



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

INGENIERÍA EN MATERIALES

**Diseño biomimético y procesamiento por
impresión 3D de plantillas con morfología de piel
de tiburón como potencial aplicación en
recubrimientos protectores**

TESIS PROFESIONAL

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIATURA EN INGENIERÍA EN MATERIALES

PRESENTA:

VERÓNICA ARROYO SÁNCHEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. JENARO LEOCADIO VARELA
CASELIS

CO-DIRECTOR DE TESIS: DR. MARCO ANTONIO
MORALES SÁNCHEZ

PUEBLA, PUE.

Septiembre 2021



**Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“DISEÑO BIOMIMETICO Y PROCESAMIENTO POR
IMPRESIÓN 3D DE PLANTILLAS CON
MORFOLOGÍA DE PIEL DE TIBURÓN COMO
POTENCIAL APLICACIÓN EN RECUBRIMIENTOS
PROTECTORES”**

TESIS PROFESIONAL

Para obtener el Título de:

Licenciatura en Ingeniería en Materiales

Presenta:

VERÓNICA ARROYO SÁNCHEZ

**Director de Tesis: DR. JENARO LEOCADIO
VARELA CASELIS**

**Co-Director de Tesis: DR. MARCO ANTONIO
MORALES SÁNCHEZ**

Puebla, Pue. Septiembre 2021

COPIA DE HOJA DE REGISTRO DE TEMA



Oficio No. FIQ/AC/233/2020
Asunto: Modificación de Tema de Tesis

C. VERÓNICA ARROYO SÁNCHEZ
PASANTE DE LA LICENCIATURA
EN INGENIERÍA EN MATERIALES
PRESENTE:

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación de la modificación del tema de tesis de la Licenciatura en Ingeniería en Materiales cuyo título es el siguiente:

**"DISEÑO BIOMIMÉTICO Y PROCESAMIENTO POR IMPRESIÓN 3D DE
PLANTILLAS CON MORFOLOGÍA DE PIEL DE TIBURÓN COMO POTENCIAL
APLICACIÓN EN RECUBRIMIENTOS PROTECTORES"**

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA

Director de Tesis: Dr. Jenaro Leocadio Varela Casells

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **ÚNICAMENTE POR UN AÑO**

Atentamente
"Pensar bien, para vivir mejor"
H. Puebla de Z., 28 de septiembre de 2020


M.I.C. MA. GPE. TITA VÁZQUEZ E. DE LOS MONTEROS
SECRETARIA ACADÉMICA

C.c.p. Director de Tesis: Dr. Jenaro Leocadio Varela Casells
C.c.p. Archivo.

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue., C. P. 72590
Tel. (212) 229 18 00
Ext. 7250 y 7251



Oficio No. FIQ/AC/233/2021
Asunto: Modificación de Tema de Tesis

**C. VERÓNICA ARROYO SÁNCHEZ
PASANTE DE LA LICENCIATURA
EN INGENIERÍA EN MATERIALES
P R E S E N T E:**

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación de la modificación del tema de tesis de la Licenciatura en Ingeniería en Materiales cuyo título es el siguiente:

**"DISEÑO BIOMIMÉTICO Y PROCESAMIENTO POR IMPRESIÓN 3D DE PLANTILLAS
CON MORFOLOGÍA DE PIEL DE TIBURÓN COMO POTENCIAL APLICACIÓN EN
RECUBRIMIENTOS PROTECTORES"**

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA

Director de Tesis: Dr. Jenaro Leocadio Varela Casella
Co-Director: Dr. Marco Antonio Morales Sánchez

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **ÚNICAMENTE POR SEIS MESES**

Atentamente
"Pensar bien, para vivir mejor"
H. Puebla de Z., 17 de agosto de 2021

DRA. VALERIA JORDANA GONZALEZ GONZALEZ
SECRETARIA ACADÉMICA

C.c.p. Director de Tesis: Dr. Jenaro Leocadio Varela Casella
C.c.p. Co-Director: Dr. Marco Antonio Morales Sánchez
C.c.p. Archivo

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C. P. 72500
01 (221) 29156-00
Eds. 7150 y 7131

Índice de contenido

Introducción	9
Objetivo general	11
Objetivos específicos.....	11
Capítulo 1	12
1.1 Recubrimientos.....	12
1.2 Recubrimientos nanocompuestos	13
1.3 Recubrimiento híbrido orgánico-inorgánico	14
1.4 Proceso sol-gel de recubrimientos híbridos.....	15
1.5 Recubrimientos biomiméticos.....	18
1.6 Estructura piel de tiburón.....	22
1.7 Métodos de bioreplicación de piel de tiburón.....	25
1.8 Modelación de la Ecuación de Ginzburg-Landau en una dimensión	28
1.9 Método de diferencia finita.....	30
1.10 Diseño asistido por computadora	32
Capítulo 2	34
Metodología.....	34
2.1 Materiales.....	36
2.2 Síntesis de materiales sol-gel.....	36
2.3 Síntesis de soluciones para recubrimiento	37
2.5 Caracterización de los Recubrimientos	39
Capítulo 3	40
Resultados y discusión.....	40
3.1 Modelación de la estructura de la piel de tiburón	40
3.2 Solución numérica de la ecuación del modelo matemático	41
3.3 Resultados de la simulación computacional	44

3.4 Impresión 3D de la plantilla con morfología de piel de tiburón (PMMA)	45
3.5 Microscopía óptica de los recubrimientos sintetizados en los sustratos metálicos	47
3.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica de los recubrimientos sintetizados en los sustratos metálicos	50
Discusión de resultados.....	54
Conclusiones	55
Bibliografía.....	57

Índice de figuras

Figura 1. 1 Representación esquemática de la formación de enlaces covalentes entre un sustrato metálico y un recubrimiento sol-gel basado en sílice.....	16
Figura 1. 2 Esquema de las reacciones comunes durante el proceso sol-gel.....	18
Figura 1. 3 A) Tiburón considerado como uno de los animales marinos más veloces y B) Traje de baño cuyo material fue inspirado por la textura de la piel de tiburón....	20
Figura 1. 4 (Derecha) Micrografía electrónica de barrido de dentículos dérmicos de la región dorsal, lateral y ventral del cuerpo entre la aleta pectoral y la aleta dorsal (B1, B2, B3), de un tiburón mako hembra de aleta corta de 192 cm TL <i>Isurus oxyrinchus</i>	23
Figura 1. 5 Estrategia de trabajo	35
Figura 1. 6 Diagrama del proceso de síntesis y aplicación del recubrimiento híbrido epoxi-sílice y plantilla con morfología de piel de tiburón	38
Figura 1.7 Patrones obtenidos mediante simulación de la ecuación de Ginzburg-Landau compleja en una dimensión en Python.....	45
Figura 1.8 Selección de patrones con similitud al dentículo de un tiburón.....	46
Figura 1.9 Proceso utilizado para la obtención de plantilla con morfología de piel de tiburón para impresión 3D.....	47
Figura 2 Plantilla de impresión con dentículos de tres diferentes tamaños resultado del modelo de simulación de la ecuación de Ginzburg-Landau compleja.....	48
Figura 2.1 Impresión de plantilla con morfología de piel de tiburón en impresora Little monster.....	49
Figura 2.2 Recubrimientos sintetizados en los sustratos metálicos: A) RH, B) RHI, C) RHIHP, D) RHIHT.....	50
Figura 2.3 Microscopía Óptica de recubrimiento RHIHT.....	51
Figura 2.4 Microscopía Óptica de recubrimiento RHIHP.....	52
Figura 2.5 Microscopía Óptica del recubrimiento RHI.....	53

Figura 2.6 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica de los recubrimientos RH, RHI, RHIHP y RHIHT a diferentes tiempos de inmersión en la solución de NaCl al 5% en peso, A) 0 horas, B) 48 horas, C) 96 horas y D) 120 horas.....55

Figura 2.7 Fotografías de los recubrimientos en los sustratos metálicos A) RH, B) RHI, C) RHIHP, D) RHIHT durante la espectroscopia de impedancia electroquímica a 96 horas56

Introducción

Una de las alternativas para controlar el proceso de degradación en diversos materiales es mediante la aplicación de recubrimientos. Específicamente en el caso de los metales, la aplicación de un recubrimiento permite mitigar la corrosión por un determinado tiempo, dependiendo de la calidad del recubrimiento. En la actualidad no existe ningún recubrimiento que sea cien por ciento impermeable, es por esta razón que se continúa investigando para mejorar los procesos y desarrollo de nuevos materiales en la síntesis de nuevos recubrimientos con el objetivo de aumentar el tiempo de vida de los recubrimientos.

La corrosión es la degradación de las propiedades o la masa de un material a lo largo del tiempo debido a los efectos ambientales [1]. La corrosión del metal es un problema grave, tanto económico como operacional, para los sistemas de ingeniería tales como aviones, automóviles, tuberías y embarcaciones navales. Sin embargo a pesar de los muchos avances en la ciencia y la tecnología de prevención y control de la corrosión, el fenómeno de la corrosión continúa planteando una gran preocupación para muchas industrias en todo el mundo.

En general, la corrosión se puede prevenir mediante modificaciones adecuadas en el material, por ejemplo seleccionando la materia prima más resistente a la corrosión, al medio ambiente, empleando la adición de inhibidores y modificando las superficies del material mediante recubrimientos [2]; por ejemplo aplicado pinturas, pigmentos y recubrimientos orgánicos para prevenir la corrosión del metal. En consecuencia, los polímeros conjugados, la resina epoxi, los fenólicos, los polímeros acrílicos y muchos termoplásticos se han utilizado para inhibir la corrosión, así como matrices poliméricas con nanocomponentes como fullereno, nanodiamante, grafeno, óxido de grafeno, nanotubos de carbono, nanocapas y partículas inorgánicas para aprovechar las valiosas propiedades de protección contra la corrosión del nanocompuesto [3].

Por ello con el objetivo de evitar el proceso de corrosión, el presente trabajo busca sintetizar recubrimientos híbridos orgánico-inorgánico con una superficie bioinspirada en la piel de tiburón; usando la técnica sol-gel [4], se sintetizan los recubrimientos híbridos-orgánicos para incorporar sílice y proporcionar estabilidad térmica, resistencia química y robustez a la matriz polimérica. Además la sílice aumenta el efecto barrera de la matriz polimérica logrando una protección anticorrosión excepcional para los sustratos metálicos [5].

Debido a la evolución, todas las criaturas vivientes poseen estructuras únicas para adaptarse al entorno, por ejemplo los tiburones que han desarrollado estructuras de superficie multifuncionales que les permiten nadar de forma rápida y eficiente bajo el agua y al mismo tiempo resistir la adhesión de especies incrustantes en su piel [6]. Es por esto que el presente trabajo emplea la simulación matemática para obtener los patrones de la piel de tiburón para ser impresos en 3D, y proporcionar un acabado superficial a los recubrimientos híbridos orgánico-inorgánico sintetizados mediante el proceso sol-gel, para mimetizar el mecanismo de defensa de esta especie ante la incrustación con la que se prevé aumentar la vida útil del recubrimiento e incrementar la protección de sustratos metálicos.

Objetivo general

Modelar matemáticamente utilizando la ecuación de Ginzburg-Landau compleja unidimensional, simular por computadora, obtener un molde de la estructura de la piel de tiburón y proponer una ruta de síntesis del sistema plantilla-recubrimientos híbrido orgánico-inorgánico.

Objetivos específicos

1. Modelar matemáticamente la piel de tiburón empleando el modelo tipo Ginzburg-Landau compleja.
2. Establecer parámetros experimentales a partir del modelo matemático: amplitud, frecuencia de osciladores, espacio y tiempo.
3. Resolver numéricamente las ecuaciones del modelo matemático de la piel de tiburón.
4. Simular computacionalmente las ecuaciones del modelo matemático de la piel de tiburón para obtener por impresión 3D una superficie polimérica que mimetiza esta superficie.
5. Realizar por impresión 3D con tecnología de Modelado por deposición fundida.
6. Caracterizar los resultados obtenidos por impresión 3D con microscopía óptica.
7. Diseñar una ruta de síntesis para los recubrimientos híbridos orgánico-inorgánico en acoplamiento con la textura de piel de tiburón obtenida por la impresión 3D.

Capítulo 1

1.1 Recubrimientos

Un recubrimiento es una mezcla homogénea de productos que una vez aplicada y seca se transforma en una película continua y con las características para las que ha sido concebida [7].

Los recubrimientos y revestimientos mantienen la capacidad funcional de estructuras y equipos para soportar cargas, mantener dimensiones, almacenar y transportar líquidos y gases, etc. Sin embargo, además, los recubrimientos pueden preservar la apariencia cosmética, que a menudo es una preocupación importante para las estructuras y equipos expuestos habitualmente a la vista del público. Los recubrimientos orgánicos actúan principalmente como una barrera física entre el sustrato y el ambiente corrosivo, pero también pueden servir como depósito para compuestos inhibidores. Los recubrimientos metálicos también actúan como una barrera física resistente a la corrosión, pero pueden proporcionar, además, protección catódica de sacrificio a las áreas adyacentes expuestas de un sustrato metálico de composición diferente [8], rescatando así, dos funciones y usos principales de los recubrimientos, por un lado pueden ser decorativos: incorporando color, imagen o textura a sustratos metálicos para mejorar su aspecto visual, como también pueden ser protectores: confiriendo a las superficies tratadas, resistencia a agentes físicos-químicos, como la corrosión, ataques químicos, inmersión en agua, a los rayos ultravioleta, a altas temperaturas, así como resistencia al ataque de agentes biológicos como, moho, bacterias, etc.

La protección contra la corrosión mediante recubrimientos puede ser pasiva (proporcionando solo un efecto barrera) o activa (se incorporan inhibidores de corrosión en los recubrimientos) o una combinación de ambos [2].

Hay tres clases generales de recubrimientos: recubrimientos orgánicos [9], inorgánicos y avanzados [10], sin embargo, los recubrimientos protectores a menudo se refieren a sistemas multifuncionales integrados que pueden combinar más de un tipo de recubrimientos [11].

Un recubrimiento orgánico consiste en un material donde el ligante es orgánico y que se aplica sobre un sustrato para protegerlo. Normalmente, estos recubrimientos suelen estar formados por un ligante o soporte, un entrecruzante y pigmentos o cargas, aunque se les puede incluir, a fin de modificar las propiedades del sistema, otros componentes como plastificantes, catalizadores, etc. El soporte, habitualmente es un polímero de relativo bajo peso molecular. A diferencia de un recubrimiento inorgánico, hechos de compuestos naturales de los estratos de la tierra, como el cuarzo, minerales y colorantes minerales inorgánicos [12]; sin embargo es común el ver el desarrollo de recubrimientos orgánicos–inorgánicos, llamados híbridos, los cuales son materiales que tiene una morfología nanofásica, donde una fase orgánica está estrictamente interconectada con una inorgánica. Como consecuencia, las propiedades de estos híbridos no son solo la suma de las contribuciones individuales de las fases orgánicas e inorgánicas, ya que el papel que ejercen sus interfaces internas puede volverse importante y predominante. Por lo tanto, las propiedades generales y el comportamiento de los materiales híbridos están estrictamente relacionados con la morfología de las interfaces y las nanofases [13]. Un ejemplo de los recubrimientos híbridos inorgánicos-orgánicos consiste en una fase orgánica polimérica y fase inorgánica preparada mediante reacciones sol-gel.

