



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA**



INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**EFECTO DE LA LUZ SOBRE LA
HUMECTABILIDAD DE PARTÍCULAS
ENSAMBLADAS DE SiO_2 , TiO_2 Y Fe_2O_3**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTORADO EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)**

PRESENTA:

M.C. JESÚS IVÁN PEÑA FLORES

DIRECTOR:

DR. CÉSAR MÁRQUEZ BELTRÁN

ASESOR:

DR. ENRIQUE SÁNCHEZ MORA

NOVIEMBRE 2020

*No importa la lentitud con la que avances,
siempre y cuando no te detengas.*

Confucio

AGRADECIMIENTOS

A los Dres. Cesar Márquez Beltrán y Enrique Sánchez Mora por el apoyo que me han brindado en todo momento y lo más importante sus consejos, enseñanzas y amistad en la realización de esta tesis.

A los miembros de comité revisor: el Dr. Luis Octavio Meza Espinoza, el Dr. Felipe Pacheco Vázquez, la Dr. Minerva González Melchor y el Dr. Rolando Crisóstomo Castillo Caballero por sus valiosos comentarios y sugerencias para culminar este trabajo.

A los Dres. Miller Toledo Solano y José Juan Gervacio Arciniega por su apoyo y contribuciones en la realización de la tesis y artículo de doctorado.

A las Dras. Anabel Romero López y María Eunice De Anda Reyes por su apoyo y amistad

A CONACyT por la beca otorgada durante mis estudios de doctorado.

A los profesores del Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” y al personal que labora en él.

A mi familia porque ellos son la base que me formo en la vida. En especial a mi papa por seguir apoyándome y aconsejándome siempre.

A mis amigos de generación: Abraham Palomec, Abraham Carmona y Jorge Ríos por su amistad y comprensión.

Y finalmente a todas las personas que durante el transcurso de la tesis con su ánimo, apoyo y alegría me dieron fortaleza para seguir adelante hasta el término de este proyecto.

ÍNDICE

	Página
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVOS	7
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	8
1.1 Generalidades	8
1.2. Tensión superficial	9
1.3 Fuerzas de cohesión y adhesión	10
1.3.1 Trabajo superficial en sistemas de una componente	12
1.3.2 Tensión superficial como fuerza por unidad de longitud	12
1.3.3 Tensión interfacial intermedia entre los valores de las tensiones superficiales	14
1.4 Humectabilidad	15
1.4.1 Ángulo de contacto observable	16
1.4.2 Interpretación observable de la ecuación de Young	17
1.4.3 Régimen de Wenzel	23
1.4.4 Régimen de Cassie	24
1.4.4.1 Régimen de Cassie-Baxter	25
1.5 Preparación de películas delgadas por el método de inmersión	27
1.6 Propiedades Físicas del SiO ₂	33
1.7 Propiedades Físicas del Fe ₂ O ₃	34
1.8 Propiedades Físicas del TiO ₂	36
CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL	41
2.1 Materiales y reactivos	41
2.2 Síntesis de nanoesferas de SiO ₂	42
2.3 Síntesis de nanoesferas de Fe ₂ O ₃	42
2.4 Síntesis de nanoesferas de TiO ₂	43

2.5 Funcionalización de los sustratos (APTES) y nanoesferas de SiO ₂ /TiO ₂ (CTAB)	44
2.6 Preparación de las películas de nanoesferas de SiO ₂ , TiO ₂ y Fe ₂ O ₃	44
2.7 Técnicas de caracterización	46
2.7.1 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	46
2.7.2 Difracción de rayos X (DRX)	48
2.7.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	50
2.7.4 Espectroscopia Micro-Raman	51
2.7.5 Espectroscopia Ultravioleta-Visible	53
2.7.6 Potencial Z	55
2.7.7 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)	57
2.7.8 Método de la gota sécil	61
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	64
3.1 Propiedades estructurales	64
3.1.1 Difracción de Rayos X	64
3.2 Propiedades Vibracionales y Ópticas	67
3.2.1 Espectroscopia μ-Raman	67
3.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (IFTR)	69
3.2.3 Espectroscopia UV-Vis	71
3.3 Potencial zeta y formación de la película por el Método de Inmersión (Dip-Coating)	73
3.3.1 Formación de la película por medio de la técnica Dip-Coating	76
3.4 Microscopia de Fuerza Atómica	80
3.5 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)	82
3.6 Estudio de las propiedades de humectabilidad	83
CONCLUSIONES	94
BIBLIOGRAFÍA	99

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1. Esquema de un bastidor.	13
Figura 1.2. a) Comportamiento del fenómeno de mojado en donde interactúan en un punto de contacto las fases sólido, líquido y gas.	18
Figura 1.2. b) Posiciones de equilibrio de una línea de contacto L (normal a la hoja) sobre un sistema de surcos. L_1 , L_2 son estables localmente, mientras L' es inestable. θ_e es el ángulo de contacto termodinámico. θ_e es el ángulo de contacto macroscópico. c) Es una estructura compósito con burbujas de vapor atrapadas entre el sólido y el líquido, cuando el sólido tiene profundidad, surcos paralelos. d) Una línea triple L a un ángulo oblicuo ψ a partir de un sistema de surcos (C cretas y V valles) no es estable.	21
Figura 1.3. Superficie sólida estructurada con un mojado completo adicional se suma la integración de un factor de rugosidad (modelo de Wenzel).	24
Figura 1.4. Estructura de una superficie sólida que permite un mojado parcial (modelo de Cassie-Baxter).	27
Figura 1.5. Detalle de los patrones de flujo durante el proceso de inmersión.	29
Figura 1.6. Esquema del proceso de revestimiento por inmersión en estado estacionario, que muestra las etapas que resultan del drenaje acompañado por la evaporación del disolvente.	30
Figura 1.7. (a) Diagrama del espesor final (h_f) frente a la velocidad de extracción (escala log-log) para un sistema de solución precursora que consiste en tetraetilortosilicato, metiltrietilortosilicato y el copolímero de bloques Pluronic® F 127 en etanol (FMSi-H-25): puntos experimentales y los modelos correspondientes para ambos regímenes de capilaridad y drenaje (línea discontinua) y combinados (línea continua) de formación de la película. (b) Ilustración esquemática del proceso de recubrimiento por inmersión en caso de régimen de capilaridad.	31
Figura 1.8. Estructura modelo de SiO_2 . Los círculos negros y blancos representan a los átomos de silicio y oxígeno, respectivamente.	34
Figura 1.9. Estructura tipo corindón del Fe_2O_3 en su fase alfa.	35
Figura 1.10. Estructura de bandas del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.	36
Figura 1.11. Estructura cristalográfica de (a) rutilo y (b) anatasa. Los átomos de titanio (blancos) y átomos de oxígeno (rojo) forman una estructura de un poliedro TiO_6 .	36
Figura 1.12. Ilustración esquemática de la foto generación de portadores de carga en TiO_2 .	37
Figura 2.1. Procedimiento utilizado para la deposición de las películas de SiO_2 , Fe_2O_3 y TiO_2 .	45
Figura 2.2. Esquema de un <i>AFM</i> . La sonda se mantiene en contacto con la superficie de la muestra, la cual se mueve con gran precisión en el eje XY gracias a un escáner piezoeléctrico.	46

Figura 2.3. Difracción de rayos X por los planos atómicos.	49
Figura 2.4. Ilustración esquemática de dispersión de luz: dispersión Rayleigh, dispersión Stokes y Anti-Stokes.	52
Figura 2.5. Haz de radiación que atraviesa una muestra macroscópica de material.	53
Figura 2.6. Comparación entre la intensidad y la función de correlación con respecto del tiempo cuando las partículas varían en su tamaño.	60
Figura 2.7. Metodología de cada ciclo para el cambio de humectabilidad de las películas depositadas con las nanoesferas de SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ y TiO ₂ , cuando se irradian con las diferentes longitudes de onda.	62
Figura 2.8. a) Equipo y b) diseño para el depósito de la gota de agua sobre el sólido. El programa Imagej64 fue utilizado para determinar los cambios de humectabilidad de las imágenes a partir de las películas de nanoesferas de SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ y TiO ₂ , cuando se irradian con las diferentes longitudes de onda.	63
Figura 3.1. Patrón de Difracción de Rayos X para las partículas de SiO ₂ , TiO ₂ y Fe ₂ O ₃ .	65
Figura 3.2: Imagen TEM de las esferas coloidales de sílice y su estructura interna obtenidas mediante el método de Stöber.	65
Figura 3.3. Espectros Raman de las películas de SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ y TiO ₂ .	68
Figura 3.4. Espectros FTIR para las películas de esferas de SiO ₂ , TiO ₂ y Fe ₂ O ₃ .	70
Figura 3.5. a) Espectros de % de Reflectividad en función de la longitud de onda de las películas de SiO ₂ , TiO ₂ y Fe ₂ O ₃ , mientras que en la figura 3.4b se representa la gráfica de $(F(R)*hv)^2$ en función de la energía del fotón (hv) obtenida de las mediciones de espectros difusos de la figura 3.5a.	71
Figura 3.6. Potencial Zeta de las esferas suspendidas en solución acuosa de SiO ₂ , TiO ₂ y Fe ₂ O ₃ a diferentes valores de pH.	74
Figura 3.7. Mecanismo de deposición de las partículas de SiO ₂ y TiO ₂ (a, b, c, d) y Fe ₂ O ₃ (e, f, g, h) sobre el sustrato de vidrio.	78
Figura 3.8. Reacciones a nivel superficial entre las esferas de SiO ₂ y el sustrato de vidrio. Proceso de adsorción de las nanoesferas de SiO ₂ sobre la superficie del sustrato de vidrio.	79
Figura 3.9. Imágenes de AFM y distribución de tamaños de partículas de películas de a).-SiO ₂ , b).- Fe ₂ O ₃ y c).- TiO ₂ depositadas sobre sustratos de vidrio. La intensidad del color indica la altura de la película llegando hasta un máximo de 281 nm, siendo las partículas más claras aquellas situadas en la parte superior de la película. El modo de medida usado fue de no contacto, ya que presentaban errores en las mediciones por ser las muestras suaves.	81
Figura 3.10. Gráfica de la distribución de tamaños de las partículas de a) SiO ₂ , b) Fe ₂ O ₃ y c) TiO ₂ utilizando la técnica de dispersión de luz dinámica.	83
Figura 3.11. En esta figura se muestra el a) perfil topográfico y b) el perfil de textura de rugosidad de las superficies de las películas formadas por las partículas de SiO ₂ , TiO ₂ y Fe ₂ O ₃ . Los perfiles de textura son individuales de una sección específica de la superficie.	85
Figura 3.12. a) Imágenes de la gota de agua y los ángulos de contacto de éstas sobre las películas de esferas de SiO ₂ , TiO ₂ y Fe ₂ O ₃ depositadas en sustratos	87

de vidrio. b) después de una irradiación consecutiva con luz visible ($\lambda = 455$ nm) y UV ($\lambda = 254$ nm). c) El cambio de humectabilidad es reversible en los tres ciclos que se muestran para la película de esferas de Fe_2O_3 .

Figura 3.13. Estructura de bandas del Fe_2O_3 .

89

Figura 3.14. Imagen esquemática del cambio de la humectabilidad debido a los pares $\text{h}^+ + \text{e}^-$ fotogenerados en la superficie estructurada de la película de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

92

ÍNDICE DE TABLAS

Página

Tabla 1. Energía libre superficial de diferentes materiales.

19

RESUMEN

Presentamos un estudio experimental de la influencia de irradiación consecutiva con luz visible y UV en la humectabilidad de películas realizadas mediante el ensamblaje de nanopartículas de SiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y TiO_2 . Con el fin de optimizar las condiciones para la formación de la película, usando la técnica de recubrimiento por inmersión, se analizó previamente la estabilidad coloidal a través de mediciones del potencial Z de las nanopartículas, el cual varía con el pH de la solución. Además, se utilizaron técnicas tales como la difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja por transformada Raman y Fourier (FTIR) para estudiar las propiedades estructurales y ópticas de las muestras. El comportamiento de humectabilidad de las películas se realizó mediante mediciones experimentales del ángulo de contacto (AC) utilizando el método de la gota sésil. Los resultados obtenidos por medio del microscopio de fuerza atómica (AFM) mostraron parámetros de rugosidad similares para los diferentes sistemas, con *factor de rugosidades* $r = 1.349$, 1.366 y 1.382 para SiO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3 respectivamente. Los resultados experimentales mostraron morfologías de superficie similares para cada sistema con características de humectabilidad diferentes: superhidrófila para SiO_2 , TiO_2 e hidrófila para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Esta diferencia se debe a las propiedades fisicoquímicas de la superficie de cada sistema que afectan su humectabilidad principalmente, en vez de la influencia de la superficie estructurada en comparación del modelo de Wenzel para rugosidades superficiales. El ángulo de contacto (AC) de la superficie de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cambió cuando se irradió con luz visible (2.7 eV) y UV (4.2 eV), es decir, de 38° (hidrofílica) a 15° (altamente hidrofílica), respectivamente, mientras que el caso de SiO_2 y TiO_2 se mantuvo constante (alrededor de $8\text{-}10^\circ$). El cambio del AC en el caso de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se puede explicar por medio de la cantidad y mecanismo de la fotogeneración de pares electrón-hueco que descomponen las moléculas orgánicas o por la disociación del agua proveniente de la humedad, incrementando iones hidroxilos en la superficie. Este trabajo proporciona estrategias para controlar la humectabilidad en geometrías complejas de superficies estructuradas hidrofílicas, cuando es irradiada con luz a diferentes longitudes de onda.

ABSTRACT

We present an experimental study of the influence of consecutive irradiation with visible and UV light on the wettability of films made by assembling SiO₂, α -Fe₂O₃ and TiO₂ nanoparticles. In order to optimize the conditions for the formation of the film using the dip coating technique, the colloidal stability was previously analyzed through measurements of the Z potential of the nanoparticles, which varies with the pH of the solution. In addition, techniques such as X-ray diffraction (XRD), Raman and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to study the structural and optical properties of the samples. The wettability behavior of the films was performed by experimental measurements of the contact angle (CA) using the sessile drop method. The results obtained by the atomic force microscope (AFM) showed similar roughness parameters for the different systems, with a roughness factor about $r = 1,349, 1,366$ and $1,382$ for SiO₂, TiO₂ and Fe₂O₃, respectively. These experimental results showed similar surface morphologies for each system with different wettability characteristics: highly hydrophilic for SiO₂, TiO₂ and hydrophilic for α -Fe₂O₃. This difference is due to the physicochemical properties of the surface of each system that mainly affect its wettability, instead of the influence of the surface roughness such as is predicted by the Wenzel model. The contact angle (CA) of the surface of α -Fe₂O₃ changed when irradiated with visible light (2.7 eV) and UV (4.2 eV), that is, from 38° (hydrophilic) to 15° (highly hydrophilic), respectively, while the case of SiO₂ and TiO₂ remained constant (around 8-10°). The change of CA observed by the α -Fe₂O₃ can be explained by the amount and mechanism of the electron-hole pairs photogenerated, that decompose organic compounds or by dissociating water from moisture, increasing hydroxyl ions on the surface. This work provides new strategies for controlling wettability in complex geometries of hydrophilic structured surfaces when irradiated with light at different wavelengths.

INTRODUCCIÓN

Estudios recientes muestran que los óxidos metálicos (SiO_2 , TiO_2 , ZnO , V_2O_5 , Fe_2O_3 , etc.) son materiales muy interesantes debido a sus propiedades de humectación ajustables, que permiten su uso en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas modernas [1–6]. El estudio de la humectabilidad se analiza actualmente mediante la medición del AC (Angulo de Contacto) y depende tanto de la rugosidad de la superficie como de la energía de la superficie [7]. Además, la humectación de una superficie puede verse afectada por estímulos externos, como son: la temperatura, pH, tensión mecánica, luz, etc. [8–12]. Por ejemplo, Hashimoto y sus colegas han demostrado que la humectabilidad de las superficies de TiO_2 puede alterarse por irradiación UV [2]. Las gotas de agua en películas de TiO_2 (estructura anatasa) mostraron un AC de $72^\circ \pm 1^\circ$ antes de la irradiación ultravioleta. Después de la irradiación, las gotas se extendieron sobre la película, dando como resultado un AC de 0° y mostrando también un efecto de antiempañamiento. A pesar de que las propiedades de foto respuesta del TiO_2 son de gran interés debido a su cambio único de humectabilidad tras la iluminación con luz ultravioleta, sus aplicaciones a menudo están limitadas por la incapacidad de responder a la luz visible o la necesidad de un tratamiento especial para recuperar la humectabilidad original.

Por otro lado, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que posee propiedades magnéticas y superhidrófilas, puede encontrar aplicaciones potenciales en nanodispositivos multifuncionales, filtros magnéticos y como material de electrodo supercondensador [13-15]. Bin Yan y sus colegas [16] observaron por primera vez la hidrofobicidad de la película de nanoflake $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (tipo hojuela), que posee una gran rugosidad de la superficie. También mostró una transición reversible de superhidrofilia a superhidrofobia con irradiación UV y almacenamiento oscuro, respectivamente. Esta transición puede deberse a la adsorción de moléculas orgánicas en los defectos de Fe^{2+} y a las propiedades fotocatalíticas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Bajo este proceso de irradiación, se generan pares electrón-hueco ($e^- - h^+$) en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. El h^+ finalmente queda atrapado por los grupos hidroxilo de la superficie de las moléculas de H_2O en la superficie del catalizador para producir un radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) con alta oxidabilidad y reactividad. Al mismo tiempo, los electrones fotogenerados producen $\bullet\text{O}_2$ y $\text{HO}_2\bullet$ que se adsorben en las superficies del fotocatalizador. Además, $\bullet\text{O}_2$, $\bullet\text{OH}$ y $\text{HO}_2\bullet$ son tres posibles especies

intermedias oxidativas. Por lo tanto, O_2^- y $\bullet OH$ son dos especies activas principales en todo el proceso involucrado pueden descomponer efectivamente moléculas orgánicas [17].

Otro ejemplo a destacar ahora en otro óxido muy bien conocido es para el TiO_2 , Wang y colaboradores demostraron que existe una propiedad superhidrofílica en película delgadas policristalinas de TiO_2 [2]. La radiación UV sobre películas de TiO_2 genera una superficie altamente hidrófila y altamente oleófila. La absorción del UV por parte del TiO_2 además crea vacancias de oxígeno en la superficie en los enlaces Ti-O-Ti, lo que resulta en la conversión de sitios Ti^{4+} en sitios Ti^{3+} [18] que son favorables para la adsorción de moléculas de agua [19-20].

En el caso de SiO_2 , las nanopartículas se pueden sintetizar mediante el método de Stöber el cual permite obtener un cambio de AC en su superficie ya que son hidrofílicas debido a la hidrólisis de las moléculas de TEOS. Se forman grupos silano (Si-OH) y la condensación/polimerización entre estos grupos silano (o entre grupos silanol) y grupos etoxi crean puentes de siloxano (Si-O-Si) que forman toda la estructura de sílice (SiO_2), luego la presencia de los iones OH en la superficie de la partícula genera propiedades hidrofílicas y dan lugar a fuerzas repulsivas que permiten dispersar las nanopartículas esféricas en soluciones acuosas [21].

En las últimas décadas, los problemas que surgen en la humectabilidad se han centrado en películas delgadas continuas [22-24]. Actualmente, se están considerando cambios en las propiedades de humectabilidad utilizando compuestos a nanoescala como las nanopartículas (NP). Claramente, las nanopartículas tienen propiedades interesantes que dependen de su tamaño, forma, relación superficie/volumen y arquitectura morfológica. Además de lo anterior, existe una amplia disponibilidad para crear películas funcionales que pueden modificar o mejorar las propiedades de una superficie. En particular, la humectabilidad hecha por materiales orgánicos como el poliéster y/o el algodón muestran un carácter hidrofóbico [25]; sin embargo, esta característica puede modificarse depositando nanopartículas de SiOx en la superficie de la fibra, dando lugar a textiles con un comportamiento hidrofílico, esto se puede atribuirse a los grupos OH en la superficie del composito fibras textiles-SiOx [26]. Otro ejemplo interesante es que a través de la elección de materiales, condiciones de ensamblaje y una cierta cantidad de material depositado, es

posible crear películas delgadas multicapa ensambladas de nanopartículas con niveles controlables de nanoporosidad para proporcionar propiedades anti-reflejantes estables mediante la adaptación de un bajo índice de refracción y el comportamiento de humectación impulsado por la nanoporosidad de las NP [27]. Existen varias metodologías para el ensamblaje de partículas en sustratos, con el objeto de crear capas delgadas depositadas sobre sustratos, y entre las cuales podemos encontrar deposición electroforética [28], electrodeposición forzada [29], pirólisis por aspersion [30], spin revestimiento [31]. Sin embargo, estas técnicas son caras y, en general, la reproducibilidad de las muestras no es factible. La técnica de recubrimiento por inmersión tiene las ventajas de ser un método versátil y de bajo costo. En general, esta técnica es ampliamente explotada para la fabricación de películas delgadas mediante el método de autoensamblaje y sol-gel. En este contexto, el objetivo de nuestra investigación es utilizar el método de recubrimiento por inmersión para la formación de películas hechas por el autoensamblaje de nanopartículas de SiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y TiO_2 con el objeto de crear una superficie estructurada en la película, que nos permite controlar el comportamiento de humectabilidad de la luz con diferentes longitudes de onda.

La tesis se desglosa de la siguiente manera:

En el capítulo 1 se presenta una breve introducción y antecedentes relacionados con los fenómenos de humectabilidad y la tensión superficial, también se describen las propiedades del óxido de silicio, óxido de titanio y óxido de hierro, la técnica de inmersión así como el objetivo general y los objetivos particulares de la tesis.

En el capítulo 2 se mencionan los reactivos usados y las metodologías para la síntesis de las nanopartículas de óxido de silicio óxido de hierro y del dióxido de titanio. También se explica la preparación de las películas de SiO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3 sobre el sustrato de vidrio. Además, se presenta una descripción general de las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo.

En el capítulo 3 se presentan los resultados de la caracterización morfológica, las propiedades ópticas y estructurales de las películas compuestas por SiO_2 , TiO_2 y el Fe_2O_3 soportados en los sustratos de vidrio, además se discutieron y se analizó el comportamiento de sus propiedades de humectabilidad con radiación Vis-UV.

Finalmente, se presentan las conclusiones del trabajo y las posibles perspectivas de futuros estudios como resultado de la investigación realizada en esta tesis.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el comportamiento de las propiedades de humectabilidad de películas formadas por el empaquetamiento de nanoesferas de SiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y TiO_2 cuando son irradiadas en las regiones UV (254 nm) y Visible (455 nm).

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Sintetizar las nanoesferas de SiO_2 con diámetros en el rango de 90-150 nm mediante el método de Stöber.
- Sintetizar nanoesferas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ asistidas mediante el método de hidrotérmal obteniendo un tamaño en el rango de 90-150 nm.
- Sintetizar las partículas de TiO_2 mediante la hidrólisis del precursor $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ para un tamaño en el rango de 90-150 nm.
- Depositar las esferas de SiO_2 , Fe_2O_3 y TiO_2 sobre sustratos de vidrio mediante el método de inmersión vertical (Dip-Coating).
- Determinar la morfología, energía de banda prohibida, estructura cristalina, modos vibracionales y carga superficial de los materiales obtenidos mediante las técnicas de AFM, Espectroscopia Ultravioleta-Visible, FTIR, DRX, Micro-Raman, Potencial Z y DLS, respectivamente.
- Estudiar el efecto de la humectabilidad de las nanoesferas depositadas sobre los sustratos de vidrio sintetizadas mediante la medición del ángulo de contacto entre una gota de agua y la superficie de estos materiales utilizando la radiación UV y Visible (254 y 455 nm)

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Generalidades

La modificación de la superficie de diferentes materiales es de gran importancia, ya que esto depende principalmente su comportamiento de humectabilidad, óptica, fricción a nivel superficial.

Los avances tecnológicos en superficies han permitido mimetizar características interesantes en la naturaleza, un ejemplo es la superficie de la hoja de loto. Esta es una planta semi-acuática con una notable repelencia al agua de la superficie de las hojas, está compuesta de una estructura jerárquica de papilas y de túbulos con un recubrimiento denso de cera, estas características químicas y físicas otorgan las propiedades de repelencia y de autolimpieza de una hoja de loto [32-33].

Este tipo de tratamientos superficiales es un ejemplo innovador que permiten una mejora radical de las propiedades de materiales tradicionales y que pueden proporcionar nuevas funciones superficiales.

De igual forma han surgido nuevas metodologías para el depósito de partículas y diversas síntesis han permitido hacer posible la formación de nuevas superficies estructuradas, por ejemplo, utilizando películas delgadas [34], depósito de partículas [35], composites [36] entre otras, lo que modifica sus propiedades superficiales. Un ejemplo para la obtención de una película delgada, transparente y de baja resistividad es con el ZnO, usando la técnica de roció pirolítico sobre sustratos de vidrio. La solución iónica de los compuestos que contienen a los precursores del óxido de zinc es arrastrada por el gas portador hasta una boquilla, donde es rociada en gotas muy pequeñas sobre el sustrato, el cual debe de estar caliente para la evaporación del disolvente y sea efectiva la reacción de las sales. La calidad y tipo de crecimiento de las películas dependerán de la temperatura, del tipo de sustrato, los flujos de la solución y del gas portador. Esta técnica es de bajo costo, fácil manejo y su aplicación puede ser adaptada en varios procesos [37-39].

Otra técnica conocida es el depósito químico en fase vapor, en este proceso los reactivos en fase vapor se transportan a la cámara del reactor en donde se descomponen sobre un sustrato a una determinada temperatura para formar una película sólida y otros productos volátiles que se puedan eliminar. Los precursores deben ser compuestos químicos volátiles, ya sea orgánicos, inorgánicos o metal-orgánicos. En general se utilizan gases de transporte tales como argón y nitrógeno. También pueden emplearse gases reactivos como H_2 , NH_3 y O_2 , los cuales participan en la reacción química con los precursores y se lleva a cabo en la fase gaseosa y los productos o subproductos se depositan sobre la superficie del sustrato y contribuyen a la formación de la película sólida. Esta técnica permite alcanzar bajas velocidades de depósito para la obtención de películas delgadas por ejemplo películas delgadas de SiO_2 por debajo de los 4 nm de espesor [40-41].

Aquellas propiedades que tienen relación con la estructura de un material y con su superficie se denominan fenómenos superficiales. Entre éstas se encuentra la humectabilidad, adsorción, adhesión, etc. y pueden estar relacionados entre sí, produciendo una sinergia que comienza en la superficie del material. La superficie se refiere a una frontera que delimita dos o más materiales en diferentes fases [42]. Las propiedades de las moléculas que forman la interfase son diferentes a aquellas moléculas que están en el bulto de cada fase [43].

El entendimiento de fenómenos interfaciales tiene gran importancia, no solo en la teoría, sino también en la práctica en amplias áreas como la física, química y biología. Las aplicaciones de la fisicoquímica de superficie se extienden, entre otros procesos, a la adsorción, la catálisis heterogénea, detergencia, formación y estabilidad de emulsiones, flotación, lubricación, adhesión y problemas generales de química coloidal. En la siguiente sección se darán los conceptos fundamentales de la fisicoquímica de superficies.

1.2 Tensión superficial.

En el estado líquido, fuerzas de cohesión entre moléculas adyacentes en el bulto determinan su estructura. Las moléculas en el seno del líquido están rodeadas en todas las direcciones por otras moléculas las cuales ejercen igual grado de atracción. Sin embargo, las moléculas que se encuentran en la superficie (por ejemplo en una interfase líquido-aire) solo

pueden tener estas fuerzas de cohesión con otras moléculas del líquido que están situadas en el bulto o adyacentes a ellas. Esta fuerza propicia que las moléculas de la interfase estén todas juntas, por lo que la superficie se contrae como lo que observaron de una gota de un líquido que adopta la forma esférica, es decir, energéticamente minimizar la relación área/volumen [44] y es un efecto debido a tensión superficial (γ).

La tensión en la superficie es la energía que debe ser aplicada a la superficie para aumentar una unidad de área. La tensión superficial tiene unidades de energía por unidad de área o fuerza por unidad de longitud (N/m).

1.3 Fuerzas de cohesión y adhesión.

Otra característica que tiene la tensión superficial de un líquido son sus fuerzas intermoleculares. Considerando al agua como el líquido, una molécula de agua en el interior del líquido, como ya se mencionó, está rodeada por otras moléculas de agua. Las fuerzas intermoleculares atractivas tiran de la molécula por igual en todas las direcciones, y estas fuerzas se equilibran. Una molécula de agua en la superficie experimenta una fuerza desequilibrada hacia el interior del fluido. Esta fuerza desequilibrada tira de la superficie del agua, poniéndola bajo tensión. La tensión significa que la superficie del agua actúa como una película delgada.

La tensión superficial está directamente relacionada con la magnitud de las fuerzas intermoleculares en un líquido. Cuanto mayor son las fuerzas intermoleculares, mayor es la tensión superficial. Por esta razón, el agua tiene una alta tensión superficial.

Relacionadas a la tensión superficial están las propiedades de cohesión y adhesión. La cohesión se refiere a la atracción entre partículas de la misma sustancia. Es decir, es solo la fuerza intermolecular entre las moléculas del líquido. La adhesión es la fuerza entre partículas de diferentes sustancias, un ejemplo claro es la capacidad del agua para elevarse en tubos delgados por acción capilar. La adhesión entre agua y vidrio es mayor que la cohesión entre las moléculas de agua. El vidrio empuja agua hacia el interior del tubo, y la fuerza cohesiva entre las moléculas de agua crea un menisco cóncavo, por lo que el agua

subirá hasta que la fuerza cohesiva equilibre el peso del agua sobre el lado del tubo. Los tubos de menor diámetro tendrán una altura en la columna de agua mayor, un tubo angosto succionara un líquido en una mayor altura que un tubo ancho [46].

Cuando un líquido está en un recipiente, las moléculas próximas a las paredes actúan como fuerzas de cohesión o adhesión, debido a las interacciones de las moléculas del líquido con las moléculas del recipiente, un ejemplo del efecto de la tensión superficial es el fenómeno de capilaridad. El menisco es la curva en la superficie superior de un líquido cerca de la superficie del recipiente u otro objeto. Es causado por la tensión superficial y puede ser convexo o cóncavo, según el líquido y la superficie. Un menisco cóncavo ocurre cuando las partículas del líquido son atraídas con más fuerza al recipiente que entre sí, lo que hace que el líquido trepe por las paredes del recipiente. Esto ocurre entre el agua y un vaso. Un menisco convexo ocurre cuando las partículas en el líquido tienen una atracción más fuerte entre sí que hacia el material del recipiente. Los meniscos convexos ocurren, por ejemplo, entre el mercurio y el vidrio en los barómetros. Es del orden de magnitud de la tensión superficial debe ser del mismo orden de la energía de enlace ϵ dividida por el área de la sección transversal σ^2 de una molécula, donde σ es una fracción de un nanómetro. La interacción de van der Waals para los aceites conduce a una $\epsilon \sim kBT \approx 1/40$ eV y por lo tanto $\gamma_{LG} \sim 0.02$ N/m. Para el agua, los enlaces de hidrógeno conducen a un valor más alto de $\gamma_{LG} \sim 0.072$ N/m. Para el mercurio, los enlaces de alta energía $\epsilon \sim 1$ eV conducen a una tensión superficial aún mayor $\gamma_{LG} \sim 0.5$ N/m [47].

Por otro lado, la interacción de las fuerzas cohesivas y adhesivas determinan si un líquido se extenderá sobre una superficie o se acumule (no hay mojado sobre la superficie) [48]. El agua tenderá a extenderse sobre una superficie de vidrio porque la adhesión entre el vidrio y el agua es mayor que la cohesión entre las moléculas de agua. Cuando se aplica una sustancia cerosa al vidrio, debido a que la adhesión entre la cera y el agua es menor que la cohesión de las moléculas de agua, el agua no mojará la superficie. Esta es la base de ciertos tratamientos de parabrisas, las gotas de lluvia no mojan la superficie y fluyen fácilmente desde el parabrisas. A la inversa, en otros casos, se pueden usar sustancias tales que las fuerzas adhesivas son mayores que las fuerzas cohesivas, lo que hace que el agua se propague. Los agentes humectantes usados en lavaplatos son un buen ejemplo. Los agentes

humectantes disminuyen las fuerzas cohesivas entre las moléculas de agua, y esto hace que se dispersen sobre la superficie de un objeto debido a la fuerza adhesiva.

1.3.1 Trabajo superficial en sistemas de un componente.

Continuando con lo antes explicado sabemos que para crear una superficie es necesario mover enlaces y desplazar átomos circundantes, por tanto se ejerce un trabajo sobre el sistema. Esta cantidad de trabajo debe ser igual a la energía superficial de la interfase y está dada por:

$$dG = \gamma dA, \quad (1.1)$$

donde A es el área, γ es la tensión superficial y G es la energía libre de Gibbs. La tensión superficial se puede considerar como una presión a lo largo del plano superficial que se opone a la creación de más superficie, por tanto es una fuerza por unidad de longitud dina/cm o erg/cm² [45].

