no toca a la muestra. Se generan imágenes topográficas por mediciones de fuerzas atractivas.

Los AFM pueden alcanzar una resolución de 10 pm y, a diferencia de los microscopios electrónicos, pueden tomar imágenes en aire y en líquidos.

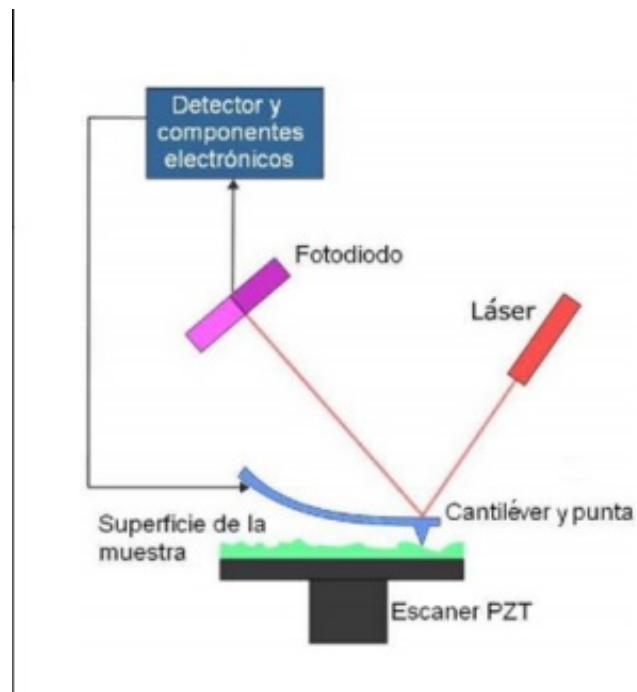


Figura 6.1: Configuración del microscopio de fuerza atómica

Las características que se pueden observar y medir con la ayuda de un programa para el análisis de las imágenes son:

1. Rugosidad
2. Tamaño de partículas

3. Grietas en la superficies

4. Pizoelectricidad

Entre otras.

Este trabajo utilizó el *Tapping mode* para sacar las topografías de las películas delgadas y de las pastillas

## 6.2. Espectroscopía UV.VIS

### 6.2.1. Absorbancia y transmitancia

Todas las sustancias y materiales tienen un espectro de absorción que lo caracteriza y depende de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ión de los tránsitos electrónicos que se puedan dar con la radiación incidente.

La espectroscopia UV-VIS, está basada en los procesos de absorción de la radiación ultravioleta visible comprendida entre los  $160nm$  y  $780nm$ . La absorción de la radiación da como resultado la promoción de un electrón en su estado excitado.

Los electrones que se excitan con esta radiación, son los que pertenecen a los enlaces de las moléculas, por lo que sus picos de absorción se pueden relacionar con los tipos de enlace que hay en un compuesto, por ello, la espectroscopía UV-VIS se utiliza para identificar los grupos funcionales de una molécula.

La transmitancia de una sustancia en solución se relaciona entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector cuando atraviesa la muestra y la cantidad de luz que incidió en ella.

$$\%T = \frac{I_t}{I_o} * 100 \quad (6.1)$$

Nos da una medida física de la relación entre la intensidad incidente y transmitida que pasa por la muestra.

La absorbancia por otro lado, se relaciona con la muestra pues indica la cantidad de luz que absorbe.

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log(T) = -\log \frac{I_t}{I_o} \quad (6.2)$$

$$\therefore A = -\log(T) \quad (6.3)$$

Si la intensidad incidente y transmitida es igual, la transmitancia es de un 100% lo cual dice que la muestra no absorbe ninguna longitud de onda

La ley de LAMBERT-BEER relaciona este coeficiente  $A$  con un factor de proporcionalidad  $\epsilon$ , conocido como absortividad molar,  $l$  el espesor del material y  $c$  concentración de la sustancia absorbente, obteniendo:

$$A = \epsilon lc \quad (6.4)$$

Teniendo en cuenta todas estas variables, es posible pasar de transmitancia a absorbancia sin mayores problemas.

### 6.2.2. Reflectancia difusa Kubelka Munk

En el caso de la reflectancia difusa, la teoría de Kubelka-Munk es la base teórica para los modelos de reflectancia y se basa en la siguiente ecuación:

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (6.5)$$

Según esta relación, la reflectancia es inversamente proporcional al coeficiente de dispersión de la luz ( $s$ ), y este valor, es inversamente proporcional al tamaño de partícula o película. Esta teoría fue diseñada originalmente para películas con un espesor mucho menor que el espesor total.[29]

Estas ecuaciones son el fundamento para interpretar los datos de las técnicas de espectrometría.

### 6.2.3. Band Gap

El Band Gap, es la distancia que existe entre los electrones de la banda de valencia y la banda de conducción. Representa la energía mínima necesaria para excitar un

electrón hasta un estado en la banda de conducción. La banda de valencia es el nivel más bajo de energía. En la brecha de estos dos niveles, es necesario ingresar energía para que los electrones se liberen. Esta característica está presente en semiconductores y conductores.

Los materiales tienen un intervalo de banda directo e indirecto. Los valores más precisos de la banda de energía se obtienen por absorción óptica. En la absorción directa, el cristal absorbe un fotón y crea un electrón y un hueco, en el proceso de absorción indirecta, el mínimo de la banda de energía de la estructura de bandas lleva electrones y huecos separados por un vector de onda  $K_c$ . En este caso, se crea un fonón en lugar de un fotón.[34]

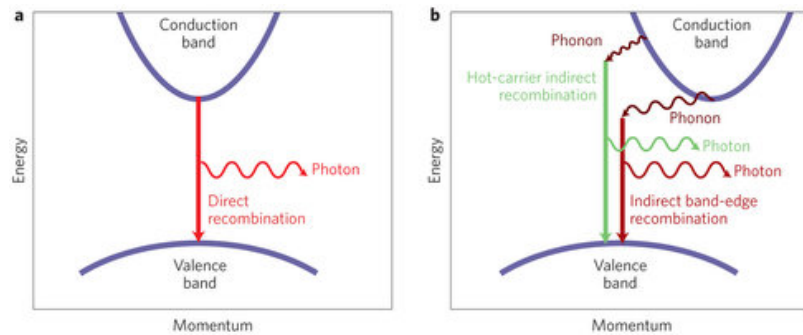


Figura 6.2: Band Gap Directo e indirecto

En la figura 6.2, se ilustra la interacción de los fotones y de los fonones en las bandas. Si el estado de energía más bajo en la banda de valencia tiene el mismo valor que el del estado de energía más alto de la banda de conducción, el gap es directo (figura *a*) mientras que si los valores de ambos estados de energía son distintos, el gap es indirecto (figura *b*)

El band gap se puede calcular de forma experimental teniendo la absorción del elemento y utilizando la relación de Tauc:

$$(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_g) \quad (6.6)$$

Esta relación nos da el gap directo y para el indirecto, la ecuación cambia a:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = (h\nu - E_g) \quad (6.7)$$

Donde  $E_g$  es la energía de la banda prohibida,  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  la frecuencia del fotón o del fonón.

La literatura consultada muestra los valores del band gap directo para ciertos elementos. El del  $SiO_2 - PMMA$  se encuentra entre los valores  $3.75 eV - 4.25 eV$  [31] aunque puede variar dependiendo del tipo de síntesis o si se llega a agregar otra molécula u otro material. Gyanesh S et.al (2018), reporta los valores del band gap para este material entre  $4.8 eV - 5 eV$  variando el tamaño de la película hecha y aumentando otro elemento a la matriz. [32]

#### 6.2.4. Instrumentación UV-VIS

La medición de absorbancia y transmitancia de la luz se realiza con un espectrofotómetro. Los diseños pueden variar pero en general, los espectrofotómetros constan de las siguientes partes:

1. Fuente de energía radiante: Lámpara de deuterio y tungsteno
2. Monocromador que selecciona las radiaciones
3. Compartimiento para las muestras
4. Detector de luz y amplificador convertidor de las señales luminosas a eléctricas
5. Sistema de lectura de datos Es necesario medir el blanco, que en este caso es la película limpia o un blanco en el caso de las pastillas, que será el valor cero, de forma que la intensidad incidente y la transmitida sean iguales y la absorbancia sea cero. Cuando se colocan las muestras, se detecta y lee la absorbancia de estas. [15]

El diagrama del espectrofotómetro se muestra en la figura 6.3

La matriz híbrida en sí, es translúcida, por lo cual se midió la transmitancia de las películas delgadas y la reflectancia difusa de las pastillas.

La diferencia de ambas mediciones radica en que las películas son transparentes, mientras que las pastillas, toman un tono opaco cuando se agrega el ácido.

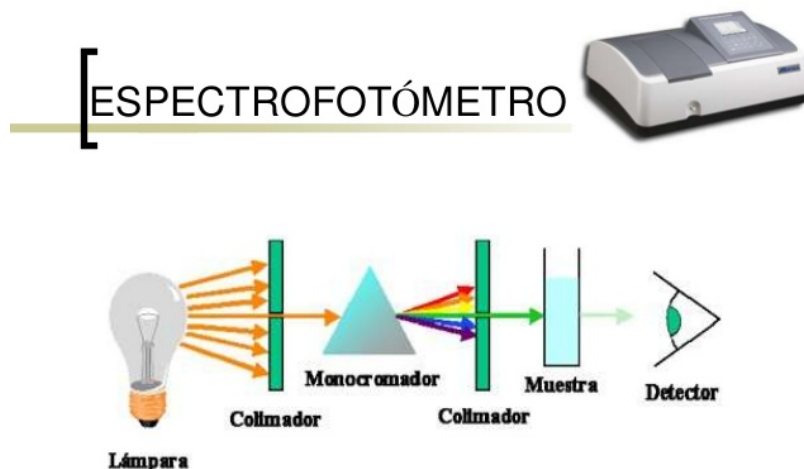


Figura 6.3: Diagrama básico del espectrofotómetro

El pico de absorción del  $C_{18}H_{36}O_2$  se encuentra en  $210 \text{ nm}$ . Por otro lado, el sustrato de sílice fundida de grado UV de  $1 \text{ mm}$  de grosor, presenta una transmitancia del  $99.9\%$  a longitudes de onda superiores a  $250 \text{ nm}$ [25] El espesor de las películas, no afecta de manera significativa la transmitancia.[26]

Existe un comportamiento muy similar en las gráficas de transmitancia de la literatura a las que se obtuvieron experimentalmente en este trabajo. [27]

Para el  $SiO_2 - PMMA$ , los picos de absorción se encuentran entre los  $250 \text{ nm}$ - $300 \text{ nm}$ .