1.2 Recubrimientos nanocompuestos

Los materiales nanocompuestos se forman cuando dos o más materiales o fases se utilizan juntas para dar una combinación de propiedades que no se pueden lograr de otra manera, sus características morfológicas en la nanoescala (generalmente menores de 100 nm) en al menos una dimensión se denominan nanomateriales. La propiedad general de un material nanoestructurado depende esencialmente de parámetros como el tamaño y la distribución de las fases constituyentes, la naturaleza de los límites del grano y la interacción entre las fases [2].

En un material nanocompuesto la fase dispersa consiste en partículas a nanoescala distribuidas en una fase matriz, que se entiende como fase continua, estas pueden presentar conectividad, que se refiere a la forma en que dos o más fases están interconectadas en el material compuesto. Los materiales compuestos suelen clasificarse en función de la forma o la naturaleza de la fase dispersa, por ejemplo, materiales nanocompuestos con partículas, filamentos o con fibras. La unión entre partículas, filamentos o fibras y la matriz es muy importante, en los materiales compuestos estructurales se usan moléculas poliméricas conocidas como agentes de acoplamiento; estas moléculas forman enlaces con la fase dispersa y se integran también en la fase continua [14].

1.3 Recubrimiento híbrido orgánico-inorgánico

Un material híbrido es cualquier material que está formado por dos componentes, un orgánico y un inorgánico, además el componente inorgánico es sintetizado in situ, de esta forma ambos componentes están unidos por medio de enlaces químicos. Los componentes que constituyen los híbridos podrían ser moléculas, oligómeros y polímeros. [15].

1.4 Proceso sol-gel de recubrimientos híbridos

El proceso sol-gel para producir recubrimientos híbridos (en comparación con otros métodos) tiene varias ventajas claras. El proceso a menudo se clasifica como tecnología "verde", porque utiliza compuestos que no introducen impurezas en el producto final, no contiene residuos, excluye la etapa de lavado y la temperatura de procesamiento es generalmente baja, a menudo cerca de la temperatura ambiente. Además, los materiales con una alta porosidad específica y un área superficial específica se pueden obtener fácilmente mediante el método sol-gel, que también permite la incorporación de varias sustancias adicionales, como los inhibidores de corrosión y las bajas temperaturas de síntesis minimizan la volatilización térmica y la degradación de las especies atrapadas [4], otra ventaja de los recubrimientos sol-gel es la formación de fuertes enlaces Van der Waals entre las moléculas de polímero y la superficie metálica. Estos enlaces pueden transformarse en enlaces covalentes Me-O-Si o Me₁ O-Me₂ estables durante la etapa de secado de la película como se muestra en la Figura 1.1

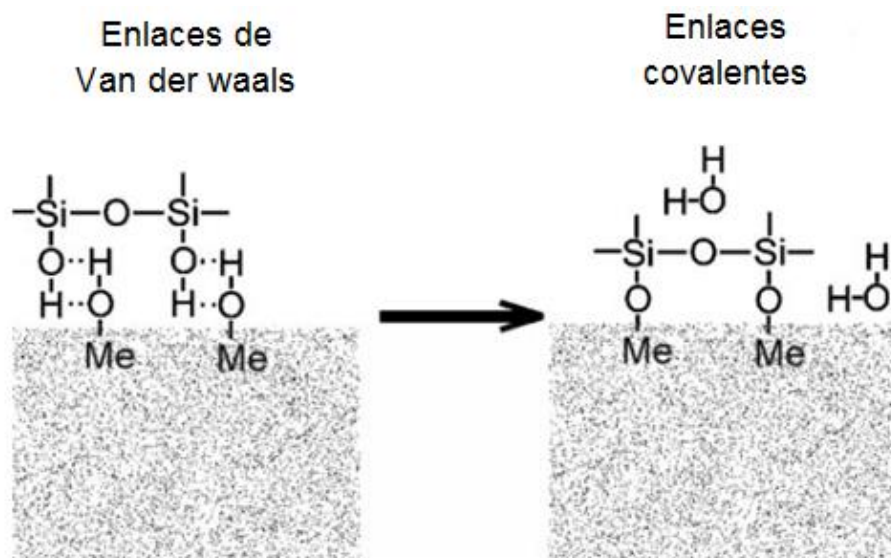


Figura 1. 1 Representación esquemática de la formación de enlaces covalentes entre un sustrato metálico y un recubrimiento sol- gel basado en sílice [16].

Esta interfaz no solo es estable sino que también tiene cierta capacidad de renovación. Los enlaces Me – O – Al hidrolizados pueden formarse nuevamente, de acuerdo con la ley de acción de masa y equilibrio termodinámico, reduciendo la propagación de corrosión [16].

El proceso sol-gel puede describirse como la creación de una red de óxidos mediante reacciones de condensación progresiva de precursores moleculares en un medio líquido, esta tecnología permite la síntesis de cerámicas homogéneas tanto de grano fino como de grano grueso y ofrece control de pureza química y cristalina [12]. La función del sol inorgánico es: aumentar la adhesión entre metales y recubrimientos híbridos; ser utilizado como promotores de adhesión para pretratamientos de metales y mejorar el rendimiento integral del polímero en recubrimientos híbridos, mientras que la presencia de componentes orgánicos en la fase de secado (sol) forma películas densas y reduce la porosidad del recubrimiento, lo que hace que la red de la fase del gelado sea más flexible y menos propensa a agrietarse durante el proceso de secado posterior [17].

Básicamente, hay dos formas de preparar recubrimientos de sol-gel: el método inorgánico y el método orgánico. El método inorgánico implica la evolución de redes a través de la formación de una suspensión coloidal (generalmente óxidos) y gelificación del sol (suspensión coloidal de partículas muy pequeñas, 1–100 nm) para formar una red en fase líquida continua. Sin embargo el método más utilizado es el enfoque orgánico, que generalmente comienza con una solución de metal monómero o precursores de alcóxido de metaloide $M(OR)_n$ en un alcohol u otro solvente orgánico de bajo peso molecular. Aquí, M representa un elemento formador de red, como Si, Ti, Zr, Al, Fe, B, etc. y R es típicamente un grupo alquilo (C_xH_{2x+1}).

En general, la formación de sol-gel se produce en cuatro etapas: (a) hidrólisis, (b) condensación y polimerización de monómeros para formar cadenas y partículas, (c) crecimiento de las partículas, (d) aglomeración de las estructuras del polímero seguido por la formación de redes que se extienden por todo el medio líquido dando como resultado un engrosamiento, que forma un gel. De hecho, las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren simultáneamente una vez que se ha iniciado la reacción de hidrólisis [18].

Las reacciones comunes que tienen lugar durante el proceso sol-gel se muestran en el siguiente esquema:

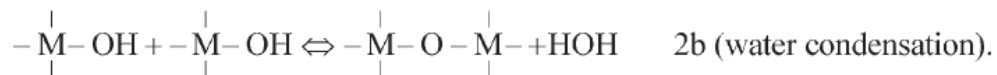


Figura 1.2 Esquema de las reacciones comunes durante el proceso sol-gel [16].

El reemplazo de los grupos alcóxido ($-OR$) con grupos hidroxilo (OH) ocurre durante la etapa de hidrólisis (1) debido a la interacción de las moléculas de alcóxido con el agua. La segunda etapa de la ruta sol-gel es la condensación de dos grupos $-OH$ (2b) o $-OH$ con el grupo $-OR$ (2a), que produce enlaces $M - O - M$ y agua o alcohol, respectivamente.

Una vez preparada la soluciones sol-gel las películas protectoras contra la corrosión se pueden depositar utilizando diferentes métodos comunes, que incluyen pulverización, inmersión y centrifugado, continuando con el secado de la película sol-gel, donde particularmente para recubrimientos formulados en acero inoxidable, se utilizan comúnmente dos diferentes formas, el primer tipo de tratamiento posterior a la deposición de las películas derivadas de sol-gel es el recocido a alta temperatura, mediante este procedimiento, el sustrato recubierto se calienta a altas temperaturas (alrededor de 900 °C) en aire. Durante el calentamiento de los recubrimientos sol-gel se producen diferentes procesos: la evaporación del solvente y la policondensación continua que ocurren a 100–200 °C; la descomposición oxidativa de los compuestos orgánicos y el colapso de los poros pequeños tiene lugar a 300–500 °C; el colapso de poros más grandes ocurre después de calentar películas cerámicas derivadas de sol-gel a temperaturas de alrededor de 700-900 °C. Sin embargo, la velocidad de calentamiento también es un factor importante que puede influir significativamente en las propiedades estructurales y de protección contra la corrosión de las películas finales. Por lo tanto, la disminución de la velocidad de calentamiento conduce a la formación de recubrimientos más compactos con mejores propiedades de barrera. En el segundo caso, la película derivada de sol-gel se seca a bajas temperaturas (menor de 200 °C), usado principalmente para el curado de recubrimientos híbridos derivados de sol-gel modificados orgánicamente, donde no solo se produce la evaporación del disolvente durante esta etapa de secado, sino también la gelificación y la contracción adicional del gel formado, obteniendo películas compactas libres de grietas, que dependiendo de la composición y el grosor de la película, se pueden formar en la parte superior de sustratos metálicos utilizando este procedimiento [14].

1.5 Recubrimientos biomiméticos

La superficie (y sub-superficie) de un organismo, también llamada piel, es una interfaz importante entre un organismo y su entorno, y cumple una función crítica en el proceso de adaptación y supervivencia. Las superficies de la piel interactúan con

factores ambientales agresivos como la temperatura, la humedad, agentes abrasivos como arena y hielo, pH, bacterias y virus, superficies ligeras, abrasivas de apareamiento o súper lisas, etc. y sus combinaciones. Para combatir estos factores agresivos, las superficies de la piel han desarrollado arquitecturas de diseño únicas que logran propiedades multifuncionales que incluyen (pero no se limitan a) adhesión, hidrofobicidad, hidrofilia, gestión térmica, antirreflejo, colores estructurales y visión esférica; estas propiedades específicas son resultado de combinar texturas, formas y tamaños característicos, su relación de aspecto, su periodicidad, su orientación y direccionalidad, y sus disposiciones jerárquicas y materiales químicos para explotar las leyes clásicas de la física.

Debido a las demandas de los consumidores para una mayor eficiencia y durabilidad en el rendimiento y la sostenibilidad de los productos ofrecidos, las funciones de superficie se han convertido en importantes características para diseñar y fabricar productos avanzados y basado en la literatura de múltiples texturas bioinspiradas. Las superficies biomiméticas naturales tienen las ventajas de la micro / nano rugosidad y las características de energía libre minimizadas que pueden motivar la fabricación dinámica de superficies antiincrustantes superhidrófobas.

Existen numerosos ejemplos de la naturaleza como la hoja de loto que es bien conocida por sus propiedades de autolimpieza superhidrofóbicas, que están habilitadas por la disposición aleatoria y jerárquica de nódulos y pelos a escalas de micro y sub micrones. Otro caso son los insectos servales y animales como escarabajos, moscas, arañas y lagartijas que tienen mecanismos de adhesión en sus estructuras de fijación terminales peludas que facilitan el agarre en una variedad de superficies mientras caminan, incluso, sobre sustratos lisos como el vidrio.

Además muchas especies de reptiles, como las serpientes, han evolucionado para tener escamas ordenadas en su superficie ventral (región del vientre) que ayudan a una locomoción efectiva. Las escamas en las serpientes son diferentes en forma y

tamaño dependiendo de la ubicación en la que se encuentran en el cuerpo. Por lo general, estas escamas están formadas por microfibrillas y dentículos dispuestos de forma periódica, además las escamas ventrales en el cuerpo principal de una serpiente tienen forma hexagonal, una forma característica común en muchos sistemas naturales que permite el empaquetamiento más eficiente de manera repetitiva.

Un ejemplo natural antiincrustante y de reducción de resistencia, se puede observar en las especies marinas como las conchas de moluscos y los tiburones, que han desarrollado estructuras de superficie multifuncionales que permiten una rápida y eficiente natación bajo el agua, al tiempo que resiste la adhesión de especies incrustantes en su piel [19]., razón por la cual ya se han desarrollado productos con el acabado superficial de esta especie, por ejemplo el traje de baño de la marca Speedo modelo Fastskin FSII, que imita la piel de tiburón, pues debido a la resistencia que se produce cuando un objeto viaja por agua, Fastskin está fabricado con aristas que emulan las escamas del tiburón, con unas partes más rugosas y otros más suaves que se van combinando. El modelo reduce la turbulencia y ayuda al nadador a desplazarse con más soltura porque corta la resistencia del agua. El traje de baño tiene crestas de forma triangular (ver Figura 1.3) alineadas en paralelo a la corriente, con lo que el agua solo toca los vértices, reduciendo el contacto entre el nadador y el agua.

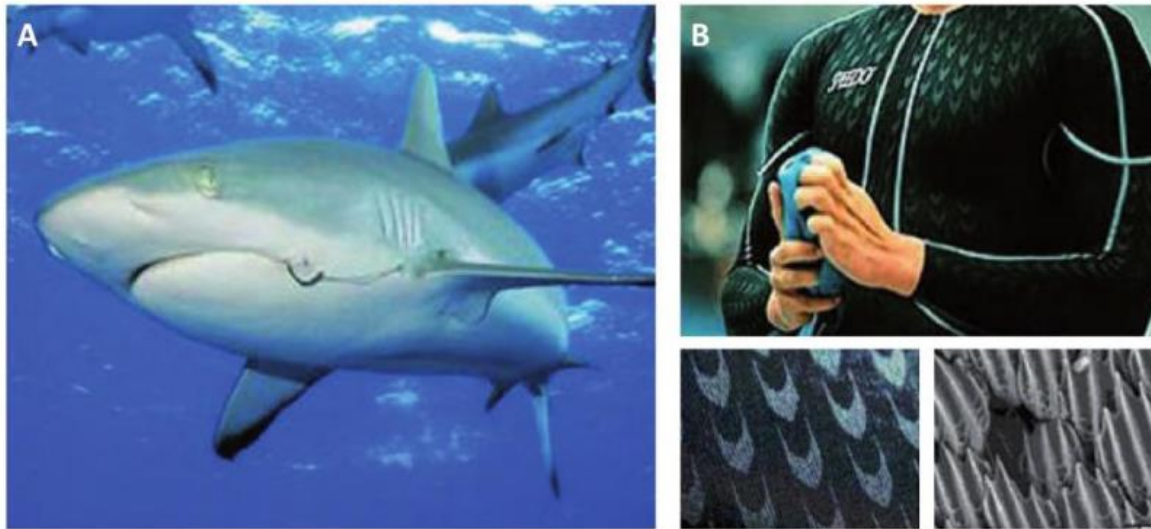


Figura 1.3 A) Tiburón considerado como uno de los animales marinos más veloces y B) Traje de baño cuyo material fue inspirado por la textura de la piel de tiburón [17].

La biomimética sigue los principios de la vida, los cuales instruyen a: construir de abajo hacia arriba, el autoensamble, optimizar en lugar de maximizar, usar energía libre, acepta la diversidad, adaptarse y evolucionar, usar procesos y materiales amigables a la vida, entablar relaciones simbióticas y mejorar la biosfera [17] y usar las texturas de superficie, incluidas sus arquitecturas de diseño, materiales y funcionalidades, ofrecen un mecanismo importante como herramienta para realizar la próxima generación de productos funcionales en múltiples sectores industriales.