1.3.2 Tensión superficial como fuerza por unidad de longitud.

Para definir el Trabajo (W) realizado para crear una superficie A, se puede pensar en un bastidor de alambre que tiene una varilla móvil y poniendo en él una película líquida (solución jabonosa) extendida sobre un área ABCD como se muestra en la figura 1.1 [45]. Este bastidor se presenta como pistón en 2D, se puede estirar aplicando una fuerza (f) en la varilla móvil de longitud L, la cual actúa contra la f (si se quita el peso la superficie se vuelve a contraer) por tanto, la f es la fuerza por unidad de longitud a lo largo de la varilla existente en la superficie de la película y que se opone al aumento de la superficie [44].

$$w = f \cdot d = \gamma \Delta A = \gamma \cdot 2 \cdot L \cdot d. \quad (1.2)$$

El área ha aumentado una superficie $\Delta A = 2 \cdot L \cdot S$, ya que se considera que la película tiene dos caras, anterior y posterior mediante la ecuación:

$$\gamma = \frac{f}{2L}, \quad (1.3)$$

donde f es la fuerza necesaria para cambiar la superficie en una unidad de área A . Para calcular el trabajo realizado se despeja f de la ecuación 1.3:

$$f = \gamma(2L). \quad (1.4)$$

Cuando la varilla está en AD y se cuelga el peso para desplazar una cantidad dS el dW será:

$$dW = fdS = \gamma(2L)(dS), \quad (1.5)$$

$(2L)(dS) = dA$ es el aumento de área superficial producido por la extensión de la película de jabón.

$$dW = \gamma dA, \quad (1.6)$$

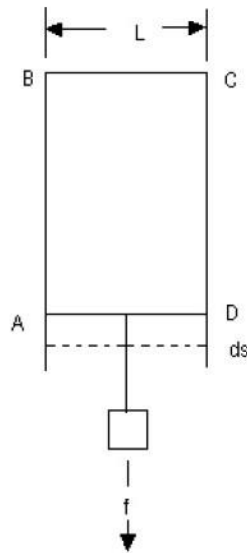


Figura 1.1. Esquema de un bastidor [45].

Para una variación finita:

$$W = \gamma \Delta A, \quad (1.7)$$

donde W es el trabajo realizado correspondiente al incremento de la energía libre superficial.

1.3.3 Tensión interfacial intermedia entre los valores de las tensiones superficiales.

En procesos reversibles dW es igual a la variación de energía libre total de la superficie, la cual es igual a la Energía Libre de Gibbs (G) por el área de la interfase [45]:

$$dW = d(GA). \quad (1.8)$$

La creación de una interfase va acompañada de una G de formación positiva y esta resistencia del sólido o líquido a formar una superficie define muchas propiedades de las interfases. Si la nueva superficie se obtiene incrementando el área, por ejemplo, si se incrementa el área del sólido o cristal por fisura, o se somete el sólido a tensión a altas temperaturas en condiciones en que los átomos pueden difundirse hacia la superficie, en estas circunstancias no se mantiene el estado de tensión, por tanto G no es proporcional a A y su derivada parcial es cero. Otra opción puede ser por el estiramiento de la superficie con el número de átomos fijos $dN_i=0$ a partir de la primera ley de la termodinámica la variación de la energía interna en función del calor Q y el trabajo W , ahora se expresa la variación de calor para un proceso reversible en función de la entropía. Además, si el trabajo se considera solo presión por volumen y debido al área superficial, se obtiene la variación de la energía interna de la siguiente manera.

$$dU = dQ + dW, \quad (1.9a)$$

$$dQ = TdS, \quad (1.9b)$$

$$dW = -PdV + \gamma dA, \quad (1.9c)$$

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA. \quad (1.9d)$$

Utilizando la ecuación de la energía libre de Gibbs

$$G = H - TS = (U + PV) - TS. \quad (1.9e)$$

Realizando la diferencial obtenemos:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT. \quad (1.9f)$$

Sustituyendo la ecuación 1.8 en la ecuación 1.9f, se obtiene:

$$dG = VdP - SdT + \gamma dA.$$

Para procesos a P y T constantes tenemos:

$$dG = \gamma dA.$$

Por lo tanto:

$$\gamma = G^S = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P}. \quad (1.10)$$

La derivada parcial en la ecuación es el incremento de energía libre total del sistema/unidad de área superficial incrementada.

Esta oposición de los sólidos a incrementar su superficie define muchas de las propiedades interfaciales de las fases condensadas. Para minimizar la energía libre superficial, los sólidos formarán especies de más baja energía libre superficial específica o tensión superficial.

1.4 Humectabilidad

Cuando describimos la superficie de un sólido, generalmente estamos pasando por alto las irregularidades o rugosidades que pueda tener esta superficie. Incluso aunque no seamos capaces de observar la rugosidad de una superficie, su microrugosidad está a nuestro alcance gracias a la microscopía. Del mismo modo, la homogeneidad de una superficie es una idealización sobre su composición, a menudo, muchas superficies son una mezcla de distintos materiales distribuidos en determinadas proporciones que cubren la superficie a modo de textura. Aunque estas características de las superficies permanezcan ocultas a nivel macroscópico, sí tienen influencia en el mojado de superficies [49]. Cuando se trata del entendimiento y control de las propiedades de humectabilidad siempre se hace referencia al denominado efecto Loto. El loto (*Nelumbo nucifera*) es una planta semiacuática y desarrolla hojas de hasta 30 cm de diámetro con notable repelencia al agua. Como una adaptación al

ambiente acuático, algunas de las hojas flotan ocasionalmente en la superficie del agua y tienen estomas que se encuentran en la epidermis superior. Por otro lado, la epidermis inferior consiste en células convexas cubiertas con túbulos (semejante a tubos) de cera y contiene solo unas pocas estomas (semejantes a protuberancias). La epidermis superior presenta la estructura jerárquica distintiva que consiste en papilas con un denso revestimiento de túbulos de cera aglomerada, que es la base característica que le otorga un carácter superhidrofóbico (repelente al agua). Esto se mejora cuando la epidermis tiene estructuras adicionales como las mismas papilas, la forma única de las papilas y una concentración alta de papilas por área. Como resultado de las características anteriores la superficie actúa como capa protectora repelente a los líquidos y ayuda a mantener limpia la superficie al eliminar la suciedad, esto se le conoce como efecto loto [50].

Los líquidos al mojar la superficie atenderán a estas características microscópicas, ofreciéndonos un valor macroscópico u observable que debemos saber interpretar. Si ni la rugosidad de la superficie ni su heterogeneidad es significativa (superficies casi-ideales) entonces la mojabilidad observable de la superficie coincidirá con la mojabilidad microscópica (al nivel de las rugosidades o heterogeneidades) y la ecuación de Young tendrá validez experimental.

1.4.1 Ángulo de contacto observable

El ángulo de contacto que exhibe un sistema (una gota o un menisco) es una magnitud relativa. Entender esta característica del ángulo de contacto es muy importante para poder comprender los fenómenos relativos al mojado de superficies sin caer en la ambigüedad y confusión que acarrea utilizar estos términos.

El ángulo de contacto depende de la forma, por lo que su valor dependerá de cuánto seamos capaces de resolver las irregularidades presentes en las interfaces. Si bien el ángulo de contacto geométrico, θ , está perfectamente definido por las características energéticas de las interfaces, el ángulo de contacto observable \emptyset que caracteriza además el sistema, dependerá de las características de la superficie del sólido. Nótese que en el ángulo de contacto, la mojabilidad aparente de una superficie, es de mayor interés que su mojabilidad

intrínseca (mojado en un solo punto de la superficie), ya que esta es la que determina la extensión del líquido sobre la superficie y se puede tener de forma más fácil para caracterizar a las propiedades del sistema de manera global. Análogamente, la ecuación que liga el ángulo de contacto geométrico con la mojabilidad intrínseca a las superficies es:

$$\cos \theta = \mu. \quad (1.11)$$

Por lo que se puede obtener una ecuación que relacione el ángulo de contacto observable con la mojabilidad observable de la forma:

$$\cos \emptyset = \mu_{obs}. \quad (1.12)$$

Nos referiremos a esta ecuación como ecuación para los ángulos observables.

1.4.2 Interpretación observable de la ecuación de Young.

Si la superficie de un sólido es suficientemente ideal, de modo que su rugosidad y heterogeneidad pueden ser despreciadas, el ángulo de contacto observable \emptyset coincidirá con el propuesto por Young de acuerdo con la ecuación:

$$\cos \emptyset = \frac{-(\sigma_{SL} - \sigma_{SG})}{\sigma_{LG}}, \quad (1.13)$$

donde las densidades de energía superficial, interpretadas como las tensiones superficiales y vienen representadas mediante σ_{ij} .

Desde un punto de vista experimental, podemos decir que esta ecuación es válida para aquellas superficies que presentan una rugosidad o heterogeneidad moderada. Esta ecuación puede denominarse la interpretación observable de la ecuación de Young.

Esta ecuación de Young para ángulos observables, puede describirse de manera similar como consecuencia de la mojabilidad observable de la superficie que, para superficies suficientemente ideales, coincide con la mojabilidad intrínseca o microscópica:

$$\cos \emptyset = \mu_{obs} = \mu. \quad (1.14)$$

Los estudios de humectabilidad generalmente involucran mediciones sobre el ángulo de contacto (AC) indicando el grado de mojado cuando un sólido y un líquido interactúan. Un AC menor a 90° corresponde a una alta humectabilidad, y el fluido se extenderá sobre un área grande en la superficie. Un AC mayor de 90° corresponde a una humectabilidad baja, y el fluido minimizará el contacto con la superficie y formará una gota de líquido compacta de forma esférica. Un $AC > 150^\circ$ indica un contacto mínimo entre la gota de líquido y la superficie que correspondería a un carácter superhidrofóbico. NOTA: Los ángulos de contacto observable y aparente representan lo mismo, en la literatura a investigar dependerá solamente como se mencionen, en los casos siguientes hay diferencias solo en los subíndices de los ángulos para saber a cuál estado pertenecen.

En el caso donde una gota líquida se deposita sobre una superficie sólida ideal (plana, rígida, perfectamente lisa y químicamente homogénea (Fig. 1.2a), el ángulo de contacto (θ) se encuentra mediante la ecuación de Young [51] (Ec. 1.13) y describe el equilibrio entre las fuerzas de tensiones superficiales de líquido/vapor γ_{LG} , solido/vapor γ_{SG} y líquido/solido γ_{LS} ver figura 1.2a.

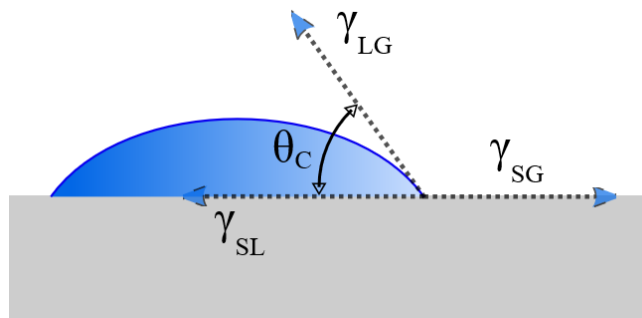


Figura 1.2. a) Comportamiento del fenómeno de mojado en donde interactúan en un punto de contacto las fases sólido, líquido y gas [51].

Adicional a lo anterior, si se permite que una gota en una superficie se evapore en un ambiente de baja humedad o si el agua se extrae cuidadosamente de la gota con una jeringa, la gota disminuye en volumen y ángulo de contacto, manteniendo la misma área de contacto con la superficie hasta que comienza a retroceder. Retrocede con un ángulo de contacto constante, θ_{re} , característico de la química y topografía de la superficie. Si la superficie se

enfría por debajo del punto de rocío y el agua se condensa en la gota o si se agrega agua con cuidado a la gota con una jeringa, el volumen de la gota y el ángulo de contacto aumentan y, nuevamente, se mantiene la misma área de contacto hasta que la gota avanza. Lo realiza con un ángulo de contacto de avance constante, θ_{av} , que también es característico de la química y la topografía de la superficie. Se puede formar una gota metaestable con cualquier ángulo entre los ángulos de contacto de avance y retroceso (ángulo de contacto estático).

Para que una gota se mueva sobre una superficie inclinada, la gota debe avanzar (en el lado cuesta abajo) y retroceder (en el lado cuesta arriba); también se distorsiona a una forma compleja con diferentes ángulos de contacto alrededor de todo el perímetro de la gota. La diferencia entre los ángulos de contacto de avance y retroceso se denomina histéresis; siendo un tópico importante en el estudio de superficies superhidrófobas y autolimpiantes [52].

Por otro lado, cuando tenemos un ángulo de contacto bajo generalmente indica que la humectación de la superficie es favorable (Energía sólido/gas > energía líquido/sólido) y el fluido se esparcirá sobre un área grande de la superficie, mientras que un ángulo de contacto alto generalmente significa que la humectación de la superficie es desfavorable (Energía sólido/gas < energía líquido/sólido), por lo que el fluido reducirá el área de contacto con la superficie produciendo una gota de líquido compacta.

Aquí presentamos en la tabla 1 que muestra la diferencia entre diferentes superficies solidas mediante su energía superficial.

Tabla 1. Energía libre superficial de diferentes materiales.

Superficies	Energía superficial (dina/cm)
Cobre	1103
Aluminio	840
Agua	72
Nylon	46
Teflón	18

La Energía Libre Superficial (ELS) es una propiedad resultante de la estructura química y la orientación de las moléculas en el límite de la superficie de los materiales. El valor ELS de un material se puede usar para predecir si el material es humectable o no por un determinado líquido: los sólidos con ELS similar o mayor que la tensión superficial de un líquido son humectables por ese líquido [53].

Como es bien sabido, las superficies sólidas no son planas, dado que esta presenta normalmente a) la rugosidad superficial, b) contaminación química y c) el depósito de solutos como surfactantes, polímeros entre otras moléculas orgánicas, que pueden depositarse en forma de película sobre la superficie. Esto da lugar a que los ángulos de contacto de avance y retroceso no sean iguales, generando una histéresis. Esta histéresis es muy importante para evaluar el comportamiento de la humectación de una superficie. Estos factores nos permiten conocer otras características tales como: la humectación estática o dinámica [54].

En la condición estática, el ángulo de contacto es un resultado directo del equilibrio de fuerzas interfaciales en la ubicación donde se encuentran las tres fases, para superficies ideales [55].

Por otro lado, como ejemplo en procesos de fabricación, una superficie puede presentar una inhomogeneidad química y las propiedades de mojado pueden ser diferentes a las superficies con homogeneidad química. Por ejemplo, si una capa uniforme de teflón se deposita sobre un sustrato rugoso, la superficie debería convertirse en hidrófoba. Pero si la capa es muy fina, el teflón depositado puede ser poroso y el recubrimiento no homogéneo por lo que presenta un carácter hidrofóbico parcial. Las diversas imperfecciones que aparecen en superficies reales no sólo modificarán el ángulo de contacto, sino que también dan lugar a la aparición de la histéresis del ángulo de contacto o histéresis angular que presentamos a continuación.

En sistemas reales no es común obtener un único ángulo de contacto como predice la ecuación de Young. En lugar de esto, para un determinado sistema se observa un intervalo de valores para los ángulos de contacto que corresponden con estados metaestables de la energía libre del sistema, surgiendo diferentes casos. Cuando la línea L es paralela a los

surcos que existen en la superficie, puede constar de varias posiciones fijadas (Figura 1.2b). Por ejemplo, cuando los surcos son profundos, puede suceder que burbujas de vapor permanezcan bloqueadas y queden cubiertas por el líquido. Por lo tanto ahora estas estructuras compuestas mostrarán barreras mucho más pequeñas (Figura 1.2c). El mínimo de θ_R , son una función de la rugosidad, cuando aumentamos la rugosidad, primero encontramos un aumento normal de las barreras de energía y una disminución correspondiente de θ_R , pero cuando las depresiones se vuelven lo suficientemente profundas, obtenemos una estructura compuesta, con barreras más débiles, y θ_R aumenta. Cuando la línea L es paralela a las ranuras, se fija. Cuando L se encuentra (en promedio) en un cierto ángulo ψ desde las ranuras, teniendo una estructura local como en la Figura 1.2d, L puede desplazarse continuamente sin ningún tipo de fijación [54].

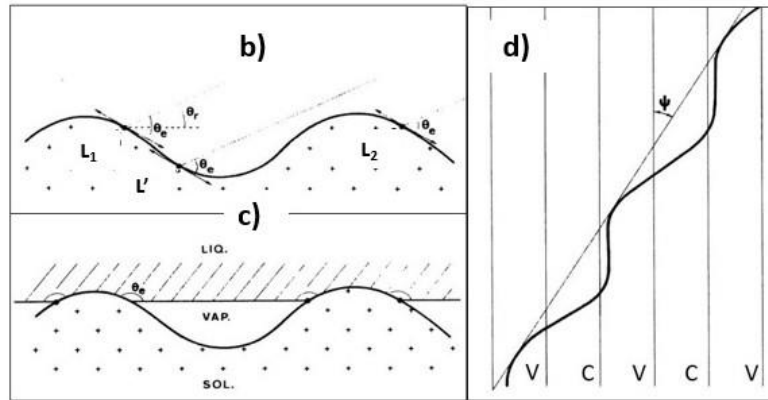


Figura 1.2. b) Posiciones de equilibrio de una línea de contacto L (normal a la hoja) sobre un sistema de surcos. L_1 , L_2 son estables localmente, mientras L' es inestable. θ_e es el ángulo de contacto termodinámico. θ_r es el ángulo de contacto macroscópico. c) es una estructura compuesta con burbujas de vapor atrapadas entre el sólido y el líquido, cuando el sólido tiene profundidad, surcos paralelos. d) Una línea triple L a un ángulo oblicuo ψ a partir de un sistema de surcos (C crestas y V valles) no es estable [54].

La existencia de este intervalo de valores da lugar a fenómenos de histéresis y por este motivo se denomina histéresis del ángulo de contacto. Los ángulos de contacto máximo y mínimo de este intervalo se denominan ángulo de avance (θ_{av}) y ángulo de retroceso (θ_{re}), debido a su aparición en situaciones en que la línea de contacto triple avanza o retrocede, respectivamente.

La histéresis del ángulo de contacto se manifiesta como una cierta resistencia al movimiento de la línea de contacto. Por ejemplo, la histéresis del ángulo de contacto da lugar a una resistencia a modificar la extensión de la superficie de contacto de una gota al variar su volumen. Así pues, al ir aumentando el volumen de la gota (en el avance), el ángulo de contacto es mayor de lo esperado, pues la extensión del líquido sobre la superficie es menor de la que correspondería para ese volumen. En el ángulo de retroceso, cuando se disminuye su volumen, sucede lo contrario, la resistencia al movimiento de la línea de contacto permite alcanzar estados más extendidos de los que correspondería, esto implica que los ángulos de contacto son menores de lo esperado.

A menudo los ángulos de avance y retroceso presentan una gran reproducibilidad de manera que el intervalo de ángulos de contacto $\theta_{re} \leq \theta \leq \theta_{av}$, sustituye al valor único del ángulo de contacto θ_Y en la descripción de las propiedades de mojado de la superficie. La diferencia entre estos valores máximo y mínimo del ángulo de contacto sobre una superficie se conoce también con el nombre de **histéresis del ángulo de contacto** $\Delta\theta = \theta_{av} - \theta_{re}$. De este modo se cuantifica la importancia del fenómeno por esta diferencia de ángulos (longitud del intervalo). Cuando los ángulos de avance y retroceso son iguales decimos, de acuerdo a la definición anterior, que la histéresis es cero o que no hay histéresis del ángulo de contacto. Para la medida de estos ángulos de avance y retroceso se realizan ciclos de histéresis. Los ciclos de histéresis con gotas sésiles se llevan a cabo inyectando líquido para aumentar el volumen de la gota (avance) y succionando posteriormente dicho líquido para disminuir su volumen (retroceso) o inclinando el plano para determinar estos ángulos hasta que la gota comience a desplazarse.

Prácticamente en todas las superficies sólidas se produce histéresis del ángulo de contacto, siendo en este caso para superficies hidrofóbicas debido al contacto mínimo entre la gota y la superficie y a pesar de que éste es un fenómeno que ha sido estudiado extensamente en las últimas décadas, las causas subyacentes y su origen no se comprenden en su totalidad [56].

Además de la teoría de Young, pueden existir 2 regímenes: Wenzel y Cassie-Baxter [57-58]. Éstos se utilizan generalmente para correlacionar la rugosidad de la superficie con un ángulo de contacto aparente.

1.4.3 Régimen de Wenzel.

Una superficie rugosa, posee más área a escala microscópica que a escala macroscópica. De modo que la contribución de la energía superficial del sólido a la energía total del sistema es mayor de la que imaginamos. Este mismo razonamiento utilizó Wenzel cuando planteó dicha modificación a la ecuación de Young para superficies rugosas.

Si denominamos factor de rugosidad al cociente entre el área real de la superficie (área superficial con rugosidad) y su área aparente (área superficial geométrica), entonces la reducción de energía superficial con el mojado se verá aparentemente afectada por dicho factor y la ecuación para los ángulos observables tendrá la forma:

$$\cos \emptyset = \frac{-r(\sigma_{SL} - \sigma_{SG})}{\sigma_{LG}}, \quad (1.15)$$

donde el factor de rugosidad r , también conocido como factor de Wenzel, viene dado por el cociente:

$$r = \frac{A_{real}}{A_{aparente}}. \quad (1.16)$$

Esta ecuación es un caso particular de la ecuación para ángulos observables, donde la mojabilidad observable viene determinada por el factor de rugosidad r de la forma:

$$\cos \emptyset = \mu_{obs} = r \mu. \quad (1.17)$$

Se han propuesto modelos teóricos o empíricos sobre el efecto de la rugosidad de la superficie sobre el AC [56-58] [59-61]. La idea básica es tener en cuenta un parámetro de rugosidad r , que es la relación entre el área real y el área aparente.

$$\cos \theta_w = r \cos \theta. \quad (1.18)$$

Debido a la rugosidad de la superficie, para $AC < 90^\circ$, la AC aparente disminuirá, mientras que para $AC > 90^\circ$, su valor aumentará. El factor de rugosidad cuando es mayor que 1, una superficie plana hidrófila se vuelve más hidrofílica pero cuando una superficie es hidrofóbica el resultado es un carácter más hidrofóbico. Esto corresponde al caso Wenzel, como se ilustra en la Figura 1.3, donde el líquido llena completamente las bolsas de aire de la superficie rugosa en el sitio de contacto. Si el AC es grande y la superficie es áspera, el líquido puede atrapar aire. Como consecuencia, aparecerá un efecto de superficie compuesta, como se ilustra en la Figura 1.4.



Figura 1.3. Superficie solida estructurada con un mojado completo adicional se suma la integración de un factor de rugosidad (modelo de Wenzel) [51].

1.4.4 Régimen de Cassie.

Del mismo modo que Wenzel, poco después Cassie planteó la posibilidad de que una superficie fuese una composición de dos materiales cada uno con una mojabilidad distinta. De modo que el ángulo de contacto observable, responderá al promedio ponderado de las mojabilidades características de la superficie. Si consideramos una superficie formada por dos materiales A y B, cuyas mojabilidades son μ_A y μ_B se encuentran distribuidos de forma proporcional, el coseno del ángulo de contacto observable vendrá dado por:

$$\cos \emptyset = X_A \mu_A + X_B \mu_B, \quad (1.19)$$

donde las fracciones correspondientes a cada material suman la unidad:

$$X_A + X_B = 1. \quad (1.20)$$

En función de las densidades de energía superficial características de la superficie podemos escribir:

$$\cos \emptyset = X_A \frac{-(\sigma_{SL} - \sigma_{SV})}{\sigma_{LV}} + X_B \frac{-(\sigma_{SL} - \sigma_{SV})}{\sigma_{LV}}, \quad (1.21)$$

donde se ha indicado las tensiones interfaciales σ_{ij} correspondientes al sólido, según los materiales A y B.

En general, si la superficie está compuesta por un número indeterminado de materiales, o aún más, la heterogeneidad de la superficie, varía de acuerdo a una distribución cualquiera, el ángulo de contacto observable, responderá a la mojabilidad observable, que en este caso vendrá dada por el promedio ponderado de la mojabilidad a lo largo de la superficie.

$$\cos \emptyset = \mu_{obs} = \langle \mu \rangle. \quad (1.22)$$

Este promedio será una suma:

$$\cos \emptyset = \mu_{obs} = \langle \mu \rangle = \sum_i X_i \mu_i, \quad (1.23)$$

o una integral:

$$\cos \emptyset = \mu_{obs} = \langle \mu \rangle = \int_S \mu dA. \quad (1.24)$$

1.4.4.1 Régimen de Cassie–Baxter.

Si la superficie combina rugosidad y heterogeneidad, la mojabilidad observable será un promedio adecuado de las mojabilidades microscópicas alteradas por su propia rugosidad.

$$\cos \emptyset = \mu_{obs} = \langle r\mu \rangle. \quad (1.25)$$

Hay un caso de especial interés que presenta este doble comportamiento sin que la superficie presente heterogeneidad química. Se trata de superficies altamente rugosas cuyo mojado está desfavorecido. En estos casos, la formación de burbujas de aire en la interfaz

sólido-líquido es posible, dando lugar a una pseudo-heterogeneidad, donde la rugosidad desaparece. Considerando la superficie homogénea y rugosa caracterizada por su mojabilidad μ y su rugosidad r , si representamos por A a la fracción de superficie que es mojada totalmente y por B a la fracción de superficie cubierta por burbujas, las mojabilidades observables correspondientes a cada parte (μ_A y μ_B), de acuerdo a la ecuación anterior (1.28), serán:

$$\mu_A = r_A \mu, \quad (1.26)$$

$$\mu_B = \frac{-((\sigma_{SL} - \sigma_{SV}) - r_B \sigma_{SV})}{\sigma_{LV}} = -1, \quad (1.27)$$

y el promedio de la mojabilidad dará lugar a la siguiente ecuación para el ángulo de contacto observable sobre superficies con mojabilidad desfavorable y altamente rugosas:

$$\cos \emptyset = X_A r_A \mu - X_B, \quad (1.28)$$

$$X_A + X_B = 1. \quad (1.29)$$

Nótese que el factor de rugosidad r_A que afecta a la ecuación anterior, es aquel correspondiente sólo a la parte A. Mientras que el factor de rugosidad de la superficie será:

$$r_W = X_A r_A + X_B r_B. \quad (1.30)$$

Esta ecuación especifica dos tipos de regímenes de mojado para superficies rugosas con mojabilidad desfavorable. Un régimen homogéneo descrito por la ecuación de Wenzel y un régimen heterogéneo descrito por la ecuación anterior. Un régimen prevalecerá sobre el otro siempre que no aparezcan burbujas en la superficie de contacto. La aparición de burbujas será favorable cuando cierta región de la superficie verifique:

$$r\mu < -1, \quad (1.31)$$

y por tanto, energéticamente sea más favorable la formación de dos interfaces (sólido B-vapor, vapor-líquido) que la interfaz sólido B-líquido.

En el Modelo Cassie-Baxter [62], se presume que en las ranuras de la superficie puede quedar atrapado aire debajo de la gota de líquido. Esto determina la apariencia de una superficie compuesta (Figura 1.4). La heterogeneidad química de una superficie rugosa puede relacionarse, en este modelo, con el AC aparente, θ_{app} , a través de la ecuación 1.32:

$$\cos \theta_{app} = f_s \cos \theta_s + f_v \cos \theta_v, \quad (1.32)$$

donde f_s y f_v son las fracciones de área del sólido y vapor en la superficie, respectivamente. θ_s y θ_v son los ángulos de contacto intrínsecos de los materiales 1 y 2 (o sólido y vapor) de cada una de las zonas.



Figura 1.4. Estructura de una superficie sólida que permite un mojado parcial (modelo de Cassie-Baxter) [51].

La rugosidad de la superficie de un material depende, en gran medida, del método de síntesis del material y también de los procesos para la modificación de la superficie, como por ejemplo, la funcionalización de ésta última. Por lo que continuación se describe el método de preparación de las películas delgadas.

1.5 Preparación de películas delgadas por el método de inmersión

Entre los diversos métodos para obtención de películas delgadas vía química húmeda, el recubrimiento por inmersión representa el proceso más antiguo. Básicamente, el proceso se puede dividir en tres etapas importantes [63]:

1. **Inmersión y tiempo de permanencia:** el sustrato se sumerge en la solución precursora a una velocidad constante, seguido de un cierto tiempo de permanencia para dejar suficiente tiempo de interacción del sustrato con la solución para mayor humectación.
2. **Deposición y drenaje:** al extraer el sustrato de la solución a una velocidad constante, se arrastra una capa delgada de solución precursora, es decir, deposición de película. El exceso de líquido se drenará de la superficie.
3. **Evaporación:** el disolvente se evapora del fluido, formando la película delgada depositada sobre el sustrato. Posteriormente, el depósito puede someterse a un tratamiento térmico adicional para eliminar los compuestos orgánicos residuales e inducir la cristalización o cambios de fase si es que se requiere en los materiales utilizados.

Como se muestra las líneas de la figura 1.5 [65], el sustrato debe retirarse verticalmente de la solución a una velocidad constante U_0 [64]. El sustrato en movimiento arrastra el líquido formando una capa fluidica que se divide en dos: una encima de la superficie del baño del líquido y otra que regresa a la solución precursora.

Sobre el punto de estancamiento S, el flujo ascendente se equilibra debido a la evaporación, la posición de la película y la forma del perfil de la película permanecen estables con respecto a la superficie del baño de recubrimiento. Cuando el disolvente se evapora y drena, la película arrastrada adquiere una forma de cuña que termina en una línea de secado bien definida ($x=0$ en la Fig. 1.6). Por encima de este límite (línea de secado): las especies no volátiles forman la capa depositada que puede someterse a un secado adicional.

La presión relativa del disolvente es responsable de las dificultades que a menudo se encuentran en la literatura para ajustar el espesor de película experimental. Una descripción más precisa del proceso de deposición del revestimiento por inmersión debe tener en cuenta la velocidad de evaporación del disolvente, que varía mucho en función del tipo de solvente, la geometría del depósito de solución y la disminución del nivel de la solución dentro de este depósito, ya que esto permiten la deposición controlada de gradientes para el espesor de película.

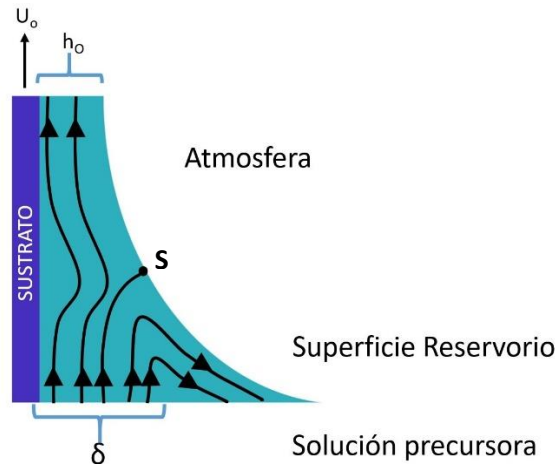


Figura 1.5. Detalle de los patrones de flujo durante el proceso de inmersión [63].

La figura 1.6 muestra esquemáticamente el proceso de formación de la película. Las especies inorgánicas se van ensamblando progresivamente por evaporación, lo que lleva a la agregación y el secado final formando un tipo de gel (capa xerogel). Para modelar la evolución del espesor durante el proceso de varios pasos deben de tomarse en cuenta. De acuerdo con Scriven [65] el grosor h_0 de la película depositada se relaciona con el flujo que divide las capas ascendentes y descendentes (Fig. 1.6) [63]. En principio, esto ocurre en la región de deposición de la película que gobierna el espesor de la película y la posición de la línea de corriente [65].

El grosor de la película depositada sobre el sustrato depende de las siguientes condiciones:

1. Cuando la viscosidad del líquido η y la velocidad de inmersión U_0 son lo suficientemente grandes como para disminuir la curvatura del menisco gravitacional, el espesor de la película depositada (h_0) está relacionado con el equilibrio entre el arrastre viscoso (ηU_0) y la fuerza de gravedad (ρg) [65-66] de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$h_0 = C_1 \left(\frac{\eta U_0}{\rho g} \right)^{1/2}, \quad (1.33)$$

donde ρ es la densidad del líquido, g es la aceleración de la gravedad y la constante C_1 es aproximadamente 0,8 para los líquidos newtonianos.

2. Cuando la velocidad del sustrato (intervalo típico de $\sim 1-10$ mm/s) y la viscosidad del líquido η son bajas, como suele ser el caso para la deposición de la película mediante el método sol-gel, este equilibrio (Ec. 1.33) se modula por la relación de viscosidad arrastre a la tensión superficial de líquido-vapor γ_{LV} , según la relación derivada de Landau y Levich para un fluido newtoniano y que no se evapore [66]:

$$h_0 = 0.94((\eta U_0)^{\frac{2}{3}}/\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}}(\rho g)^{1/2}), \quad (1.34)$$

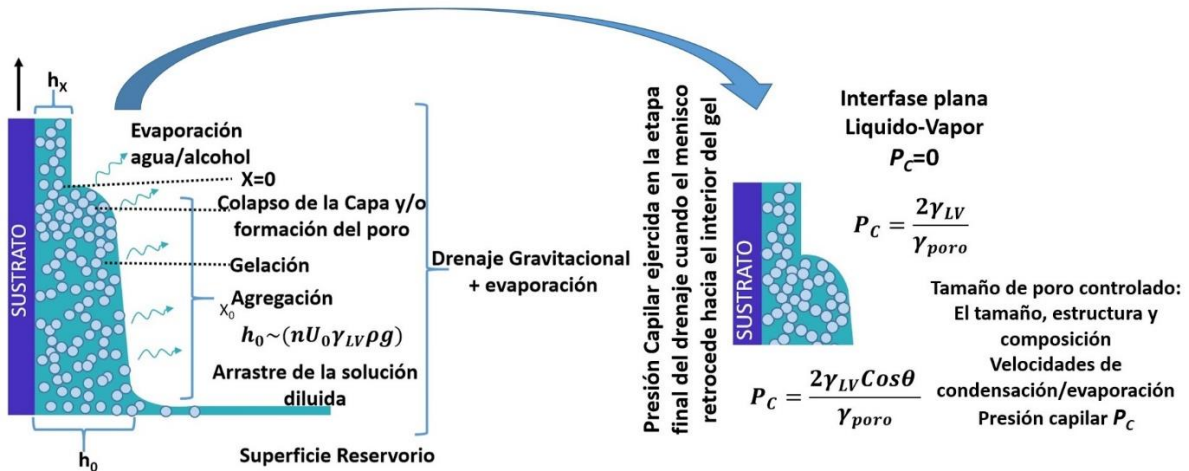


Figura 1.6. Esquema del proceso de revestimiento por inmersión en estado estacionario, que muestra las etapas que resultan del drenaje acompañado por la evaporación del disolvente [63].