### 6.3. Perfilómetro

Este equipo se utiliza para evaluar superficies. Se hace un registro continuo de la pendiente longitudinal del pavimento entre 2 puntos y se obtiene el desnivel de la superficie con respecto a una referencia.

Se usa para medir espesores de películas delgadas, altura de cráteres, y detalles topográficos de una superficie.

Este es un equipo que permite medir el espesor de películas delgadas por abajo

de los 100 Å hasta 5 pulgadas de anchura y 4 de espesor.

También, se puede usar para encontrar la topografía y rugosidad de las muestras a nivel nanométrico.

Utiliza una punta de diamante en forma de L que mide de forma precisa una superficie de 2 dimensiones.

En su configuración estándar, la punta ejerce una fuerza que se puede ajustar de 1 mg a hasta 15mg, con la que se miden superficies duras y blandas.

La opción con menor fuerza es la N-Lite, que disminuye la fuerza hasta 0.03mg.

Los mínimos de espesor que se pueden medir en este aparato son de 1.0Å hasta  $50.\mu\text{m}$ [16]



Figura 6.4: Perfilometro Laboratorio Central BUAP

# Capítulo 7

## Materiales y métodos

### 7.1. Síntesis del material Híbrido $SiO_2 - PMMA$

La síntesis del material híbrido se realizó con los siguientes reactivos:

Vaso 1

1. MMA 4ml(Metil metacrilato)
2. NaOH 5 o 6 perlas(hidróxido de sodio)

Vaso 2

1. TEOS 9.14ml(Tetraetil ortosilicato)
2. TMSPM 2.42 ml(3-Trimetoxisililpropil metacrilato)
3. Etanol 11.42 ml
4. BPO depende de la solución(Peróxido de Benzoico)
5. H<sub>2</sub>O 3.6ml

En 4ml de MMA se colocan de 5 a 6 perlas de NaOH y se deja reaccionar por 20 min. Esto con el fin de retirar el inhibidor del MMA que evita que el monómero polimerice espontáneamente y se solidifique.

Luego se retiran las perlas de la solución y esta se mezcla con *TEOS TMSPM* y *etanol*.

Se agrega el *BPO* disuelto en  $H_2O$  como catalizador para la reacción de polimerización del *MMA* a una temperatura de  $70^\circ$  agitando 15 min. Después se agrega el  $H_2O$  para iniciar la reacción de hidrólisis en el *TEOS* y *TMSPM* y se agita la solución otros 5 min a  $70^\circ$

Esta solución tiene un PH entre 6 y 7; la gelación del mismo se llevará a cabo en varios días. Para acelerar el proceso, es necesario obtener un PH entre 9 y 10, esto se logra agregando la solución de *NaOH* disuelto en agua. El valor de este PH, permite que la gelación se lleve a cabo en cuestión de horas.

Esta solución se agregará gota a gota, ya que si se hace de forma rápida, el PH cambia rápidamente provocando que el material se opaque. Entre mayor sea el valor del PH, el material gelará más rápido, pudiendo tardar minutos o segundos, dificultando el manejo del material.

Con esta solución, es posible realizar las películas delgadas, agregar otras moléculas o esperar su gelación en algún vial o pastillero.

## 7.2. Soluciones de ácido

Se hicieron soluciones de ácido esteárico disuelto en etanol para poder hacer los recubrimientos. Las concentraciones se muestran a continuación: Todas las soluciones fueron hechas en 30 ml de etanol a excepción de la primera, que tuvo 10 ml de etanol con 50.6 mg de ácido. En las demás soluciones, se varió la cantidad de ácido:

1. 151.5 mg de ácido (5.03 mg por mililitro)
2. 606.5 mg ácido (20.2 mg por mililitro)
3. 900 mg de ácido(30 mg por mililitro)
4. 1.5 gr de ácido(50 mg por mililitro)

Al tener estas soluciones, es más fácil manipular la cantidad de ácido a utilizar en las muestras. Por cada mililitro hay cierta cantidad de ácido controlado.

Sin embargo, las últimas dos soluciones se saturaron y dejaban restos demasiado grandes en el porta objetos, por lo cual, éstas no se volvieron a utilizar.

Las soluciones utilizadas para las películas finales fueron las siguientes:

1. 151 mg ácido
2. 300 mg de ácido
3. 606.5 mg de ácido
4. 750 mg de ácido

Estas últimas soluciones, se hicieron en 30 ml de etanol agitados en la parrilla a una temperatura de 70° y a 200 rpm.

## 7.3. Películas delgadas

### 7.3.1. Inmersión

La solución resultante del material híbrido es un coloide líquido. En esta se usa para hacer las películas delgadas en la máquina de inmersión.

Se hicieron varios ensayos para realizar las películas delgadas del material híbrido.

Las muestras finales utilizadas fueron 5. Cada película se hizo con los siguientes parámetros:

- Una inmersión
- Tiempo de entrada 1
- Tiempo de salida 1
- Tiempo de inmersión 5

Los portaobjetos fueron preparados de la siguiente forma:

- Cada portaobjeto fue lavado con agua y jabón.
- Posteriormente, se lavaron con acetona.
- Se metieron a la mufla a una temperatura de  $300^{\circ} C$  para poder quemar todos los restos orgánicos que pudieran quedar en ellos.
- A cada porta objeto se les colocó una línea de *Cinta Kapton*<sup>1</sup> para poder hacer un escalón cuando se hiciera el depósito, esto para poder medir el grosor de la película.

## 7.4. Spin Coating

Los portaobjetos de estas muestras fueron preparados de la misma forma que las de inmersión; sin embargo, se utilizaron sólo dos portaobjetos que fueron cortados en cuadros de aproximadamente  $2.5 * 2.5 \text{ cm}$ .

Cada cuadro se colocó en el arreglo hecho de Spin coating y se le fue agregando gota a gota, la solución del material híbrido.

### 7.4.1. Arreglo de Spin Coating

Ya que no se contaba con la máquina de Spin Coating, se optó por realizar un arreglo de la siguiente forma:

Se utilizó un ventilador de *KMEX* de 12 V a 14 V, conectado con un cable de salida USB. En la parte superior del ventilador, se colocó un pastillero y una pequeña plataforma que serviría para colocar los porta objetos. Estas deben de estar perfectamente centradas para que al girar, no se ladee y el depósito se haga lo más uniforme posible.

Ya que el depósito se hace sobre una sola cara de los porta objetos, para poder fijarlos, se utilizó cinta doble cara.

---

<sup>1</sup>Esta cinta se utilizó ya que casi no deja residuos cuando se retira del portaobjetos



Figura 7.1: Arreglo de Sping coating

Este arreglo gira aproximadamente a 25 rpm y se pudo obtener este dato gracias al progama *Arduino*<sup>2</sup>

## 7.5. Pastillas

La solución restante del material híbrido se colocó en pastilleros, con una cantidad aproximada 3 mililitros.

A estas pastillas se les agregó la solución de ácido esteárico en etanol con una jeringa antes de que gelaran por completo. Esto con la finalidad de que la solución se precipitara a la superficie inferior de la pastilla y mientras el etanol se evapora, deja la película de ácido sobre esta. Aproximadamente, el recubrimiento se tarda en evaporar de 1 a 2 días completamente.

---

<sup>2</sup>Programa diseñado por Roberto Zavala, técnico en el laboratorio de materiales



Figura 7.2: Comparación de las pastillas con la misma cantidad de ácido

Este deposito es más complejo de manejar y quiebra con facilidad las pastillas como se puede observar en la figura 7.2, (lado izquierdo) pero el recubrimiento tiene buenos resultados a la hora de hacer las mediciones con las gotas de agua.

## 7.6. Medición de las superficies en AFM

En la teoría se menciona que la hidrofobia se puede dar por el material, que sea 100% apolar para repeler las moléculas del agua o que la superficie tenga cierta rugosidad.

Las películas delgadas hechas de  $SiO_2 - PMMA$ , se sintetizaron de modo que quedaran lo más uniformes posibles. El recubrimiento de ácido también debe de ser similar, ya que se hace con el mismo procedimiento.

Las películas hechas, se llevaron al *Atomic Force Microscope* para poder confirmar su homogeneidad.

Se hicieron las observaciones de la superficie con ayuda de un programa llamado *Intelligent Scan* en un área aproximada de 3 a 5 micras.

Las imágenes resultantes, en formato *tiff* fueron limpiadas y medidas en el programa *Gwyddion*.

Este último tiene herramientas que también ayudaron a medir la rugosidad y el tamaño de partículas que podrían llegar a tener las películas

## 7.7. Medición de los ángulos de contacto

El ángulo de contacto con la superficie del agua se midió con un microscopio óptico de la marca *ProScopeHR* a temperatura ambiente. Se utilizó una jeringa de insulina para controlar el tamaño de las gotas de agua destilada y para que fueran lo más pequeñas posibles.