Las diversas texturas descubiertas en los organismos biológicos ofrecen una plataforma bien establecida para la ingeniería de superficies funcionales usando materiales novedosos y estrategias naturales que involucran la combinación de características: formas, tamaños, escalas de longitud de organización jerárquica, relaciones de aspecto, isotropía/anisotropía, selectividad de región y muchos más.

La mayoría de las mediciones y conclusiones en la literatura sobre superficies bioinspiradas (especialmente en lo que respecta a distancias, alturas, relación de aspecto y otras) se basan en la tecnología de microscopio electrónico de barrido

(SEM), sin embargo también hay otras técnicas como, microscopía óptica o la microscopía de sonda de escaneo (SPM), la cual es una rama de la microscopía que forma imágenes de superficies utilizando una sonda física que escanea la muestra. Comúnmente, se utiliza un circuito de retroalimentación para mantener una fuerza constante u otro fenómeno físico entre la muestra y la sonda. En los casos en que la fuerza se mantiene constante, la técnica se llama AFM (Microscopía de Fuerza Atómica).

Estas mediciones son los que permiten realizar la bioreplicación de las superficies bioinspiradas y entre los cuales, hay procesos de fabricación de arriba hacia abajo, como la litografía y el grabado, así como la textura de la superficie con láser (LST) que se utilizan comúnmente para fabricar superficies texturizadas bioinspiradas, ya que el tamaño y la distribución de las características de escala de micras se pueden replicar fácilmente con precisión.

Las muestras poliméricas se pueden preparar utilizando la técnica de moldeo a partir de moldes micropatricados que generalmente se crean utilizando litografía y métodos de grabado. También se ha documentado y probado patrones de textura similares de inspiración biológica fabricados utilizando una configuración de micro-fresado en acero endurecido para herramientas en condiciones secas y lubricadas [20].

1.6 Estructura piel de tiburón

Las características de la superficie de la piel de tiburón son ampliamente estudiadas por sus propiedades antiincrustantes y reductoras de arrastre.

La piel de tiburón está compuesta por una subcapa de colágeno y la epidermis que está cubierta con escamas minúsculas conocidas como escamas placoides o dentículos dérmicos debido a su carácter de diente. Cada escama tiene una cubierta dura y enameloides y está asegurada en la base de la escala al estrato esponjoso subyacente de la dermis [21], como se muestra en la Figura 1.4

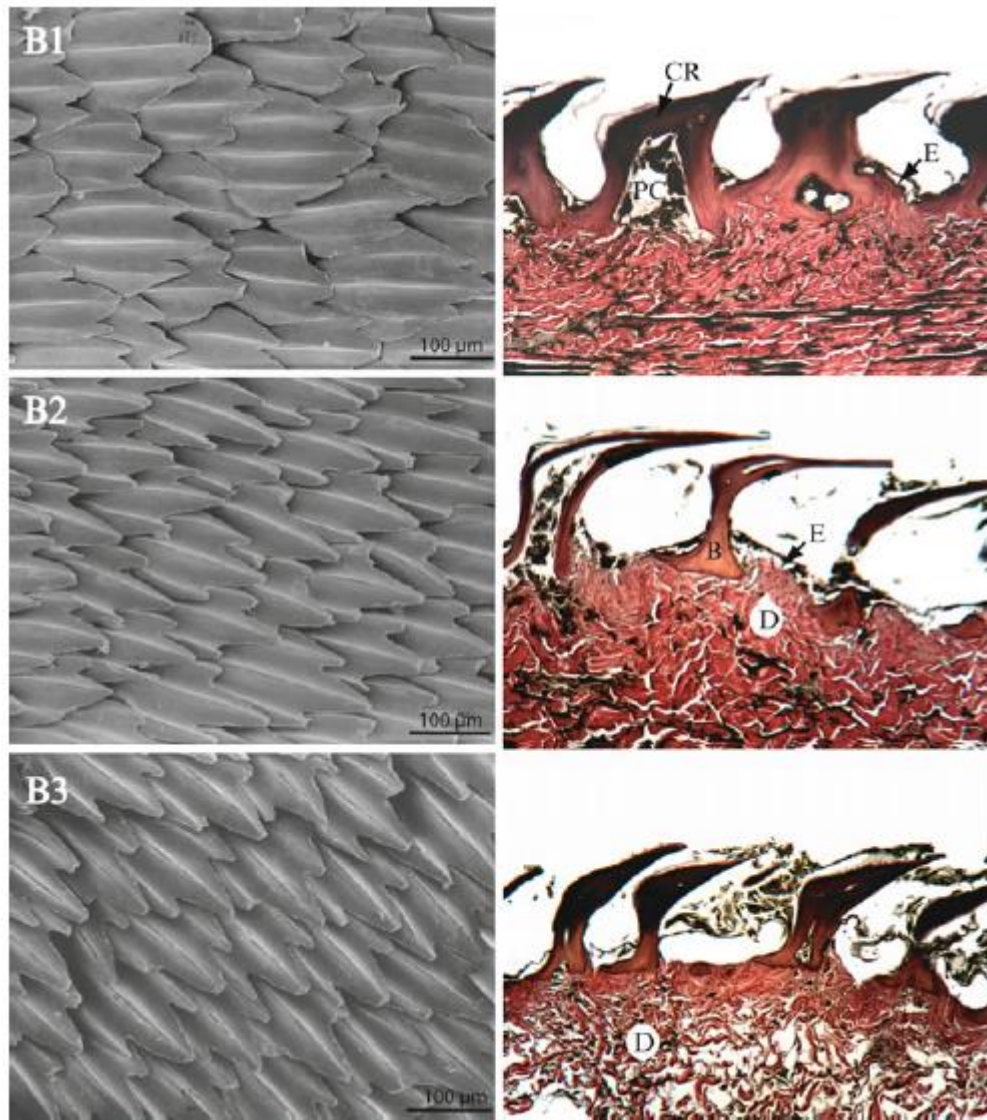


Figura 1. 4 (Derecha) Micrografía electrónica de barrido de dentículos dérmicos de la región dorsal, lateral y ventral del cuerpo entre la aleta pectoral y la aleta dorsal (B1, B2, B3), de un tiburón mako hembra de aleta corta de 192 cm TL *Isurus oxyrinchus*. [14].

La estructura superficial de los tiburones consiste en escamas superpuestas, conocidas como dentículos dérmicos dispuestos de manera periódica [19], por lo tanto, la superficie del tiburón expuesta al agua consiste en una serie de coronas entrelazadas de cada escala.

Los tiburones orientan las escamas en la dirección de su movimiento para alinear las crestas paralelas al flujo de agua, permitiendo un movimiento rápido bajo el agua. Entre los mecanismos de reducción de la resistencia de la piel de tiburón se encuentran (i) La teoría de "altura sobresaliente". La cual cree que las puntas de los microsurcos pueden sobresalir de la subcapa viscosa y que la altura sobresaliente puede combatir la turbulencia con una intensidad decreciente. Mientras tanto, el vórtice principal puede reflejarse en las puntas y se generan los segundos vórtices, lo que puede reducir aún más la intensidad de la turbulencia y con la disminución de la intensidad de la turbulencia, se reduce la fuerza viscosa de modo que estos vórtices solo entran en contacto con la punta de los denticulos. Como resultado, el área de contacto general y el esfuerzo cortante se reducen, disminuyendo el arrastre experimentado por los tiburones.

La teoría de la "altura sobresaliente" ha sido ampliamente aceptada hasta ahora. (ii) Otro factor importante de reducción de la resistencia al arrastre son los ángulos de ataque de las escamas de piel de tiburón. El ángulo de ataque de la piel de tiburón no es fijo y los ángulos varían de 10° a 40° con condiciones de flujo, y el fenómeno de reflujo puede ocurrir en la superficie de la pendiente, lo que conduce a una disminución de la resistencia viscosa. (iii) La superficie de piel de tiburón cubierta de moco que podría reducir la resistencia viscosa en condiciones de flujo turbulento y laminar, especialmente en flujo turbulento. El moco en la piel de tiburón tiene una función lubricante y eleva la profundidad de la subcapa viscosa, por lo tanto, los fenómenos de deslizamiento producidos en la interfaz fluida y sólida, que pueden provocar la disminución del gradiente de velocidad y el arrastre viscoso. Por lo tanto, el moco tiene el efecto de reducción de arrastre en el flujo de turbulencia [20].

Por otro lado, el ensuciamiento es un proceso dinámico dependiente del tiempo y, por lo tanto, es un fenómeno complejo para modelar y comprender. Se han

propuesto varias teorías que contribuyen y se discuten a continuación: (1) la formación de vórtices y el flujo eficiente de una capa límite viscosa dificulta que las especies incrustantes se adhieran a la superficie; (2) el ajuste continuo y la reorientación de los dentículos por los tiburones hace que sea más difícil para cualquier microorganismo adherirse a un 'objetivo en movimiento' (3) la "teoría del punto de fijación" sugiere que el ensuciamiento se reduce si se reduce el número total o los puntos de fijación (o el área de superficie) disponibles para las especies de ensuciamiento [22].

1.7 Métodos de bioreplicación de piel de tiburón

Debido al interés de desarrollar superficies con la morfología de la piel de tiburón, a continuación se presentan los antecedentes de los trabajos realizados, enfatizando en el método de obtención de los dentículos de la piel de tiburón, dividiendo los trabajos en tres categorías, la primera son los trabajos que usaron la bioreplicación de una muestra de piel de tiburón, llamada "Procesamiento de materiales", la segunda "Modelamiento" ya que con apoyo de trabajo computacional se obtuvo el patrón del dentículo y finalmente la categoría llamada "Nanotecnología".

1.7.1 Procesamiento de materiales

En los trabajos de bioreplicación el Pretratamiento en la muestra de piel de tiburón, fue el siguiente: lavar la muestra de piel de tiburón 5 veces con agua limpia y agua desionizada, seguido de realizar una fijación química con Glutaraldehído 6 horas a 4 °C, enjuagar con solución buffer de fosfato al 4 % 10 minutos y agua desionizada 3 o 5 veces, seguido del paso de deshidratación, sumergiendo la muestra en etanol al 50 % 15 min, etanol al 75 % 15 min, etanol al 95 % 15 min, etanol al 100 % 10 min sucesivamente y secado 5-6 horas en un horno a 60 °C; procedimiento con el cual, los autores proceden a usar diferentes materiales para realizar un molde con morfología de piel de tiburón, por ejemplo, de la muestra de

piel de tiburón *Carcharhinus Brachyurous* (1.4 m de longitud) y realizando el pretratamiento ya descrito, se elaboraron moldes de Caucho de silicona RTV-2 875 que vulcaniza a temperatura ambiente, con Poliacrilamida (PAM), Resina epoxi (AB-EP-44) y agente de curado epoxi a base de agua (AB-HGF), para estudiar el Injerto de cadena larga y difusión controlable de polímeros [23] donde las muestras obtenidas exhiben una tasa de reducción de arrastre comparada con una superficie lisa de los mismos materiales de hasta el 80 %.

También del tiburón *Carcharhinus Brachyurous* se realizó un estudio de estirado por deformación [24], los pasos de fabricación de la superficie deformada, fue (i) tratamiento biológico ya descrito, (Pretratamiento), (ii) fabricación del molde vaciando Caucho de silicona RTV-II 5230 con agente de curado, (iii) desmolde después de que el caucho es completamente curado, (iv) estiramiento y fijación del molde negativo, (v) vaciado de Resina epoxi a base de agua, compuesta de emulsión (AB-EP-44) con curado epoxi al agua y agente (AB-HGF) en el molde negativo (vi) desmolde después de ser curado completamente. El tamaño de las escamas obtenidas por este método es básicamente 0.1 mm X 0.1 mm, y el ancho y la profundidad es de $\sim 2 \times 10^{-5}$ m y 5×10^{-5} m y la reducción de resistencia puede superar el 12 % de eficiencia, en la piel de tiburón estirada en dirección longitudinal.

Estampado elastomérico [25], con el pretratamiento ya descrito, se fijó una lámina de piel de tiburón (*Carcharodon carcharias*) fresca sobre una placa y se secó en horno a 40-60 °C durante 1 a 2 h, se colocó 1 mm de una mezcla del precursor polidimetilsiloxano (PDMS) y el agente de curado y se curó a temperatura ambiente 2-3 h para fijar la superficie. En una placa se vertió Caucho de silicona líquido vulcanizable a temperatura ambiente y el agente de curado y se colocó en un horno de vacío 2-10 min, posteriormente, se insertó la plantilla de piel de tiburón con su escala hacia abajo y se aplicó presión isostática para transferir la superficie. Después se curó y se desmoldó, con el producto obtenido la tasa máxima de reducción de resistencia es 12.5 %, comparado con una superficie lisa, del mismo material.

Otro caso de estudio utilizó un proceso de estampado con rodillo [26] en el cual los micro-dentículos reales de piel de tiburón se midieron primero y se simplificaron, diseñando estructuras que longitudinalmente tienen la forma de un rombo y el perfil de la sección transversal del tiburón es representado por estructuras trapezoidales con la misma altura para obtener micro dentículos inspirados en piel de tiburón y con una máquina de estampado de doble rodillo XW-305C, se coloca un molde realizado en Placa de níquel de 3.0 mm en uno de los rodillos y a través de estos se hacen pasar materiales poliméricos suaves como el cloruro de polivinilo (PVC) y el tereftalato de polietileno (PET) a una velocidad y temperatura controlada.

Así también, con el pretratamiento ya mencionado antes, hay un conjunto de Patentes que siguen ese procedimiento y posteriormente cambian los materiales para generar un molde de escamas de piel de tiburón, las cuales son: CN101513760A [27], CN102102300B [28], CN102145567B [29], CN102343674A [30] y CN102529097A [31].

1.7.2 Nanotecnología

A partir de Moldes de níquel Sharklet de micro dentículos simplificados proporcionado por Sharklet Technologies con medidas: Maestro 1; altura: 3 μm , ancho: 2 μm , paso: 4 μm y Master 2; altura: 1.6 μm , ancho: 1.3 μm , paso: 4 μm , se realizaron superficies antibacteriales con Nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) mediante la técnica de Litografía Nanoimpresa en Poli (tereftalato de etileno) (PET), con lo que se obtuvieron superficies con excelente actividad antibacteriana, observando la disminución de la unión microbiana e inactivación de microorganismos unidos, pues la aplicación de será para Superficies médicas de alto contacto como barandas de cama, perillas de puertas, etc. [32].

1.7.3 Modelamiento

En 2014, Lauder y Weaver de un Espécimen de un tiburón mako de aleta corta macho (*I. oxyrinchus*) de 190 cm extrajeron un espécimen de piel fresca, usando Instrumentos de disección para extirpar un área de piel de $\sim 10 \text{ cm}^2$, que posteriormente se limpió con un chorro de agua, y así poder escanear la muestra con una resolución de 1.583 micras en dirección de x, y y z en un scanner micro-CT (Xradia VersaXRM-500) y posteriormente con estos datos, construyeron un modelo 3D y lo manipularon para hacer una malla digital, para fabricar una membrana de piel de tiburón sintética usando la impresora 3D (Objet Connex500 3D printer) [33].