3. A velocidades de extracción generalmente aplicadas en el intervalo de $\sim 1-10$ mm/s, este enfoque de drenaje a menudo describe la evolución del grosor de las películas derivadas de revestimiento por inmersión relativamente bien; sin embargo, recientemente el grupo de Grosso [67-68] mostró mediante varios soluciones precursoras de óxido de silicio-/titanio, que en el caso de velocidades de extracción ultra lentas, es decir, por debajo de 0,1 mm/s u otras condiciones extremas, como la alta velocidad de evaporación o especies altamente reactivas en la solución precursora, etc., no puede describir este modelo el resultado final del recubrimiento. Para explicar la curva de grosor (final) vs la velocidad de extracción (Figura 1.7a) muestra un

mínimo, se introdujo el “régimen de capilaridad” y se modeló mediante ecuaciones semiexperimentales.

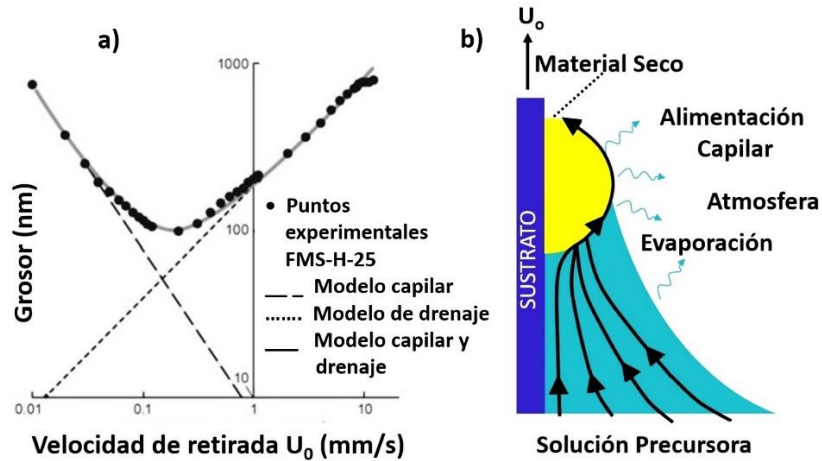


Figura 1.7. (a) Diagrama del espesor final (h_f) frente a la velocidad de extracción (escala log-log) para un sistema de solución precursora que consiste en tetraetilortosilicato, metiltrietilortosilicato y el copolímero de bloques Pluronic® F 127 en etanol (FMSi-H-25): puntos experimentales y los modelos correspondientes para ambos regímenes de capilaridad y drenaje (línea discontinua) y combinados (línea continua) de formación de la película. (b) Ilustración esquemática del proceso de recubrimiento por inmersión en caso de régimen de capilaridad [63].

- En el caso de velocidades de extracción muy bajas, es decir, en el régimen de capilaridad, la evaporación del disolvente se vuelve más rápida que el movimiento de la línea de secado que conduce a una alimentación continua de la parte superior del menisco por la solución precursora a través del aumento capilar (Figura 1.7b) [63].

Suponiendo que la velocidad de evaporación E es constante y aplicando la ley de conservación de masa, la siguiente relación para el espesor final de la película h_f (es decir, después de la estabilización por tratamiento térmico) podría derivarse para el régimen de capilaridad [68]:

$$h_f = \frac{C_i M_i E}{\alpha_i \rho_i L U_0} = k_i \left(\frac{E}{L U_0} \right), \quad (1.35)$$

donde C_i es la concentración de la solución precursora inorgánica, M_i es el peso molar del material inorgánico, α_i es la fracción de material inorgánico en la película [68], ρ_i es la densidad del material inorgánico, y L es el ancho de la película. Dado que α_i no varían significativamente con U_0 una nueva solución de material dependiente de la constante k_i es utilizada. La ecuación 1.35 describe relativamente bien el espesor (final) en el caso de que se apliquen velocidades de extracción de 0.01 mm/s hasta ~ 0.1 mm/s.

5. Para modelar los valores intermedios de U_0 (~ 0.1 y 1 mm / s), donde la curva $h_f(U_0)$ muestra un mínimo (Figura 1.7a), se tuvo en cuenta que ambos regímenes ("drenaje" y "capilaridad") se superponen. Antes de resumir ambas contribuciones al principio, una relación para el espesor final h_f en el caso del régimen de drenaje (modelo de Landau-Levich) se derivó de la ecuación 1.34 considerando la evaporación al introducir la proporción de material constante k_i en la ecuación. Las constantes fisicoquímicas de la solución precursora se combinan en una constante global D que lleva a la ecuación 1.36 que ahora describe el espesor final de la película, sin tener en cuenta ningún parámetro dependiente de la evaporación, como la viscosidad, la tensión superficial y la posible condensación en los precursores del tipo sol-gel.

$$h_f = k_i D U_0^{2/3}, \quad (1.36)$$

Como k_i y h_0 eran conocidos para cada velocidad U_0 , D se calculó a partir de datos experimentales y se encontró que era aproximadamente constante si U_0 estaba en el intervalo típico de 1 a ~ 10 mm/s, lo que es un requisito para el modelo basado en Landau-Levich. Solo se encuentra una ligera disminución de D para los valores más altos de U_0 [68], lo que se atribuyó al hecho de que, en estas condiciones, el espesor de la solución depositada es demasiado alto para que la resistencia viscosa inducida por la gravedad sea contrarrestada por la adhesión de la capa a la superficie [69]. Por lo tanto, resumiendo las ecuaciones (1.35) y (1.36) produce la ecuación (1.37) que describe bastante bien la evolución del espesor medido experimentalmente de varias soluciones precursoras del tipo sol-gel recubiertas por inmersión (Fig. 1.7) [68].

$$h_f = k_i \left(\frac{E}{L U_0} + D U_0^{2/3} \right), \quad (1.37)$$

A partir de la derivada (dh_f/dU_0) de la ecuación 1.37 e igualando a cero, obtenemos la velocidad crítica intermedia $U_{0,c}$ en el espesor mínimo h_f que puede calcularse por la ecuación 1.38.

$$U_{0,c} = \left(\frac{2DL}{3E}\right)^{-3/5}, \quad (1.38)$$

Aunque este enfoque semiexperimental no puede describir parámetros dependientes del tiempo como la variación de la viscosidad, el enfriamiento por evaporación, el flujo térmico de Maintervaloni, etc., los valores calculados para la velocidad crítica y el grosor mínimo para varios sistemas precursores estuvieron de acuerdo con los datos experimentales [69]. La tendencia observada a dos regímenes de evolución de grosor de película opuestos permite un buen control del grosor (desde muy fino a ultra delgado) utilizando la misma solución precursora. De este modo, la velocidad de deposición en el régimen capilar se puede aumentar considerablemente utilizando aire caliente, ya que se rige por la velocidad de evaporación E.

1.6 Propiedades físicas del SiO₂

El dióxido de silicio (SiO₂) se conoce desde la antigüedad por su dureza. Generalmente en la naturaleza se encuentra como arena de sílice, cuarzo, cristal, sílice de vapor, sílice coloidal, geles de sílice y aerogeles. El óxido de silicio (SiO₂) es un material esencial para aplicaciones industriales en el campo de la optoelectrónica, semiconductores, telecomunicaciones y ahorro de energía. Se han propuesto diferentes métodos para la fabricación de capas de dióxido de silicio basadas en diversos enfoques físicos y químicos. Las películas de SiO₂ se pueden sintetizar por rutas sol-gel a partir de silicatos de potasio, nanopartículas de sílice o alcóxidos de silicio, utilizando Tetraetil Ortosilicato (TEOS) [70].

El cuarzo cristalino contiene una disposición altamente ordenada de átomos de silicio y oxígeno, es un cristal coordinado 4:2, donde cada átomo de silicio está rodeado por cuatro vecinos de oxígeno en una configuración tetraédrica (Fig. 1.8) [71-72].

El α -cuarzo, la longitud del enlace entre el silicio y el oxígeno puede ser 1.60 Å o 1.62 Å, cada tetraedro tiene dos enlaces cortos y dos enlaces largos, y el ángulo de enlace O-

Si-O toma el valor 109.5 grados. Los tetraedros están conectados al compartir un átomo de oxígeno, formando un ángulo de Si-O-Si =144°.

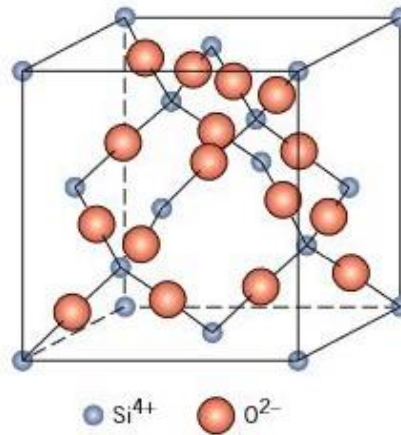


Figura 1.8. Estructura modelo de SiO₂. Los círculos negros y blancos representan a los átomos de silicio y oxígeno, respectivamente [70].

A diferencia de las estructuras cristalinas del dióxido de silicio, el SiO₂ amorfo, también llamado sílice, es poco conocida. El modelo más exitoso en la descripción de la estructura de sílice es la red aleatoria continua, según este modelo, la sílice comparte con el α -cuarzo la unidad estructural básica, y difiere del cristal debido a una orientación aleatoria de los tetraedros entre sí. Esto implica que los parámetros estructurales como los ángulos de enlace se distribuyen estadísticamente en la sílice. Como ejemplo, el ángulo Si-O-Si puede variar entre 120 y 180° en lugar de asumir el valor fijo de 144° [73].

Las formas amorfas y cristalinas de SiO₂ tienen enlaces covalentes que garantizan una buena resistencia mecánica, mientras que la banda prohibida (~ 9eV) determina una alta transparencia óptica desde el infrarrojo al ultravioleta y una baja conductividad eléctrica [74].

1.7 Propiedades Físicas del Fe₂O₃

La hematita (α -Fe₂O₃) tiene propiedades de semiconductor y es muy estable en condiciones ambientales. El α -Fe₂O₃ se usa ampliamente como catalizador, pigmentos y sensores de gas debido a su bajo costo y alta resistencia a la corrosión. También se puede

utilizar como material de partida para la síntesis de magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que se ha buscado intensamente por intereses científicos fundamentales y aplicaciones tecnológicas en las últimas décadas [10].

La estructura de la hematita es semejante a la del corindón $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, donde cada átomo de Fe está rodeado por 6 átomos de oxígenos, constituyendo un octaedro no regular, ya que tres oxígenos están más cerca del Fe que los otros tres. Cada oxígeno está rodeado por cuatro átomos de Fe, estando dos más próximos que los otros dos. Solo 2/3 de las posiciones octaédricas disponibles están ocupadas por átomos de Fe, y la estructura esta eléctricamente balanceada, figura 1.9.

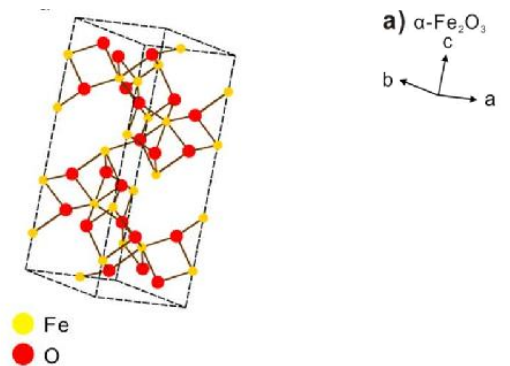


Figura 1.9. Estructura tipo corindón del Fe_2O_3 en su fase alfa [75].

Esta estructura de bandas del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que se muestran en la Fig. 1.10 donde la banda de conducción está formada por orbitales "d" vacíos de Fe^{+3} . El borde de la banda de valencia está derivada del t_{2g} de los orbitales 3d con algo de mezcla de los orbitales 2p de antienlace y del oxígeno con una $E_g = 2.2$ eV. La absorción es débil debido a que involucra una transición de spin prohibida de una naturaleza $d \rightarrow d$. Cerca de 1 eV por debajo de la banda de valencia existe una banda que está ocupada principalmente por orbitales 2p del oxígeno.

La transición desde la banda de valencia a la de conducción involucra una transferencia de carga y absorbe fuertemente. Esta transición se presenta en el intervalo de 3.1 a 3.5 eV (de 400 a 354 nm), que da lugar a un pico de absorción amplio al igual que en el espectro de fotocorriente. Esta transición es responsable de un mínimo en el espectro de reflectividad [76]. La transición a 2.2 eV (563 nm) requiere la asistencia de fonones porque

la transición es indirecta. Mientras que la transición directa corresponde a la transferencia de carga a 3.1 eV (nm).

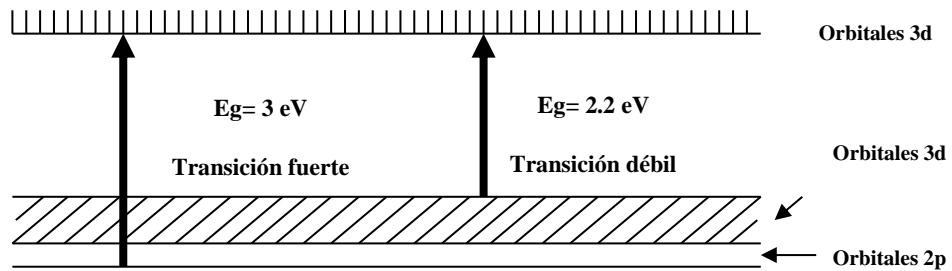


Figura 1.10. Estructura de bandas del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [77].

1.8 Propiedades Físicas del TiO_2

El óxido de titanio tiene muchos polimorfos cuyas fases son bien conocidas: rutilo, anatasa y brookita [78]. Entre estos polimorfos, solo el rutilo y la anatasa (Fig. 1.11) [79] muestran propiedades fotocatalíticas. Ambos son baratos, químicamente estables y no tóxicos.

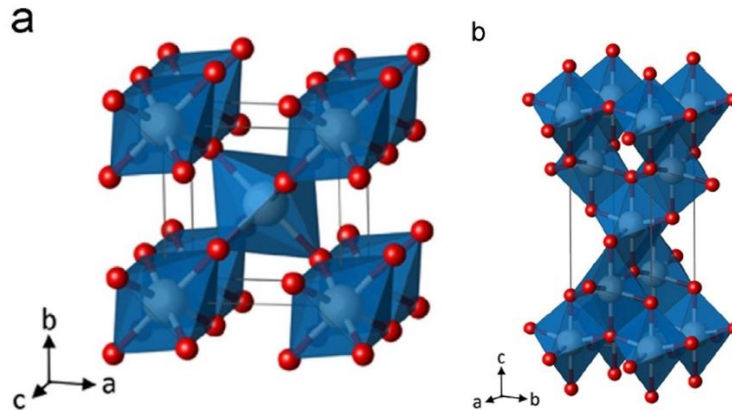
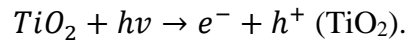


Figura 1.11. Estructura cristalográfica de (a) rutilo y (b) anatasa. Los átomos de titanio (blancos) y átomos de oxígeno (rojo) forman una estructura de un poliedro TiO_6 [79].

La estructura cristalográfica del rutilo consiste en octaedros de TiO_6 compartidos en una célula tetragonal [79]. La simetría O_h del octaedro ideal se reduce a la simetría D_{2h} debido

a las diferentes longitudes de los enlaces Ti – O en el plano y fuera del plano y dos tipos de ángulos de enlace en el plano Ti – Ti que se desvían a partir de 90°. La estructura de la anatasa consiste de octaedros de TiO₆ compartidos en el borde en una célula tetragonal [80]. Los desplazamientos adicionales de los iones de oxígeno desde las posiciones del plano generan una simetría D_{2h} local.

Anatasa y rutilo poseen bandas de energía aproximadas en 3.2 eV y 3.02 eV, respectivamente. Ambas formas son fotocatalíticas. Cuando el TiO₂ se expone a luz UV con una longitud de onda de 280–400 nm (3.10–4.43 eV), la luz UV será absorbida por TiO₂ y se da la energía necesaria a un electrón para que salte desde la banda de valencia a la banda de conducción de TiO₂ formando el par electrón-hueco, tal como se muestra en la Fig. 1.12. La reacción llevada a cabo es la siguiente [81]:



Los electrones excitados y los huecos formados se pueden usar directamente para generar ya sea electricidad en células solares fotovoltaicas o para realizar reacciones químicas (fotocatálisis).

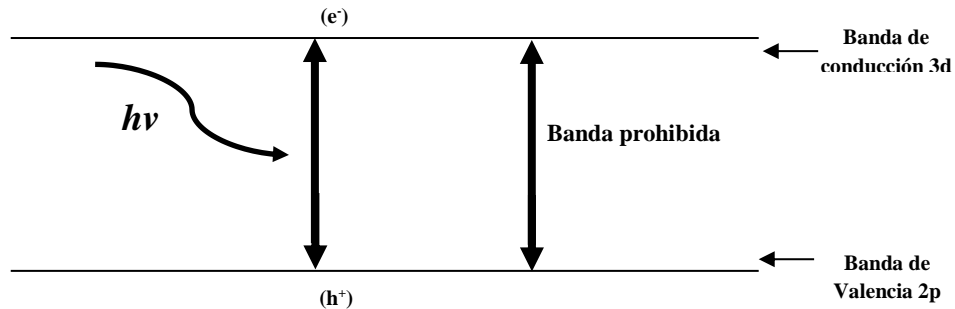


Figura 1.12. Ilustración esquemática de la foto generación de portadores de carga en TiO₂ [82].

En estas aplicaciones fotoactivadas, las especies reactivas se adsorben generalmente en superficies de óxidos metálicos con esto se ha demostrado que se puede mejorar el rendimiento fotoinducido. Los electrones y huecos ($e^- + h^+$) generados se recombinan generalmente en superficies limpias de TiO₂, reduciendo el rendimiento fotoactivado. Las especies adsorbidas en las superficies de TiO₂ pueden inhibir la recombinación electrón-

hueco debido a la transferencia de estos pares y las especies adsorbidas (por ejemplo: moléculas orgánicas), generando radicales activos ($\bullet\text{O}_2$, $\bullet\text{OH}$, etc.) [82].

El TiO_2 se puede sintetizar por medio del método solvotermal [83], de precipitación [84], sol-gel [85] y por medio de la descomposición térmica del alcóxido [86]. Las propiedades del TiO_2 varían en términos de su estructura cristalina, composición química, morfología de la superficie, defectos de los cristales, área superficial específica, etc. El método sol-gel es el más común de sintetizar micro y nano partículas de TiO_2 y son de naturaleza amorfa, se requiere un tratamiento térmico adicional para la cristalización.

Los defectos estructurales en la superficie y en el interior de las partículas de titania [87] están relacionados con la densidad de los electrones fotoexcitados. Tales defectos superficiales dan una alta actividad fotocatalítica ya que pueden actuar como sitios activos que pueden absorber y disociar moléculas orgánicas en la superficie de TiO_2 [88]. Sin embargo, el defecto de volumen disminuye la actividad fotocatalítica ya que promueven la recombinación de los electrones fotogenerados. Trampas de electrones fotoexcitadas se encuentran en sitios Ti^{3+} y sitios Ti^{4+} que forman trampas de huecos en los iones de oxígeno de la red [89]. Por lo tanto, el defecto de volumen debe reducirse para obtener una alta actividad fotocatalítica [90].

Pocos estudios sobre propiedades de humectabilidad han sido reportados en óxidos metálicos, incluido el óxido de hierro, esta propiedad puede medirse mediante el ángulo de contacto (CA), la rugosidad de la superficie y su energía superficial ya que son parámetros a tener en cuenta en el mojado de superficies [7].

Se ha mencionado que la radiación UV crea vacancias de oxígeno en la superficie del TiO_2 , lo que resulta en la conversión de sitios favorables [91] para la adsorción de agua [92-93]. Esta conversión puede ser reversible, y el carácter hidrofóbico de la superficie puede restaurarse resguardando a la muestra en un ambiente libre de humedad y de luz. Este comportamiento ha mostrado una importante e interesante característica en el TiO_2 . De una manera simplificada, se han propuesto lo siguiente: el modelo basado en la hidroxilación de la superficie debida a la radiación UV y la explicación de la conversión de hidrofílica a través de la oxidación por eliminación fotocatalítica de contaminantes de la superficie del TiO_2 [94].

Por otro lado, α -Fe₂O₃, posee propiedades magnéticas y superhidrofílicas pudiendo aplicarse en nanodispositivos multifuncionales y filtros magnéticos [95-96]. Bin Yan y colaboradores [16] observaron la hidrofobicidad de una película compuesta por nanoflake α -Fe₂O₃, el cual posee una alta rugosidad de la superficie, obteniendo un método sencillo para fabricar superficies de α -Fe₂O₃ con una capacidad de humectación que puede cambiarse de ultrahidrofóbica (130°C por 7 días) a superhidrofílica (0°C después de ser irradiada con UV por 2 horas) y viceversa, generando ciclos con irradiación UV y almacenamiento oscuro, respectivamente. Debido a la fuerte quimisorción en sitios con defectos de Fe²⁺ en la superficie de α -Fe₂O₃, se pueden unir a la superficie moléculas orgánicas, lo que hará que la muestra alcance una alta hidrofobicidad superficial.

Para SiO₂ podemos citar un ejemplo interesante respecto de la humectabilidad del material, cuando el SiO₂ es crecido por evaporación formando una película delgada adquiere un carácter hidrofílico. Si en la superficie se coloca una gota de agua, esta mojará al óxido y se extenderá en una fina lámina de agua sobre la superficie. En cambio, cuando en el SiO₂ se elimina el oxígeno mediante un ataque químico con una solución de HF (ácido fluorhídrico) y se coloca una gota de agua sobre la superficie, el agua no mojará la superficie y se forman gotas discretas. Además de esto, si la superficie de silicio se mantiene expuesta, tan pronto como el cristal sale al aire, comienza a formarse de nuevo óxido de silicio. Este carácter hidrofílico a hidrofóbico también es posible obtenerlo por cambios en la temperatura del SiO₂ dependiendo de la síntesis utilizada. El SiO₂ proveniente de la hidrólisis del acido de Si con agua, después de completar las reacciones posteriores el resultado es SiO₂ con grupos funcionales OH superficiales dando un carácter hidrofílico, cuando las partículas se tratan a 500°C estos grupos OH son retirados de la superficie otorgando una carácter hidrofóbico [97].

En este punto podemos observar que existen pocas investigaciones respecto al estudio de la humectabilidad en películas hechas por el empaquetado de partículas de óxidos metálicos, además que esta propiedad que presentan estos materiales bajo ciertas condiciones pueden variar modificando el ángulo de contacto.

Existen varias metodologías para la deposición de capas delgadas utilizando SiO₂, TiO₂ y Fe₂O₃, entre las cuales podemos encontrar la deposición electroforética [98], la

electrodeposición forzada [99], la pirolisis por pulverización [100], el recubrimiento por centrifugación [101] etc. Sin embargo, estas técnicas son costosas y, en general, la reproducibilidad de las muestras no es factible. La técnica de revestimiento por inmersión tiene las ventajas de ser un método versátil y de bajo costo. En general, esta técnica es ampliamente explotada para la fabricación de películas delgadas por el autoensamblaje y método sol-gel.

El objetivo de nuestra investigación es utilizar el método de recubrimiento por inmersión para la formación de películas hechas por el empaquetamiento de partículas de SiO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3 , con el objetivo de crear una superficie estructurada en la película, y descartar los cambios que puedan alterar los ángulos de contacto a partir de similitudes en las muestras como son: el tamaño de las partículas, el grosor de las muestras, la metodología del depósito y así controlar el comportamiento de humectabilidad utilizando luz con diferentes longitudes de onda. Entonces, con la luz, es posible inducir y controlar la hidrofobicidad de la superficie en el óxido metálico.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología y síntesis utilizada para la formación de las películas de nanoesferas de SiO₂, Fe₂O₃ y TiO₂. Además, se describen las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

2.1 Materiales y Reactivos

Los reactivos químicos y disolventes utilizados en este trabajo fueron:

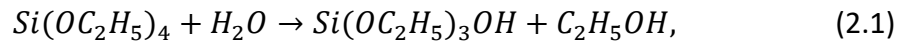
1. Agua desionizada ($p > 18.2$ mΩ), obtenida de un sistema EASY PURE II.
2. Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (C₁₉H₄₂BrN, 99%, CTAB) Sigma Aldrich.
3. Glicina (C₂H₅NO₂, 99%) Sigma Aldrich.
4. Hidróxido de Amonio (NH₄OH, 28%) J.T. Baker.
5. Alcohol Etilico Absoluto (C₂H₆O) CTR Scientific.
6. Acetona, ((CH₃)₂CO 99.8%) J.T. Baker.
7. Tetraetil Ortosilicato (SiC₈H₂₀O₄, 98%, TEOS) Sigma Aldrich.
8. Ácido Acético Glacial (CH₃COOH, 99.8%) J.T. Baker.
9. Tolueno (C₇H₈) Fermont A.C.S.
10. Etilenglicol (C₂H₆O₂, 99%) Sigma Aldrich.
11. (3-Aminopropil) trietoxisilano (C₉H₂₃NO₃Si, 98%, APTES) Sigma Aldrich.
12. Cloruro de Hierro hexahidratado (FeCl₃·6H₂O, 97%) Sigma Aldrich.
13. Ácido Sulfúrico (H₂SO₄, 98%) J.T. Baker.
14. Urea (CH₄N₂O, 98%) Sigma Aldrich.
15. Peróxido de Hidrógeno (H₂O₂, 30%) Fermont.
16. Terbutoxido de Titanio (Ti (OBu)₄, 97%) Sigma Aldrich.

2.2 Síntesis de las nanoesferas de SiO₂

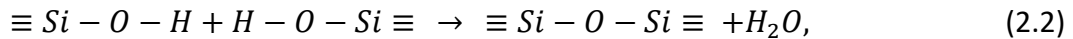
La síntesis de las nanoesferas de SiO₂ se realizó mediante el método de Stöber [102]; en nuestro caso sólo fue necesario variar la concentración de TEOS y manteniendo constantes los volúmenes de NH₄OH, etanol y agua para controlar el diámetro de la partícula. En una síntesis típica, hemos preparado una solución acuosa que contiene 20 ml de hidróxido de amonio, 38,4 ml de alcohol etílico y 41,6 ml de agua desionizada (DI), donde se añadió en otra solución que contiene una mezcla de 6,6 ml de TEOS y 93,4 ml de etanol. La solución mixta se agitó y se mantuvo a 30°C durante 1 h. Finalmente, las partículas de SiO₂ obtenidas se lavaron (con agua DI) mediante centrifugación a 5000 rpm por lo menos tres veces.

En resumen el método Stöber consiste de la hidrólisis del TEOS en una solución agua/etanol pasando por las etapas de condensación de agua y etanol controlado por el catalizador de NH₄OH, las múltiples reacciones químicas que se llevan a cabo son las siguientes:

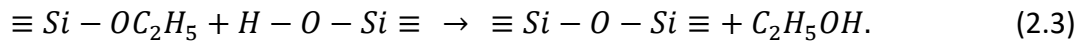
Hidrólisis



Condensación de agua



Condensación de alcohol



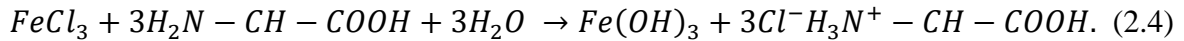
Como se observa, las nanopartículas de SiO₂ están hidroxiladas, lo que ayuda en la solubilidad.

2.3 Síntesis de nanoesferas de Fe₂O₃

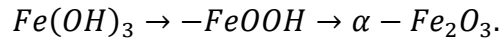
El método realizado por Chen y colaboradores [103] fue utilizado para la síntesis de esferas de Fe₂O₃ con una pequeña modificación (pH). Se disolvió 0,9 g de urea, 1 g de cloruro

de hierro y 2 g de glicina en 30 ml de agua, esto fue agitado durante 20 minutos. La mezcla se transfirió a una autoclave de acero inoxidable utilizando un recipiente de 30 ml de teflón, se selló y se mantuvo a 120 °C durante 10 h y pH de 4.7. Después de enfriar a temperatura ambiente, el producto de color rojo se separó por centrifugación, se lavó 3 veces con agua y etanol.

La reacción de formación de las partículas por medio de hidrólisis termal es el siguiente:



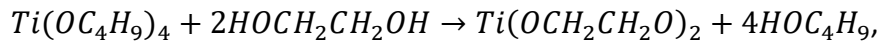
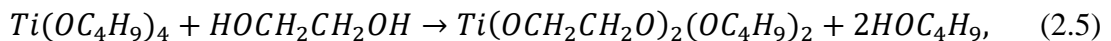
Los nanocristales de α -Fe₂O₃ son formados por 2 pasos de transformación.

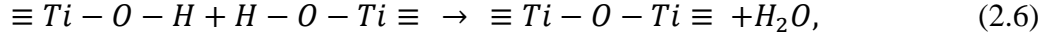
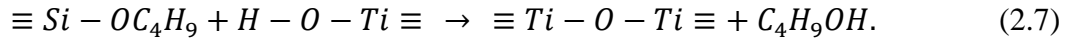


2.4 Síntesis de las nanoesferas de TiO₂

Para la síntesis de esferas de TiO₂ se utilizó el método sol-gel realizado por Xia y colaboradores [104] para obtener partículas monodispersas de TiO₂ en el intervalo submicrométrico. Se preparó una solución acuosa (A) que contenía 2 ml de tetrabutóxido de titanio y 50 ml de etilenglicol en atmósfera de nitrógeno la cual se mantuvo a 25 °C bajo agitación vigorosa durante 8 horas. Después se preparó una segunda solución B, que consiste en una mezcla de acetona (50 ml), agua desionizada (2,7 ml) y ácido acético glacial (0,6 ml) bajo agitación durante 5 minutos. La solución B se añadió inmediatamente a la solución A y se mantuvo en agitación por un tiempo de 2 horas. La solución resultante se centrifugó y se eliminó el sobrenadante, el polvo de TiO₂ obtenido se lavó 3 veces con etanol. Las múltiples reacciones químicas que se llevan a cabo son las siguientes:

Hidrólisis



Condensación de agua*Condensación de alcohol*

2.5 Funcionalización de los sustratos de vidrio con APTES y nanoesferas de SiO₂/TiO₂ con CTAB.

Los sustratos se sumergieron en la solución de piraña (ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno) durante 1 hora a 100°C. Posteriormente, se limpiaron con agua y etanol 5 veces y finalmente se secaron a temperatura ambiente.

Para el recubrimiento con APTES, los sustratos se sumergieron en una solución al 1% de tolueno durante 12 horas, después se limpiaron varias veces con agua y etanol [105]. Por el contrario, la modificación de la superficie de las esferas de SiO₂ (0.12 g) y TiO₂ (0.5 g) se logró mezclando 54.8 mM de CTAB en etanol bajo sonicación durante 15 horas. El proceso de lavado se realizó mediante centrifugación en solución de etanol-agua, este procedimiento se realizó cinco veces hasta eliminar completamente los residuos de CTAB en la solución [106].

Por otro lado, los sustratos requeridos y las nanoesferas para el caso de Fe₂O₃ en su superficie no se realizaron ningún tipo de modificación química. (Debido a que las cargas que presentan las partículas de Fe₂O₃ (positivo) y el sustrato (negativo), el depósito de las partículas fue obtenido sin complicaciones).

2.6 Preparación de las películas de nanoesferas de SiO₂, TiO₂ y Fe₂O₃

Para la formación de películas utilizando las nanoesferas de SiO₂, Fe₂O₃ y TiO₂ un método simple es el recubrimiento por inmersión (*dip coating*, en inglés) que consiste en depositar un sustrato en un vaso que contiene a la solución, posteriormente se mantiene

durante un tiempo, y luego se extrae a velocidad controlada generando un depósito de partículas formando una película continua sobre el sustrato y por último es sometido a un tratamiento térmico para eliminar los subproductos de reacción y el disolvente.

Mediante ensayos previos, las condiciones que a continuación se describen aseguran una mayor cantidad de partículas en la superficie del sustrato, esto se realizó para evitar que la gota de agua una vez colocada en la superficie de las películas, no toque directamente la superficie del sustrato de vidrio, ya que es una superficie altamente hidrofóbica.

El depósito de las películas de SiO_2 , Fe_2O_3 y TiO_2 se realizó de la siguiente manera (Figura 2.1):

- a) Se sumergió el sustrato de vidrio previamente tratado como se indica en la sección 2.4 en un vaso de precipitado que contenía las nanoesferas de SiO_2 (0.12 g), Fe_2O_3 (0.005 g) o TiO_2 (0.5 g) según sea el caso, en 30 ml de agua desionizada y 15 ml de etanol.
- b) La velocidad de ascenso y descenso de los sustratos fue de 0.03 cm/min.
- c) Una vez inmerso se dejó durante 30 s y después se retiró a la misma velocidad.
- d) Por último, se dejó secar a temperatura ambiente durante 12 h.
- e) Después del secado las muestras se sometieron a tratamiento térmico a 500°C con una rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, una vez alcanzado la temperatura deseada se mantuvo por 2 horas más y después se dejó enfriar a temperatura ambiente.