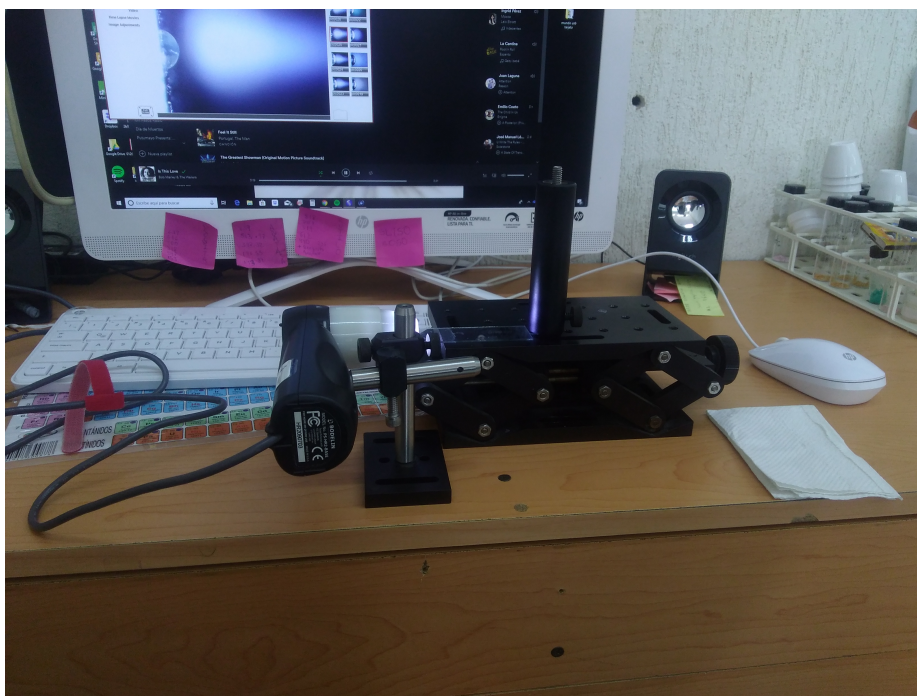


Figura 7.3: Arreglo óptico con el microscopio *ProScopeHR*

El tamaño de la gota se sacó pesando la pastilla sin la gota, luego, pesándola con una gota para poder encontrar la masa de ésta. Seguidamente, la pastilla con la gota se colocó en el arreglo óptico. En el monitor se ve la superficie junto con la gota, se hicieron unas marcas en el monitor que delimitaban el tamaño de la gota, esto para que en cada medición el tamaño fuera el mismo. Las pastillas y las películas debían de ser colocadas a la misma distancia cada que se hiciera una fotografía. Al tener el peso de la gota y su densidad, se saca de forma simple el radio de ésta que fue aproximadamente de  $0.03627\text{cm}$

Las imágenes capturadas por el microscopio son analizadas en *tpsDig232*, que tiene una herramienta para medir los ángulos en la imagen.

## 7.8. Espectroscopía UV-VIS

La caracterización del material se llevó a cabo con por espectroscopía UV-VIS. Esto para poder asegurar las características del material. La teoría menciona cierto tipo de absorción en para el  $SiO_2 - PMMA$  y para el  $C_{18}H_{36}O_2$

El pico de absorción para el  $SiO_2 - PMMA$  se encuentra alrededor de los 250 nm y 300 nm y para el  $C_{18}H_{36}O_2$  en 210nm

Se llevaron las muestras al espectrofotómetro UV-VIS para hacer las medidas de transmitancia y absorción. Para las películas delgadas se midió la transmitancia y para las pastillas la absorción, ya que las películas eran transparentes.

Se midió primero el blanco, con un porta objetos esterilizado y posteriormente, se colocaron las películas dentro de el espectrofotómetro y se midió en un rango de 200 nm a 2500 nm

Para las pastillas, se colocó una pastilla blanca para hacer el “blanco” de la medición y posteriormente, se midió cada pastilla en un rango de 200 nm a 2500 nm.

### 7.8.1. Band Gap

Para encontrar el gap con los datos experimentales, se grafica  $h\nu$  vs  $(\alpha h\nu)^2$  (Band Gap directo ) o  $h\nu$  vs  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$  ( Band Gap indirecto ). Se hace un ajuste prolongando la línea recta del intervalo de  $(h\nu - E_g)$  hasta que corte el eje de las  $x$ . El valor de corte, es el valor del band gap. Para la pastilla de  $SiO_2 - PMMA$ , se calculó el band gap directo.

## 7.9. Perfilómetro

Se utilizó el perfilómetro del laboratorio central marca Dektak 150. En este se midieron sólo las películas, ya que las pastillas no contaban con el escalón.

En el perfilómetro, se observa con una cámara el barrido de la superficie. Se coloca la película y el barrido se hace de adelante hacia atrás, así que se colocaba la punta del perfilómetro en la parte cristalina del porta objetos. Al comenzar el barrido, la

punta se arrastra sobre la superficie hasta encontrar el escalón y pasa a la parte de la película delgada.

Conforme hace el arrastre la punta, se va registrando en el monitor los datos como una gráfica. Finalmente, se saca el 0 de la gráfica utilizando algunas de las herramientas que tiene el software del perfilómetro y de igual manera, se saca el promedio de la superficie para encontrar el grosor aproximado de la película. Este proceso se repitió con cada muestra y cada resultado se graficó en *Origin Pro8*

## Capítulo 8

# Resultados de los ángulos de contacto

La matriz vítrea de  $SiO_2 - PMMA$  es hidrofílica. Después de hacer el segundo recubrimiento a la película de híbrido con la solución de ácido esteárico, la superficie presentó la propiedad hidrofóbica.

A primera vista, el resultado sobre los sustratos es una gota más esférica sobre la película delgada que sobre el porta-objetos (cristal).

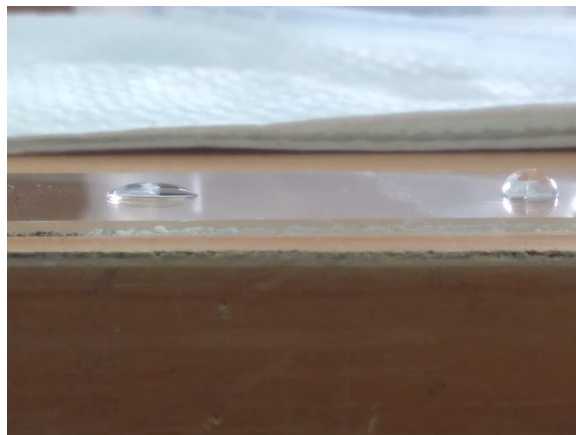


Figura 8.1: Diferencia entre las gotas sobre la parte cristalina y la parte con recubrimiento híbrido y ácido

Las siguientes muestras, mostraron un comportamiento similar.

Para poder averiguar si la propiedad hidrófoba de estas películas era la misma o variaba según la cantidad de ácido utilizado, se procedió a medir los ángulos de contacto con gotas más pequeñas en los sustratos.

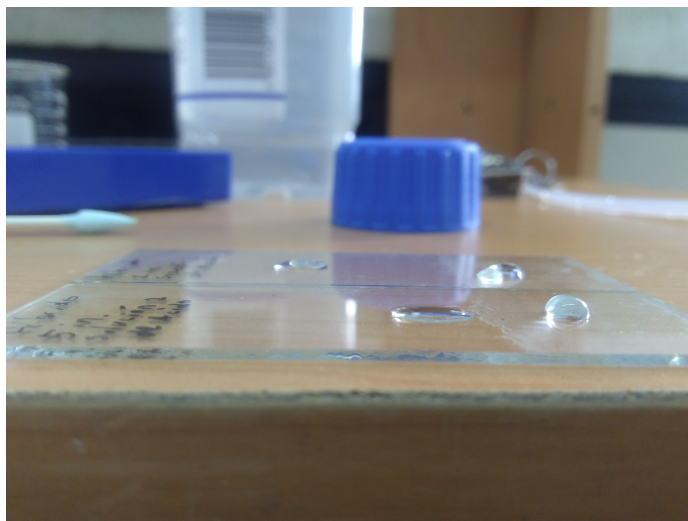


Figura 8.2: Diferentes películas con diferentes cantidades de ácido en los recubrimientos

La matriz híbrida como el sustrato presentan propiedades hidrofílicas, por lo que fue necesario también medir el ángulo de contacto de una película de ácido esteárico para compararlo con los ángulos medidos de las muestras mezcladas.



Figura 8.3: Ángulo de contacto Película de ácido esteárico  $\angle 82.01^\circ$

En la figura 8.3 se muestra el comportamiento de una gota de agua sobre una película de ácido esteárico. El ángulo de contacto aumenta considerablemente solo agregar el ácido.

Sin embargo, con los datos que se tienen de la literatura, esta superficie queda clasificada como hidrofílica.

En total, se sintetizaron 15 muestras, 5 de inmersión, 5 de spin y 5 pastillas, por lo que, en cada sección, se mostrará sólo el ángulo base de la matriz híbrida y el mayor ángulo resultante de la matriz híbrida junto con el ácido esteárico.

## 8.1. Dip Coating

Los ángulos de contacto medidos se encuentran en los rangos de  $90^\circ$  y  $150^\circ$

Primero se muestra el ángulo de referencia (cristal) y posteriormente, se muestran los resultados de la matriz híbrida y de la matriz híbrida con ácido.

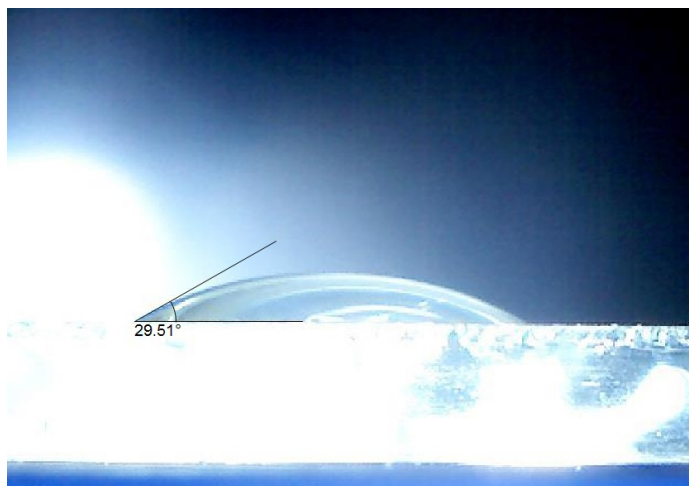


Figura 8.4: Gota en porta-objetos. Ángulo de referencia

El ángulo de contacto que se midió en la Figura 8.4, tiene valor de  $29.51^\circ$ . Este dato describe que la superficie del porta objetos es hidrofílico.

El valor del ángulo de contacto en película delgada de  $SiO_2 - PMMA$  de la figura 8.5 también describe un comportamiento hidrofílico, sin embargo, el valor aumenta  $31.92^\circ$  Esto puede deberse a la rugosidad presente en la matriz híbrida.