Por otro lado también de la piel de tiburón *Carcharhinus Brachyurous* y realizando el pretratamiento biológico ya mencionado antes, esta se cubrió con partículas de Au 20 um con la técnica sputtering, Se escaneó la morfología de la escala de piel de tiburón con un equipo altamente preciso (MicroXAM-3D) y se construyó el modelo digital tridimensional [34].

1.8 Modelación de la Ecuación de Ginzburg-Landau en una dimensión

La ecuación de Ginzburg-Landau compleja (EGLC) puede verse como una generalización directa de la ecuación de amplitud para un oscilador autosuficiente local (Hopf) al caso de campos espacialmente variables con acoplamiento difusivo, con ella se estudia el efecto de un forzado externo periódico en un medio oscilatorio

$$\partial_t a = (1 + i\omega_0)a - (1 - i\alpha)|a|^2 + (1 + i\beta)\nabla^2 a$$

Donde a es la amplitud compleja de las oscilaciones, ω_0 es su frecuencia natural (lineal) y α y β son los dos parámetros reales restantes después de escalar el tiempo y el espacio. [35]

Sus términos tienen los siguientes significados físicos: el primer término de lado derecho describe el crecimiento lineal de las oscilaciones; el segundo término describe la saturación no lineal (parte real del coeficiente) y el desplazamiento no lineal de frecuencia (parte imaginaria); el último término describe la interacción espacial (difusión) de los tipos disipativos (parte real) y reactivos (parte imaginaria) [36].

Una de las características básicas de las oscilaciones periódicas autosostenidas es su sensibilidad a la conducción externa. Incluso una pequeña fuerza externa puede afectar la dinámica, siempre que la frecuencia del forzamiento esté cerca de la frecuencia natural del oscilador. Este efecto del arrastre de frecuencia, es conocido como sincronización y se observa ampliamente en los sistemas naturales.

En particular, Petrov et al. [1997] realizaron experimentos con una reacción química oscilatoria bidimensional (reacción de Belousov-Zhabotinsky).

La diferencia está en la estabilidad de esta solución: en un medio, las perturbaciones espacialmente no homogéneas pueden crecer incluso en la región de la solución síncrona estable del oscilador. Por lo tanto, la sincronización puede ser estropeada por regímenes espacialmente no homogéneos. Otro punto interesante es que incluso cuando el estado sincrónico homogéneo es estable, no es necesariamente el atractor global. De hecho, supongamos que aplicamos una fuerza externa a un estado con grandes desviaciones de la fase, o a una solución de onda plana con un número de onda distinto de cero. La fuerza tiende a llevar la fase a una posición de fase estable ϕ_0 , pero todas las fases $\phi_0 + 2\pi m$ son igualmente estables. Por lo tanto, el perfil de fase formará una secuencia de regiones con fase constante, separadas con $\pm 2\pi$ -kinks.

Dependiendo de los parámetros del sistema, estos pliegues pueden existir como objetos estables (generalmente moviéndose con cierta velocidad constante) y el medio oscilatorio nunca está completamente sincronizado. De lo contrario, la torcedura muere por la aparición de un defecto, como en el régimen de turbulencia

de amplitud. En este último caso, nuevamente hay dos posibilidades. El pliegue puede desaparecer por completo, de modo que eventualmente el medio se sincronizará por completo: la fase en todos los puntos es la misma y se bloquea a la fuerza externa. Pero para algunos parámetros del sistema, las perturbaciones que quedan después de la desaparición de la torcedura conducen a la creación de dos torceduras nuevas.

Por lo tanto, aparece un proceso de cría retorcida, que generalmente conduce (en un sistema grande) a la turbulencia. El estado es intermitente: en un sitio determinado se observan largas épocas completamente sincronizadas, pero en algún momento una torcedura cercana induce un deslizamiento de fase de 2π .

La ecuación GLC tiene soluciones resonantes espacialmente uniformes y soluciones resonantes de patrones de onda estacionaria de dos fases, como rayas o laberintos. El modelo presentado produce patrones organizados escalonados de estructuras triangulares similares a los observados en el patrón de dentículos dérmicos de tiburón [37].

1.9 Método de diferencia finita

El método de diferencias finitas es una aproximación para encontrar la solución numérica de las ecuaciones diferenciales parciales. El método consiste básicamente en encontrar una función (o alguna aproximación discreta a esta función) que satisfaga la relación de su(s) derivada(s) en alguna región del espacio y/o tiempo, con una serie de valores en su frontera.

El Método de Diferencias Finitas procede reemplazando las derivadas de la ecuación con una aproximación de una diferencia finita obteniendo un sistema de ecuaciones algebraicas a resolver.

Aproximaciones polinómicas.

La técnica para los cálculos de diferencias finitas se basa en las aproximaciones polinómicas $f(x)$ cerca de un punto $x = x_0$. Una aproximación a $f(x)$ se puede obtener mediante su recta tangente en $x = x_0$.

$$f(x) \approx f(x_0) + (x - x_0)f'(x_0)$$

Una aproximación lineal ($h = x - x_0$). También podemos considerar una aproximación cuadrática a $f(x)$, de modo que cada una de estas aproximaciones polinómicas es más precisa a medida que aumenta el grado y si x está suficientemente cerca de x_0 .

Errores de truncamiento

En las aproximaciones polinómicas se obtiene directamente una fórmula del error a partir de la expresión

$$f(x) = f(x_0) + hf'(x_0) + \dots + \frac{h^n}{n!}f^n(x_0) + R_n$$

Conocida como serie de Taylor con residuo. El error de truncamiento tiene una fórmula similar al término $n + 1$ de la serie, pero se evalúa en un punto intermedio,

usualmente desconocido $R_n = \frac{h^{n+1}}{(n+1)!}f^{(n+1)}(\xi_{n+1})$

Donde $x_0 < \xi_{n+1} < x_0 + \Delta x$. Para que el resultado sea válido, $f(x)$ debe de tener $n + 1$ derivadas continuas.

Procedimiento General del Método de Diferencias Finitas

Para determinar una función continua incógnita $f(x)$ se reemplaza por el problema de resolver una ecuación matricial para el conjunto discreto de valores $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{L-1}$

El método de diferencias finitas da por lo tanto información acerca de los valores de la función en los puntos de la malla, pero no da información acerca de los valores de la función entre estos puntos. Por lo tanto, aproximamos la ecuación de gobierno sobre un número discreto de puntos y no a través de la región, es decir, una malla

del dominio, un conjunto de puntos en los cuales se buscará la solución aproximada a la ecuación diferencial parcial.

Sustituir las derivadas correspondientes con alguna de las fórmulas de diferencias finitas centradas, para obtener un sistema algebraico de ecuaciones $Ax = b$.

Resolver el sistema de ecuaciones para obtener la solución aproximada en cada punto de la malla. No obstante, debe tenerse siempre presente que la solución resultante de $f(x)$ es solo una aproximación a la solución exacta problema. De igual manera, hay que tener en cuenta que la reducción del espaciamiento de la malla reduciría el error y produciría soluciones más precisas [38].

1.10 Diseño asistido por computadora

Numpy de Python: es el paquete fundamental para la computación científica con Python. Contiene entre otras cosas: un poderoso objeto de matriz N-dimensional, Funciones para realizar cálculos elemento a elemento u otras operaciones matemáticas con matrices. Herramientas para la lectura y escritura de los conjuntos de datos basados matrices, entre otras, uno de sus propósitos principales con respecto al análisis de datos es la utilización de sus estructuras de datos como contenedores para transmitir los datos entre diferentes algoritmos, mismos datos que son colectados y manipulados con ayuda de otras librerías complementarias [39].

Matplotlib: por su parte es una biblioteca de trazado 2D de Python que produce cifras de calidad de publicación en una variedad de formatos impresos y entornos interactivos en todas las plataformas. Matplotlib se puede usar en scripts de Python, los shells de Python e IPython esta incluye matplotlib.pyplotes que es una colección de funciones de estilo de comando que hacen que Matplotlib funcione como MATLAB. Cada función de ploteo representa algún cambio en una figura: por ejemplo, crea una figura, crea un área de trazado en una figura, traza algunas líneas

en un área de trazado, decora el trazado con etiquetas, etc. las cuales se pueden usar en Mayavi [\[40\]](#).

Mayavi: es una aplicación y biblioteca para la visualización interactiva de datos científicos y el trazado en 3D en Python. El módulo `mayavi.mla`, proporciona una manera fácil de visualizar datos en un script o desde un mensaje interactivo con líneas simples como se hace en la interfaz `matplotlib pylab` pero con énfasis en la visualización 3D usando `Mayavi2`.

La visualización se puede crear en `mlab` mediante un conjunto de funciones que operan en `numpy` arrays.

Las funciones de trazado de `mlab` toman matrices `numpy` como entrada, que describen las coordenadas x , y , y z de los datos. Construyen visualizaciones completas, crean la fuente de datos, filtran si es necesario y agregan los módulos de visualización. Su comportamiento y, por lo tanto, la visualización creada, se pueden ajustar a través de argumentos de palabras clave, de manera similar a `pylab`. Además, todos devuelven el módulo de visualización creado, por lo que la visualización también se puede modificar cambiando los atributos de este módulo.

Mayavi distingue las fuentes con datos escalares y las fuentes con datos vectoriales, pero lo más importante es que tiene diferentes funciones para crear conjuntos de puntos no conectados, con datos adjuntos o puntos de datos conectados que describen cantidades continuamente variables que pueden interpolarse entre puntos de datos, a menudo llamados campos en física o ingeniería [\[41\]](#).

Blender: es un programa informático multi plataforma, dedicado especialmente al modelado, iluminación, renderizado, animación y creación de gráficos tridimensionales [\[42\]](#)

Capítulo 2

Metodología

El plan de trabajo para realizar esta tesis se dividió en dos partes como se muestra a continuación en la figura 1.5 “Estrategia de trabajo”:

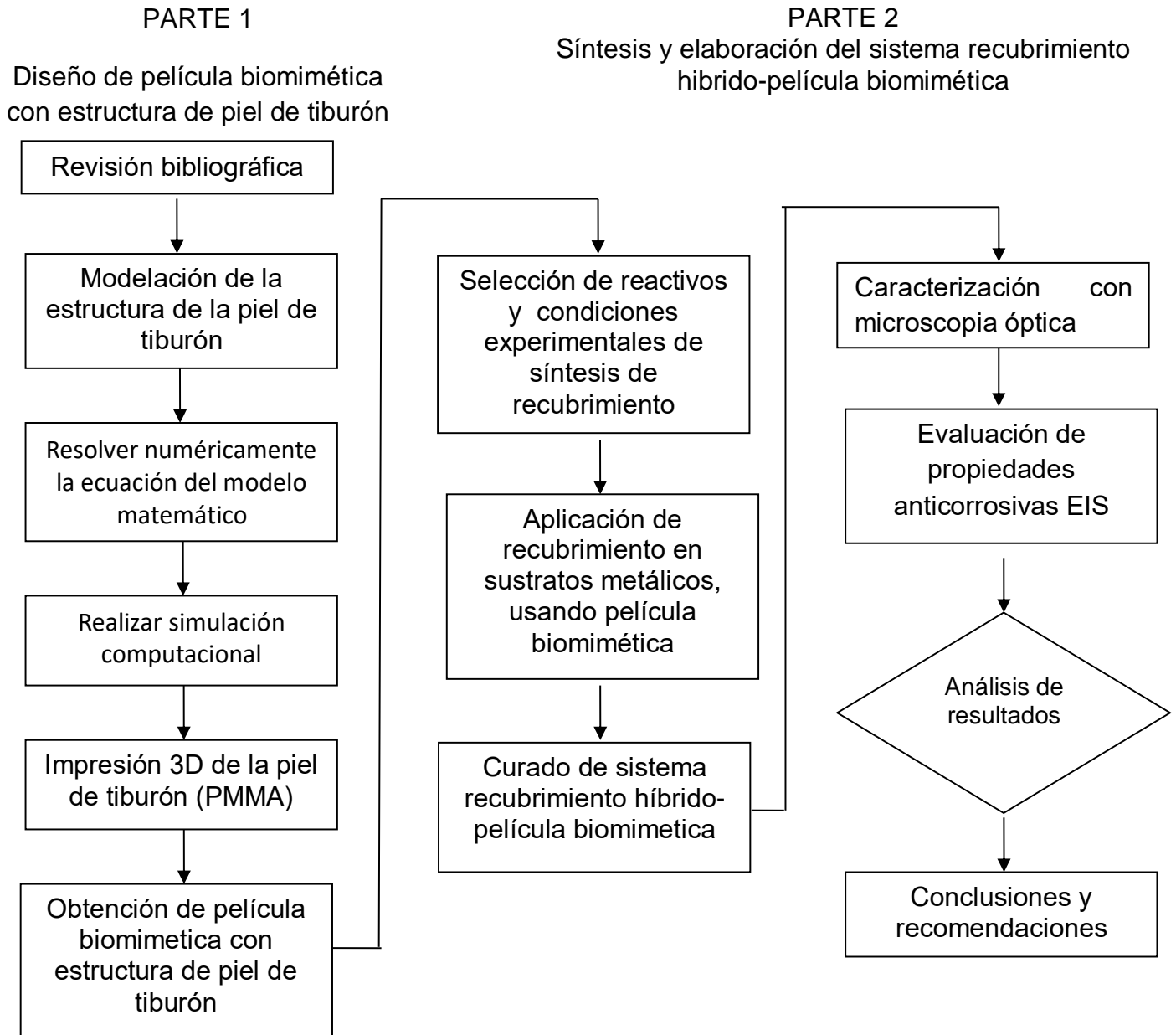


Figura 1.5 Estrategia de trabajo

Parte 1. Diseño de película biomimética con estructura de piel de tiburón:

- Modelación de la estructura de la piel de tiburón: en base en la literatura, la ecuación de Ginzburg - Landau compleja permite generar patrones semejantes a la estructura de la piel de tiburón (triángulos superpuestos), por lo tanto se propone un sistema de ecuaciones equivalente para resolverlo con mayor facilidad.
- Resolver numéricamente la ecuación del modelo matemático: debido a que las ecuaciones son diferenciales parciales se recurre a un método numérico, el cual implica el uso de un lenguaje de programación, para este caso se usa python y se resuelve la ecuación.
- Realizar simulación computacional: seguido de resolver la ecuación de Ginzburg - Landau compleja, se obtuvieron patrones en dos dimensiones, y para visualizar esta superficie en 3D, se hizo uso Mayavi, un visualizador de datos, con el cual se pudo exportar el archivo en blender, un programa de animación, donde se separó el dentículo más parecido a los reportados en la literatura de la piel de tiburón y se genera una superficie homogénea con estructuras repetidas del dentículo en x y y.
- Impresión 3D de la piel de tiburón (PMMA): el archivo previamente obtenido se exporto a un formato compatible con la impresora 3D y se realizó la impresión de la plantilla para obtener la película biomimética con estructura de piel de tiburón.

PARTE 2. Síntesis y elaboración del sistema recubrimiento híbrido-película biomimética.