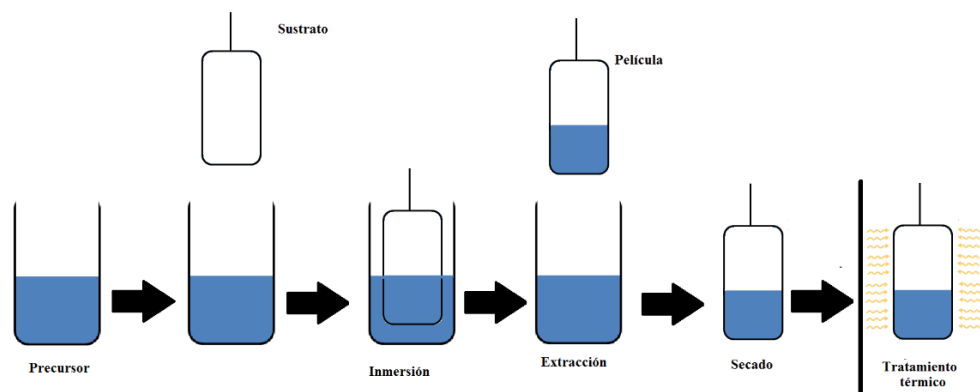


Figura 2.1. Procedimiento utilizado para la deposición de las películas de SiO_2 , Fe_2O_3 y TiO_2 .

2.7 Técnicas de Caracterización

2.7.1 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

El AFM (por sus siglas en inglés) se basa en el contacto entre una sonda (punta) y la superficie de la muestra de estudio. Al tratarse de una técnica de barrido, la punta escanea la superficie de la muestra y resuelve sus detalles superficiales a nivel nanométrico, a medida que el piezoeléctrico procede al escaneado en los ejes X y Y, el cantiléver (fleje) que sostiene la punta se deflexiona arriba o abajo (eje Z) y esta deflexión es detectada mediante un láser que finalmente incide sobre la superficie de un fotodetector, el cual se encarga de seguir la evolución de la sonda del microscopio.

La figura 2.2 muestra un diseño común de un equipo de AFM [107]. La señal del detector del láser es entonces realimentada en el transductor piezoeléctrico que está en contacto con la muestra, lo que provoca el movimiento de la muestra hacia arriba y hacia abajo para mantener el campo de fuerzas entre la punta y la muestra. Los piezoeléctricos instalados en los AFMs modernos permiten escanear regiones superficiales que pueden ir desde cientos de nanómetros cuadrados hasta áreas de 200 micras.

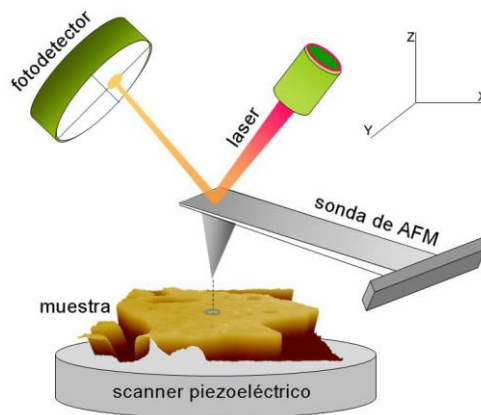


Figura. 2.2. Esquema de un *AFM*. La sonda se mantiene en contacto con la superficie de la muestra, la cual se mueve con gran precisión en el eje XY gracias a un escáner piezoeléctrico [107].

La eficacia del microscopio de fuerzas atómicas depende críticamente de las características de la punta y del cantilever. Hoy en día este método rudimentario se ha reemplazado por los métodos de producción en masa de semiconductores, en los que los conjuntos punta/cantilever se obtienen por ataques a obleas de silicio, óxido de silicio o nitruro de silicio. Los cantilever típicos son de unas pocas decenas de micrómetros de longitud, menores a diez micrómetros de anchura y aproximadamente de un micrómetro de espesor.

Se puede realizar una clasificación adecuada de los modos de operación del AFM en función de las interacciones de fuerza entre la punta y la superficie. Una de las desventajas del barrido en la modalidad de contacto es que la punta está en contacto constante con la superficie de la muestra, generalmente utilizando un sistema de retroalimentación para mantener constante la deflexión del cantiléver durante la exploración, siendo este modo de funcionamiento que sea el más adecuado para superficies planas y rígidas como cristales, polímeros duros y tejido.

El contacto directo de la punta por ejemplo con materiales blandos (células, materia biológica) puede alterar fácilmente la superficie con un daño no deseado de la muestra. Esto puede evitarse operando en modo sin contacto, es decir, forzando la oscilación del cantilever a la frecuencia de resonancia. En este caso, la sonda oscilante está generalmente influenciada por la superficie cercana, produciendo así un cambio de frecuencia en la frecuencia resonante, debido a las fuerzas de atracción de van der Waals. Por lo tanto, las señales registradas en modo sin contacto están relacionadas con la variación entre la frecuencia de resonancia del cantilever y la oscilación libre del sistema, lo que proporciona una estimación preliminar de las intensidades de las fuerzas de interacción muestra-punta atómica. Sin embargo, la imagen AFM sin contacto puede estar determinada por variaciones de frecuencia relacionadas con fluctuaciones en el cambio de frecuencia como señal directa (imagen de altura constante) o como una señal de bucle de retroalimentación (imagen de cambio de frecuencia constante). Como consecuencia, la frecuencia de resonancia y la amplitud de oscilación concurren a la formación de la imagen de la superficie. Además, para minimizar las fuerzas de atracción sobre la punta cerca de la superficie, la constante de resorte utilizada en el modo sin contacto

es mayor que en el modo de contacto. Los principales inconvenientes del modo sin contacto se refieren a una baja resolución lateral y al uso restringido de la punta en el aire.

Por último, en el caso del modo intermitente, la excitación de la sonda se produce externamente y la amplitud y la fase del cantilever se pueden controlar en la proximidad de la frecuencia de resonancia. El principio de funcionamiento general es similar al que se utiliza en el modo sin contacto. Sin embargo, el contacto de la punta con la superficie de la muestra se produce de forma muy falsa durante cada ciclo de oscilación. Debido a la pérdida de energía causada por un único contacto intermitente, la amplitud de vibración cambia drásticamente en función de la topografía de la superficie de la muestra. En particular, cuando la punta encuentra una protuberancia en la superficie de la muestra, la amplitud de la oscilación del cantiléver disminuye debido a una reducción del espacio vibratorio. Por el contrario, la amplitud de vibración aumenta en presencia de superficies cóncavas. Como consecuencia, la punta está interesada por la fuerza de atracción y repulsión durante cada oscilación en el modo intermitente, pero las interacciones punta/muestra son comúnmente más pequeñas en comparación con el modo de contacto, mejorando así una mayor resolución vertical y lateral [107-109]. En nuestro estudio se utilizó un Microscopio de Fuerza Atómica de Park Systems en Modo de no contacto usando Tap150GD-g probes.

2.7.2 Difracción de rayos X.

La difracción de rayos-X (XDR, por sus siglas en inglés, X ray diffraction) es una de las técnicas de caracterización que se utiliza para determinar la estructura cristalina de los materiales, con una radiación electromagnética de longitud de onda corta entre los 10 y 0.01 nm y pueden obtenerse de varias maneras. La más utilizada es aquella donde un haz de electrones es emitido desde un filamento incandescente de wolframio (cátodo), y bombardea una lámina metálica (ánodo); en la colisión, parte de la energía del haz de electrones se convierte en rayos X.

Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias constructivas, entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los

centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, este resultado es la difracción.

El proceso de difracción de rayos-X se basa en el fenómeno de interferencia de ondas, es decir, dos ondas de luz con la misma longitud de onda que viajan en la misma dirección pueden reforzarse (interferencia constructiva) o cancelarse (interferencia destructiva) entre ellas, dependiendo de la diferencia de fase. Cuando tienen una diferencia de fase de $n\lambda$ (n es un número entero), ocurre la interferencia constructiva. Cuando tienen una diferencia de fase de $n\lambda/2$, las ondas están fuera de fase y ocurre la interferencia destructiva. Los haces de rayos-X que inciden en un sólido cristalino serán difractados por los planos cristalográficos (Fig. 2.3) [110].

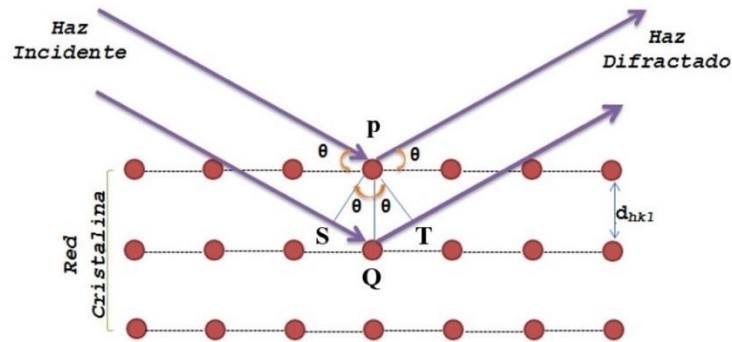


Figura 2.3. Difracción de rayos X por los planos atómicos [111].

El haz 1 y 2, son desviados por dos planos cristalinos. Las ondas desviadas no estarán en fase excepto cuando se satisfaga la siguiente relación de acuerdo con la ley de Bragg que establece que:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (2.8)$$

donde λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, θ es el ángulo que forman el haz incidente con los planos cristalinos, n es un número entero y d_{hkl} es la distancia entre planos cristalinos.

La diferencia de caminos depende del ángulo incidente (θ) y el espacio entre dos planos cristalinos paralelos (d). Para que los haces se mantengan en fase, la diferencia de caminos ($SQ + QT = 2d \text{Sen } \theta$) tiene que ser igual a uno o un múltiplo de la longitud de onda de los rayos-X ($n\lambda$). Los picos de difracción son resultados de la interferencia constructiva y esto genera bandas detectables a distintos ángulos de incidencia.

Esta técnica es aplicable a sólidos que pueden estar presentes como un monocristal o como polvo cristalino; cuando se trata de éste último, debe estar presente en forma fina y homogénea, para ser analizado por el equipo de rayos-X. Esta técnica permite la identificación de los distintos planos a partir de su difractograma por la posición de las líneas (en términos de 2θ) y de sus intensidades relativas [111].

Para el análisis de difracción de rayos X de las muestras se utilizó un difractómetro modelo PANalytical X-ray Empyrean utilizando una radiación de Cu-K α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Los difractogramas se obtuvieron a temperatura ambiente y entre 10° y 90° (valores de 2θ).

2.7.3 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectrometría del infrarrojo es sumamente útil para la determinación cualitativa de gran variedad de compuestos orgánicos como inorgánicos y para deducir estructuras moleculares a partir de sus grupos funcionales. Una parte del espectro electromagnético que se extiende desde 0.8 a $1000 \mu\text{m}$ (número de onda entre los 12800 y los 10 cm^{-1}), se considera como la región del infrarrojo la cual está dividida en tres regiones llamadas: I.R. Cercano, I.R. Fundamental o Medio e I.R. Lejano. Sin embargo la región de importancia analítica es la región del I.R. Fundamental ya que la mayoría de los instrumentos infrarrojos cubren ésta región.

En el I.R. Fundamental existen dos regiones, una de ellas es la llamada de los grupos funcionales de $4000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ solo depende del grupo funcional donde llega la absorción y no de la estructura y la región dactilar de $1300-670 \text{ cm}^{-1}$ son dependientes de la estructura molecular completa [112].

Pueden distinguirse dos tipos básicos de vibraciones: de alargamiento (simétrico y asimétrico) y de flexión (balanceo, aleteo, tijereteo y torsión).

Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento vibratorio o rotatorio. Sólo en estas circunstancias puede interactuar con la molécula el campo eléctrico alternante de la radiación y causar cambios en su movimiento. El momento dipolar está determinado como el producto de la magnitud de las cargas por la distancia entre las de cargas. Si la frecuencia de la radiación iguala a la frecuencia de una vibración natural de la molécula, ocurre una transferencia neta de energía que da por resultado un cambio en la amplitud de la vibración molecular y la consecuencia es la absorción de la radiación.

Si no hay cambio en el momento dipolar durante la vibración o rotación de especies homonucleares como O₂, N₂ o Cl₂ los compuestos no absorben en el infrarrojo.

Las intensidades de banda se expresan ya sea como transmitancia (T) o como absorbancia (A). La transmitancia es la relación entre la potencia radiante transmitida en una muestra y la potencia radiante incidente en la muestra. La absorbancia es el logaritmo, de base 10, del recíproco de la transmitancia; $A = \log_{10} (1/T)$.

Las muestras fueron caracterizadas por un espectrofotómetro de infrarrojo por Transformada de Fourier Spectrum One Perkin Elmer con el accesorio de ATR y 30 MPa de presión.

2.7.4 Espectroscopia Micro-Raman

El efecto Raman descubierto en 1928 por el físico C.V. Raman, implica una dispersión inelástica de luz en la que las moléculas o átomos que ganan o pierden energía de forma que la luz incidente sobre la muestra difieren de la dispersa. Esta técnica emplea, típicamente, la radiación laser y da información sobre los modos de vibración característicos de la molécula y es proporcionada por los cambios de energía que están asociados con la polarizabilidad de la molécula.

Esto ocurre cuando se hace incidir un fotón de longitud de onda sobre un material, los fotones incidentes absorbidos interactúan con la molécula (la interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética) y distorsiona la nube de electrones que rodean al núcleo para llevarlo momentáneamente a un estado energético inestable llamado “estado virtual”. Cuando el estado virtual decae, pueden ocurrir dos cosas, como se observa en la (Figura 2.4) los fotones emitidos poseen en su mayoría la misma energía que la de los fotones absorbidos, esto es lo que se conoce como dispersión elástica o de Rayleigh. b) los fotones emitidos sufre un cambio de energía tras la dispersión, esto es lo que llamamos como dispersión inelástica (efecto Raman) [113].

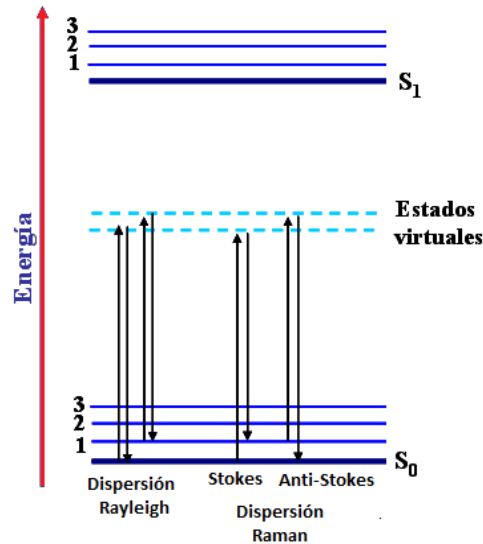


Figura 2.4. Ilustración esquemática de dispersión de luz: dispersión Rayleigh, dispersión Stokes y Anti-Stokes [113].

La dispersión Raman puede ser de dos tipos: a) Raman Stokes, cuando la energía del fotón dispersado es inferior al incidente y b) Raman Anti-Stokes cuando es superior. La primera se produce cuando el nivel vibracional de partida es el fundamental, mientras que la segunda se produce en moléculas que se encuentran en estados vibracionales excitados, que vuelven al estado vibracional fundamental una vez emitido el fotón Raman [113].

Los espectros Raman se obtuvieron con el equipo Micro Raman Horiba Jobin Yvon modelo lab RAM HR el cual tiene acoplado un microscopio óptico. Se excitó la muestra con

λ_{exc} 632.8 nm de un láser de Helio-Neón. Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente en el intervalo espectral de 100 a 1000 cm^{-1} [114].

2.7.5 Espectroscopia Ultravioleta – Visible.

Cuando un haz de radiación electromagnética atraviesa una muestra macroscópica de un compuesto en la dirección z , tal como se indica en la Fig. 2.5.

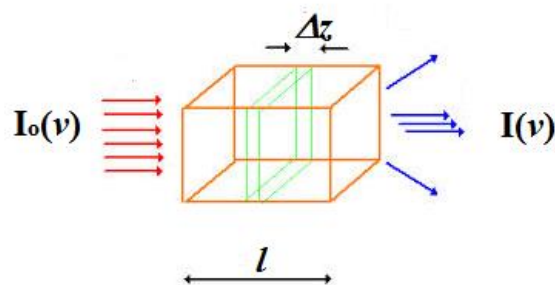


Figura 2.5. Haz de radiación que atraviesa una muestra macroscópica de material [115].

La intensidad de la radiación espectral $I(\nu)$ disminuye al cruzar la muestra de acuerdo con la ley de Beer-Lambert.

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\alpha(\nu)l}, \quad (2.9)$$

donde $I_0(\nu)$ es la intensidad espectral incidente, l es la longitud de la muestra que atraviesa la radiación y $\alpha(\nu)$ es el coeficiente de absorción.

Todos los compuestos orgánicos e inorgánicos pueden absorber radiación electromagnética del tipo luz ultravioleta o visible. En el estado basal los electrones de la molécula se encuentran en sus niveles de mínima energía. La luz proveniente de una lámpara es usada para excitar de manera selectiva a los electrones de las moléculas del analito y al absorber la energía fotónica, los electrones son llevados a niveles superiores de energía. En el proceso inverso, la radiación electromagnética produce el regreso de los electrones a niveles menos energéticos. La absorción y emisión son procesos físicos que se emplean para efectuar determinaciones cualitativas y cuantitativas de una muestra.

La luz visible de 350 a 800 nm o la ultravioleta de 220 a 350 nm, posee la energía necesaria para producir transiciones electrónicas $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, el segundo término pertenece a dobles enlaces conjugados [115].

La espectroscopia de absorción UV-Vis se utiliza con frecuencia para caracterizar semiconductores de películas delgadas. Debido a la baja dispersión en películas sólidas, que es fácil de determinar los valores de E_g (Energía necesaria para generar transiciones electrónicas en un material, eV) de sus espectros de absorción si se conoce su espesor. Sin embargo, en las muestras coloidales, el efecto de dispersión se mejora dado que el área superficial se expone más al haz de luz.

Si el tamaño de partícula de la muestra no es lo suficientemente pequeño, ésta se precipita y el espectro de absorción es aún más difícil de interpretar. Con el fin de evitar estas complicaciones es deseable usar la espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), la cual que permite obtener la E_g de los materiales no-soportados [116].

La teoría que hace posible utilizar los espectros de reflectancia difusa fue propuesta por Kubelka y Munk [117-118]. Originalmente propusieron un modelo para describir el comportamiento de la luz viajando en el interior de un material altamente dispersivo, que se basa en el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales, ecuación 2.10:

$$\begin{aligned} -di &= -(S + K)idx + Sjd x, \\ dj &= -(S + K)jdx + Sid x, \end{aligned} \quad (2.10)$$

donde i y j son las intensidades de la luz que viaja en el interior de la muestra con respecto a sus superficies iluminadas y no-iluminadas, respectivamente; dx es el segmento diferencial a lo largo de la trayectoria de la luz, S y K son los llamados K-M coeficientes de dispersión y absorción, respectivamente. Estas dos últimas cantidades no tienen significado físico directo. Este modelo se mantiene cuando el tamaño de partícula es comparable a, o menor que la longitud de onda de la luz incidente, y la reflexión difusa ya no permite separar las contribuciones de la reflexión, refracción, difracción y (es decir, se produce la dispersión).

La teoría funciona mejor para materiales ópticamente gruesos donde más del 50% de la luz se refleja y menos del 20% se transmite. Entonces, si se considera que el espesor o

grosor de la capa es infinito (el sólido es óptimamente grueso) y una capa en la interface completamente opaca, se cumple lo siguiente:

En este caso, la ecuación de Kubelka-Munk en cualquier longitud de onda se convierte en la ecuación 2.11:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}), \quad (2.11)$$

donde $F(R_{\infty})$ es la llamada remisión o la función Kubelka-Munk, donde $R_{\infty} = R_{\text{muestra}}/R_{\text{estandar}}$ [119].

En la estructura de bandas parabólica, la banda prohibida E_g , y el coeficiente de absorción α de un semiconductor de banda prohibida directa se relacionan a través de la conocida ecuación 2.10 [120]:

$$\alpha hv = C_1 (hv - E_g)^{1/2}, \quad (2.12)$$

donde α es el coeficiente de absorción del material, hv es la energía del fotón y C_1 es una constante de proporcionalidad dada por la ecuación 2.13:

$$C_1 = \frac{q^2 (2m_r)^{3/2}}{nch^2 m_r}, \quad (2.13)$$

donde q es la carga del electrón, m_r es la masa reducida, n es el índice de refracción, c es la velocidad de la luz y h es la constante de Planck.

Cuando el material dispersa de una manera difusa perfecta, (o cuando se ilumina a 60° de incidencia) el coeficiente de absorción K llega a ser igual a 2α ($K=2\alpha$). En este caso, considerando al coeficiente de dispersión S como constante, con respecto a la longitud de onda y usando la función de remisión en la Ec. 2.11 se obtiene la expresión 2.12:

$$(F(R_{\infty})hv)^2 = C_2 (hv - E_g). \quad (2.14)$$

Por lo tanto, si se obtiene $F(R_{\infty})$ de la ecuación 2.11 y graficando $[F(R_{\infty})hv]^2$ en función de hv , se puede calcular la brecha prohibida del material.

Los espectros UV-Vis fueron obtenidos en un espectrómetro UV-Vis CARY 100 SCAN con el accesorio ERA-45G para la medición de Reflectancia difusa, el cual nos permitió caracterizar las películas formadas por las nanoesferas de SiO₂, TiO₂ y Fe₂O₃.

2.7.6 Potencial Z

En un sistema electroforético actúan fuerzas opuestas sobre la partícula con carga eléctrica:

La fuerza debida al campo eléctrico es

$$F = Q \cdot E, \quad (2.15)$$

donde Q es la carga eléctrica de la partícula (positiva o negativa); E es la intensidad del campo eléctrico y F es la fuerza debida a la resistencia de que viene dada por la ley de Stokes

$$F' = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \tau \cdot v, \quad (2.16)$$

r = es el radio de la partícula, τ = viscosidad de la solución y v = velocidad de la partícula.

El resultado de ambas fuerzas es el movimiento de la partícula a través de la solución a una velocidad constante. Esta velocidad dividida por la intensidad del campo eléctrico se conoce como movilidad electroforética. Su símbolo es U y su unidad es $m^2 \cdot s^{-1} \cdot v^{-1}$:

$$F = F', \quad (2.17)$$

$$\frac{v}{E} = \frac{Q}{6\pi r \tau} = U_E. \quad (2.18)$$

La movilidad electroforética es directamente proporcional a la carga eléctrica de las partículas e inversamente proporcional a su tamaño y a la viscosidad de la solución [121].

Cabe señalar que el equipo mide la movilidad electroforética ($U_E = \frac{v_p}{E}$) y mediante la ecuación de Henry (ecuación 6) se determina el potencial zeta.

$$U_E = \frac{v_p}{E} = \frac{2\epsilon\zeta f(Ka)}{3\mu}, \quad (2.19)$$

donde U_E es la movilidad electroforética, v_p es la velocidad de la partícula medida experimentalmente, E es el campo eléctrico, ϵ es la constante dieléctrica, μ es la viscosidad, z es el potencial zeta y $f(Ka)$ es la función de Henry, que adquiere un valor igual a 1.5 (aproximación de Hückel) cuando el sistema se encuentra en un medio polar y 1 (aproximación de Smoluchowski) cuando el sistema se encuentra en un medio no polar.

La técnica utilizada para medir esta velocidad de las partículas es por medio de la velocimetría por láser Doppler. La velocimetría por láser Doppler (LDV por sus siglas en inglés) lo que se mide es en realidad la velocidad de las partículas diminutas dentro de las corrientes de fluido que se mueven a la velocidad del fluido. Por lo tanto, LDV está bien ubicado para medir la velocidad de las partículas que se mueven a través de un fluido en un experimento de electroforesis. La óptica receptora está enfocada para transmitir la dispersión de partículas en la celda. La luz dispersada en un ángulo de 17° se combina con el haz de referencia. Esto produce una señal de intensidad fluctuante donde la tasa de fluctuación es proporcional a la velocidad de las partículas. Se utiliza un procesador de señal digital para extraer las frecuencias características en la luz dispersa. Un perfeccionamiento del sistema implica en modular uno de los rayos láser con un espejo oscilante. Esto da una medida inequívoca del signo del potencial Zeta. Un segundo beneficio del modulador es que las partículas de movilidad baja o nula dan una señal igualmente buena, por lo que la medición es tan precisa como para partículas con una alta movilidad. Esta técnica asegura un resultado preciso en cuestión de segundos, con posiblemente millones de partículas observadas [122].

2.7.7 Dispersión de luz dinámica

La dispersión dinámica de luz (DLS), también conocida como espectroscopia de correlación de fotones (PCS), es la técnica más prometedora para elaborar tal monitoreo. Esta técnica mide directamente el coeficiente de difusión efectivo de partículas suspendidas en movimiento browniano en un medio viscoso. La dispersión de luz se debe a fluctuaciones locales en la constante dieléctrica del medio. El hecho de que las partículas en suspensión usualmente tengan índices de refracción diferentes a aquel del disolvente, hace que la luz sea dispersada principalmente por estas últimas. Las partículas están en un constante movimiento

llamado “movimiento Browniano”. Como resultado de esto, en un experimento de dispersión, varía tanto la relación de fase de la luz dispersada por diferentes partículas que se mueven al azar como el número de partículas en el volumen de dispersión. Ambos efectos producen una fluctuación de la intensidad de luz dispersada. Debido a que el movimiento Browniano o la difusión de partículas en suspensión es la causa de las fluctuaciones, se puede obtener información acerca del proceso de difusión a partir de un análisis de la intensidad (figura 7a) y distribución de las fluctuaciones en términos de una función de correlación (figura 7b) [123].

Cuando la luz es dispersada por las partículas se somete a interferencia ya sea constructiva o destructiva de las partículas circundantes, y dentro de esta fluctuación de intensidad, la información viene definida por la escala de tiempo de movimiento de los haces dispersados.

La dependencia del tiempo con la intensidad de dispersión parece ruido blanco, Sin embargo, si se observa la intensidad a dos tiempos separado por un intervalo τ , los valores de intensidad $I(t)$ y $I(t+\tau)$ tendrán valores distintos. Pero si τ es pequeño comparado con el tiempo característico de las fluctuación, $I(t)$ y $I(t+\tau)$ serán muy parecidos, y estarán de alguna manera correlacionados. Se puede demostrar que la función de autocorrelación de la intensidad dispersada por partículas monodispersas está dada según la ecuación 2.20:

$$G1(\tau) = Ae^{-\tau/\tau_D}. \quad (2.20)$$

En el caso donde las partículas sean polidispersas (coloides de distintos tamaños) se puede hacer un análisis de los datos descritos por medio de una aproximación del ajuste polinomial al logaritmo de la función de correlación G1 de la siguiente forma:

$$\ln (G1) = a + bt + ct^2 + dt^3 + et^4 \dots \quad (2.21)$$

El valor de b se conoce como el acumulativo de segundo orden, o el coeficiente de difusión promedio z. Solo los primeros tres términos a, b, c se utilizan en el análisis estándar para evitar una resolución excesiva de los datos; sin embargo, esto significa que es probable que el tamaño medio Z se interprete incorrectamente si la distribución es muy amplia (es decir, tiene una alta polidispersidad). El coeficiente del término al cuadrado, c, cuando se

escala como $2c/b^2$ se conoce como polidispersidad o índice de polidispersidad (PDI). Para 2.21, varía entre 0 a 1, para indicar la anchura de la distribución del tamaño con respecto del valor medio. El valor cero correspondería a una muestra perfectamente monodispersa mientras que 1 indicaría una alta polidispersidad.

En tiempos cortos, la correlación es alta debido a que las partículas no tienen la oportunidad de moverse en gran medida desde el estado inicial en el que estaban. Las dos señales son así esencialmente las mismas en comparación después de sólo un intervalo de tiempo muy corto. Cuando los tiempos se hacen más largos, la correlación decae exponencialmente, lo que significa que, después de que haya transcurrido un período de tiempo largo, no existe una correlación entre la intensidad dispersada de los estados inicial y final. Este decaimiento exponencial está relacionado con el movimiento de las partículas y a su vez específicamente con el coeficiente de difusión.

Para un modelo de difusión simple de las fluctuaciones de luz dispersada, el tiempo de decaimiento, τ_D , se pueden expresar de la siguiente forma:

$$\tau_D = q^2 D, \quad (2.22)$$

donde q es el vector de dispersión, $q = \left(4\pi/\lambda\right)n \sin(\theta/2)$, siendo λ la longitud de onda de la luz dispersada, n el índice de refracción del disolvente y θ el ángulo de dispersión. D es la constante de difusión de las partículas. De acuerdo con la relación de Einstein-Stokes:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h}. \quad (2.23)$$

Aquí η es la viscosidad del disolvente, T su temperatura y R_h es el radio hidrodinámico de las partículas. El radio hidrodinámico nos da una idea del tamaño aparente de una partícula solvatada en agua. Así, estas se encuentran rodeadas por moléculas de agua que se disponen formando una esfera conocida como esfera de solvatación. Cuando se difunden las partículas en el disolvente, se movilizan sin dejar de estar solvatadas por las moléculas de agua, por lo que el radio que obtendríamos de dicha difusión no sería el real, sino por el conjunto formado. Ajustando la data experimental de dispersión de luz con la expresión (2.20) es

posible obtener el radio hidrodinámico y el número relativo de partículas presentes en el medio [122-125].

Si el sistema es monodisperso, sólo debe haber una población, mientras que un sistema polidisperso mostraría múltiples poblaciones de partículas. También se pueden realizar estudios de estabilidad usando DLS convenientemente, realizando medidas periódicas de DLS de una muestra se puede observar si las partículas se agregan con el tiempo viendo si el radio hidrodinámico de las partículas aumenta. Si las partículas se han agregado, habrá una mayor población de partículas con un radio mayor.

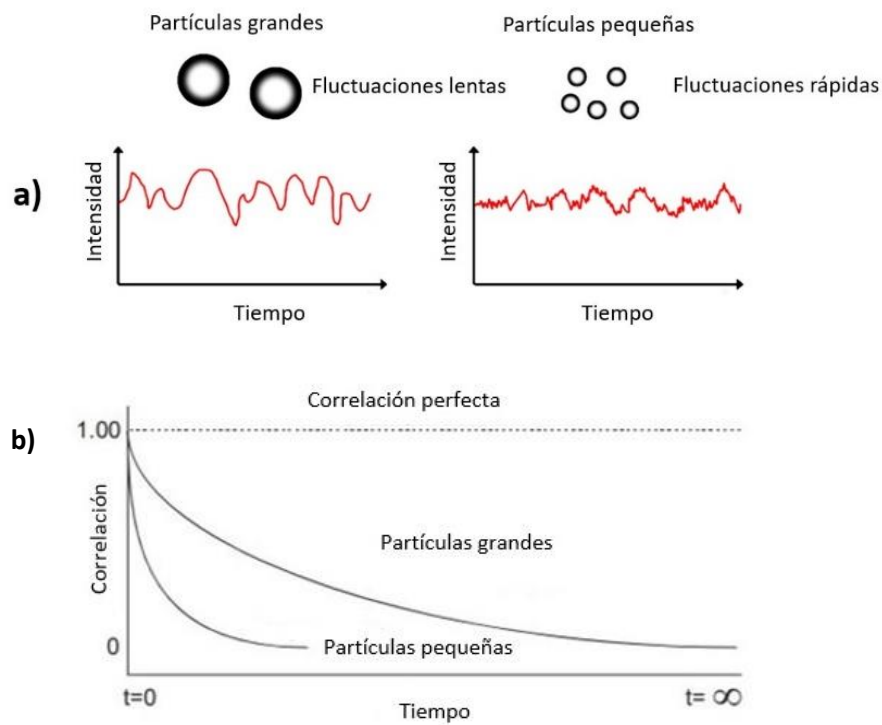


Figura 2.6. Comparación entre la intensidad y la función de correlación con respecto del tiempo cuando las partículas varían en su tamaño [122].

La caracterización realizada para determinar el Potencial Z y DLS se realizaron por medio del equipo Zetasizer Nano ZS90 el intervalo de medición es 0.3 nm a 5 micra y cuenta con un láser estándar a 633 nm, las mediciones se realizaron en condiciones ambientales.

2.7.8 Método de la gota sésil

Para conocer las propiedades superficiales de las películas formadas con las nanoesferas de SiO_2 , Fe_2O_3 y TiO_2 se realizó mediante la medición del ángulo de contacto que se forma durante la interacción de la gota de agua sobre la superficie de las esferas depositadas. La determinación del ángulo de contacto a lo largo de la línea de contacto sólido-líquido-vapor es una herramienta de caracterización de superficies, este temas es importante en la investigación y en varios campos de la industria debido a su relativa simplicidad y alta sensibilidad [126].

El método de la gota sésil consiste en colocar una gota de líquido en una superficie sólida y observar cómo se comporta el líquido al mojar al sólido mediante una imagen para su posterior análisis. Un aspecto a considerar importante en esta etapa es la adquisición de estos equipos que no es siempre posible debido a su alto costo, y sumado a esto, un equipo comercial difícilmente puede modificarse según los requerimientos de la experimentación.

Con base a lo anterior se realizó el diseño de un equipo para determinar las mediciones de ángulo de contacto basados en el método de la gota sésil, más adelante explicado.

Las muestras con las partículas depositadas sobre los sustratos de vidrio antes de determinar su ángulo de contacto, recibieron un tratamiento térmico a 100°C en una parrilla por un tiempo de 30 minutos, e inmediatamente se colocaron en un desecador por 30 minutos para poder eliminar el exceso de agua. Por último, las muestras fueron irradiadas con luz visible por un tiempo de 2 horas. La gota se colocó en la superficie de las muestras y se tomó la fotografía en cada caso para después determinar el ángulo de contacto.