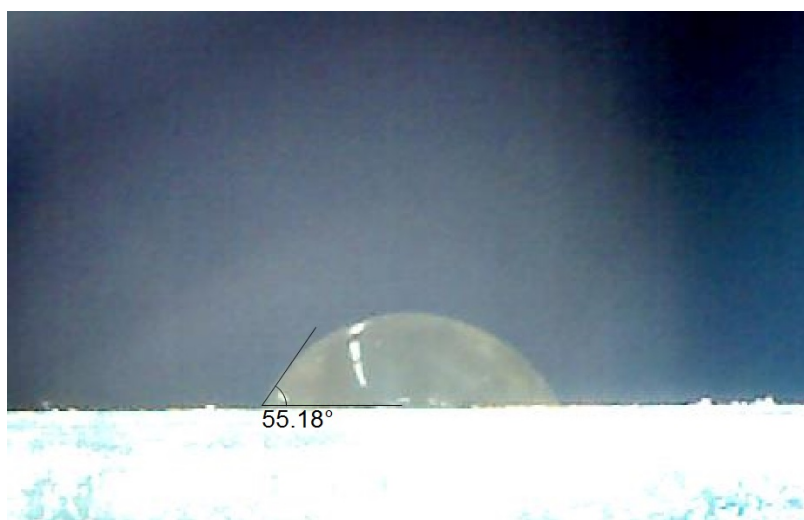


Figura 8.5: Ángulo matriz  $SiO_2 - PMMA$   $\angle 55.16^\circ$

Al agregar la molécula de  $C_{18}H_{36}O_2$  a la matriz híbrida, existe un aumento bastante fuerte en la rugosidad y por lo tanto, en el ángulo de contacto, como se muestra en la figura 8.6

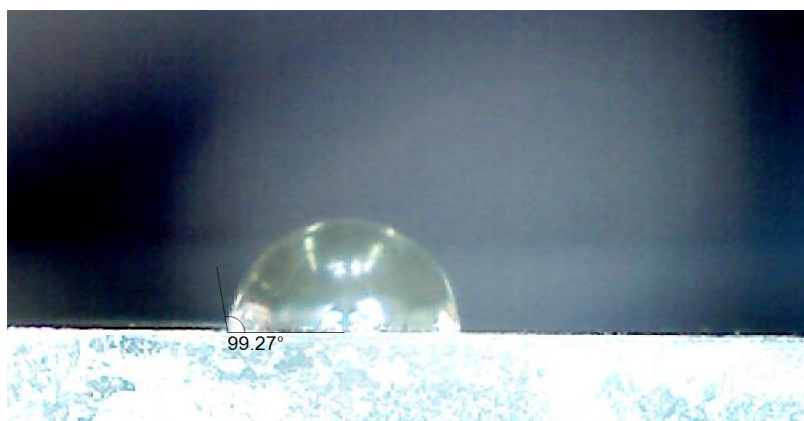


Figura 8.6:  $SiO_2 - PMMA$   $\angle 99.27^\circ$   $10mg C_{18}H_{36}O_2$

## 8.2. Spin Coating

Igual que las películas sintetizadas por *Dip coating*, el sustrato solo con  $SiO_2 - PMMA$  presenta características hidrofílicas, pero, el valor del ángulo de contacto es mas grande que el anterior, rebasándolo por  $7.8^\circ$

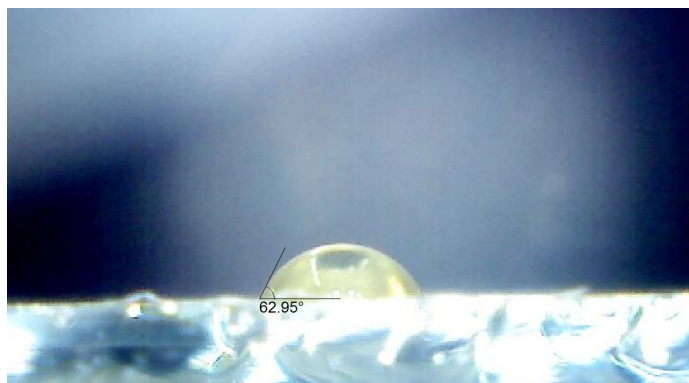


Figura 8.7:  $SiO_2 - PMMA$   $\angle 62.95^\circ$

Se muestra a continuación el mayor ángulo obtenido al sintetizar la matriz híbrida junto con el ácido por *Spin Coating*:

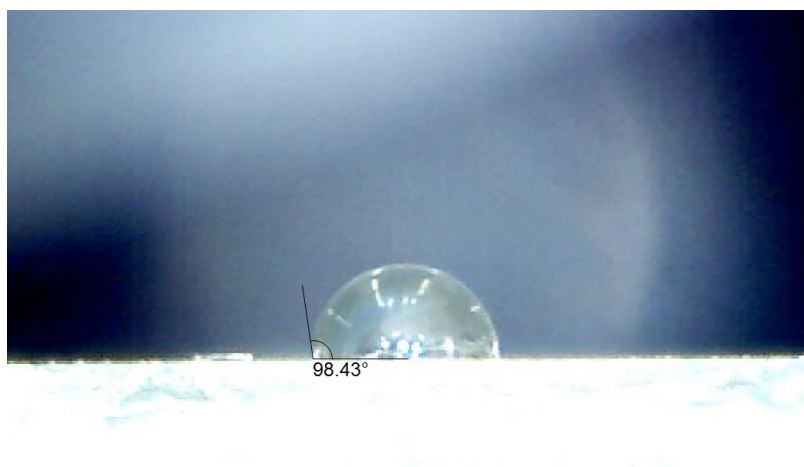


Figura 8.8:  $SiO_2 - PMMA$   $\angle 98.43^\circ$  20mg  $C_{18}H_{36}O_2$

### 8.3. Ángulos de contacto pastillas

El recubrimiento hecho en las pastillas fue de el más difícil de sintetizar y de controlar, ya que al incorporar la solución de ácido en las pastillas de  $SiO_2 - PMMA$  estas se agrietaban y en algunos casos, se quebraban por completo.

El proceso para poder hacer este recubrimiento, consiste en agregar la solución de ácido esteárico<sup>1</sup> poco después del proceso de evaporación del Sol-Gel. El etanol de la solución de ácido, se precipita a la parte inferior de la pastilla y se evapora, dejando la capa de ácido pegada a la superficie de la pastilla. Durante este proceso, el etanol puede penetrar entre los poros de la red cristalina, lo cual hace que se generen fuerzas capilares internas y estrés que hace que la pastilla se quiebre.

Sin embargo, las 5 pastillas que se sintetizaron presentaron los ángulos de contacto más grandes y por ende, la superficie más hidrófoba.

La pastilla de la figura 8.9 presenta un ángulo de contacto de  $45^\circ$ , lo cual también le da características de superficie hidrofílica.

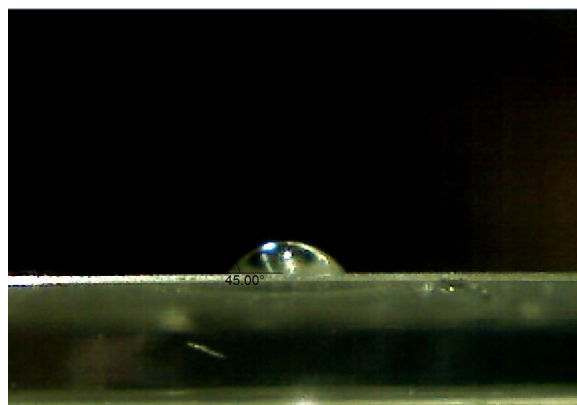


Figura 8.9:  $SiO_2 - PMMA$   $\angle 45^\circ$

---

<sup>1</sup>en este caso se utilizó una misma solución para todas las pastillas y fue la de 151 mg ácido en 30 ml de etanol

La figura 8.10 muestra el mayor ángulo de contacto medido de las muestras sintetizadas en pastilla.



Figura 8.10:  $SiO_2 - PMMA$   $\angle 105.19^\circ$   $0.5ml C_{18}H_{36}O_2$

# Capítulo 9

## Resultados y análisis

### 9.1. Dip Coating AFM

La observación hecha en el microscopio de fuerza atómica, muestra que las películas no son homogéneas.

Cada película sintetizada muestra irregularidades en la superficie.

Las partículas que se observan en las películas, son restos de algún material orgánico o inorgánico que no se pudo eliminar en su totalidad a la hora de esterilizar los porta objetos o bien, partículas de ácido esteárico que no se lograron disolver completamente en el etanol.

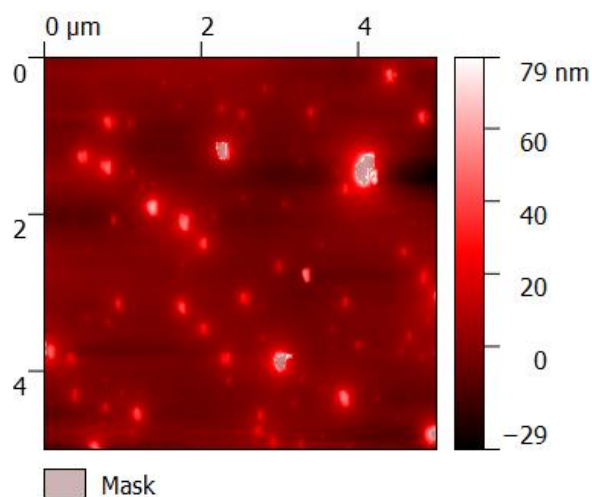


Figura 9.1: Película de híbrido con partículas

En la figura 9.1 se puede observar que la película de híbrido contiene ciertas partículas ajenas al material.

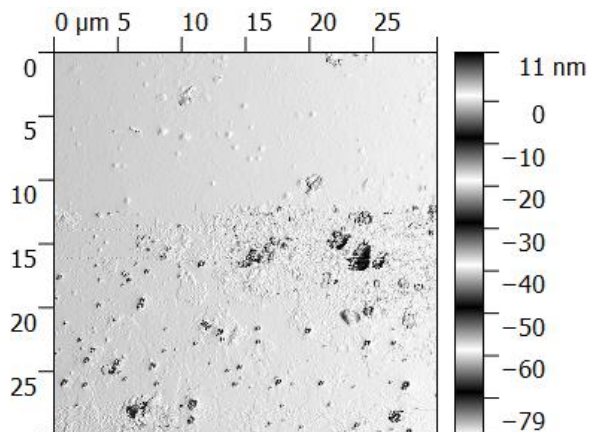


Figura 9.2: Película de híbrido y ácido

En la figura 9.2, se puede apreciar que la película de híbrido junto con el ácido esteárico presenta más partículas en la superficie. Además de las posibles partículas ajenas al material, estas pueden ser granos del ácido que no se disolvieron en el etanol al hacer la solución.