- Aplicación de recubrimiento en sustratos metálicos, usando película biomimética: posterior a la obtención de la plantilla, se prepara el sustrato metálico y se sintetiza el híbrido: sol-gel, resina y endurecedor para posteriormente hacer 4 diferentes variaciones del sistema: sustrato metálico-híbrido-plantilla

2.1 Materiales

La plantilla de impresión 3D se llevó a cabo con filamento de PMMA polimetil (metacrilato de metilo) de diámetro de 1.75mm, color natural comprado a Pushplastic.

Para los recubrimientos se usó resina epoxica DER 331 (Sigma-Aldrich), endurecedor, tetraetil ortosilicato (TEOS) (Sigma-Aldrich), (3- Glicidiloxipropil) trimetoxisilano (GTPMS) (Sigma-Aldrich), ácido clorhídrico (HCl), etanol y agua destilada.

Como sustratos se utilizaron cupones de lámina de acero al carbón (AC) con la siguiente composición nominal: 0.04% C, 0.18% Mn, 0.007% P, 0.006% S, 0.003% Al y 99.737% Fe, con dimensiones de 4.5 cm x 7 cm, los cuales se limpiaron retirando impurezas superficiales lijando los cupones con lijas de grano No. 120 y 800 y posteriormente se limpiaron con etanol.

2.2 Síntesis de materiales sol-gel

Los recubrimientos híbridos se sintetizaron usando el proceso sol-gel. El componente orgánico (sílice) se obtuvo a partir del tetraetoxisilano (TEOS), se usó etanol (ETOH) como solvente y ácido clorhídrico como catalizador. En la figura 1.6 se muestra el proceso de síntesis de los recubrimientos epoxi-sílice y epoxi-sílice-plantilla 3D.

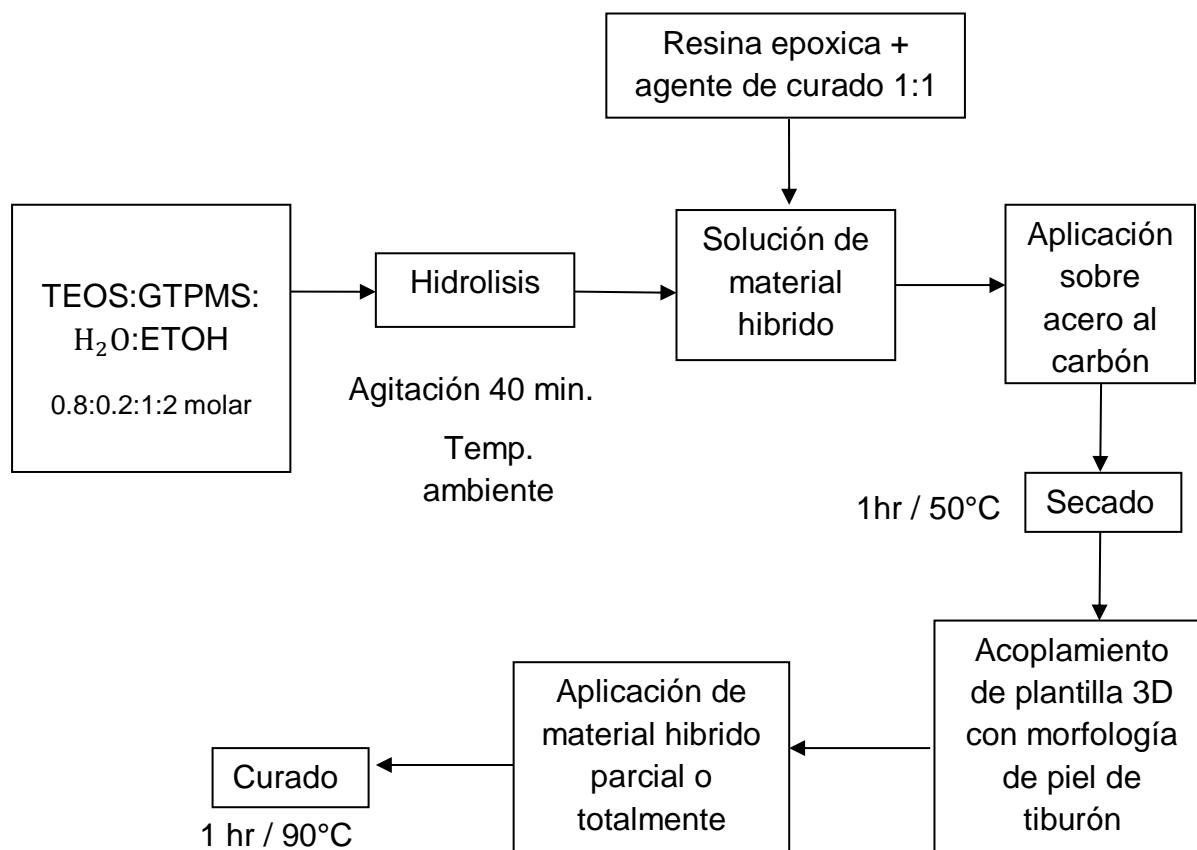


Figura 1.6 Diagrama del proceso de síntesis y aplicación del recubrimiento híbrido epoxi-sílice y plantilla con morfología de piel de tiburón

2.3 Síntesis de soluciones para recubrimientos

El TEOS se pre hidrolizó por catálisis acida mezclando TEOS:GTPMS:H₂O:ETOH en una relación molar 0.8:0.2:1:2 respectivamente a temperatura ambiente durante 1h, La reacción llevada a cabo se explica a continuación:

La solución se lleva acabo mezclando TEOS (el precursor de sílice) y Etanol, en el medio de difusión (Agua + HCl) para llevar acabo la reacción, donde se rompen los enlaces entre, formando ácido ortosilícico y butan-1-ol.

La solución prehidrolizada se mezcló con el componente orgánico DER para iniciar la formación simultánea de las fases poliméricas orgánico-inorgánico.

Se prepararon 4 recubrimientos híbridos, siguiendo la formulación de la tabla 1:

Tabla 1: Formulación de los recubrimientos

RH	Solución híbrida % Peso: 50% epoxi- 50% sol-gel
RHI	Solución híbrida % Peso: 50% epoxi- 50% sol-gel + plantilla encima
RHIHP	Solución híbrida % Peso: 50% epoxi- 50% sol-gel + plantilla encima + capa delgada de solución híbrida
RHIHT	Solución híbrida % Peso: 50% epoxi- 50% sol-gel + plantilla encima + capa gruesa de solución híbrida

La aplicación de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice se realizó con una Barra de aplicación espiral, y una vez aplicado, los recubrimientos se presecaron a una temperatura de 50°C por 60 min. Posteriormente los recubrimientos sintetizados se curaron a 90°C durante 1 h. para reducir el volumen del híbrido, evaporar los solventes que lo componen, así como ayudar a la formación de enlaces entre cada parte del sistema y después se procedió a caracterizarlos por las técnicas de microscopía óptica y EIS.

2.5 Caracterización de los Recubrimientos híbridos-película biomimética.

Caracterización con microscopía óptica: para observar el acoplamiento del sistema, la estructura y las características superficiales de los recubrimientos se usó la técnica de microscopía óptica.

Evaluación de propiedades anticorrosivas EIS: La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente

Para la determinación de los espectros de impedancia electroquímica de los metales recubiertos se usó una celda electroquímica de tres electrodos. En este caso, se expuso un área determinada del sistema de sustratos metálicos y – recubrimiento híbrido - plantilla de impresión a una solución de NaCl.

Las muestras se conectaron a un potenciostato marca GAMRY de la siguiente manera: como electrodo de trabajo, el cupón de acero, como electrodo de referencia se utiliza un electrodo de calomelanos saturado con cloruro de potasio, como electrodo auxiliar se utiliza una barra de grafito y debido a que se hace pasar corriente por este sistema se conecta un caimán a un tornillo de la celda electroquímica para hacer tierra.

Las muestras estuvieron inmersas en una solución de NaCl al 5 % en peso a temperatura ambiente y se removieron para evaluación después de diferentes tiempos de exposición.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1 Modelación de la estructura de la piel de tiburón

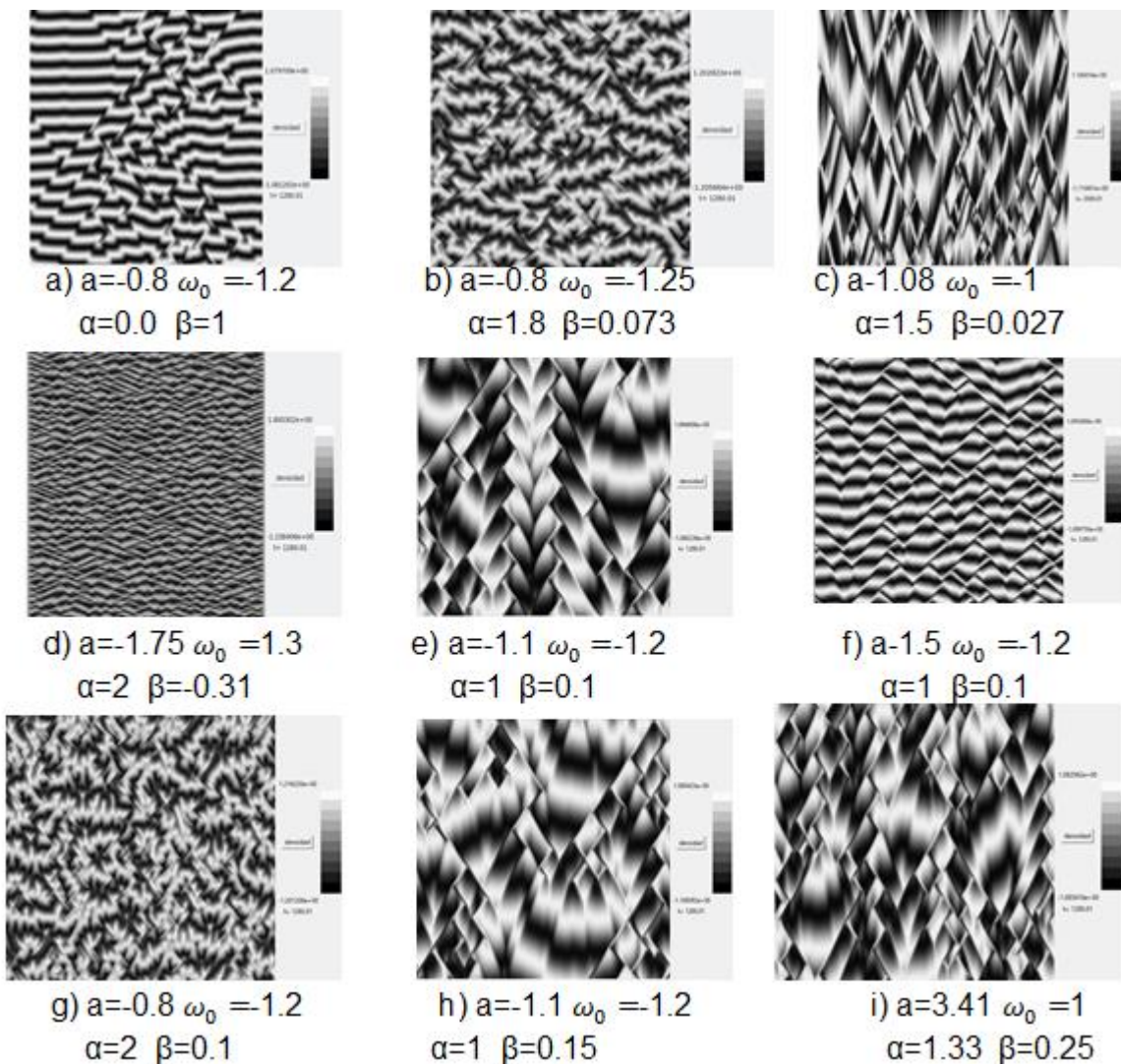
De acuerdo a la información presentada, la ecuación de Ginzburg - Landau compleja permite generar patrones semejantes a la estructura de la piel de tiburón, sin embargo es una ecuación diferencial parcial, la cual requiere usar un método numérico, donde con ayuda de la siguiente algebra presentada, se propone un sistema de ecuaciones equivalente para resolverlo con mayor facilidad.

De la ecuación de Ginzburg - Landau compleja (EGLC), enunciada anteriormente;

$$\partial t = (1 + i\omega_0)a - (1 - i\alpha)|a|^2 + (1 + i\beta)\nabla^2 a$$

3.2 Solución numérica de la ecuación del modelo matemático

La ecuación de Ginzburg-Landau compleja en una dimensión se resolvió mediante la programación de la ecuación en Python con el método espectral [43], donde se realizó una vasta cantidad de corridas, donde se modificó continuamente los parámetros del programa, para obtener diferentes patrones como se muestra a continuación, hasta conseguir el patrón deseado



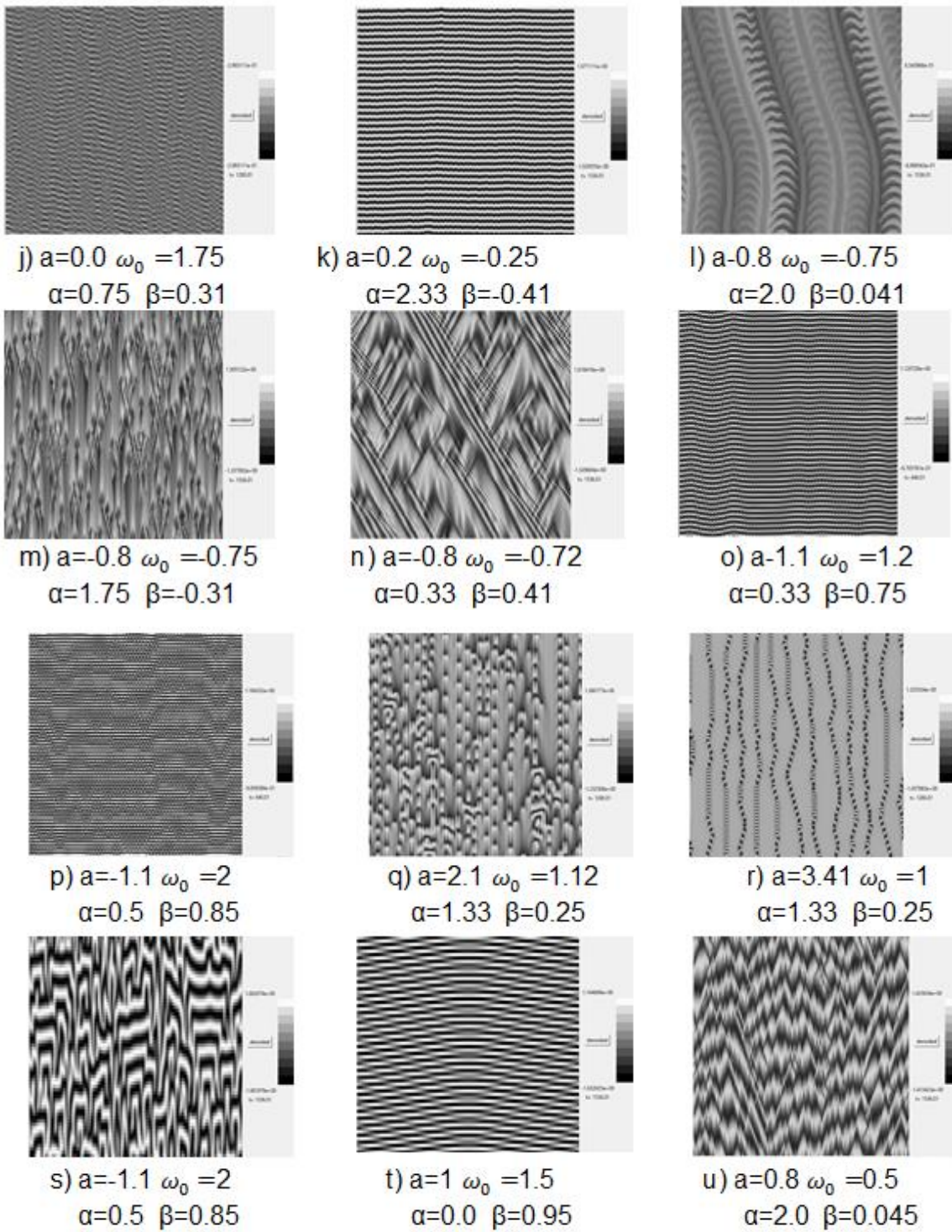


Figura 1.7 Patrones obtenidos mediante simulación de la ecuación de Ginzburg-Landau compleja en una dimensión en Python

Los parámetros modificados fueron los siguientes: “a” que es la amplitud compleja de las oscilaciones, “ ω_0 ” la frecuencia natural (lineal) y “ α ” y “ β ” los dos parámetros reales restantes después de escalar el tiempo y el espacio. Por lo tanto como se puede observar, los patrones pueden ser muy variados y cambiar rápidamente de forma al variar alguno de los parámetros.