Todo lo mencionado anteriormente se repitió de nuevo para volver a retirar el exceso de agua de las muestras pero ahora se irradiaron con luz ultravioleta por un tiempo de 2 horas. Se colocó la gota de agua de nuevo y se tomó otra fotografía para después determinar el ángulo de contacto. Esto es equivalente a un ciclo (Figura 2.7).

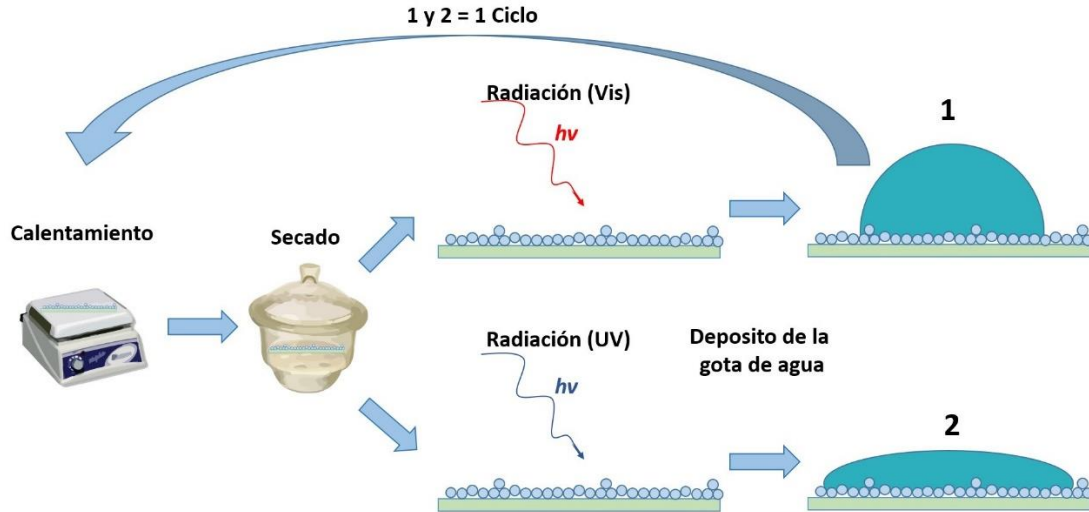


Figura 2.7. Metodología de cada ciclo para el cambio de humectabilidad de las películas depositadas con las nanopartículas de SiO_2 , Fe_2O_3 y TiO_2 , cuando se irradian con las diferentes longitudes de onda.

El dispositivo utilizado consta de los siguientes elementos básicos de medición: una cámara fotográfica, soporte para la muestra, una jeringa para depositar la gota de agua de 6 microlitros, leds de luz UV-Vis que emiten a 254 nm y 455 nm (Figura 2.8a).

El tratamiento de la imagen para determinar el ángulo de contacto se realizó por medio del análisis de imagen por el programa ImageJ64. Cuando la gota de agua se colocó en la superficie se dejó que se estabilizara por un periodo de 3 segundos e inmediatamente se tomó la fotografía para su análisis de imagen (Figura 2.8b). Se realizó un estudio del cambio del ángulo de contacto con respecto a las diferentes radiaciones utilizadas.

La magnitud del ángulo de contacto se relaciona directamente con la tensión interfacial que se encuentran en la línea de contacto entre el sólido, el líquido y la fase gas cuya expresión está dada por la ecuación de Young. Se realizó un análisis de aproximadamente 10 imágenes para cada muestra y los resultados que se reportaron es el promedio de ellos considerando un margen de error del $\pm 2^\circ$.

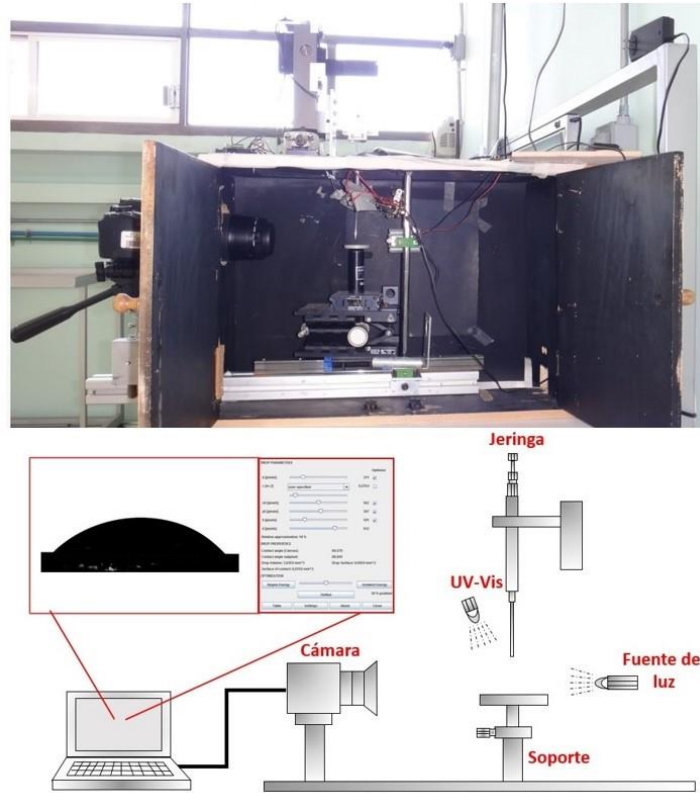


Figura 2.8. a) Equipo y b) diseño para el depósito de la gota de agua sobre el sólido. El programa Imagej64 fue utilizado para determinar los cambios de humectabilidad de las imágenes a partir de las películas de nanoesferas de SiO_2 , Fe_2O_3 y TiO_2 , cuando se irradian con las diferentes longitudes de onda.

Para el análisis de medición de ángulo de contacto se realizó por medio del análisis de forma de gota axisimétrica de enlace débil LBADSA (por sus siglas en inglés). Este método LBADSA se basa en la solución de perturbaciones de la ecuación simétrica de Laplace. Por lo tanto, es adecuado para gotas que están bajo la única fuerza de gravedad sobre un sustrato horizontal. El uso de este modelo da como resultado ángulos de contacto muy precisos proporcionados por el programa ImageJ64.

El dispositivo óptico estaba alineado con la gota depositada en el sustrato y se tuvo cuidado que no pasara de un rango entre 10 y 15 grados como máximo entre el plano del sustrato y el objetivo de la cámara, lo que asegura un error de paralaje del 2%.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados y discusiones de las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de las películas de SiO₂, TiO₂ y Fe₂O₃ obtenidas por el método de inmersión, así como el análisis de los resultados experimentales sobre el ángulo de contacto de las películas antes mencionadas cuando fueron expuestas a la luz visible y ultravioleta.

3.1 Propiedades Estructurales.

3.1.1 Difracción de rayos X

Se realizaron experimentos de difracción de rayos X con el objetivo de determinar la estructura cristalina de las partículas sintetizadas. Los resultados obtenidos a partir del difractograma de las muestras consisten en partículas de SiO₂, TiO₂ y α -Fe₂O₃ (figura 3.1).

El difractograma de las esferas de SiO₂ se observa un pico de difracción ancho a bajos ángulos de difracción, entre 20° a 30°, lo cual es un indicativo de que las nanoesferas de SiO₂ presentan una estructura amorfa debido a los defectos, la porosidad y a no poseer un arreglo cristalino de largo alcance [127].

Las esferas obtenidas mediante el método presentan una gran porosidad (Fig. 3.2), resultado del proceso de agregación que da lugar a la partícula. Como consecuencia de las reacciones que tienen lugar durante la síntesis, debido a la presencia de agua que reacciona con los enlaces Si-O-Si formados, las paredes internas de estos poros pueden presentar grupos silanoles \equiv Si-OH y agua anclada a ellos mediante enlaces de hidrógeno. La presencia de silanoles internos da lugar, por tanto, a que queden atrapadas moléculas de agua en el interior de las esferas. Esta agua sería muy difícil de eliminar de la estructura. El efecto de esta alta porosidad es una disminución de la densidad (ρ) y del índice de refracción (n) con respecto al de la sílice amorfa densa obtenida a partir de cuarzo fundido.

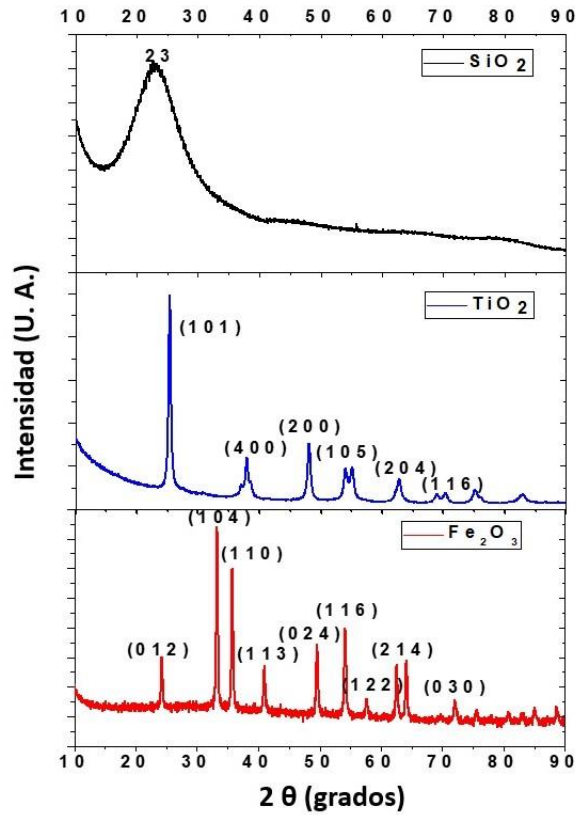


Figura 3.1. Patrón de Difracción de Rayos X para las partículas de SiO₂, TiO₂ y Fe₂O₃.

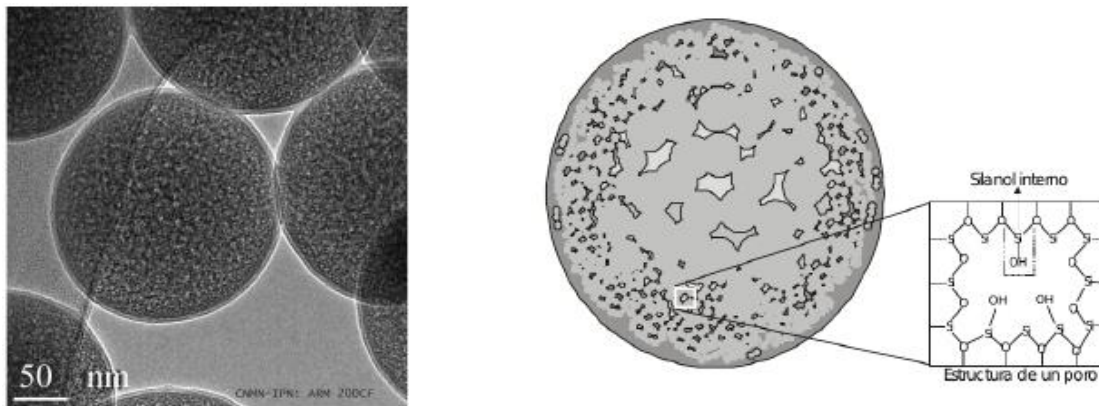


Figura 3.2: Imagen TEM de las esferas coloidales de sílice y su estructura interna obtenidas mediante el método de Stöber [129].

Su gran porosidad determina una densidad de masa y un índice de refracción menor que la sílice densa obtenida a partir de cuarzo fundido. La densidad de la esfera aumenta desde el centro hacia la superficie. Los poros internos presentan silanoles internos como el que se presenta en la Figura (3.2), que pueden estar ligados mediante enlaces de hidrogeno a moléculas de agua (agua estructural) [128-129].

El difractograma de las partículas de TiO_2 muestran picos que se encuentran en los ángulos 25.4° (101), 37.8° (004), 48.0° (200), 53.9° (105), 55.1° (211) y 63.0° (204) y el espectro obtenido corresponde a la fase anatasa tetragonal de TiO_2 [130]. En el proceso de la síntesis, la superficie formada por octaedros TiO_6 se combinan con otros octaedros TiO_6 que contienen grupos OH llevándose a cabo una reacción química formando agregados de Ti-O-Ti por enlaces de puente de oxígeno con el titanio (Ti-O-Ti), seguida de la posible compartición de caras del octaedro de TiO_6 , dando lugar a la formación de la fase anatasa [131].

Por otro lado, los picos de difracción de las partículas de óxidos de hierro $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en 24.16° , 33.26° , 35.63° , 40.64° , 49.47° , 54.08° , 57.42° , 63.02° y 64.42° corresponden a los planos (012), (104), (110), (113), (024), (116), (112), (214) y (300), respectivamente. Además, los óxidos de hierro más estables son $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 [132], estos pueden ser preparados en diferentes morfologías con un intervalo grande de tamaño de partículas [133]. Las formas polimórficas de los óxidos de hierro tienen estructuras romboédrica-hexagonal y cúbicas para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) y Fe_3O_4 (magnetita), respectivamente [134-135]. En contraste, con otros óxidos tales como $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que se consideran fases no comunes, y existen solamente en tamaño nanométrico, son térmicamente inestables, lo que dificulta su síntesis. Además, S. Sakurai et al. [136] demostraron que las estructuras cristalinas de las nanopartículas de Fe_2O_3 cambian con el siguiente orden: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a medida que la temperatura y el tamaño de partícula aumentan. Sin embargo, se ha mostrado que transformaciones de fases de Fe_2O_3 entre $\beta \rightarrow \alpha$ y $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ se han llevado a cabo cuando se utilizan diferentes métodos de síntesis [137-138]. En nuestra síntesis, la fase α (hematita) se obtuvo durante la calcinación a una temperatura de 500°C , los picos de difracción de maghemita y magnetita podrían estar presentes solo a temperaturas más bajas que la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), dependiendo de la síntesis utilizada [139-140].

El tamaño promedio de los cristalitas (G) se determinó por medio de la ecuación de Scherrer (Ec. 3.1) usando los picos principales de las reflexiones (101) de la fase anatasa y (104) de la hematita [141].

$$G = 0.9\lambda / \Delta (2\theta) \cos \theta, \quad (3.1)$$

donde λ es la longitud de onda de radiación de Cu $K\alpha$ y $\Delta (2\theta)$ es el ancho del pico a media altura, es decir, FWHM (por su siglas en ingles). Para las muestra sintetizada de Fe_2O_3 y TiO_2 tenemos, $2\theta = 33.26$ y $2\theta = 25.4$. Entonces, se determinó que el tamaño de los cristalitas fueron de $26.31 \pm 1.48\text{nm}$ y $18.95 \pm 0.355 \text{ nm}$ para la muestras de Fe_2O_3 y TiO_2 , respectivamente.

Los patrones de difracción de Rayos X muestran que el óxido de hierro y óxido de titanio presentaron fases predominantes de hematita y anatasa. En el caso de SiO_2 se presentó un pico ubicado entre 20 y 30° , el cual corresponde a la fase amorfa de SiO_2 . Este aspecto es importante ya que nos ayuda a asegurar las fases requeridas y reconocer si dentro de cada muestra pueden existir otros patrones que modifiquen propiedades más adelante explicadas.

En la siguiente sección se discutirá las propiedades ópticas de las partículas sintetizadas por medio de Micro-Raman y FTIR.

3.2 Propiedades Vibracionales y Ópticas

3.2.1 Espectroscopia μ -Raman

Se utilizó espectroscopia de Micro-Raman para determinar los tipos de modos de vibración para cada partícula. La figura 3.3, muestra los picos característicos de una partícula amorfa de SiO_2 los cuales se encuentran en $433, 491, 600, 713 \text{ cm}^{-1}$. El pico en 433 cm^{-1} corresponde al modo de E_{TO} de torsión simétrica del enlace Si-O-Si [142], mientras que el pico a 491 cm^{-1} se ha atribuido al modo activo A_1 en Si-O [143-145]. Por otro lado, el pico situado en 600 cm^{-1} se asocia a vibraciones de tensiones débiles del enlace Si-O para estructuras con anillos de tres y cuatro miembros [146] y finalmente, la banda situada en 713 cm^{-1} , se la asignado al modo $E_{(TO+LO)}$ de estiramiento del enlace Si-O [147].

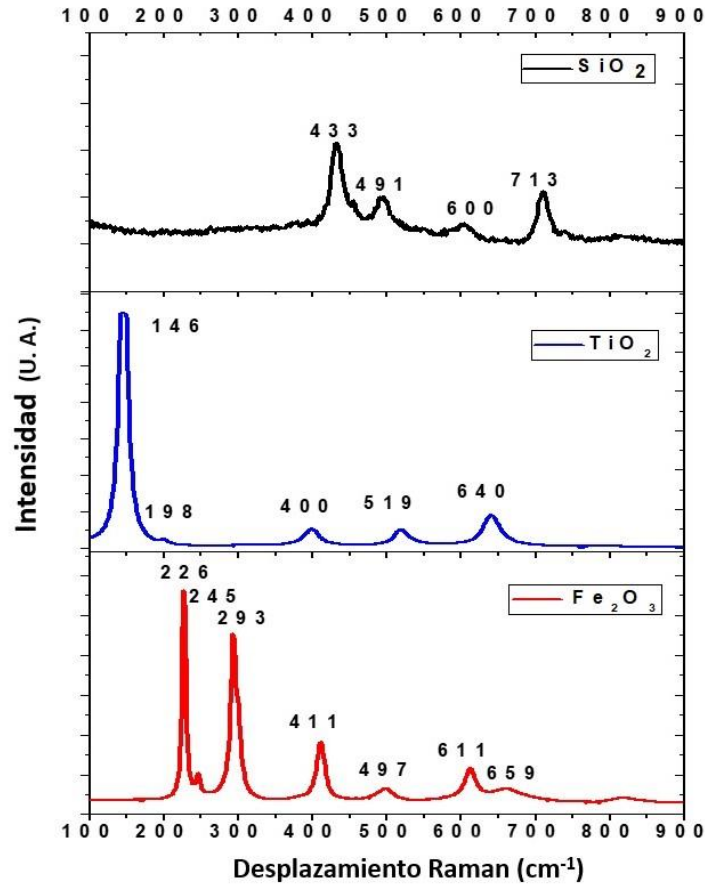


Figura 3.3. Espectros Raman de las películas de SiO_2 , Fe_2O_3 y TiO_2 .

En el caso del Fe_2O_3 , la fase cristalina que presenta es la alfa. El pico ubicado en 720 cm^{-1} se ha asignado al modo de estiramiento del enlace Fe-O, mientras que el pico a 910 cm^{-1} se relaciona al enlace Fe-OH (modos de vibración de tensión). El pico a 1065 cm^{-1} está asociado a la vibración de flexión del enlace O-H [148]. Los picos observados en el intervalo de 1550 a 1409 cm^{-1} están asociados con moléculas de O_2 , CO y CO_2 , que pueden provenir del medio ambiente y eventualmente se absorben en la superficie de la película [149]. Por otro lado, los picos encontrados en 3746 a 2895 cm^{-1} son característicos de las vibraciones de alargamiento del enlace O-H sobre la superficie de las esferas de Fe_2O_3 . En particular, los picos a 3746 y 3626 cm^{-1} se relacionan con los OH enlazados al Fe^{3+} tetraédrico y a OH octaédrico unido a la vibración por estiramiento de Fe^{3+} de los grupos hidroxilo, respectivamente [149].

El espectro Raman del TiO_2 reveló una fase cristalina de Anatasa, debido a que los modos de vibración observados se ubicaron en 146, 198, 400, 519 y 640 cm^{-1} . La fase anatasa tiene modos activos E_g , B_{1g} y A_{1g} , las bandas en 640, 198 y 146 cm^{-1} corresponden a E_g , y se asignan a los modos de tipo estiramiento simétrico O-Ti-O. Las otras bandas ubicadas en 519 y 400 cm^{-1} corresponden a B_{1g} y se atribuyen al modo de estiramiento Ti-O y al modo de estiramiento-flexión asimétrico O-Ti-O [150-151].

Los espectros de μ -Raman de las muestras confirman la existencia de las bandas de vibración de óxido de silicio, hematita y anatasa de cada material.

3.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (IFTR)

La figura 3.4 muestra los espectros de FTIR de las muestras analizadas para determinar los grupos funcionales superficiales presentes en las películas sintetizadas. El espectro de FTIR para el SiO_2 (línea negra) muestra picos de absorción en 1075 cm^{-1} y 891 cm^{-1} , ambos son atribuidos a vibraciones de tensión de los enlaces O-Si-O en la superficie, lo que indica que las esferas de SiO_2 se sintetizaron con éxito [152]. La banda a 755 cm^{-1} se ha asignado a la vibración de tensión simétrica del enlace Si-O [153].

En el caso del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, línea roja en la figura 3.3, un pico ubicado en 720 cm^{-1} el cual se ha asignado al modo de estiramiento del enlace Fe-O [154], mientras que el pico a 910 cm^{-1} se relaciona al enlace Fe-OH (modos de vibración de tensión) [155]. El pico a 1065 cm^{-1} está asociado a la vibración de flexión del enlace O-H [156]. Los picos observados en el intervalo de 1550 a 1409 cm^{-1} están asociados con moléculas de O_2 , CO y CO_2 , que pueden provenir del medio ambiente y eventualmente se absorben en la superficie de la película [157]. Por otro lado, los picos encontrados en 3746 a 2895 cm^{-1} son característicos de las vibraciones de alargamiento del enlace O-H sobre la superficie de las esferas de Fe_2O_3 . En particular, los picos a 3746 y 3626 cm^{-1} se relacionan con los OH enlazados al Fe^{3+} tetraédrico y a OH octaédrico unido a la vibración por estiramiento de Fe^{3+} de los grupos hidroxilo, respectivamente [158].

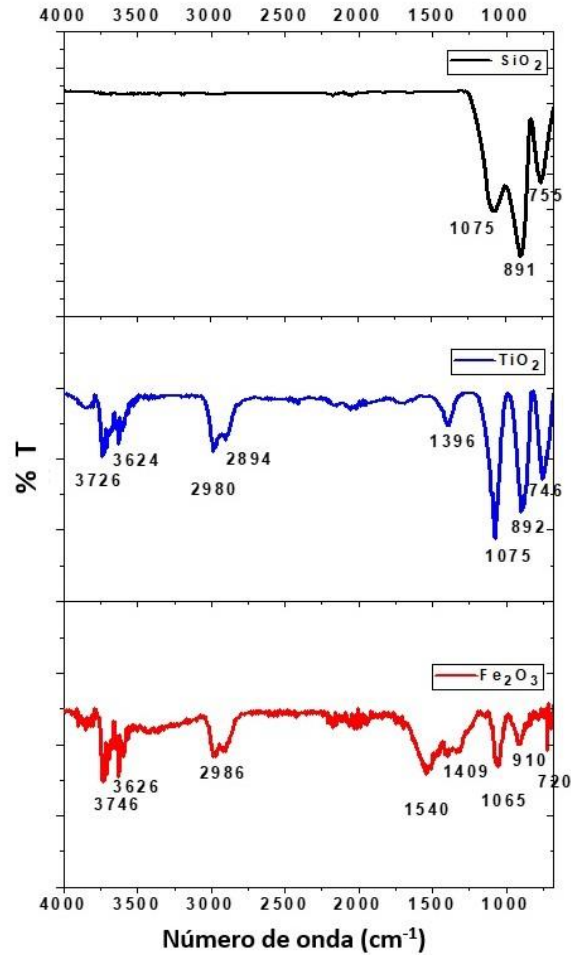


Figura 3.4. Espectros FTIR para las películas de esferas de SiO₂, TiO₂ y Fe₂O₃.

Por otro lado, el espectro FTIR del TiO₂ presentó bandas ubicadas entre los 3800 - 2900 cm⁻¹ los cuales se han asignado a los modos de estiramiento del enlace O-H unidos al Ti [159-160]; en la zona comprendida entre 1500-1250 cm⁻¹ se encuentran los modos vibraciones de los enlaces C=O y C-O del CO₂ adsorbido en la superficie del TiO₂ [161], como se observa en la figura 3.4. La formación del óxido de titanio se confirmó por las bandas de vibración obtenidas alrededor de 1075-745 cm⁻¹ y son modos de estiramiento característico del enlace Ti-O [162].

Los espectros de IR mostrados anteriormente presentan las bandas correspondientes a SiO₂, Fe₂O₃ y TiO₂., además de estos resultados observamos la presencia de compuestos a base de carbono y de agua adsorbida en la superficie de las muestras. Este análisis es muy

importante en este aspecto debido a que todos estos compuestos que se encuentren en la superficie de las muestras modificarán las interacciones de esa superficie cuando entren en contacto con un líquido.

3.2.3 Espectroscopia UV-Vis

Para determinar las propiedades ópticas de las nanoesferas de SiO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3 , éstas se caracterizaron mediante la espectroscopia UV-Vis y los resultados se muestran en la figura 3.5.

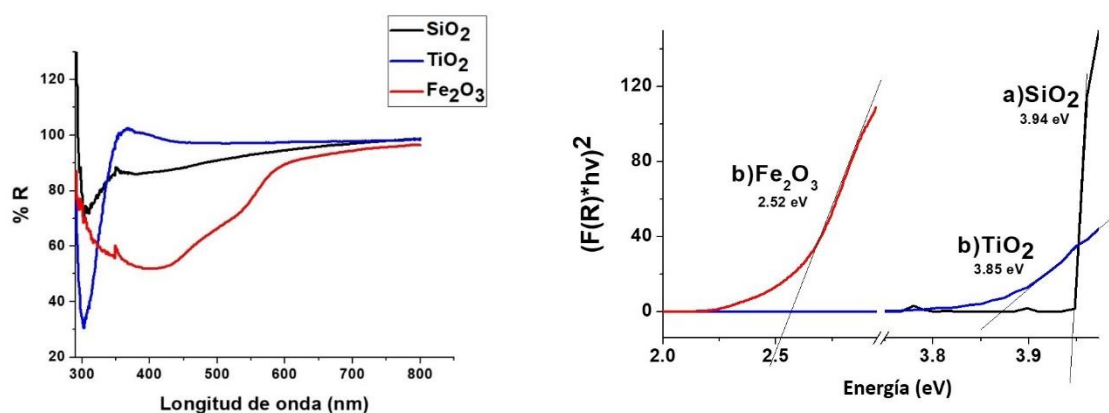


Figura 3.5. a) Espectros de % de Reflectividad en función de la longitud de onda de las películas de SiO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3 , mientras que en la figura 3.4b se representa la gráfica de $(F(R)*hv)^2$ en función de la energía del fotón ($h\nu$) obtenida de las mediciones de espectros difusos de la figura 3.5a.

A partir de los espectros de reflectancia difusa para los diferentes sistemas (SiO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3) se estimó la energía de banda prohibida (E_g) por medio de la relación de Kubelka-Munk [163-164], indicada en la sección 2.7.5.

Mediante los espectros de reflectancia difusa y utilizando las ecuaciones de Kubelka-Munk (Ec. 2.11) y la ecuación (2.12) que relaciona la energía de intervalo de banda prohibida E_g con el coeficiente de absorción α de un semiconductor de banda prohibida directa (Ec. 2.14). Al obtener $F(R_\infty)$ y graficando $[F(R_\infty)hv]^2$ en función de la energía ($E_g = 1239.7/\lambda_g$), se calculó la brecha prohibida de los diferentes materiales. En la práctica, se realizó un ajuste lineal donde el borde de absorción es muy pronunciado. En las rectas se presentan las líneas

de tendencia para determinar las bandas de energía para SiO₂, Fe₂O₃ y TiO₂. Todos los coeficientes de correlación (R^2) obtenidos del ajuste fueron de 0.98, por lo que las ecuaciones obtenidas para las rectas se pueden considerar altamente confiables. La extrapolación de la línea cuando a absorción es cero ($[F(R_\infty)hv]^2$), ésta intersecta con el eje de las abscisas (energía) y corresponde al valor de la E_g de cada material.

Los valores de E_g en la transición directa de SiO₂ resultó ser de $3,94 \pm 0.18$ eV y está de acuerdo con el valor previamente reportado, por ejemplo con la E_g reportada de 3.98 eV en el caso de ópalos de SiO₂. Esta característica podría atribuirse al estado amorfo del SiO₂. La presencia de defectos, como vacancias de oxígeno, fronteras de grano, etc, pueden cambiar drásticamente sus propiedades estructurales, eléctricas y ópticas, pero eso no puede presentar en un material cristalino puro debido a la limitación estérica en la red de SiO₂ [165-166].

La síntesis de Fe₂O₃ mediante el método hidrotérmal realizada en este trabajo de tesis mostró una energía de banda prohibida de 2.50 ± 0.023 eV, el cual está de acuerdo al reportado por Farahmandjou et al. (2.58 eV) [167] para nanopartículas de Fe₂O₃ con tamaños de 30 nm de diámetro sintetizadas por coprecipitación. Por otro lado, Mohammadikish reportó una energía de banda prohibida de 2.65 eV usando un método hidrotérmal para la síntesis de nanopartículas de Fe₂O₃ cuyos tamaños fueron entre 40 y 50 nm [168]. En la literatura es posible encontrar diferentes valores de E_g de un material se pueden atribuirse a diferentes condiciones como: la síntesis [169], el pH [170] o la morfología de las nanopartículas [171].

En el caso de la muestra con TiO₂, podemos mencionar algunos casos, por ejemplo: Govindasamy et al [172] han reportado, valores para películas de TiO₂ preparadas por el método de deposición por baño químico de 3.6 eV, Vijayalakshmi et al [173] reportaron valores de nanopartículas de TiO₂ sintetizadas por vía sol-gel y método hidrotérmal de 3.43 eV y 3.54 eV. Los resultados obtenidos en este trabajo para el TiO₂ arrojaron un valor de E_g de $3,85 \pm 0.07$ eV que es mayor a 3,2 eV para el TiO₂ en el bulto. Algunas investigaciones atribuyen esta diferencia por la contribución del efecto de tamaño de las partículas de TiO₂ y también por el método de síntesis empleado [174-175].

3.3 Potencial Zeta y Formación de la Película por el Método de Inmersión (Dip-Coating).

La técnica de recubrimiento por inmersión generalmente se rige por las fuerzas capilares (formación de menisco) y la evaporación del disolvente de una película líquida delgada que humedece el sustrato [64]. Bajo esta técnica, el ensamblaje (empaquetamiento) de las partículas en el sustrato depende tanto del tamaño, la concentración de las partículas así como las velocidades de evaporación del disolvente.

Sin embargo, es importante tener en cuenta las interacciones entre las partículas coloidales dispersas en los disolventes en la técnica de recubrimiento por inmersión y estas fuerzas de interacción podrían ser de Van der Waals, estéricas e incluso colombianas. Estas interacciones gobiernan tanto la estabilidad coloidal de las partículas en suspensión, así como la agregación o aglomeración (precipitados en solución) [176-177]. Aunque el empaquetamiento de esferas coloidales en forma ordenada debe satisfacer varios requisitos de control [178].

Claramente, el ensamblaje de partículas en forma desordenadas es más fácil de obtener ya que no se requiere de tanto control para tener un orden de largo alcance [179].

Para obtener películas delgadas por medio de ensamble (empaquetamiento) de partículas de los diferentes compuestos (SiO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3), usando la técnica de revestimiento por inmersión, se realizó previamente un análisis de la dispersión coloidal de las partículas cambiando el pH en solución acuosa. Cuando la carga superficial de las partículas aumenta, las repulsiones entre ellas aumentan, manteniendo una mejor estabilidad coloidal. El objetivo de hacer este análisis fue de encontrar el pH óptimo requerido para tener una carga superficial máxima de las partículas y asegurar una disminución en la agregación (inestabilidad coloidal) en el proceso del método por inmersión.

El potencial Zeta se utiliza en química coloidal para observar el comportamiento de los sistemas dispersos en líquidos. Además, que caracteriza la doble capa eléctrica en la interfaz sólido (nanopartícula)/líquido (hidratado), que es una propiedad muy importante en los procesos de flotación, floculación y precipitación.

La Figura 3.6 muestra el comportamiento del potencial Z de las partículas SiO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3 en solución, en función del pH.

Para el caso de SiO_2 , se encontró un potencial Z cercano a cero, cuando el pH es de alrededor de 2 a 3 unidades, este fenómeno se conoce como punto isoeléctrico donde las cargas negativas de los grupos silanoles y positivas creadas por los protones H^+ son iguales en la superficie de las partículas de sílice. Cuando el valor del pH aumenta (por encima de 3), el valor del potencial Z cambia a carga negativa. De hecho, el equilibrio de la disociación SiOH/SiO^- ácido/base da lugar a más cargas negativas que resultan en una mayor energía superficial y un mayor número de especies de SiO^- , en soluciones básicas. Un comportamiento similar fue reportado por Peng Xu y colaboradores [180]. Además, la formación de los grupos silanoles (Si-OH) se lleva a cabo mediante un mecanismo catalizado por la base, como se muestra en las siguientes ecuaciones [181]:

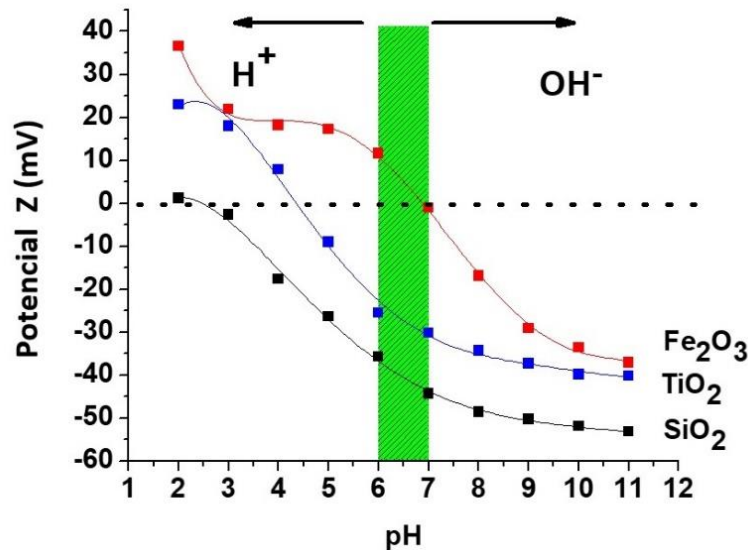
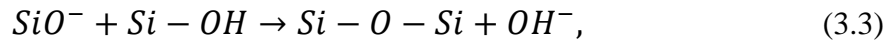
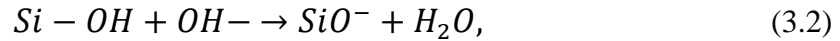
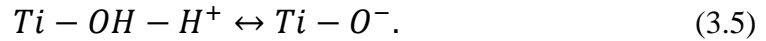
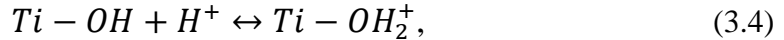


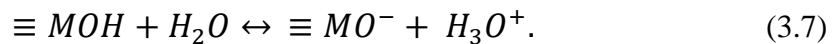
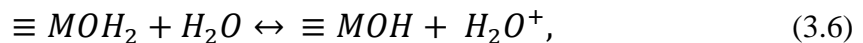
Figura 3.6. Potencial Zeta de las esferas suspendidas en solución acuosa de SiO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3 a diferentes valores de pH.