Las herramientas que maneja el programa Gwyddion permite encontrar la rugosidad de las películas y de las pastillas a partir de las imágenes generadas en el *AFM*.

Cada película tenía diferentes imágenes topográficas en *AFM* por lo que se realizó un promedio del parámetro de la rugosidad de cada una de ellas. El número de imágenes varía de 6 a 25. El error estimado del *AFM* es de  $\pm 0.0005$  teniendo en cuenta la mínima escala que el aparato mide dividido entre 2. Este error se sacó tomando en cuenta los datos de la rugosidad obtenidos después del análisis en Gwyddion.

El promedio se realizó con ayuda del programa *OriginPro8*

El AFM saca varias fotografías por muestra.

De las 5 muestras sintetizadas, se presentan dos topografías de una muestra para ejemplificar la diferencia en la superficie de ésta.

Las figuras 9.3 y 9.4 muestran estas diferencias. Las siguientes muestras presentan comportamientos muy similares, solo varía el parámetro de rugosidad.

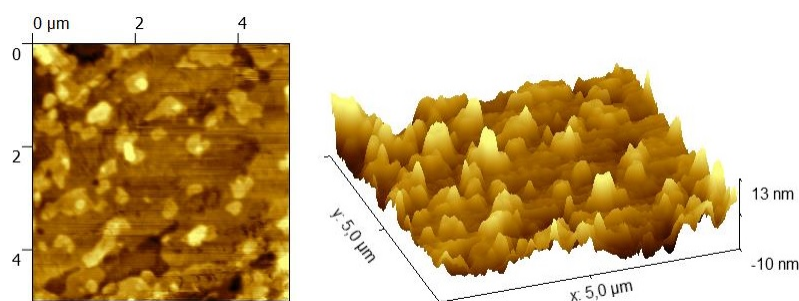


Figura 9.3: Topografía  $SiO_2 - PMMA 20mg C_{18}H_{36}O_2$

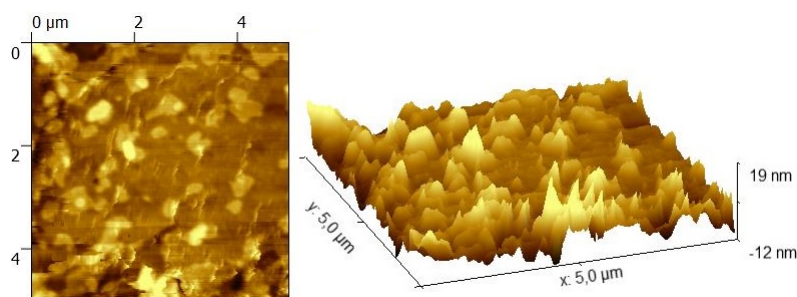


Figura 9.4: Topografía  $SiO_2 - PMMA 20mg C_{18}H_{36}O_2$  distinta región

## 9.2. Rugosidad vs ácido Dip Coating

Al tener varias imágenes del AFM, se obtienen varios valores de la rugosidad de una sola película. Debido a esto, se tomó el promedio de los datos obtenidos en Gywddion para poder realizar la gráfica de Rugosidad de la película contra la concentración del ácido esteárico. Conforme se aumenta la cantidad de ácido esteárico en las películas, la rugosidad también aumenta aunque no de manera lineal. Existe también un punto en el que la rugosidad baja a pesar de que la concentración de ácido aumenta. Esto

se puede deber a los errores que se cometen a la hora de hacer los depósitos, la forma de limpiar los sustratos, las condiciones del laboratorio etc.

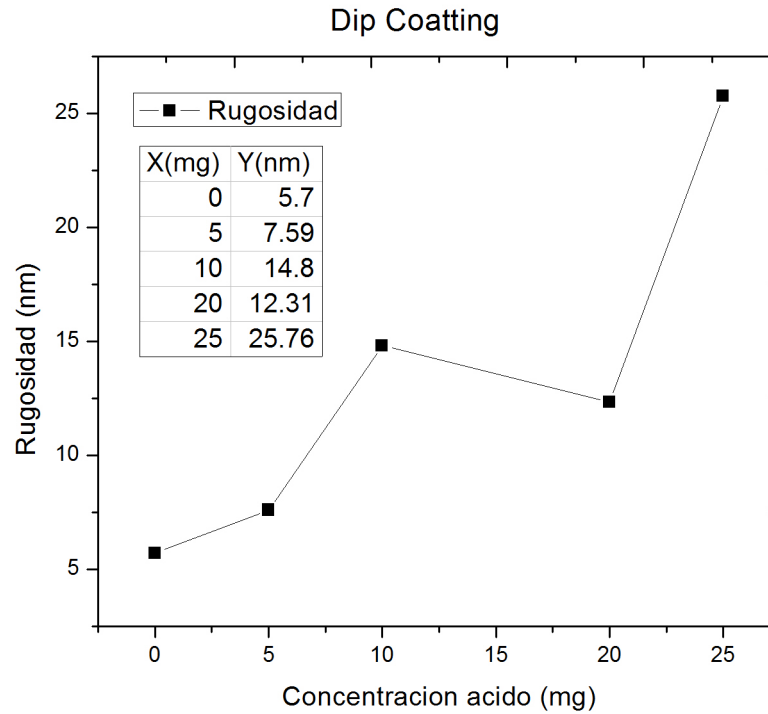


Figura 9.5: Rugosidad vs Concentración de ácido

### 9.3. Spin-Coating AFM

La topografía de estas muestras se presenta a continuación:

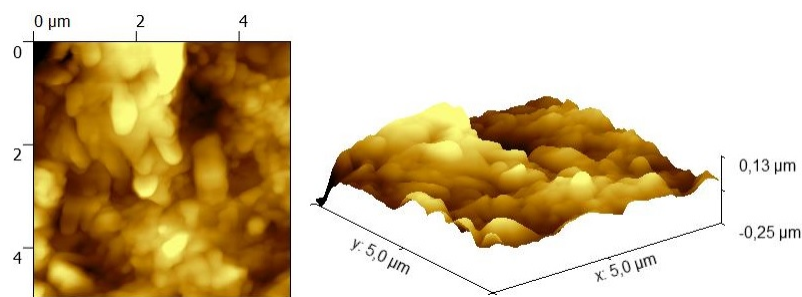


Figura 9.6: Película  $SiO_2 - PMMA$ ,  $C_{18}H_{36}O_2$  20mg distinta región

## 9.4. Rugosidad vs ácido Spin Coating

De igual forma, se graficó la rugosidad vs la concentración de ácido esteárico que se muestra a continuación:

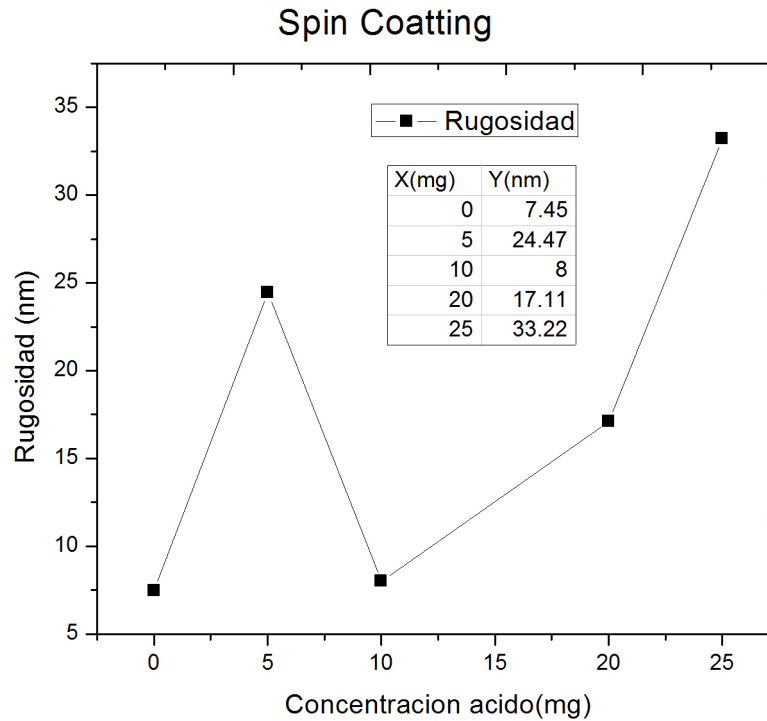


Figura 9.7: Rugosidad vs Concentración de ácido

Se observa, al igual que en las muestras sintetizadas por Dip Coating, que existe un aumento en la rugosidad conforme se aumenta la cantidad de ácido con un punto que disminuye, que está asociado a la tercera película.

## 9.5. Pastillas en AFM

La topografía de las pastillas muestra una diferencia a la de las películas sintetizadas. Estas presentan mayor rugosidad en su superficie. La pastilla de híbrido por si sola, también presenta un grado de rugosidad alto a comparación de las películas delgadas. Al ir variando la cantidad de ácido, este se adhirió de formas irregulares sobre la superficie.