Finalmente, considerando la imagen b) se seleccionó solo una pequeña área parecida al denticulo del tiburón como se muestra a continuación:

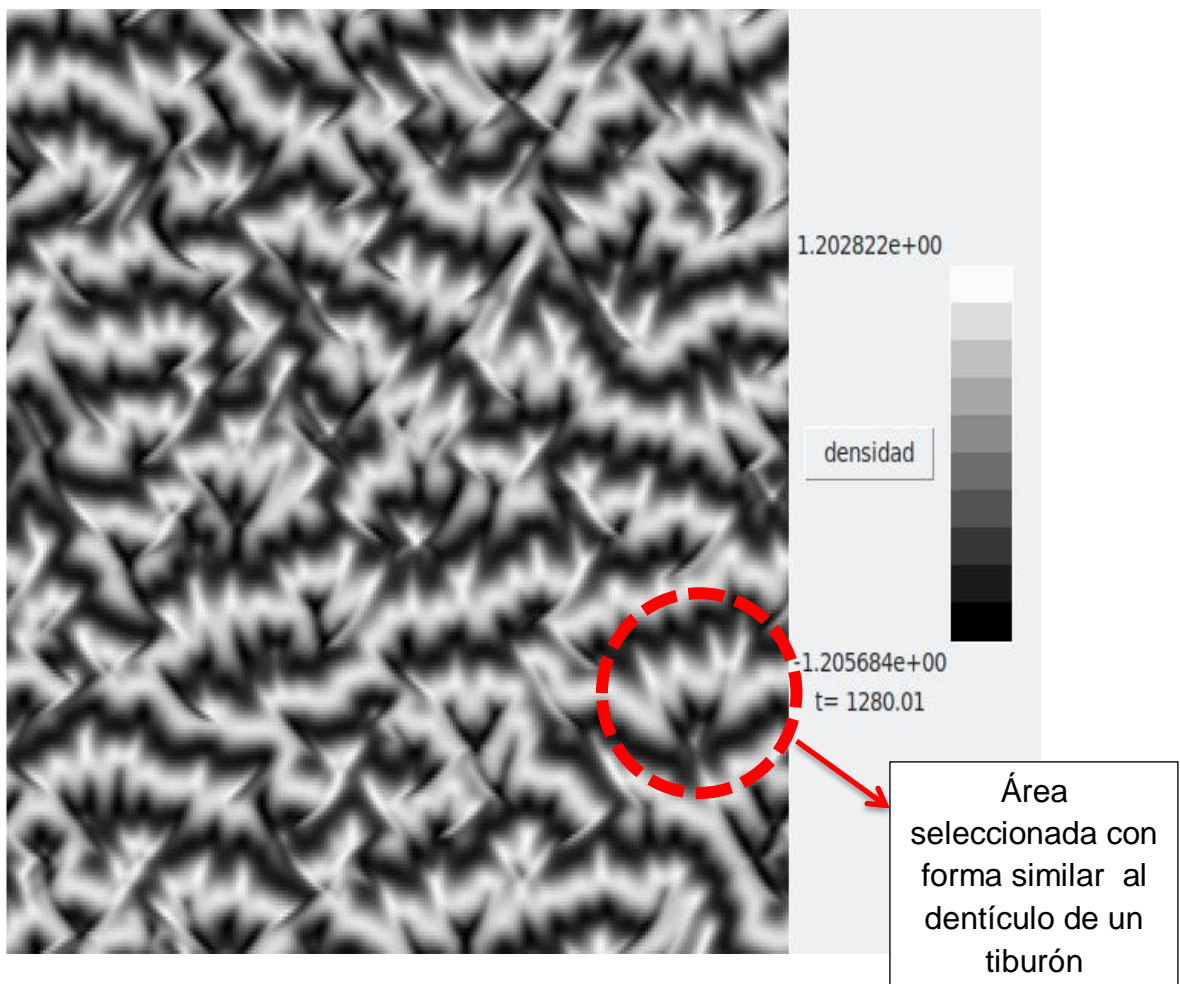


Figura 1.8 Selección de patrones con similitud al denticulo de un tiburón

3.3 Resultados de la simulación computacional

Posteriormente, estos diferentes patrones, fueron procesados en Mayavi para visualizar la superficie formada por la solución matemática obtenida en 3D y se procedió a obtener la plantilla de impresión siguiendo los pasos siguientes:

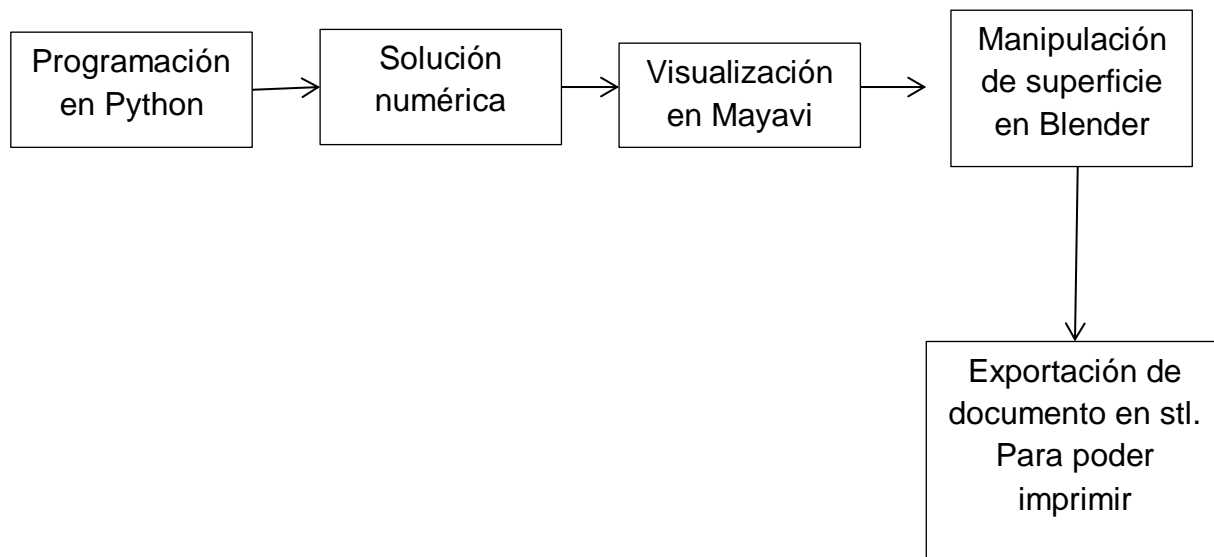


Figura 1.9 Proceso utilizado para la obtención de la plantilla con morfología de piel de tiburón para impresión 3D

Después con blender se seleccionó la cresta previamente seleccionada por ser la más parecida a un dentículo de la piel de tiburón para generar un patrón con el cual se generó una matriz lineal, repitiendo el patrón en dirección X y Y, además se sobrepuso una base rectangular en el inferior de los dentículos para unirlos en una sola superficie, y con el objeto de estudiar e identificar los cambios que pueden generar el tamaño de los dentículos, se realizó un modelo de tres tamaños diferentes

como se muestra a continuación:

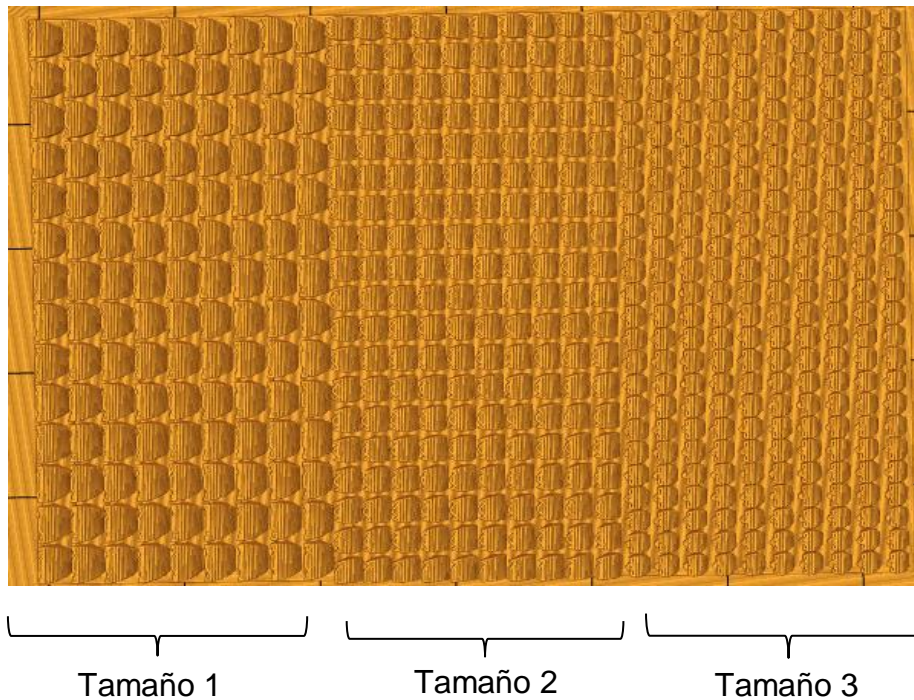


Figura 2 Plantilla de impresión con dentículos de tres diferentes tamaños resultado del modelo de simulación de la ecuación de Ginzburg- Landau compleja

3.4 Impresión 3D de la plantilla con morfología de piel de tiburón (PMMA)

La impresión 3D aporta y adhiere controladamente diferentes tipos de materiales para crear objetos a partir de los datos de un modelo en tres dimensiones, normalmente capa sobre capa [43]. La impresión de las plantillas con morfología de piel se tiburón se realizó a 235 °C y una cama caliente a 100 °C con dimensiones de 6.4 x 4.5 cm, en una impresora 3D modelo Little Monster de la empresa asiática TEVO, a 300 mm/s , como se muestra en la figura 2.1.

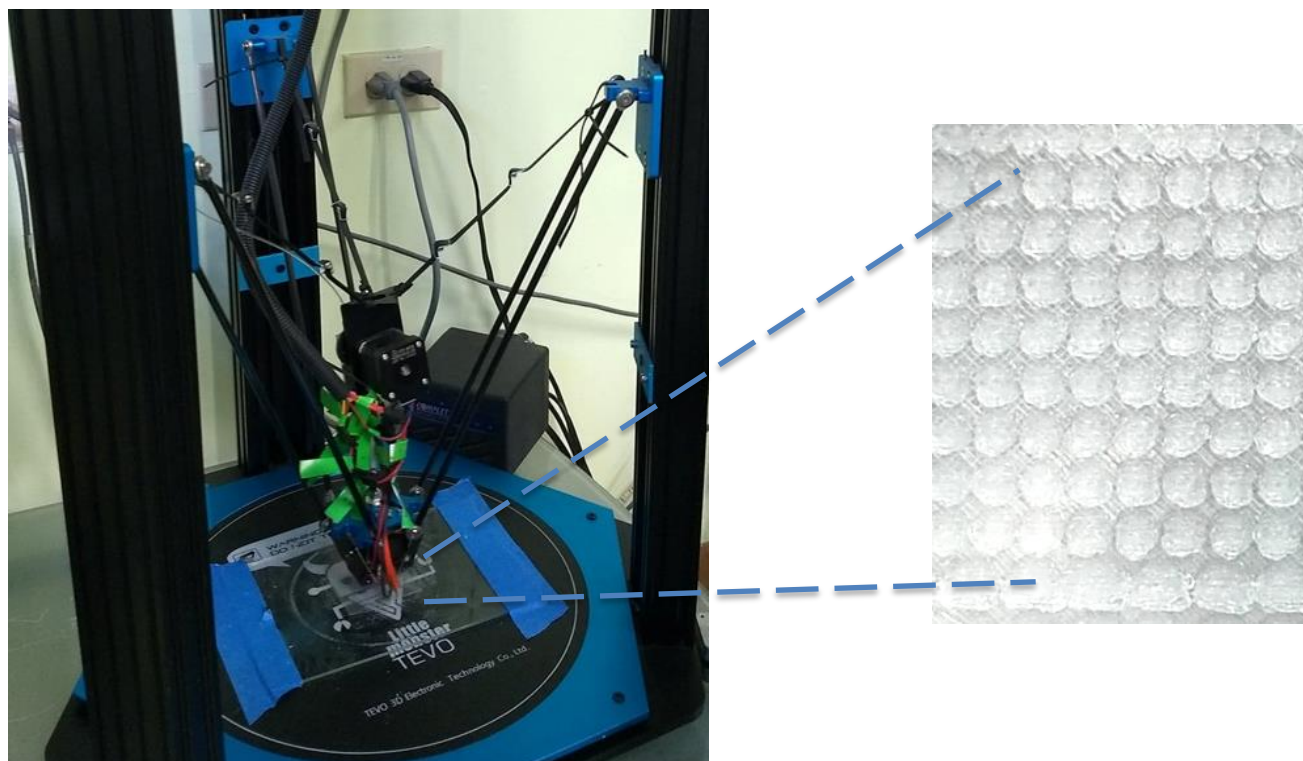


Figura 2.1 Impresión de plantilla con morfología de piel de tiburón en impresora Little Monster

Síntesis de los recubrimientos híbridos acoplados con la impresión 3D con morfología de piel de tiburón

Después de realizar las impresiones, se realizó la síntesis de la solución híbrida ya descrita y siguiendo con las formulaciones de la tabla 1, la figura 2.2 muestra los recubrimientos obtenidos:

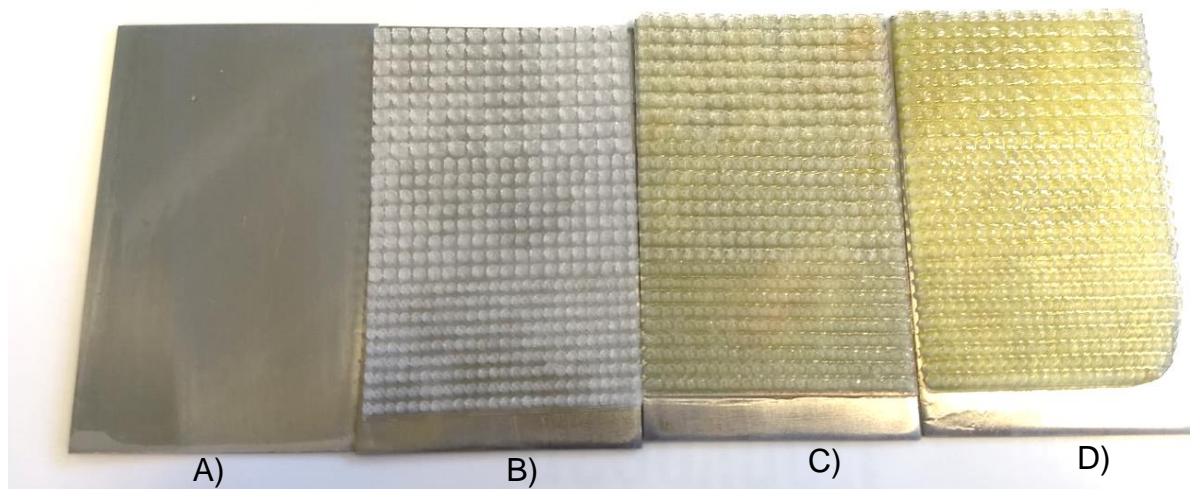


Figura 2.2 Recubrimientos sintetizados en los sustratos metálicos: A) RH, B) RHI, C) RHHP, D) RHIHT

3.5 Microscopía óptica de los recubrimientos sintetizados en los sustratos metálicos

En las figuras 2.3, 2.4 y 2.5 se puede observar los patrones repetidos de la estructura de tiburón realizados mediante impresión 3D desde una vista superior, logrando apreciar en todas las imágenes, el espaciado entre dentículos que da un aspecto de surco entre cada línea de dentículos.