La variación del potencial zeta de las partículas de TiO₂ con respecto al pH se presenta en la Figura 3.6 (cuadros azules). La ubicación del punto isoelectrico se encontró entre los valores de 4 a 5 de pH, además el valor del potencial cambia de positivo a negativo cuando el pH aumenta. Este comportamiento se debe a que se desprotona (eliminación de iones H⁺ debido al aumento de OH⁻) la superficie del TiO₂ al aumentar el pH hasta alcanzar su punto isoelectrico (pH = 4.5). Cuando el pH aumenta (pH > 4.5) un exceso de grupos hidroxilos intervienen en la superficie por lo que adquiere carga negativa. La relación entre los protones y el pH se expresa en las ecuaciones (1) y (2), en las que el Ti-OH es el hidroxilo de la superficie del TiO₂, llamados tilanoles, y como se puede observar, existe una gran similitud con el comportamiento de carga superficial de las partículas de SiO₂ ya que forman grupos silanoles (Si-OH) [182].



Para el caso de Fe₂O₃, se encontró que a un pH de 2, el potencial Z tiene un valor positivo en torno a +40 mV, y éste disminuye a medida que el pH aumenta, hasta llegar a un punto isoelectrico a pH 7. Por encima de este valor, el signo del potencial Z cambió hasta alcanzar un valor máximo de ~ - 30 mV a un pH 10. Este comportamiento fue descrito por Palomec-Garfias et al [183] para nanopartículas de óxido de hierro en sistemas acuosos.

En general, estos resultados se pueden explicar si se considera que los grupos funcionales superficiales son sitios en la superficie, la hipótesis más simple para explicar esto, es que se asuma que los sitios idénticos se comporten como diácidos débiles, lo que lleva a tres tipos de sitios superficiales, donde la mayoría de ellos son ≡MOH₂⁺ en un medio ácido fuerte (protonado), ≡MO⁻ en un medio básico fuerte (desprotonado) y ≡MOH (sitios neutros) en un sitio anfotérico intermedio y se relaciona mediante las siguientes reacciones [184]:



Cuando todos sistemas alcanzan su punto isoeléctrico, ($\text{pH} = 2.5$ para SiO_2 , $\text{pH} = 4.5$ para TiO_2 y $\text{pH} = 7$ para Fe_2O_3) pierden su estabilidad coloidal y forman aglomerados en la solución (precipitados), lo que eventualmente producirá un pobre revestimiento de partículas en el sustrato en el proceso de la técnica de recubrimiento por inmersión.

Existen numerosas investigaciones acerca de la influencia del potencial Z sobre la estabilidad coloidal, en general el comportamiento es que hay un incremento en la estabilidad coloidal cuando aumenta la carga superficial de las nanopartículas en soluciones acuosas (potencial Z) [185]. De esta manera se eligió aquel pH donde la partícula tiene un valor alto de potencial Z, con el fin de obtener una mayor estabilidad coloidal, principalmente evitar que las partículas se aglomeren antes y durante la formación de la película cuando utilizamos el método de recubrimiento por inmersión, es decir, $\text{pH} = 10$ para las suspensiones de SiO_2 , y $\text{pH} = 2$ para la suspensión de Fe_2O_3 . Para el caso del TiO_2 tiene un valor potencial Z grande en $\text{pH} 2$ y 10 . Sin embargo se eligió el $\text{pH} 10$ debido a este pH da una mayor estabilidad coloidal respecto a un $\text{pH} 2$.

3.3.1 Formación de la película por medio de la técnica Dip-coating

Uno de los objetivos principales de este trabajo fue la formación de una película delgada con superficies rugosas que es un parámetro importante a tomar en cuenta en los procesos de humectabilidad del material. La técnica de Dip-Coating permite la formación de películas por la aglomeración desordenada de partículas ya que como se mostró anteriormente están involucrados fenómenos de inestabilidad coloidal, interacción entre el sustrato-partícula así como la velocidad de inmersión. Sin embargo es posible obtener una película de partículas ordenadas (que forman superficies suaves) utilizando otra técnica diferente a la de inmersión; tal como lo realizaron Y. Guo et al., mediante la técnica de Langmuir–Blodgett [106].

Para los sistemas de SiO_2 y TiO_2 se utilizó, previamente al proceso de la técnica por inmersión, un surfactante catiónico CTAB el cual fue adsorbido en la superficie de las partículas. El surfactante CTAB en la superficie de las partículas provocó una disminución en la carga superficial (potencial Z), es decir, para SiO_2 ($\text{pH}=10$) cambió de -50 mV a -11

mV y para el TiO₂ (pH=10) cambió de 40 mV a -10.7 mV. Otra característica importante cuando este tipo de surfactante se adsorbe sobre las superficies de SiO₂ y TiO₂ es el cambio fisicoquímico de la superficie ya que ésta se vuelve hidrófoba debido a las colas hidrófobas que recubren parcialmente la esfera, ver figura 3.7a. Esto sugiere que entran en juego interacciones repulsivas tipo estéricas y electrostáticas en la solución acuosa [186-188].

Por otro lado, la superficie del sustrato de vidrio, previamente con carga negativa en una solución acuosa y a pH=10, debido a los grupos hidroxilos sobre ella, se carga positivamente cuando se funcionaliza la superficie con APTES, y se debe principalmente a los grupos amino expuestos en la superficie de contacto (figura 3.7b). Con este procedimiento se asegura una atracción electrostática entre las partículas de superficie parcialmente modificadas por CTAB y los grupos amino en la superficie del sustrato originados por el tratamiento con APTES [106].

Tal como se discutió en el capítulo 1, la deposición de las partículas sobre el sustrato usando el método de recubrimiento por inmersión causa un menisco donde se acumula un ensamblaje (aglomeraciones) de partículas sobre el sustrato (figuras 3.7c y 3.7d) y la forma de empaquetarse depende de muchos factores, entre ellos 1) inmersión y tiempo de permanencia, 2) deposición y drenaje, y 3) evaporación. Durante el proceso de inmersión como ya se explicó anteriormente, es recomendable que la fase condensada (partículas) permanezca lo más dispersa posible en el fluido, esto es, con un valor grande de potencial Z.

La película formada por partículas de α -Fe₂O₃ se llevó a cabo de manera similar a la película de SiO₂ o TiO₂. Sin embargo, la solución ácida (pH 2) proporciona una superficie con carga positiva en la superficie de Fe₂O₃ (ver Figura 3.5), mientras que el sustrato de vidrio se encuentra cargado negativamente debido a la cantidad de grupos hidroxilos presentes en su superficie. Estas condiciones nos permitieron evitar el uso del procedimiento mediante APTES y CTAB realizado para los sistemas SiO₂ y TiO₂.

En un trabajo de investigación reciente [189] se observó que la carga superficial del óxido de hierro es positiva en un medio ácido y se debe a la formación de iones dipróticos $M\equiv OH^{2+}$ en la superficie del Fe₂O₃. En consecuencia, cuando interactúan los iones superficiales $M\equiv OH^{2+}$ del óxido con los hidroxilos Si-OH- presentes en el sustrato de vidrio (ver figura 3.7e y 3.7f), las partículas de Fe₂O₃ quedan adsorbidas al sustrato de vidrio a

través de una interacción electrostática generando grupos Fe-O-Si en la interfase. El agua y el protón libre son productos secundarios en la solución acuosa y el protón libre junto con otra molécula de agua puede formar un ion hidronio (H_3O^+).

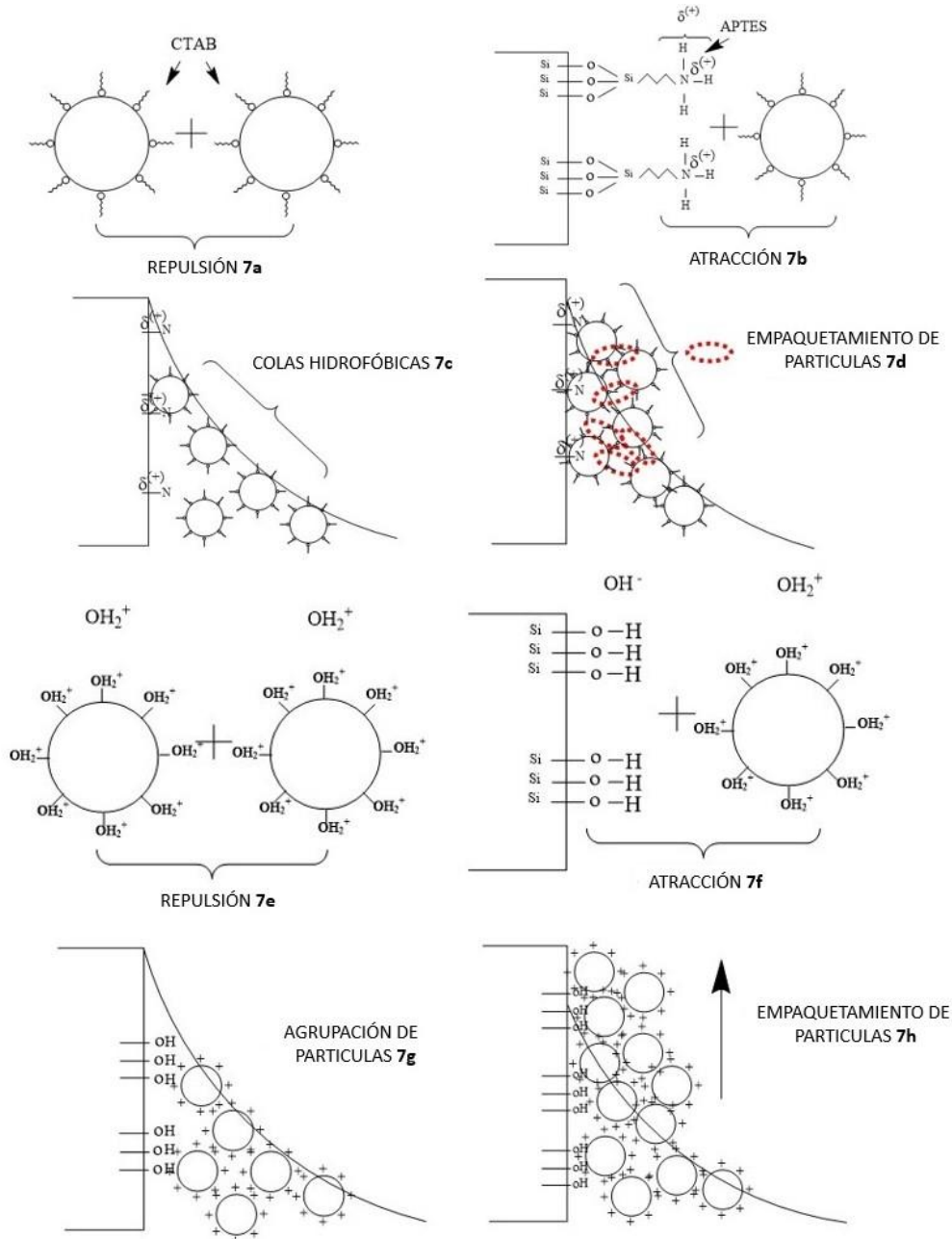


Figura 3.7. Mecanismo de deposición de las partículas de SiO_2 y TiO_2 (a, b, c, d) y Fe_2O_3 (e, f, g, h) sobre el sustrato de vidrio.

Finalmente, debido a la carga opuesta entre las esferas de Fe_2O_3 y el sustrato de vidrio, es posible tener un número importante de partículas que se ensamblan juntas sobre el sustrato de vidrio (figura 3.7g y 3.7h) en el proceso de emersión (procesos de evaporación involucrados). En el caso, si la deposición de nanopartículas sobre el sustrato no se recubriera completamente, y se trataran de realizar depósitos con gotas de un líquido, las gotas de agua no solo se depositan en la superficie de las nanopartículas, sino que también harían contacto con el sustrato, lo que puede causar errores en las mediciones del AC [188-191].

En la figura 3.8 se representan las reacciones que forman parte en el depósito de esferas sobre el sustrato de vidrio para los materiales de SiO_2 , Fe_2O_3 y TiO_2 .

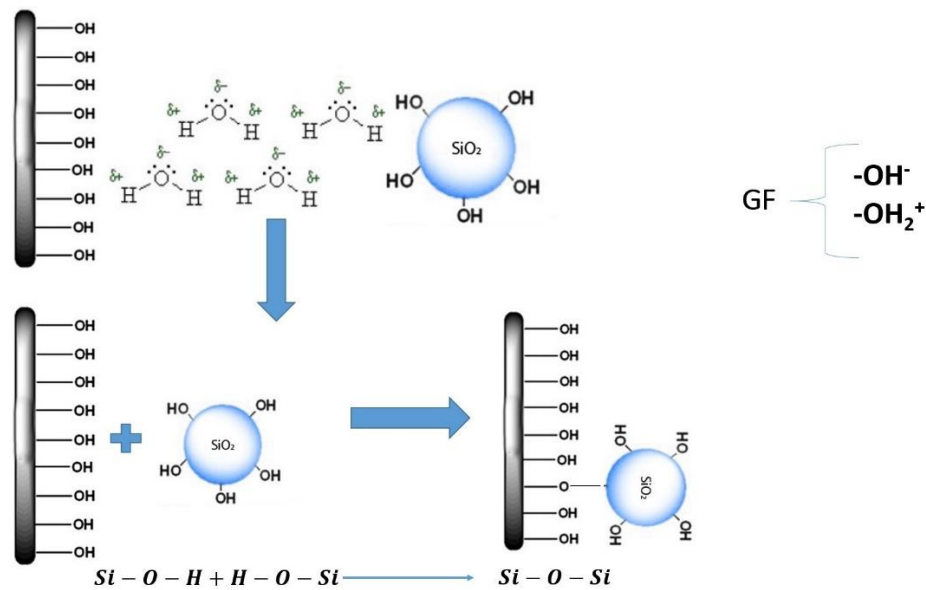


Figura 3.8. Reacciones a nivel superficial entre las esferas de SiO_2 y el sustrato de vidrio. Proceso de adsorción de las nanoesferas de SiO_2 sobre la superficie del sustrato de vidrio.

Como ejemplo tomamos a las esferas de SiO_2 , durante las reacciones de formación de las esferas se formaron grupos OH en su superficie, de la misma manera la superficie del sustrato se volvió hidrofílica al utilizar la solución piraña. A medida que las esferas comienzan a aproximarse al sustrato por evaporación, llegará un punto en donde se encontrarán las superficies de ambos materiales, en sus fronteras ocurrirán reacciones entre los grupos funcionales (GF) presentes en la superficie del sustrato y las partículas (Figura

3.8). Esto es muy similar a las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de formación de las esferas de SiO₂ fijando a las esferas en el sustrato de vidrio [192].

3.4 Microscopia de Fuerza Atómica

La Figura 3.9 muestra imágenes obtenidas por microscopía de fuerza atómica (AFM) de películas de SiO₂, TiO₂ y Fe₂O₃ depositadas sobre el sustrato de vidrio. Todas las imágenes fueron obtenidas en una escala de 2 μm x 2 μm, revelando un aglomerado de partículas desordenadas. Se obtuvieron las gráficas de distribución de tamaños de cada sistema los cuales fueron acompañados con ajustes gaussiano que ayuda a describen mejor la variación en el tamaño de las partículas (desviación estándar), los resultados obtenidos fueron analizados por el software Gwyddion. Los tamaños promedios que se obtuvieron fueron los siguientes: 135.5 ± 62.5 nm (SiO₂), 92.6 ± 45.8 nm (TiO₂) y 117.8 ± 47.1 nm (Fe₂O₃). Además, se observó que la película de cada compuesto está formada por un aglomerado que forma un ensamble de partículas desordenadas.

En nuestros experimentos, el grosor de la película depende del número de partículas adsorbidas en el sustrato, y como se observa en los colores que representan la altura de micrografías de AFM (figura 3.9) tenemos un aglomerado grande de partículas, lo que asegura que las gotas de agua que se depositen minimiza la interacción de esta con la superficie del sustrato de vidrio.

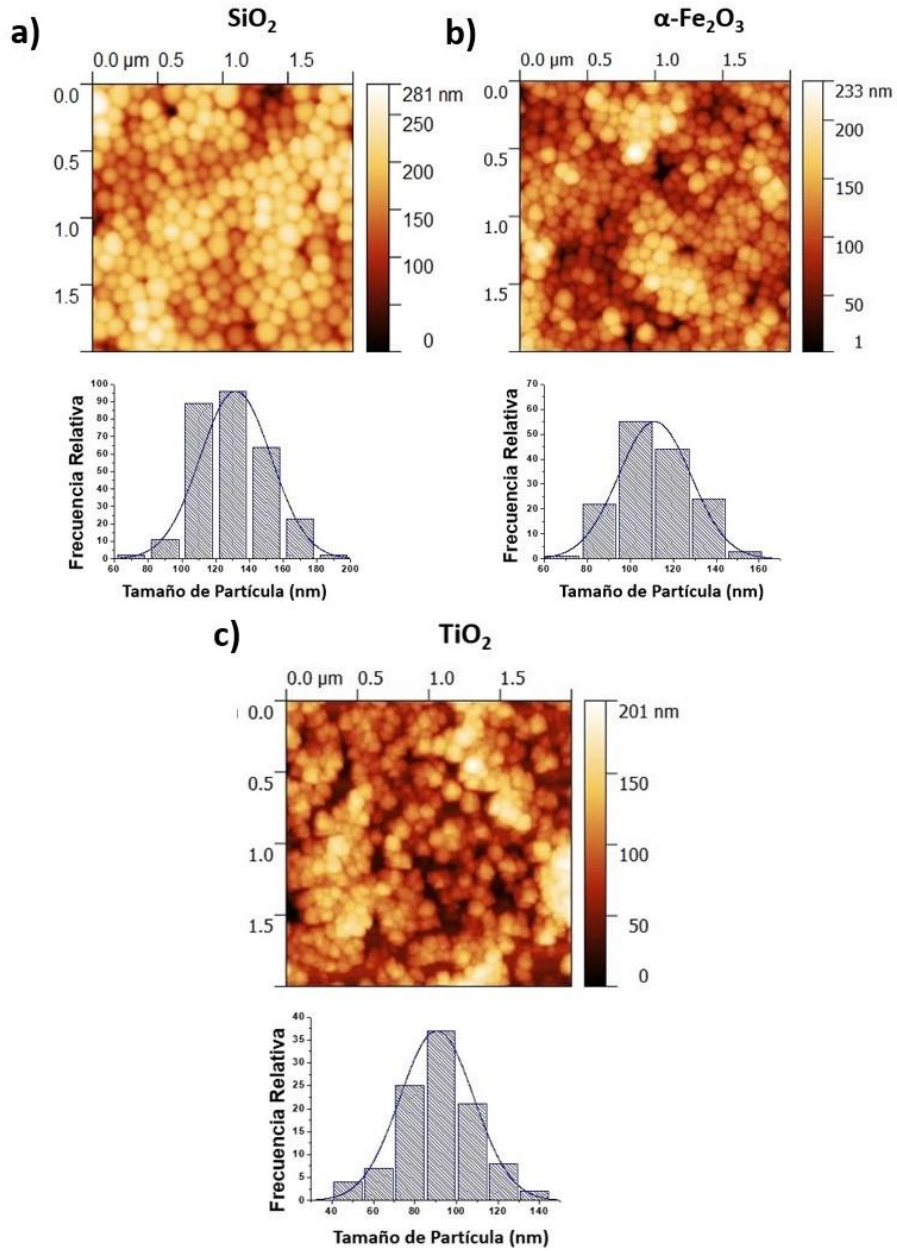


Figura 3.9. Imágenes de AFM y distribución de tamaños de partículas de películas de a).- SiO_2 , b).- Fe_2O_3 y c).- TiO_2 depositas sobre sustratos de vidrio. La intensidad del color indica la altura de la película llegando hasta un máximo de 281 nm, siendo las partículas más claras aquellas situadas en la parte superior de la película. El modo de medida usado fue de no contacto, ya que presentaban errores en las mediciones por ser las muestras suaves.

3.5 Dispersión de luz Dinámica

Para tener una mejor comprensión sobre la formación de una película delgada, por medio del ensamble de partículas usando la técnica por inmersión, es necesario observar la estabilidad coloidal que es uno de los parámetros importantes en la aglomeración de partículas sobre el sustrato de vidrio. Para esto fue necesario realizar experimentos sobre el radio hidrodinámico de la solución coloidal. En la Figura 3.10 se muestra la distribución del diámetro hidrodinámico de las partículas de SiO_2 , Fe_2O_3 y TiO_2 por medio de la dispersión de luz dinámica (DLS) con pH de 7 en la solución, utilizando el equipo de Zeta Sizer. Los valores promedios obtenidos de los diámetros hidrodinámicos fueron: 151.9 ± 70.6 nm, 160 ± 62.16 nm y 373.2 ± 149.5 para SiO_2 , Fe_2O_3 y TiO_2 respectivamente, estos valores difieren del obtenido en AFM y se debe a las agregados de partículas en la solución. En este caso las respectivas funciones de correlación están representadas por un solo decaimiento exponencial. Sin embargo el diámetro hidrodinámico (así como su estabilidad coloidal) de la partícula cambia a diferentes pH y se debe a que el valor del potencial Z de la partícula depende de dicho pH, lo que aumenta o disminuye la interacción entre partículas [193], tal como se explicó en la sección 3.3.

Por otro lado, la distribución de tamaños de las muestras comienzan hacer más amplias, esto hace referencia a la formación de más agregados de partículas en la solución conforme pasa el tiempo, la función de correlación obtenida es representada por un número finito de partículas cada una con su propio decaimiento exponencial, lo que hace posible usar CONTIN, el cual no fue realizado en esta tesis. Teniendo en cuenta esta información la manera de reducir los agregados en el proceso de la técnica por inmersión fue mediante el aumento del pH a 10 de la solución, lo que aumentó el mayor valor del potencial z para el caso de SiO_2 (-48 mv) y TiO_2 (-40 mv), o pH=2 para el caso del Fe_2O_3 (con mayor potencial Z encontrado +36 mv). Este procedimiento dio como resultado un incremento en la estabilidad coloidal y un control mayor en la formación de la película por medio de la técnica por inmersión.

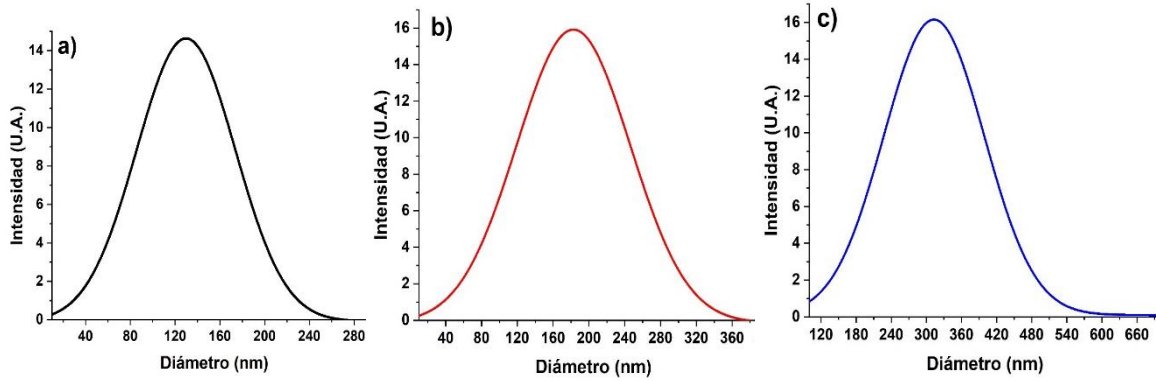


Figura 3.10. Gráfica de la distribución de tamaños de las partículas de a) SiO₂, b) Fe₂O₃ y c) TiO₂ utilizando la técnica de dispersión de luz dinámica.

Para conocer la polidispersidad en el sistema se puede calcular mediante el índice de polidispersidad (PDI) que está dado por:

$$PDI = \frac{\sigma^2}{\langle D_H \rangle}$$

Donde σ^2 es la desviación estándar y D_H es el diámetro hidrodinámico promedio de las partículas [194]. El porcentaje de polidispersidad es por tanto:

$$\%PD = \sqrt{PDI} \times 100.$$

Por ejemplo los valores de PDI correspondientes para las partículas de SiO₂, Fe₂O₃ y TiO₂ a pH=7 fueron de 0.132, 0.15 y 0.135, respectivamente. Sin embargo se obtuvieron índices de polidispersidad mayores respecto al tiempo observándose una gran polidispersidad (PDI>0.4), debido a la inestabilidad coloidal presente en el sistema.

3.6 Estudio de las propiedades de humectabilidad.

La humectabilidad de una superficie puede ser controlada por su rugosidad. A partir de las mediciones de AFM (figura 3.11), se calculó el factor de rugosidad (r) para las películas de SiO₂, TiO₂ y Fe₂O₃.

Como se discutió en el capítulo 1 (Ec. 1.18), cuando las superficies no son planas la rugosidad juega un papel importante en la humectabilidad donde el factor de rugosidad debe ser tomado en cuenta dentro de la ecuación de Wenzel:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta,$$

r se define como la relación entre el área de la superficie real y la proyectada, θ es el ángulo de Young (para una superficie plana) y θ_w es el ángulo de contacto aparente en una superficie rugosa.

La ecuación de Wenzel indica que la rugosidad de la superficie mejorará las propiedades de humectación intrínseca de la superficie. Como r es mayor que uno, entonces una superficie hidrófila es más hidrofílica debido a la rugosidad, mientras que una superficie hidrofóbica se vuelve más hidrofóbica [195].

De las micrografías de AFM (Fig. 3.11a), el valor obtenido para el factor de rugosidad fue 1.349, 1.366 y 1.382 para SiO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3 , respectivamente, es decir, valores muy cercanos entre ellos. Sin embargo, el ángulo de contacto inicial obtenido experimentalmente sin tratamientos mediante la técnica de la gota sésil de cada superficie estructurada, fue de $\theta_w = 7^\circ$ para SiO_2 , $\theta_w = 8.2^\circ$ para TiO_2 y $\theta_w = 40.2^\circ$ para Fe_2O_3 (Figura 3.12a) mostrados más adelante.

La Figura 3.11a muestra la topografía 3D de cada película, el área escaneada fue de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$. La película de la superficie para los sistemas está compuesta por partículas esféricas no ordenadas y su rugosidad se mide mediante la raíz cuadrática media superficial (RMS). La rugosidad RMS representa la raíz cuadrática media de la altura del perfil sobre la longitud de evaluación. Este valor en nuestros resultados fue de 38 nm, 35 nm y 35 nm para SiO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3 , respectivamente. La superficie de las películas no es homogénea, es rugosa con un tamaño de grano variable y, a su vez, tiene defectos tales como pequeños cráteres, crestas y microdominios.

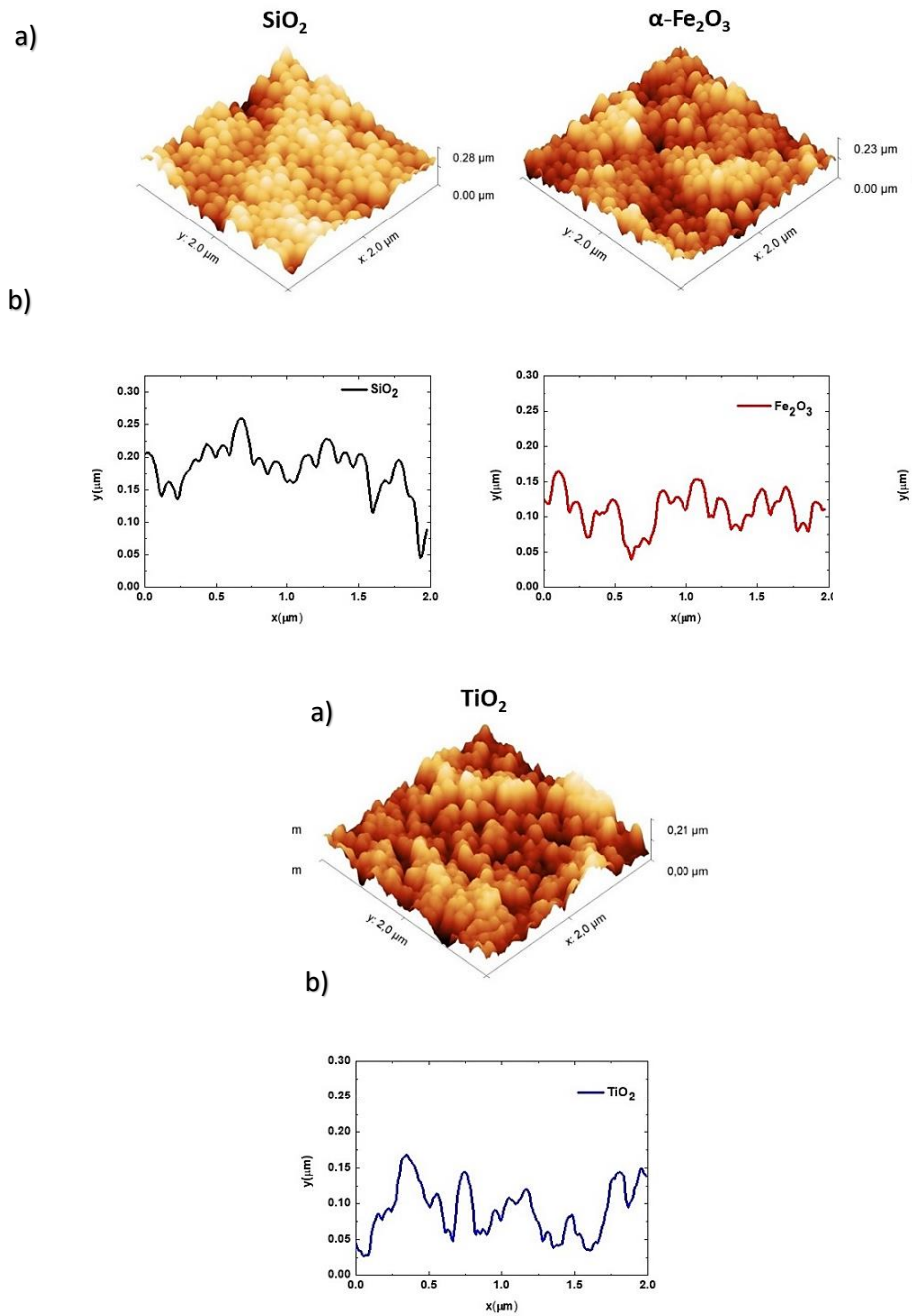


Figura 3.11. En esta figura se muestra el a) perfil topográfico y b) el perfil de textura de rugosidad de las superficies de las películas formadas por las partículas de SiO₂, TiO₂ y Fe₂O₃. Los perfiles de textura son individuales de una sección específica de la superficie.

Los perfiles de rugosidad mostrados son individuales de cada material tomado en secciones específicas diferente en cada muestra. Los perfiles topográficos muestran la presencia de estructuras de capas no uniformes siendo escalonadas con montículos en la

superficie debido a las grandes aglomeraciones de partículas. Además la textura tiene magnitudes similares en el perfil de altura entre crestas y valle ($\sim 0.15 \mu\text{m}$) para todos los sistemas.

El análisis realizado a partir de las mediciones de AFM muestra una superficie estructurada muy cercana para ambos sistemas. A pesar de tener características morfológicas superficiales similares entre las películas de SiO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3 , que involucran el tamaño de partícula, factor de rugosidad, RMS y los perfiles de textura muy cercanos entre sí, el comportamiento en la humectabilidad fue diferente (superhidrofílico para SiO_2 y TiO_2 e hidrofílico para Fe_2O_3). Los resultados muestran la obtención de un carácter hidrófilo diferente para cada película, y está relacionado con sus propiedades fisicoquímicas de cada compuesto y no a la influencia que pueda tener la superficie estructurada tal como lo predice la ecuación de Wenzel.

Como hemos discutido antes, la humectabilidad está relacionada con las propiedades químicas y físicas del sólido (lo que resulta en su energía superficial) junto con el acabado de la superficie sólida en sí. Por lo tanto, el análisis de la forma de una gota en una superficie puede proporcionar información útil sobre la interacción fluido-superficie.