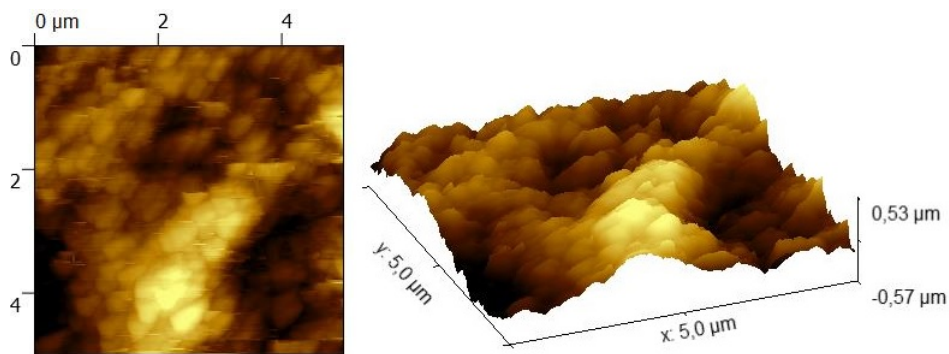


Figura 9.8: Pastilla híbrida 0.75ml diferente región

## 9.6. Rugosidad vs concentración de ácido en las Pastillas

La gráfica de rugosidad vs concentración se muestra a continuación:

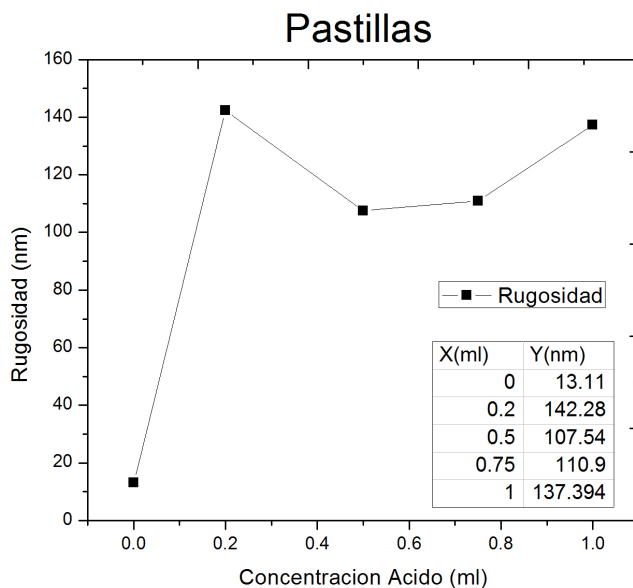


Figura 9.9: Rugosidad vs Concentración de ácido

En este caso, existe un aumento fuerte de la primera pastilla a la segunda, luego, disminuye en la tercera muestra y de ahí en adelante, aumenta progresivamente sin superar el valor de la 2da muestra.

Los recubrimientos de las pastillas son aun menos uniformes que los de las películas

delgadas.

## 9.7. Resultados UV-VIS

### 9.7.1. Dip Coating

La gráfica de transmitancia y absorbancia se muestran a continuación tanto de Dip Coating y Spin Coating:

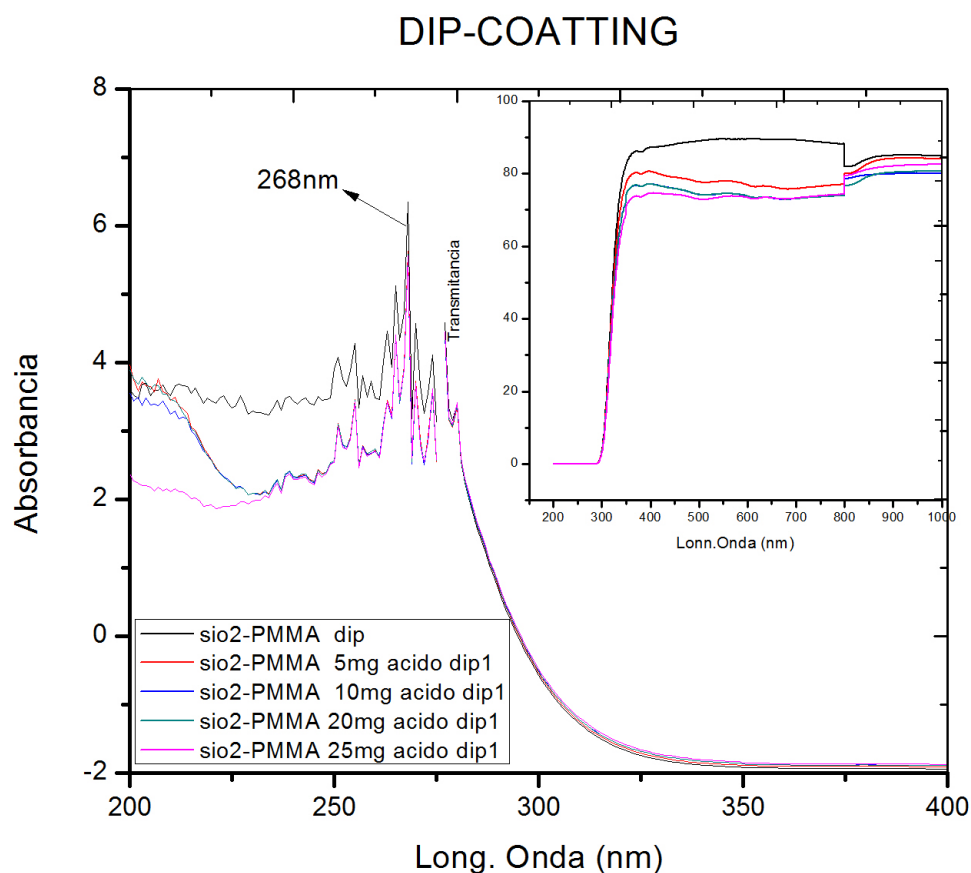


Figura 9.10: Transmitancia y absorbancia dip coating

En la figura 9.10 se ven tanto la gráfica de absorbancia como la de transmitancia (Derecha). Los picos de la gráfica de absorbancia se encuentran aproximadamente en 268 nm y estos casi no varían.

## 9.7.2. Spin Coating

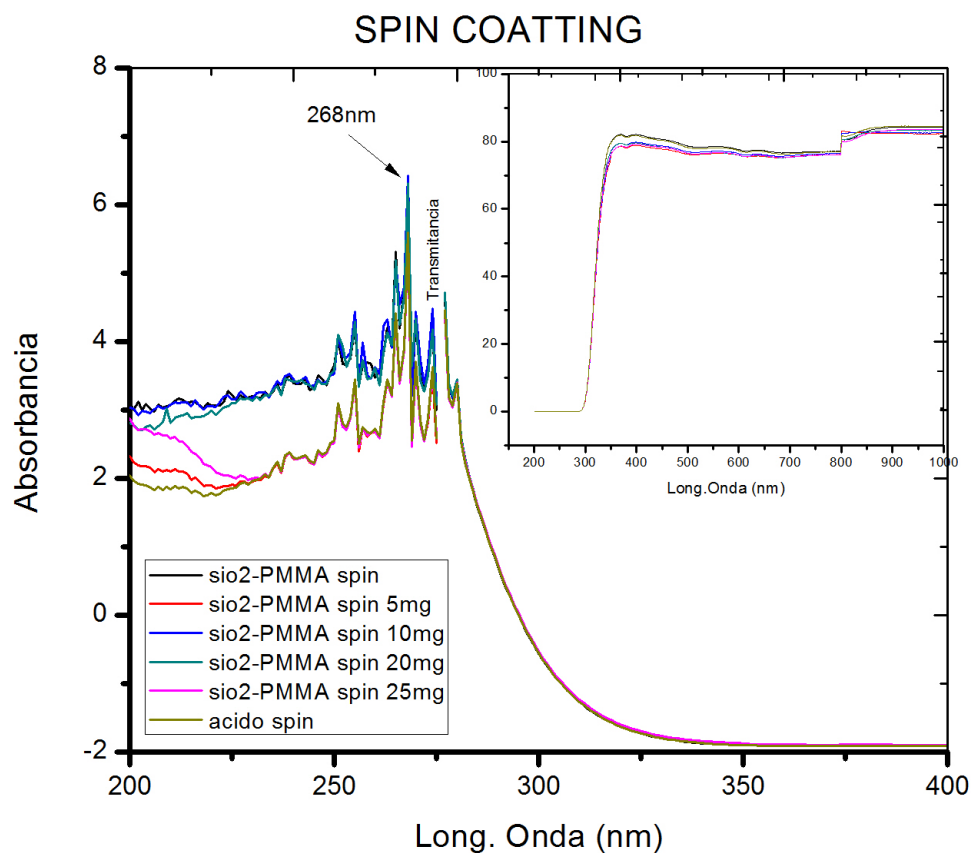


Figura 9.11: Transmitancia y absorbancia spin coating

Del mismo modo, en la figura 9.11 se observan ambas gráficas. Los picos de estas en absorbancia también se encuentran en 268 nm

Al tener estos picos alrededor de 260 nm y 280 nm, se confirma que la matriz sintetizada es la de  $SiO_2 - PMMA$ [28]. Las variaciones que hay son producto de la matriz con  $C_{18}H_{36}O_2$  añadido.



### 9.7.4. Band gap

Al tener las gráficas de las pastillas, se analizaron los datos para poder obtener la gráfica de  $(\alpha h\nu)$  vs  $(F(R)h\nu)^2$  y obtener el band gap directo de  $SiO_2 - PMMA$ .

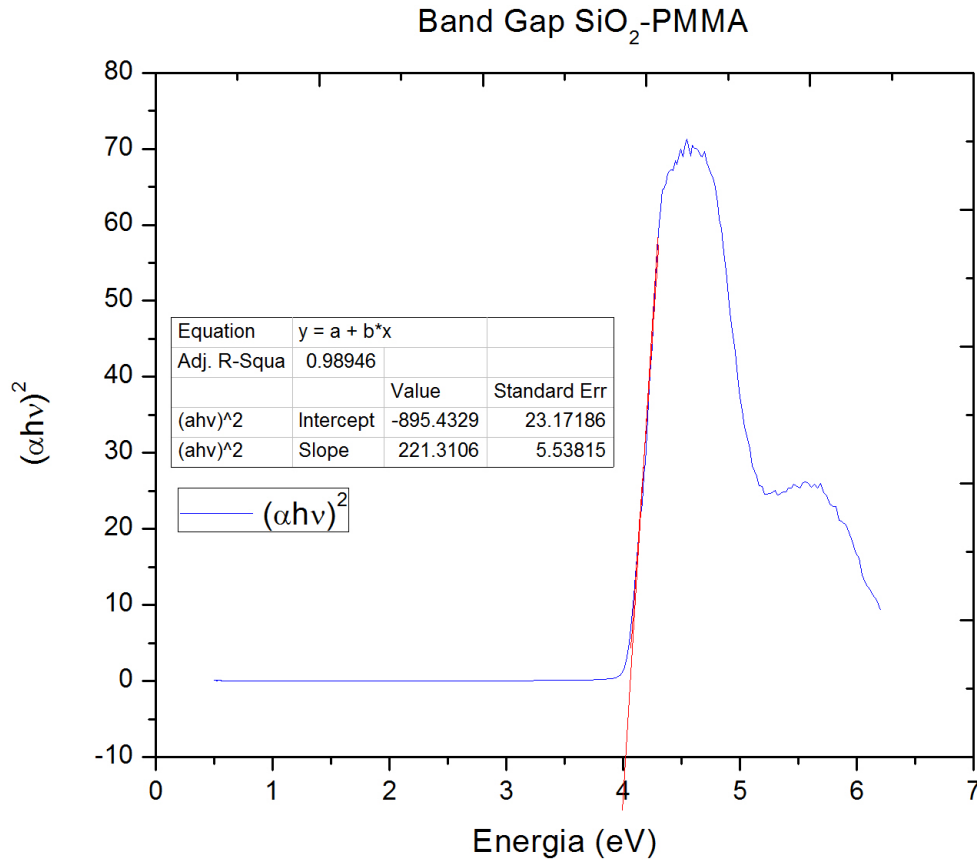


Figura 9.13: Band Gap  $SiO_2 - PMMA$

En la gráfica 9.13 se ve la aproximación hecha con la línea de color rojo. Al tener los datos de la ecuación de la recta, se saca el punto de corte en el eje de las  $x$ .