En la figura 2.3 en el inciso a), b) y c) donde la capa del recubrimiento híbrido se aplicó hasta cubrir totalmente la impresión 3D, de tal forma que el recubrimiento tiene un grosor considerable, lo cual claramente se puede apreciar en el color de la microscopia observando un amarillo, propio de la resina y el endurecedor, se puede ver como la plantilla ya no tiene la forma de dentículos, formando la silueta como de una superficie continua con elevaciones ovaladas. Denotan que el dentículo de su dentículo consecutivo esta distanciado por un pequeño espacio a lo ancho y a lo largo,

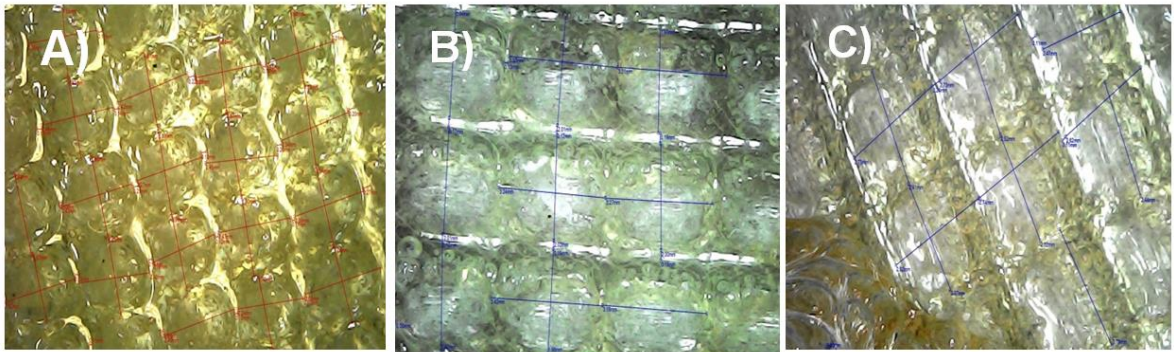


Figura 2.3 Microscopía Óptica del recubrimiento RHIHT

En la figura 2.4 en el inciso a), b) y c) debido a que la capa de recubrimiento híbrido consecutiva a la plantilla solo fue en poca proporción, pues solo se aplicó una capa delgada a modo de recubrir la plantilla, la microscopia muestra un color amarillo tenue, se puede ver como hay profundidad en los surcos de distanciamiento entre los dentículos horizontalmente, donde debido a la estructura de concha del dentículos se tuvo que separar más las estructuras para conservar la forma y también se puede ver como verticalmente, hay menor distanciamiento, ocasionando que los dentículos estén más conectados después de aplicar el recubrimiento híbrido.

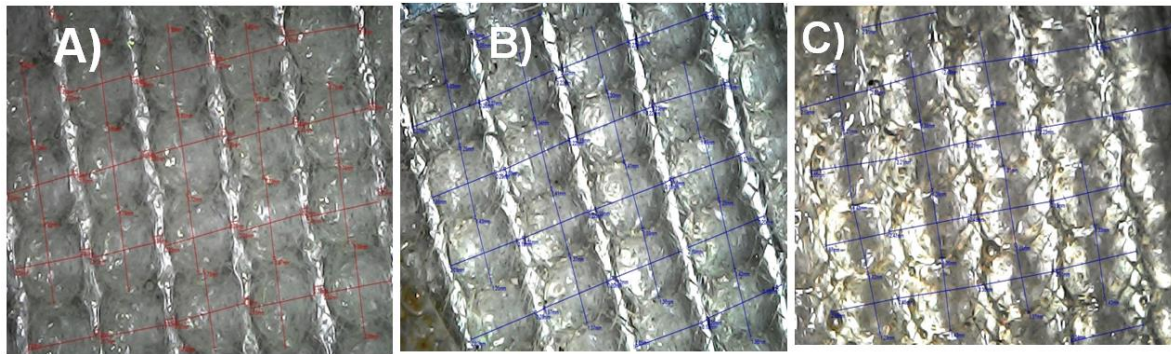


Figura 2.4 Microscopía Óptica del recubrimiento RHHP

En la figura 2.5 a) de lado izquierdo se puede observar cómo se formó el denticulo durante la impresión, ya que se logra ver la adhesión de las capas del polímero extruido por la boquilla de la impresora. Además como se puede observar como la baja resolución de la impresora, no permitió obtener un acabado superficial en los denticulos, ya que todos tienen la forma de superficies curvadas con un ligero ángulo de inclinación.

En la figura 2.5 A) lado derecho se muestra el recubrimiento híbrido sobre el sustrato metálico y como se puede observar la superficie es uniforme, lisa, solo presenta una pequeña elevación de lado superior derecho, pero en general es una película continua.

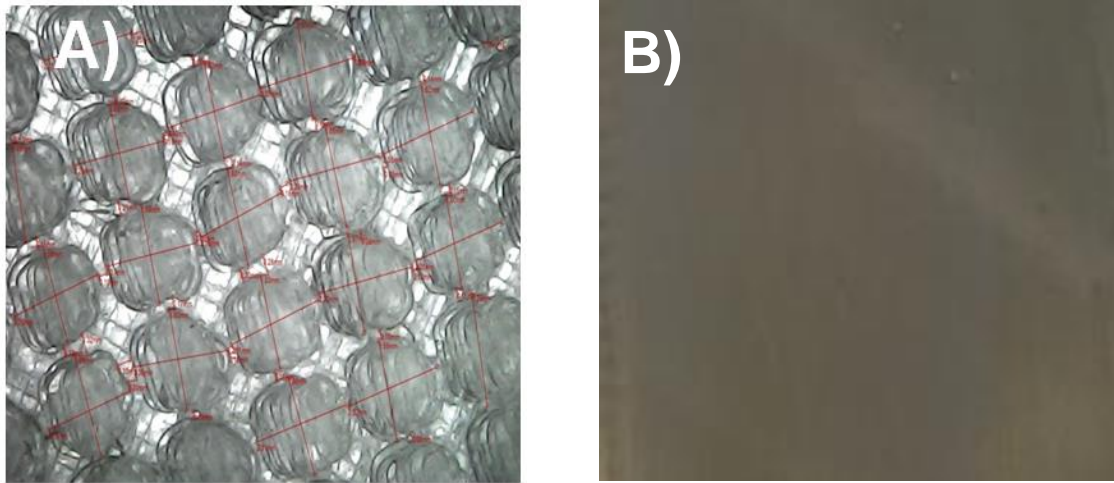


Figura 2.5 Microscopía Óptica de recubrimiento RHI (Izquierda) y recubrimiento RH (Derecha)

3.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica de los recubrimientos sintetizados en los sustratos metálicos

En la figura 2.6 se muestran los espectros de Impedancia Electroquímica correspondientes a las muestras RH, RHI, RHIHP y RHIHT a diferentes tiempos de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso. Al inicio de la prueba (0 horas de inmersión), se observa que las muestras RHIHT y RH tienen una impedancia de 6×10^7 y $8 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ respectivamente y son líneas rectas, este comportamiento indica que los recubrimientos se comportan de forma capacitiva, es decir, los recubrimientos se están comportando como aislantes y están protegiendo al sustrato metálico, mientras que las gráficas de bode de las muestras RHI y RHIHP revelan que las impedancias son del orden de 10^5 y $10^4 \Omega \text{cm}^2$, indicando que los recubrimientos están absorbiendo agua desde el inicio de la prueba y no protegen el sustrato metálico.

A las 48 horas de inmersión, se puede observar que los valores de impedancia de las muestras RHIHT y RH disminuyeron a valores ligeramente más bajos 4×10^7 y $5 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ respectivamente, pero siguen conservando una relación lineal revelando que continúan protegiendo al sustrato metálico. Las impedancias de las muestras RHIHP y RHI son muy pobres del orden de 10^4 y $2 \times 10^3 \Omega \text{cm}^2$ mostrando que han perdido

sus propiedades protectoras y se puede asumir que ya ha iniciado el procesos de corrosión.

A las 96 horas de inmersión, la muestra que tiene mejores propiedades de protección sigue siendo la RHIHT, mientras que para la muestra RH la impedancia disminuyo a un valor de $1 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$, esto quiere decir que también ha perdido sus propiedades protectoras.

A las 120 horas de inmersión la muestra RHIHT siguió conservando sus propiedades de protección manteniendo la impedancia en el orden de $3 \times 10^7 \Omega \text{cm}^2$, las otras tres muestras ya han perdido completamente sus propiedades de protección.

Estos resultados muestran que el recubrimiento que tuvo el mejor desempeño anticorrosivo en estas condiciones fue la muestra RHIHT y las otras tres muestras tuvieron un pobre desempeño anticorrosivo.

Entonces se puede asumir que el recubrimiento con mayor resistencia a la corrosión es el recubrimiento (RHIHT) híbrido, mas plantilla de impresión 3D, mas recubrimiento híbrido total ya que la altura de este último recubrimiento va de 1 a 2 mm, por lo cual el paso del electrolito a la superficie fue mas complicado. No obstante como se pudes observar en la siguiente imagen tomada a los recubrimientos durante la realización de las pruebas electroquimicas, se puede ver un cambio de tono superficial muy tenue, que parece sombras en la impresión 3 D la cual se considera es el electrolito entre el recubrimiento.

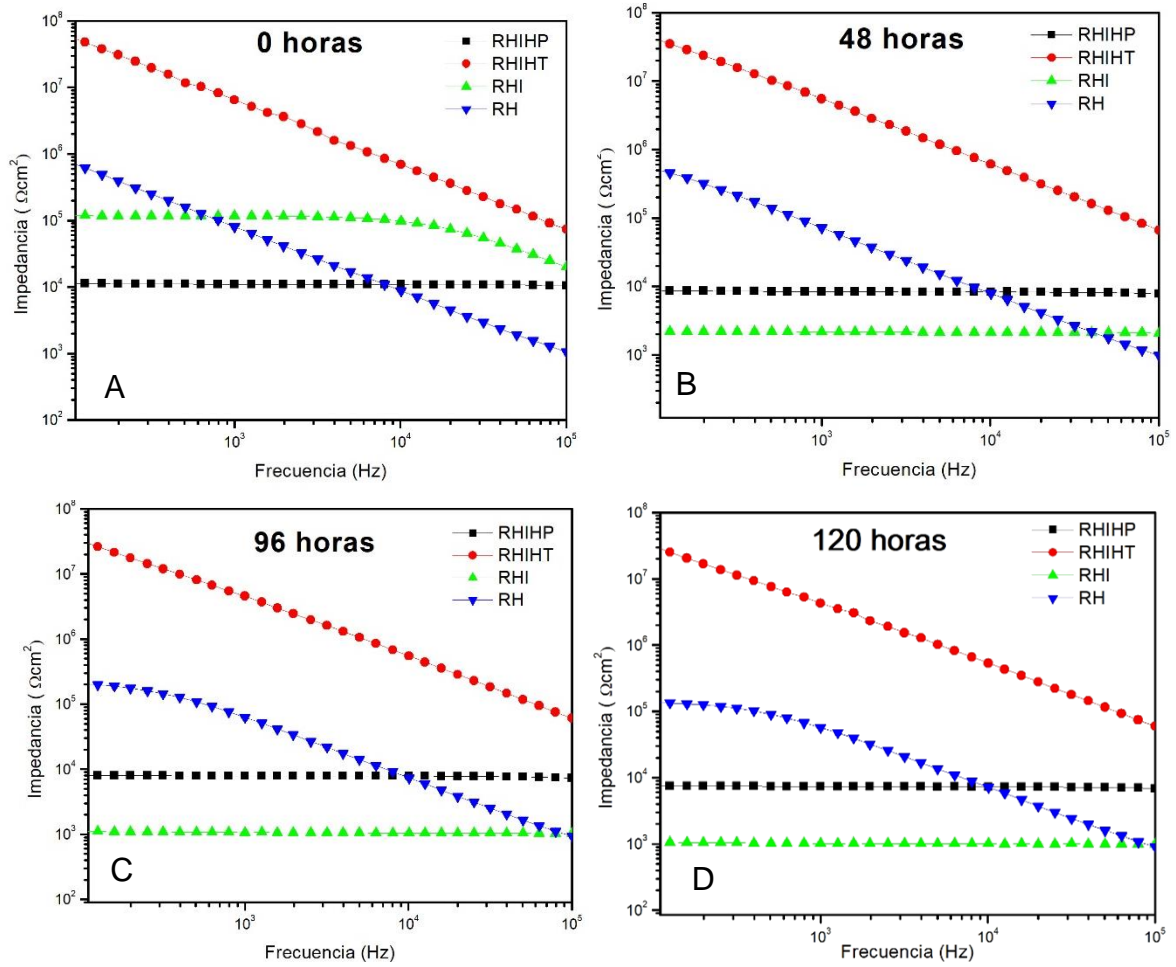


Figura 2.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica de los recubrimientos RH, RHI, RHIHP y RHIHT a diferentes tiempos de inmersión en la solución de NaCl al 5% en peso, A) 0 horas, B) 48 horas, C) 96 horas y D) 120 horas.