En la figura 3.12 se muestran las imágenes de una gota de agua depositada en la superficie de la película antes (SI = sin radiación) y después de las irradiaciones (UV-Vis), aquí observamos que la forma de la gota de agua es diferente y revela el comportamiento de humectabilidad del sistema. Debido a que las películas son susceptibles a la luz y humedad se mantuvieron aisladas en una caja oscura y libre de humedad antes de ser irradiadas con luz Vis y UV.

En las figuras 3.12a) y b) se muestra el comportamiento de una gota de agua extendida independientemente del estado de irradiación (antes o después) sobre las películas de SiO_2 y TiO_2 . Sin embargo, cuando la gota de agua se depositó en la superficie de Fe_2O_3 , se observa una forma de tapa esférica y su curvatura aumenta o disminuye cuando se irradia con luz Visible y UV, respectivamente.

La Figura 3.12c muestra los cambios del AC de las superficies estructuradas de las películas compuestas por nanopartículas de SiO_2 , TiO_2 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cuando se irradia consecutivamente con luz visible y UV.

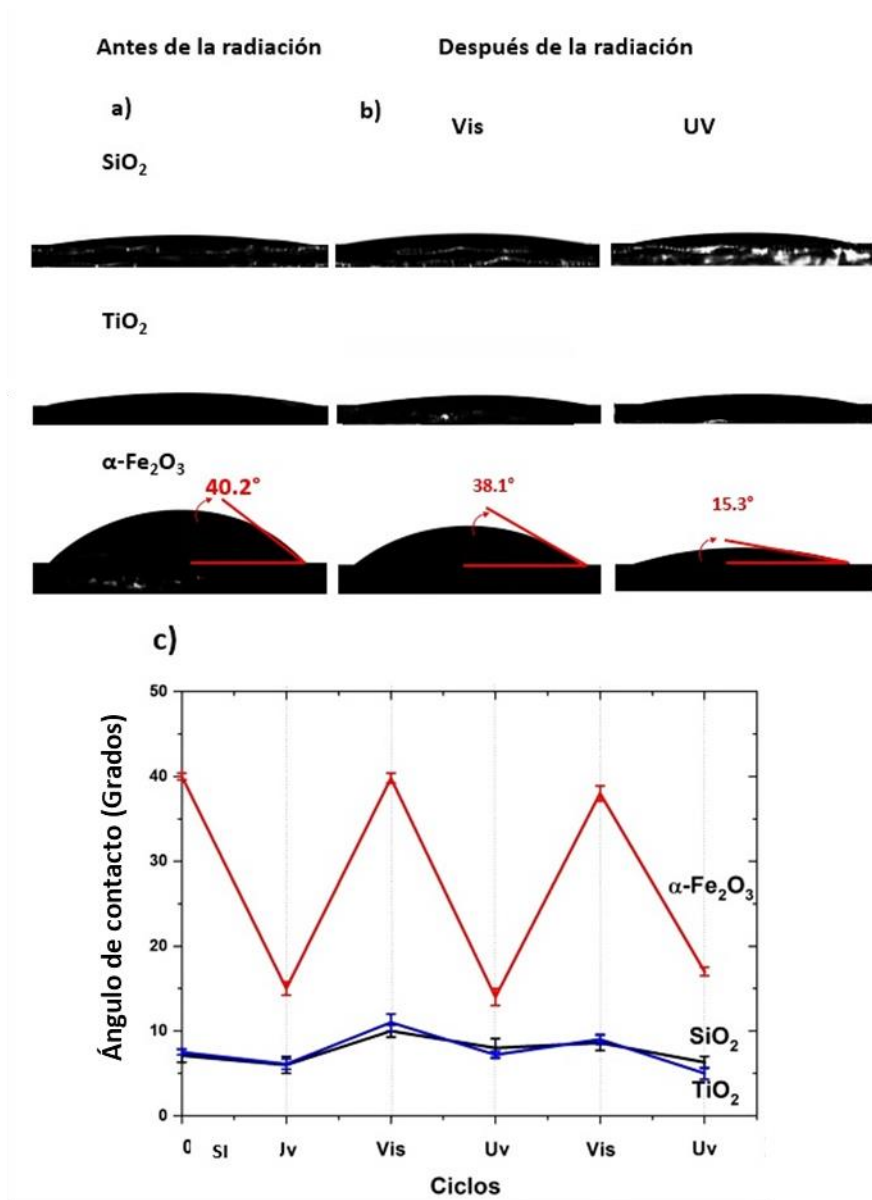


Figura 3.12. a) Imágenes de la gota de agua y los ángulos de contacto de éstas sobre las películas de esferas de SiO₂, TiO₂ y Fe₂O₃ depositadas en sustratos de vidrio. b) después de una irradiación consecutiva con luz visible ($\lambda = 455$ nm) y UV ($\lambda = 254$ nm). c) El cambio de humectabilidad es reversible en los tres ciclos que se muestran para la película de esferas de Fe₂O₃.

Para SiO₂, se determinó que el AC después de la irradiación con luz visible fue de aproximadamente $8,56^\circ \pm 1,18^\circ$ y después de la irradiación con luz UV resultó de $6,76^\circ \pm$

0,88°. Los resultados para TiO₂ determinaron que el AC después de la irradiación con luz visible fue de $9.16^\circ \pm 1,43^\circ$ y después de la irradiación con luz UV resultó de $6,03 \pm 0,81^\circ$.

En el caso de α -Fe₂O₃, el AC obtenido tiene un máximo de $38.26^\circ \pm 1.16^\circ$ cuando se irradió con luz visible y disminuye al valor de $15.33^\circ \pm 1.24^\circ$ después de la irradiación con luz UV. La desviación estándar de las diferentes mediciones con respecto al valor promedio fue pequeña, desde 0.88° en la superficie de SiO₂ o menor en el caso de TiO₂ hasta 1.24° en la superficie de α -Fe₂O₃, lo que indica que los resultados son reproducibles.

En general, la diferencia principal de nuestros resultados respecto a los reportados en la literatura [196], se debe a factores tales como la rugosidad, la formación de películas hechas por partículas hidroxiladas (OH) y/o por contaminantes.

Todos los resultados experimentales en el ángulo de contacto fueron realizados en promedio de 10 lecturas. De aquí se obtiene que la superficie cambia de un estado moderadamente hidrófilo a estado altamente hidrófilo. Yan et al. [16] encontraron una conversión superhidrofóbica a superhidrofílica en superficies altamente rugosas de nanohojuelas de α -Fe₂O₃ cuando fueron irradiadas con UV y aisladas en oscuridad. En nuestro caso, los resultados mostraron una conversión de un estado hidrofílico a un estado altamente hidrofílico cuando fueron irradiadas con luz visible y UV, respectivamente. Cabe señalar que el cambio del AC observado para la película de α -Fe₂O₃ cuando se irradia con luz visible es demasiado pequeño (40° y 38°). Esta diferencia con respecto al valor no es significativa ya que se encuentran dentro del intervalo de error experimental.

Algunos materiales semiconductores cuando se exponen a una radiación igual o mayor que su ancho de banda, la generación de un par electrón-hueco da lugar a cambios de las propiedades de humectabilidad de estos materiales [197-198]. Los valores de las brechas de las bandas obtenidas en este trabajo para las partículas sintetizadas fueron 3.98, 3.85 y 2.50 eV para SiO₂, TiO₂ y α -Fe₂O₃, respectivamente. La silica en su forma macroscópica presenta un ancho de banda de 9 eV [199] y en la partícula de silica sintetizada disminuyó hasta 3.9 eV. Ahora bien, cuando la partícula de SiO₂ se irradia con una lámpara de luz ultravioleta (4.2 eV), esperamos la generación del par electrón-hueco o que se realicen cambios en el mecanismo de excitación a nivel de la superficie por lo que esperamos una disminución del ángulo de contacto. Sin embargo, no se observó una transición de humectabilidad ya que el sistema se encontraba cercano a un estado superhidrofílico ($\theta=5^\circ$).

Para la película de TiO_2 se determinó que la brecha de energía fue de alrededor de 3.85 eV que es una energía más grande que su contraparte en bulto. La humectabilidad de la película de TiO_2 es cercano a un carácter superhidrofílico, similar a la humectabilidad del SiO_2 [200-201].

Para explicar la relación entre el mecanismo de absorción de luz y el fenómeno de humectabilidad de la película de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, primero debemos describir el modelo de transición de banda a banda en la superficie de la hematita que eventualmente podría influenciar transiciones en la humectabilidad de la superficie (Figura 3.13).

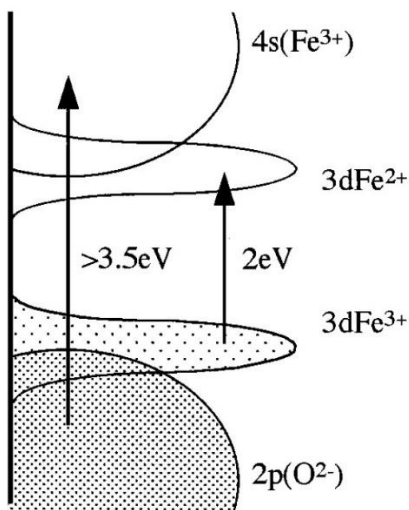


Figura 3.13. Estructura de bandas del Fe_2O_3 [202].

Un modelo de estructura de bandas general para el Fe^{+3} rodeado octaédricamente por aniones de oxígeno considera dos mecanismos de transición electrónica: el primero relaciona un intervalo de banda de 2 eV entre la transición de las bandas 3d mientras que el segundo, de la banda 2p a la banda 4s, necesitará una energía mayor 3.5 eV [202]. Se ha reportado que la banda de valencia y la banda de conducción de las transiciones 3d dependen principalmente de la banda 2p del anión oxígeno y de la banda 4s del catión de metal de transición, respectivamente. De hecho, en el primer mecanismo de transición electrónica, las bandas 3d son estrechas y ubicadas entre las bandas 2p (valencia) y 4s (conducción). La

banda de valencia 3d tiene un papel muy importante cuando está parcialmente llena y este podría ser el caso cuando el material de óxido de hierro se irradia con una energía de 2.7 eV.

En este caso, los portadores móviles generados son relativamente bajos debido a que el par electrón hueco están localizados en las bandas estrechas d. Este proceso genera una transición indirecta del nivel $3dFe^{3+}$ (banda de valencia 3d parcialmente llena) al nivel $3dFe^{2+}$ (banda de conducción) [203], presumiblemente estos defectos $3dFe^{2+}$ en la superficie del metal podrían influir en la afinidad de algunas moléculas orgánicas en su entorno, como fue propuesto por Yan et al [16] en sus películas superhidrófobas de $\alpha-Fe_2O_3$, que aumentaron el ángulo de contacto ($\theta_w \sim 130^\circ$) cuando la longitud de onda de la luz irradiada era de aproximadamente 365 nm (3,4 eV).

En nuestro caso, la luz visible tiene una energía de 2.7 eV, es decir, un poco más alta que la energía de banda prohibida encontrada para la partícula de $\alpha-Fe_2O_3$ (2.5 eV), lo que sugiere que los pares electrón–hueco fotogenerados están en las bandas 3d; sin embargo, el ángulo de contacto obtenido ($\theta_w = 38^\circ$) con esta energía luminosa casi tiene el mismo valor de ángulo de contacto sin irradiación ($\theta_w = 40^\circ$), vea los picos de la figura 3.12. Este resultado sugiere que el mecanismo de absorción con la luz visible generó pocas transiciones de Fe^{3+} a Fe^{2+} en las bandas 3d.

Por otro lado, se obtuvo una disminución del ángulo de contacto de $\alpha-Fe_2O_3$ con luz UV (4.2 eV) y este comportamiento puede explicarse de la siguiente manera: cuando el óxido de hierro absorbe fotones con una energía superior a 3.5 eV, tanto el catión de hierro como el anión de oxígeno deben considerarse como sitios de transferencia de carga desde la transición de energía de las bandas 2p a 4s [202-204]. El anión oxígeno (O^{2-}) puede actuar como un sitio de transferencia de huecos en la banda 2p, mientras que el catión de hierro puede actuar como un sitio de transferencia de carga como 4s (Fe^{3+}) que corresponde a un estado excitado $*Fe^{2+}$ [202], esta cinética corresponde a la localización de electrones fotoexcitados en la superficie de la hematita debido a la alta energía de los fotones. El estado excitado $*Fe^{2+}$ se oxida de nuevo a Fe^{3+} , con la descomposición de moléculas orgánicas como Yan et al. lo reportaron [16]. Evidentemente, una capacidad reducida del electrón fotogenerado debe ser capaz de producir ácido superóxido ($-HO_2$) y radicales de anión

superóxido ($-O^{-2}$) mientras que el hueco fotogenerado debe ser capaz de oxidar OH^{-} para producir radicales hidroxilos reactivos ($-OH$).

Estos mecanismos finalmente mejoran la eficiencia de las interacciones con los compuestos orgánicos, degradándolos o descomponiéndolos, como ocurre en el proceso de fotocatalisis heterogénea convencional, lo que podría originar dos aspectos importantes:

- a) disminuir la tasa de recombinación de los agujeros de electrones en las bandas del óxido de hierro, y
- b) la limpieza de la superficie respecto al tiempo de exposición de la radiación.

Finalmente, todos estos procesos posibles que pueden ocurrir en la superficie estructurada de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ conducen a una reducción del ángulo de contacto, cambiando de θ_w de 40.8° (con luz visible) a θ_w de 15° (con radiación UV) es decir un carácter altamente hidrofílico, ver figura 3.11.

Los resultados mostrados aquí sugieren que un carácter parcialmente hidrofílico en la superficie de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con luz visible, genera especies tales como: $\bullet OH$ y algunos compuestos orgánicos en la superficie. Como hemos discutido anteriormente, la presencia de iones Fe^{2+} generados con luz visible reaccionan con los compuestos orgánicos del ambiente obteniendo una superficie parcialmente hidrofílica (el ángulo de contacto aumenta como se muestra en las “*crestas*” de la figura 3.12), mientras que los electrones $4s$ (Fe^{3+}) generados por UV degradan los compuestos orgánicos (el ángulo de contacto disminuye como se muestra en los “*valles*” la figura 3.12).

Claramente, el efecto de cambiar la humectabilidad por el efecto fotocatalítico está relacionado por la cantidad y el mecanismo de recombinación del par electrón-hueco que interactúa con las moléculas orgánicas. En el proceso de radiación con luz UV, la alta energía produce especies oxidativas capaces de alcanzar la superficie sólida, limpiándola a lo largo del tiempo y permiten la adsorción disociativa del agua sobre la superficie de óxido metálico. Tal efecto puede conducir a generar a una variedad de especies químicas en la superficie [205]. De hecho, los iones $Fe_2O_3: Fe^{3+}/Fe^{2+}$ fotogenerados y los grupos $-OH$ pueden interactuar en este paso hasta alcanzar una capa delgada de agua en la superficie cuyo ángulo de contacto tiende a cero.

Bajo este análisis, nosotros sugerimos un posible mecanismo de humectabilidad que podría llevarse a cabo en la superficie del óxido de hierro, el cual es descrito en la figura 3.14.

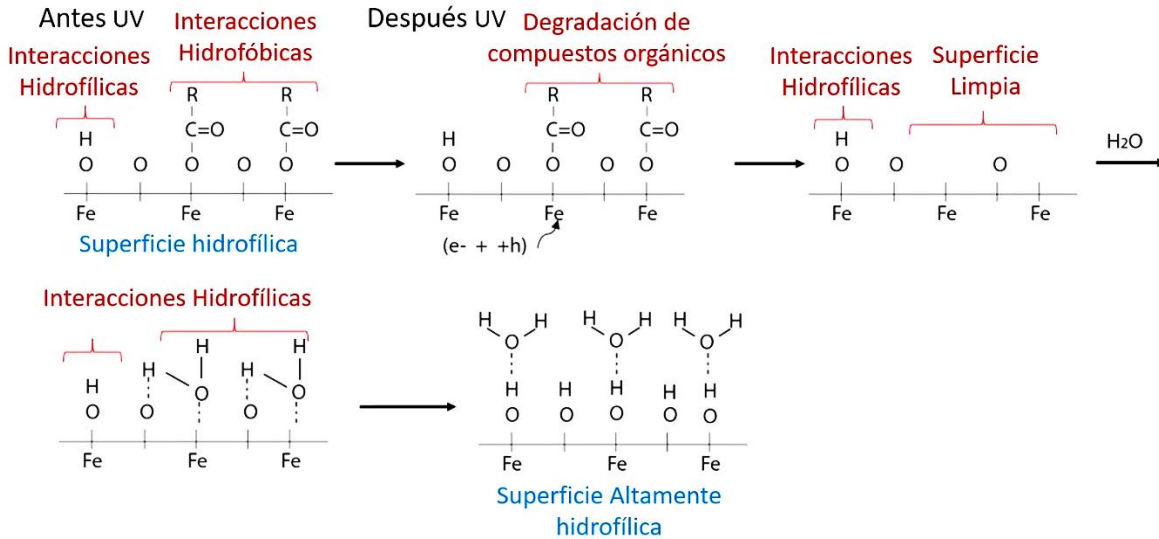


Figura 3.14. Imagen esquemática del cambio la humectabilidad debido a los pares $h^+ + e^-$ fotogenerados en la superficie estructurada de la película de α - Fe_2O_3 .

Las muestras que contienen Fe_2O_3 depositado en la superficie antes de la radiación presentan un carácter hidrofílico relacionado a la presencia de compuestos orgánicos y agua. Cuando las muestras se irradian con luz UV ocurren reacciones derivadas del proceso fotocatalítico por medio de transiciones fuertes en la superficie del Fe_2O_3 capaces de llegar hasta la superficie del material y descomponer los compuestos orgánicos adsorbidos, por lo tanto la superficie queda limpia (carácter altamente hidrofílico) y en este punto no hay nada que evite la interacción directa entre la superficie de Fe_2O_3 en sitios Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Cuando una gota de agua es depositada sobre la superficie, el resultado es un aumento en la hidrólisis del material. Ahora, al utilizar luz en la región del Visible también se generan transiciones electrónicas pero débiles, las cuales producen la adsorción de moléculas de agua en la superficie del Fe_2O_3 , acompañado de la adsorción de compuestos orgánicos procedentes del ambiente. Este resultado es lo que nos lleva a las condiciones iniciales y otorga un carácter hidrofílico de nuevo a la muestra.

En resumen, en esta sección abordamos los cambios de los ángulos de contacto de las muestras de SiO_2 , Fe_2O_3 y TiO_2 por medio de las propiedades de humectabilidad, siendo el principal de estos cambios, las propiedades estructurales de los materiales. Para el compuesto de Fe_2O_3 existen variaciones más pronunciadas del ángulo de contacto cuando se irradia a diferentes longitudes de onda.

CONCLUSIONES

En las últimas décadas la investigación en tópicos de humectabilidad de superficies se ha enfocado en general en el estudio de películas delgadas continuas con superficies rugosas. Sin embargo, pocos estudios se han realizado con películas formadas de partículas en la escala nanométrica. Las nanopartículas tienen propiedades fascinantes donde se puede cambiar su tamaño, morfología, relación superficie / volumen y funcionalización. Por lo que este trabajo de investigación proporcionó nuevos conocimientos sobre el control de la humectabilidad en superficies estructuradas fotosensibles formadas por partículas esféricas nanométricas de SiO_2 , TiO_2 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Los resultados obtenidos en esta tesis mostraron que las propiedades de humectabilidad pueden ser sintonizadas (o controladas) por la irradiación sobre una película formada por la agregación de nanopartículas de óxidos previamente sintetizadas con carácter hidrofílico. Además, nuestros hallazgos sugieren que la diferencia de humectabilidad entre cada sistema está relacionada principalmente por las propiedades fisicoquímicas de la superficie estructurada y poca influencia sobre la morfología de la misma. A continuación se describen las conclusiones obtenidas en este trabajo.

- a. Se sintetizaron partículas esféricas de SiO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3 con tamaños promedios de 135 nm, 93 nm y 118 nm, respectivamente, obtenidos mediante AFM.
- b. Los resultados mostraron que el SiO_2 es amorfo, mientras que el TiO_2 y el Fe_2O_3 son cristalinos con fase anatasa y alfa, respectivamente.
- c. Por otro lado, se determinaron las propiedades ópticas de estos composites. Las bandas de energía prohibida fueron de 3.94 eV para SiO_2 , 3.85 eV para TiO_2 y 2.52 eV para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Estos resultados fueron importantes para establecer las condiciones para los estudios de fotohumectabilidad.
- d. El uso de APTES Y CTAB mejoro las interacciones esferas/sustrato, siendo el resultado mayor cantidad de partículas depositadas.
- e. Se obtuvieron películas de aglomerados de partículas con un espesor máximo de 280 nm (observados por AFM) utilizando la técnica de recubrimiento por inmersión (Dip-Coating).
- f. Además se mejoró la estabilidad coloidal en el proceso de inmersión, el cual fue caracterizado por la distribución de tamaños y del potencial Z en función del pH.

Con esto se evitó aglomeraciones y precipitados de las partículas en la solución (y en el sustrato de vidrio).

- g. Los resultados de AFM de las películas depositadas en el sustrato de vidrio mostraron perfiles de textura y perfiles topográficos de superficie similares para las diferentes partículas ensambladas sobre el sustrato de vidrio. Los valores obtenidos del factor de rugosidad fueron $r = 1.349$, $r = 1.366$ y $r = 1.382$ para SiO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3 , respectivamente. La rugosidad de la superficie medida por la raíz cuadrática media superficial (RMS) fue de 38 nm (SiO_2), 35 nm (TiO_2) y 35 nm (Fe_2O_3) es decir, los valores son muy cercanos entre ellos. Y por último en el perfil de textura las alturas entre crestas y valles son similares ($\sim 0.15 \mu\text{m}$ para cada sistema).
- h. Se realizó un estudio sobre la humectabilidad de las películas usando el método de la gota sésil. Se utilizaron las superficies estructuradas caracterizadas por AFM en presencia y ausencia de radiación. Los resultados en ausencia de radiación mostraron un carácter altamente hidrofílico (ángulo de contacto $\theta_w = 7^\circ$) para el caso de SiO_2 y TiO_2 mientras un carácter hidrofílico (ángulo de contacto $\theta_w = 40^\circ$) en el caso de Fe_2O_3 . A pesar de tener propiedades de superficie estructurada similares entre cada película su humectabilidad cambió, concluyendo que este fenómeno se debe principalmente a las propiedades fisicoquímicas de la superficie de cada composito y no a la rugosidad tal como lo predice la ecuación de Wenzel.
- i. Por otro lado, el ángulo de contacto (AC) del agua de la gota sobre la superficie del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sufrió un cambio de $\theta = 38^\circ$ (hidrófilo) a 15° (altamente hidrofílico) cuando se irradia con luz visible (2.7 eV) y UV (4.2 eV), respectivamente. Este comportamiento se atribuye a la cantidad y al mecanismo de la recombinación del par electrón-hueco que interactúan con las moléculas orgánicas, así como a la adsorción disociativa del agua proveniente de la humedad y estos aspectos son responsables de los cambios desde un estado hidrofílico a uno altamente hidrofílico.
- j. Se utilizó un modelo de bandas del óxido de hierro para poder explicar los mecanismos de absorción de luz y el proceso de humectabilidad. Cuando la energía de irradiación es de 2.7 eV (luz visible) sugiere que el mecanismo de absorción

generó pocas transiciones de Fe^{3+} a Fe^{2+} en las bandas 3d por lo que el ángulo de contacto no tiene cambios significativos ($\theta_w = 40^\circ$); cuando la energía de irradiación aumenta como en el caso de UV (4.2 eV) existen sitios de transferencia de carga desde la transición de energía de las bandas 2p a 4s (Fe^{3+}) que corresponde a un estado excitado $^*\text{Fe}^{2+}$. El estado excitado $^*\text{Fe}^{2+}$ se oxida de nuevo a Fe^{3+} , con la descomposición de moléculas orgánicas lo que conduce a una reducción del ángulo de contacto, cambiando de $\theta_w = 40.8^\circ$ a $\theta_w = 15^\circ$.

- k. Este efecto puede ser aplicado en supercondensadores electroquímicos donde el electrolito acuoso mejoraría el contacto con un electrodo de alta hidrofiliidad (como en el caso de una película de nanopartículas de Fe_2O_3), aumentando su rendimiento.

Trabajos presentados durante el periodo de tesis de doctorado

- a) J. I. Peña-Flores, E. Sánchez-Mora, J. J Gervacio-Arciniega, M. Toledo-Solano, C. Márquez-Beltrán, *Effect of Light on the Wettability Properties of Films made by the Assembly of SiO₂, and α -Fe₂O₃ Nanoparticles*, **Journal of Adhesion Science and Technology 2020, Artículo. Publicado.**
- b) Study of the optical and structural properties of ordered TiO₂ microspheres supported on glass substrates, MicroEchem 2016 / Energy Storage Discussions, Poster.
- c) Efecto de la humectabilidad en nanocompositos ordenados de SiO₂@Fe₂O₃-TiO₂, TiO₂@Fe₂O₃ y Fe₂O₃@TiO₂, Baja Dimensionalidad 2017, Ponencia.
- d) Study of the wettability through ordered arrays of Fe₂O₃ microspheres, XXVI International Materials Research Congress 2017, Poster
- e) Efecto de la humectabilidad por medio de películas delgadas utilizando nanoesferas de TiO₂, Fe₂O₃, SiO₂ depositadas sobre sustratos de vidrio. Baja Dimensionalidad 2018, Poster
- f) Efecto de la luz y empaquetamiento sobre la humectabilidad en nanocompositos ordenados de SiO₂@TiO₂:Fe₂O₃, TiO₂@Fe₂O₃ y Fe₂O₃@TiO₂, LXI Congreso Nacional de Física 2018, Poster

Trabajo a futuro

Crear una metodología para obtener un índice de empaquetamiento diferente de las esferas de SiO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3 , sobre los sustratos de vidrio. En este sentido es deseable utilizar la técnica de Langmuir-Blodgett (LB), la cual se emplea con frecuencia para fabricar cristales coloidales bidimensionales (monocapa) a partir de partículas que forman matrices empaquetadas hexagonalmente (hcp) sobre los sustratos, permitiendo un control de la rugosidad y la morfología que puede ser diferentes a nuestros resultados.

Otro tópico interesante de abordar en el estudio de propiedades de humectabilidad, es por medio de electrohumectación (electrowetting), en este caso las películas (SiO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3) sintetizadas se pueden colocar en un medio conductor y cuando una gota de agua este sobre las superficie solida se aplica un potencial eléctrico. El resultado podría ser en cambios de la forma de la gota de agua sobre la superficie, con un mojado diferente a lo mostrado en este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] X. Zhang, Y. Guo, P. Zhang, Z. Wu, Z. Zhang, Superhydrophobic and superoleophilic nanoparticle film: Synthesis and reversible wettability switching behavior, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4 (2012) 1742–1746.
- [2] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature*, 388 (1997) 431-432.
- [3] X. Feng, L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang, D. Zhu, Reversible Super-hydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 62–63.
- [4] S. L. Ho, D. Kwak, Y. L. Dong, G. L. Seung, K. Cho, UV-driven reversible switching of a rose-like vanadium oxide film between superhydrophobicity and superhydrophilicity, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 4128–4129.
- [5] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2812–2816.
- [6] B. Zhao, J. S. Moore, D. J. Beebe, Surface-directed liquid flow inside microchannels, *Science*, 291 (2001) 1023-1026.
- [7] M. Wu, L. Chang, L. Zhang, X. He, X. Qu, Effects of roughness on the wettability of high temperature wetting system, *Surf. Coatings Technol.* 287 (2016) 145–152.
- [8] A. Kanta, R. Sedev, J. Ralston, Thermally and photoinduced changes in the water wettability of low-surface-area silica and titania, *Langmuir*, 21 (2005) 2400-2407.
- [9] J. Zhang, X. Lu, W. Huang, Y. Han, Reversible superhydrophobicity to superhydrophilicity transition by extending and unloading an elastic polyamide film, *Macromol. Rapid Commun.* 26 (2005) 477-480.
- [10] F. Xia, Y. Zhu, L. Feng, L. Jiang, Smart responsive surfaces switching reversibly between super-hydrophobicity and super-hydrophilicity, *Soft Matter*. 5 (2009) 275–281.
- [11] J. Gao, Y. Liu, H. Xu, Z. Wang, X. Zhang, Biostructure-like surfaces with thermally responsive wettability prepared by temperature-induced phase separation micromolding, *Langmuir*, 26 (2010) 9673-9676.

- [12] J. Yang, Z. Zhang, X. Men, X. Xu, X. Zhu, Reversible superhydrophobicity to superhydrophilicity switching of a carbon nanotube film via alternation of UV irradiation and dark storage, *Langmuir*, 26, 12 (2010) 9673-9676.
- [13] P. M. Kulal, D. P. Dubal, C. D. Lokhande, V. J. Fulari, Chemical synthesis of Fe₂O₃ thin films for supercapacitor application, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 2567–2571.
- [14] Y. Zhu, J. C. Zhang, J. Zhai, L. Jiang, Preparation of superhydrophilic α -Fe₂O₃ nanofibers with tunable magnetic properties, *Thin Solid Films*, 510 (2006) 271-274.
- [15] H. B. Lu, L. Liao, J. C. Li, M. Shuai, Y. L. Liu, Hematite nanochain networks: Simple synthesis, magnetic properties, and surface wettability, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 14–17.
- [16] B. Yan, J. Tao, C. Pang, Z. Zheng, Z. Shen, C.H.A. Huan, T. Yu, Reversible UV-light-induced ultrahydrophobic-to-ultrahydrophilic transition in an α -Fe₂O₃ nanoflakes film, *Langmuir*, 24, 19 (2008) 10569.
- [17] X. Zheng, Y. Jiao, F. Chai, F. Qu, A. Umar, X. Wu, Template-free growth of well-crystalline α -Fe₂O₃ nanopeanuts with enhanced visible-light driven photocatalytic properties, *J. Colloid Interface Sci*, 457 (2015) 345-352.
- [18] A. N. Shultz, W. Jang, W. M. Hetherington, D. R. Baer, L. Q. Wang, M. H. Engelhard, Comparative second harmonic generation and X-ray photoelectron spectroscopy studies of the UV creation and O₂ healing of Ti³⁺ defects on (110) rutile TiO₂ surfaces, *Surf. Sci.* 339 (1995) 114-124.
- [19] P. W. Murray, N. G. Condon, G. Thornton, Effect of stoichiometry on the structure of TiO₂ (110), *Phys. Rev. B*, 51 (1995)10989–10997.
- [20] M. B. Huggenschmidt, L. Gamble, C. T. Campbell, The interaction of H₂O with a TiO₂ (110) surface, *Surf. Sci*, 302 (1994) 329–340.
- [21] I. A. Rahman, V. Padavettan, Synthesis of Silica nanoparticles by Sol-Gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites: a review, *J. Nanomater*, 2012 (2012) 1-15.
- [22] A. Marmur, The role of thin films in wetting, *Revue Phys. Appl*, 23 (1988) 1039–1045.
- [23] T. Uelzen, J. Müller, Wettability enhancement by rough surfaces generated by thin film technology, *Thin Solid Films*. 434 (2003) 311–315.

- [24] M. Iqbal, D. K. Dinh, Q. Abbas, M. Imran, H. Sattar, A. Ul Ahmad, Controlled surface wettability by plasma polymer surface modification, *Surfaces*, 2 (2019) 349–371.
- [25] T. J. Bahners, The do's and don'ts of wettability characterization in textiles, *J. Adhes. Sci. Technol*, 25, 16 (2011) 2005–2021.
- [26] L. Duta, A. C. Popescu, I. Zgura, N. Preda and I. N. Mihailescu, Wettability of Nanostructured Surfaces, *Wetting and Wettability*, Mahmood Aliofkhaezai, IntechOpen, (2015) 207-252.
- [27] C. Fevzi, Z. Wu, L. Zhai, R. E. Cohen, M. F. Rubner, Nanoporosity-driven superhydrophilicity: A means to create multifunctional antifogging coatings, *Langmuir* 22 (2006) 2856-2862.
- [28] K. Katagiri, Y. Tanaka, K. Uemura, K. Inumaru, T. Seki, Y. Takeoka, Structural color coating films composed of an amorphous array of colloidal particles via electrophoretic deposition, *NPG Asia Mater*, 9 (2017) e355.
- [29] D. M. K. Abro, P. J. M. R. Dable, V. Amstutz, E. K. Kwa-Koffi, H. Girault, Forced electrocodeposition of silica particles into nickel matrix by horizontal impinging jet cell, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 05 (2017) 51–63.
- [30] S. S. Shinde, R. A. Bansode, C. H. Bhosale, K. Y. Rajpure, Physical properties of hematite α -Fe₂O₃ thin films: Application to photoelectrochemical solar cells, *J. Semicond.* 32 (2011) 013001.
- [31] C. Frandsen, S. Mørup, Spin rotation in α -Fe₂O₃ nanoparticles by interparticle interactions, *Phys. Rev. Lett.* 94, 2 (2005) 027202.
- [32] W. Barthlott, C. Neinhuis, Lotus-Effekt und Autolack: Die Selbstreinigungsfähigkeit von mikrostrukturierter Oberflächen, *Biol. Unserer Zeit*, 28 (1998) 314–321.
- [33] B. Bhushan; C. J. Jung; M. Nosonovsky, Lotus effect: Surfaces with roughness-induced superhydrophobicity, self-cleaning, and low adhesion. In *Springer Handbook of Nanotechnology*, 3rd ed, 1437-1524.
- [34] S. Guillaume, Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de óxido de titanio para aplicaciones fotocatalíticas activadas mediante radiación UV o visible, Universidad Autónoma de Barcelona, Tesis Doctoral, 2012.

- [35] S. Radice, H. Dietsch, S. Mischler, J. Michler, Electrophoretic deposition of functionalized polystyrene particles for TiO₂ multi-scale structured surfaces, In Surface and Coatings Technology, 204, 11 (2010) 1749-1754.
- [36] B. Bhushan, Bioinspired Structured Surfaces, Langmuir, 28, 3 (2012) 1698-1714.
- [37] P. M. Hernández-Castellano, A. N. Benítez-Vega, N. Díaz-Padilla, F. Ortega-García, P. Socorro-Perdomo, M. D. Marrero-Alemán, J. Salguero, Design and manufacture of structured surfaces by electroforming, Procedia Manufacturing 13 (2017) 402-409.
- [38] N. Zhang, S. Harrison, C. Keogh, P. Meagher, M. D. Gilchrist, Large-area sub-micron structured surfaces using micro injection moulding templates of nanoporous anodized aluminum oxide, Research Publishing Services, Conference Publication, 2012.
- [39] A. Guillén-Santiago, M. L. Olvera, A. Maldonado, Películas delgadas de ZnO:F depositadas por rocío químico: efecto de la temperatura de substrato sobre las propiedades físicas, Superficies y Vacío, 13 (2001) 77-79.
- [40] A. Carmona, Síntesis y caracterización de películas delgadas electrocrómicas de Óxido de Molibdeno por Depósito Químico en Fase Vapor, Tesis de Maestría, Universidad Iberoamericana, 2015.
- [41] J. E. Munguía, R. V. Sánchez, M. Estrada, Depósito de películas delgadas de SiO₂ obtenidas por foto-CVD, Superficies y Vacío, 16, 2 (2003) 34-37.
- [42] W. Yapu, Fisicoquímica de superficies la nueva ciencia, Rev. Cien. Cult, 1 (1997) 146-154.
- [43] E. Ruiz-Hitzky, Instituto de Ciencia de Materiales, Fenómenos de Superficie, Cap 6, Introducción a la Ciencia de Materiales, (1993) 201-230.
- [44] C. Valenzuela, Química general Introducción a la química teórica, Ediciones Universidad de Salamanca, España, (1994) 296-297.
- [45] L. M. Carballo, Introducción a la catálisis heterogena, Capítulo 3, Universidad Nacional de Colombia, (2002).
- [46] N. K. Adam, The chemical structure of solid surfaces as deduced from contact angles, Advances in Chemistry, 43 (1964) 52-56.
- [47] A. Marchand, J. H. Weijss, Jacco H. Snoeijer, B. Andreotti, Why is the Surface tension a force parallel to the interface? Am. J. Phys. 79, 10 (2011) 999-1008.

- [48] R. L. Myers, *The basics of physics*, Editorial Greenwood Publishing Group, London, 109-110.
- [49] P. M. Gea, *Mojado en condiciones de no-equilibrio sobre superficies reales*, Tesis Doctoral, Granada, 2006.
- [50] H. J. Ensikat, P. Ditsche-Kuru, C. Neinhuis, W. Barthlott, Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf, *Beilstein J. Nanotechnol*, 2 (2011) 152–161.
- [51] L. Holysz, E. Chibowski, K. Terpilowski, Influence of ambient humidity on the apparent surface free energy of poly(methyl methacrylate) (PMMA), en Ed. K. L. Mittal K, *Contact angle, wettability and adhesion*, 5 (2008) 95–113.
- [52] L. Gao, T. J. McCarthy, Contact angle hysteresis explained, *Langmuir*, 22, 14 (2006) 6234-6237.
- [53] <https://www.trayma.es/que-es-la-energia-superficial/> (Septiembre-2020).
- [54] P. G. de Gennes, Wetting: statics and dynamics, *Rev. Mod. Phys.* 57 (1985) 827.
- [55] G. Wang, J. J. Lannutti, Static wetting of a liquid drop on a solid, *J. Mater. Sci.*, 30 (1995) 3171-3176.
- [56] Da. M. Santos, *Teoría y simulación de histéresis angular en gotas sésiles*, Universidad de Salamanca, (2012).
- [57] F. Xinjian, J. Lei, Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces. *Adv. Mater.*, 18, 23 (2006) 3063–3078.
- [58] G. Whyman, E. Bormashenko, T. Stein, The rigorous derivation of Young, Cassie–Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon, *Chem. Phys. Lett*, 450, 4–6 (2008) 355–359.
- [59] J. I. Rosales-Leal, M. A. Rodríguez-Valverde, G. Mazzaglia, P. J. Ramón-Torregrosa, L. Díaz-Rodríguez, O. García-Martínez, M. Vallecillo-Capilla, C. Ruiz, M. A. Cabrerizo-Vílchez, Effect of roughness, wettability and morphology of engineered titanium surfaces on osteoblast-like cell adhesion, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp*, 365, 1–3 (2010) 222–229.
- [60] A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley, R. H. Cohen, Designing superoleophobic surfaces, *Science*, 318, 5856 (2007) 1618–1622.

- [61] A. Marmur, Solid-surface characterization by wetting. *Annual Review of Materials Research*, 39 (2009) 473–489.
- [62] A. B. D. Cassie, S. Baxter, *Transactions of the Faraday Society*, 40 (1944) 546–551.
- [63] C. J. Brinker, Dip Coating, Capitulo 10, en *Chemical solution deposition of functional oxide thin films*, Springer-Verlag Wien (2013).
- [64] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Schunk, C. S. Ashley, Sol-gel thin film formation, *J. Ceram. Soc. Jpn*, 99 (1991) 862–877.
- [65] L. E. Scriven, Physics and application of dip-coating and spin-coating, en Brinker CJ, Clark DE, Editorial Ulrich DR, *Better ceramics through chemistry III*, 121, *Materials Research Society symposium proceedings*. Materials Research Society, (1988) 717–729.
- [66] L. D. Landau, V. G. Levich, Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Phys. Chim. URSS*, 17 (1942) 42–54.
- [67] D. Grosso, How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation. *J. Mater. Chem*, 21 (2011) 17033–17038.
- [68] M. Faustini, B. Louis, P. A. Albouy, M. Kuemmel, D. Grosso, Preparation of sol-gel films by dip-coating in extreme conditions. *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 7637–7645.
- [69] C. H. Lee, Y. F. Lu, A. Q. Shen, Evaporation induced self-assembly and rheology change during sol-gel coating, *Phys. Fluids* 18 (2006) 052105–052111.
- [70] L. Šimurka, R. Čtvrtlík, J. Tomašík, G. Bektaş, J. Svoboda, K. Bange, Mechanical and optical properties of SiO₂ thin films deposited on glass, *Chem. Pap.*, 72, 9 (2018) 2143–2151.
- [71] A. Pomponio, A. Continenza, L. Lozzi, M. Passacantando, S. Santucci, P. Picozzi, Electronic properties of crystalline and amorphous SiO₂ investigated via all-electron calculations and photoemission spectroscopy, *Solid State Commun*, 95, 5 (1995) 313–317.
- [72] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_\(Averill_and_Eldredge\)/12%3A_Solids/12.1%3A_Crystalline_and_Amorphous_Solids](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_(Averill_and_Eldredge)/12%3A_Solids/12.1%3A_Crystalline_and_Amorphous_Solids). (Septiembre-2020).
- [73] Z. Fang, X. Guo, S. A. Canney, S. Utteridge, M. J. Ford, I. E. McCarthy, A. S. Kheifets, M. Vos, E. Weigold, Valence-band energy-momentum densities of amorphous SiO₂ by (e,2e) spectroscopy, *Phys. Rev. B*, 57, 8 (1998) 4349.

- [74] T. H. DiStefano, D. E. Eastman, The band edge of amorphous SiO₂ by photoinjection and photoconductivity measurements, *Solid State Commun.* 9 (1971) 2259.
- [75] E. Besoain, *Minerología de arcillas de suelos*, Costa Rica, IICA, (1985) 643-736.
- [76] T. Spiro, S. Allerton, J. Renner, A. Terzis, R. Bils, P. Saltman, The Hydrolytic Polymerization of Iron (III), *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 2721.
- [77] R. J. Atkinson, A. M. Posner, J. P. Quirk, Crystal nucleation in Fe (III) solutions and hydroxide gels, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 30 (1968) 2371.
- [78] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 1–2 (2004) 33–177.
- [79] W. H. Baur, A. A. Khan, Ruffle-Type compounds. IV. SiO₂, GeO₂ and a comparison with other Ruffle-Type structures, *Acta Crystallographica B*27, 11 (1971) 2133–2139.
- [80] M. Horn, C. F. Schwerdtfeger, E. P. Meagher, Refinement of the structure of anatase at several temperatures, *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 136 (1972) 273–281.
- [81] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, TiO₂ Photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.* 63, 12 (2008) 515–582.
- [82] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chemical Reviews*, 95, 3 (1995) 735–758.
- [83] C. S. Kim, B. K. Moon, J. H. Park, S. T. Chung, S. M. Son, Synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene by a solvothermal route, *J. Crystal Growth* 254 (2003) 405.
- [84] H. D. Nam, B. H. Lee, S. J. Kim, C. H. Jung, J. H. Lee, S. Park, Preparation of ultrafine crystalline TiO₂ powders from aqueous TiCl₄ solution by precipitation, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) 4603.
- [85] C. Su, B. Y. Hong, C. M. Tseng, Sol–gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide, *Catal. Today*, 96 (2004) 119.
- [86] H. Kominami, J. I. Kalo, Y. Takada, Y. Doushi, B. Ohtani, S. I. Nishimoto, M. Inoue, Y. Kera, Novel synthesis of microcrystalline titanium (IV) oxide having high thermal stability and ultra-high photocatalytic activity, *Catal. Lett.* 46 (1997) 235.
- [87] T. Torimoto, R. J. Fox, M. A. Fox, Photoelectrochemical Doping of TiO₂ Particles and the Effect of Charge Carrier Density on the Photocatalytic Activity of Microporous Semiconductor Electrode Films, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3712.

- [88] V. Shklover, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, C. Barbe, C. Kay, T. Haibach, W. Steurer, M. Gratzel, Structure of Nanocrystalline TiO₂ Powders and Precursor to Their Highly Efficient Photosensitizer, *Chem. Mater*, 9 (1997) 430.
- [89] Y. Nakaoka, Y. Nosaka, ESR investigation into the effects of heat treatment and crystal structure on radicals produced over irradiated TiO₂ powder, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 110 (1997) 299.
- [90] U. Diebold, L. Lehman, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmid, P. Varga, Intrinsic defects on a TiO₂ (110)(1×1) surface and their reaction with oxygen: a scanning tunneling microscopy study, *Surf. Sci*, 411 (1998) 137.
- [91] A. N. Shultz, W. Jang, W.M. Hetherington, D. R. Baer, L. Q. Wang, M. H. Engelhard, Comparative second harmonic generation and X-ray photoelectron spectroscopy studies of the UV creation and O₂ healing of Ti³⁺ defects on (110) rutile TiO₂ surfaces, *Surf. Sci*. 339 (1995) 114-124.
- [92] P. W. Murray, N. G. Condon, G. Thornton, Effect of stoichiometry on the structure of TiO₂ (110), *Phys. Rev. B*. 51 (1995) 10989–10997.
- [93] M. Hugenschmidt, L. Gamble, C. Campbell, The interaction of H₂O with a TiO₂ (110) surface, *Surf. Sci*. 302 (1994) 329–340.
- [94] A. Borrás, R. Gonzalez-Elipe, Wetting properties of polycrystalline TiO₂ surfaces: A scaling approach to the roughness factors, *Langmuir*, 26, 20, (2010) 15875–15882.
- [95] Y. Zhu, J. C. Zhang, J. Zhai, L. Jiang, Preparation of superhydrophilic α-Fe₂O₃ nanofibers with tunable magnetic properties, *Thin Solid Films*, 510, 1-2 (2006) 271-274.
- [96] H. B. Lu, L. Liao, J. C. Li, M. Shuai, Y. L. Liu, Hematite nanochain networks: Simple synthesis, magnetic properties, and surface wettability, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 093102.
- [97] Richard Williams and Alvin M. Goodman, Wetting of thin layers of SiO₂ by water, *Appl. Phys. Lett.* 25 (531) 1974.
- [98] K. Katagiri, Y. Tanaka, K. Uemura, K. Inumaru, T. Seki, Y. Takeoka, Structural color coating films composed of an amorphous array of colloidal particles via electrophoretic deposition, *NPG Asia Mater*, 9 (2017) e355.

- [99] H. Girault, D. M. K. Abro, V. Amstutz, P. J. M. R. Dable, E. K. Kwa-Koffi, Forced electrocodeposition of silica particles into nickel matrix by horizontal impinging jet Cell, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 5, 02 (2017) 51-63.
- [100] S. S. Shinde, R. A. Bansode, C. H. Bhosale, K. Y. Rajpure, Physical properties of hematite α -Fe₂O₃ thin films: Application to photoelectrochemical solar cells, *J. Semicond.* 32 (2011) 013001.
- [101] C. Frandsen, S. Mørup, Spin rotation in α -Fe₂O₃ nanoparticles by interparticle interactions, *Phys. Rev. Lett.* 94, 2 (2005) 027202.
- [102] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 62-69.
- [103] H. Chen, Y. Zhao, M. Yang, J. He, P. K. Chu, J. Zhang, S. Wu, Glycine-assisted hydrothermal synthesis of peculiar porous α -Fe₂O₃ nanospheres with excellent gas-sensing properties, *Anal. Chim. Acta.* 659 (2010) 266-273.
- [104] Y. Xia, T. Herricks, X. Jiang, Monodispersed spherical colloids of titania: synthesis, characterization, and crystallization, *Adv. Mater.* 15, 14 (2003) 1205-1209.
- [105] Z. Hamzah, N. Navari, H. M. Rasid, N. M. Yusoff, Synthesis and characterization of mesoporous material functionalized with different silylating agent and their capability to remove Cu²⁺, *Malaysian J. Anal. Sci.* 16 (3) 290.
- [106] Y. Guo, D. Tang, Y. Du, B. Liu, Controlled fabrication of hexagonally close-packed langmuir-blodgett silica particulate monolayers from binary surfactant and solvent systems, *Langmuir*, 29 (2013) 2849-2858.
- [107] https://www.researchgate.net/profile/Jordi_Diaz3/publication/271133769_Microscopia_de_Fuerzas_Atomicas/links/561d140f08aec7945a252746/Microscopia-de-Fuerzas-Atomicas.pdf?origin=publication_detail. (Septiembre-2020).
- [108] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, Principios de análisis instrumental, 5ta edición, Mc Graw Hill, (2001) 1-997.
- [109] M. Marrese, V. Guarino, L. Ambrosio, Atomic force microscopy: A powerful tool to address scaffold design in tissue engineering, *J. Funct. Biomater.* 8, (2017) 7.
- [110] B. D. Cullity and S. R. Stock. Elements of X-Ray Diffraction (3rd Edition). Pearson, (2001).
- [111] M. Birkholz, Thin film analysis by X-ray scattering, Wiley-VCH, 39 (2005) 925-926.

- [112] D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, Principios de Análisis Instrumental, Cap. 17, Editorial Graw-Hill España, 5ª. Edición (1998).
- [113] F. Agullo-Rueda, Espectroscopia Raman en Introducción a la ciencia de materiales, Publicaciones del CSIC, Madrid, (1993).
- [114] E. D. Olsen, Métodos ópticos de análisis, Reverte, (1990) 335-339.
- [115] W. A. Villegas, P. O. Acereto, M. E. Vargas, Análisis ultravioleta visible, Ediciones Universidad Autónoma de Yucatán, (2006).
- [116] G. Vázquez, O. Echeverría, Introducción a la microscopia electrónica aplicada a las ciencias biológicas, FCE, (2000) 92-120.
- [117] Kubelka P, F. Munk, F. Z. Tech. Phys, 12 (1931) 593.
- [118] H. Zhao, W. Fu, H. Yang, Y. Xu, W. Zhao, Y. Zhang, H. Chen, Q. Jing, X. Qi, J. Cao, X. Zhou, Y. Li, Synthesis and characterization of TiO₂/Fe₂O₃ core-shell nanocomposition film and their photoelectrochemical property, Applied Surface Science, 257, 21 (2011) 8778–8783.
- [119] J. Torrent, V. Barron, Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides, in Encyclopedia of Surface and Colloid Science, España (2002) 1438.
- [120] H. B. Rodríguez, Fotofísica de colorantes sobre solidos particulados: interacciones moleculares y transferencia de energía. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires (2009).
- [121] C. Diez, Electroforesis, Bioquímica clínica y patológica molecular, Reverte, 1, 2 (1998) 169.
- [122] M. INSTRUMENTS. [En línea]. Available: http://malvern.com/LabEng/products/iwtm/zeta_potential.htm. (Septiembre-2020)
- [123] V. Caballero, J. Castillo, M. Ranaudo, H. Gutiérrez, Estudio de la cinética de agregación de asfaltenos de crudos furrial y cerro negro mediante dispersión de luz, Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V. 28, 3 (2013) 47-54.
- [124] S. Morillo-Velarde, Diseño racional y síntesis de nuevos nanosistemas para la detección y el tratamiento selectivo de cáncer de próstata, Universidad de Sevilla Facultad de Farmacia (2016).

- [125] C. M. Hoo, N. Starostin, P. West, M. L. Mecartney, A comparison of atomic force microscopy (AFM) and dynamic light scattering (DLS) methods to characterize nanoparticle size distributions, *J. Nanopart Res*, 10 (2008) 89–96.
- [126] A. Emőke, T. Borbála, H. Zoltán, D. Zámbo, D. P. Szekrényes, A. Deák, Z. Hórvolgyi, N. Nagy, Robust contact angle determination for needle-in-drop type measurements, *ACS Omega*, 4, 19 (2019) 18465-18471.
- [127] S. Sompech, T. Dasri, S. Thaomola, Preparation and characterization of amorphous silica and calcium oxide from agricultural wastes, *Orient. J. Chem*, 32 (2016) 1923-1928.
- [128] H. Míguez, Los ópalos artificiales como cristales fotónicos. PhD, Universidad Autónoma de Madrid (2000).
- [129] A. J. Carmona, Estudio de ópalos de SiO₂ con inclusiones de nanopartículas de Fe₃O₄, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México (2018).
- [130] J. Xu, L. Xu, J. Wang, A. Selloni, The Reactivity of anatase TiO₂ (211) surface and the bond-charge counting model, in *Titanium Dioxide*, Intechopen, Solid State Chemistry, 1-23.
- [131] R. Vijayalakshmi, K. V. Rajendran, Synthesis of Nano-TiO₂ by Sol-Gel Route: Effect of solvent and temperature on the optical properties, *International Journal of Pure and Applied Physics*, 7, 1 (2011) 105–115.
- [132] Y. Chung, S. K. Lim, C. K. Kim, Y. H. Kim, C. S. Yoon, Synthesis of γ -Fe₂O₃ nanoparticles embedded in polyimide, *J. Magn. Magn. Mater*, e1167-e1168 (2004) 272–276.
- [133] J. Tuček, R. Zbořil, A. Namai, S. I. Ohkoshi, ϵ -Fe₂O₃: An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling, *Chem. Mater*, 22 (2010) 6483–6505.
- [134] M. Chirita, I. Grozescu, Fe₂O₃–Nanoparticles, Physical properties and their photochemical and photoelectrochemical applications, *Chem Bull Politeh. Univ Timisoara*, 54 (2009) 1-8.
- [135] A. Ruíz-baltazar, R. Esparza, G. Rosas, R. Pérez, Effect of the surfactant on the growth and oxidation of iron nanoparticles effect of the surfactant on the growth and oxidation of iron nanoparticles, *J. Nanomater*, 2015 (2016) 1-8.

- [136] S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, S.I. Ohkoshi, First observation of phase transformation of all four Fe₂O₃ phases ($\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -phase), *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 18299-18303.
- [137] L. Ben-Dor, β Fe₂O₃: Preparation of thin films by chemical vapor deposition from organometallic chelates and their characterization, *J. Electrochem. Soc.* 124 (2006) 451-547.
- [138] S. Sakurai, K. Tomita, K. Hashimoto, H. Yashiro, S.I. Ohkoshi, Preparation of the nanowire form of ε -Fe₂O₃ single crystal and a study of the formation process, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 20212-20216.
- [139] T. Danno, D. Nakatsuka, Y. Kusano, H. Asaoka, M. Nakanishi, T. Fujii, Y. Ikeda, J. Takada, Crystal structure of β -Fe₂O₃ and topotactic phase transformation to α -Fe₂O₃, *Cryst. Growth Des.*, 13 (2013) 770-774.
- [140] D. Cao, H. Li, L. Pan, J. Li, X. Wang, P. Jing, X. Cheng, W. Wang, J. Wang, Q. Liu, High saturation magnetization of γ -Fe₂O₃ nano-particles by a facile one-step synthesis approach, *Sci. Rep.*, 6 (2016) 1-9.
- [141] S. Yodyingyong, C. Sae-Kung, B. Panijpan, W. Triampo, D. Triampo, Physicochemical properties of nanoparticles titania from alcohol burner calcination, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 25, 2 (2011) 263-272.
- [142] K. J. Kingma, R. J. Hemley, Raman spectroscopic study of microcrystalline silica, *Am. Miner.*, 79 (1994) 269-273.
- [143] R. Vargas, F. Espinoza, Structural and chemical composition of Si-Al oxy-nitride coatings produced by reactive DC Magnetron Sputtering, *AZojomo*, 1 (2005).
- [144] Y. Kanzawa, S. Hayashi, and K. Yamamoto, Raman spectroscopy of Si-rich SiO₂ films: possibility of Si cluster formation, *J. Phys. Condens. Matter*, 8, 26 (1999) 4823.
- [145] F. Marquez, G. Herrera, T. Campo, M. Cotto, J. Duconge, J. Sanz, E. Elizalde, O. Perales, C. Morant, Preparation of hollow magnetite microspheres and their applications as drugs carriers, *Nanoscale Res. Lett.*, 7, 1 (2012) 210.
- [146] M. Ivanda, R. Clasen, M. Hornfeck, W. Kiefer, Raman spectroscopy on SiO₂ glasses sintered from nanosized particles, *J. Non-Cryst. Solids*, 322, 1-3 (2003) 52.
- [147] P. F. McMillan, Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy, *Am. Miner.*, 69, 622 (1984) 644.

- [148] J. A. Glasscock, P. R. F. Barnes, I. C. Plumb, A. Bendavid, P. J. Martin, Structural, optical and electrical properties of undoped polycrystalline hematite thin films produced using filtered arc deposition, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 1716-1724.
- [149] C.J. Sartoretti, B.D. Alexander, R. Solarska, I.A. Rutkowska, J. Augustynski, R. Cerny, Photoelectrochemical oxidation of water at transparent ferric oxide film electrodes, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 13685-13692.
- [150] T. Ohsaka, Temperature dependence of the Raman spectrum in anatase TiO₂, *J. Phys. Soc. Jpn.* 48 (1980) 1661-1668.
- [151] M. J. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, Z. D. Dohčević-Mitrović, Z. W. Popović, Characterization of anatase TiO₂ nanopowder by variable-temperature raman spectroscopy, *Science of Sintering*, 41 (2009) 67-73.
- [152] T. Cheang, B. Tang, A. Xu, G. Chang, Z. Hu, W. He, Z. Xing, J. Xu, M. Wang, S. Wang, Promising plasmid DNA vector based on APTES modified silica nanoparticles, *Int. J. Nanomedicine*, 7 (2012) 1061-1067.
- [153] Q. Zhang, C. Chen, M. Wang, J. Cai, J. Xu, C. Xia, Facile preparation of highly-dispersed cobalt-silicon mixed oxide nanosphere and its catalytic application in cyclohexane selective oxidation, *Nanoscale Res. Lett.*, 6 (2011) 1-7.
- [154] M. J. Farahmandjou, F. Soflaee, Low temperature synthesis of α -Fe₂O₃ nano-rods using simple chemical route, *J. Nanostruct.*, 4 (2014) 413-418.
- [155] M. R. Belkhedkar, A. U. Ubale, Preparation and characterization of nanocrystalline α -Fe₂O₃ thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction method, *Int. J. Mater. Chem.* 4 (2014) 109–116.
- [156] M. Mohapatra, S. Layek, S. Anand, H. C. Verma, B. K. Mishra, Structural and magnetic properties of Mg-doped nano- α -Fe₂O₃ particles synthesized by surfactant mediation-precipitation technique, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 250 (2013) 1-8.
- [157] M. M. Rahman, S. Bahadar, A. Jamal, M. Faisal, A. M. Aisiri, Iron Oxide Nanoparticles, in Mohammed Rahman (Eds), *Nanomaterials-IntechOpen*, India, (2011) 43-66.
- [158] S. D. Jackson, J. S. J. Hargreaves, *Metal Oxide Catalysis 1*, Wiley-VCH, Weinheim, (2009).

- [159] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran, H. Ratajczak, IR-analysis of H-bonded H₂O on the pure TiO₂ surface, *J. Mol. Struct.*, 700 (2004) 175–181.
- [160] J. V. Marques, F. Arouca, J. A. Silveira, Synthesis and Characterization of TiO₂ nanoparticles by the method Pechini, Seventh International Latin American Conference on Powder Technology, Atibaia, SP, Brazil (2009).
- [161] D. C. Leite, V. Conceição, E. H. Martins, A. C. Soares, M. Gasparon, W. F. Vasconcelos, Infrared spectroscopy of titania sol-gel coatings on 316L stainless steel, *Materials Sciences and Applications*, 2 (2011) 1375-1382.
- [162] A. Haider, R. Al- Anbari, G. Kadhim, Z. Jameel, Synthesis and photocatalytic activity for TiO₂ nanoparticles as air purification, *MATEC Web of Conferences* 162 (2018) 05006.
- [163] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, U. Pal, Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures, *Rev. Mex. Fis. S.* 53 (2007) 18-22.
- [164] H. Fritzsche, J. Tauc, Amorphous and liquid semiconductors. Plenum Press, New York (1974).
- [165] R. Salh, Defect related luminescence in silicon dioxide network: A Review. In S. Basu (Eds), *Crystalline Silicon - Properties and Uses*, Croatia, (2013) 135-172.
- [166] J. M. Ruso, A.N. Gravina, N.L. D'Elía, P. V. Messina, Highly efficient photoluminescence of SiO₂ and Ce-SiO₂ microfibres and microspheres, *Dalt. Trans.* 42 (2013) 7991-8000.
- [167] M. Farahmandjou, F. Soflaee, Synthesis and characterization of α -Fe₂O₃ nanoparticles by Simple co-precipitation method, *Phys. Chem. Res.* 3 (2015) 191-196.
- [168] M. Mohammadikish, Hydrothermal synthesis, characterization and optical properties of ellipsoid shape α -Fe₂O₃ nanocrystals, *Ceram. Int.*, 40 (2014) 1251-1358.
- [169] S. Klubnuan, S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, Effects of optical band gap energy, band tail energy and particle shape on photocatalytic activities of different ZnO nanostructures prepared by a hydrothermal method, *Opt. Mater.*, 53 (2016) 134.
- [170] V. Mohanraj, R. Jayaprakash, J. Chandrasekaran, R. Robert, P. Sangaiya, Influence of pH on particle size, band-gap and activation energy of CdS nanoparticles synthesized at

- constant frequency ultrasonic wave irradiation, *Mater. Sci. Semicond. Process*, 66 (2017) 131.
- [171] M. Singh, M. Goyal, K. Devlal, Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials, *Journal of Taibah University for Science*, 12, 4 (2018) 470.
- [172] G. Govindasamy, P. Murugasen, S. Sagadevan, Investigations on the synthesis, optical and electrical properties of TiO₂ thin films by chemical bath deposition (CBD) method, *Materials Research*, 19, 2 (2016) 413.
- [173] R. Vijayalakshmi, V. Rajendran, Synthesis and characterization of nano-TiO₂ via different methods, *Arch. Appl. Sci. Res*, 4, 2 (2012) 1183.
- [174] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman, Electronic and optical properties of anatase TiO₂, *Phys. Rev B*, 61 (2000) 7459.
- [175] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, 293 (2001) 269.
- [176] C. J. Brinker. Dip Coating, in T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne (Eds), *Chemical solution deposition of functional oxide thin film*, (2013) 233-261, Viena, Springer.
- [177] H. Hoffmann, *Solid/Liquid Dispersions*. Edited by Th. F. Tadros. Academic Press, London 1987. xii, 331 pp., bound, £ 25, *Angew. Chemie*, (2007), 545-546.
- [178] X. Li, Z. Li, F. Xu, Y. Yan, W. Wang, L. Li, R. Liu, Z. Li, Large-Scale fabrication of ordered monolayer self-assembly of polystyrene submicron spheres. In P. Zhao, Y. Ouyang, M. Xu, L. Yang, Y. Ren (Eds), *Lecture notes in electrical engineering* 477 (2018) 827-832, Singapore, Springer.
- [179] A. Khabibullin, S.D. Minter, I. Zharov, The effect of sulfonic acid group content in pore-filled silica colloidal membranes on their proton conductivity and direct methanol fuel cell performance, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 12761-12769.
- [180] P. Xu, H. Wang, R. Tong, Q. Du, W. Zhong, Preparation and morphology of SiO₂/PMMA nanohybrids by microemulsion polymerization. In A. M. Schmidt, C. M. Papadakis, *Colloid Polym. Sci*, 284 (2006) 755–762, New York, Springer.
- [181] A. Fidalgo, M. E. Rosa, L.M. Ilharco, Chemical control of highly porous silica xerogels: Physical properties and morphology, *Chem. Mater*, 15 (2003) 2186-2192.

- [182] X. N. Yang, F. Y. Cui, Stability of nano-sized titanium dioxide in an aqueous environment: effects of pH, dissolved organic matter and divalent cations, *Water Sci. Technol*, 68, 2 (2013) 276-282.
- [183] A. F. Palomec-Garfias, K.V. Jardim, M.H. Sousa, C. Márquez-Beltrán, Influence of polyelectrolyte chains on surface charge and magnetization of iron oxide nanostructures, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp*, 549 (2018) 13-24.
- [184] E. Illés, E. Tombácz, The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci*, 295 (2006) 115-123.
- [185] J. M. Berg, A. Romoser, N. Banerjee, R. Zebda, C. M. Sayes, The relationship between pH and zeta potential of ~ 30 nm metal oxide nanoparticle suspensions relevant to in vitro toxicological evaluations, *Nanotoxicology*, 3 (2009) 276-283.
- [186] P. Froimowicz, R. Muñoz, K. Landfester, A. Musyanovych, D. Crespy, Surface-Functionalized Particles: From their Design and Synthesis to Materials Science and Bio-Applications, *Current Organic Chemistry*, 17 (2013) 900-912.
- [187] W. M. S. M. Latif, S. N. Sharbini, W. R. Wan, A. K. Idris, Utilization of silicon dioxide nanoparticles in foam enhanced oil recovery – A comprehensive review, *Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 469 (2019) 012027.
- [188] Y. Liu, M. Tourbin, S. Lachaize, P. Guiraud, Silica nanoparticles separation from water: aggregation by cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), *Chemosphere*, 92 (2013) 681-687.
- [189] V. A. Nadtochenko, J. Kiwi, Photolysis of FeOH^{2+} and FeCl^{2+} in aqueous solution. Photodissociation kinetics and quantum yields, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 5233–5238.
- [190] T. Boulogne, F. Derkink, Ultrasonic control over nanorod orientation in evaporative assembly, Faculty of Science and Technology (S&T) Physics of Interfaces and Nanomaterials (PIN), Material Science, (2015) ID: 59374586.
- [191] S. A. LeBlanc, Immobilization of gold nanoparticles for colourimetric detection of biofilms on surfaces, Material Science, (2015), ID: 138178674.
- [192] B. Arkles, Silanes, *Encyclopedia of Chemical Technology*, fourth edition, (1997) 22, 38-69.

- [193] P. Linkov, M. Artemyev, A. E. Efimov, I. Nabiev, Comparative advantages and limitations of the basic metrology methods applied to characterization of nanomaterials, *Nanoscale*, 5, 19 (2013) 8781.
- [194] G. I. N. Waterhouse, M. R. Waterland, Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization, *Polyhedron* 26 (2007) 356-368.
- [195] Z. Bazhan, F.E. Ghodsi, J. Mazloom, The surface wettability and improved electrochemical performance of nanostructured $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ thin film, *Surf. Coatings Technol.* 309 (2017) 554-562.
- [196] Q. Wei, Y. Ding, Z. Nie, X. Liu, Q. Li, Wettability, pore structure and performance of perfluorodecyl-modified silica membranes, *Journal of membrane Science*, 466 (2014) 114-122.
- [197] R. D. Sun, A. Nakajima, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Photoinduced surface wettability conversion of ZnO and TiO_2 thin films, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 1984-1990.
- [198] V. Rico, C. López, A. Borrás, J. P. Espinós, A.R. González-Elipe, Effect of visible light on the water contact angles on illuminated oxide semiconductors other than TiO_2 , *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 2944-2949.
- [199] Z. Fang, X. Guo, S. Canney, S. Utteridge, M. Ford, I. McCarthy, A. Kheifets, M. Vos, E. Weigold, Valence-band energy-momentum densities of amorphous by spectroscopy, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 57 (1998) 4349-4357.
- [200] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO_2 Photocatalysis: A historical overview and future prospects, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, 12 (2005) 8269-8285.
- [201] N. Sakai, N. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of TiO_2 thin film surfaces by the reciprocal of contact angle, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 1028.
- [202] Y. Matsumoto, Energy positions of oxide semiconductors and photocatalysis with iron complex oxides, *J. Solid State Chem.* 126 (1996) 227-234.
- [203] J. B. Goodenough, Metallic oxides, *Prog. Solid State Chem.* 5 (1971) 145-399.
- [204] I. Balberg, H.L. Pinch, The optical absorption of iron oxides, *J. Magn. Mater.* 7 (1978) 12-15.

- [205] P.A. Thiel, T.E. Madey, The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects, Surf. Sci. Rep. 7 (1987) 211- 375.