Para saber el error se emplea la siguiente fórmula:

$$\frac{A}{B} = \frac{A_0\delta B_0 + B_0\delta A_0}{B_0^2} \quad (9.1)$$

Los datos usados para sacar el error, son los que se muestran en la tabla de la figura 9.13 y estos dan como resultado 0.11. Por lo que el resultado del gap final

tomando en cuenta el error calculado, será de  $4.04 \text{ eV}$ , que coincide con los valores reportados en la literatura para la matriz híbrida.[31]

## 9.8. Resultados del perfilómetro

Las mediciones en el perfilómetro dieron el espesor de las películas. El perfilómetro saca un promedio sobre la superficie a analizar y da como resultado un tamaño aproximado del grosor de la película.

Se analizaron 10 muestras, 5 de dip coating y 5 de spin coating. El perfilómetro da el resultado del grosor de cada película, por lo que se graficó este vs la concentración de ácido presente en cada muestra.

Las gráficas se muestran a continuación y las especificaciones de los grosores, se encuentran en las tablas posteriores a las gráficas.

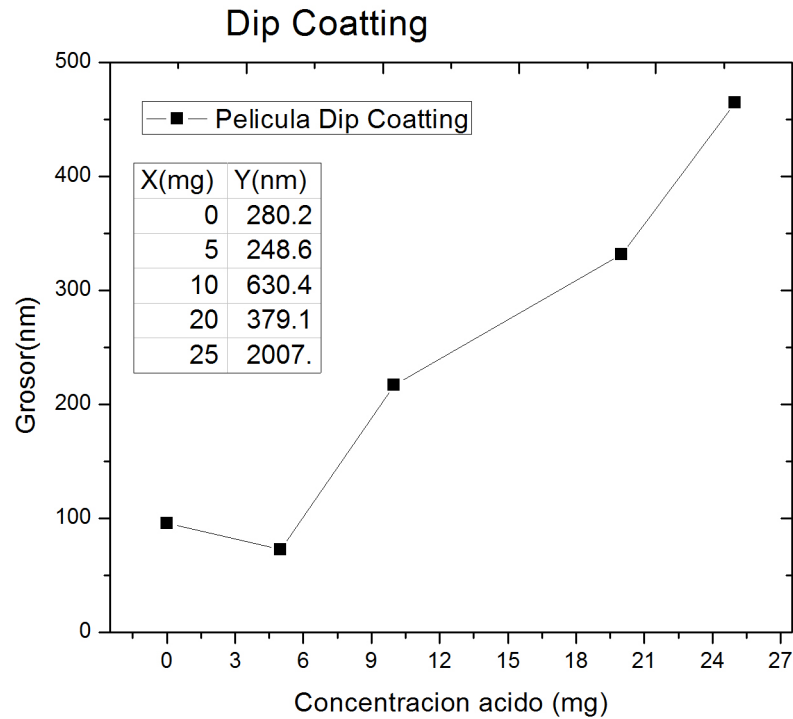


Figura 9.14: Espesor vs concentración ácido

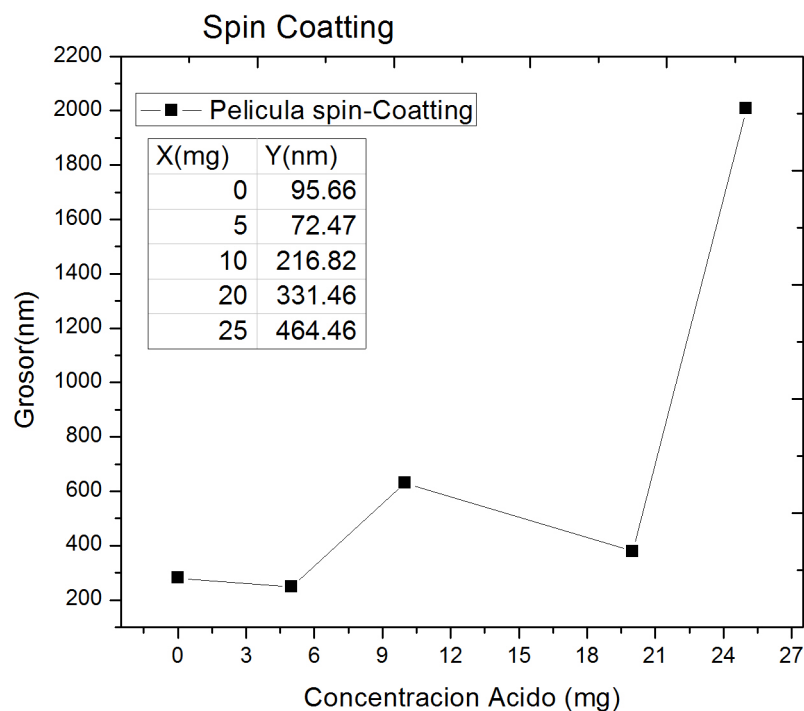


Figura 9.15: Espesor vs concentración ácido

Se puede notar, que conforme se va aumentando la cantidad de ácido, la película varía su grosor. En general, el valor del grosor va aumentando a excepción de la muestra con 5mg de ácido en Dip coating y las muestras de 5mg y 20mg de spin coating.

Esto se interpretan como errores experimentales en la máquina de inmersión y en el arreglo de Spin Coating.

Del mismo modo, el error calculado de la misma forma que para los parámetros de rugosidad del AFM fue de  $\pm 0.005$  para estas mediciones.

No se hicieron mediciones del espesor de la película de las pastillas ya que no se les hizo el escalón a estas muestras.

# Capítulo 10

## Conclusiones

- Se lograron sintetizar las matrices de  $SiO_2 - PMMA$  corroboradas tanto con los espectros de absorción obtenidos y el band gap calculado con los mismos.
- Se logró que la matriz híbrida adquiriera propiedades hidrófobas al agregar la molécula orgánica de  $C_{18}H_{36}O_2$ , tanto en película delgada como en pastillas.
- La solución de ácido esteárico no es miscible en la solución del material híbrido, es por ello que se utilizó para hacer 3 diferentes recubrimientos sobre la matriz amorfa.
- Las muestras que adoptaron las mejores características de superficie hidrofóbica fueron las pastillas. Sin embargo, estas fueron las más difíciles de sintetizar, ya que se cuarteaban con mucha facilidad cuando se les agregaba la solución de ácido esteárico. El ángulo mas grande medido fue de  $105.19^\circ$  con una concentración de 0.5ml de ácido esteárico de la solución de 151 mg de ácido en 30 ml de etanol.
- De las películas delgadas, las de mayor ángulo de contacto fueron la muestra con 10 mg de ácido hecha en dip coating y presenta un ángulo de  $99.27^\circ$  donde el dato de rugosidad es de  $14.8056 \text{ nm}$  y la muestra de 20 mg de ácido hecha en Spin Coating con un ángulo de  $98.43^\circ$  donde el dato de rugosidad es de  $17.1153 \text{ nm}$ . En ambos casos, los datos de rugosidad NO son los mayores encontrados.

- Las muestras de las pastillas tienen mejores resultados en los ángulos de contacto ya que presentan los mayores índices de rugosidad a comparación de las películas. Sin embargo, el óptimo de rugosidad que dio como resultado el mayor ángulo de contacto mayor es de  $107.54nm$  mientras que el dato de mayor rugosidad fue de  $142.2825nm$
- Durante el proceso de condensación de las pastillas, es posible que la solución haya penetrado entre las grietas del material creando tensiones internas lo que agrietó las pastillas. Este fenómeno es muy difícil de controlar si a la matriz no se le da un tratamiento térmico.
- El ángulo de contacto fue consecuencia de la mezcla de dos factores. 1.- La propiedad hidrofóbica intrínseca en la molécula de  $C_{18}H_{36}O_2$  y 2.- la rugosidad que presenta cada muestra a la hora de la síntesis. Esto queda demostrado cuando se miden los ángulos de contacto de la matriz híbrida simple y la película de ácido esteárico simple. Ambos presentan un aumento en el ángulo de contacto sobre la superficie sin llegar a la clasificación hidrofóbica. Al hacer el recubrimiento con ambos materiales, los ángulos sobrepasan el valor de  $90^\circ$ , dando como resultado la superficie hidrófoba.
- Al ir aumentando la concentración de ácido esteárico en las películas y las pastillas, el ángulo de contacto aumentaba. El aumento fue bastante grande al pasar del sustrato a la matriz de  $SiO_2 - PMMA$  y de ésta, a la que está modificada con ácido. Una vez agregado el ácido a la matriz, el ángulo incrementada de forma no lineal.
- No existe un crecimiento proporcional o lineal en la propiedad hidrófoba. Esto se puede deber a los factores del viento, la forma en que se hace la película, que no esta aislada del contacto con otras partículas del medio ambiente y se ve reflejado en las imágenes del AFM. La rugosidad que se observa, no es controlada ni uniforme.
- El tamaño de la película si varia por los recubrimientos que se hacen. En general,

el espesor de las películas aumentan salvo por un valor. En las de dip coating disminuye el espesor al pasar de la matriz al primer depósito que es el de 5mg de ácido y en las de spin, disminuye al pasar del depósito de 10mg al de 20 mg. Esto puede ser tanto una consecuencia de la solución de ácido, que puede que retire un poco de material de la película híbrida o bien, un error experimental del perfilómetro.

- La espectrometría muestra los picos del  $SiO_2 - PMMA$  y del  $C_{18}H_{36}O_2$  están alrededor de los 200  $nm$  y 300  $nm$ , y se encuentran en los resultados encontrados en la literatura.
- El band gap directo calculado de la matriz  $SiO_2 - PMMA$ , coincide con los reportados en la literatura para el material sintetizado.

# Bibliografía

- [1] SIN AUTOR (1 de junio 2017). Materiales Ultrahidrofóbicos: de la naturaleza a la industria. Recuperado 2 de junio 2019, de AIMPLAS sitio Web: [https:// www.aimplas.es/blog/materiales-ultrahidrofobicos-de-la-naturaleza-a-la-industria/](https://www.aimplas.es/blog/materiales-ultrahidrofobicos-de-la-naturaleza-a-la-industria/).
- [2] GONZÁLEZ HERNÁNDEZ, J.; PÉREZ ROBLES, J.F; RUIZ, F.; MARTÍNEZ, J. R.(diciembre 2000)- Vidrios  $SiO_2$  nanocompuestos preparados por sol gel: Revisión. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de superficies y Materiales A.C, 11, 1-16. 2 junio 2019
- [3] Malkiat S.J. Lewis E.J. (2018). Understanding nanomaterials. London New York: CRC Press.
- [4] Roach,P. Shirtcliffe, N. Newton, M.I. (January 2008). Progress in superhydrophobic surface development. ResearchGate, DOI: 10.1039/b712575p, 224-240. 3 junio 2019, De The Royal Society of Chemistry 2008 Base de datos.
- [5] Salas Fumero, F. Rodríguez Arrieta, A.. (junio 2016). Descripción ultraestructural de la hoja de tres especies de aráceas (araceae) con características hidrofóbicas. Acta Microscopica, 25 No.2, 90-97.
- [6] Baselt, D.(1993). Atomic Force microscopy: Measuring intermolecular interaction forces. 10 junio 2019, de Instituto de Tecnología de California Sitio web: <https://web.archive.org/web/20060902070140/http://stm2.nrl.navy.mil/how-afm/how-afm.html#General%20concept>

- [7] Carballo, L.M. Galindo H.M.. (Diciembre de 2001). Estudio de los Procesos Sol-gel para la Obtención de un Aglutinante Apropriado para el Peletizado de Alúmina. Ingeniería e Investigación, No. 48, 57-63.
- [8] Gea P.M. (2006). <https://hera.ugr.es/tesisugr/16090925.pdf>. 10 junio 2019, de Editorial de la universidad de Granada Sitio web:  
<https://hera.ugr.es/tesisugr/16090925.pdf>
- [9] Yimsiria, M.R. Mackleyb. (7 February 2006). Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modelling. ELSEVIER, 61, 3996-3505.
- [10] Sin título. (2019). Retrieved 20 October 2019, from <http://portal.uned.es/Publicaciones/htdocs/pdf.jsp?articulo=2115112MR01L01>
- [11] Guozhong, C. (2004). Sol-Gel Films. En Nanostructures & nanomaterials(219,223). London: Imperial College Press.
- [12] sin autor, S. (2019). Stearic acid. Retrieved 21 October 2019, from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Stearic-acid>
- [13] Landau, L., Levich, B. (2019). Dragging of a liquid by a moving plate [Ebook] (pp. 141-153). I nsti tu te of Colloid Chemistry and Electrochemistry .: Academy of Sciences of the USSR,. Retrieved from <http://file:///C:/Users/Admin/Downloads/document.pdf>
- [14] Perkampus, H. (2012). Uv-vis spectroscopy and its applications (pp. 1-5). Dusseldorf: Springer-Verlag Berlin An.
- [15] Wright, J., Sommerdijk, N. (2001). Sol-Gel Materials Chemistry and Applications (4th ed., pp. 15-18). Great Britain: Taylor & Francis.
- [16] Laboratorio Central - IFUAP. (2019). Retrieved 28 October 2019, de [http :  
//www.ifuap.buap.mx/laboratorios/central\\_per\\_filometria.php](http://www.ifuap.buap.mx/laboratorios/central_per_filometria.php)

- [17] Rodríguez Mellado, J., Galvín, R. (1999). Físicoquímica de aguas (3rd ed., pp. 355-357). Madrid, España: Díaz de Santos.
- [18] Aulton, M. (2004). Farmacia: La ciencia del diseño de las formas farmacéuticas (2nd ed., pp. 64-65.). Reino Unido: ELSEIVER.
- [19] Yuan Y., Lee TR (2013) Ángulo de contacto y propiedades humectantes. En: Bracco G., Holst B. (eds) Surface Science Techniques. Serie Springer en Ciencias de la superficie, vol 51. Springer, Berlín, Heidelberg
- [20] Cañas Mendoza, Luz Neira, Gustavo. (2007). PROCEDIMIENTO PARA MEDIR ÁNGULOS DE CONTACTO EN SÓLIDOS PARTICULADOS FINOS Procedure to measure contact angles in fine divided solids. Scientia et Technica Año XIII, No 36, Septiembre de 2007. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701. 36. 833-838.
- [21] Wang, S., Jiang, L. (2019). Definition of Superhydrophobic States. Retrieved 28 October 2019, from <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200700934>
- [22] Solano Perez, J., Lima Santos, F., Vazquez, E., Rodriguez Lelis, J., Trejo Andrade, J. (2009). TENSÍMETRO DIGITAL PARA MEDIR ÁNGULOS DE CONTACTO LÍQUIDO-SÓLIDO. Retrieved 28 October 2019, from [http://somim.org.mx/memorias/memorias2009/pdfs/A3/A3\\_42.pdf](http://somim.org.mx/memorias/memorias2009/pdfs/A3/A3_42.pdf)
- [23] Harper, C., Petrie, E. (2003). Plastics materials and processes (pp. 7-9). Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience.
- [24] Russell, P., Batchelor, D., Thornton, J. SEM and AFM: Complementary Techniques for High Resolution Surface Investigations. Retrieved 29 October 2019, from <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/3209/34095-4.pdf?sequence=4&isAllowed=y>
- [25] Gao, L., Lemarchand, F., Lequime, M. (2019). Refractive index determination of SiO<sub>2</sub> layer in the UV/Vis/NIR range: spectrophotometric reverse

- engineering on single and bi-layer designs. Retrieved 31 October 2019, from <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1015.3034rep=rep1type=pdf>
- [26] Alghdeir, M., Mayya, K., Dib, M., Alghoraibi, I. (2017). Characterization of SiO<sub>2</sub>/ LDPE Composite Barrier Films. Retrieved 31 October 2019, from [https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol9/vol9\\_N7/225-JMES-4000-Alghdeir.pdf](https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol9/vol9_N7/225-JMES-4000-Alghdeir.pdf)
- [27] Chiromawa, N., Kamarulazizi, I. (2015). Effects of poly (methyl methacrylate) PMMA, film thickness in the Light Transmission through SiO<sub>2</sub> for Applications in Solar Cells Technology. Retrieved 31 October 2019, from [http://www.ijeit.com/Vol%205/Issue%201/IJEIT1412201507\\_21.pdf](http://www.ijeit.com/Vol%205/Issue%201/IJEIT1412201507_21.pdf)
- [28] Kumar, K Santhosh Kumar, Vijay Paik, Pradip. (2013). Review Article Recent Advancement in Functional Core-Shell Nanoparticles of Polymers: Synthesis, Physical Properties, and Applications in Medical Biotechnology. Journal of Nanoparticles. 2013. 10.1155/2013/672059
- [29] kubelkDai S, Pan X, Ma L, Huang X, Du C, Qiao Y and Wu Z (2018) Discovery of the Linear Region of Near Infrared Diffuse Reflectance Spectra Using the Kubelka-Munk Theory. Front. Chem. 6:154. doi: 10.3389/fchem.2018.00154
- [30] Dos Santos, S., Gonçalves, D. (2016). Cambios en la mojabilidad en superficies de madera tratadas termicamente: Ángulo de contacto y energía libre superficial. Retrieved 5 November 2019, from <https://www.redalyc.org/pdf/485/48545017015.pdf>
- [31] Trejo Garcia, P., Palomino Merino, M., De la Cruz Quiroga, J., Espinosa Rosales, J., Aceves, R., Moreno Barbosa, E., Portillo Moreno, O. (2018). Luminescent Properties of Eu<sup>3+</sup>-Doped Hybrid SiO<sub>2</sub>-PMMA Material for Photonic Applications [Ebook] (pp. 1-10). Puebla Puebla: MDPI. Retrieved from [http://file:///C:/Users/Admin/Downloads/micromachines-09-00441%20\(1\).pdf](http://file:///C:/Users/Admin/Downloads/micromachines-09-00441%20(1).pdf)

- [32] Soni, G., Srivastava, S., Soni, P., Kalotra, P., Vijay, Y. (2018). Effect of temperature on optical properties of PMMA/SiO<sub>2</sub> composite thin film [Ebook] (pp. 4-5). Jaipur India: AIP Conference Proceedings. Retrieved from <https://www.proxydgb.buap.mx:2342/doi/pdf/10.1063/1.5032959?class=pdf>
- [33] Soni, G., Srivastava, S., Soni, P., Kalotra, P., Materials Research Express. (2018). Optical, mechanical and structural properties of PMMA/SiO<sub>2</sub> nano-composite thin films [Ebook] (5th ed., pp. 1-9). Jaipur India. Retrieved from <https://www.proxydgb.buap.mx:2307/article/10.1088/2053-1591/aaa0f7/pdf>
- [34] Kittel, C. (2018). Introducción a la física del estado sólido (2nd ed., pp. 380-382). Barcelona: Reverté.