En la figura 2.6 se muestran imágenes de microscopía óptica donde se puede observar como fue el desempeño de los recubrimientos después de 96 horas de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso. La figura 2.6 A) muestra que en el recubrimiento RH ya se ha iniciado el proceso de corrosión del sustrato metálico, y ya no ofrece protección. En la figura 2.6 B) se puede observar que ya existen zonas oscuras por debajo de la plantilla, lo que indica que existe corrosión debido a la formación de rutas preferenciales de las especies corrosivas hacia el sustrato a través del recubrimiento RHI, por lo tanto este recubrimiento ya no proporciona protección. Para el recubrimiento RHIHP (figura 2.6 C)) también se pueden observar que debajo del recubrimiento existen unas pequeñas manchas negras que son productos de corrosión y ya no ofrece protección y por último en la figura 2.6 D) no se produce un cambio tan significativo en su superficie por lo que no se observan productos de corrosión por debajo del recubrimiento, por lo tanto se deduce que este recubrimiento si continúa proporcionando protección al sustrato metálico. Se puede concluir que el comportamiento observado en las imágenes de microscopía óptica está en concordancia con los resultados de EIS figura 2.5C).

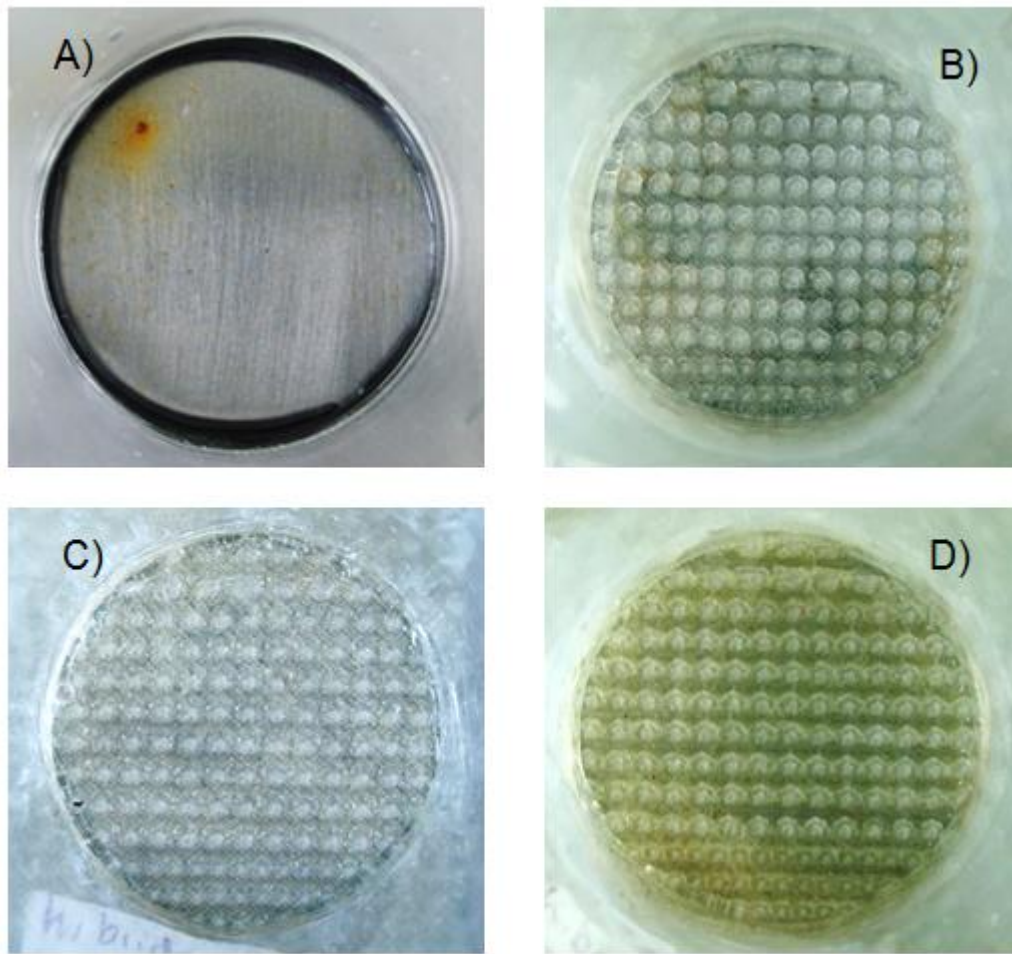


Figura 2.6 Imágenes de los recubrimientos sintetizados después de 96 horas de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso A) RH, B) RHI, C) RHHP y D) RHIHT

Discusión de resultados

De acuerdo a la literatura los patrones obtenidos en 2D son similares, reportados a la referencia 34, 35 y 36, triángulos superpuestos orientados en una dirección, parcialmente uniformes; sin embargo después de realizar la visualización de los patrones obtenidos en 3D nos damos cuenta que las superficies tienen elevaciones por encima y abajo del plano de referencia, lo cual no permite el uso directo de la simulación para imprimir la plantilla y se tiene que recrear, la superficie para lograr mayor similitud a la piel de tiburón.

Los dentículos de tiburón sintetizados mediante impresión 3D en este trabajo presentan una apariencia rígidos los cuales tienen la virtud de ser un patrón controlado en el que la cantidad de dentículos y espacio entre cada fila y columna puede ser controlado con un tiempo de fabricación menor a 30 min por plantilla y con la posibilidad de usar otro tipo de material para impresión, parecen ser una buena opción de fabricación a futuro ya que el dentículo de la piel de tiburón tiene un tamaño de orden de 150 μm y características superficiales de hasta 5-10 μm , considerando como referencia al tiburón mako (*I. oxyrinchus*) y las muestras sintetizadas tienen el orden de 1.5, 2 y 2.5 mm, se tiene un tamaño demasiado grande comparado con el real, por otra parte la boquilla de la impresora tampoco es fina, por lo cual los dentículos impresos no presentan ningún detalle superficial.

Otra dificultad que se enfrentó fue la limitación de la temperatura, ya que se imprimió 10 °C menos a la temperatura recomendada por las especificaciones del producto por la capacidad de la impresora. Comparado con un trabajo previo realizado por LANG y MOTTA [23] ellos usan la impresora 3D Objet Connex500 lo cual les permite obtener dentículos de 150 μm de longitud, razón por lo cual la tecnología usada para sintetizar influye demasiado en la similitud de los patrones impresos.

Conclusiones

1. La simulación de la ecuación de Ginzburg-Landau en una dimensión permitió obtener patrones similares a los dentículos de la piel de tiburón sin requerir una muestra real del espécimen permitiendo ahorrar recursos económicos y humanos. Además la variación de parámetros en la Ecuación de Ginzburg-Landau permite obtener un sin fin de patrones en 3D, facilitado la accesibilidad a diferentes modelos digitales comparables a la gran variación de dentículos de las diferentes especies de tiburones.
2. La escala de las plantillas de impresión 3D obtenidas por deposición aditiva es milimétrica y dependió principalmente de la resolución de la impresora, por lo

cual podemos inferir que al usar tecnología de impresión 3D más avanzada, tal como la impresión asistida por luz Ultravioleta o Láser será posible acercarnos más al tamaño real del dentículo de la piel de tiburón.

3. Los recubrimientos híbridos acoplados con plantillas de impresión 3D con morfología de piel de tiburón sintetizados con resina comercial DER 331 de Sigma-Aldrich, mostraron buena adhesión. Por lo tanto se afirma la compatibilidad de los polímeros para hacer un potencial recubrimiento anticorrosivo.
4. Los resultados de EIS muestran que el recubrimiento de solución híbrida % Peso: 50% epoxi- 50% sol-gel + plantilla encima + capa de solución híbrida (RHIHT) presenta la mejor resistencia a la corrosión, comparado con las otras muestras, a las 120 horas de inmersión la muestra RHIHT conservó sus propiedades de protección manteniendo la impedancia en el orden de $3 \times 10^7 \Omega \text{cm}^2$.

Perspectivas:

Añadir aditivos para funcionalizar el PMMA y tener propiedades de fotosensibilidad de tal manera que sean compatibles con la impresión 3D asistida por UV o Láser. Esto permitirá reducir el tamaño de la escala de tiburón a 2 micras (tamaño real).

Realizar un mayor número de formulaciones del recubrimiento híbrido con plantillas impresas de 3D de piel de tiburón variando el espesor y la colocación de las plantillas.

Bibliografía

- [1] SCHWEITZER Philip, Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals, USA, CRC Press, 2007
- [2] SAJI, Viswanathan y COOK Ronald Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials, USA, Woodhead publishing, 2012
- [3] KAUSAR, Ayesha, Corrosion prevention prospects of polymeric nanocomposites: A review, Journal of Plastic Film & Sheeting, 2018
- [4] PEHKONEN, Simo, YUAN, Shaojun, General Background of Sol-Gel Coatings for Corrosion Mitigation, Tailored Thin Coatings for Corrosion Inhibition Using a Molecular Approach, 2018
- [5] PEHKONEN, Simo, YUAN, Superhydrophobic Film Coatings for Corrosion Inhibition, Tailored Thin Coatings for Corrosion Inhibition Using a Molecular Approach, 2018
- [6] AJAY, Malshe, SALIL, Bapat, KAMLAKAR, Rajurkar, HAN, Haitjema, Bio-inspired textures for functional applications, CIRP Annals - Manufacturing Technology, 2018
- [7] CALVO Jordi, Pinturas y recubrimientos introducción a su tecnología, Madrid, Diaz de Santos, S.A., 2009
- [8] STERN, Kurt H Metallurgical and Ceramic Protective Coatings, Great Britain, Chapman & Hall, 1996
- [9] PIERRE Roberge, Corrosion engineering Principles and practice. Estados Unidos de América, McGraw-Hill, 2008.
- [10] V E Carter, Metallic Coatings for Corrosion Control: Corrosion Control Series , United Kingdom, Newnes- Butterworths, 1977

- [11] JONES Denny, Principles and prevention of corrosion. Estados Unidos de América, Prentice Hall, 1996.
- [12] SØRENSEN, PA, KIIL, S., DAM-JOHANSEN, K. et al. Recubrimientos anticorrosivos: una revisión. J Coat Technol Res 6, 135–176, 2009
- [13] MALUCELLI, G. Hybrid Organic/Inorganic Coatings Through Dual-Cure Processes: State of the Art and Perspectives. Coatings, 2016
- [14] ASKELAND, D. y PHULÉ P. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. México: International Thomson Editores, S.A. 2004
- [15] FOTOVVATI, Behzad NAMDARI, Navid y DEHGhanghadikolaei Amir, On Coating Techniques for Surface Protection: A Review, Journal of Manufacturing and Materials Processin, 2019
- [16] ZHELUDKEVICH, M., SALVADO, Miranda y FERREIRA, S., Sol–gel coatings for corrosion protection of metals, Portugal, Journal of Materials Chemistry, The Royal Society of Chemistry, 2005
- [17] SHUNXING Zheng JINHUAN Li Inorganic–organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals, Journal Sol-Gel Science Technology, Springer, China, 2010
- [18] DUHUA Wang, GORDON, Bierwagen, Sol–gel coatings on metals for corrosion protection, El sevier Progress in organic coatings, USA, 2008
- [19] Ajay P. Malshe, Salil Bapat, Kamlakar Rajurkar, Han Haitjema, Bio-inspired textures for functional applications, CIRP Annals - Manufacturing Technology, USA, 2008
- [20] CHEN Huawei, ZHANG Xin, CHE Da, ZHANG Deyuan, LI Xiang, y LI Yuanyue, Synthetic Effect of Vivid Shark Skin and Polymer Additive on Drag Reduction Reinforcement, Advances in Mechanical Engineering, China, 2014

- [21] DENGKE Chen, YANG Liu, HUAWEI Chen, DEYUAN Zhang, Bio-inspired drag reduction surface from sharkskin, Journal Biosurface and Biotribology, China, 2018
- [22] TING Jiang, ZHIGUANG Guo y WEIMIN Liu, Biomimetic superoleophobic surfaces: focusing on their fabrication and applications, The Royal Society of Chemistry, China, 2014
- [23] LANG Amy, MOTTA Philip, HABEGGER Maria, y HUETER Robert, Shark skin boundary layer control, Springer Science, USA
- [24] LUO Y., LI X., y ZHANG D., Drag reducing surface fabrication with deformed sharkskin morphology, Institute of Materials, Minerals and Mining, 2015.
- [25] PU Xia, LI Guangji y HUANG Hanlu Preparation, anti-biofouling and drag-reduction properties of a biomimetic shark skin surface, The Company of Biologists, China 2016
- [26] GUO Chunfang, TIAN Qianqian, WANG Hairui, SUN Jianxing, DU Liqun, WANG Minjie, ZHAO Danyang, Roller embossing process for the replication of shark-skin-inspired micro-riblets, Micro & Nano Letters, China, 2017
- [27] CN101513760A, Preparation method for replicating shark skin surface micro-structure, China, 2008
- [28] CN102102300B, Method for manufacturing amplified vivid sharkskin squama, China, 2010
- [29] CN102145567B, Bionic drag reduction membrane material based on sharkskin surface and matrix structure and preparation method thereof, China, 2010
- [30] CN102343674A, Manufacturing method of complex drag reduction coating with flexible wall and imitation shark skin micro-groove, China, 2011
- [31] CN102529097A, Method for manufacturing larger-area anti-adsorption surface with emulational shark skin appearance, China, 2015

- [32] DUNDAR Feyza, KOLEWE Kristopher, HOMYAK Benjamin, KURTZ Irene, SCHIFFMAN Jessica, y WATKINS James, Bioinspired Photocatalytic Shark-Skin Surfaces with Antibacterial and Antifouling Activity via Nanoimprint Lithography, American Quemical Society, USA, 2018
- [33] WEN Li, WEAVER James y LAUDER George, Biomimetic shark skin: design, fabrication and hydrodynamic Function, The Journal of Experimental Biology, 2014
- [34] LI G., ZHAO Y., ZHANG L., LUO Y., Treatments and Constructing Digital Model of Biological Shark Skin/Shark, Bio-Inspired Surfaces and Applications, Rusia 2016
- [35] CHATE Hugues, PIKOVSKY Arkady, RUDZICK Oliver, Forcing oscillatory media: phase kinks vs. synchronization, Elsevier Science, Alemania, 1999
- [36] PIKOSVSKY Arkady, ROSENBLUM Michael y KURTHS Jurgen, Synchronization, A universal concept in nonlinear sciences, Cambrige Nonlinear Science Series, USA, 2001
- [37] BANDYOPADHYAY Promode y HELLMUM Are, Modeling how shark and dolphin skin patterns control transitional wall-turbulence vorticity patterns using spatiotemporal phase reset mechanisms, Scientific reports, USA, 2014
- [38] Resolución de Ecuaciones Diferenciales Parciales Mediante el Método de Diferencias Finitas y su Paralelización
- [39] Potentes matrices n-dimensionales, recuperado de: <https://www.numpy.org/>
- [40] Matplotlib: visualización con Python, recuperado de: <https://www.matplotlib.org>
- [41] Mayavi: visualización y trazado de datos científicos 3D en Python , recuperado de: <https://docs.enthought.com/mayavi/mayavi/>
- [42] Creación 3D de código abierto, recuperado de: <https://www.blender.org/>
- [43] BULENT S., Programming Phase-Field Modeling, Springer, USA, 2018

[43] ASTM International. 203AD. F2792 - Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies